

Suelen Cristina Buratto

**Reações de Propanólise de Triésteres de Fosfato Catalisadas por
MgO e Al₂O₃**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Faruk José Nome
Aguilera
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Haidi D.
Fiedler

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Buratto, Suelen Cristina

Reações de Propanólise de Triésteres de Fosfato
Catalisadas por MgO e Al₂O₃ / Suelen Cristina Buratto ;
orientador, Faruk José Nome Aguilera ; coorientadora,
Haidi D. Fiedler. - Florianópolis, SC, 2014.
83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Química. 3. Triésteres de Fosfato. 4.
Catálise Heterogênea. 5. Óxido de Magnésio. I. Nome
Aguilera, Faruk José. II. Fiedler, Haidi D. . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. IV. Título.

Suelen Cristina Buratto

**Reações de Propanólise de Triésteres de Fosfato Catalisadas por
MgO e Al₂O₃**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 30 de Julho de 2014.

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Faruk José Nome Aguilera, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Haidi D. Fiedler, Dr.^a
Co-orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Gustavo Amadeu Micke, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Santiago Francisco Yunes, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Maria Risoleta Freire Marques, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

A minha família principalmente aos meus pais, pela educação que recebi, pelo amor incondicional e por todo apoio que sempre me oferecem.

Agradeço ao meu namorado Joel, que está sempre ao meu lado me apoiando, incentivando e, principalmente pela compreensão e paciência.

Ao professor Faruk Nome e professora Haidi Fiedler pela oportunidade de ingressar no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais, orientação, confiança, e principalmente, conhecimentos recebidos durante esse período.

Aos companheiros do LACFI, que fizeram do ambiente de trabalho um lugar muito agradável. A Priscila Bueno e Beatriz Orzechovicz pelas análises de XRF e principalmente ao Lucas Morch Nicolazi pela colaboração infinita na realização das cinéticas, estando sempre que possível a disposição. Agradeço também a Patrícia Sangaletti por toda ajuda.

Em especial gostaria de agradecer imensamente a Gizelle I. Almerindo pelas caracterizações dos materiais catalíticos, Michelle Mederios e Eduardo H. Wanderlind pela colaboração com os ajustes, e por toda colaboração no desenvolvimento deste trabalho, vocês certamente não me acrescentaram só em conhecimento, a dedicação com que realizam seus trabalhos é algo admirável.

Gostaria de agradecer também ao minha amiga Tábata Regina Silva por estar comigo em mais essa etapa.

Ao professor Gustavo Amadeu Micke pelas medidas de ESI-MS. Ao professor Hugo por disponibilizar o equipamento de análises termogravimétricas e ao pós doutorando Eduard.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram prontamente o convite, Gustavo Amadeu Micke, Santiago Francisco Yunes e Maria Risoleta Freire Marques.

Aos todos os funcionários da UFSC, principalmente, Graça Hoeller e Jadir Carminatti, pela competência profissional e toda dedicação à secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Química.

Ao INCT-Catálise, CNPq, CAPES, UFSC, pelo apoio financeiro e infra-estrutura.

Pensar é o trabalho mais difícil que existe.
Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele.
(Henry Ford)

RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades catalíticas de dois óxidos comerciais, Al_2O_3 e MgO , em reações de propanólise de triésteres de fosfato. Resultados de análises termogravimétricas mostram que materiais residuais são eliminados de ambos os sólidos em temperaturas superiores a 400°C . Após tratamento térmico adequado, avaliou-se a adsorção física de nitrogênio (métodos BET e BJH), e foram obtidas isotermas de adsorção/dessorção características de materiais mesoporosos, sendo o raio médio de poro de MgO sutilmente maior que o de Al_2O_3 (45,2 e 35,9 Å, respectivamente). Adicionalmente, resultados de dessorção de CO_2 à temperatura programada indicam maior basicidade dos sítios de MgO em comparação àqueles de Al_2O_3 . A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada na reação de propanólise do triéster dimetil 4-nitrofenil fosfato (DMPNPhP), e foram obtidos incrementos de cerca de 10^6 e 10^5 vezes nas constantes de velocidade observadas em presença de MgO e Al_2O_3 , respectivamente, em comparação com a propanólise espontânea do substrato. Considerando a maior atividade catalítica de MgO , consistentes com suas propriedades texturais superiores e a maior basicidade dos sítios, o estudo com este catalisador foi estendido a uma série de triésteres fosfóricos dialquil arílicos e triarílicos, e os incrementos catalíticos chegam a ordem de 10^6 vezes. Significativamente, com os triésteres triarílicos, observou-se a eliminação de dois ou três equivalentes do grupo de saída através de reações de primeira ordem consecutivas. Resultados de caracterização de produtos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) confirmam a formação de triésteres triarílicos, estruturalmente análogos a uma classe de compostos retardadores de chamas. Com DMPNPhP, analisou-se o reuso do MgO em três ciclos e não observou-se perda significativa de atividade catalítica.

Palavras-chaves: Triésteres de Fosfato, Propanólise, Catálise Heterogênea, Óxido de Alumínio, Óxido de Magnésio.

ABSTRACT

In this work, it was investigated the catalytic properties of two commercially available oxides, Al_2O_3 and MgO , in the propanolysis reactions of phosphate triesters. Thermogravimetric analyses show that residual materials are eliminated from the solids at temperatures higher than 400°C . The evaluation of physical adsorption of nitrogen (BET and BJH methods) shows that the corresponding adsorption/desorption isotherms are characteristic of mesoporous materials, being the MgO mean pore radius slightly larger than that of Al_2O_3 (45.2 and 35.0 Å, respectively). Additionally, results of temperature programmed desorption of CO_2 indicate that MgO sites are more basic than those of Al_2O_3 . The catalytic activities of the solids were evaluated in the propanolysis reaction of dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMPNPhP), and enhancements in the observed rate constants were c.a. 10^6 and 10^5 -fold in presence of MgO and Al_2O_3 , respectively. Considering the greater activity of MgO , consistent with its higher textural properties and more basic sites, the investigation with this catalyst was extended to a series of dialkyl aryl and triaryl phosphate triesters, and rate enhancements are up to 10^6 -fold. Significantly, in the case of the triaryl substrates, it was observed the displacement of two or three equivalents of the leaving group through consecutive first order reactions. The characterization of the products by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS) confirms the formation of trialkyl phosphate esters, structurally analogous to a class of flame retardant compounds. The reuse of MgO in the propanolysis of DMPNPhP was evaluated in three cycles and it was not observed significant loss of catalytic activity.

Keywords: Phosphate Triesters, Propanolysis, Heterogeneous Catalysis, Aluminum Oxide, Magnesium Oxide.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Estruturas gerais para monoéster, diéster e triéster de fosfato. | 25 |
| Figura 2: Exemplos de organofosforados utilizados para fins militares. Adaptado da referência [12]. | 26 |
| Figura 3: Exemplos de organofosforados utilizados para fins agrícolas. Adaptado da referência [12]. | 27 |
| Figura 4: Vista lateral da estrutura otimizada de PAIM negativamente carregado. No detalhe, estrutura do monômero e valores de pK_a dos equilíbrios de dissociação ácida dos grupos funcionais. Adaptado da referência [17]. | 29 |
| Figura 5: Representação esquemática do polímero PHA e das possibilidades mecanísticas na reação com o triéster fosfórico DEDNPP. Adaptado da referência [18]. | 29 |
| Figura 6: Representação do efeito da velocidade de agitação em uma reação em fase líquida catalisada heterogeneamente. Adaptada da referência [22]. | 36 |
| Figura 7: Representação do sistema reacional em condições de catálise heterogênea em solução. | 43 |
| Figura 8: Representação do sistema reacional em condições de catálise heterogênea em solução a 80°C. | 44 |
| Figura 9: Análises Termogravimétricas (TGA) do MgO (à esquerda) e Al ₂ O ₃ (à direita). | 46 |
| Figura 10: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o MgO, gráfico (a), e para a Al ₂ O ₃ , gráfico(b). | 47 |
| Figura 11: Curvas de distribuição de raio de poros obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do MgO (a) e Al ₂ O ₃ (b). Método BJH utilizando-se o ramo de dessorção [57]. | 48 |
| Figura 12: Cinéticas da reação de propanólise do DMPNPhP variando a razão mol substrato/massa de MgO: (a) $1,53 \times 10^{-5}$ (mol/g), (b) $1,53 \times 10^{-4}$ (mol/g) e (c) $1,53 \times 10^{-3}$ (mol/g). | 52 |
| Figura 13: Gráficos de absorvância em função do tempo das cinéticas de propanólise de (a) TPyP e (b) T4NPhP, catalisadas | 55 |

por MgO.

Figura 14: Reações de reuso do MgO na reação de propanólise do DMPNPhP: (a) primeiro uso do MgO, (b) segundo uso do MgO, e (c) terceiro uso do MgO. 58

Figura 15: Análise Termogravimétrica (TGA) do MgO comercial submetido a lavagem e tratamento térmico. 59

Figura 16: (a) Cromatograma de amostra dos produtos da propanólise de DEDNPP catalisada por MgO, obtido por cromatografia líquida. (b) ESI(+)-MS/MS do pico de 2,90 minutos, mostrado a fragmentação da espécie identificada como cátion do triéster dietil propril fosfato. 63

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Nomenclatura dos ésteres de fosfato utilizados e respectivas referências de síntese ou procedência. | 41 |
| Tabela 2: Propriedades texturais calculadas das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ . | 48 |
| Tabela 3: Propriedades básicas dos materiais catalíticos. | 49 |
| Tabela 4: Resultados de XRFS para a caracterização do MgO. | 49 |
| Tabela 5: Constantes de velocidade (k_{obs}) das reações de propanólise do DMPNPhP ($6,9 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) catalisadas por MgO ou Al ₂ O ₃ (300 mg de catalisador) em diferentes velocidades de agitação. Temperatura reacional: 30°C. | 50 |
| Tabela 6: Efeito da temperatura reacional (30 °C e 80 °C) nas constantes de velocidade (k_{obs}) das reações de propanólise do DMPNPhP ($6,9 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) catalisadas por MgO ou Al ₂ O ₃ (300 mg de catalisador). Velocidade de agitação: 640 rpm. | 51 |
| Tabela 7: Dados de k_{obs} diante da variação da razão mol de substrato (DMPNPhP)/massa do catalisador. | 53 |
| Tabela 8: Valores de referência para os triésteres dialquilarílicos. ^{a,b} | 54 |
| Tabela 9: Valores das constantes de velocidades obtidas nas reações de propanólise de triésteres dialquilarílicos catalisadas por MgO. | 54 |
| Tabela 10: Dados de referência para os triésteres triarílicos. ^{a,b} | 55 |
| Tabela 11: Constantes de velocidade das reações de propanólise dos triésteres triarílicos, catalisadas por MgO. | 57 |
| Tabela 12: Constantes de velocidade para as reações de reuso do MgO na reação de propanólise do DMPNPhP. | 59 |
| Tabela 13: Resultados de XRFS para a caracterização do MgO submetido a reativação (uso 3). | 60 |
| Tabela 14: Propriedades texturais calculadas das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ . | 61 |

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1:** Catálise nucleofílica promovida pelo imidazol na 28
degradação de DEDNPP.
- Esquema 2:** Catálise nucleofílica promovida pelo imidazol na 38
degradação de DEDNPP.
- Esquema 3:** Reação de propanólise da paraoxon metílico 39
catalisada pelo espinélio $MgAl_2O_4$.
- Esquema 4:** Reação de propanólise do DMPNPhP, catalisada 50
por óxidos metálicos.
- Esquema 5:** Esquema genérico de propanólise de um triéster de 56
fosfato triarílico considerando três reações consecutivas e
irreversíveis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Espectrometria de Absorção Atômica
B.E.T. – Método de Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H. – Método de Barrett-Joyner-Halenda
CID – dissociação induzida por colisão
DEDNPhP – dietil 2,4-dinitrofenil fosfato
DEDNPP – dietil 2,4-dinitrofenil fosfato
DMDNPhP – dimetil 2,4-dinitrofenil fosfato
DMPNPhP – dimetil 4-dinitrofenil fosfato (paraoxon metílico)
DMPNPP – dimetil 4-nitrofenil fosfato (paraoxon metílico)
DNA – ácido desoxirribonucléico
EDNPP – etil 2,4-dinitrofenil fosfato
EDXRF – Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
ESI-MS – espectrometria de massas com ionização por *electrospray*
ICP – Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
 k_{obs} – constante de velocidade observada
LaCFI – Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
 pK_a – logaritmo da constante de dissociação ácida de uma espécie
RNA – ácido ribonucléico
T4NPhP – *tris*-(4-nitrofenil)fosfato
TGA – Análise Termogravimétrica
TPD – Dessorção à Temperatura Programada
TPyP – *tris*-(2-piridil)fosfato
XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 25 |
| 1.1 ÉSTERES DE FOSFATO | 25 |
| 1.1.1 Definição e Classificação | 25 |
| 1.1.2 Degradação de Triésteres de Fosfato | 27 |
| 1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA | 30 |
| 1.2.1 Catálise: Aspectos Gerais | 30 |
| 1.2.2 Ciclo Catalítico | 32 |
| 1.2.3 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood | 33 |
| 1.2.4 Variáveis Reacionais | 35 |
| 1.2.4.1 Velocidade de Agitação | 36 |
| 1.2.4.2 Temperatura | 37 |
| 1.3 IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS | 37 |
| 1.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA DEGRADAÇÃO DE ÉSTERES DE FOSFATO | 39 |
| 2. OBJETIVOS | 40 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 41 |
| 3.1 MATERIAIS | 41 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | 41 |
| 3.2.1 Adsorção Física de Nitrogênio – Área Superficial, Tamanho de Poros e Volume de Poro | 42 |
| 3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 42 |
| 3.2.3. Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada (TPD-CO₂) | 42 |
| 3.3 ATIVIDADE CATALÍTICA – MEDIDAS CINÉTICAS | 43 |
| 3.3.1 Atividade Catalítica da Al₂O₃ e MgO na Degradação do Paraoxon Metílico (DMPNPhP) | 43 |
| 3.3.1.1 Avaliação da Velocidade de Agitação | 44 |
| 3.3.1.2 Influência da Temperatura Reacional | 44 |
| 3.3.1.3 Influência da Relação Mol de Substrato/Massa de Catalisador | 44 |
| 3.3.2 Atividade catalítica do MgO na degradação de | 45 |

| | |
|--|----|
| triésteres triarílicos e dialquilarílicos | |
| 3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DE REAÇÃO | 45 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS ÓXIDOS COMERCIAIS | 46 |
| 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA) | 46 |
| 4.1.2 Propriedades Texturais (Área Superficial, Volume de Poro e Raio de Poro) | 46 |
| 4.1.3 Propriedades Básicas (Dessorção de CO₂ com Temperatura Programada – TPD CO₂) | 48 |
| 4.1.4 Determinação da Composição Química | 49 |
| 4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO MgO E Al ₂ O ₃ | 49 |
| 4.2.1 Estudo das Variáveis Reacionais | 49 |
| 4.2.1.1 Avaliação da Velocidade de Agitação | 50 |
| 4.2.1.2 Influência da Temperatura Reacional | 51 |
| 4.2.1.3 Influência da relação mol de substrato/massa de catalisador na cinética da reação com MgO e Al ₂ O ₃ | 51 |
| 4.2.2 Avaliação da Atividade Catalítica do MgO na Degradação de Triésteres Triarílicos e Dialquilarílicos | 53 |
| 4.3 REUSO DO CATALISADOR MgO NA REAÇÃO DE PROPANÓLISE DO DMPNPhP | 57 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO | 61 |
| 5. CONCLUSÕES | 65 |
| REFERÊNCIAS | 67 |
| APÊNDICE | 75 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 ÉSTERES DE FOSFATO

1.1.1 Definição e Classificação

Os ésteres de fosfato são definidos como compostos derivados dos ácido fosfórico, sendo classificados em mono-, di- e triésteres de fosfato dependendo da quantidade de substituintes ésteres presentes(Figura1)[1, 2].

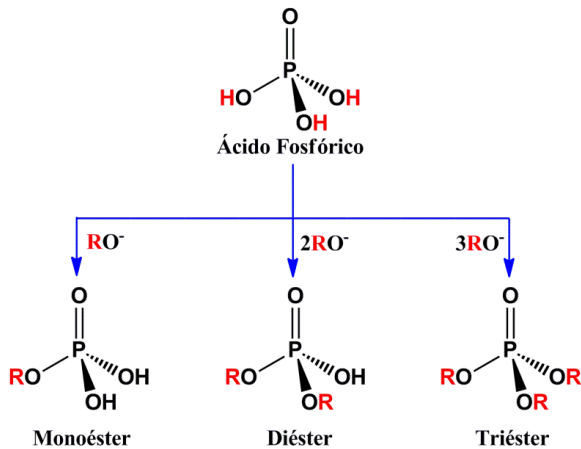


Figura 1: Estruturas gerais para monoéster, diéster e triéster de fosfato.

Diversos processos bioquímicos são regidos por reações de mono- e diésteres de fosfato, como a transmissão da informação genética (**DNA** e **RNA**), o fornecimento de energia, e fenômenos de sinalização celular[2, 3]. Um aspecto interessante de mono- e diésteres de fosfato é que os grupos hidróxido destes compostos podem ser ionizados em meio aquoso, o que é responsável por gerar espécies que possuem reatividades distintas[4, 5].

Os triésteres de fosfato compreendem um subgrupo diferente dos mono- e diésteres[6, 7], pois, além de não sofrerem ionização em meio aquoso, os triésteres não são compostos naturais, isto é, eles foram desenvolvidos visando aplicações industriais[8] Por exemplo, os triésteres de fosfato possuem emprego como pesticidas, sendo vastamente aplicados na agricultura[9], e a Figura 2 mostra alguns exemplos de compostos utilizados para fins agrícolas. No entanto, os

triésteres são altamente nocivos ao organismo humano, podendo causar intoxicação aguda do sistema nervoso central. A toxicidade dos trifosfatos orgânicos e de outras classes de organofosforados é tão elevada que muitos compostos deste tipo são utilizados como armas químicas[10, 11]. A Figura 2 mostra exemplos de triésteres de fosfato relevantes no uso como armas químicas.

Assim, observa-se que conhecer a reatividade de triésteres de fosfato é importante, pois somente assim é possível desenvolver sistemas capazes de degradar esses compostos, seja para aplicação na destruição de estoques destes compostos e de compostos semelhantes, seja para a remediação em casos de contaminação humana aguda por agroquímicos. Diversos grupos de pesquisa se dedicam ao estudo de novos processos nesse sentido, buscando desenvolver metodologias mais eficientes do que aquelas atualmente empregadas[12].

Esse é um interesse também do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interficiais (LACFI), que tem desenvolvido recentemente diversos sistemas para degradação de triésteres de fosfato, explorando diversos aspectos, a exemplo do emprego de polímeros com grupos funcionais diversos. Na seção seguinte, serão revisados alguns trabalhos recentes.

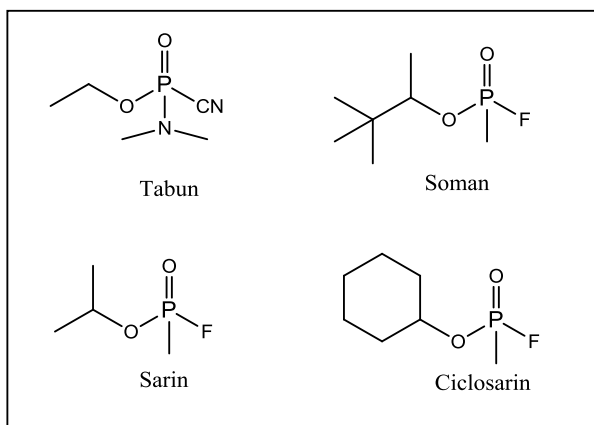


Figura 2: Exemplos de organofosforados utilizados para fins militares .
Adaptado da referência [12].

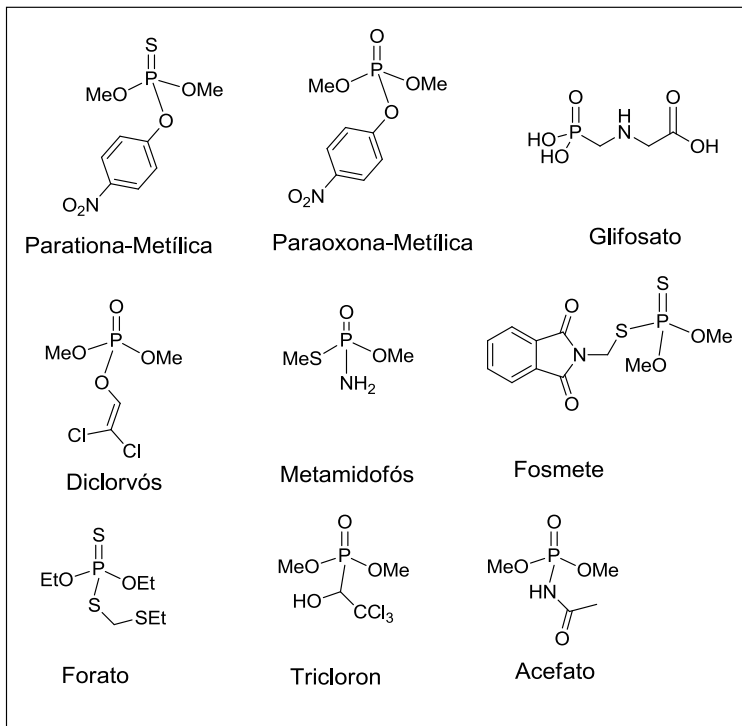
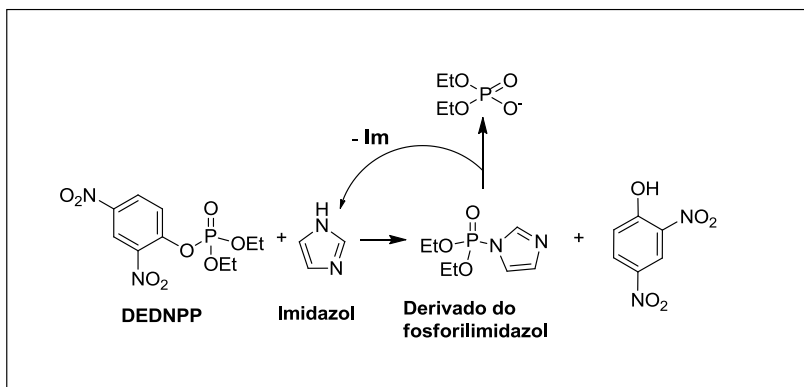


Figura 3: Exemplos de organofosforados utilizados para fins agrícolas. Adaptado da referência [12].

1.1.2 Degradação de Triésteres de Fosfato

Antes de considerar as reações de ésteres de fosfato em diferentes sistemas, é importante relatar os estudos iniciais de Khan e Kirby sobre as reações de triésteres de fosfato com uma gama de nucleófilos, incluindo a água. Os autores estudaram as reações dos nucleófilos com substratos derivados do 1,3 propanodiol, e reportaram a dependência das constantes de velocidade das reações com relação ao grupo de saída dos triésteres: maiores constantes de velocidade são observadas com melhores grupos de saída. Embora tenha sido reportando recentemente que a reatividade de ésteres de fosfato também depende da natureza dos substituintes espectadores, o trabalho de Khan e Kirby se tornou bem estabelecido na literatura, pois foi o estudo que primeiro evidenciou aspectos importantes em reações com triésteres de fosfato[13].

Uma vez que a reatividade dos ésteres de fosfato em meio aquoso tem sido extensivamente estudada, o estudo de processos catalíticos em meio aquoso é de interesse. Nesse sentido, destaca-se a reação do imidazol com o triéster de fosfato dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), Esquema1. Nesse caso, destaca-se que a reação do imidazol com o substrato é 2200 vezes mais rápida que a hidrólise espontânea de DEDNPP, indicando potencial catalítico da amina. A investigação da reação por métodos espectroscópicos mostra que imidazol é regenerado, após o ataque nucleofílico no átomo de fósforo de DEDNPP. Assim, o imidazol é um autêntico catalisador nucleofílico na degradação do triéster DEDNPP[14].



Esquema 1: Catálise nucleofílica promovida pelo imidazol na degradação de DEDNPP. Adaptado da referência [16].

Visando otimizar a degradação de triésteres fosfóricos pelo imidazol, desenvolveu-se um polímero com grupos imidazolíneos ancorados em sua estrutura (PAIM), Figura 4. Resultados de caracterização mostram que o polímero PAIM possui grupos funcionais ácido carboxílico e imidazol em uma proporção de aproximadamente 1:1, e estudos cinéticos mostram que PAIM é eficiente na degradação do triéster de fosfato DEDNPP: o incremento chega à ordem de 10^7 vezes, quando comparado à reação de hidrólise de DEDNPP[15].

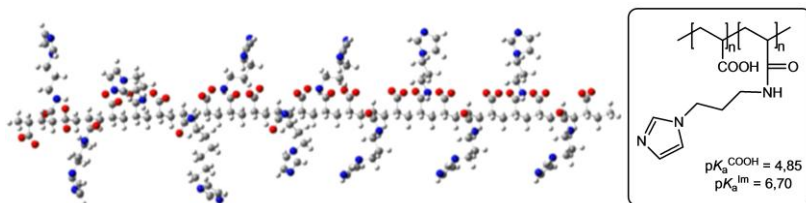


Figura 4: Vista lateral da estrutura otimizada de PAIM negativamente carregado. No detalhe, estrutura do monômero e valores de pK_a dos equilíbrios de dissociação ácida dos grupos funcionais. Adaptado da referência [15].

Outro polímero desenvolvido para emprego como nanoreator na degradação de ésteres de fosfato é o PHA, Figura 5, que possui grupos funcionais ácido hidroxâmico e ácido carboxílico. PHA mostrou-se eficiente, promovendo acelerações de até 10^4 vezes na degradação de DEDNPP, em relação à hidrólise do substrato. Os grupos funcionais possuem equilíbrios de dissociação ácida distintos ($pK_a = 5,95$ para ácido carboxílico, e $pK_a = 9,46$ para o ácido hidroxâmico), e os resultados cinéticos sugerem a atuação cooperativa entre os grupos funcionais, e dois mecanismos são propostos: ataque nucleofílico do carboxilato no átomo de fósforo, e ataque nucleofílico do ácido hidroxâmico no fósforo, havendo catálise básica geral promovida pelo carboxilato[16].

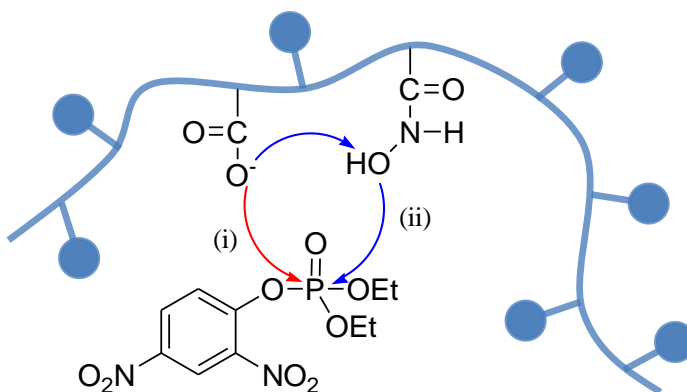


Figura 5: Representação esquemática do polímero PHA e das possibilidades mecanísticas na reação com o triéster fosfórico DEDNPP. Adaptado da referência [16].

Assim, observa-se aspectos importantes em meios homogêneos e micro heterogêneos que favorecem a degradação eficiente de triésteres de fosfato, por exemplo, a utilização de polímeros com grupos funcionais catalíticos, ou que possuam grupos funcionais que atuem em cooperação. Sem dúvidas, o entendimento desses processos contribui para que novos sistemas, ainda mais eficientes, sejam desenvolvidos. No entanto, embora a catálise heterogênea apresente inúmeras vantagens em comparação aos meios homogêneos, estudos sobre a degradação de triésteres de fosfato utilizando catalisadores heterogêneos estão presentes em menor número na literatura[12]. Nesse contexto, foram desenvolvidos recentemente em nosso laboratório catalisadores sólidos para degradação de ésteres fosfóricos, que se mostraram eficientes frente a diversos substratos, conforme será apresentado posteriormente.

1.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

1.2.1 Catálise: Aspectos Gerais

A importância da catálise deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos na indústria química e petroquímica, geração de energia, despoluição de gases e água, assim como, no desenvolvimento de novos materiais.

De modo geral as reações catalíticas podem ser classificadas em homogênea ou heterogênea[17]. Quando os catalisadores e os reagentes estão em uma única fase, líquida, diz-se que a catálise é homogênea. Esta é de natureza molecular e compreende moléculas individuais. Entretanto, quando o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos, diz-se catálise heterogênea. A natureza da catálise heterogênea está relacionada com a interface entre o catalisador e o substrato[18].

Em âmbito industrial a catálise heterogênea possui maiores vantagens econômicas e ambientais quando comparada à catálise homogênea, tais como: [19, 20]

- Minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação;
- Reutilização do catalisador;
- Fácil manuseio;
- Minimização de rejeitos;
- Alta estabilidade térmica;
- Maiores seletividades perante vários tipos de reações.

No que tange as características dos catalisadores heterogêneos estes devem ser ativos, seletivos e estáveis para a reação de interesse. Caso a atividade seja perdida ao longo do processo catalítico deve-se, possivelmente, restaurá-la ao nível inicial de maneira fácil levando-se em conta fatores econômicos e ambientais[21].

É de conhecimento que catalisadores heterogêneos utilizados comercialmente são em sua minoria constituídos de um material puro, ou seja, mássicos cuja composição da superfície do catalisador e do interior das suas partículas é igual ou semelhante como, por exemplo, a Al_2O_3 e SiO_2 . No entanto, a grande maioria tem em sua composição outros constituintes, por exemplo, aditivos ou promotores que em pequenas concentrações conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Ainda, uma fase ativa de alto valor pode ser depositada sobre suportes tais como, Al_2O_3 e SiO_2 , sendo que estes devem possuir alta área superficial e podem ser inertes ou não. As aluminas são bastante utilizadas como suporte, principalmente a γ - Al_2O_3 , pois possui uma área superficial bem extensa ($150 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$), um volume de poro entre $0,5-1 \text{ cm}^3/\text{g}$ e um grande tamanho de poros $3-12 \text{ nm}$ [22]. Nesse contexto, os suportes servem de base para o componente catalítico e podem entre outras coisas aumentar a atividade e estabilidade, assim como, diminuir o custo final do material catalítico[23].

Em relação a fase ativa (região ativa ou sítios ativos) de um catalisador heterogêneo pode-se compreendê-la como sendo grandes aglomerados de átomos, tais como metais ou óxidos de metais que expostos na superfície delimitam o local onde a catálise acontece. Esse tipo de catálise envolve simultaneamente vários sítios ativos que incluem as faces, vacâncias, arestas, irregularidades, desníveis e sítios defeituosos, fazendo com que este tipo de catálise seja fundamentalmente de natureza multissítio[18]. As vacâncias são consideradas defeitos que conferem grande reatividade a superfície dos catalisadores.

Os catalisadores heterogêneos podem ser óxidos ou metais (suportados ou não suportados). Em especial, os óxidos metálicos são de grande importância no campo da catálise, pois podem possuir propriedades ácidas como, por exemplo, o TiO_2 , CeO_2 e Al_2O_3 , assim como propriedades básicas (MgO , SrO , CaO) sendo, portanto, capazes de catalisar reações químicas ácido/base[22]. Ademais, interações das superfícies dos óxidos com gases e/ou líquidos são importantes na área adsorção já que são mediadas, principalmente, por interações

ácido/bases[22]. Existem ainda catalisadores com propriedade redox, como por exemplo, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo a alumina um suporte inerte.

Óxidos básicos como MgO , CaO e SrO têm sido empregados em reações catalisadas por base[24, 25]. Devido ao caráter básico desses catalisadores, água e dióxido de carbono, adsorvem facilmente na sua superfície desativando os sítios ativos o que os torna não reativos ou menos reativos frente a reação desejada[26]. Neste caso, é necessário um tratamento térmico que deve estar relacionado com a natureza do óxido e a reação que se deseja realizar[27].

Em especial, o óxido de magnésio possui um basicidade interessante (ponto isoelétrico de aproximadamente 12) pertencendo a uma classe à parte em relação a outros suportes e sorventes como as aluminas, zeólitas e sílica que são ácidos, neutros ou anfóteros[28]. O MgO é amplamente utilizado nos mais diversos campos de aplicação tecnológica, como: indústrias químicas e farmacêuticas, agricultura e pecuária. É utilizado tanto na forma pura quanto misturada a outros óxidos e como precursor de inúmeros materiais cerâmicos. Em relação a atividade catalítica o seu uso está intimamente relacionado a presença de sítios de caráter básico da superfície, o que o torna um potencial catalisador para inúmeras reações tanto quanto um promissor sorvente para a adsorção destrutiva de vários poluentes[28, 29].

1.2.2 Ciclo Catalítico

Vale mencionar, que um processo catalisado heterogeneamente é mais complexo que um processo catalisado homogeneamente. Considerando um sistema heterogêneo, por exemplo, vapor/sólido ou líquido/sólido, com a fase sólida sendo o catalisador, são necessários várias etapas para completar o ciclo catalítico[22], como apresentado a seguir:

1. Transporte dos reagentes para a superfície do catalisador;
2. Interação dos reagentes com o catalisador (fenômeno de adsorção);
3. Reação de espécies adsorvidas para obtenção do(s) produto(s);
4. Dessorção do produto da superfície do catalisador;
5. Transporte do produto (distância a partir do catalisador).

Mais detalhadamente, no ciclo catalítico tem-se a etapa 3 que é onde ocorre a reação química mas tem-se ainda as etapas 2 e 4 que apresentam alterações químicas e que interferem nos dados de velocidade da reação. A etapa 1 e 5 envolve o transporte de massa. Caso

exista limitação deste transporte de massa estas etapas podem também limitar a velocidade do processo global. De fato, a limitação do transporte de massa existe em muitos catalisadores porosos onde a difusão dos reagentes dentro e fora dos poros pode não ser rápida o suficiente em comparação com a velocidade da reação no sítio catalítico, ou seja, os processos de difusão controlam a velocidade da reação[23].

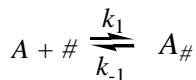
Na catálise heterogênea o fenômeno de adsorção tem extrema importância, pois é uma das etapas envolvidas na catálise sendo que pelo menos um dos reagentes deve estar retido sobre a superfície do catalisador e por um período de tempo significativo. Como este é de grande importância na catálise, é necessário ter conhecimento dos detalhes de sua natureza que pode ser física ou química. Além do mais é muito difícil entender o mecanismo e a cinética da catálise heterogênea se não compreendermos as características do processo de adsorção[23].

A adsorção química ou quimissorção é um fenômeno específico e seletivo que envolve interações entre as moléculas do reagente e o catalisador. A energia envolvida nesse processo é similar as energias que formam as ligações químicas. No caso da adsorção física (ou adsorção de van der Waals) tem-se um fenômeno não específico em que não há transferência de elétrons. A energia envolvida na adsorção física é mais baixa do que na adsorção química[23].

1.2.3 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

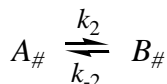
O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood é comumente utilizado em processos catalisados heterogeneamente quando processos de difusão não controlam a velocidade da reação. Esse modelo desenvolve o formalismo a partir do ciclo catalítico em que um reagente **A** adsorve nos sítios livres ($\#$) da superfície do material catalítico para formar um intermediário catalítico **A_#** que, então, sofre transformação de modo a gerar um intermediário catalítico **B_#**. Em seguida, o produto B é desorvido e o sítio catalítico fica livre para que outra molécula do reagente A possa ser adsorvida, completando assim o ciclo catalítico. Nesse modelo cinético assume-se como pressuposto que cada sítio ativo é capaz de adsorver uma molécula de reagente e que todos os sítios possuem a mesma energia (são equivalentes)[30, 31]. Como a concentração das espécies na superfície do catalisador não é claramente estimada, faz-se uso do termo fração de espécie X (θ_X)[32]. As etapas de um ciclo catalítico, como acima descrito, e suas respectivas expressões de velocidade, são:

Etapa de adsorção:



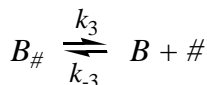
$$v = k_1[A]\theta_{\#} - k_{-1}\theta_A \quad (1)$$

Formação do intermediário:



$$v = k_2\theta_A - k_{-2}\theta_B \quad (2)$$

Etapa de dessorção:



$$v = k_3\theta_B - k_{-3}[B]\theta_{\#} \quad (3)$$

As designações $\theta_{\#}$, θ_A e θ_B estão relacionadas à fração de sítios ativos livres e às frações de sítios ativos ocupados por A e B, respectivamente. A etapa determinante da velocidade é aquela cuja reação acontece na superfície (Equação 2) e as demais etapas (adsorção e dessorção) são referentes a condição de equilíbrio estabelecida. As constantes de equilíbrio de adsorção (K_A e K_B) são apresentadas pelas Equações 4a e 4b.

$$\theta_A = \frac{k_1}{k_{-1}} [A]\theta_{\#} = K_A [A] \theta_{\#} \quad (4a)$$

$$\theta_B = \frac{k_{-2}}{k_2} [B]\theta_{\#} = K_B [B] \theta_{\#} \quad (4b)$$

Ao se substituir as equações das constantes de equilíbrio (4) na equação referente a etapa determinante da velocidade, obtém-se a equação 5:

$$v = k_2 K_A [A] \theta_{\#} - k_{-2} K_B [B] \theta_{\#} \quad (5)$$

$$\text{Considera-se } \theta_{\#} + \theta_A + \theta_B = 1 \quad (6)$$

A concentração de A e B podem ser determinadas experimentalmente, assim como as constantes da equação 5. Entretanto, $\theta_{\#}$ não é obtido diretamente. Assume-se que θ_{total} é constante. Substituindo θ_A e θ_B da equação 4 na equação 6, chega-se a equação 7:

$$\theta_{\#} = \frac{1}{1 + K_A[A] + K_B[B]} \quad (7)$$

Logo, a equação da global de velocidade para o modelo apresentado:

$$v = \frac{(k_2 K_A[A] - k_{-2} K_B[B])}{1 + K_A[A] + K_B[B]} \quad (8)$$

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood diz que a velocidade de conversão de A para B aumenta quando a concentração de A é maior e quando a disponibilidade de sítios ativos é também maior. Entretanto, vale enfatizar que este modelo assume uma etapa determinante da velocidade mas que na prática, nem sempre é facilmente constatada. Ademais, pode existir mais de uma etapa determinante da velocidade da reação[32].

1.2.4 Variáveis Reacionais

Nas reações catalisadas heterogeneamente é necessário ter conhecimento das possíveis variáveis reacionais que podem afetar a velocidade da reação. De um modo geral fatores como o tamanho de partícula do catalisador, temperatura do sistema e a concentração do substrato podem influenciar na reação, porém, a natureza do catalisador é o fator mais importante. Em sistemas utilizando reagentes gasosos a pressão passa a ter um fator relevante. Para reações em fase líquida conduzidas em reatores do tipo batelada tem-se a velocidade de agitação com um papel significativo. A natureza do solvente é também um fator de relevada importância, pois o solvente muitas vezes não é somente o diluente em que os reagentes estão dissolvidos mas que também tem a capacidade de interagir com a superfície do catalisador e modificar a adsorção dos reagentes[22]. Em suma, os fatores que podem influenciar

em uma reação catalisada heterogeneamente podem variar de acordo com o tipo de reação. A seguir são apresentados mais detalhadamente algumas variáveis reacionais[23].

1.2.4.1 Velocidade de Agitação

Para reações em fase líquida a agitação é muito importante, pois deve manter as partículas do catalisador o mais dispersas (suspensas) possíveis no meio reacional. Uma pequena velocidade de agitação pode ser suficiente para manter as partículas em suspensão, porém uma agitação muito vigorosa pode deixar estas partículas retidas na parede do reator tornando-as indisponível no meio reacional[22].

Para determinar se o transporte de massa é um passo limitante em uma reação catalisada heterogeneamente deve-se realizar experimentos com diferentes velocidades de agitação mantendo-se os outros parâmetros constantes. Quando um incremento na agitação resultar em diferentes velocidades de reação como observado na parte A da Figura 6 pode-se concluir que há limitação de transporte de massa, porém se um incremento na agitação resultar em uma velocidade de reação constante (Figura 6, Parte B) pode-se inferir que não há limitação de transporte de massa ou ela é mínima [22].

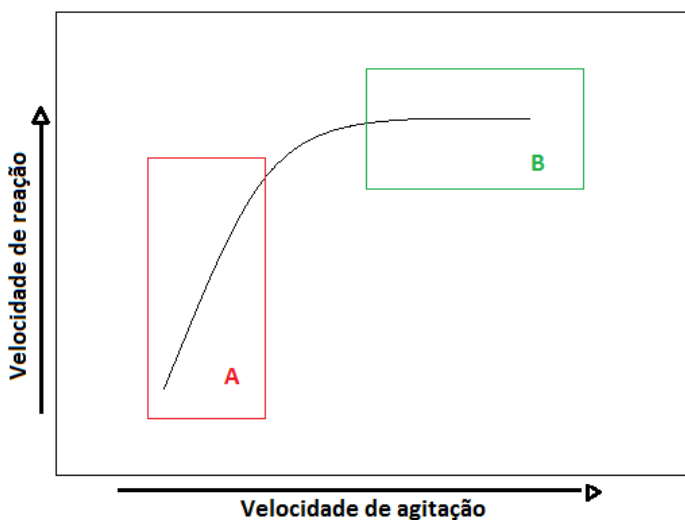


Figura 6: Representação do efeito da velocidade de agitação em uma reação em fase líquida catalisada heterogeneamente. Adaptada da referência [22].

Entretanto, testes para identificar a existência de limitação de transporte de massa podem ser realizados e medidas cabíveis por ser utilizadas para diminuir este efeito como, por exemplo, diminuição da partícula do catalisador.

1.2.4.2 Temperatura

A adsorção de reagentes, a interação das espécies adsorvidas e a dessorção do produto são os principais processos químicos que são afetados por mudanças na temperatura de reação. O transporte de massa também sofre influência, porém em uma proporção muito menor. Quando com o aumento da temperatura há uma mudança na velocidade da reação pode-se dizer que a limitação no transporte de massa é mínima ou inexistente[33].

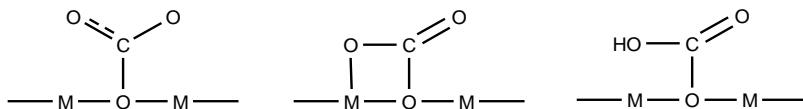
1.3 IMPORTÂNCIAS DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS

É de grande importância a devida caracterização dos materiais catalíticos para que se tenha uma descrição destes e para se obter o entendimento do mecanismo reacional mediante compreensão dos fenômenos de adsorção e dessorção que envolvem a reação química. Diversas são as técnicas envolvidas na caracterização e devido a sua importância tiveram um avanço importante nos últimos anos [17].

A adsorção física mencionada no item 1.2.2 é utilizada como base ao método matemático conhecido como BET (Brunauer-Emmett-Teller) para determinação da área superficial específica[20, 21]. A importância em se determinar a área superficial do material catalítico está relacionada com a determinação da superfície disponível para que a reação aconteça. Quanto maior for a superfície para os reagentes maior será o número de sítios ativos por massa de material[17].

Já a adsorção química ou quimissorção é a base de técnicas que determinam qualitativamente e quantitativamente a basicidade ou acidez dos catalisadores. A técnica de Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de moléculas sondas, tais como NH_3 e CO_2 têm sido utilizadas para estimar a natureza dos sítios ácidos e básicos, respectivamente. A NH_3 e CO_2 formam diferentes interações quando em contato com a superfície dos óxidos e quando submetidos a um aumento de temperatura as moléculas sondas dessorvem e a temperatura cuja dessorção acontece diz respeito à força dos sítios catalíticos[34].

O catalisador básico, MgO, pode apresentar pelo menos três diferentes tipos de sítios básicos em sua superfície [35, 36] e isto pode estar relacionado com a síntese do catalisador, tais como o método de preparo e temperatura de calcinação. Verziu e colaboradores, verificaram por desorção termoprogramada de dióxido de carbono que MgO nanocristalino apresentou sítios fracos, médios e fortes[37]. Tsuji e colaboradores, afirmam que a molécula de dióxido de carbono pode adsorver em três diferentes caminhos dependendo da força básica dos sítios presentes na superfície do MgO, conforme esquema 2[38].



Sítios Básicos Fortes

Sítios Básicos Médios

Sítios Básicos Fracos

Esquema 2: Potenciais interações entre dióxido de carbono e óxido de magnésio. Adaptado da referência [28].

A presença de sítios básicos fortes pode favorecer algumas reações paralelas como, por exemplo, reações de saponificação na produção de biodiesel metílico, diminuindo, desta forma, o rendimento da reação[39]. Por outro lado sítios fracos podem não ser suficientemente ativos para uma desejada reação já que a molécula do reagente pode não ficar adsorvida por um período de tempo significativo na superfície do catalisador ou mesmo não proporcionar a reação química. Sendo assim o MgO, assim como, outros catalisadores básicos deve apresentar características básicas suficientes para catalisar a reação proposta tanto na força quanto na quantidade de sítios básicos. Além disso, o catalisador deve apresentar um tamanho de poro ideal que se torne acessível às moléculas do reagente[23].

A composição química dos materiais sólidos pode ser determinada por diversas técnicas, tais como: Espectrometria de Absorção Atômica (AA), Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (XRFS), entre outros. Com a XRFS tem-se um método qualitativo baseado nas medidas de intensidade dos raios-x emitidos pelos elementos químicos, sendo que esta intensidade é característica de cada elemento. Esta técnica se destaca por ser rápida e não necessitar de uma intensa preparação da amostra como nos casos das técnicas de AA e ICP. Ademais, a XRFS é uma técnica não destrutiva da amostra. A

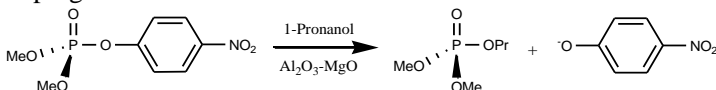
caracterização de materiais catalíticos tem sido estudada por nosso grupo de pesquisa mediante técnica de XRF[40, 41].

1.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA DEGRADAÇÃO DE ÉSTERES DE FOSFATO

Em relação ao emprego de catalisadores heterogêneos na degradação de ésteres de fosfato tem-se ácidos de Lewis suportados em SiO_2 [42], MgO [43, 44], CaO [45], CaO/FeO_3 [46] e Al_2O_3 ,[47], porém ainda não há estudos conclusivos da interação destes organofosforados com a superfície dos materiais catalíticos[47, 48].

A eficiência catalítica do íon Mg^{2+} adsorvido em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de hidrólise do diéster etil 2,4 dinitrofenil fosfato (EDNPP) foi estudada pelo LACFI [49]. Esse catalisador apresentou uma constante de velocidade 4 vezes mais rápida do que a hidrólise do EDNPP em uma solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ [49]. Esse resultado associado com o conhecimento da capacidade de adsorção de organofosfatos nos sítios ativos do MgO [43] e Al_2O_3 [47] motivou nosso grupo de pesquisa a investigar a reação de propanólise do paraoxon metílico (DMPNPP) catalisada por óxidos mistos de $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}$.

A reação de propanólise do DMPNPP (Esquema 3) catalisada pelos óxidos mistos de $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ forma um produto da reação que é o dimetil propil fosfato,[41] um triéster de fosfato estruturalmente análogo a família de compostos antichama.[50] Neste estudo foram empregadas uma variedade de razões molares Mg/Al na síntese do catalisador o que proporcionou diferentes materiais catalíticos, tais como: mistura de óxidos MgO e Al_2O_3 em várias proporções e formação da fase espinélio (MgAl_2O_4). Nos estudos cinéticos em que se utilizou o material catalítico com a fase espinélio foram obtidos os melhores resultados com um incremento de 10^5 vezes com relação a propanólise espontânea. Os resultados obtidos através de espectrometria de massas (ESI-MS/MS) confirmaram como produto da reação a formação do dimetil propil fosfato[41]. Neste estudo a temperatura reacional foi de $30 (\pm 0,2)^\circ\text{C}$ e a razão de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ (substrato/catalisador) foi empregada.



Esquema 3: Reação de propanólise da paraoxon metílico catalisada pelo espinélio MgAl_2O_4 . Adaptado da referência [41].

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a atividade catalítica de óxidos comerciais (MgO e Al_2O_3) na reação de propanólise de triésteres de fosfatos.

Estratégias adotadas:

Caracterização dos materiais:

- ❖ Avaliação da composição do MgO por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF);
- ❖ Caracterização dos catalisadores quanto as suas propriedades texturais (área superficial, volume e tamanho do poro);
- ❖ Quantificação dos sítios básicos dos catalisadores por Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de CO_2 ;

Avaliação da Atividade Catalítica:

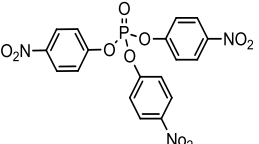
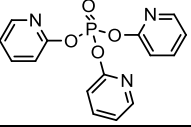
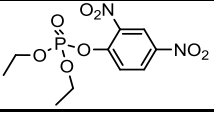
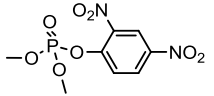
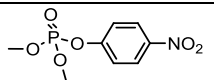
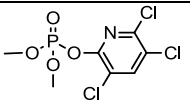
- ❖ Avaliação da influência de algumas variáveis reacionais na reação de propanólise do dimetil 4-nitrofenil fosfato (DMDNPhP), como: temperatura, velocidade de agitação e razão substrato/catalisador;
- ❖ Avaliação da eficiência dos catalisadores nas reações de propanólise de triésteres de fosfato (triesteres triarílicos e dialquilarílicos), acompanhando as respectivas cinéticas através de espectrofotometria de UV-vis;
- ❖ Estudos de reuso do MgO na reação de propanólise do dimetil p-nitrofenil fosfato (DMDNPhP);
- ❖ Caracterização dos produtos das cinéticas de degradação dos triésteres de fosfato por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC/MS).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O óxido de magnésio P.A (VETEC, lote 021953) e Alumina (MERCK, lote TA1328576-542) foram obtidos comercialmente e utilizados como catalisadores. Os ésteres de fosfato utilizados já se encontravam disponíveis no laboratório mediante sínteses realizadas pelo grupo ou adquiridos comercialmente. O nome destes ésteres, suas estruturas e as referências da síntese ou procedência comercial encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura dos ésteres de fosfato utilizados e respectivas referências de síntese ou procedência.

| Nome | Estruturas | Fonte |
|---|---|---------------------------|
| <i>tris</i> -(4-nitrofenil)fosfato (T4NPhP) |  | [51, 52] |
| <i>tris</i> -(2-piridil)fosfato (TPyP) |  | [51, 52] |
| Di- <i>etil</i> -2,4-dinitrofenilfosfato (DEDNPhP) |  | [53, 54] |
| Di- <i>metil</i> -2,4-dinitrofenilfosfato (DMDNPhP) |  | [55] |
| Di- <i>metil</i> -4-nitrofenilfosfato (DMPNPhP) |  | [55] |
| Clorpirifós oxon |  | Comercial (Sigma-Aldrich) |

3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Para determinar a composição do MgO foi utilizada a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

com o equipamento S2 – Ranger (Bruker, 2008 – AXS GmbH), utilizando pastilhas como preparo de amostra e aplicando-se o método EQUA-OXIDES para quantificação dos óxidos. Para fins de tratamento de dados foi terminado o teor de umidade e a quantidade de matéria orgânica da amostra, o procedimento foi realizado de acordo com as normas da ASTM D2216.

3.2.1 Adsorção Física de Nitrogênio – Área Superficial, Tamanho de Poros e Volume de Poro

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram obtidas mediante uso do Equipamento Nova 2200e (Quantachrome). A degaseificação dos materiais catalíticos foi realizada sob vácuo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h. Os valores das áreas superficiais específicas foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), e a distribuição de diâmetro médio e volume de poros foram calculados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H).

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o equipamento TG-50 Shimadzu na faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.3 Dessorção de CO_2 com Temperatura Programada (TPD- CO_2)

Análises de TPD- CO_2 foram realizadas mediante uso do equipamento Quantachrome ChemBET 3000. As amostras foram tratadas *in situ* em atmosfera de hélio (100 mL min^{-1}) a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h e, então, resfriadas a temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se a adsorção das moléculas sondas (100 mL min^{-1}) por 40 min. O CO_2 fisicamente adsorvido foi retirado com fluxo de hélio a temperatura ambiente por 30 min. Finalmente, realizou-se a dessorção do CO_2 quimicamente adsorvido sob fluxo de hélio (100 mL min^{-1}) na faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para a quantificação do CO_2 dessorvido, realizou-se separadamente uma calibração com três injeções consecutivas e de volumes conhecidos da molécula sonda, sem a presença da amostra, com o objetivo de se obter uma relação entre a área dos picos com a quantidade de molécula sonda.

3.3 ATIVIDADE CATALÍTICA – MEDIDAS CINÉTICAS

3.3.1 Atividade Catalítica da Al_2O_3 e MgO na Degradação do Paraoxon Metílico (DMPNPhP)

Inicialmente realizou-se o tratamento térmico dos catalisadores em mufla a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min. Em um sistema reacional de acordo com a Figura 7 foram adicionados aproximadamente 300 mg do catalisador, 20 mL de 1-propanol (Vetec, PA) seco em peneira 3 Å (com teor de água de 0,07 % v/v, determinado por Karl Fisher) e uma alíquota do substrato a $5,6 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila (concentração no sistema reacional de $6,9 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$). A reação foi realizada a $30\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2$) $^\circ\text{C}$ sob agitação magnética. Com o uso de septos de borracha manteve-se o sistema reacional fechado sob atmosfera de argônio. Em determinados intervalos de tempo retirou-se uma alíquota de 0,5 mL e que foi condicionada em eppendorf juntamente com 0,2 mL de uma solução tampão de Tris pH = 9,0 com NaCl ($4,0\text{ mol L}^{-1}$), mais 0,2 mL de etanol. Essa mistura foi agitada no vórtex e centrifugada. Foram transferidos 0,7 mL do sobrenadante para uma cubeta de quartzo (1-cm) juntamente com 0,2 mL de etanol, assim como, água para completar 2,4 mL. O acompanhamento cinético da reação foi feito por espectrofotometria de UV-vis em um espectrofotômetro HP (Hewlett Packard) 8453 e a absorvância foi monitorada no comprimento de onda de máxima absorção do 4-nitrofenolato ($\lambda_{\text{max}}=405\text{ nm}$). Para os estudos apresentados a seguir foi utilizado o mesmo procedimento cinético aqui apresentado com pequenas alterações quando necessário.

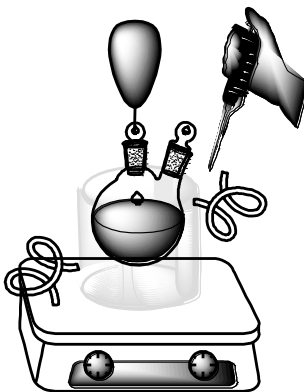


Figura 7: Representação do sistema reacional em condições de catálise heterogênea em solução.

3.3.1.1 Avaliação da Velocidade de Agitação

Foram utilizadas neste estudo duas velocidades de agitação sendo elas referentes a posição 1 (100 rpm) e 4 (640 rpm) do agitador magnético modelo Ika. Ambos catalisadores, MgO e Al₂O₃, foram empregados para a avaliar o efeito da velocidade de agitação na reação do paraoxon metílico (DMPNPhP).

3.3.1.2 Influência da Temperatura Reacional

Duas diferentes temperaturas reacionais foram utilizadas (30° C e 80°C) sendo as reações de degradação do paraoxon metílico (DMPNPhP) catalisadas por MgO e Al₂O₃, separadamente. Para a reação realizada a 80 °C foi utilizado um condensador de bolas, banho de glicerina, banho termostatisado a 5° C ($\pm 0,2$)°C, atmosfera de argônio como demonstrado no Figura 8.

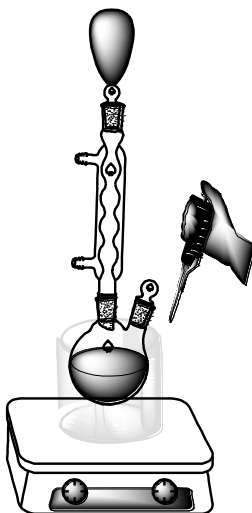


Figura 8: Representação do sistema reacional em condições de catálise heterogênea em solução a 80°C.

3.3.1.3 Influência da Relação Mol de Substrato/Massa de Catalisador

Para avaliar o efeito de saturação da superfície dos catalisadores realizou-se a 80 °C cinéticas com três diferentes relações (mol de DMPNPhP/g do catalisador), sendo elas: $6,9 \times 10^{-5}$, 10^{-4} e 10^{-3} mol/g.

3.3.2 Atividade catalítica do MgO na degradação de triésteres triarílicos e dialquilarílicos

Na Tabela 1 tem-se uma série de triésteres triarílicos e dialquilarílicos que foram utilizados neste trabalho. Essas reações foram realizadas a 80 °C conforme item 3.3.1.2. Variações na concentração dos substratos e pH do tampão foram necessárias para garantir a presença de 100% do grupo de saída na espécie desejada.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

O acompanhamento cinético das reações permitiu a quantificação dos equivalentes de grupo de saída liberados em cada reação. Para confirmar a formação dos produtos reacionais, foram realizados experimentos de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas com ionização por *electrospray*. (LC-MS/MS). Condições experimentais: coluna Synergi Polar-RP (150 mm x 2 mm, tamanho de partícula de 4 µm); temperatura = 25 °C; fase móvel composta pelo solvente A (H₂O + 0,1% de ácido fórmico) e solvente B (95:5 acetonitrila/H₂O); volume de injeção = 5 µL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS ÓXIDOS COMERCIAIS

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Este método tem como objetivo determinar a perda de massa em função da temperatura, ou seja, pode-se obter informações das temperaturas nas quais a água e/ou dióxido de carbono presentes na superfície do catalisador são totalmente eliminados. Dessa forma, os resultados obtidos servem de base para outros estudos que necessitam de um conhecimento prévio relacionado ao tratamento térmico, como por exemplo, temperatura de ativação do material catalítico e determinação da área superficial específica.

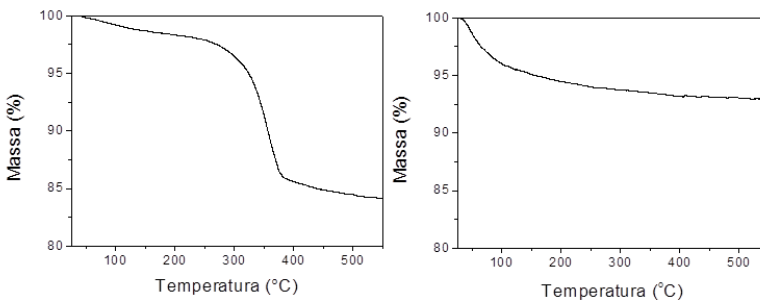


Figura 9: Análises Termogravimétricas (TGA) do MgO (à esquerda) e Al₂O₃ (à direita).

Na Figura 9 pode-se verificar que o MgO apresentou uma perda de massa superior a Al₂O₃ sendo de aproximadamente 15% e 5%, respectivamente.

Os perfis das curvas de TGA sugerem que em temperaturas superiores a 400 °C tem-se uma eliminação total do material residual, possivelmente, água e dióxido de carbono.

4.1.2 Propriedades Texturais (Área Superficial, Volume de Poro e Raio de Poro)

Isotermas de adsorção/dessorção, como apresentadas na Figura 10, estabelecem a relação entre volume de gás (N₂) adsorvido ou dessorvido pelo material sólido na temperatura constante de -196 °C, em

função da pressão do gás[17, 23]. A forma da isoterma está relacionada com a porosidade do sólido e pode ser classificada em seis tipos principais segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)[56]. Dentre estes pode-se classificar as isotermas da Figura 10 como do tipo IV que são típicas de materiais mesoporosos (raio de poros entre 10 Å e 250 Å).

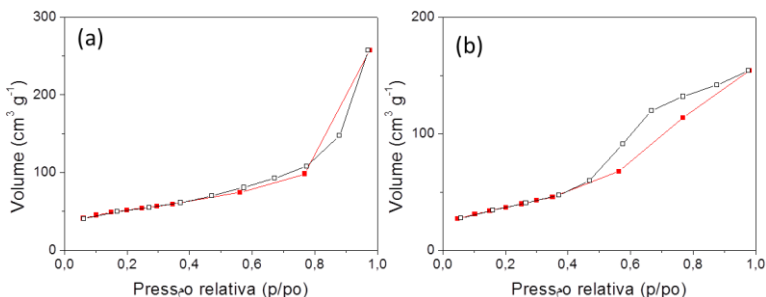


Figura 10: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o MgO, gráfico (a), e para a Al₂O₃, gráfico(b).

A Figura 11 apresenta as curvas de distribuição de raio de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)[57] que são dadas pela função de distribuição $dV(\log r)$, em função do raio do poro, onde dV é a variação de volume de poros. Ambas as curvas revelam a presença de mesoporos (raio de poros entre 10 Å e 250 Å) com uma pequena contribuição de macroporos (raio de poros acima de 250 Å)[58]. Estes valores são importantes, pois permitem a difusão das moléculas do reagente na estrutura interna do poro, uma vez que o diâmetro cinético do DMPNPhP tem um raio cinético estimado de 5,1 Å[41].

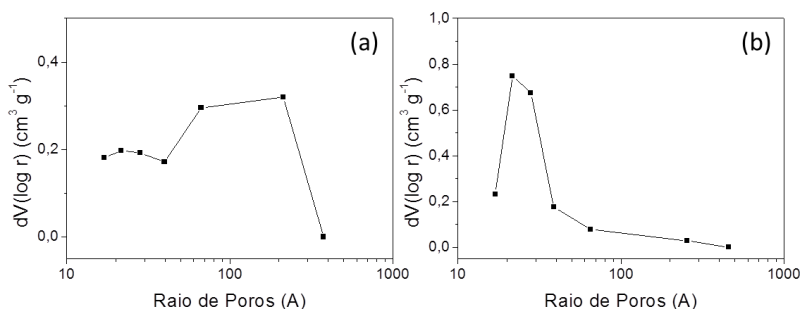


Figura 11: Curvas de distribuição de raio de poros obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do MgO (a) e Al_2O_3 (b). Método BJH utilizando-se o ramo de dessorção [57].

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de área superficial específica, volume de poros e raio de poros sendo que o MgO apresenta os maiores valores.

Tabela 2: Propriedades texturais calculadas das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 .

| Catalisador | S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) ^a | VP_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$) ^b | RP (Å) ^c |
|-------------|---|---|---------------------|
| MgO | 176,0 | 0,397 | 45,2 |
| Al_2O_3 | 132,5 | 0,238 | 35,9 |

^a S_{BET} : área superficial específica, ^b VP_{BJH} : volume de poro, ^cRP: raio médio de poro.

4.1.3 Propriedades Básicas (Dessorção de CO_2 com Temperatura Programada – TPD CO_2)

No Apêndice A tem-se as curvas de TPD- CO_2 do Al_2O_3 e MgO, respectivamente. Estas curvas de dessorção foram deconvoluídas e exibem três picos de dessorção de CO_2 para o MgO e somente um pico para a Al_2O_3 . Observando-se a temperatura de dessorção de CO_2 pode-se dividir estes picos em três grupos: fraco (20 °C - 160 °C), médio (160 °C - 400 °C) e forte (> 400 °C)[36].

Na Tabela 3, pode-se verificar a quantidade de CO_2 total dessorvida (densidade de sítios básicos) obtidos pela análise de TPD- CO_2 . A intensidade de cada pico está relacionado com a quantidade de CO_2 dessorvido; portanto, uma maior área do pico de dessorção de CO_2 corresponde a uma maior quantidade de sítios básicos. Ainda, a

Tabela 3 mostra que o MgO apresenta maior basicidade como esperado e que a Al₂O₃ não apresenta sítios de força média e forte.

Tabela 3: Propriedades básicas dos materiais catalíticos.

| Catalisador | Densidade dos sítios básicos ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ de catalisador) | | | |
|--------------------------------|--|--------|--------|--------|
| | Total | Fracos | Médios | Fortes |
| MgO | 1612.1 | 522.5 | 882.4 | 207.0 |
| Al ₂ O ₃ | 111.9 | 111.9 | - | - |

Vale mencionar que os valores de densidade dos sítios básicos não refletem uma basicidade quantitativa real do catalisador, mas uma medida comparativa comum da basicidade entre dois ou mais materiais catalíticos[59].

4.1.4 Determinação da Composição Química

A composição química do MgO foi determinada por XRFS através de uma análise semi-quantitativa, os resultados estão expressados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de XRFS para a caracterização do MgO.

| Composição Expressa como n=2 | 1 A (%) | 1 B (%) | Fração de massa; base seca |
|---------------------------------|---------|---------|-------------------------------|
| | | | Média \pm Incerteza (%) |
| MgO | 78,1 | 78,0 | 78,1 |
| CaO | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| SO ₃ | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| SiO ₂ | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| Cl | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Parte Mineral | ----- | ----- | 79,9 |
| LOI ($n=3$) 750° C | ----- | ----- | 20,2 \pm 0,1 |
| Total: | | | 100,1 \pm 0,1 |

n = número individuais de determinações.

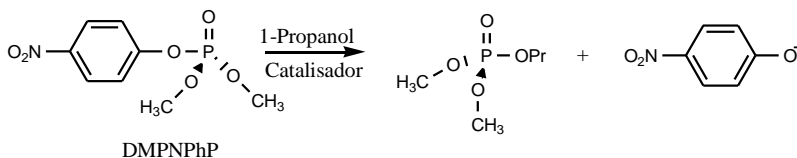
LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO MgO E Al₂O₃

4.2.1 Estudo das Variáveis Reacionais

4.2.1.1 Avaliação da Velocidade de Agitação

O parâmetro referente a velocidade de agitação foi primeiramente avaliada na reação de propanólise do DMPNPhP ($6,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) catalisada tanto pelo MgO quanto pela Al_2O_3 (Esquema 4) à 30°C . A Tabela 5 apresenta as constantes de velocidades observadas. Os gráficos das cinéticas estão disponíveis no Anexo A1 a A4.



Esquema 4: Reação de propanólise do DMPNPhP, catalisada por óxidos metálicos.

Para o ajuste dos dados cinético aplicou-se um tratamento clássico na catálise heterogênea conhecido como modelo de Langmuir-Hinshelwood[41], equação 9:

$$d[p\text{-NPO}^-]/dt = k_1 \theta_{\text{SUBS}} [\text{DMPNPhP}] \quad (9)$$

Tabela 5: Constantes de velocidade (k_{obs}) das reações de propanólise do DMPNPhP ($6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) catalisadas por MgO ou Al_2O_3 (300 mg de catalisador) em diferentes velocidades de agitação. Temperatura reacional: 30°C .

| Catalisador | Velocidade de Agitação (rpm) | $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$ |
|-------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| MgO | 100 | $3,84 \times 10^{-4}$ |
| MgO | 640 | $4,38 \times 10^{-4}$ |
| Al_2O_3 | 100 | $3,33 \times 10^{-5}$ |
| Al_2O_3 | 640 | $3,25 \times 10^{-5}$ |

Inicialmente, tinha-se como objetivo inicial avaliar uma faixa de velocidades de agitação, porém ao se testar o valor mínimo e máximo disponíveis no agitador observou-se que não havia uma diferença significativa nas constantes de velocidade (Tabela 5). Então, apenas duas velocidades de agitação foram suficientes desta variável.

Sabe-se que diferentes velocidades de agitação do sistema heterogêneo podem implicar limitações no transporte de massa. Porém, se um incremento na agitação resultar em uma velocidade de reação

constante pode-se inferir que não há limitação de transporte de massa ou ela é mínima [22]. Entretanto, neste caso, não é possível afirmar com convicção que a reação não sofre influência da limitação no transporte de massa, pois a faixa disponível de velocidade de agitação (100 – 640 rpm) foi limitada. Sendo assim, optou-se por realizar os demais experimentos na velocidade de agitação máxima disponível, 640 rpm.

4.2.1.2 Influência da Temperatura Reacional

A propanólise do DMPNPhP catalisada por MgO e Al₂O₃ foi avaliada na temperatura de 80°C e comparada com aquelas realizadas a 30°C com o intuito de verificar a influência da temperatura na constante de velocidade da reação. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6: Efeito da temperatura reacional (30 °C e 80 °C) nas constantes de velocidade (k_{obs}) das reações de propanólise do DMPNPhP ($6,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) catalisadas por MgO ou Al₂O₃ (300 mg de catalisador). Velocidade de agitação: 640 rpm.

| Catalisador | Temperatura (°C) | k_{obs} (s ⁻¹) |
|--------------------------------|------------------|------------------------------|
| MgO | 30 | $4,38 \times 10^{-4}$ |
| MgO | 80 | $2,65 \times 10^{-3}$ |
| Al ₂ O ₃ | 30 | $3,25 \times 10^{-5}$ |
| Al ₂ O ₃ | 80 | $1,05 \times 10^{-4}$ |

Quando com o aumento da temperatura há uma mudança na velocidade da reação pode-se dizer que a limitação no transporte de massa é mínima ou inexistente[22]. Nas temperaturas mais elevadas as reações ocorreram com maior eficiência para ambos os catalisadores sendo, portanto, 80°C a temperatura escolhida para realizar os experimentos posteriores. Os gráficos com os ajustes cinéticos estão disponíveis no Anexo A5 e A6.

4.2.1.3 Influência da relação mol de substrato/massa de catalisador na cinética da reação com MgO e Al₂O₃

Uma vez otimizadas a velocidade de agitação e a temperatura reacional, realizou-se a mesma reação aumentando a razão mol de substrato/g de catalisador nas razões de 10 e 100 vezes. Na Figura 12 são apresentados as cinéticas para o MgO e nos Apêndices B7 e B8 para a Al₂O₃.

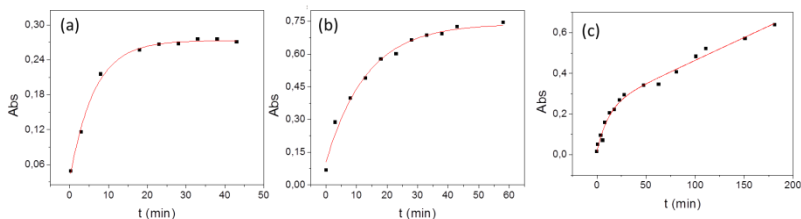


Figura 12: Cinéticas da reação de propanólise do DMPNPhP variando a razão mol substrato/massa de MgO: (a) $1,53 \times 10^{-5}$ (mol/g), (b) $1,53 \times 10^{-4}$ (mol/g) e (c) $1,53 \times 10^{-3}$ (mol/g).

Na Figura 12, em menores concentrações de substrato, são observados gráficos típicos de primeira ordem, e a equação 9 pode ser aplicada diretamente para o ajuste. Em concentrações maiores de substrato, Figura 12(c), a curvatura do gráfico sugere a presença de duas reações, uma de primeira ordem e outra de ordem zero, que são de magnitudes consideravelmente diferentes. Assim, a equação para o ajuste dos dados corresponde à soma de um termo de primeira ordem e outro de ordem zero, eq. 10.

$$d[p\text{-NPO}]/dt = k_1 \theta_{\text{SUBS}} [\text{DMPNPhP}] + k_Z \theta_{\text{SUBS}} \quad (10)$$

Assim, os dados cinéticos com Al_2O_3 foram ajustados com a equação 9, e os dados das cinéticas com MgO foram ajustados com as equações apropriadas em cada caso, 9 ou 10. As constantes de velocidade observadas são apresentadas na Tabela 7, e mostram que o MgO é mais eficiente que o Al_2O_3 e que a razão substrato/massa de catalisador de $1,53 \times 10^{-4}$ (intermediária) proporciona um incremento de 10^6 vezes na constante de velocidade quando comparada a constante de propanólise espontânea do DMPNPhP, $k_{\text{prop}} < 1,50 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ [41]. Mesmo quando a razão substrato/massa de catalisador é a mais alta ($1,53 \times 10^{-3}$) os resultados ainda podem ser considerados satisfatórios.

Tabela 7: Dados de k_{obs} diante da variação da razão mol de substrato (DMPNPhP)/massa do catalisador.

| Catalisador | Razão Substrato/Catalisador (mol/g) | k_1 (s^{-1}) | k_z ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---|
| MgO | $1,53 \times 10^{-3}$ | $2,5 \times 10^{-3}$ | - |
| MgO | $1,53 \times 10^{-4}$ | $1,6 \times 10^{-3}$ | - |
| MgO | $1,53 \times 10^{-3}$ | $1,4 \times 10^{-3}$ | $3,6 \times 10^{-5}$ |
| Al_2O_3 | $1,53 \times 10^{-5}$ | $1,0 \times 10^{-4}$ | - |
| Al_2O_3 | $1,53 \times 10^{-4}$ | $1,2 \times 10^{-4}$ | - |
| Al_2O_3 | $1,53 \times 10^{-3}$ | $3,5 \times 10^{-3}$ | - |

Na maior razão mol de substrato/massa de catalisador ($1,53 \times 10^{-3}$) obteve-se duas constantes de velocidade (k_1 e k_z) conforme apresentado na Tabela 4, sendo $k_1 > k_z$. De fato na Figura 12(c) observa-se que nos primeiros 200 min a reação é rápida mas se torna lenta após este tempo.

4.2.2 Avaliação da Atividade Catalítica do MgO na Degradação de Triésteres Triarílicos e Dialquilarílicos

Verificada a eficiência catalítica satisfatória do MgO na reação de propanólise do DMPNPhP ampliou-se os estudos para um número maior de triésteres de fosfato (triestéres dialquilarílicos e triésteres triarílicos). Os estudos cinéticos foram realizados com os valores das variáveis reacionais otimizadas nas reações anteriores (temperatura reacional: 80°C , velocidade de agitação: 640 rpm, razão substrato/massa de catalisador: $1,53 \times 10^{-4}$ mol/g).

Além do DMPNPhP, já apresentado anteriormente, os triésteres dialquilarílicos apresentados na Tabela 6 também foram investigados. Para estes substratos, observou-se um comportamento típico de primeira ordem, dentro de um conjunto de condições experimentais, e o ajuste dos perfis de absorbância em função do tempo (disponíveis nos Apêndices B9 a B11) permite obter as constantes de velocidade observadas (Tabela 8).

Tabela 8: Valores de referência para os triésteres dialquilarfílicos.^{a,b}

| Substrato | k_{prop} (s^{-1}) | k_{hid} (s^{-1}) | ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | λ_{max} (nm) | $\text{p}K_{\text{a}}$ |
|------------------|--|---|--|--------------------------------|------------------------|
| DMPNPhP | $1,50 \times 10^{-9}$ | – | 18.320 | 405 | 7,14 |
| DMDNPhP | $1,44 \times 10^{-7}$ | – | 14.700 | 360 | 4,07 |
| DEDNPhP | – | $1,7 \times 10^{-6}$ | 14.700 | 360 | 4,07 |
| Clorpirifós oxon | – | $6,1 \times 10^{-7}$ | 5.100 | 325 | 4,55 |

^a Valores de k_{prop} correspondem às reações de propanólise espontânea dos substratos, e k_{hid} , às reações de hidrólise, disponíveis na literatura[55]. Não estão conhecidos dados para DEDNPhP e clorpirifós oxon. ^b Os dados de absorvidade molar referem-se aos grupos de saída, nos comprimentos de onda especificados, e dados de $\text{p}K_{\text{a}}$ referem-se ao ácido conjugado do grupo de saída[55, 60, 61].

Os resultados (Tabela 9) mostram que MgO promove incrementos catalíticos significativos nas reações investigadas. Por exemplo, a propanólise do DMDNPhP em presença de MgO é 10^4 vezes mais rápida do que a propanólise. Para os triésteres DEDNPhP e clorpirifós oxon, as constantes de propanólise não são conhecidas, mas a comparação com os reações de hidrólise espontânea destes compostos fornece uma estimativa razoável para avaliação da catálise: o incremento é de 10^3 vezes para DEDNPhP e clorpirifós oxon.

Tabela 9: Valores das constantes de velocidades obtidas nas reações de propanólise de triésteres dialquilarfílicos catalisadas por MgO.

| Substrato | k_{obs} (s^{-1}) |
|------------------|--------------------------------------|
| DMDNPhP | $5,13 \times 10^{-3}$ |
| DEDNPhP | $3,10 \times 10^{-3}$ |
| Clorpirifós oxon | $2,09 \times 10^{-3}$ |

Dois triésteres triarífílicos também foram investigados: *tris*-4-nitrofenil fosfato e *tris*-2-piridil fosfato, Tabela 10. Nestas reações, foram observados perfis de absorvância em função do tempo sutilmente diferentes de um perfil de primeira ordem único, Figura 13. Além disso, uma observação importante é que os valores obtidos de absorvância final correspondem a duas e três vezes o valor esperado para a liberação de um substituinte fenólico, nas reações do TPyP e T4NPhP, respectivamente. Assim, os dados sugerem que dois ou três equivalentes de produto fenólico sejam formados, indicando a ocorrência de duas ou três reações consecutivas de propanólise, sendo a primeira etapa a mais rápida.

Tabela 10: Dados de referência para os três ésteres triarílicos.^{a,b}

| Substrato | k_{prop} (s^{-1}) | ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | λ_{max} (nm) | $\text{p}K_{\text{a}}$ |
|-----------|---------------------------------------|---|-----------------------------|------------------------|
| T4NPhP | $1,39 \times 10^{-6}$ | 18.300 | 405 | 7,14 |
| TPyP | $4,52 \times 10^{-7}$ [55] | 5.000 | 294 | 9,09 |

^a k_{prop} refere-se à propanólise espontânea dos substratos[55]. ^b Dados de absorvidade molar referentes aos grupos de saída, nos comprimentos de onda especificados; dados de $\text{p}K_{\text{a}}$ referem-se ao ácido conjugado do grupo de saída[60].

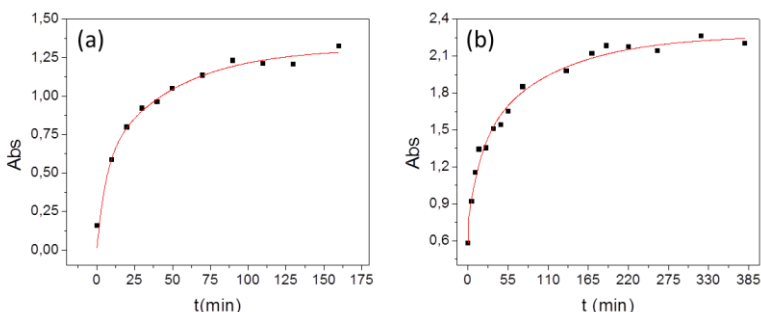
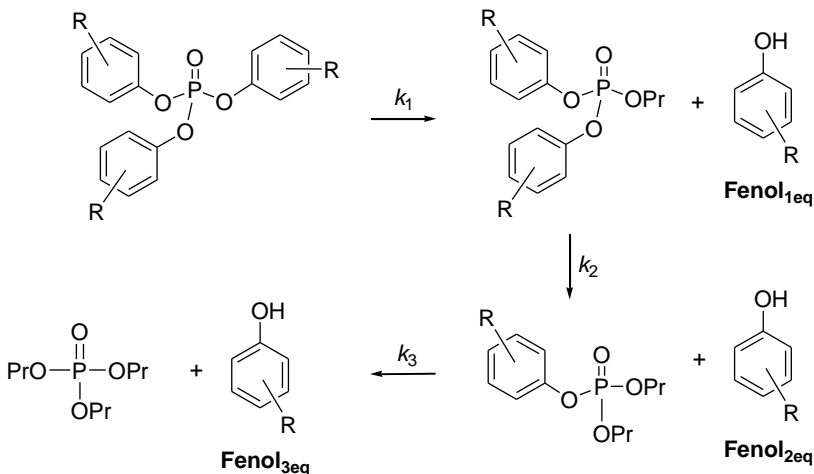


Figura 13: Gráficos de absorvância em função do tempo das cinéticas de propanólise de (a) TPyP e (b) T4NPhP, catalisadas por MgO.

Nesse sentido, o Esquema 5 representa três reações consecutivas de propanólise de um triéster triarílico genérico, sendo as reações designadas pelas constantes de velocidade k_1 , k_2 e k_3 . $\text{Fenol}_{1\text{eq}}$, $\text{Fenol}_{2\text{eq}}$ e $\text{Fenol}_{3\text{eq}}$ referem-se aos produtos fenólicos formados na primeira, segunda e terceira reações, respectivamente, e os ésteres de fosfato com um ou dois substituintes alquílicos representam intermediários do processo global. Por fim, o triéster *tris*-propil fosfato representa o produto final.



Esquema 5: Esquema genérico de propanólise de um triéster de fosfato triarílico considerando três reações consecutivas e irreversíveis.

Se três equivalentes de produto fenólico são formados, então a concentração total de fenol em cada instante deve corresponder à soma das concentrações de fenol formado em cada uma das etapas do esquema acima, conforme a equação 11. Naturalmente, se somente dois equivalentes são formados, isto é, se $k_3 = 0$ no Esquema 5, a equação obtida é análoga, e corresponde à soma de $[\text{Fenol}_{1eq}]$ e $[\text{Fenol}_{2eq}]$.

$$[\text{Fenol}]_{\text{Total}} = [\text{Fenol}_{1eq}] + [\text{Fenol}_{2eq}] + [\text{Fenol}_{3eq}] \quad (11)$$

As concentrações de fenol formado em cada etapa, em função do tempo, podem ser expressas por equações típicas que descrevem reações de primeira ordem consecutivas, equações 12-14 [62-65], onde $[A]_0$ representa a concentração inicial de substrato, e os demais termos possuem os mesmos significados do Esquema 5.

$$[\text{Fenol}_{1eq}] = [A]_0(1 - e^{-k_1 t}) \quad (12)$$

$$[\text{Fenol}_{2eq}] = [A]_0 \left[1 + \frac{(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})}{(k_1 - k_2)} \right] \quad (13)$$

$$[Fenol_{3eq}] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] \quad (14)$$

Assim, para tratamento quantitativo dos dados da Figura 13, empregou-se a equação 11, considerando a formação de dois e três equivalentes de produto fenólico nas reações de TPyP e T4NPhP, respectivamente. Foram obtidas as constantes de primeira ordem para cada etapa, que são apresentadas na Tabela 11. É importante comentar que a constante da primeira etapa no caso do T4NPhP deve ser considerada como uma estimativa, já que há poucos pontos experimentais no início da reação. Os dados da Tabela 11 podem ser comparados às constantes de propanólise espontânea dos substratos: em ambos os casos a primeira etapa (k_{1obs}), que já implica a transformação do substrato em outra espécie, é cerca de 10^4 vezes maior. Além disso, considerando o tempo total necessário para transformação dos substratos no produto final (*bis*-propil 2-piridil fosfato, e *tris*-propil fosfato), os incrementos catalíticos são da ordem de 110 e 750 vezes para TPyP e T4NPhP, respectivamente.

Tabela 11: Constantes de velocidade das reações de propanólise dos triésteres triarílicos, catalisadas por MgO.

| Substrato | $k_{1obs} (s^{-1})$ | $k_{2obs} (s^{-1})$ | $k_{3obs} (s^{-1})$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| T4NPhP | $7,14 \times 10^{-2}$ | $9,35 \times 10^{-4}$ | $1,55 \times 10^{-4}$ |
| TPyP | $1,09 \times 10^{-2}$ | $3,40 \times 10^{-4}$ | - |

Assim, os resultados mostram que MgO catalisa a propanólise de uma série de triésteres de fosfato dialquil arílicos e triarílicos, e neste último caso, mais de um equivalente dos produtos fenólicos são formados. Esse aspecto é muito interessante, já que os produtos formados ao final, especialmente os triésteres triarílicos, são de interesse por pertencerem a uma família de compostos que possuem emprego como anti-chamas. Na seção 4.4, serão apresentados dados de caracterização de produtos que confirmam os esquemas reacionais considerados até aqui.

4.3 REUSO DO CATALISADOR MgO NA REAÇÃO DE PROPANÓLISE DO DMPNPhP

Considerando uma importante vantagem da catálise heterogênea[17, 23] que diz respeito ao reuso do catalisador foram realizados estudos nesse aspecto (reação de propanólise do DMPNPhP catalisada por MgO). A Figura 14 apresenta os dados cinéticos para 3 usos de MgO, e as constantes de velocidade observadas são apresentadas na Tabela 12.

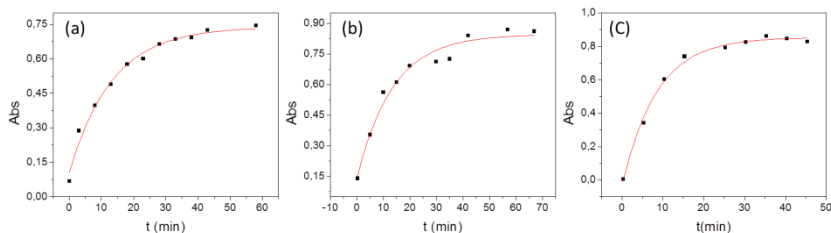


Figura 14: Reações de reuso do MgO na reação de propanólise do DMPNPhP: (a) primeiro uso do MgO, (b) segundo uso do MgO, e (c) terceiro uso do MgO.

Como o MgO adsorve o produto 4-nitrofenolato que visualmente torna o MgO de coloração amarela faz-se necessário reativar o catalisador, ou seja, remover o produto após cada uso para tornar os sítios ativos disponíveis para os estudos de reuso, como a seguir:

1. Lavou-se o catalisador cinco vezes com água destilada. Centrifugou-se a cada lavagem;
2. Em seguida o catalisador foi lavado cinco vezes com uma solução salina (NaCl a 4,0 mol/L) para remoção do produto adsorvido via princípio de troca iônica sendo centrifugado a cada lavagem;
3. Completou-se o processo de lavagem com água destilada;
4. O catalisador foi separado por filtração à vácuo e seco a 120 °C por 5h;
5. Em seguida, passou pelo mesmo procedimento de pré-ativação como mencionado no item 3.3.1 e devidamente armazenado.

Após as etapas 1-5 apresentadas acima visualizou-se a cor branca típica do MgO, entretanto, para confirmar que o procedimento acima foi realmente suficiente para limpar a superfície do catalisador realizou-se uma análise de TGA. A Figura 15 mostra que o MgO apresentou uma perda de massa de aproximadamente 5% em

temperaturas próximas a 300 °C. De fato, durante a etapa de ativação do catalisador que antecede a reação submete-se o catalisador a 450 °C/40 min que garante a perda de massa referente ao valor de 5% verificado na análise do TGA.

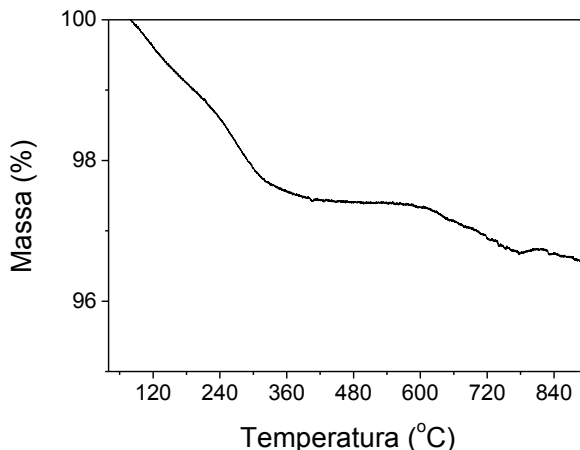


Figura 15: Análise Termogravimétrica (TGA) do MgO comercial submetido a lavagem e tratamento térmico.

Comparando-se as constantes de velocidade (k_{obs}) da Tabela 12 inferi-se em resultados excelentes para o uso 2 e 3, pois o catalisador não apresentou perda de atividade após os processos de lavagem e tratamento térmico.

Tabela 12: Constantes de velocidade pra as reações de reuso do MgO na reação de propanólise do DMPNPhP.

| Reuso do catalisador | k_{obs} (s ⁻¹) |
|----------------------|------------------------------|
| Uso 1 | $1,60 \times 10^{-3}$ |
| Uso 2 | $1,22 \times 10^{-3}$ |
| Uso 3 | $1,95 \times 10^{-3}$ |

Outro fator importante diz respeito à composição química do catalisador após etapas de reativação. De fato umas das etapas envolve a lavagem do MgO com uma solução salina (NaCl a 4,0 mol/L) que pode deixar resíduos. A presença de metais alcalinos (Na⁺, Li⁺, K⁺) no MgO pode influenciar a atividade catalítica quando comparado ao MgO puro. Nesse contexto, diversos autores tem feito tentativas com o intuito de

promover a basicidade de óxidos alcalinos terrosos por meio de dopagem com metais alcalinos[66]. O raio iônico do íon sódio é maior do que o íon magnésio o que dificulta sua incorporação na estrutura do MgO[67], porém o íon sódio pode bloquear os poros do catalisador e, então, diminuir a área superficial. Alias, é sabido que a presença de metais alcalinos reduzem a área superficial de suportes[68-70].

Nesse contexto realizou-se análises de Fluorescência de Raios-X (XRFS) após processo de reativação do catalisador, mais especificamente, o MgO submetido ao uso 2. A composição química deste MgO determinada por XRFS através de uma análise semi-quantitativa apresenta 0,5% de Na₂O que pode ser referente a resíduos em nível traço de NaCl provenientes da etapa de reativação do catalisador. O Na₂O não está presente na composição química inicial do MgO como pode-se verificar na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados de XRFS para a caracterização do MgO submetido a reativação (uso 3).

| Composição Expressa como n=2 | 1 A (%) | 1 B (%) | Fração de massa; base seca Média ± Incerteza (%) |
|-------------------------------------|----------------|----------------|---|
| MgO | 78,3 | 78,3 | 78,3 |
| Na ₂ O | 0,6 | 0,4 | 0,5± 0,1 |
| SiO ₂ | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Al ₂ O ₃ | ----- | 0,1 | 0,1 |
| CaO | 0,1 | 0,2 | 0,15 |
| Cl | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| K ₂ O | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| SO ₃ | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Parte Mineral | ----- | ----- | 79,9 |
| LOI (n= 3) 750° C | ----- | ----- | 20,2 ± 0,1 |
| Total: | | | 100,1± 0,2 |

n = número individuais de determinações.

LOI = Perda ao Fogo = principalmente H₂O + CO₂

A Tabela 14 apresenta as propriedades texturais para o MgO antes de ser submetido ao primeiro uso e após o segundo reuso.

Tabela 14: Propriedades texturais calculadas das isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

| Catalisador | S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a | VP_{BJH} (cm ³ g ⁻¹) ^b | RP (Å) ^c |
|-----------------------|---|---|------------------------|
| MgO (antes da reação) | 176,0 | 0,397 | 45,2 |
| Uso 3 | 114,3 | 0,373 | 65,39 |

^a S_{BET} : área superficial específica, ^b VP_{BJH} : volume de poro, ^cRP: raio médio de poro.

Conforme pode-se verificar na Tabela 14 ocorreu uma diminuição na área superficial de 176,0 m² g⁻¹ para 114,3 m² g⁻¹ mas que não refletiu em uma mudança significativa da velocidade da reação (Tabela 12) o que mostra que as propriedades texturais são ainda suficientes para a condução da reação. A diminuição da área superficial observada pode estar relacionado às várias etapas de tratamento térmico utilizadas entre os usos 1-3 que incluem secagem em estufa (110°C/5h) e ativação em mufla (450°C/40 min). O processo de ativação resulta na perda de água e dióxido de carbono, geração da fase ativa, modificação nas propriedades texturais através da sinterização, entre outros[71].

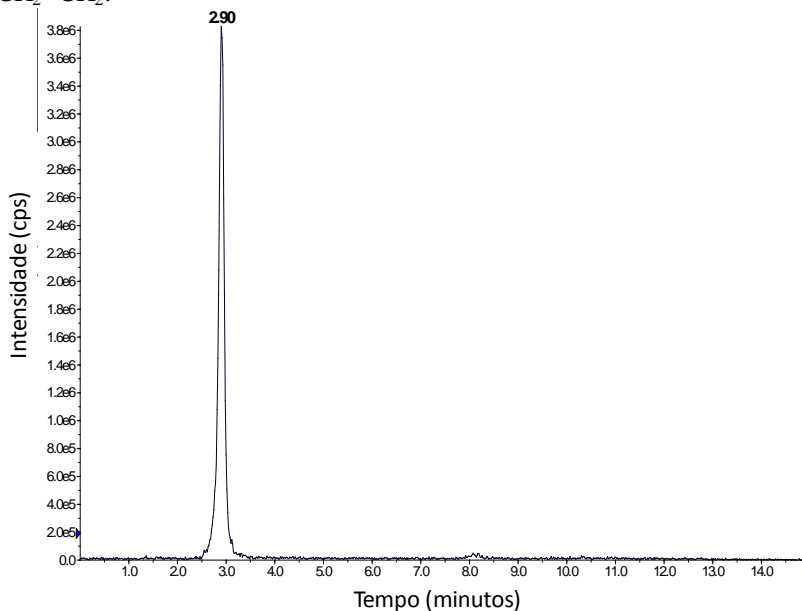
É relevante mencionar que após as etapas de centrifugação e filtração verificou-se uma perda significativa de massa do catalisador. Isso pode ser objeto de investigação futura.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

As reações de propanólise dos triésteres de fosfato catalisadas por MgO foram acompanhadas por espectrofotometria de UV/Vis e, conforme apresentado anteriormente, os resultados mostram a eliminação do grupo de saída. Tais resultados sugerem, para todas as reações, o ataque nucleofílico do solvente no átomo de fósforo dos substratos, e nesta seção serão apresentados resultados detalhados de caracterização de produtos que confirmam esta hipótese.

Então, para fins de caracterização de produtos, foram realizados experimentos de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Assim, alíquotas do meio reacional foram retiradas após o término das reações, e os produtos foram separados em coluna cromatográfica e seguidamente identificados por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS). Os picos identificados foram caracterizados sendo submetidos à dissociação induzida por colisão (CID). A Figura 16a apresenta o cromatograma de

uma amostra dos produtos da reação da propanólise do triéster DEDNPhP, que mostra a eluição de uma espécie em 2,90 minutos, a qual foi identificada como o triéster dietil propil fosfato. A identificação e caracterização foram realizadas através do espectro de ESI(+)-MS/MS, mostrado na Figura 16b. Observa-se que o íon de m/z 197, identificado como um cátion do dietil propil fosfato, dissocia-se nos íons: (i) m/z 155, pela perda de um grupo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, (ii) m/z 127, pela eliminação de um grupo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ e um grupo $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, e (iii) m/z 99, resultado da eliminação de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ e dois grupos $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.



(a)

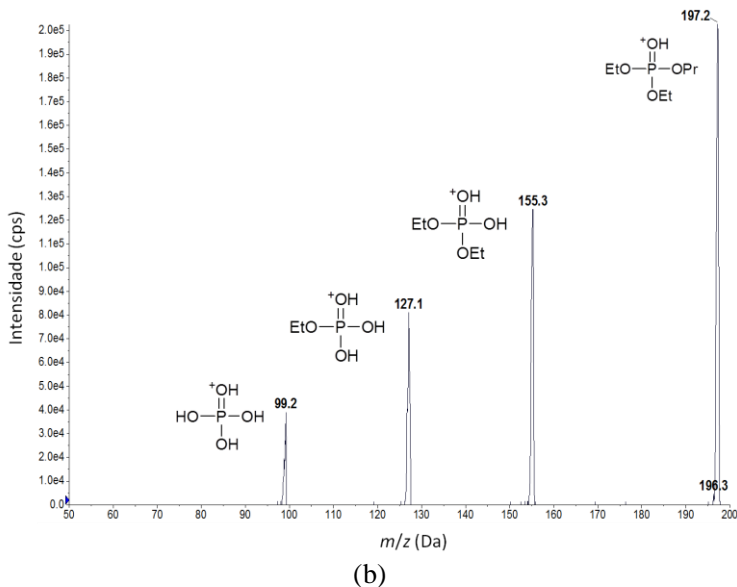


Figura 16: (a) Cromatograma de amostra dos produtos da propanólise de DEDNPhP catalisada por MgO, obtido por cromatografia líquida. (b) ESI(+)-MS/MS do pico de 2,90 minutos, mostrado a fragmentação da espécie identificada como cátion do triéster dietil propil fosfato.

Os dados de LC-MS/MS dos produtos de propanólise dos demais triésteres diaquil arílicos mostram tempos de eluição semelhantes, o que é esperado, considerando a mesma natureza dos produtos formados (dimetil propil fosfato e dietil propil fosfato, por exemplo). Tais dados são apresentados no Apêndice C.

Com relação aos triésteres trialquil arílicos, foram analisadas amostras dos produtos reacionais em intervalos de tempo nos quais é possível observar os produtos das reações consecutivas. Os cromatogramas mostram a eluição de espécies que são coerentes com os produtos de substituição de cada equivalente do grupo de saída, porém as espécies detectadas mostraram-se estáveis frente à dissociação induzida por colisão, de modo que não foram obtidos espectros de massas para caracterização dos picos (os cromatogramas são apresentados no Apêndice C). No entanto, com base nos tempos de eluição dos produtos, e na observação espectrofotométrica dos grupos de saída correspondentes, as reações consecutivas propostas no Esquema 5 mostram-se de fato coerentes. Assim, os resultados indicam que o MgO

catalisa as reações de propanólise de triésteres de fosfato, substituindo grupos fenólicos por grupos alquílicos. No caso dos triésteres triarilados, os resultados mostram que é possível substituir dois ou três equivalentes dos substituintes arílicos, nos casos do *tris*-2-piridil fosfato e do *tris*-4-nitrofenil fosfato, respectivamente. Assim, na maior parte das reações deste trabalho, obteve-se como produto final um triéster trialquílico que pertence a uma classe de anti-chamas, mostrando a potencial aplicação de MgO como catalisador heterogêneo para obtenção de produtos de valor agregado a partir da degradação de organofosforados de elevada toxicidade.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação, estudou-se a reação de propanólise de triésteres de fosfato catalisadas por MgO e Al₂O₃. Os resultados mostram que:

- I. As propriedades texturais (área superficial específica, volume de poro e tamanho de poro) do MgO são superiores a Al₂O₃. O MgO e Al₂O₃ apresentam mesoporos (raio de poros entre 10 Å e 250 Å) o que permite a difusão das moléculas do reagente na estrutura interna do poro;
- II. a composição química do MgO comercial determinada por XRFS através de uma análise semi-quantitativa apresenta o MgO como componente majoritário (78%);
- III. para melhor entendimento da natureza dos sítios catalíticos básicos envolvidos, fez-se a análise de dessorção termoprogramada de CO₂. A alumina apresentou somente sítios básicos de força fraca, enquanto, o MgO apresentou de força fraca, média e forte;
- IV. ambos catalisadores, MgO e Al₂O₃, são ativos. Entretanto, o MgO apresenta uma maior atividade catalítica e este fato pode estar provavelmente relacionado à basicidade encontrada para este catalisador, pois as propriedades texturais de ambos, MgO e Al₂O₃, são suficientes para à condução da reação;
- V. na temperatura mais elevada (80 °C) as reações de propanólise do DMPNPhP catalisadas por MgO e Al₂O₃ foram mais eficientes quando comparadas a menor temperatura (30 °C);
- VI. duas velocidades de agitação (100 e 640 rpm) foram empregadas na reação de propanólise do DMPNPhP as quais não proporcionaram uma influência significativa na velocidade da reação. Em termos de limitação de transporte de massa não é possível afirmar com convicção que a reação realizada não sofre esse tipo de influência, pois a faixa disponível de velocidade de agitação foi limitada;
- VII. a razão mol de substrato/massa de catalisador de $1,53 \times 10^{-4}$ (intermediária) proporciona um incremento de 10^6 vezes na

constante de velocidade quando comparada a constante de propanólise espontânea do DMPNPhP. Mesmo quando a razão substrato/massa de catalisador é a mais alta ($1,53 \times 10^{-3}$) os resultados ainda podem ser considerados satisfatórios;

- VIII. MgO apresentou atividade catalítica superior na propanólise do DMPNPhP, em comparação com Al_2O_3 , consistente com as propriedades texturais superiores e a maior basicidade do primeiro. Assim, a atividade catalítica de MgO foi estendida a uma série de triésteres de fosfato dialquil arílicos e triarílicos. MgO apresentou elevada atividade catalítica frente a todos os substratos e, no caso dos triésteres triarílicos, observou-se a substituição de dois ou três grupos fenólicos pelo nucleófilo;
- IX. MgO não apresentou perda de atividade significativa durante estudos de reuso.

REFERÊNCIAS

1. MANDER, L.LIU, H. W. **Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology: 10 Volume Set**. Elsevier Science, 2010.
2. DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G.NOME, F. The Chemistry of Phosphate Esters. **Química Nova**, v. 26, p. p. 745-753, 2003.
3. MACHADO, V. G.NOME, F. Energy-rich phosphate compounds. **Química Nova**, v. 235, p. p. 1173. 1987 1999.
4. BENTLEY, R. The Mechanism of Hydrolysis of Acetyl Dihydrogen Phosphate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, p. 2765-2767, 1949.
5. MILLER, D. L.WESTHEIM.FH Hydrolysis of Gamma-Phenylpropyl di- and Triphosphates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, p. 1507-&, 1966.
6. NALLAPANENI, A.; LIU, J.; KARANTH, S.POPE, C. Modulation of paraoxon toxicity by the cannabinoid receptor agonist WIN 55,212-2. **Toxicology**, v. 227, p. 173-183, 2006.
7. MOSS, R. A.; KANAMATHAREDDY, S.VIJA YARA GHA VAN, S. Kinetics of cleavage of paraoxon and parathion by cetyltrimethylammonium iodobenzoate. **Langmuir**, v. 17, p. 6108-6112, 2001.
8. YU CHU YANG ; JAMES A. BAKER WARD, J. R. Decontamination of chemical warfare agents. **Chemical Reviews**, v. 92, p. p. 1729–1743, 1992.
9. KIM, K.; TSAY, O. G.; ATWOOD, D. A.CHURCHILL, D. G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 5345-5403, 2011.
10. KRIEGER, R. I.HAYES, W. J. **Hayes' handbook of pesticide toxicology**. Elsevier, 2010.
11. KARDOS, S. A.SULTATOS, L. G. Interactions of the organophosphates paraoxon and methyl paraoxon with mouse brain acetylcholinesterase. **Toxicological Sciences**, v. 58, p. 118-126, 2000.
12. WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; SOUZA, B. S.; FIEDLER, H. D.NOME, F. Recent Advances on the Decomposition of Neurotoxic Phosphorous Triesters. **Rev. Virtual Quim.**, v. 6 (3), p. p. 632-652, 2014.
13. KHAN, S. A.KIRBY, A. J. Reactivity of Phosphate esters - Multiple Structure Reactivity Correlations for Reactions of

- Triesters with Nucleophiles. **Journal of the Chemical Society B-Physical Organic**, v. p. 1172-&, 1970.
14. ORTH, E. S.; WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J. NOME, F. Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules. **Journal of Organic Chemistry**, v. 76, p. 8003-8008, 2011.
 15. GIUSTI, L. A.; MEDEIROS, M.; FERREIRA, N. L.; MORA, J. R. FIEDLER, H. D. Polymers containing imidazole groups as nanoreactors for hydrolysis of esters. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, p. 297-302, 2014.
 16. MELLO, R. S.; ORTH, E. S.; LOH, W.; FIEDLER, H. D. NOME, F. Polymers Containing Hydroxamate Groups: Nanoreactors for Hydrolysis of Phosphoryl Esters. **Langmuir**, v. 27, p. 15112-15119, 2011.
 17. SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. ed. Synergia, 2011.
 18. SWIEGERS, G. **Mechanical Catalysis: Methods of Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis**. Wiley, 2008.
 19. EDER JOÃO LENARDÃO, R. A. F., MIGUEL J. DABDOUB, ANTÔNIO C. FERREIRA BATISTA, CLAUDIO DA CRUZ SILVEIRA "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. v. 26, p. p. 123-9, 2003.
 20. SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J. GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
 21. CHORKENDORFF, I. NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Wiley, 2006.
 22. AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**. Marcel Dekker, ind., 1995.
 23. CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Moderna, 1981.
 24. HATTORI, H. CATALYSIS BY BASIC METAL-OXIDES. **Materials Chemistry and Physics**, v. 18, p. 533-552, 1988.
 25. HATTORI, H., *BASIC CATALYSTS AND FINE CHEMICALS*, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals Iii*, M. Guisnet, et al., Editors. 1993, Elsevier Science Publ B V: Amsterdam. p. 35-49.
 26. PAZE, C.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; SALVALAGGIO, M.; ZECCHINA, A. BELLUSSI, G. Acidic properties of H-beta zeolite as probed by bases with proton affinity in the 118-204 kcal mol(-1) range: A FTIR investigation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 4740-4751, 1997.

27. AUGUSTINE, R. L., *Chem. Ind. (Dekker) (Catal. Org. React.)*. 1995. p. p. 531.
28. GULKOVA, D.; SOLCOVA, O.ZDRAZIL, M. Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76, p. 137-149, 2004.
29. GATES, B. C. **Catalytic chemistry**. Wiley, 1992.
30. BENA VRAHAM, D.; CONSIDINE, D.; MEAKIN, P.; REDNER, S.TAKAYASU, H. Saturation Transition in a Monomer Monomer Model of Heterogeneous Catalysis. **Journal of Physics a-Mathematical and General**, v. 23, p. 4297-4312, 1990.
31. ROTHENBERG, G. B. **Specialty Steels: Recent Developments**. Noyes Data Corporation, 1977.
32. ROTHENBERG, G. **Catalysis: Concepts and Green Applications**. Wiley, 2008.
33. W. R. ALCORN , T. J. S. **Catalysis of Organic Reactions**. 1984.
34. AUROUX, A.GERVASINI, A. Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal-Oxide Surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6371-6379, 1990.
35. MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Y.SHANKS, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 329-336, 2003.
36. ARAMENDIA, M. A.; BORAU, V.; JIMENEZ, C.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.URBANO, F. J. Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction. **Applied Catalysis a-General**, v. 244, p. 207-215, 2003.
37. VERZIU, M.; COJOCARU, B.; HU, J. C.; RICHARDS, R.; CIUCULESCU, C.; FILIP, P.PARVULESCU, V. I. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 373-381, 2008.
38. TSUJI, H.; YAGI, F.; HATTORI, H.KITA, H. Self-condensation of n-butyraldehyde over solid base catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 759-770, 1994.
39. LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; A SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR, J. R.; MOURA, E. M.MOURA, C. V. R. Biodiesel from babassu (orbignya sp.) synthesized via ethanolic route. **Química Nova**, v. 30, p. p. 600-603, 2007.
40. FIEDLER, H. D.; DRINKEL, E. E.; ORZECHOVICZ, B.; LEOPOLDINO, E. C.; SOUZA, F. D.; ALMERINDO, G. I.;

- PERDONA, C.NOME, F. Simultaneous Nondestructive Analysis of Palladium, Rhodium, Platinum, and Gold Nanoparticles Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 10142-10148, 2013.
41. ZIMMERMANN, L. M.; ALMERINDO, G. I.; MORA, J. R.; BECHTOLD, I. H.; FIEDLER, H. D.NOME, F. Degradation of Methyl Paraoxon in the Presence of Mg²⁺-Al³⁺ Mixed Oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 26097-26105, 2013.
42. SHENG, D. P.KADY, I. O. Catalysis by supported Lewis acids: An efficient method for transesterification of phosphotriesters. **Applied Catalysis a-General**, v. 365, p. 149-152, 2009.
43. RAJAGOPALAN, S.; KOPER, O.; DECKER, S.KLABUNDE, K. J. Nanocrystalline metal oxides as destructive adsorbents for organophosphorus compounds at ambient temperatures. **Chemistry-a European Journal**, v. 8, p. 2602-2607, 2002.
44. NAZARI, B.JAAFARI, M. A new method for the synthesis of mgo nanoparticles for the destructive adsorption of organophosphorus compounds. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, p. 909-917, 2010.
45. WAGNER, G. W.; KOPER, O. B.; LUCAS, E.; DECKER, S.KLABUNDE, K. J. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize CaO: Autocatalytic dehydrohalogenation of HD. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5118-5123, 2000.
46. DECKER, S. P.; KLABUNDE, J. S.; KHALEEL, A.KLABUNDE, K. J. Catalyzed destructive adsorption of environmental toxins with nanocrystalline metal oxides. Fluoro-, chloro-, bromocarbons, sulfur, and organophosphorus compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 762-768, 2002.
47. WAGNER, G. W.; PROCELL, L. R.; O'CONNOR, R. J.; MUNAVALLI, S.; CARNES, C. L.; KAPOOR, P. N.KLABUNDE, K. J. Reactions of VX, GB, GD, and HD with nanosize Al₂O₃. Formation of aluminophosphonates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 1636-1644, 2001.
48. WAGNER, G. W.; PROCELL, L. R.; KOPER, O. B.KLABUNDE, K. J. Decontamination of chemical warfare agents with nanosize metal oxides. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 221, p. U571-U571, 2001.
49. ZIMMERMANN, L. M.; SILVA, A. F.; MEDEIROS, M.; BRUCH, J.; SOUZA, A. J.; NOME, R. A.; FIEDLER, H. D.NOME, F. Quantitative Treatment of Magnesium Ion Adsorption at the gamma-Al₂O₃-Water Interface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 15078-15083, 2010.

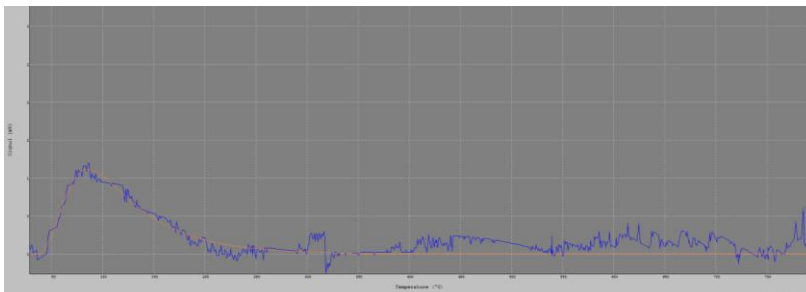
50. VAN DER VEEN, I. DE BOER, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, v. 88, p. 1119-1153, 2012.
51. KIRBY, A. J.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; ORTH, E. S.; BRANDAO, T. A. S.; WANDERLIND, E. H.; AMER, A.; WILLIAMS, N. H. NOME, F. Activating Water: Important Effects of Non-leaving Groups on the Hydrolysis of Phosphate Triesters. **Chemistry-a European Journal**, v. 17, p. 14996-15004, 2011.
52. MEDEIROS, M. **Efeito de Grupos Espectadores na Hidrólise de Diésteres Fosfóricos. Estudos da Hidrólise do Bis-2-Piridil Fosfato e das Reações do Fármaco Deferoxamina com Mono- e Triéster de Fosfato** (Tese). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
53. MOSS, R. A. IHARA, Y. Cleavage of phosphate-esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, p. 588-592, 1983.
54. OLIVEIRA, P. S. M. D. **Estudo mecanístico da reação entre hidroxilamina e um triéster de fosfato: Caracterização de produtos e intermediários** (Tese). Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
55. ZIMMERMANN, L. M. **Síntese e Caracterização de Misturas de Óxidos Al₂O₃-MgO para Aplicação em Catálise na Degradação de Ésteres de Fosfato** (Tese). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina 2013.
56. SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.
57. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G. HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I – Computations from Nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.
58. BOWKER, M. **The Basis and Applications of Heterogenous Catalysis**. 1998.
59. LI, E. RUDOLPH, V. Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 145-149, 2008.
60. KIRBY, A. J.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; BRANDAO, T. A. S. NOME, F. Activating Water: Efficient Intramolecular General Base Catalysis of the Hydrolysis of a

- Phosphate Triester. **Chemistry-a European Journal**, v. 15, p. 8475-8479, 2009.
61. KIRBY, A. J. VARVOGLIAG Reactivity of phosphate esters . Monoesterhydrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, p. 415-&, 1967.
62. G. M. PANCHENKOVLEBEDEV, V. P. **Chemical Kinetics and Catalysis**. 1976.
63. COX, B. G. **Modern Liquid Phase Kinetics**. 1994.
64. DONALD A. MCQUARRIESIMON, J. D. **Physical Chemistry - A Molecular Approach**. 1997.
65. MICHAEL J. PILLINGSEA KINS, P. W. **Reaction Kinetics**. 1995.
66. D'CRUZ, A.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C. DALAI, A. K. Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogenous Base Catalyst. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 937-943, 2007.
67. BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J. M.; VANHOVE, C. BANCQUART, S. Catalysis and fine chemistry. **Catalysis Today**, v. 75, p. 177-181, 2002.
68. SZCZEPAN. SMALINOWS.S Studies on solid catalysts with a basic character .2. Nature of acidic and basic centers on surface of sodium-silica catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 15, p. 68-&, 1969.
69. MROSS, W. D. Alkali doping in heterogeneous catalysis. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 25, p. 591-637, 1983.
70. PERRICHON, V. DURUPTY, M. C. Thermal-Stability Of Alkali-Metals Deposited On Oxide Supports And Their Influence On The Surface-Area Of The Support. **Applied Catalysis**, v. 42, p. 217-227, 1988.
71. CAMPANATI, M.; FORNASARI, G. VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 299-314, 2003.

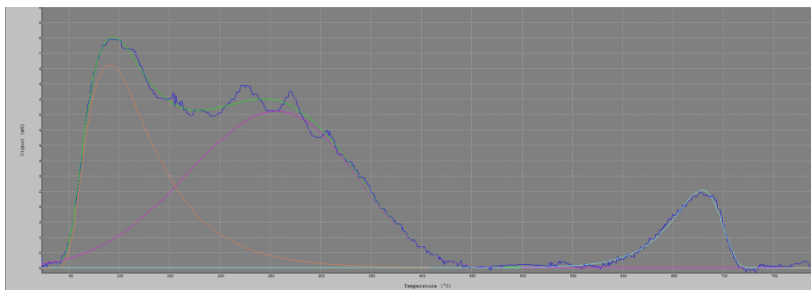
Apêndice A

Gráficos obtidos da análise de TPD CO₂.

Gráficos de TPD CO₂



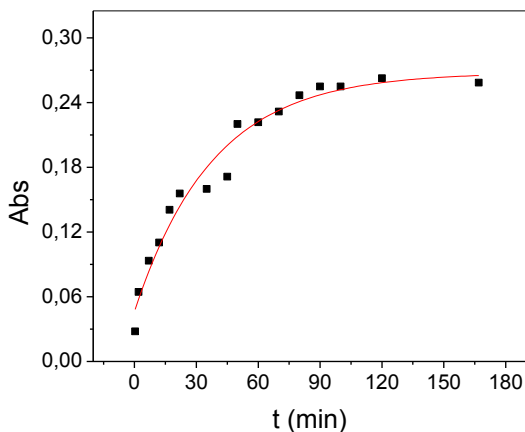
Apêndice A 1: Curva de TPD CO₂ da Al₂O₃. A deconvolução foi feita pelo ajuste de dados (linha azul) com aplicação do QCfit do software ChemWin.



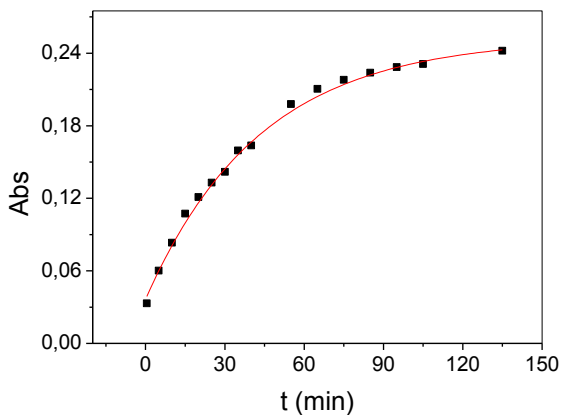
Apêndice A 2: Curva de TPD CO₂ do MgO. A deconvolução foi feita pelo ajuste de dados (linha azul) com aplicação do QCfit do software ChemWin.

Apêndice B

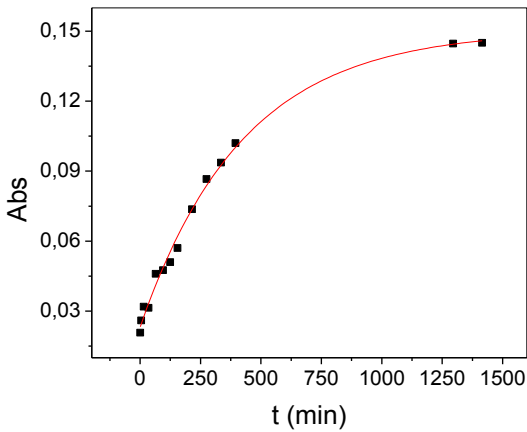
Gráficos das cinéticas realizadas.



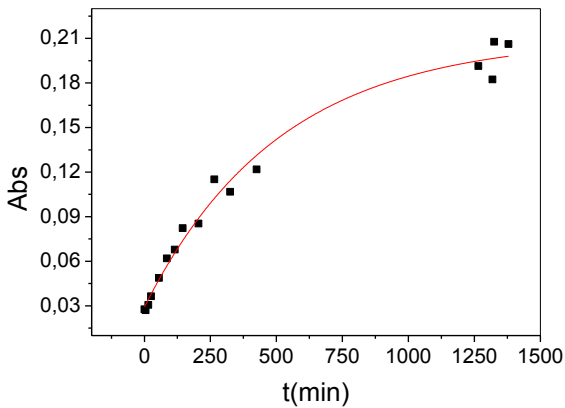
B1: Gráfico da cinética referente a avaliação da velocidade de agitação com MgO na concentração de DMPNPhP de $6,9 \times 10^{-5}$ e velocidade de 640 rpm ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).



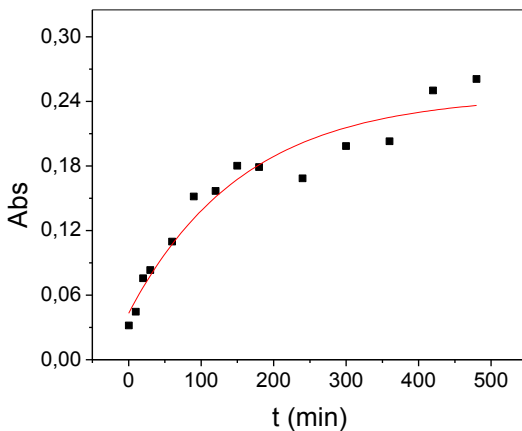
B2: Gráfico da cinética referente a avaliação da velocidade de agitação com MgO na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-5}$ e velocidade de 100 rpm ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).



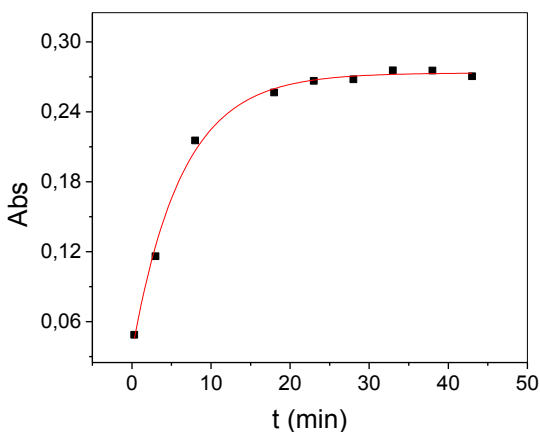
B3: Gráfico da cinética referente à avaliação da velocidade de agitação com Al_2O_3 na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-5}$ e velocidade de 100 rpm ($T = 30^\circ\text{C}$).



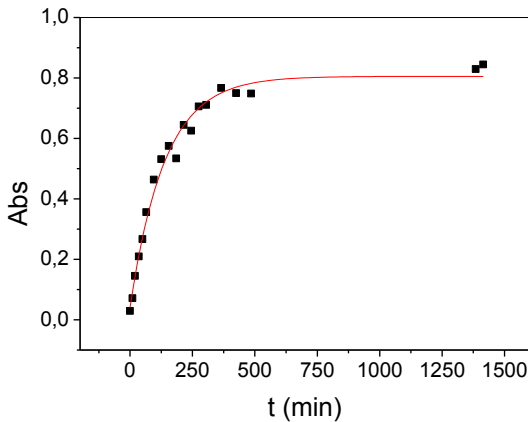
B4: Gráfico da cinética referente à avaliação da velocidade de agitação com Al_2O_3 na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-5}$ e velocidade de 640 rpm ($T = 30^\circ\text{C}$).



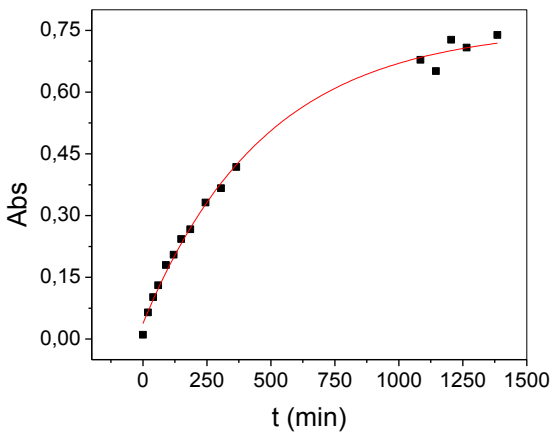
B5: Gráfico da cinética referente à avaliação da temperatura reacional (80 °C) com Al_2O_3 na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de agitação de 640 rpm.



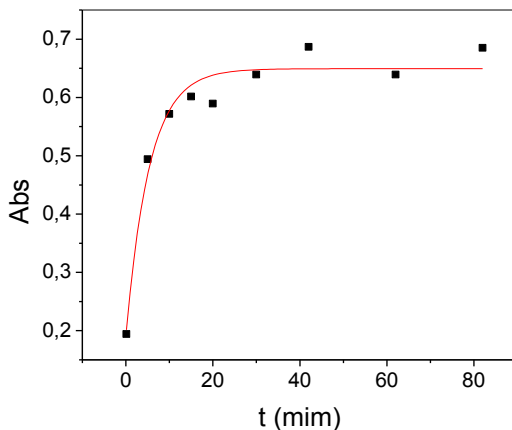
B6: Gráfico da cinética referente à avaliação da temperatura reacional (80 °C) com MgO na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de agitação de 640 rpm.



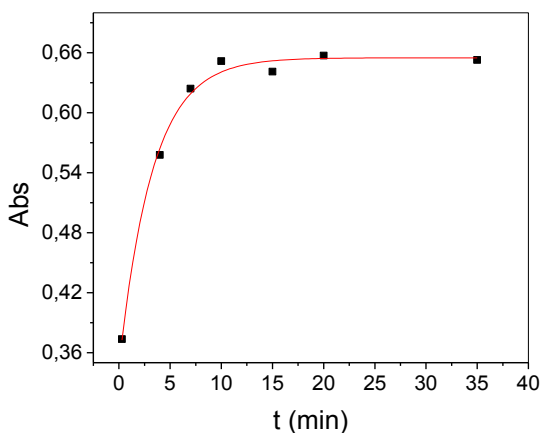
B7: Gráfico da cinética referente à avaliação da temperatura reacional (80 °C) com Al_2O_3 na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de agitação de 640 rpm.



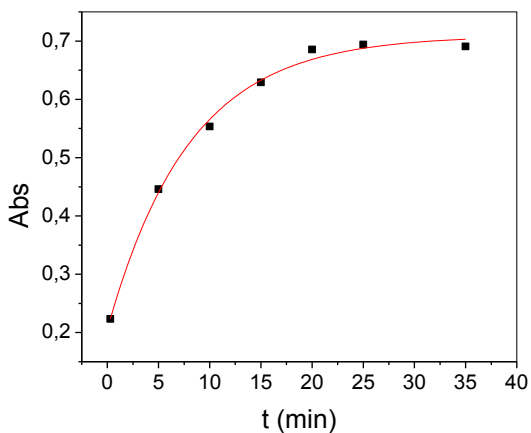
B8: Gráfico da cinética referente à avaliação da temperatura reacional (80 °C) com Al_2O_3 na concentração de DMPNPhP igual a $6,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de agitação de 640 rpm.



B9: Gráfico da cinética referente à reação propanólise do DEDNPhP na concentração de $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ catalisada por MgO ($T = 80^\circ \text{C}$) na velocidade de agitação de 640 rpm.



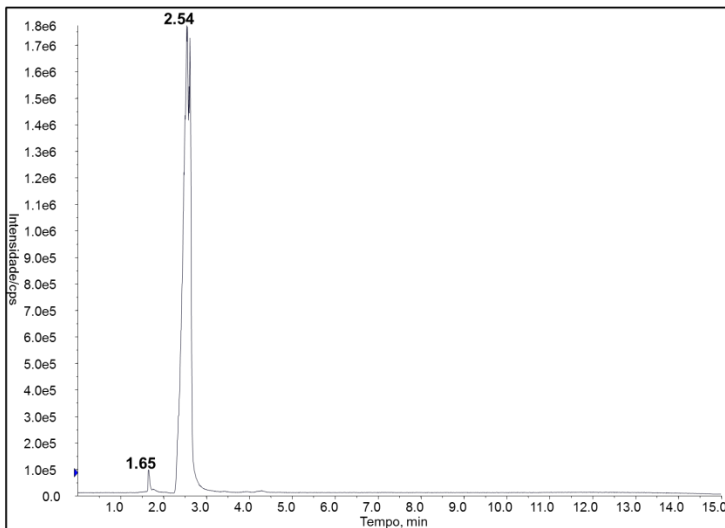
B10: Gráfico da cinética referente à reação propanólise do DMDNPhP na concentração de $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ catalisada por MgO ($T = 80^\circ \text{C}$) na velocidade de agitação de 640 rpm.



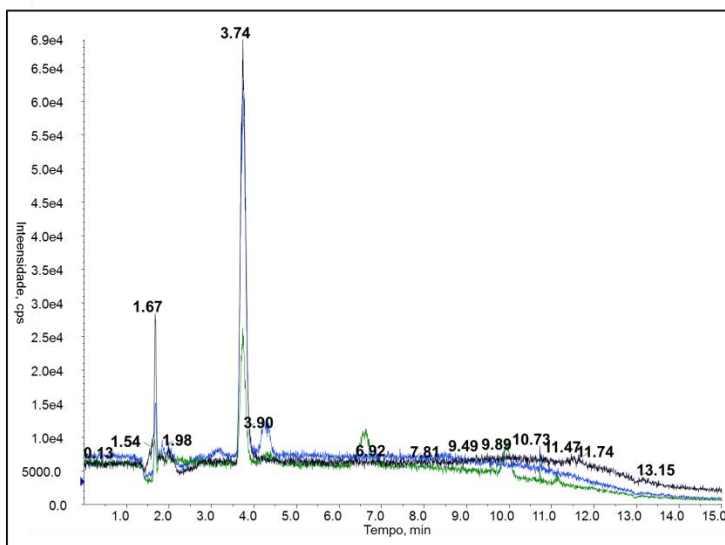
B11: Gráfico da cinética referente à reação propanólise do clorpirifós oxon na concentração de $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ catalisada por MgO ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) na velocidade de agitação de 640 rpm.

APÊNDICE C

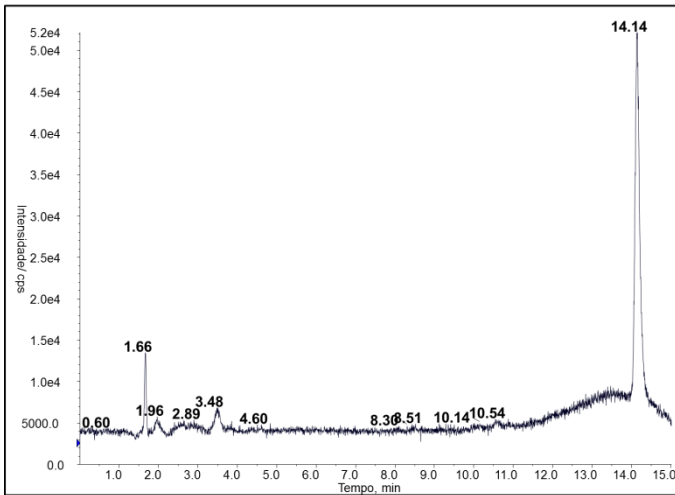
Cromatogramas e espectros de massa referentes a caracterização dos produtos reacionais.



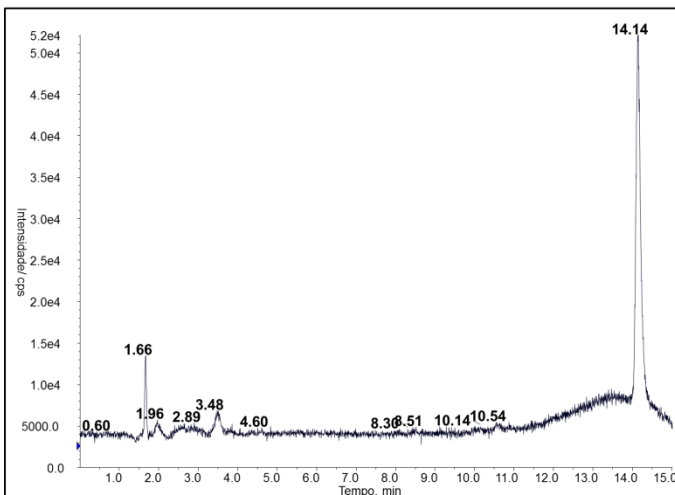
C1: Cromatograma de amostra dos produtos da propanólise do paraoxon metílico catalisada por MgO, obtido por cromatografia líquida.



C2: Cromatograma de amostra dos produtos da propanólise do clorpirifós oxon catalisada por MgO, obtido por cromatografia líquida.



C3: Cromatogramas de amostras dos produtos da propanólise de T(4-NO₂P)P catalisada por MgO, obtidos por cromatografia líquida, em diferentes intervalos de tempo:



C4: Cromatogramas de amostras dos produtos da propanólise de T(2-Py)P catalisada por MgO, obtidos por cromatografia líquida, em diferentes intervalos de tempo.

