

LORENA CRISTINA DE ANDRADE LELES

**OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
CATALISADA PELO HETEROPOLIÁCIDO $H_3PMo_{12}O_{40}$ E SEUS SAIS
METÁLICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de
Viçosa - Campus Viçosa

T

L539o
2014 Leles, Lorena Cristina de Andrade, 1986-
Oxidação de monoterpenos por peróxido de hidrogênio catalisada
pelo heteropoliácido H₃PMo₁₂O₄₀ e seus sais metálicos / Lorena
Cristina de Andrade Leles. - Viçosa, MG, 2014.
xv, 97f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Catalisadores. 2. Catálise. 3. Oxidação. 4. Heteropoliácido.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.

Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.39

LORENA CRISTINA DE ANDRADE LELES

**OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
CATALISADA PELO HETEROPOLIÁCIDO $H_3PMo_{12}O_{40}$ E SEUS SAIS
METÁLICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de julho de 2014

Márcio Arêdes Martins

André Gustavo Sato

Lígia Maria Mendonça Vieira

Márcio José da Silva
(Orientador)

Dedico este trabalho a todos os que sempre acreditaram em mim, especialmente à minha família e amigos.

A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio.

Martin Luther King Jr.

AGRADECIMENTOS

A Deus! Pela força e saúde para chegar até aqui.

A minha família! Minha mãe Dulce, minha irmã Larisse, meu pai Zequinha (em memória), pelo amor e apoio incondicional. Sem vocês eu não teria conseguido!

Ao meu namorado Jaderson sempre paciente e cuidadoso, vivenciei ao meu lado cada momento desta caminhada assumindo as minhas dificuldades como se fossem suas e, sobretudo me ajudando a superá-las.

Ao Prof. Márcio José da Silva pela atenção e paciência com o meu trabalho e principalmente pela oportunidade e pelos ensinamentos! Todo o meu respeito e minha admiração.

Aos amigos (BFFs) e colegas do Laboratório de Catálise, pelo companheirismo em todos os momentos: Abiney, Lígia, Lilian, Armanda, Karine, Dani, Ulisses, Arthur, Matheusinho, e Milene, foi muito bom ter conhecido e convivido com todos vocês, agradeço pelos bons momentos e por saber que posso contar sempre que precisar com qualquer um de vocês.

Em especial ao Abiney, que se mostrou um grande amigo, sempre conseguindo me deixar mais nervosa do que eu já sou. Obrigada por tudo, pelas discussões, pelas sugestões, pela força e incentivo e principalmente pelos momentos de descontração. Obrigada por estar sempre disposto a me ajudar!

A Lilian por estar sempre preocupada e disposta se mostrando uma verdadeira companheira de trabalho com sua imensa generosidade no laboratório, mas acima de tudo pela amizade.

Ao Beto, nosso agregado mais especial por me transmitir seus ensinamentos tanto no laboratório quanto como um grande amigo nos meus momentos de desespero.

A Cris pelas análises de RMN, ao Valdemir e ao Chicão por sempre quebrarem cada galho, vocês são demais!

Ao Chico do Departamento de Solos pelas análises de Raios-X.

Ao Wagner (Wawa) que apesar de ser meu amigo mais irritante sempre mostrou uma enorme boa vontade em todos os momentos em que precisei de sua ajuda.

A Adriana que foi um anjo que Deus colocou no meu caminho, sempre com uma palavra fortalecedora nos momentos difíceis!

A Cris pela amizade e palavras de incentivo em todos os momentos!

Ao Karl, secretário da Pós Graduação em Agroquímica, por sempre resolver os pepinos com muita paciência e com um sorriso no rosto.

Aos professores Márcio Arêdes, André Sato, Lígia Vieira, Adriana Ferreira e Carlos Roberto Bellato, que aceitaram participar da banca.

Aos demais Professores do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela contribuição em minha formação científica.

Aos amigos do DEQ.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES (REUNI) pela bolsa concedida.

Muito Obrigada!

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	6
1. REVISÃO DE LITERATURA	7
1.1. MONOTERPENOS	7
1.2. QUÍMICA VERDE.....	9
1.2.1. Heteropoliácidos como catalisadores verdes.....	10
1.3. HETEROPOLIÁCIDOS: ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
2.1.1. Objetivos específicos	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1. REAGENTES	17
3.2. PROCEDIMENTO GERAL UTILIZADO NA OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS	17
3.3. MONITORAMENTO DA REAÇÃO.....	17
3.3.1. Cromatografia em fase gasosa.....	18
3.4. QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS.....	18
3.4.1. Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação dos monoterpenos	19
3.4.2. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxidação dos monoterpenos.....	20
3.5. SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS	20
3.5.1. Cromatografia em coluna (CC) e camada delgada.....	20
3.6. IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	20
3.6.1. Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	20
3.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	21
3.6.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1. EFEITO DA NATUREZA DO SUBSTRATO.....	21
4.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA OXIDAÇÃO DO CANFENO	26
4.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CANFENO POR H_2O_2	30
4.4. EFEITO DA TEMPERATURA NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CANFENO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA PELO $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$	32

4.5	ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CANFENO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA PELO $H_3PMO_{12}O_{40}$	35
4.6.	ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DO CANFENO	37
4.7.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	39
5.	CONCLUSÕES	45
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
CAPÍTULO II		54
1.	INTRODUÇÃO	55
2.	REVISÃO DE LITERATURA	56
2.1.	SAIS DE HETEROPOLIÁCIDOS	56
3.	OBJETIVOS	59
3.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
4.1.	REAGENTES	60
4.2.	METODOLOGIA PARA PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	61
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	61
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho	61
4.3.2	Difração de Raios-X	61
4.3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Visível	61
4.3.4.	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	62
4.4.	PROCEDIMENTO GERAL UTILIZADO NA OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS HETEROPOLISSAIS	63
5.1.1.	Determinação da solubilidade dos heteropolissais sintetizados	63
5.1.2.	Medidas espectroscópicas na região do infravermelho	64
5.1.3.	Difração de Raios-X	67
5.1.4.	Espectroscopia de Absorção na Região no Visível	71
5.1.5.	Análise Termogravimétrica	73
5.2.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SAIS	78
6.	CONCLUSÃO	82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS		86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CG = Cromatografia a gás

CG-EM = Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

FID = Detector de ionização de chama

HPA= Heteropoliácido

HPMo=Ácido fosfomolibídico(heteropoliácido de molibdênio)

HSQC=Heteronuclear Single Quantum Coherence

POMs= Polioxometalatos

SAPOs= silicoaluminofosfatos

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

I.V. = Espectrometria na região do infravermelho.

RMN de ^1H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de ^{13}C = ressonância magnética nuclear de carbono 13

s = simpleto

d = duplete

m = multiplete

δ = deslocamento químico

mmol = milimol

Hz = Hertz

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Principais monoterpênos utilizados em reação de oxidação.

FIGURA 2. Balança comercial brasileira em termos de quantidade comercializada e valor unitário para os óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal.

FIGURA 3. (a) Estrutura primária do ânion de Keggin; círculos grandes: átomos periféricos e heteroátomo central, círculos pequenos: átomos de oxigênio (JUNIOR, 2008) **(b)** Estrutura típica de um ânion α -[XM₁₂O₄₀].

FIGURA 4. (a) Representação da Estrutura Secundária do HPMo. **(b)** Arranjo de ânions, prótons e moléculas de água em HPMo·6H₂O.

FIGURA 5. Representação da Estrutura Terciária do HPMo.

FIGURA 6. Os diferentes tipos de oxigênios na estrutura do ânion de Keggin.

FIGURA 7. A estrutura α -Keggin é apresentada como (a) uma montagem de 12 octaedros MO₆ e um tetraedro XO₄; (b) como uma combinação de grupos M₃O₁₃ e (c) através de ligações individuais, de modo a tornar a geometria octaédrica distorcida à volta de cada metal.

FIGURA 8. Número de publicações que envolvem o estudo de POMs em função do ano.

FIGURA 9. Curva de calibração do canfeno construída via análise de CG.

FIGURA 10. Produtos obtidos a partir do β pineno.

FIGURA 11. Principais produtos obtidos do limoneno.

FIGURA 12. Principais produtos obtidos do canfeno: (a) isoborneol, (b) acetato de isobornila.

FIGURA 13. Esquema das possíveis vias para obtenção dos isômeros do β -pineno.

FIGURA 14. Conversão em função do tempo para a oxidação do canfeno, em diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.

FIGURA 15. Curvas da reação de oxidação do canfeno, em diferentes concentrações do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$.

FIGURA 16. Conversão total em função do tempo para a oxidação do canfeno, em diferentes temperaturas.

FIGURA 17. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para as reações de oxidação do canfeno.

FIGURA 18. Esquema simplificado das possíveis vias de transformações para o canfeno.

FIGURA 19. Cromatograma obtido na oxidação do canfeno em CH_3CN após 6 horas de reação.

FIGURA 20. Estrutura do isoborneol.

FIGURA 21. Espectro de Infravermelho obtido para o isoborneol.

FIGURA 22. Espectro no Infravermelho obtido para o acetato de isobornila.

FIGURA 23. Estrutura do acetato de isobornila.

FIGURA 24. Modelo Estrutural Proposto para o $Cs_3PMo_{12}O_{40}$. (Figura adaptada da referência DOS SANTOS, 2008).

FIGURA 25. Espectro no I.V para os heteropolissais totalmente substituídos com metais alcalinos.

FIGURA 26. Espectro no I.V para os heteropolissais totalmente substituídos com metais alcalinos terrosos.

FIGURA 27. Espectro no I.V para os heteropolissais totalmente substituídos com metais de transição e Al^{3+} .

FIGURA 28. Difratoformas do heteropolissais preparados a partir de sais de metais alcalinos.

FIGURA 29. Difratoformas do heteropolissais preparados a partir de sais de metais alcalinos terrosos.

FIGURA 30. Difratoformas do heteropolissais preparados a partir de sais de alguns metais de transição e Al^{+3} .

FIGURA 31. Espectros eletrônicos dos heteropolissais sintetizados a partir de sais de metais alcalinos.

FIGURA 32. Espectros eletrônicos dos heteropolissais sintetizados a partir de sais de metais de alcalinos terrosos.

FIGURA 33. Espectros eletrônicos dos heteropolissais sintetizados a partir de sais de metais de transição e Al^{3+} .

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Oxidação dos monoterpenos por H_2O_2 catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

TABELA 2. Efeito da concentração do oxidante na conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do canfeno por catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ em CH_3CN .

TABELA 3. Efeito dos constituintes do sistema de reação na oxifuncionalização do canfeno.

TABELA 4. Efeito da concentração do catalisador $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ na conversão e seletividade dos produtos da oxidação do canfeno por H_2O_2 em CH_3CN .

TABELA 5. Efeito da temperatura nas reações de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisadas por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

TABELA 6. Valores de k obtidos em diferentes temperaturas para a reação de oxidação do canfeno catalisada pelo $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

TABELA 7. Comparação entre os dados obtidos e os encontrados na literatura para o isoborneol.

TABELA 8. Comparação entre os dados obtidos e os encontrados na literatura para acetato de isobornila.

TABELA 9. Propriedades físico-químicas de heteropolissais.

TABELA 10. Solubilidade dos heteropolissais sintetizados em diferentes solventes.

TABELA 11. Bandas de absorção características do ânion de Keggin obtidas na região do Infravermelho.

TABELA 12. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas TG, para os heteropolissais de alcalinos.

TABELA 13. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas TG, para os heteropolissais de alcalinos terrosos.

TABELA 14. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas TG, para os heteropolissais de metais de transição e Al^{+3} .

TABELA 15. Efeito do catalisador sal do HPA com metais alcalinos na oxidação do canfeno por H_2O_2 em soluções de metanol.

TABELA 16. Efeito do catalisador sal do HPA com metais de alcalinos terrosos na oxidação do canfeno por H_2O_2 em soluções de metanol.

TABELA 17. Efeito do catalisador sal do HPA com metal de transição e Al^{+3} na oxidação do canfeno por H_2O_2 em soluções de metanol.

RESUMO

LELES, Lorena Cristina de Andrade, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2014. **Oxidação de monoterpenos por peróxido de hidrogênio catalisada pelo heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ e seus sais metálicos**. Orientador: Márcio José da Silva.

A produção de monoterpenos oxigenados é uma estratégia atraente para agregar valor a esta matéria prima renovável e abundante no nosso País, presente em óleos essenciais e gerados como resíduos da indústria de celulose. Em geral, os processos de oxidação de olefinas são caros, pouco seletivos e agressivos ao meio ambiente porque utilizam oxidantes estequiométricos constituídos de metais tóxicos como sais de Cr e Mn. O uso de catalisadores pode não somente reduzir o custo destes processos, como também torná-los ambientalmente favoráveis, principalmente se oxidantes limpos como peróxido de hidrogênio, o qual gera água como único subproduto, possa ser utilizado. Neste trabalho, propôs-se o desenvolvimento de catalisadores heteropoliácidos em substituição aos metais nobres tradicionalmente usados nessas reações, os quais podem potencialmente ser usados tanto em condições homogêneas quanto heterogêneas. A atividade catalítica do ácido fosfomolibídico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) e seus sais derivados foi avaliada nas reações de oxifuncionalização de monoterpenos na presença de peróxido de hidrogênio, um oxidante de baixo impacto ambiental, usando acetonitrila ou metanol como solventes e o canfeno como um substrato-modelo. Foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de reação tais como temperatura, tipo de solvente, concentração dos reagentes, natureza e concentração do catalisador na conversão e seletividade das reações. Elevadas conversões foram obtidas nas reações com canfeno, o qual foi majoritariamente convertido em isoborneol, éter di-isobornílico e acetato de isobornila, compostos de interesse para indústrias de perfumes, cosméticos e fármacos. Visando obter um catalisador ativo sob condições de catálise heterogênea, foram sintetizados e caracterizados sais do heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ entre os catalisadores obtidos, os sais de Cs, K e Ca mostraram-se insolúveis, entretanto, menos ativos que o precursor heteropoliácido.

ABSTRACT

LELES, Lorena Cristina de Andrade, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2014. **Monoterpene oxidation by hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacid $H_3PMo_{12}O_{40}$ and its metal salts.** Adviser: Márcio José da Silva

The production of oxygenated monoterpenes is an attractive strategy to add value to this renewable and abundant raw material in our country, present in essential oils and generated as waste from the cellulose industry. In general, the olefin oxidation processes are expensive, little selective and environmentally unfriendly, because they use stoichiometric oxidants consisting of toxic metals such as Cr and Mn salt. The use of catalysts cannot only reduce the cost of these processes but also make them environmentally favorable, especially if clean oxidants such as hydrogen peroxide, which generates only water as a byproduct, can be used. In this paper we proposed the development of heteropolyacids catalysts in substitution of noble metals traditionally used in these reactions, which potentially can be used both in homogeneous and heterogeneous conditions. The catalytic activity of phosphomolybdic acid ($H_3PMo_{12}O_{40}$) and its derived salts was evaluated in oxifunctionalization reactions of monoterpenes in the presence of hydrogen peroxide, an oxidant with low environmental impact, using acetonitrile or methanol as solvents and camphene as a model substrate. The effects of major reaction parameters such as temperature, solvent type, reagent concentration, nature and concentration of the catalyst on the conversion and selectivity of the reactions were evaluated. Elevated conversions were obtained in the reactions with camphene, the majority of which were converted into isoborneol and isobornil acetate, compounds of interest in the perfume, cosmetics and pharmaceuticals industry. Thus, the focus has remained on camphene, the substrate converted more efficiently. In order to obtain an active catalyst under heterogeneous catalysis conditions, salts of heteropoly $H_3PMo_{12}O_{40}$. Among the obtained catalysts, salts of Cs, K, and Ca proved insoluble, however, less active than the precursor heteropoly.

INTRODUÇÃO

Atualmente, desenvolver novas tecnologias baseadas em processos catalíticos, menos poluentes e mais seletivos para obtenção de produtos com maior valor agregado a partir de matérias primas renováveis, tem se tornado cada vez mais importante. Neste sentido, mais de 80% dos produtos químicos manufaturados são obtidos mediante processos que requerem o emprego de um catalisador em pelo menos uma etapa de sua fabricação (SHELDON, 2000).

A maioria dos processos químicos industriais para produção de derivados de química fina é catalisada por compostos metálicos, cujo desenvolvimento requer etapas realizadas em escala de laboratório. Além de serem mais rápidos, os processos catalíticos têm como principais vantagens sobre os processos estequiométricos às condições mais brandas de reação que resultam em um menor consumo de energia, a menor geração de resíduos e efluentes e a maior seletividade, que permite uma utilização mais racional da matéria prima (ANASTAS & WILLIANSOM, 1998; GUSEVSKAYA, 2003).

Grande parte dos processos químicos industriais para produção de “*comodities*” ocorre em condições de catálise heterogênea, porque esta tem como principais vantagens a fácil separação do catalisador e a possibilidade de sua reutilização, além da menor geração de efluentes e resíduos. Por outro lado, processos de produção de fármacos, fragrâncias, agroquímicos, ou de derivados de química fina, os quais são gerados em menor escala, ocorrem geralmente em condições de catálise homogênea, principalmente usando metais de transição como catalisadores (DA SILVA, 2008).

O estudo de reações em condições de catálise homogênea é também importante porque permite investigar o mecanismo de ação dos catalisadores, os quais poderão posteriormente serem usados como catalisadores heterogêneos suportados em matrizes de alta área superficial. A principal vantagem da catálise homogênea, que proporciona sua aplicação em escala industrial é a alta seletividade dos processos, que resulta na obtenção de produtos específicos em altos rendimentos e

compensa de certa forma, os custos para separar o catalisador dos produtos e a impossibilidade de seu reuso. Um exemplo é o Processo Wacker, que produz cerca de 160.000 toneladas de acetaldeído a partir da oxidação catalisada por $\text{PdCl}_{2(\text{aq})}/\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ do eteno por oxigênio (ca. 10 atm) (OLIVEIRA *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 1997). Este processo, embora efetivo na oxidação de olefinas acíclicas de cadeia curta, falha na oxidação de compostos naturais como monoterpenos, olefinas geralmente bicíclicas com 10 carbonos, cujos derivados oxidados tem uma grande importância comercial.

Um dos maiores desafios da indústria química atualmente é a utilização de metodologias menos agressivas ao meio ambiente (Química Verde) e eficientes (baixos custos e altos rendimentos). Nesse sentido, substituir metodologias baseadas em oxidantes estequiométricos convencionais por processos catalíticos com oxidantes limpos permite também diminuir o número de etapas sintéticas, resultando em uma maior economia atômica. Principalmente quando matérias-primas renováveis e de menor custo são utilizadas como substratos, desenvolver processos catalíticos onde há uma menor geração de resíduos e uma boa seletividade para os produtos desejados torna-se de interesse tanto econômico quanto ambiental (MEIRELES, 2013).

A literatura descreve exemplos onde a utilização de catalisadores resultou na redução de rejeitos industriais. Uma pesquisa realizada pela indústria farmacêutica alemã *Hoechst*, ainda na década de 90, sobre produção do anti-inflamatório conhecido comercialmente como *Ibuprofen* (hoje a produção anual chega a 8000 toneladas), demonstrou que a utilização de um catalisador possibilitou uma redução de 50% no número de etapas sintéticas do processo e conseqüentemente, reduziu significativamente a geração de rejeitos industriais (PARSHALL & ITTEL, 1992.). Assim, torna-se economicamente desejável desenvolver catalisadores seletivos e ativos durante um grande número de ciclos catalíticos capazes de formar e produzir seletivamente um composto desejado com uma mínima geração de produtos secundários (MEIRELES, 2013).

Por outro lado, há também uma demanda por processos que permitam a valorização de resíduos industriais, tais como resíduos lignocelulósicos e coprodutos gerados durante a produção de celulose, o que tem atraído a atenção para estes processos. Dentre estes coprodutos, destacam-se os monoterpenos, os quais são gerados durante o processo de polpação Kraft. O α -pineno e β -pineno, por exemplo, estão presentes no óleo de terebentina, um rejeito da indústria de celulose e papel. Por isso, a sua utilização na forma natural ou após alguma transformação química torna-se economicamente viável (YOO & DAY, 2002). O melhor aproveitamento destes resíduos, os quais também são constituintes de óleos essenciais, através de processos de oxifuncionalização contribuem significativamente para o melhor aproveitamento da biomassa no País.

Como exemplo de substratos monoterpênicos frequentemente utilizados em reações de oxidação, destacam-se o canfeno, α -pineno, β -pineno, limoneno, dentre outros (Figura 1).

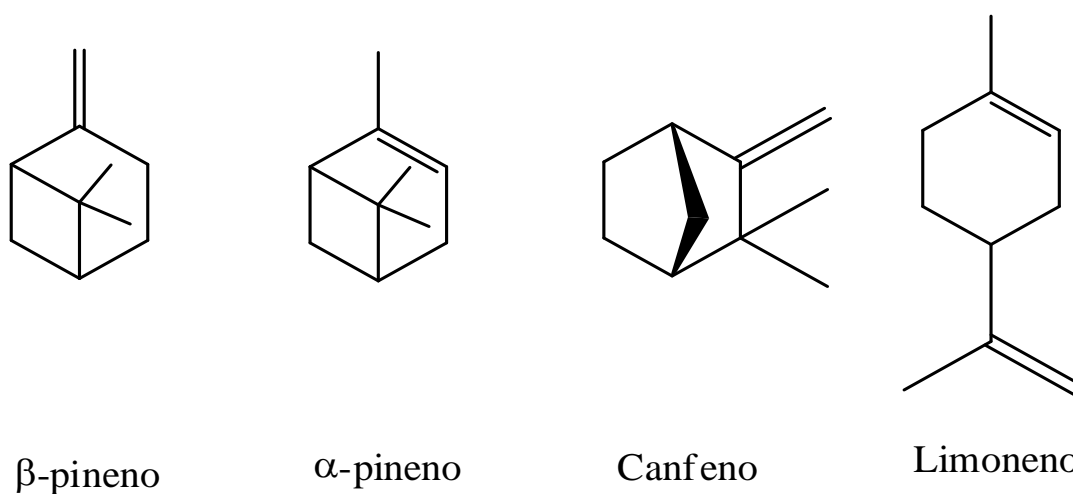


Figura 1. Monoterpenos utilizados em reações de oxidação.

Os processos catalíticos oxidativos tornam-se mais limpos e seletivos quando utilizam “oxidantes verdes”, como o peróxido de hidrogênio e o oxigênio molecular, os quais produzem água como subproduto (ANASTAS *et al.*, 2000). Comumente, estes oxidantes são usados em reações catalisadas por metais nobres, sendo o ouro e principalmente o paládio os metais de transição mais utilizados (BARBOSA, 2013).

Heteropoliácidos (HPAs), uma versátil classe de compostos usados em condições de catálise homogênea ou heterogênea, tem se mostrado potencialmente ativos nessas reações. Entretanto, devido à sua elevada acidez de Brønsted que pode promover reações concorrentes, seu uso em processos oxidativos tem sido ainda pouco explorado (XAVIER, 2012, MIZUNO, 2010). Os HPAs têm propriedades importantes como alta solubilidade em água e solventes orgânicos polares, elevada estabilidade térmica e potencial redox adequado para uso em reações de oxidação (MEIRELES, 2013; KOZHEVNIKOV *et al.*, 2007).

São formados a partir de ânions polioxometalatos e constituem uma classe de compostos inorgânicos que têm atraído considerável atenção em vários campos da química como catálise, ciências de materiais, dentre outras. Geralmente, são disponíveis comercialmente, facilmente sintetizáveis, e têm propriedades moleculares que podem ser controladas sinteticamente, incluindo acidez e potencial redox, as quais são especialmente interessantes para catálise (KING, *et al.* 1994; CARDOSO *et al.*, 2004).

HPAs podem ser usados em reações de oxidação onde o oxidante estequiométrico é o peróxido de hidrogênio. Este oxidante tem vantagens relevantes como um alto teor de oxigênio por mol, maior facilidade de manuseio que o oxigênio gasoso por ser ele um reagente líquido, e pelo fato de gerar como único subproduto a água (VIEIRA, 2012; ANASTAS, 2000). Além disso, por ser usado em solução aquosa (34 % m/m), ele é menos instável que peróxidos orgânicos tais como o terbutilhidroperóxido. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado não apenas em reações catalisadas por HPAs, mas também quando catalisadores metálicos com o par redox M^n/M^{n+1} estão presentes (DA SILVA, 2009, SANTOS, 2003, GUSEVSKAYA, 2003, SIMÕES, 2001).

Neste trabalho, foi investigada inicialmente a atividade do HPA $H_3PMO_{12}O_{40}$ nas reações de oxidação do canfeno por H_2O_2 em condições homogêneas usando acetonitrila como solvente (Capítulo I). Efeitos dos principais parâmetros de reação na seletividade e conversão foram avaliados. No Capítulo II, foi descrita a síntese dos sais do heteropoliácido

com os prótons totalmente substituídos por diferentes cátions metálicos, os quais foram avaliados nas reações de oxidação com H_2O_2 , usando como solvente metanol e como substrato modelo o canfeno. Foram descritas a preparação e caracterização dos heteropolissais obtidos, e suas atividades catalíticas.

Capítulo I

Oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada pelo ácido fosfomolibdico em fase homogênea

1. Revisão de Literatura

1.1. Monoterpenos

Os terpenos são amplamente encontrados na natureza, como substâncias naturais ou metabólitos secundários de origem vegetal. Eles possuem odor característico e são um dos principais componentes dos óleos essenciais, sendo responsáveis pelo aroma e como importantes intermediários na produção de fragrâncias (CRAVEIRO & QUEIROZ, 1993; AGARWAL *et al.*, 2013). São classificados de acordo com o número de carbonos presentes em sua estrutura: monoterpenos (10 carbonos), sesquiterpenos (15 carbonos), diterpenos (20 carbonos), triterpenos (30 carbonos), tetraterpenos (40 carbonos) e politerpenos (acima de 40 carbonos) (DEGENHARDT *et al.*, 2009).

Monoterpenos puros podem apresentar atividade antifúngica e/ou antimicrobiana (BARBOSA, 2013). Além disso, alguns monoterpenos, por possuírem centros quirais, são também utilizados na síntese de produtos naturais (CASTRO *et al.*, 1999).

O Brasil é um dos maiores exportadores de terpenos do mundo. Essas substâncias constituem um dos mais importantes grupos de matérias primas para as indústrias de perfumaria, alimentos e farmacêutica. A balança comercial brasileira, em termos de óleos essenciais, essências e perfumes, possui um superávit em termos de quantidade exportada, entretanto, em termos de valores, ela apresenta um déficit.

A figura 2 mostra a variação temporal dos volumes de importação e exportação bem como o valor FOB (*Free on Board*) de comercialização dos óleos essenciais e matérias-primas necessárias para a confecção de fragrâncias e perfumes. Ou seja, o Brasil exporta grandes volumes de óleos essenciais, produto de menor valor agregado, e importa óleos essenciais beneficiados de alto valor agregado (SPEZIALI, 2012).

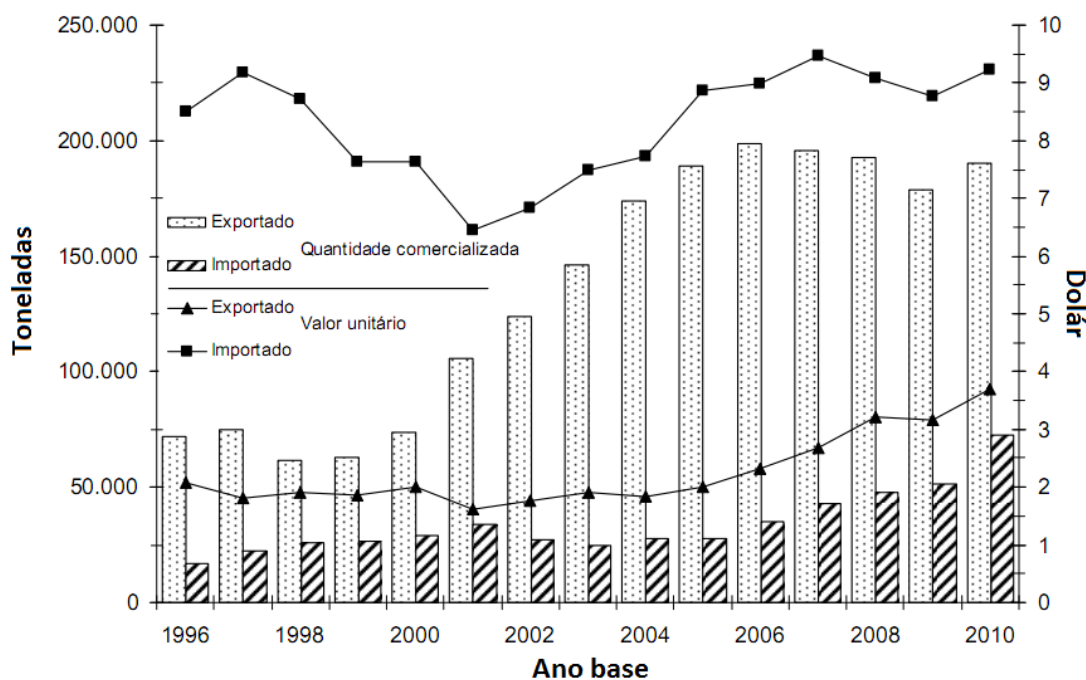


Figura 2. Balança comercial brasileira em termos de quantidade comercializada e valor unitário para os óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal. *Fonte:* dados obtidos no portal Aliceweb da Secretaria do Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.

De acordo com o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, em 2010 o Brasil exportou cerca de 130 toneladas de limoneno (que é um dos monoterpenos mais vendidos no Brasil), a um preço médio de US\$ 3,09 por quilograma, entretanto, a carvona, produto da oxidação do limoneno, foi importada, também em 2010, a um preço médio de US\$ 14,37 por quilograma. Apenas em 2010, a comercialização dessas substâncias gerou para o Brasil um déficit em torno de US\$ 900.000,00.

O Brasil está ainda em um estágio embrionário nas tecnologias de produtos beneficiados, como as fragrâncias e perfumes, porém, é líder mundial na produção de matérias-primas. Diante deste fato, é fácil perceber que para economia brasileira, se faz de extrema importância à necessidade de pesquisas para avançar tecnologicamente nesse campo. A funcionalização de terpenos é uma área estratégica para a indústria de química fina, pois esses compostos são usados como constituintes de flavorizantes e fragrâncias modernas, agregando valor ao produto natural

nacional, alguns deles abundantes e de baixo custo em regiões tropicais, colocando o Brasil em uma posição vantajosa sobre outros mercados (COSTA, 2011, SPEZIALLI, 2012).

Atualmente, a maioria dos processos utilizados na Academia ou industrialmente para obter derivados oxigenados de monoterpenos usa oxidantes estequiométricos (sais de Cr, Os, Mn), os quais são tóxicos e agressivos ao meio-ambiente. Entretanto, avanços significativos tais como uma maior seletividade na formação de produtos oxigenados e uma redução no impacto ambiental dos processos pode ser potencialmente alcançados empregando-se catalisadores como, por exemplo, os heteropoliácidos, os quais são alvos deste trabalho.

1.2. Química Verde

Nos últimos anos, questões ambientais ganharam destaque na mídia nacional e internacional e praticamente todas as reuniões entre chefes de Estado contêm em sua pauta temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais. A ECO-92, o Protocolo de Kyoto e a Rio+10 são exemplos de iniciativas que mostram a crescente preocupação mundial com as questões ambientais (ANASTAS 2001, JÚNIOR, 2008).

O termo Química Verde ou "*Green Chemistry*" começou a ser usado no início da década de noventa, nos Estados Unidos, após a promulgação da legislação ambiental de prevenção proativa da poluição o "Pollution Prevention Act", que prescrevia: "*não produzir substâncias tóxicas para não ter problemas de poluição a remediar*". A iniciativa foi introduzida por químicos do "Office of Pollution Prevention and Toxics" (OPPT) da "Environmental Protection Agency" (USA EPA), no âmbito de um Programa de Pesquisa destinado a potenciar a referida legislação (MACHADO, 2008).

Esta iniciativa despertou o interesse de organizações governamentais e não governamentais de vários países. Na Europa, Japão e Estados Unidos foram criados prêmios para incentivar pesquisadores de indústrias e

universidades a desenvolverem tecnologias empregando os princípios da química verde (FREITAS, *et al.*, 2010).

A “química verde” pode ser definida como a utilização de técnicas químicas e metodologias que diminuam ou eliminam o uso de solventes e reagentes ou a geração de subprodutos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente. Nas indústrias, esse conceito não é algo novo, mas deve-se destacar que os princípios da “química verde” têm sido inseridos no meio acadêmico, em atividades de Ensino e Pesquisa (COSTA, 2011; FREITAS *et al.*, 2010; JUNIOR, 2008).

A Catálise Heterogênea tem sido identificada como um dos principais instrumentos para a implementação da Química Verde; diversos autores afirmam que a catálise é, claramente, um dos pilares fundamentais da química verde e continuará sendo um dos principais veículos que levará a química a contribuir no futuro para a construção de uma sociedade sustentável (ANASTAS, 2001, JÚNIOR, 2008).

Todavia somente ser catalisador não basta. É preciso além de tudo, apresentar características como alta seletividade ao produto de interesse, boa conversão, estabilidade, solubilidade, capacidade de proceder a reação à baixas temperaturas, minimizar ou não usar solventes, gerar o mínimo de efluentes, e ser facilmente recuperável e reutilizável (MITSUNAMI, 2001).

1.2.1. Heteropoliácidos como catalisadores verdes

Neste contexto, o uso dos heteropoliácidos (HPAs) tem sido extensivamente estudado em muitos processos catalíticos nas últimas décadas. Isto, devido a sua característica de catalisador bifuncional, com elevada acidez e grande potencial como agente oxidante eficiente (LANA *et al.*, 2006; KOZHEVNIKOV *et al.* 1995). Devido à sua força ácida de Brønsted, HPAs têm sido utilizados em processos catalíticos ácidos homogêneos e heterogêneos (CAVANI, 1998). Todavia, seu emprego em reações de oxidação de olefinas, tem sido ainda muito pouco explorado.

Os HPAs têm se mostrado mais eficientes e menos corrosivos quando suportados, que catalisadores ácidos tradicionais tais como ácido

sulfúrico e *p*-toluenossulfônico em processos de esterificação para produção de biodiesel (GONÇALVES, *et al.*, 2012). Assim, vários processos catalisados por HPAs têm sido usados comercialmente, como por exemplo, os descritos a seguir por JÚNIOR, 2008, e GOSSANI *et al.*, 2010:

- Hidratação seletiva de isobuteno em mistura Butano/buteno a *tert*-butanol, um importante intermediário na síntese do metilmetaacrilato (MMA), em substituição ao H_2SO_4 ;
- Hidratação do *n*-buteno a 2-butanol, um intermediário para o metiletilcetona, em substituição ao H_2SO_4 ;
- Oligomerização do THF a poli (tetrametileno éter) glicol.

HPAs tem sido usados em outras reações orgânicas como esterificação, síntese de glicosídeos, a alquilação e acilação de olefinas e aromáticos, a oligomerização do 1-buteno, dentre outras (MIZUNO *et al.*, 1994; KOZHEVNIKOV *et al.*, 1987; PIZZIO *et al.*, 2003; LOPÉZ *et al.*, 1998).

Nas últimas décadas houve um aumento no uso de polioxometalatos (POMs) como catalisadores em reações de oxidação devido à conjugação de vários fatores como sua síntese fácil e econômica e sua grande variedade estrutural (HILL *et al.*, 1998; MIZUNO *et al.*, 1994). Além destas razões, o fato de se poder inserir em sua estrutura metais com diferentes potenciais redox, os tornam suscetíveis de serem reduzidos/oxidados facilmente, por H_2O_2 ou O_2 , principalmente aqueles que contem molibdênio e ou vanádio (GAMELAS *et al.*, 1999; SALES *et al.*, 1994).

1.3. Heteropoliácidos: estrutura e classificação

Os heteropoliácidos fazem parte de uma grande classe de compostos chamados de polioxometalatos (POMs) (ARANTES, 2013). São constituídos basicamente por clusters de óxidos de metais de transição $(MOM)_x$, envolvendo um oxoânion $(XO)_y$ tetraédrico, octaédrico ou icosaédrico, normalmente formado de um elemento com orbitais de valência tipo “p” da Tabela Periódica, formando uma estrutura aniônica compacta (Figura 3) (JÚNIOR, 2008). Para manter a sua neutralidade, este cluster se associa a

diversos cátions (prótons, íons de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros $[\text{cátions}][(\text{XOn})\text{yMOm}]\text{x}^{\text{s-}}$), dando origem às estruturas secundária e terciária do composto (POPE, 1983; CARDOSO, 2011; JÚNIOR, 2008; DUARTE, 2012).

A estrutura primária do polioxometalato diz respeito ao arranjo entre o heteroátomo central e os átomos periféricos. É a estrutura do poliânion (DOS SANTOS, 2008):

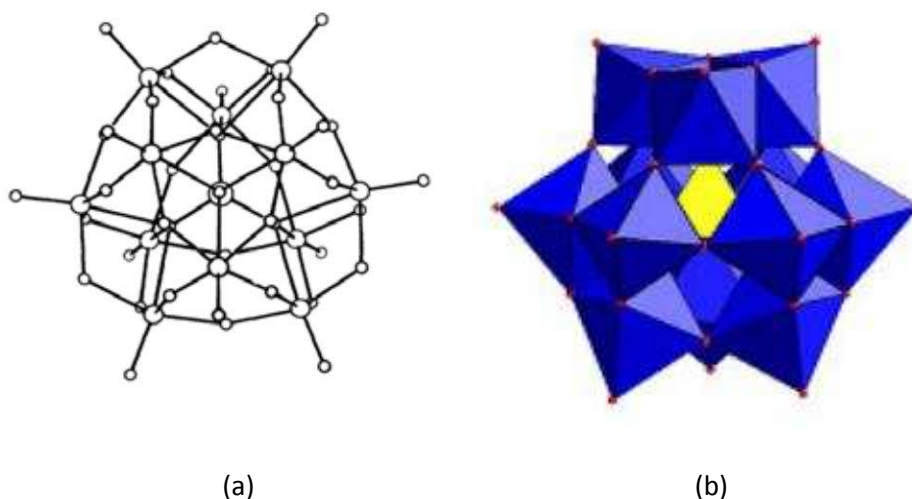


Figura 3. (a) Estrutura primária do ânion de Keggin; círculos grandes: átomos periféricos e heteroátomo central, círculos pequenos: átomos de oxigênio (JUNIOR, 2008) (b) Estrutura típica de um ânion $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ (DUARTE, 2012).

A estrutura secundária (Figura 4) diz respeito ao arranjo tridimensional do poliânion, contra-íons e moléculas. No heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ hidratado, a estrutura secundária é formada por ânions ligados por prótons duplamente hidratados H_5O_2^+ chamados íons hidroxônios. Estes íons ligam quatro ânions de Keggin através de ligações de hidrogênio com os oxigênios terminais (ligações duplas $\text{Mo}=\text{O}$). O parâmetro de célula é obtido pelo empacotamento de cada ânion formando uma estrutura cúbica de corpo centrado (DOS SANTOS, 2008; ARANTES 2013).

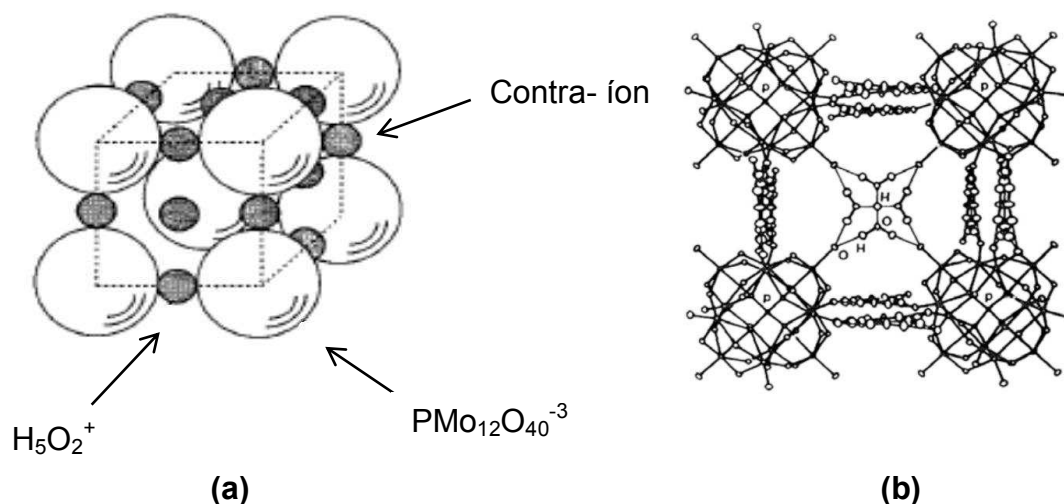


Figura 4. (a) Representação da Estrutura Secundária do HPMo .**(b)** Arranjo de ânions, prótons e moléculas de água em HPMo·6H₂O. (Figuras adaptadas da referência DUARTE,2012)

A estrutura terciária (Figura 5) representa como a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e está relacionada ao volume do poro, área superficial, tamanho das partículas e dispersão uniforme destas. Por estar relacionada a estes fatores, a estrutura terciária é a que tem maior influência sobre a atividade catalítica dos heteropoliácidos em processos heterogêneos. A adição de diferentes cátions pode influenciar bastante a estrutura terciária dos polioxometalatos (DOS SANTOS, 2008).

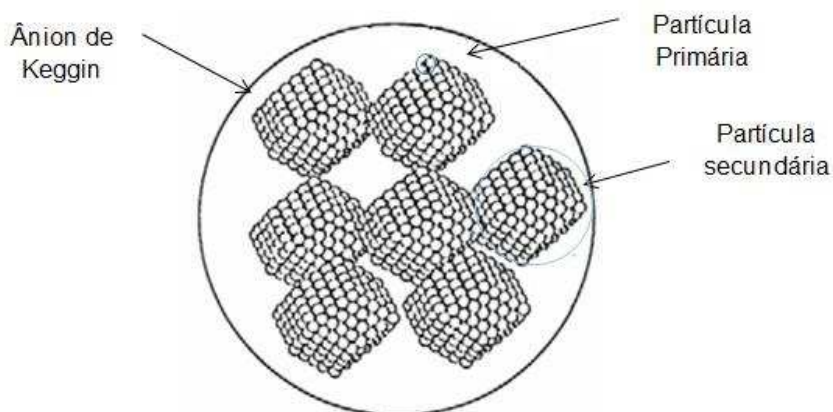


Figura 5. Representação da Estrutura Terciária do HPMo.(Figura adaptada da Referência SANTOS, 2008).

Os polioxometalatos podem ser agrupados em duas grandes famílias:

(i) isopoliânions $[M_xO_y]^{m-}$, que são compostos que apresentam apenas dois elementos na sua constituição, o oxigênio e um metal de transição que pode ser Mo, W, V, Nb e Ta, em estados de oxidação elevados;

(ii) heteropoliânions $[X_zM_xO_y]^{n-}$, onde além do metal de transição e do oxigênio, existe um outro elemento, indicado na fórmula geral como heteroátomo X.

O heteroátomo X é classificado como primário se ele é imprescindível para que a estrutura se mantenha unida, ou como secundário, se ele puder ser libertado deixando uma cavidade na estrutura, originando os chamados heteropoliácidos lacunares. Os heteroátomos podem pertencer a quase todos os grupos da tabela periódica. Os POMs pertencentes a esta família apresentam ainda variados valores de carga, conforme a estrutura e o tipo de elementos que os constituem (DUARTE, 2012).

Os heteropoliânions de Keggin com fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ resultam da combinação de unidades octaédricas tipo MO_6 que partilham “corners”, arestas e faces, e são os alvo deste trabalho $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Essas combinações já foram verificadas em um grande número de polioxometalatos (SIMÕES, 2000). A figura 6, mostra os diferentes tipos de oxigênio presentes na estrutura de Keggin, os quais podem ser úteis na confirmação destas estruturas por técnicas como espectroscopia no IV.

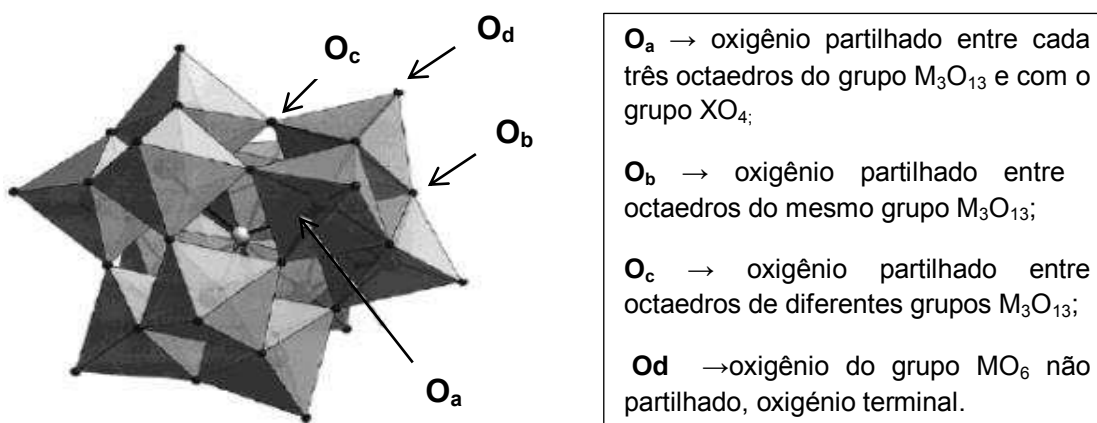


Figura 6. Os diferentes tipos de oxigênios na estrutura do ânion de Keggin. (Figura adaptada da referência ROCCHICCIOLI, 1983).

A Figura 7 apresenta três modos de visualização da estrutura α -Keggin:

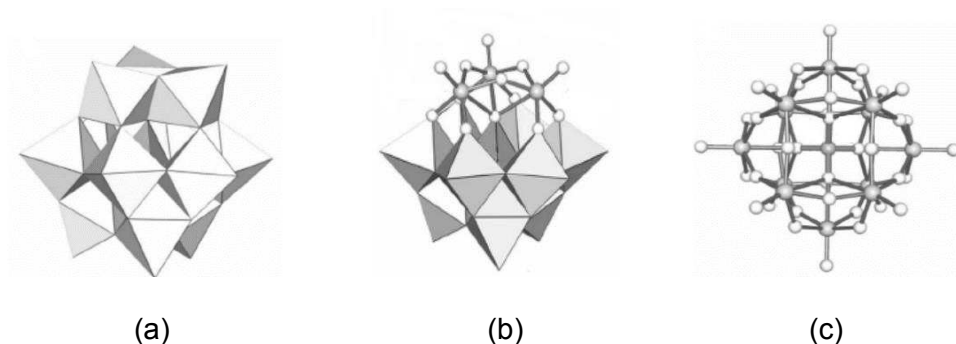


Figura 7. A estrutura α -Keggin é apresentada como (a) uma montagem de 12 octaedros MO_6 e um tetraedro XO_4 ; (b) como uma combinação de grupos M_3O_{13} e (c) através de ligações individuais, de modo a tornar a geometria octaédrica distorcida à volta de cada metal (Figura adaptada da referência SANTOS, 2006).

Atualmente a química dos POM é uma área considerada emergente se comparada a outras classes de compostos sólidos ácidos como zeólitas ou silicoaluminofosfatos (SAPOS). A razão para o crescimento no número de estudos relacionados aos polioxometalatos é atribuída também à evolução das técnicas de instrumentação e de síntese, que tem permitido a obtenção de uma grande variedade destes compostos (LONG *et al.*, 2010). A Figura 8 mostra a tendência de crescimento linear no que diz respeito a utilização dos POMs.

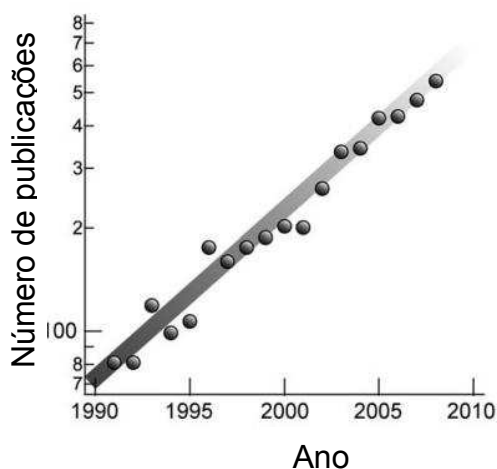


Figura 8. Número de publicações que envolvem o estudo de POMs em função do ano. (LONG *et al.*, 2010).

De fato, cerca de 600 publicações e 120 patentes sobre aplicações de polioxometalatos, sendo 80-85%, estudos na área de catálise focados nos HPAs com ânions tipo Keggin. Por isso, estes compostos estão envolvidos em diversos tipos de catálise, nomeadamente em catálise ácida, fotocatálise e catálise oxidativa, em condições homogêneas e heterogêneas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica do ácido fosfomolibídico hidratado ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) em sistemas homogêneos para reações de oxidação de compostos terpênicos, por peróxido de hidrogênio, visando obter seus derivados oxigenados de modo mais seletivo. Avaliar também o efeito das principais variáveis que podem afetar a conversão e seletividade desta reação.

2.1.1. Objetivos específicos

- Estudar a atividade catalítica do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em fase homogênea nas reações de oxidação do canfeno, β -pineno e limoneno por H_2O_2 ;
- Determinar os principais parâmetros cinéticos como energia de ativação e constante cinética, das reações de oxidação catalisadas por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$;
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na atividade do catalisador e na seletividade de formação dos produtos, tais como: o efeito da natureza do substrato, da concentração do oxidante peróxido de hidrogênio, da concentração do catalisador e da temperatura da reação;
- Isolar e caracterizar os principais produtos por análises de espectrometria de massas; espectroscopia na região do infravermelho, e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C .

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, incluindo o catalisador são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem purificação adicional. Os solventes acetonitrila e metanol foram de grau HPLC; o tolueno foi utilizado como padrão interno. O catalisador $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ácido fosfomolibdico 99 % m/m) e os substratos terpênicos canfeno (95 % m/m), limoneno (98 % m/m) e β -pineno (98 % m/m) foram obtidos junto a Sigma Aldrich. O H_2O_2 aquoso (34 % m/m) empregado como oxidante foi obtido junto á Vetec e o teor de H_2O_2 foi confirmado por titulação com solução de KMnO_4 0,10 mol.L⁻¹.

3.2. Procedimento geral utilizado na oxidação de monoterpenos

As reações foram realizadas em um reator bitubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, em banho termostatizado com agitação magnética e condensador de refluxo. Tipicamente, as reações foram preparadas dissolvendo-se a quantidade de catalisador adequada em 15 mL de solvente (CH_3CN) e ajustando a temperatura do reator à temperatura necessária (ambiente 35°C, 45°C, 50°C, 55°C e 60°C). Após a adição do monoterpeno (3,75 mmol), do padrão tolueno (0,75mL) e do oxidante (7,5 mmol), iniciou-se a reação monitorando-se seu progresso por análises de CG de alíquotas retiradas a cada hora durante 6 h de reação.

Reações-branco foram realizadas nas mesmas condições, porém na ausência do catalisador. Também foram feitas reações sem adição do oxidante, este substituído por H_2O para verificar a possibilidade da formação de prováveis produtos de adição nucleofílica (H_2O). Reações sob atmosfera de nitrogênio foram também realizadas visando determinar a participação ou não da fase gasosa aeróbica na reação.

3.3. Monitoramento da reação

As reações foram monitoradas via análise das alíquotas retiradas após 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6h de reação, por cromatografia em fase gasosa.

3.3.1. Cromatografia em fase gasosa

Foi utilizado um cromatógrafo a gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min, até 200 °C (17 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 .

3.4. Quantificação dos produtos

As porcentagens de conversão foram estimadas a partir da área do pico cromatográfico correspondente ao substrato e posterior comparação com sua respectiva curva de calibração. Para calcular a conversão, foram preparadas curvas de calibração do β -pineno, canfeno e limoneno, a partir de soluções de CH_3CN de cada analito com diferentes concentrações (0,05 a 0,25 mol L^{-1}), as quais foram analisadas por CG. A partir da área do pico do substrato obtida de cada solução construiu-se a curva de calibração. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico de CG do substrato com sua concentração (Figura 9).

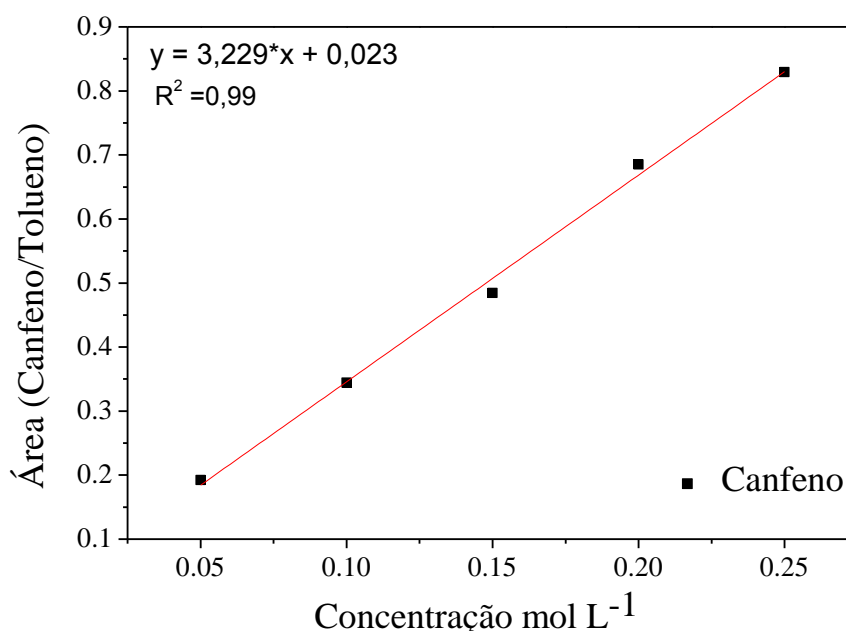


Figura 9. Curva de calibração do canfeno construída via análise de CG.

3.4.1. Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação dos monoterpenos

O cálculo de conversão foi realizado de duas formas distintas. A primeira foi com base na área do pico remanescente do substrato em cada cromatograma e da área do total de produtos formados de acordo com a equação:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \left(\frac{C_s}{C_0} \times 100 \right) \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

C_0 : concentração inicial de monoterpeno;

C_s : concentração final do monoterpeno obtida através da equação da reta encontrada a partir da curva de calibração do monoterpeno.

A fim de verificar a existência da formação de produtos não detectados pelo CG, os quais além de afetar o balanço de massa das reações também afetam o cálculo da seletividade dos processos, foi utilizado um segundo cálculo de conversão através de um fator de resposta igual a 1,7 (determinado comparando a resposta do substrato e seu derivado oxigenado) para checar se a área do substrato consumido (determinada via curva de calibração) correspondeu à área dos produtos formados (corrigidas por 1,7). Sabendo que:

$$\% \text{ Conversão} = \left[\frac{A \text{ sub. convertido}}{A \text{ sub. convertido} + A \text{ sub. remanescente}} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Temos que:

$$\% \text{ Conversão} = \left[\frac{(\sum A_{\text{produtos}} + \sum A_{\text{isomêros}}) \times 1,7}{(\sum A_{\text{produtos}} + \sum A_{\text{isomêros}}) \times 1,7 + A_s} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

A_s : Área do substrato remanescente

3.4.2. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxidação dos monoterpenos

O cálculo de seletividade dos produtos foi realizado através da equação abaixo:

$$\% \textit{ Seletividade} = \left(\frac{A_{px}}{\sum A_{produtos}} \right) \times 100 \quad (\textit{Equação 4})$$

Onde:

A_{px} : Área do produto “x” e; $\sum A_{produtos}$: Soma das áreas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma.

3.5. Separação dos produtos

3.5.1. Cromatografia em coluna (CC) e camada delgada

Os produtos das reações foram separados por coluna cromatográfica utilizando sílica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. Os solventes utilizados foram hexano, dicloro e acetato de etila como eluentes, com a finalidade de aumentar a polaridade gradativamente, sendo empregados na forma pura ou em misturas.

3.6. Identificação e Caracterização dos produtos

Os produtos obtidos na reação do canfeno foram caracterizados empregando as seguintes técnicas: cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C) e espectroscopia na região do infravermelho. Os dados encontrados por estas técnicas foram comparados com a literatura e a partir de então foram propostas as estruturas dos produtos obtidos.

3.6.1. Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A. As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises de CG.

O hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min⁻¹). As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram 260°C e 270°C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi feita no intervalo de 50-400m/z.

3.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Foram obtidos espectros no infravermelho (IV) dos produtos de oxidação. As análises foram realizadas em um espectrômetro com Transformada de Fourier, FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconfield Bucks, Inglaterra), na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.6.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C

Os espectros de RMN de ¹H (300 MHz) e de ¹³C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. Como solvente foi usado clorofórmio deuterado (CDCl₃) adquirido junto a Sigma Aldrich.

4. Resultados e Discussões

4.1. Efeito da natureza do substrato

Inicialmente canfeno, limoneno e β-pineno foram testados sob as mesmas condições, com a intenção de se verificar sua reatividade na reação de oxidação, e avaliar os melhores resultados de conversão total e seletividade. A Tabela 1 resume os dados obtidos com essas reações.

O β-pineno na presença de H₃PMo₁₂O₄₀/H₂O₂ sofreu clivagem de seu anel o que comprometeu a seletividade da formação de derivados oxigenados. Mirtanal (1a), mirtanal (1b) e epóxido do β-pineno (1c) foram formados com seletividade total igual a 35 % em reações com conversões de 13 % (Tabela 1).

Além disso, ocorreu um processo de hidrogenação oxidativa, resultando principalmente no, 1-isopropil-2 metil-lbenzeno (1d) com 28 % seletividade, e o processo de isomerização, formando γ-terpineno (1e), α-

terpinoleno (1f), canfeno (1g), e limoneno (1h) com seletividade total de 11 % (Exp. 1, Tabela 1).

Tabela 1. Oxidação dos monoterpenos por H₂O₂ catalisada por H₃PMo₁₂O₄₀^a

Substrato	Conv. Total (%)	Distribuição dos produtos		
		PI ^b	PD ^c	PND ^d
β-Pineno ¹	59	11	14	34
Limoneno ²	66	0	10	56
Canfeno ³	96	0	96	0

^aCondições de reação: monoterpenos (3,75 mmol), tolueno (0,75 mL), H₂O₂ (7,5 mmol), CH₃CN (13,5 mL), H₃PMo₁₂O₄₀(0,06 mmol) 60°C, 6 h. A conversão foi determinada por análises de CG usando uma curva de calibração. Os produtos foram identificados por CG-EM.

^b PI = Produtos de isomerização detectados pelo CG

^c PD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG:

^{c1} limoneno, α-terpinoleno, γ-terpinoleno, 1-isopropil-2metil-benzeno, epóxido do β-pineno, mirtanal, mirtanal

^{c2} limoneno-glicol, 1-isopropil-2metil-benzeno

^{c3} isoborneol, acetato de isobornila, éter di-isobornílico

^d PND = Produtos não detectáveis pelo CG.

A oxidação do limoneno mostrou-se mais seletiva, sendo obtidas conversões máximas de 66 %. Entretanto, a formação de produtos não detectáveis (PND), provavelmente provenientes de reações de oligomerização, foi observada. 1,2-Limoneno-glicol (2a), com 22 % de seletividade e o produto de dihidrogenação oxidativa 1-isopropil-2 metil-benzeno (2b), com 39 % de seletividade, foram os principais produtos formados. Reações de produção de aromáticos a partir de compostos de origem renovável como o β-pineno e limoneno, deverão ser alvos de investigação futura em nosso grupo.

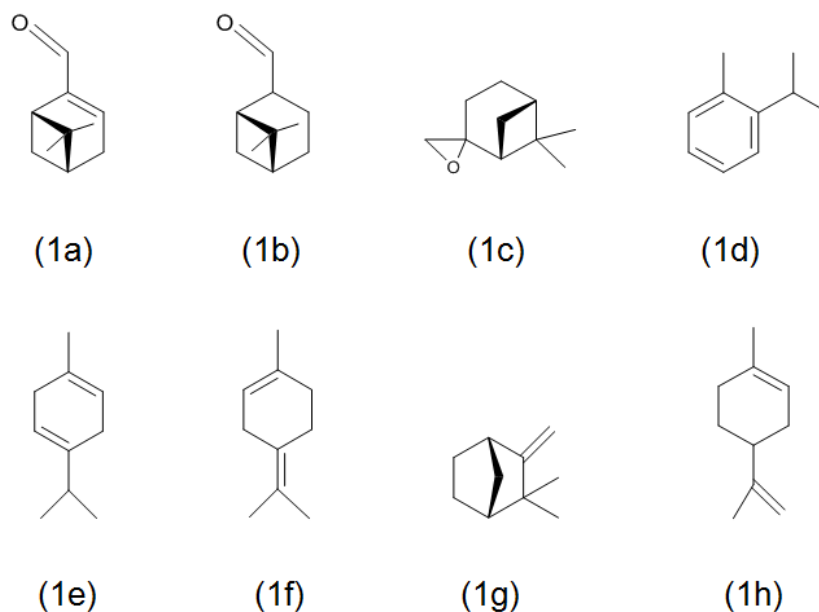


Figura 10. Principais produtos obtidos a partir do β pineno: (1a) mirtanal, (1b) mirtanal, (1c) epóxido de β -pineno, (1d) 1-isopropil-2metil-benzeno, (1e) γ -terpineno, (1f) α -terpinoleno, (1g) canfeno, (1h) limoneno.

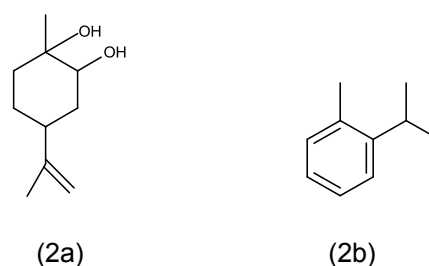


Figura 11. Principais produtos obtidos do limoneno: (2a) 1,2 limoneno-glicol, (2b) 1-isopropil-2metil-benzeno.

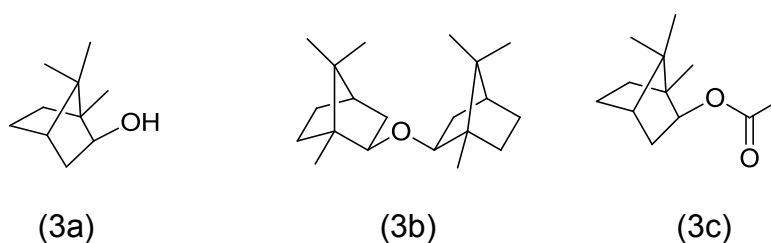


Figura 12. Principais produtos obtidos do canfeno: (3a) isoborneol, (3b) éter di-isobornílico, (3c) acetato de isobornila.

Por outro lado, as maiores conversões e seletividade foram obtidas nas reações com o canfeno, o substrato mais eficientemente convertido. Destacadamente, nem isômeros ou produtos de oligomerização foram

formados na sua oxidação. Isoborneol, éter di-isobornílico e acetato de isobornila foram seus produtos majoritariamente formados.

Os principais fatores que afetam a reatividade dos monoterpenos são o nível de substituição das ligações duplas olefínicas, o tipo de esqueleto de carbono, e a acessibilidade de seus hidrogênios vinylicos e alílicos. (CARARI, 2014). Os substratos com hidrogênios alílicos facilmente substituíveis (limoneno e β -pineno) apresentaram reatividades diferentes não só entre si com também se comparados ao canfeno. Entretanto, no caso do limoneno, mesmo com hidrogênios alílicos disponíveis, aparentemente a reação de oxidação foi também muito lenta. Embora seja descrito na literatura que a ligação dupla acíclica do limoneno seja pouco reativa (OLIVEIRA, *et al.*, 2005), esperava-se que a ligação dupla interna fosse mais reativa. Entretanto, o limoneno tem uma conformação espacial pseudo-cadeira, onde a própria dupla interna é impedida pelos grupos metil e vinil externos, o que poderia explicar sua baixa reatividade.

Os HPAs atuam como catalisadores de ácidos de Brønsted; de acordo com a literatura, a presença desses catalisadores em reações de oxidação de olefinas como limoneno, α pineno e β pineno, pode favorecer não somente a adição de água, mas também a ocorrência de indesejáveis reações concorrentes como oligomerização e isomerização, devida a sua alta acidez (ROBLES-DUTENHEFNER, *et al.* 2001). A figura 13 mostra as possíveis vias de reação para formação dos isômeros na reação do β pineno.

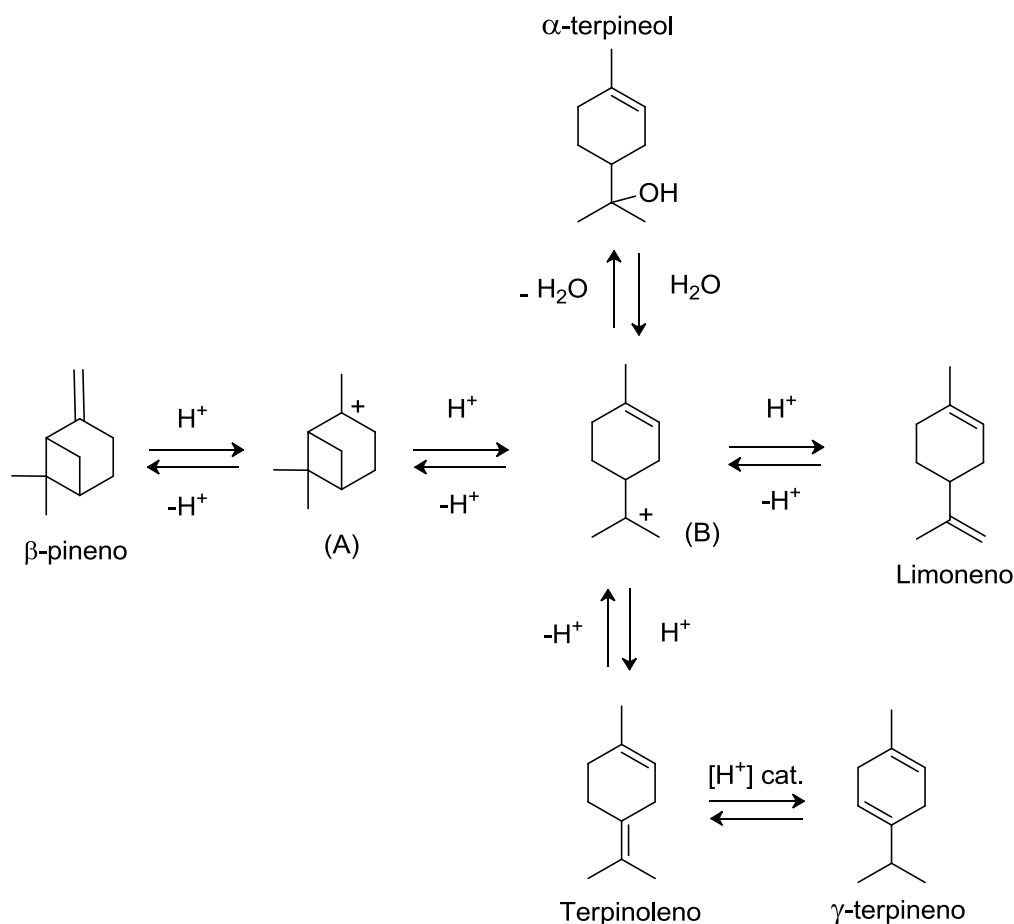


Figura 13. Esquema das possíveis vias para obtenção dos isômeros do β -pineno. (Figura adaptada da referência ROBLES-DUTENHEFNER, *et al.*, 2001)

A protonação do β -pineno origina um carbocátion (A) que, em seguida, isomeriza-se dando origem a outro carbocátion (B). Com a protonação deste último forma-se o limoneno. Alternativamente, o carbocátion B pode perder um próton resultando no terpinoleno, o qual, por sua vez, pode ainda isomerizar-se em γ -terpineno. Segundo a literatura, todos estes processos são reversíveis. Além disso, ambos os carbocátions (A e B) podem reagir com outra molécula de olefina presente na solução de reação para dar início a um processo de oligomerização irreversível.

De acordo com Robbles e colaboradores, a adição de água ao sistema reacional, pode evitar a formação desses oligômeros e levar a um aumento significativo na seletividade, o que pode ser explicado como um resultado de um aprisionamento eficaz do carbocátion (B) por moléculas de

água (nucleófilos fortes), o que impediria a sua isomerização e oligomerização. Entretanto, isto levaria à formação de produtos de hidratação e não de oxidação, como era em princípio, o foco de nosso estudo.

As transformações do limoneno e do β -pineno catalisadas pelo HPA aparentemente envolvem carbocátions intermediários comuns. No entanto, as reações desses substratos diferem significativamente entre si. As reatividades observadas estão diretamente relacionadas às entalpias padrão de formação dos substratos (ΔH_f (líq.)) = -7,7 e -54,5 kJ mol⁻¹ para β -pineno, e limoneno, respectivamente. O limoneno é o substrato mais estável exibindo menor reatividade. Isto pode indicar que a taxa é determinante nas vias de protonação de olefinas no esquema representado na figura 13.

O canfeno apresenta uma dupla ligação exocíclica estereoquimicamente impedida, porém se mostrou prontamente reativo no sistema H₃PMo₁₂O₄₀/H₂O₂/CH₃CN, atingindo conversões elevadas após 6 horas de reação. Assim foi o substrato selecionado para as reações posteriores, pois somado ao fato de ser reativo frente à reação de oxidação, apresentou maior seletividade para a obtenção de produtos de oxidação, livre da formação de possíveis oligômeros.

4.2. Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na oxidação do canfeno

Este efeito foi investigado variando a concentração de oxidante na faixa de 3,75 - 18,8 mmol (solução aquosa de H₂O₂, 34% m/m), ou seja, a razão molar entre o substrato e H₂O₂ variou de 1:1, 1:2, 1:3 a 1:4. Isto foi realizado visando avaliar como esta variável afeta a conversão e seletividade desta reação. A figura 14 mostra as curvas cinéticas das reações nestas condições.

Notavelmente, as taxas de reação foram altamente dependentes da concentração de peróxido de hidrogênio utilizada. A quantidade ótima de oxidante foi fixada em 7,5 mmol de peróxido de hidrogênio, concentração na qual, maiores valores de conversão total e seletividade foram observadas.

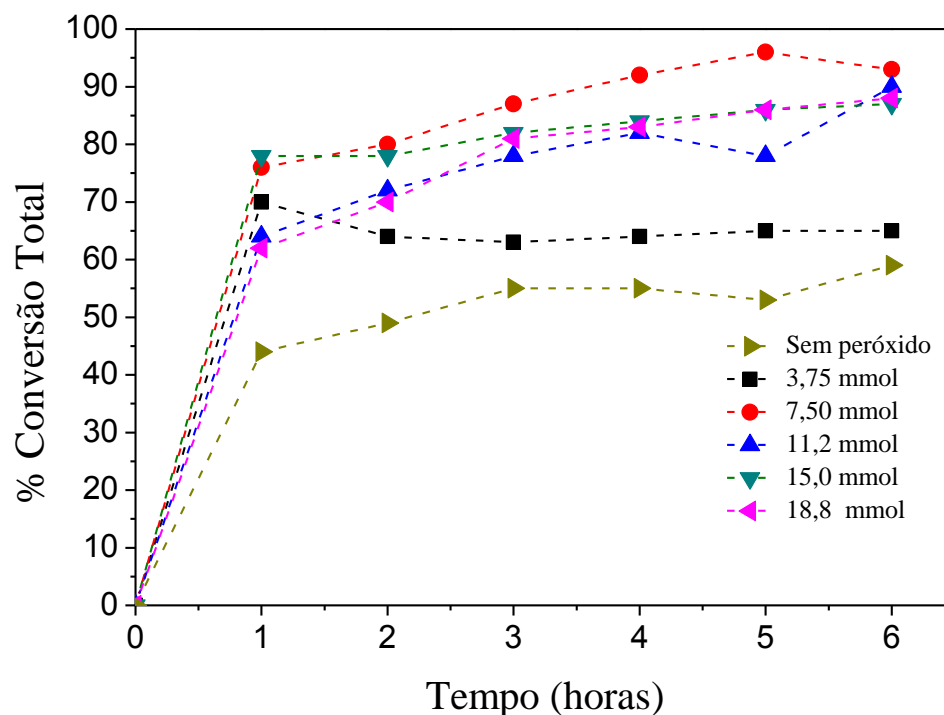


Figura 14. Conversão em função do tempo para a oxidação do canfeno, em diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio. Condições de reação: canfeno (3,75 mmol), tolueno (0,75 mL), acetonitrila (13,5 mL), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,06 mmol), 60°C, 6 h.

Por outro lado concentrações superiores ao valor escolhido foram aparentemente menos eficientes já que houve redução não só da conversão (Fig. 14), mas também da seletividade da oxidação (Tabela 2).

Pode-se observar que independentemente das concentrações de oxidante utilizadas, altos valores de taxas de reação inicial foram observados em todas as reações. Possivelmente, a maior concentração de alquilperóxidos formados na solução desde o início da reação, favorecem estas reações.

Tabela 2. Efeito da concentração do oxidante na conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do canfeno por catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$ em CH_3CN .

Exp.	H_2O_2 (mmol)	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a			Seletividade dos produtos. (%)				
			^b PI	^c PD	^d PND	(3a)	(3b)	(3c)	ΣSel.	O _{tr} ^e
1	0,00	59	0	53	6	58	0	38	96	4
2	3,75	65	0	61	4	8	10	28	46	54
3	7,50	93	0	89	4	20	26	32	78	22
4	11,20	90	0	87	3	20	17	34	71	29
5	15,00	87	0	87	0	22	18	24	64	36
6	18,80	88	0	83	5	21	31	22	74	26

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmols); $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,06mmol); 60°C; CH_3CN (13,5 mL); tolueno (0,75mL) 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^bPI = Produtos de isomerização detectados pelo CG

^cPD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG

^dPND = Produtos não detectáveis pelo CG

^eComplexa mistura de produtos minoritários.

3a =isoborneol, **3b**= éter di-isobornílico, **3c**=acetato de isobornila.

Um aspecto importante refere-se a possibilidade do produto (2) éter diisobornílico ser formado a partir do isoborneol. De fato, para o primeiro aumento na concentração de peróxido na solução houve um decréscimo na seletividade do isoborneol (**3a**) e um aumento na seletividade do produto di-isoborneol (**3b**) (Tabela 2).

O aumento na concentração do H_2O_2 (solução aquosa 34 % m/m) poderia tanto favorecer a formação de produtos de oxidação como também promover reações paralelas com a hidratação do canfeno. Portanto, torna-se importante verificar se apenas a presença de água e catalisador poderiam também favorecer esta hidratação.

Foram então realizadas várias reações onde os constituintes do sistema estavam ou não presentes “brancos”, (Tabela 3). Uma reação-branco foi realizada com água em substituição ao peróxido e mostrou uma

conversão de 61 % e seletividade de 100 % para a formação do isoborneol (**3a**), e do acetato de isobornila (**3c**). Todavia, nestas condições o éter di-isobornílico (**3b**), não foi formado, o que evidencia a participação do peróxido na sua formação. Por outro lado, experimentos realizados na ausência do catalisador usando como fonte de oxigênio o oxidante peróxido ou água revelaram que sem o catalisador não há formação dos produtos, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Efeito dos constituintes do sistema de reação na oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a		Seletividade dos produtos (%)				
		^c PD	^d PND	(3a)	(3b)	(3c)	ΣSel.	Otr ^d
1	93	89	4	20	26	32	78	22
2	61	52	9	61	0	39	100	0
3	59	53	6	58	0	38	96	4
4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmols); H₃PMo₁₂O₄₀ (0,06mmol); H₂O ou H₂O₂ (7,5 mmol); 60°C; CH₃CN (13,5 mL); tolueno (0,75mL) 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^cPD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG

^dPND = Produtos não detectáveis pelo CG

^dComplexa mistura de produtos minoritários.

3a =isoborneol, **3b**= éter di-isobornílico, **3c**=acetato de isobornila.

H₃PMo₁₂O₄₀/H₂O₂/CH₃CN

H₃PMo₁₂O₄₀/H₂O/CH₃CN

H₃PMo₁₂O₄₀/CH₃CN

H₂O/CH₃CN

H₂O₂/CH₃CN

Com os experimentos mostrados na Tabela 3 pode-se concluir que os produtos **3a** (isoborneol) e **3c** (acetato de isobornila) são produtos de rearranjo do esqueleto carbônico seguido de adição nucleofílica, sendo estes processos catalisados pelo heteropoliácido e que não requerem necessariamente a presença de peróxido. Por outro lado, a formação do produto **3b** (éter di-isobornílico) somente ocorre na presença de catalisador/peróxido, sendo este então um produto de oxidação, além de ser também resultante do rearranjo de esqueleto.

Outro aspecto importante a ser destacado é que normalmente em reações de oxidação de alcanos e olefinas com H_2O_2 , um ponto crucial a ser considerado é a possibilidade de formação de radicais alquil ou hidroperóxidos, os quais não são detectáveis por CG-FID (CARARI, 2014). Além disso, no caso das olefinas, a oligomerização do substrato também pode consumi-lo sem que sejam formados picos detectáveis nos cromatogramas. Estes aspectos são grandes obstáculos a serem superados quando monoterpenos, que apresentam reatividades dificilmente controláveis, são os substratos a serem oxidados.

A fim de verificar se de fato os intermediários alquilperóxidos estavam sendo formados no processo de oxidação do canfeno, foi empregado um método descrito por Shul'pin e colaboradores (SHUL'PIN *et al.*, 2003). Este método consiste na retirada de duas alíquotas de reação (para um mesmo tempo de reação), na qual uma delas é tratada com trifenilfosfina antes de ser submetida à análise por CG. Caso intermediários alquil ou hidroperóxidos tenham sido formados a trifenilfosfina os reduzirá a álcoois, detectáveis por CG-FID. Isto levaria a um aumento na área do pico do produto em comparação com a alíquota não submetida ao tratamento com trifenilfosfina.

Este procedimento foi aplicado no monitoramento das reações de oxidação do canfeno por H_2O_2 catalisado por $H_3PMo_{12}O_{40}$. Nenhuma variação significativa foi observada nas áreas dos picos dos produtos detectáveis no CG-FID e paralelamente no GC-MS. Isto confirma que tais intermediários não foram significativamente formados aqui. Por outro lado observou-se que de fato, a quantidade de óxido de trifenilfosfina ($OPPh_3$) diminuía à medida que o tempo de reação avançava, um resultado que pode ser atribuído à diminuição da concentração de H_2O_2 na solução.

4.3. Efeito da concentração do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de oxidação do canfeno por H_2O_2

Estudar o efeito da concentração de catalisadores em reações químicas é importante do ponto de vista econômico, pois pode determinar a concentração mínima viável para uma conversão satisfatória e para uma

maior seletividade em relação aos produtos desejados dentro do período de tempo selecionado. Na Figura 15, são apresentadas as curvas obtidas com diferentes concentrações do catalisador ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) na oxidação do canfeno.

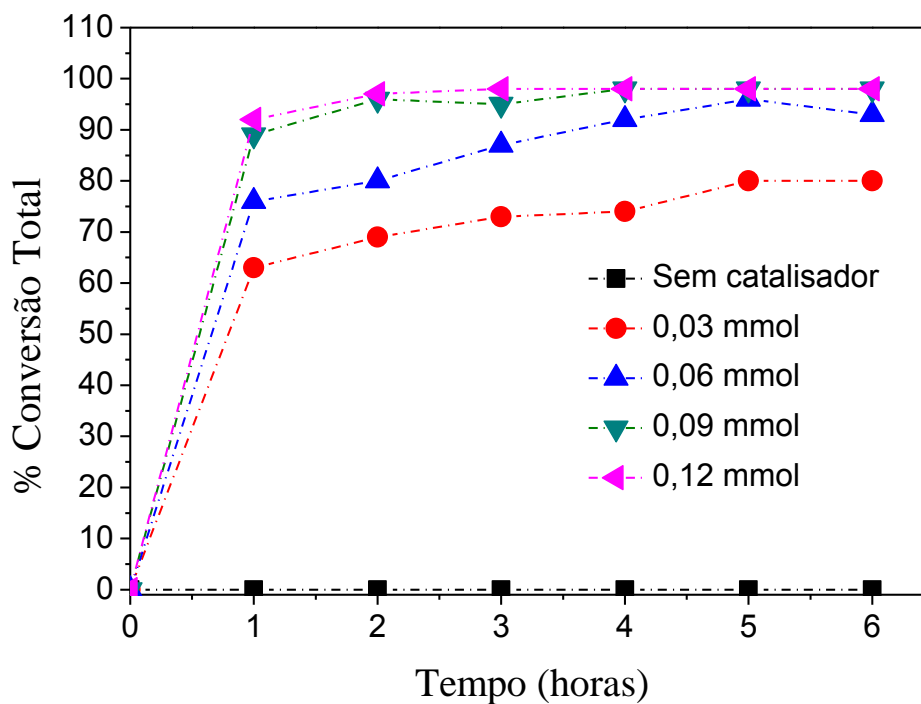


Figura 15. Curvas da reação de oxidação do canfeno, em diferentes quantidades de catalisador $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Condições de reação: canfeno (3,75 mmol), tolueno (0,75 mL), acetonitrila (13,5 mL), H_2O_2 (7,5 mmol), 60 °C, 6 h.

Na ausência de catalisador não houve formação de produtos após seis horas de reação, mesmo quando as reações foram realizadas na presença de peróxido. Sendo assim, a formação de produtos pode ser atribuída somente à presença do catalisador.

O aumento na concentração do catalisador não deveria afetar a conversão de uma reação pelo fato deste favorecer tanto a reação direta quanto a inversa; porém, isto é verdade somente se estas forem conduzidas até o equilíbrio. Porém, o objetivo não foi conduzir as reações até o equilíbrio e sim selecionar qual a menor concentração de catalisador fornece a maior taxa de conversão em um menor tempo.

Exceto na reação com menor concentração do heteropoliácido, conversões muito próximas foram obtidas (Tabela 4) logo o que determinou a escolha do valor ótimo, foi uma boa conversão associada a uma boa seletividade, o que foi observado para a concentração de 0,09 mmol de catalisador.

Tabela 4. Efeito da concentração do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ na conversão e seletividade dos produtos da oxidação do canfeno por H_2O_2 em CH_3CN .^a

Exp.	Catalisador (mmol)	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a			Seletividade dos P.O. ^a (%)				
			^b PI	^c PD	^d PND	(3a)	(3b)	(3c)	ΣSel.	O _{tr.} ^e
1	0,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,03	80	0	65	15	33	28	15	61	39
3	0,06	93	0	89	4	20	26	32	78	22
4	0,09	98	0	96	2	20	41	39	100	0
5	0,12	98	0	96	2	19	42	39	100	0

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmols); H_2O_2 (7,5 mmol); 60°C; CH_3CN (13,5 mL); tolueno (0,75 mL) 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^bPI = Produtos de isomerização detectados pelo CG

^cPD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG

^dPND = Produtos não detectáveis pelo CG.

^eComplexa mistura de produtos minoritários.

3a = isoborneol, **3b** = éter di-isobornílico, **3c** = acetato de isobornila.

De acordo com o observado no item anterior, onde um aumento na concentração do oxidante favoreceu a formação do di-isoborneol, um aumento na concentração do heteropoliácido também resultou no mesmo efeito, com um decréscimo na seletividade di-isoborneol. Isso confirma a observação feita nos experimentos da Tabela 3 onde a formação do produto éter di-isobornílico somente ocorreu na presença desta combinação ($H_3PMo_{12}O_{40}/H_2O_2$).

4.4. Efeito da temperatura na reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada pelo $H_3PMO_{12}O_{40}$

Geralmente, independente do caráter endotérmico ou exotérmico das reações, um aumento da temperatura resulta em um aumento da velocidade

das reações (FERREIRA, 2013). Isto ocorre porque a energia cinética das moléculas dos reagentes torna-se maior quando se eleva a temperatura, aumentando a frequência de colisões efetivas entre estas e a energia liberada nestas colisões. Desta forma, há uma maior probabilidade das moléculas reagentes atingirem a energia necessária para transpor a barreira energética (energia de ativação) que separa os reagentes dos produtos.

Este efeito foi avaliado nas reações de oxidação do canfeno por peróxido em soluções de acetonitrila, catalisadas por $H_3PMo_{12}O_{40}$ na faixa de temperatura de 25 a 60°C. As curvas cinéticas obtidas estão mostradas na Figura 16.

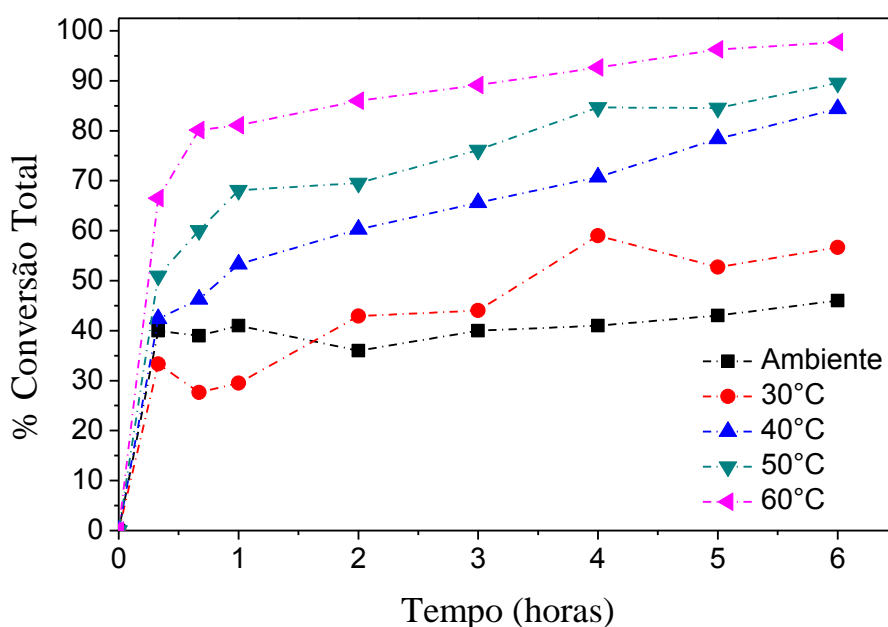


Figura 16. Curvas cinéticas para a oxidação do canfeno em diferentes temperaturas. Condições de reação: canfeno (3,75 mmol), tolueno (0,75 mL), acetonitrila (13,5 mL), H_2O_2 (7,5 mmol), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,09 mmol), 6 h.

A partir dos dados da tabela 5 e da figura 16, pode-se verificar que um aumento na temperatura da reação causa um forte aumento não só na velocidade das reações como também a conversão total do canfeno. Este resultado é esperado uma vez que, ao aumentar temperatura, há um aumento na energia cinética das moléculas e conseqüentemente na reatividade das mesmas. Por outro lado, a seletividade das reações foi também afetada pelas mudanças na temperatura.

A literatura não traz informações sobre o caráter exo ou endotérmico desta reação, todavia, por tratar-se da formação de produtos contendo oxigênio poderia se esperar que a mesma fosse exotérmica. Entretanto, como as conversões obtidas foram maiores quando maiores temperaturas foram utilizadas, pode-se presumir que a formação dos produtos isoborneol, e acetato de isobornila seja favorecida pelo aumento da temperatura. Este fato corrobora a observação destes produtos serem formados a partir de rearranjo de esqueleto seguido de adição nucleofílica e não propriamente ditos de oxidação.

Tabela 5. Efeito da temperatura nas reações de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisadas por $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Exp.	Temperatura (°C)	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a			Seletividade dos P.O. ^a (%)				
			^b PI	^c PD	^d PND	(3a)	(3b)	(3c)	ΣSel.	O _{tr.}
1	Ambiente	46	0	8	38	11	20	7	38	62
2	30	57	0	37	20	27	8	54	89	11
3	40	84	0	78	6	36	12	18	66	34
4	50	90	0	84	6	40	11	19	70	30
5	60	98	0	96	2	29	18	26	73	27

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,09mmol); H_2O_2 (7,5 mmol); CH_3CN (13,5 mL); tolueno (0,75mL); 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^bProdutos de isomerização detectados pelo CG

^cProdutos detectados pelo CG detectados pelo CG

^dProdutos não detectados pelo CG

^eComplexa mistura de produtos minoritários.

3a = isoborneol, **3b**=éter di-isobornílico, **3c**=acetato de isobornila.

Observou-se que um aumento na temperatura resultou em um consequente aumento na conversão. Por outro lado, a seletividade passa ser deslocada no sentido da formação do isoborneol (**3a**) quando a temperatura foi aumentada, pois ele tornou-se o produto majoritário. Certamente a reação para produção do isoborneol é aquela que possui menor energia de ativação, pois o produto é formado mesmo em temperaturas mais baixas como majoritário.

É relevante ressaltar que usar temperaturas elevadas acima do ponto de ebulição da acetonitrila, resulta em um aumento dos custos porque são necessários autoclaves para evitar a vaporização do solvente. Além disso, altas temperaturas de reação aumentam o consumo energético para uma produção em escala industrial, elevando os custos operacionais do processo, a partir de então se fixou como 60°C temperatura escolhida para conduzir as reações. (HAYYAN *et al.*, 2011).

4.5 Estudos cinéticos da reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada pelo $H_3PMO_{12}O_{40}$

Com as informações da Figura 16 é possível realizar um estudo cinético para a reação de oxidação do canfeno. Como não há relatos na literatura sobre o assunto, para se verificar a ordem da reação aplicaram-se os modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem com a intenção de observar qual desses modelos melhor se ajusta á reação de oxidação em estudo. O modelo que melhor se ajustou foi o de segunda ordem, representado pela equação 5:

$$\frac{-d[canfeno]}{dt} = k. [canfeno]^2 \quad (\text{Equação 5})$$

A Equação 5 pode ser integrada no intervalo de tempo de 0 a t, enquanto a concentração varia de $[canfeno]_0$, no tempo = 0, a $[canfeno]$, no tempo final.

$$\int_{C_0}^C \frac{d[canfeno]}{[canfeno]^2} = - \int_0^t k. dt \quad (\text{Equação 6})$$

Resolvendo a integral:

$$\frac{1}{[canfeno]} = \frac{1}{[canfeno]_0} + kt \quad (\text{Equação 7})$$

Para uma reação de segunda ordem, o gráfico de $\frac{1}{[canfeno]}$ em função do tempo deve ter um aspecto linear, e o coeficiente angular da reta

fornece o valor da constante de velocidade (k). Os valores de k obtidos para cada temperatura estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de k obtidos em diferentes temperaturas para a reação de oxidação do canfeno catalisada pelo $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Temperatura (°C)	Valores de k (s^{-1})
30	$6,25 \cdot 10^{-4}$
40	$1,48 \cdot 10^{-3}$
50	$2,70 \cdot 10^{-3}$
60	$6,34 \cdot 10^{-3}$

A relação entre a constante de velocidade k e a temperatura foi proposta por Arrhenius, conforme a equação abaixo:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: A = constante pré-exponencial; E = energia de ativação da reação; R = constante dos gases ideais; T = temperatura absoluta.

Linearizando a equação de Arrhenius tem-se:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 9})$$

Utilizando a Equação 5, foi construído o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (Figura 17). A energia de ativação da reação foi calculada a partir da inclinação da reta, que fornece o valor de E/R .

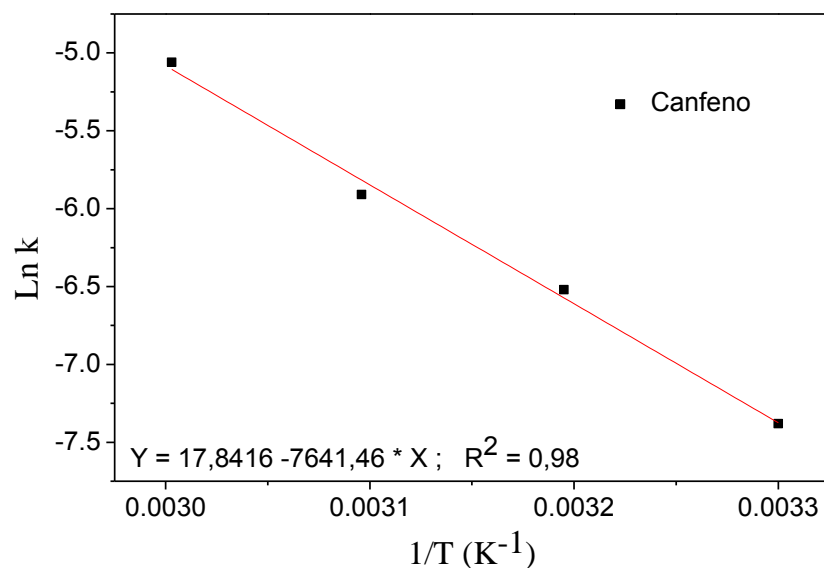


Figura 17. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para as reações de oxidação do canfeno.

O valor encontrado para a energia de ativação global foi de 63,53 kJ/mol. Deve-se ressaltar que esta energia de ativação deve ser chamada de “global”, pois não se refere à formação de um único produto apenas, e sim, de três produtos majoritários, dois dos quais identificados como produtos de rearranjo de esqueleto carbônico seguido de adição nucleofílica (isoborneol e acetato de isobornila) e um de rearranjo de esqueleto carbônico seguido de oxidação (éter di-isobornílico).

Há poucos relatos na literatura em termos da medida da energia de ativação nestes processos oxidativos de terpenos. Por exemplo, segundo CARARI (2011) a energia de ativação da oxidação do β -citronelol para β -citronelal por oxigênio catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{piridina}$ foi de 84 kJ.mol⁻¹ superior a encontrada para oxidação do canfeno por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

4.6. Estudo das transformações do canfeno

No figura 18 é proposto um possível mecanismo para formação dos produtos do canfeno, envolvendo um carbocátion, semelhante ao proposto para a hidratação / alcoilação de canfeno, já descrito na literatura (DA SILVA *et al.*, 2002).

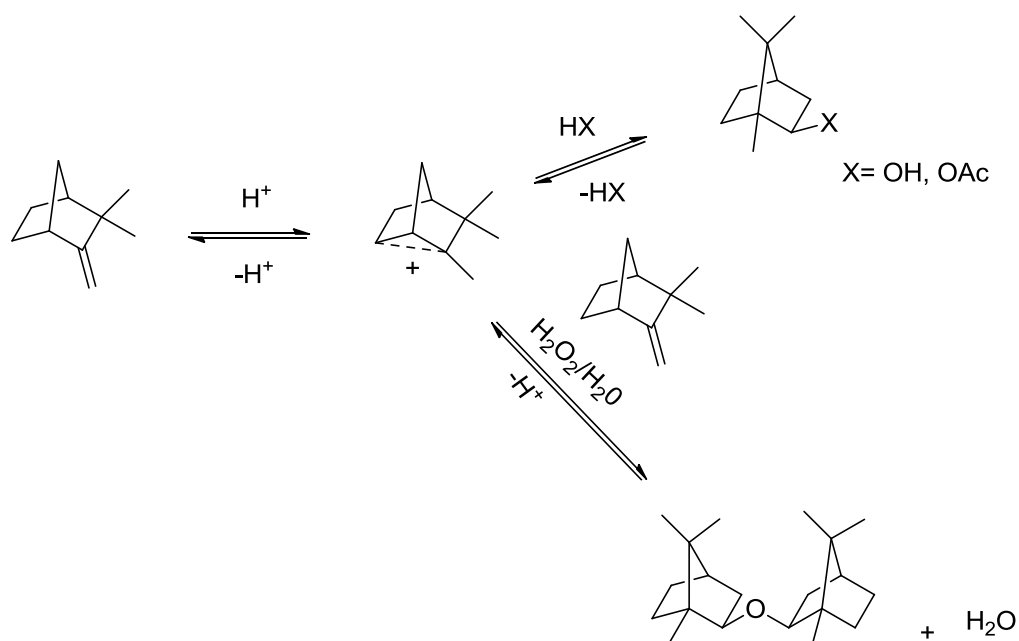


Figura 18. Esquema simplificado das possíveis vias de transformações para o canfeno. (Esquema adaptado da Referência CASTANHEIRO *et al.*, 2008)

A protonação do canfeno origina carbocátions, que, em seguida, podem sofrer um ataque nucleofílico formando o isoborneol e o acetato de isobornila. De fato, a formação do acetato de isobornila nas reações em CH_3CN foi atribuída a hidratação ácida que resulta na acetamida a qual sofre em seguida hidrólise, gerando o $HOAc$, um nucleófilo que adiciona-se ao carbocátion gerado pelo rearranjo do canfeno (CASTANHEIRO *et al.*, 2008; MA *et al.*; 2009).

Por outro lado, a formação do éter di-isobornílico também envolve a protonação do canfeno dando origem ao carbocátion, suscetível ao ataque nucleofílico da água/peróxido juntamente com uma molécula de canfeno resultando no éter di-isobornílico (DA SILVA *et al.*; 2003).

Extraordinariamente, uma alta estereoseletividade foi observada em ambas as reações nas quais somente os isômeros *exo* do álcool e do éster são formados. Um caminho alternativo, para essa reação, seria o ataque nucleofílico do primeiramente formado isoborneol ao carbocátion.

Como já discutido na Tabela 3, na qual “brancos” foram realizados a fim de se entender a participação dos constituintes do sistema de reação na formação dos produtos do canfeno, torna-se importante destacar mais

alguns aspectos. Quando água foi utilizada como fonte de oxigênio no lugar do peróxido de hidrogênio atingiu-se uma conversão de 61 % e seletividade total de 100 % para o isoborneol e o acetato de isobornila. Quando a reação catalítica foi conduzida na ausência de oxidante, novamente esses produtos se formaram majoritariamente. Por outro lado, na ausência de catalisador, mesmo variando a fonte de oxigênio (água ou peróxido) não houve formação de nenhum destes produtos. Isto sugere que o HPA efetivamente participa ativamente de todos os processos, e deve-se destacar que somente na reação em condições normais (peróxido, catalisador e acetonitrila), o éter di-isobornílico foi formado.

Á princípio esses resultados nos levam a presumir que a formação desses produtos exige a presença de água e ou peróxido no meio reacional. Entretanto, mesmo quando não foi adicionada água nas reações estudadas (Tabela 3), houve formação dos produtos **3a** e **3c**, o que leva a concluir que as águas de hidratação presentes no HPA (água de hidratação) foram suficientes para a formação de ambos compostos, visto que nas reações onde o catalisador esta ausente eles não se formam. Como se trata de um sistema homogêneo é provável que a água esteja ligada a moléculas do heteropoliácido uma vez que em hidratos cristalinos do HPA cada poliânion pode possuir até 30 mols de moléculas de água/mol de HPA.

O mecanismo proposto poderia levar as duas vias possíveis, a primeira leva a obtenção do isômero exo e a segunda do isômero endo, a elucidação e confirmação das estruturas são descritas na seção 4.6.

4.7. Caracterização dos produtos

A reação de oxidação do canfeno se mostrou seletiva para o sistema empregado, formando três produtos majoritários que foram detectáveis no CG. Dois destes produtos (3a) e (3c) foram isolados e caracterizados empregando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV), cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C).

Para o produto (3b), previamente identificado pelo CG-EM, não foi possível concluir a caracterização por meio de todas as técnicas devido à

dificuldade de separação, mas novas tentativas serão realizadas pelo grupo no intuito de isolar e caracterizar este produto. Possivelmente, este produto deve estar se decompondo durante a realização da etapa de coluna cromatográfica em sílica, pois até então somente conseguimos isolar o isoborneol e o acetato.

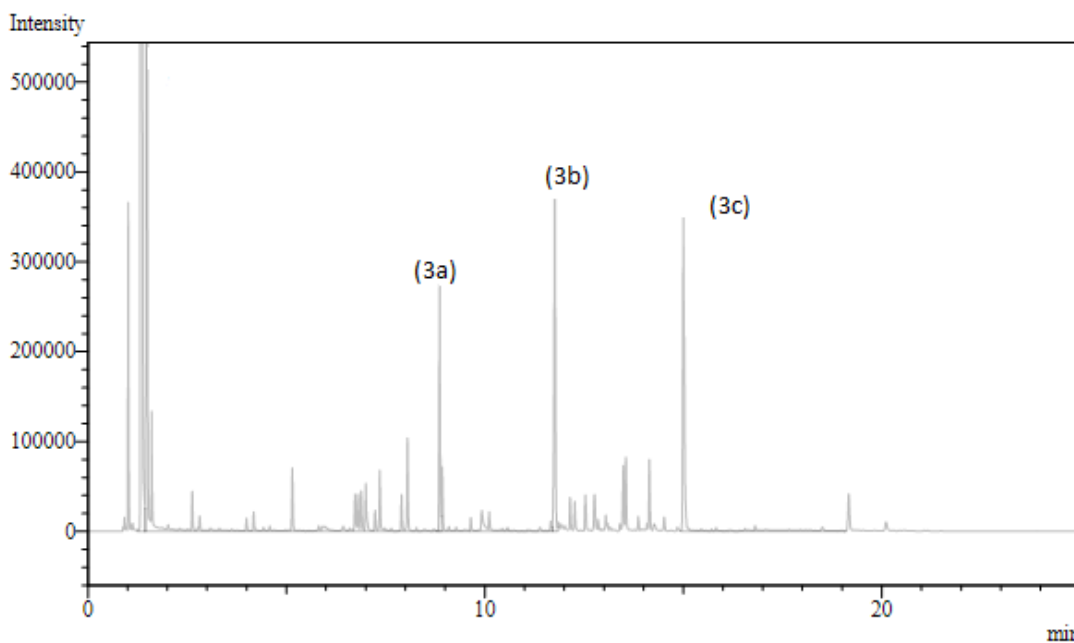


Figura 19. Cromatograma obtido na oxidação do canfeno em CH_3CN após 6 horas de reação. Condições de reação: canfeno (3,75 mmol), H_2O_2 (7,5mmol) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,09 mmol), CH_3CN (14,75 mL), 60°C .

Os dados obtidos pelas técnicas CG-EM, espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ^1H e de ^{13}C , foram comparados com dados encontrados na literatura e a partir de então, foram propostas as estruturas dos produtos de oxidação. A figura 20 mostra a estrutura do isoborneol proposta para o produto (3a).

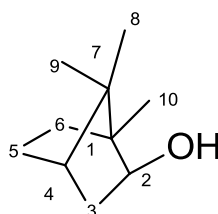


Figura 20. Estrutura do isoborneol.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 0,81 (s, 3H, H-8); 0,90 (s, 3H, H-10); 0,95-0,97 (m, 2H, H-5 e H-6); 1,01 (s, 3H, H-9); 1,44-1,55 (m, 1H, H-5); 1,62-1,75 (m, 4H, H-3, H-4 e H-6), 3,60-3,62 (m, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} 11,3 (C-10); 20,1 (C-8); 20,4 (C-9); 27,2 (C-6); 33,9 (C-5); 40,4 (C-3); 45,0 (C-4); 46,3 (C-7); 48,9 (C-1); 79,9 (C-2).

EM/IE (m/z /int.rel.): 154/0 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ [M^+]), 139/7, 136/11, 121/12, 110/19, 95/100, 93/19, 69/11, 67/16, 55/13, 43/14, 41/19.

IV (KBr) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ / cm^{-1} : 3370, 2944, 2872, 1000 .

No espectro na região do infravermelho para o isoborneol (Figura 21) pode-se observar uma banda em 3370 cm^{-1} referente ao estiramento O-H. Na região de $2983\text{--}2876\text{ cm}^{-1}$ as bandas são atribuídas aos estiramentos de ligação C-H para carbonos com hibridização sp^3 . A banda na região de 1000 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C-O. O espectro do isoborneol foi comparado com o espectro obtido para o canfeno, onde bandas atribuídas ao estiramento O-H e C-O não estão presentes, confirmando assim mudanças na estrutura do substrato.

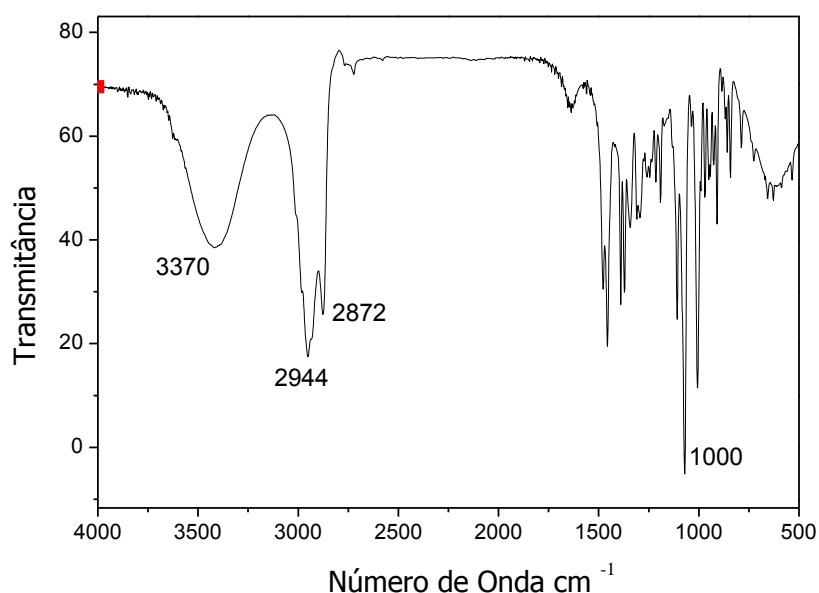


Figura 21. Espectro na região do Infravermelho obtido para o isoborneol.

As atribuições dos sinais de ressonância dos hidrogênios e dos carbonos são similares aos encontrados na literatura (Tabela 7), as afirmações foram realizadas com base nos experimentos de RMN de ^1H e de ^{13}C e HSQC de ^1H e de ^{13}C . No espectro de RMN de ^{13}C foi observado um sinal em $\delta = 79,9$ ppm o qual se refere ao carbono ligado ao grupo hidroxila. Outro sinal importante verificado foi o do carbono do grupo metila em ponte com o carbono primário cujo sinal foi verificado em $\delta = 11,33$ ppm. O espectro de RMN de ^1H apresentou um sinal na região de $\delta = 3,61$ ppm, na forma de um tripleto integrado para um hidrogênio, correspondente ao hidrogênio do carbono que contém o grupo hidroxila. Os demais sinais de ressonância do hidrogênio e suas multiplicidades esperadas foram também observados de acordo com a literatura (ROCHA *et al*, 2008).

Tabela 7. Comparação entre os dados obtidos e os encontrados na literatura

$\delta(\text{ppm})$ Isoborneol	Literatura ^a	Atribuição
79,9	79,9	C-2
48,9	48,9	C-1
46,3	46,3	C-7
45,0	45,3	C-4
40,4	40,4	C-3
33,8	33,2	C-5
27,2	27,2	C-6
20,4	20,2	C-9
20,0	20,1	C-8
11,3	11,3	C-10

^a(ROCHA *et al*, 2008)

Para o acetato de isobornila, o espectro na região do infravermelho (Figura 22) apresentou uma banda em 1640 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo carbonila de ésteres. Na região de $2983\text{--}2876\text{ cm}^{-1}$ as bandas são atribuídas aos estiramentos de ligação C-H para carbonos com hibridização sp^3 . Foram observadas também uma banda na região de 1287 cm^{-1}

referente ao estiramento assimétrico do carbono da ligação C-O-C e em 1120 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico O espectro do acetato de isobornila foi comparado com o espectro obtido para o canfeno para confirmação das mudanças na estrutura deste substrato.

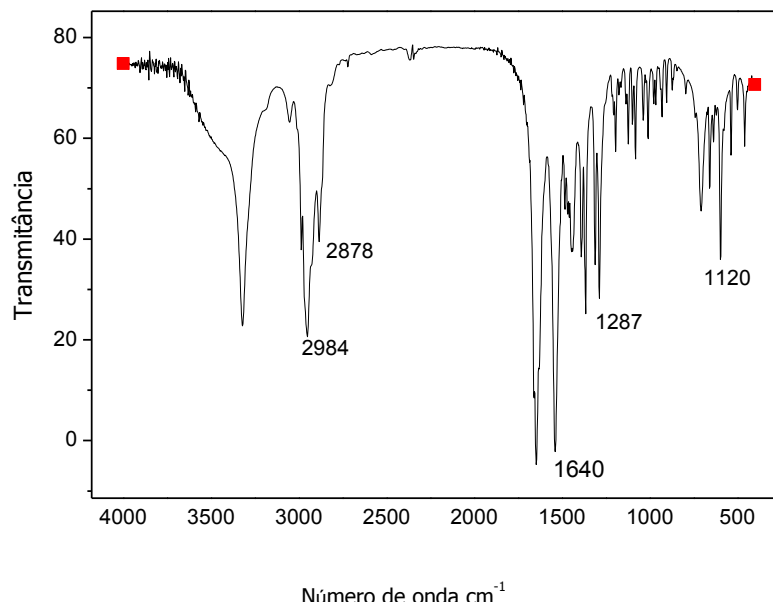


Figura 22. Espectro no Infravermelho obtido para o acetato de isobornila.

A figura 23 mostra a estrutura do acetato de isobornila.

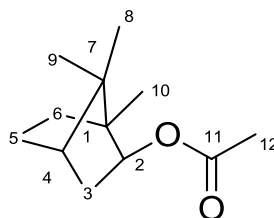


Figura 23. Estrutura do acetato de isobornila.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 0,81 (s, 6H, H-9 e H-10); 0,88 (s, 3H, H-8); 1,08-1,17 (m, 1H, H-6); 1,22-1,30 (m, 1H, H-5); 1,40-1,58 (m, 2H, H-3 e H-5); 1,62-1,72 (m, 2H, H-4 e H-6); 1,79-1,87 (m, 1H, H-3); 1,94 (s, 3H, H-12), 3,83-3,91 (m, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} 11,6 (C-10); 20,2 (C-8); 20,3 (C-9); 23,6 (C-12); 26,9 (C-6); 35, (C-5); 39,0 (C-3); 44,8 (C-4); 47,0 (C-7); 48,3 (C-1); 56,7 (C-2), 169,2 (C-11).

EM E.I (*m/z* int. rel.) 195/20 (C₁₂H₂₀O₂ [M⁺]), 180/5, 152/9, 136/34, 121/60, 95/100, 93/24, 86/44, 67/18, 60/9, 55/14, 43/48.

IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ /cm⁻¹: 2984, 2878, 1640, 1287, 1120.

As atribuições dos sinais de ressonância dos hidrogênios e dos carbonos para o acetato de isobornila são similares aos encontrados na literatura (Tabela 8). As afirmações foram realizadas com base nos experimentos de RMN de ¹H e de ¹³C e HSQC (¹H, ¹³C), são também similares às do isoborneol. No espectro de RMN de ¹³C um importante sinal que possibilitou a proposta da estrutura foi o correspondente ao carbono ligado ao grupo carbonila cujo sinal foi observado em $\delta = 169,2$ ppm. O sinal do carbono do grupo metila ligado ao carbono do grupo carbonila apareceu em $\delta = 23,6$ ppm. E para o carbono ligado ao oxigênio do éster o sinal foi observado em $\delta = 56,7$ ppm. No espectro de RMN de ¹H foi verificado um multiplete correspondente ao hidrogênio do carbono primário que está ligado ao oxigênio do grupo funcional do éster com sinal em $\delta = 4,82$ ppm. O simpleto em $\delta = 1,94$ ppm corresponde aos hidrogênios do grupo metila ligado ao carbono da carbonila.

Tabela 8. Comparação entre os dados obtidos e os encontrados na literatura para acetato de isobornila

δ (ppm) Acetato de isobornila	Literatura ^a	Atribuição
169,2	170,6	C-11
48,3	48,6	C-1
47,0	46,9	C-7
44,8	44,9	C-4
39,1	38,7	C-3
35,9	33,7	C-5
26,9	27,0	C-6
23,6	21,3	C-12
20,3	20,1	C-9
20,2	19,7	C-8
11,6	11,4	C-10

^a(Meiros *et al*, 2011)

5. Conclusões

O estudo da oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$ em acetonitrila foi realizado neste trabalho e elevadas conversões foram obtidas nas reações. O canfeno foi majoritariamente convertido em isoborneol, éter di-isobornílico e acetato de isobornila. Estes produtos possuem valor agregado por serem usados na indústria de fragrâncias, cosméticos, produtos de limpeza e indústrias farmacêuticas. O papel de cada constituinte na reação foi investigado e pode-se concluir que os produtos isoborneol e acetato de isobornila são produtos de rearranjo de esqueleto seguido de adição nucleofílica catalisada pelo heteropoliácido, aparentemente não dependendo da presença de peróxido. Por outro lado, o éter di-isobornílico foi formado somente quando HPA/peróxido estavam presentes. Diferentemente dos dois primeiros produtos os quais foram completamente caracterizados, este produto não pôde ser isolado e caracterizado totalmente devido à dificuldade de separação, entretanto já mostrou evidências de ser oxifuncionalizado pelas fragmentações que apresentou em seu espectro de massas.

Além do canfeno também foram avaliados outros monoterpenos como limoneno e β pineno, porém mostraram diferentes reatividades em relação ao canfeno no sistema catalítico avaliado. Por outro lado, a partir dos resultados obtidos com esses substratos reações de produção de aromáticos a partir de compostos de origem renovável como o β -pineno e limoneno, deverão ser alvos de investigação futura em nosso grupo.

O efeito dos parâmetros de reação, como concentração do catalisador e do oxidante e temperatura de reação na oxidação do canfeno foram avaliados tanto na conversão como na seletividade. As condições de reação otimizadas para o canfeno foram 0,09 mmol de $H_3PMo_{12}O_{40}$, temperatura de 60°C, em acetonitrila como solvente, nas quais se atingiu uma conversão de 96 % sendo que 100% foram produtos de oxifuncionalização (adição/oxidação).

Foi possível realizar um estudo cinético para a reação de oxidação do canfeno e pela primeira vez foi calculada a energia de ativação para a oxidação do canfeno no sistema $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} / \text{H}_2\text{O}_2$ e é igual a 63,53 kJ/mol.

Em geral, foi estudado um processo de oxidação eficiente para canfeno baseado no uso de um catalisador de baixa toxicidade e baixo custo, e um oxidante de mínimo impacto ambiental, porque produz água como único subproduto, além de ser de baixo custo e abundante.

6. Referências bibliográficas

AGARWAL, S.; GANGULI, J. N. Selective hydrogenation of monoterpenes on Rhodium (0) nanoparticles stabilized in Montmorillonite K-10 clay. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 44– 50, 2013.

ANASTAS, P. T., KIRCHOFF, M. M. e WILLIAMSON, T. C., Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, **Applied Catalysis. A: General**, v. 221, p. 3-13, 2001.

ANASTAS, P.T.; BARTLETT, L.B.; KIRCHHOF, M.M.; WILLIAMSON, T.C.; **Catalysis. Today**, v 55, p.11-22, 2000.

ANASTAS, P.T; WILLIAMSON, T.C; **Green Chemistry: Frontiers and Benign Chemical Synthesis and Processes**, Oxford University Press: Oxford, p. 1-26, 1998.

ARANTES, A. C. C; BIANCHI, M. L; Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol. **Revista Virtual Química** v. 5, p. 959-972, 2013.

BARBOSA, P.S; **Oxidação de terpenos por oxigênio molecular catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$** . Monografia, apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

CARARI, D. M.; DA SILVA, M. J.; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Catalyzed Monoterpene Oxidation by Hydrogen Peroxide: An Inexpensive and Environmentally Benign Oxidative Process ,**Catalysis Letters**, 2014.

CARARI, D.M; **Oxidação de Álcoois Terpênicos por Oxigênio Molecular Catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ na Presença de Bases Nitrogenadas e Carbonatos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CARDOSO, A.L; **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. Tese de

Doutorado do Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2011.

CARDOSO, L. A.M., GOMES JÚNIOR, W. A., GONZAGA, A. R. E., AGUIAR, L. M. G. e ANDRADE, H. M. C., Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over sílica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO₂), **Journal Molecular Catalysis. A: Chemical**, v. 209, p. 189-197, 2004.

CASTANHEIRO J.E., FONSECA I.M.; RAMOS A.M.;VITAL J. Acetoxylation of camphene catalyzed by beta zeolite. **Catalysis Communications** v 9, p.2205–2208, 2008.

CASTRO, F. L.; KOVER, R. X.; KOVER, W.B.; JÚNIOR, J.J. A Novel Synthesis of 1-Acetyl-4-Isopropenyl-1-Cyclopentene by Chemoselective Cyclization of 4-Methyl-3-(Oxobutyl)-4-Pental: An Important Intermediate for Natural Product Synthesis. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 112, 1999.

CAVANI, F., *Heteropolycompounds-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties*, **Catalysis Today**, v. 41, p. 73-83, 1998.

COSTA V. V; **Transformações de substratos terpênicos catalisadas por rutênio e heteropoliácido: síntese de produtos de química fina**. Dissertação da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

CRAVEIRO A. A.; M. I. L. Machado, **Ciência Hoje**, v 4, p.23 ,54-63 ,1986.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v.16, n. 3, p. 224-228, 1993.

DA SILVA, J. G; **Hidroformilação de substratos monoterpênicos catalisada por Complexos de ródio: síntese de produtos de Interesse comercial e intermediários para Indústria de química fina**, tese de doutorado. Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2008.

DA SILVA, K. A., KOZHEVNIKOV, I. V ; GUSEVSKAYAA, E. V; Hydration and acetoxylation of camphene catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v 192 , p. 129–134; 2003.

DEGENHARDT, J.; KÖLLNER, T. G.; GERSHENZON, J. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. **Phytochemistry**, v. 70, p. 1621–1637, 2009.

DOS SANTOS S. J. ; **Preparação e caracterização de sais mistos de céσιο e amônio do ácido 12-tungstofosfórico e suas aplicações em reações em reações eco amigáveis**. Dissertação de mestrado do Instituto de Química da Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2008.

DOS SANTOS, F. M. A. M; **Novas aplicações de polioxometalatos: materiais moleculares híbridos orgânico/inorgânicos com possíveis propriedades de óptica não linear**. Dissertação de Mestrado da Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.

DUARTE, T. A. G.; **Polioxometalatos: Estudos Catalíticos em fase Homogênea e Heterogênea**. Dissertação de Mestrado da Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012.

DUPONT. J; **Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas**; **Química Nova**, 2000.

FERREIRA, A. B.; **Avaliação da atividade de catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

FREITAS, A.; BRASIL, C.; LURAGO, J. ; BITTAR, N.; GOUVÊA, R.; MIOTO, S.; **O papel da química e da ciência no desenvolvimento sustentável : a química verde**. Curso de Química Tecnológica, Disciplina de Tecnologia, Energia e Meio Ambiente. Pontifícia Universidade Católica de Campinas, 2010.

GAMELAS, A.; .COUTO F. A. S.,; TROVÃO, M. C. N., CAVALEIRO, A. M. V., CAVALEIRO J. A.S.; JESUS, J .D. P., **Thermochimica Acta**, v 326, p165, 1999.

GONÇALVES, C. E. M.; GONÇALVES, C, E;; LAER, L. O. ; SILVA, M. J. ; CARDOSO, A. L; Bioadditive synthesis from H₃PW₁₂O₄₀ catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions, **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 46-52, 2012.

GOSSANI, C. M. D., MATHIAS, L. S., PASSONI , L. C., VIEIRA, O. M; Atividade de heteropoliácidos sobre fungos e bactérias de Importância veterinária. **II Congresso Fluminense de Iniciação Científica e Tecnológica**, Rio de Janeiro, 2010.

GUSEVSKAYA, E.V.; Catálise organometálica: algumas contribuições para a síntese orgânica, **Química Nova**, v26, 242, 2003.

HAYYAN, A.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, M.; AL-NASHEF , I. M.; AL-ZAHRANI, S. M.; AL-SAAD, M. A. Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9564–9570, 2011.

HILL C. L.; Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems, **Chemical Review**, v 98, n1. 1998.

JÚNIOR, G.W; **Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas**. Tese apresentada á Universidade Federal da Bahia. Bahia,2008.

KIM, Y.; KIM, H.; LEE, J.; SIM, K.; HAN, Y.; PAIK, H. **Applied Catalysis A**. v 155, p.15-26 1997.

KOZHEVNIKOV, I. V., Advances in catalysis by heteropoly acids, **Russian Chemical. Reviews**, v. 56, n. 9, p. 811-825, 1987.

KOZHEVNIKOV, I. V., Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine synthesis, **Catalysis. Review – Science Engineering**, v. 37, n. 3, p. 311-352, 1995.

LANA, N. J. L.; ROCHA, K. A. S.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GUSEVSKAYA, E.V.; One-pot synthesis of diisobornyl ether from camphene using heteropoly acid catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.243, p. 258–263, 2006.

LEMPERS, H. E. B.; SHELDON, R. A. Allylic oxidation of olefins to the corresponding α,β -unsaturated ketones catalyzed by chromium aluminophosphate-5. **Applied Catalysis A**, v. 143, n. 1, p. 137-143, 1996.

LONG, D. L. TSUNASHIMA, R, LEROY, C.; Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. **Angewandte Chemie**. Int. Ed. 49 p. 1736 – 1758, 2010.

LOPÉZ, E. S.; HERNÁNDEZ J. G. C; CORTÉS; JACOMÉ, M. A; NAVARRETE, J.; LIANOS, M. E ; VASQUÉZ, A. ; ARMENDÁRIZ, H,; LÓPEZ, T,; Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zircônia, **Applied Catalysis A: General** , v 175, p. 43-53, 1998.

MA. J.,. ZHANGA, X ;. ZHAOA, N.; XIAO, F.;, WEI W; SUNA, Y; Mechanism of TBD-catalyzed hydrolysis of acetonitrile. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM** v 911 p.40–45 ,2009.

MACHADO. A. S. C.; **Da Gênese do termo Química Verde às colorações discrepantes da Química e da Biotecnologia. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v 108, p.43-46, 2008.

MEIRELES, A. L. P., ROCHA, K. A. S;. KOZHEVNIKOV, I. V, GUSEVSKAYAA E. V.; Esterification of camphene over heterogeneous heteropoly acid catalysts: Synthesis of isobornyl carboxylates. **Applied Catalysis A: General**, v 409–410 p. 82–86, 2011.

MEIRELES, A. L. P; **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: Esterificação e eterificação do canfeno, isomerização do óxido de alfa-pineno.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.

MITSUTANI, A. Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes, **Catalysis. Today**, v. 73, p. 57-63, 2001.

MIZUNO, N. e MISONO, M., Heteropolyanions in catalysis, **J. Mol. Catal.**, v. 86, p. 319-342, 1994.

MIZUNO, N.; KAMATA, K.; YAMAGUCHI, K. **Top. Catal.** , 53, 876-893, 2010.

OLIVEIRA, C. F.; DEZANETI, L. M.; GARCIA, F. A. C.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; ALVIN, K. S. P. **Applied. Catalysis A.** . v 372, p.153-161, 2010.

OLIVEIRA, P.; RAMOS, M, A.; FONSECA, I. Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff base complexes: Effect of the linking agent. **Catalysis Today**, v. 102, p. 67-77, 2005.

PARSHALL, G.W., ITTEL, S.D., **Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes**, John Willey & Sons Inc., 1992.

PIZZIO, L. R., VÁZQUEZ, P. G., CÁCERES, C. V. e BLANCO, M. N., Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, **Appl. Applied Catalysis A: General** . v 256, p.125–139, 2003.

ROBLES-DUTENHEFNER, P.A.; DA SILVA, A.K; M. SIDDIQUI R. H.; KOZHEVNIKOV, V. I; GUSEVSKAYA V.E. Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v 175, p.33–40, 2001.

ROCHA, K. A. S; **Utilização do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ como catalisador em processos de valorização de compostos terpênicos.**

Tese de Doutorado da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2008.

SALES, L.; AUBRY, C. R.; THOUVENOT, C. F; ROBERT, F, DORÉMIEUX-MORIN, C.; CHOTTARD, G; LEDON, H.; JEANNIN, Y.; BRÉGEAULT, J. M., **Inorganica Chemistry**, v33, p.871,1994.

SHELDON, R.; **Pure Applied Chemistry**., v 72, p.1233, 2000.

SHUL'PIN, G. B; KOZLOV, Y. N; SHUL'PINA, L. S; TATYANA, V.; STRELKOVA, T. V; MANDELI, D.; Oxidation of reactive alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by manganese complexes. **Catalysis Letters**, v 138, p.193-204, 2010.

SIMÕES, M. M. Q, **Polioxometalatos como catalisadores em transformações oxidativas de compostos orgânicos com peróxido de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado da Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.

SPEZIALI, M.C; De aromas e perfumes, o mercado da indústria do “cheiro” **Química. Nova**, Vol. 35, Nº. 4, 861-864, 2012.

XAVIER, R.S; **Reações de oxidação de monoterpenos e esterificação de ácidos graxos catalisadas pelo ácido dodecafosfomolibdico**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2012.

YAMASE T., **J. Mater. Chemistry**, v15, p.4773, 2005.

YOO, S. K.; DAY, D. F. Bacterial metabolism of α -and β -pinene and related monoterpenes by *Pseudomonas sp.* strain PIN. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 7, p. 739-745, 2002.

YOO, S. K.; DAY, D. F. Bacterial metabolism of α -and β -pinene and related monoterpenes by *Pseudomonas sp.* strain PIN. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 7, p. 739-745, 2002.

Capítulo II

Oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada pelos sais metálicos do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

1. Introdução

Os heteropolícompostos têm sido amplamente empregados como catalisadores para várias reações em sistemas homogêneos e heterogêneos, diante da grande variedade de moléculas de diferentes tamanhos, composições e estruturas disponíveis. De fato, uma das grandes vantagens dos HPAs é que suas propriedades catalíticas podem ser facilmente ajustadas alterando os componentes metálicos constituintes, seja contra-íons ou o heteroátomo central (CHOI *et al.*, 2012).

Neste contexto, a maioria dos trabalhos sobre a oxidação de compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos e álcoois, tem usado como catalisadores polioxometalatos lacunares com ânions de Keggin e polioxotungstatos substituídos por metais de transição ou ainda, vanadiomolibdatos mistos [$\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$]. Apesar das diferenças conhecidas nas propriedades redox dos polioxotungstatos e polioximolibdatos, estes últimos tiveram suas propriedades catalíticas muito pouco investigadas (GRINENVAL *et al.*, 2011).

Há também poucos relatos na literatura de derivados dos heteropoliácidos que mantiveram suas propriedades na forma de sais insolúveis não suportados. O exemplo de maior sucesso é o sal de céσιο $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, o qual tem sido utilizado como catalisador em reações de transesterificação de triacilglicerídeos de vegetais para produção de biodiesel (SRILHATA *et al.*, 2012). Até o presente momento não há referência ao uso de sais de heteropoliácidos em reações de oxifuncionalização de monoterpenos.

Nos processos de oxidação em fase líquida, o uso de peróxido de hidrogênio requer geralmente a presença de um ácido de Lewis, os quais as vezes são instáveis e requerem cuidados em relação a presença de água e ar. Uma interessante e atraente opção seria utilizar catalisadores do tipo Keggin como o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, uma vez que suas propriedades ácidas e oxidantes podem ser controladas de acordo com os elementos metálicos a serem introduzidos em sua constituição (SANTOS *et al.*, 2013).

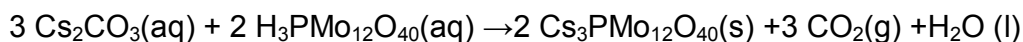
Neste Capítulo, está descrita a síntese e caracterização de sais do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ com seus prótons substituídos com diferentes metais. Foram sintetizados sais com metais de transição potencialmente ativos em reações de oxidação e também sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, visando uma comparação. Foram utilizados como precursores o heteropoliácido de molibdênio e diferentes sais metálicos (nitratos, carbonatos, e cloretos). A atividade destes catalisadores foi avaliada em reações de oxifuncionalização do canfeno por peróxido de hidrogênio em soluções de metanol.

2. Revisão de Literatura

2.1. Sais de Heteropoliácidos

Os sais dos heteropoliácidos também são conhecidos como “heteropolissais”, são obtidos a partir da substituição parcial ou total dos seus prótons por outro cátion. A natureza do cátion metálico nos heteropolissais é um aspecto fundamental na definição de sua acidez, solubilidade, porosidade e estabilidade térmica (OKAMOTO *et al.*, 2007).

A preparação de sais de heteropoliácidos é feita normalmente pela troca iônica em solução aquosa dos prótons do heteropoliácido precursor, por cátions metálicos presentes em solução aquosa. O nível de substituição dos prótons pode ser facilmente controlado pela estequiometria da reação. São comumente utilizadas soluções de carbonatos, cloretos ou nitratos do cátion desejado. O heteropolissal é obtido por precipitação ou evaporação do solvente (MIZUNO *et al.*;1998). A equação a seguir exemplifica a preparação.



Quando cátions com pequeno raio como Na^+ , Li^+ e Cu^{2+} substituem os prótons dos HPAs surgem sais solúveis em solventes polares e há um pequeno aumento da área superficial em relação ao ácido precursor. Diferentemente, quando cátions maiores como Cs^+ , NH_4^+ , e Rb^+ são utilizados formam-se sais insolúveis, que apresentam elevada microporosidade e

aumento de área superficial destes materiais se comparados a seus precursores (PEREZ-MAQUEDA *et al.*;1998).

A solubilidade, a microporosidade, o volume e a distribuição de poros destes materiais estão relacionados ao tamanho do cátion adicionado. Além disso, estes sais com elevada área superficial possuem também uma estrutura microporosa bem definida. Essa estrutura depende do tamanho do cátion metal, bem como da extensão de troca iônica (parcial ou total), além das condições de preparo (CORMA *et al.*,1996).

Tabela 9. Propriedades físico-químicas de heteropolissais^a

Cátion	Raio Iônico (Å)	Solubilidade em água	Área Específica (m ² /g)
Li ⁺	0,68	Sim	<10
Na ⁺	0,97	Sim	<10
Ag ⁺	1,26	Sim	<10
Mg ²⁺	0,66	Sim	<10
Ca ²⁺	0,99	Sim	<10
Cu ⁺	0,72	Sim	<10
Zn ²⁺	0,74	Sim	<10
Al ³⁺	0,51	Sim	<10
Fe ³⁺	0,64	Sim	<10
La ³⁺	1,02	Sim	<10
Ce ³⁺	1,03	Não	>100
K ⁺	1,33	Não	>100
Rb ⁺	1,47	Não	>100
Cs ⁺	1,67	Não	>100
NH ₄ ⁺	1,43	Não	>100

^aSolubilidade em água.

Os sais com cátions de raio atômico inferior a 1,33 Å têm geralmente um comportamento físico-químico muito semelhante ao ácido, são solúveis em água e solventes polares, são também pouco porosos e possuem baixa área

superficial, inferior a 10 m²/g (Tabela 9). Por outro lado, sais com cátions monovalentes e com raios maiores que 1,33 Å, tais como K⁺, NH₄⁺ e Cs⁺, são insolúveis em água e solventes polares, devido à sua baixa energia de solvatação e elevada energia de rede. (ESSAYEM *et al.*, 1999, JÚNIOR, 2008).

A troca iônica pode trazer benefícios tais como um aumento na sua hidrofobicidade, que é desejável para sistemas heterogêneos. A diminuição da solubilidade dos sais mistos em relação ao heteropoliácido precursor traz vantagens principalmente, no que se refere à facilidade em separar o catalisador do meio de reação, o que poderá ser feito por filtração a vácuo ou centrifugação. Desta forma, o catalisador pode ser mais facilmente reutilizado (DOS SANTOS, 2008).

Heteropolissais que contêm cátions de metais de transição têm sido aplicados como reoxidantes do paládio (II) no processo Wacker para a oxidação do eteno á acetaldeído, tanto em condições homogêneas quanto heterogêneas. Descobriu-se que a presença de cátions de metais de transição aumenta a conversão inicial de eteno e reduz o potencial redox do ânion do heteropolissal tornando-o mais facilmente recuperável frente ao oxigênio (NOWLNSKA & DUDKO, 1997).

Os sais do heteropoliácido H₃PMo₁₂O₄₀ totalmente substituídos com cátions monovalentes preservam normalmente a estrutura cúbica de corpo centrado como mostrado no sal de céσιο na Figura 24. No lugar dos íons hidroxônios, posicionam-se os cátions em ponte, que se ligam a quatro ânions de Keggin, (Cs⁺ ponte). Nas faces laterais do cubo estão os cátions localizados em posições terminais, identificados como Cs⁺ terminal, que estão ligados a apenas duas unidades de Keggin (DOS SANTOS, 2008).

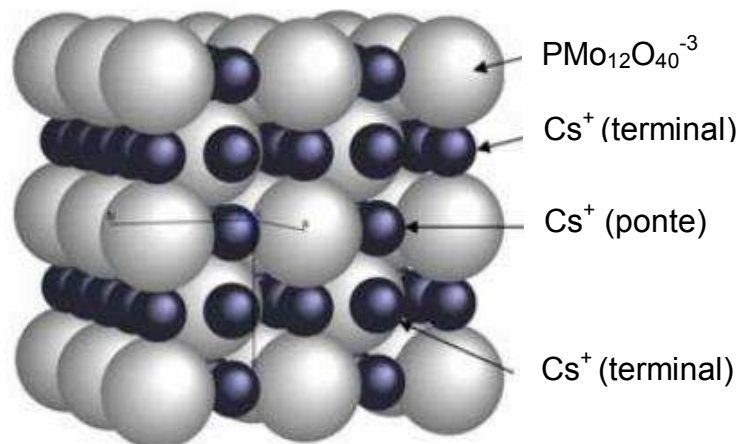


Figura 24. Modelo Estrutural Proposto para o Cs₃PMo₁₂O₄₀. (Figura adaptada da referência DOS SANTOS, 2008).

O aumento do número de aplicações dos POMs e seus derivados deve-se, em parte, à sua fácil síntese, que possibilita a obtenção de grandes quantidades a baixo custo. Como é possível introduzir diversos heteroátomos mesmo não metais nas estruturas dos HPAs, isso favorece que eles sejam utilizados em diversas áreas para diferentes finalidades, pois sua introdução confere aos POMs características diferentes daquelas de seus precursores (KATSOULIS, 1998).

3. Objetivos

Objetivo principal

- O objetivo principal neste Capítulo II foi sintetizar e caracterizar os catalisadores sais de heteropoliácidos, avaliando sua atividade nas reações de oxidação do canfeno com peróxido de hidrogênio como oxidante estequiométrico.

3.1. Objetivos específicos

- Sintetizar os sais do heteropoliácido H₃PMo₁₂O₄₀ substituídos com cátions metais de transição potencialmente ativos em reações de oxidação;

- Sintetizar os sais do heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ substituídos com cátions metais alcalinos ou alcalinos terrosos com diferentes raios, visando obter catalisadores heterogêneos potencialmente ativos em reações de oxidação;
- Caracterizar os sais obtidos por análises de espectroscopia na região do infravermelho, Difração de Raios-X e UV-Vis;
- Avaliar a atividade catalítica dos sais dos heteropoliácidos nas reações de oxidação do canfeno, usando H_2O_2 como oxidante.
- Identificar os principais produtos de reação por análises de CG-EM;

4. Procedimento Experimental

Os heteropolissais foram preparados de acordo com os dados da literatura e caracterizados por difração de raios X, Espectroscopia na região do Infravermelho e Espectroscopia na Região do UV-Vis (LARONZE et al.;2002).

4.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes foram de grau analítico e adquiridos de fontes comerciais. Os solventes foram utilizados sem purificação adicional. Metanol, tolueno utilizado como padrão interno, e o catalisador $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfomolibídico, 99% m/m) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Os sais percussores (carbonato de sódio, lítio, potássio, cézio, bário, e de cálcio, assim como os cloretos de cobre(II), cobalto (II), ferro (II) e ferro (III), nitrato de alumínio e carbonato de magnésio) foram obtidos a partir da Proquímicos, Vetec, Fluka e Merck.

O H_2O_2 aquoso (34 % m/m) empregado como oxidante foi obtido junto á Vetec e o teor de H_2O_2 foi confirmado por titulação com solução de $KMnO_4$ $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

4.2. Metodologia para preparação dos catalisadores

Tipicamente, foram preparadas uma solução aquosa do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ x. H_2O e do sal metálico precursor. A solução do sal metálico foi adicionada á solução de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, com vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sob agitação constante á temperatura ambiente. A solução foi mantida em repouso durante 24 horas, á temperatura ambiente Depois disto, foi evaporada até a total secura, por aquecimento á 60°C .

4.3. Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica muito utilizada para verificação da manutenção da estrutura primária dos polioxometalatos, pois mostra de forma qualitativa a presença do íon de Keggin em bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , que é uma região chamada de “impressão digital”. As análises foram realizadas em um espectrômetro com Transformada de Fourier, FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconfield Bucks, Inglaterra), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.3.2 Difração de Raios-X

As análises de difração de Raios X foram realizadas em um X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Ni e radiação $\text{Co-}\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de 10 - 80° (2θ), pelo método de difração em pó. Esta técnica é útil também no que diz respeito à manutenção ou perda da cristalinidade após a adição dos cátions além de fornecer evidências da modificação da estrutura secundária do ânion de Keggin.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Visível

As análises de UV-Vis, foram realizadas num espectrofotômetro Agilent 8453, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, na faixa de 190

a 1100 nm. A espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível para heteropoliácidos é uma importante forma de caracterização para confirmar a presença da estrutura de Keggin nos catalisadores sintetizados. O $H_3PMo_{12}O_{40}$ apresenta bandas características em 230 nm e 304 nm e estas devem também estar presentes nos catalisadores sintetizados confirmando que a estrutura primária permaneceu inalterada após a síntese dos catalisadores.

4.3.4. Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica foi realizada num Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 da Perkin Elmer. As massas das amostras utilizadas ficaram entre 10-50 mg, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}C\ min^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio. As temperaturas dos termogramas foram registradas a cada variação de $0,1^{\circ}C$, numa faixa de $30^{\circ}C$ a $600^{\circ}C$. Essa técnica permite verificar a perda de massa em diferentes temperaturas e verificar o grau de hidratação dos catalisadores, assim como propor suas fórmulas moleculares.

4.4. Procedimento geral utilizado na oxidação de monoterpenos

As reações foram realizadas em um reator (tri) bitubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, em banho termostaticado com agitação magnética. Tipicamente, uma quantidade adequada de catalisador (0,06 mmol) foi dissolvida em metanol de modo que o volume final sempre foi igual a 15 mL. A temperatura do reator foi ajustada para $55^{\circ}C$. Após a adição do canfeno (3,75 mmol) e do padrão interno tolueno (0,75mL) iniciou-se a reação com a adição do oxidante H_2O_2 (7,5 mmol). A reação foi monitorada retirando-se alíquotas de hora em hora durante 6 horas de reação, as quais foram posteriormente mantidas em freezer até serem analisadas por cromatografia gasosa.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos Heteropolissais

5.1.1. Determinação da solubilidade dos heteropolissais sintetizados

A fim de se verificar a solubilidade dos heteropolissais sintetizados em diferentes solventes e escolher um que permitisse a comparação da atividade catalítica dos sais em um mesmo sistema reacional, foram realizados alguns testes de solubilidade. A tabela 10 resume os resultados obtidos.

O teste de solubilidade foi realizado nas mesmas condições determinadas para as reações. Como a maioria dos sais mostrou alta solubilidade em metanol, optou-se por trabalhar com um sistema em fase homogênea neste solvente. Para os sais de céσιο, potássio e cálcio a intenção foi verificar se esses derivados dos heteropoliácidos mantiveram suas propriedades na forma de sais insolúveis não suportados.

A solubilidade dos sais de polioxometalatos é determinada pelo cátion metálico, uma vez que estes compostos possuem energia de rede baixa e a energia de solvatação do ânion é igualmente baixa.

Com os resultados obtidos, foi possível observar que ao se substituir os prótons do heteropoliácido por cátions pequenos como Na^+ , Li^+ e Cu^{2+} ou Al^{3+} , formaram-se sais solúveis em água e metanol (solventes polares), o que pode ser atribuído ao pequeno aumento da área superficial em relação ao ácido precursor; esses Heteropolissais, de acordo com a literatura, mantêm suas características similares às do heteropoliácido precursor e esses dados estão também de acordo com os dados apresentados na Tabela 10. Os solventes alcoólicos foram escolhidos visam aplicações futuras, como por exemplo, a síntese de éteres terpênicos.

Tabela 10. Solubilidade dos heteropolissais sintetizados em diferentes solventes.

Heteropolissais	Água	Acetonitrila	Metanol	Etanol	T. Butanol	Hexano
$\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	^a Solúvel	^b Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Mg}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Ca}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Ba}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{CoPMo}_{12}\text{O}_{40}$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Fe}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
$\text{Fe}_2(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

^aSolúvel: Catalisadores que apresentaram dissolução total no solvente;

^bInsolúvel: Catalisadores que não apresentaram dissolução no solvente ou foram parcialmente solúveis.

Da substituição dos cátions H^+ por cátions maiores como K^+ , Cs^+ como sugerido pela literatura foram obtidos sais insolúveis.

5.1.2. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho

A estrutura primária do ânion de Keggin do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$ exibe um espectro típico de FT-IR numa extensão de $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, com bandas relacionadas a vibrações características muito úteis na identificação do íon de Keggin. Os principais resultados de espectroscopia na região do IV obtidos para os diferentes sais sintetizados são mostrados na Tabela 8, onde as vibrações características do ânion de Keggin estão destacadas.

Tabela 11. Bandas de absorção características do ânion de Keggin obtidas na região do Infravermelho.

	ν (P-O)	ν (Mo=O)	ν_{as} (Mo-O _c -Mo)	ν_{as} (Mo-O _e -Mo)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ,	1067	956	879	763
Li ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1067	965	873	778
Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1067	961	871	779
K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1063	963	865	789
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1060	960	869	787
Mg ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	1065	967	873	785
Ca ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	1065	966	873	786
Ba ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	1065	967	871	791
AlPMo ₁₂ O ₄₀	1056	954	871	759
Co(PMo ₁₂ O ₄₀)	1065	967	875	761
Cu ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	1065	967	873	789
Fe (PMo ₁₂ O ₄₀)	1065	963	871	789

Todos os catalisadores heteropolissais sintetizados apresentaram as bandas correspondentes às vibrações características das principais ligações presentes na estrutura do ânion de Keggin. Para o H₃PMo₁₂O₄₀, as bandas características estão na região de número de onda igual a 1064 cm⁻¹ (P-O), 964 cm⁻¹ (Mo=O), 880 cm⁻¹ (Mo-O-Mo) e 786 cm⁻¹ (Mo-O-Mo). Os espectros dos heteropolissais mostraram as mesmas bandas apresentadas pelo H₃PMo₁₂O₄₀ puro, confirmando que a estrutura Keggin foi preservada após a troca total dos prótons pelos cátions metálicos (Tabela 11). Estes resultados estão em concordância com aqueles descritos na literatura (OKAMOTO *et al.*, 1997).

Os espectros na região do Infravermelho para os heteropolissais apresentaram bandas de vibrações características do HPA, comprovando que

a estrutura de Keggin foi preservada, ou seja, apenas os hidrogênios foram removidos (Figuras 25, 26 e 27).

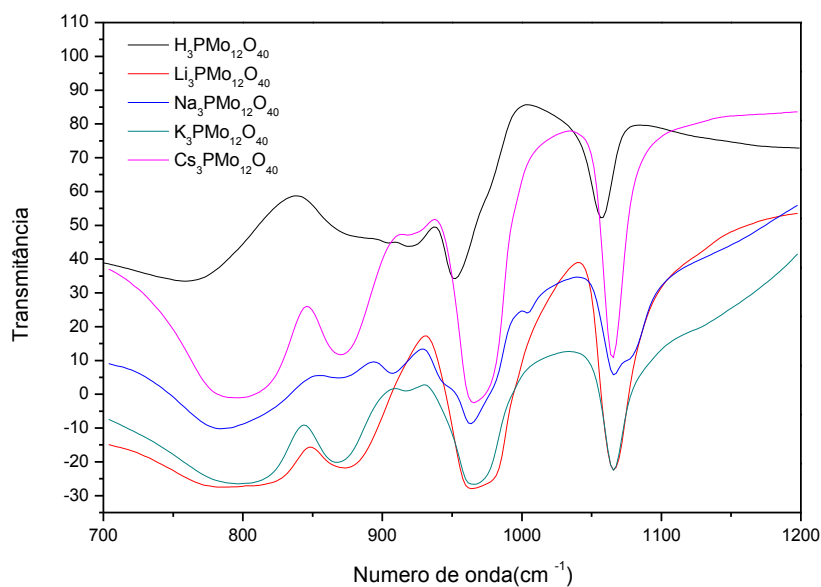


Figura 25. Espectro no I.V para os heteropolissais totalmente substituídos com metais alcalinos.

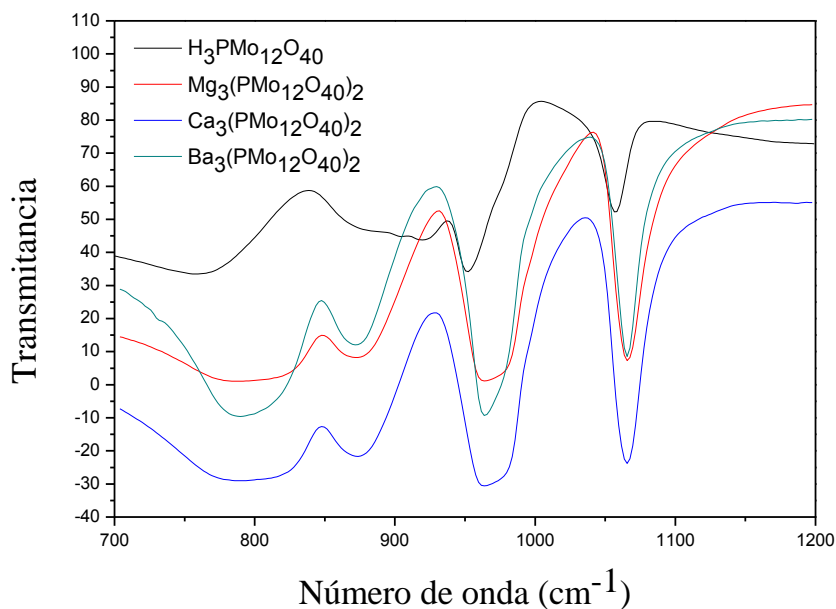


Figura 26. Espectro no I.V para os heteropolissais totalmente substituídos com metais alcalinos terrosos.

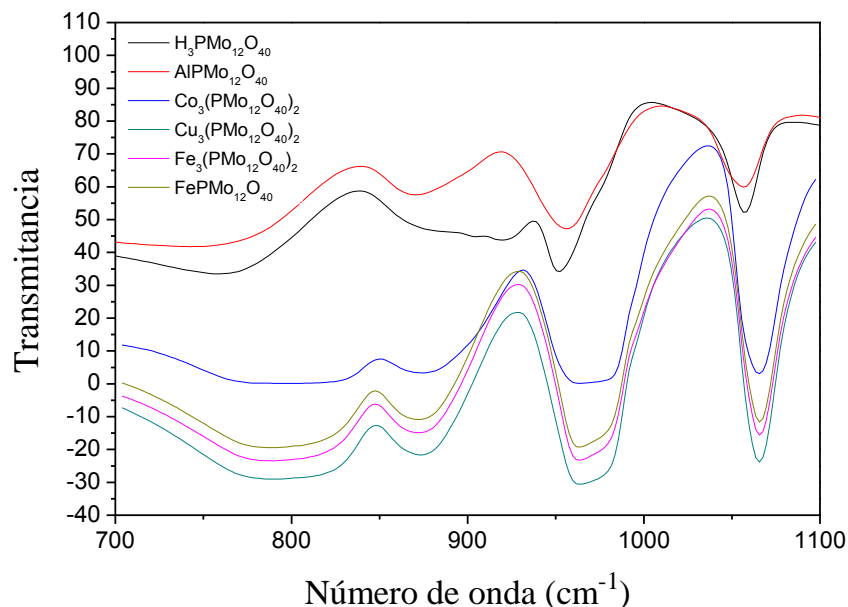


Figura 27. Espectro no I.V. para os heteropolissais totalmente substituídos com alguns metais de transição e Al^{3+} .

5.1.3. Difração de Raios-X

Esta técnica permite determinar a estrutura cristalográfica do polioxometalato. Os difratogramas de raios-X refletem a estrutura secundária dos heteropolicompostos. No caso do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a estrutura secundária é dependente do grau de hidratação do heteropoliácido (CORMA *et al.*, 1996).

Além disso, esta técnica pode ser útil também no que diz respeito à manutenção ou perda da cristalinidade após a adição de cátions e pode fornecer evidências da modificação da estrutura secundária. Para investigar a composição de fase, bem como a estabilidade estrutural dos catalisadores, os dados de difração de raios X foram correlacionados com o do HPA.

As Figuras 28,29, e 30 mostram os difratogramas de raios-X (DRX). Os espectros de difração de raios-X para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ puro, são padrão para esse material. Esse comportamento é típico do sistema cúbico de corpo centrado e estão de acordo com a literatura (OKUHARA *et al.*,2000).

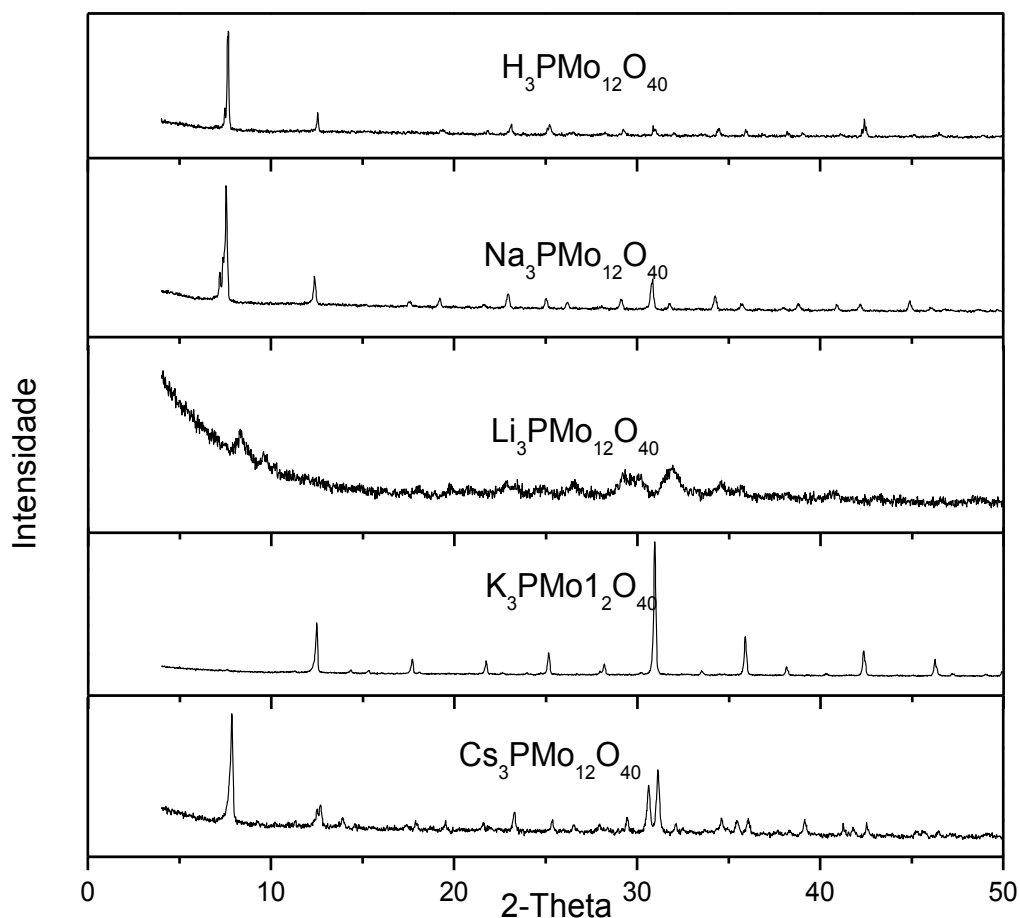


Figura 28. Difratomogramas do heteropolissais preparados a partir de sais de metais alcalinos.

Os difratogramas apresentaram linhas de difração estreitas e bem definidas, o que segundo a literatura indica que os sais devem apresentar uma estrutura cristalina (MANSILLA *et al.*, 2010).

Para todas as amostras de sais da 1A e 2A, de modo geral, as principais linhas de DRX foram dentro da faixa de $2\theta = 12,5; 18,3; 25,7; 30,2; 35,6^\circ$. Excetuando-se os sais de lítio e potássio onde aparentemente algumas reflexões não foram detectadas, e os difratogramas se mostram característicos de estruturas tipicamente amorfas. As reflexões obtidas para os sais de metais alcalinos sugerem uma estrutura cristalina e de acordo com a literatura essas reflexões são atribuídas a sais alcalinos cúbicos hidratados. Isto confirma que apesar de secos durante o processo de preparação, os

catalisadores mantiveram as águas de hidratação, ou então as adquiriram durante o intervalo que ficaram estocados até a utilização para os testes catalíticos

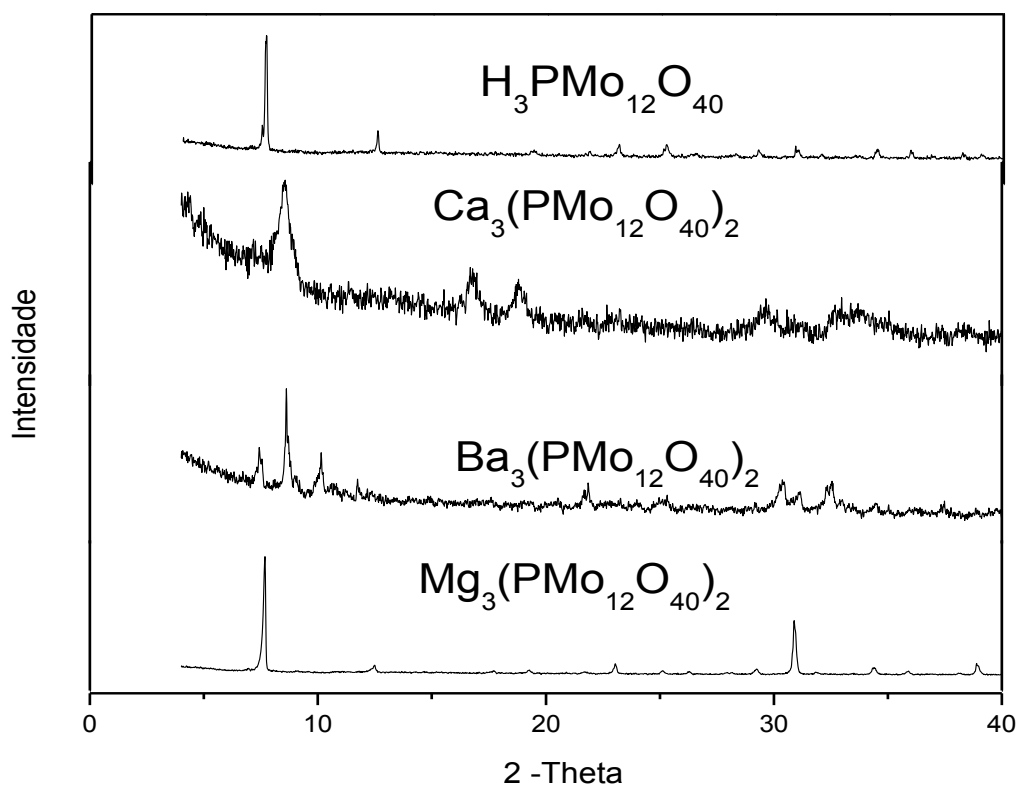


Figura 29. Difrátogramas do heteropolissais preparados a partir de sais de metais alcalinos terrosos.

Por outro lado, para o sal de Ba^{2+} foi observado o aparecimento de novos picos de difração.

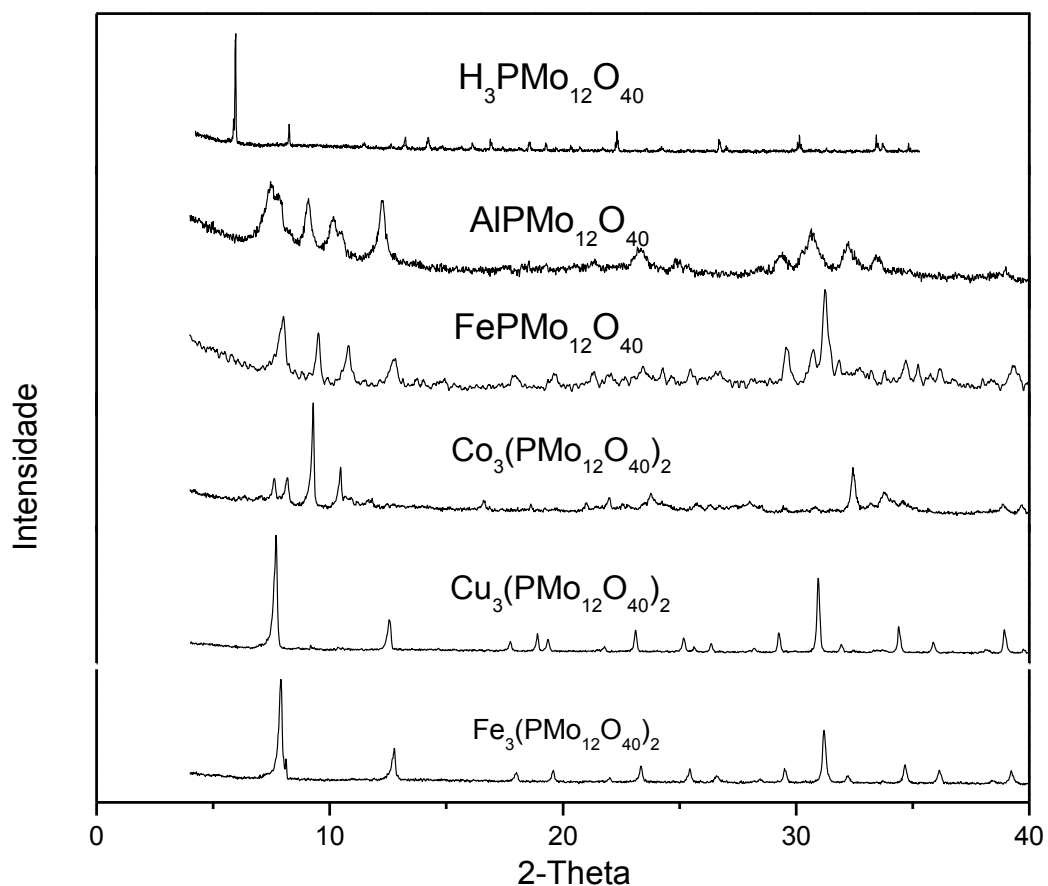


Figura 30. Difratoogramas do heteropolissais preparados a partir de sais de metais de transição e Al^{+3} .

O aparente alargamento dos picos para o heteropolissal de alumínio e ferro (III) sugere alguma diferença no tamanho de partícula em comparação ao demais catalisadores preparados com metais de transição, o que pode estar relacionado ao seu menor raio iônico e a carga do cátion.

Em geral, apesar do aparecimento de alguns picos não característicos nos difratogramas, para os sais de metais de transição os picos característicos esperados para um HPA com estrutura de kegglin foram observados. Esta semelhança entre os mesmos sugere que a modificação da composição química não alterou a estrutura física da composto, mantendo as posições relativas dos átomos metálicos de Mo.

5.1.4. Espectroscopia de Absorção na Região no Visível

A espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível para o heteropoliácido foi uma importante forma de caracterização para confirmar a presença da estrutura de Keggin nos catalisadores sintetizados. O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou bandas características em 230 nm e 304 nm, que estão de acordo com a literatura (ALMEIDA, 2008). Estas bandas, mostradas nos espectros das Figuras 31-33, podem ser atribuídas essencialmente a transferências de carga oxigênio-metal (O-P). Os heteropolissais apresentaram as bandas de absorção na mesma faixa de comprimento de onda, confirmando que a estrutura de Keggin se manteve inalterada.

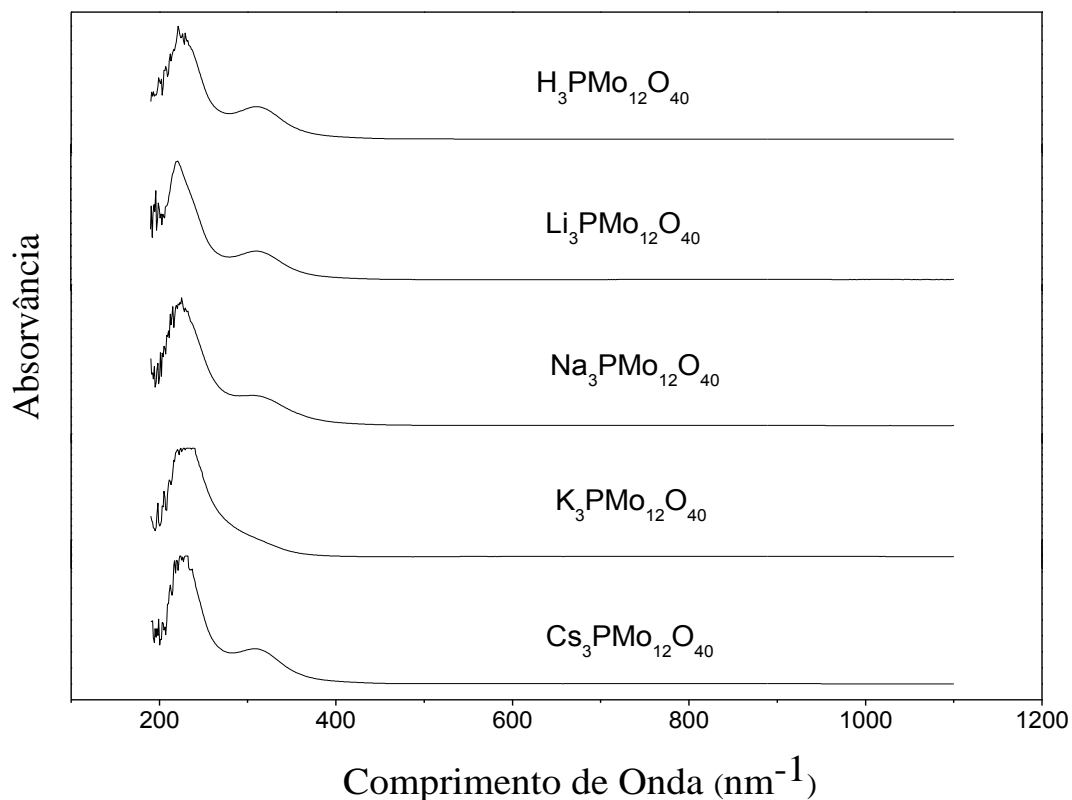


Figura 31. Espectros eletrônicos dos heteropolissais sintetizados a partir de sais de metais alcalinos.

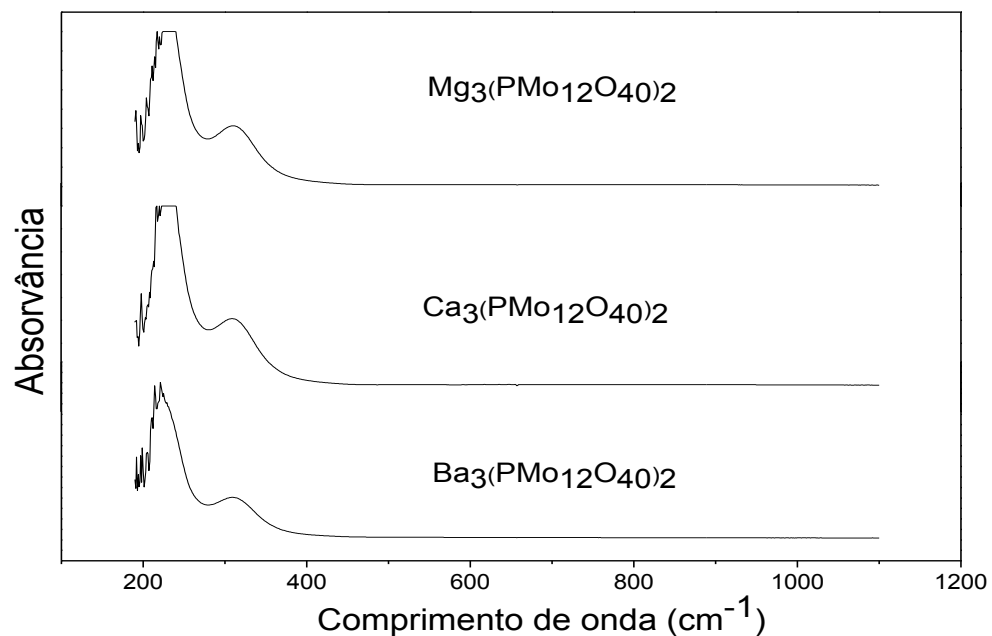


Figura 32. Espectros eletrônicos dos heteropolissais sintetizados a partir de sais de metais alcalinos terrosos.

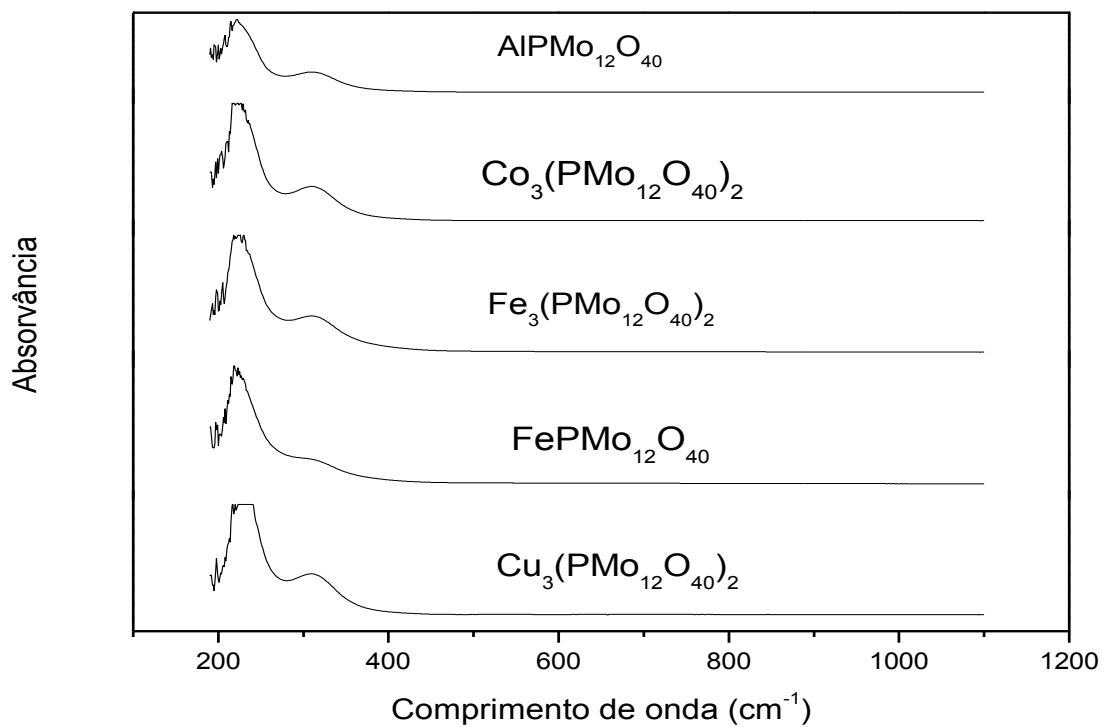


Figura 33. Espectros eletrônicos dos heteropolissais sintetizados a partir de sais de metais de transição e Al^{3+} .

5.1.5. Análise Termogravimétrica

O número de moléculas de água de hidratação nos compostos sintetizados foi determinado por análise termogravimétrica. Os termogramas foram registados no analisador termogravimétrico STA 6000 da Perkin Elmer, numa atmosfera de nitrogênio e na faixa de 30 - 600°C.

A determinação do nível de hidratação para estes compostos foi efetuada a partir da perda parcial e total de massa observada nos termogramas assim como as faixas de temperatura onde as perdas ocorreram. A partir dos dados obtidos para cada um dos compostos sintetizados, foi possível estabelecer sua fórmula molecular. Nas tabelas 12 a 14 estão apresentadas as fórmulas moleculares dos compostos sintetizados e as respectivas perdas de água.

A determinação do número de moléculas de H₂O para os sais dos polioxometalatos pode ser assim exemplificada, tomando como base o sal Li₃PMo₁₂O₄₀.nH₂O. Pela análise do termograma, a perda total de massa foi de 17,3 %, onde a massa inicial é considerada como 100%. Sendo a massa molar do Li₃PMo₁₂O₄₀ igual a 1843,3 g mol⁻¹, e da água de 18,0 g mol⁻¹, pode-se assumir que a massa molar inicial do composto é de (1843,3 + 18. n_{H₂O}) g mol⁻¹. Logo,

$$\begin{array}{rcl} 100 \% & \text{-----} & (1843,3 + 18.n) \text{ g mol}^{-1} \\ 17,1 \% & \text{-----} & 18.n \text{ g mol}^{-1} \end{array}$$

E assim temos:

$$100 \times 18n = 17,1 \times 1843,3 + 17,1 \times 18n$$

$$100 \times 18n - 17,1 \times 18n = 17,1 \times 1843,3$$

$$18n (100 - 17,1) = 17,1 \times 1843,3$$

$$n = \frac{17,1 \times 1843,3}{18(100 - 17,1)} \cong 21$$

Logo, o composto $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ perdeu aproximadamente 21 mols de moléculas de água por mol, concluindo-se que sua fórmula molecular é $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. A fim de encontrar a quantidade de água perdida em cada faixa de temperatura, temos que na faixa de 30 a 100 °C, o composto perdeu 13,5 % de massa de água. Logo,

$$\begin{array}{rcl} 100 \% & \text{-----} & (1843,3 + 18 \times 21) \text{ g mol}^{-1} \\ 13,5 \% & \text{-----} & 18.n \text{ g mol}^{-1} \end{array}$$

E assim temos:

$$100 \times 18n = 13,5 \times (1843,3 + 378)$$

$$n = \frac{13,5 \times (1843,3 + 378)}{1800} \cong 16,6$$

Já na faixa de 100 a 400 °C, a perda de massa foi de 3,8 % da massa inicial. Realizando a mesma equação temos:

$$n = \frac{3,8 \times (1843,3 + 378)}{1800} \cong 4,4$$

Logo, na primeira faixa de temperatura o composto perdeu 16,6 mols de moléculas de água e na segunda faixa perdeu 4,4 mols de moléculas de água, totalizando as 21 mols de moléculas de água presente no heteropolissal. Para o restante dos sais a determinação do número de moléculas de H_2O , efetuou-se de forma análoga.

Verificou-se que todos os sais são hidratados, mas a quantidade de água variou significativamente, como podemos observar para o sal de sódio, que apresentou quantidade mínima de mols de água em sua composição e na mesma família o sal de lítio que chegou a apresentar 21 mols de moléculas de água por mol do ânion de Keggin.

Para o heteropolissal de céσιο, a literatura (POPA, *et al.*, 2012) descreve que os principais processos durante o tratamento térmico são a cristalização,

eliminação de água em vários passos e a decomposição do ânion de Keggin, que acontece quando a temperatura chega a valores entre 450 a 550°C.

Analogamente, como as faixas de temperaturas onde as transformações ocorrem são similares para todos catalisadores, aparentemente esses processos podem estar envolvidos nas transformações térmicas dos heteropolissais estudados. Conseqüentemente, a extensão da perda de massa está relacionada ao grau de hidratação de cada um deles. Todavia, a maioria dos heteropolissais mostrou alta estabilidade, não exibindo perdas de massas significativas na faixa que corresponde a decomposição da estrutura de Keggin, o que é um fator importante para que sua atividade catalítica seja mantida

Os principais resultados estão mostrados nas Tabelas 12 a 14. Para uma melhor compreensão, os dados estão organizados levando-se em conta o Grupo da Tabela Periódica ao qual pertence o metal.

Tabela 12. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas TG, para os heteropolissais de alcalinos.

Heteropolissal	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	Total
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ . 24 H ₂ O	30-90	15	100-130	6,8	150-450	2,2	-	-	24
Li ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ . 21 H ₂ O	30-100	16,7	100-400	4,4	-	-	-	-	21
Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	30-100	0,1	100-250	0,0	-	-	-	-	0,1
K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	30-100	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ . 6 H ₂ O	30-100	5,6	100-400	0,4	-	-	-	-	6,0

Tabela 13. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas TG, para os heteropolissais de alcalinos terrosos.

Heteropolissal	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	Total
Mg ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ . 4H ₂ O	30-100	3,2	100-200	0,4	200-250	0,4	-	-	4,0
Ca ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ . 8H ₂ O	30-100	4,2	100-180	1,2	180-350	2,1	350-550	0,5	8,0
Ba ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ . 22H ₂ O	30-50	10,9	50-100	8,1	100-550	3,0	-	-	22

Tabela 14. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas TG, para os heteropolissais de metais de transição e Al³⁺.

Heteropolissal	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	T(°C)	-H ₂ O	Total
AlPMo ₁₂ O ₄₀ 28H ₂ O	30-100	20,1	100-250	6	250-450	2,0	-	-	28
Co ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ 3 H ₂ O	30-90	1,0	90-200	0,8	200-450	1,2	-	-	3
Cu ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ H ₂ O	30-100	0,5	100-200	0,5	-	-	-	-	1,0
Fe ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ 26H ₂ O	30-90	13,3	90-250	9,7	250-440	3,0	-	-	26
FePMo ₁₂ O ₄₀ 27H ₂ O	30-80	9,8	80-100	8,8	100-300	6,3	300-450	2,1	27,0

5.2. Avaliação da atividade catalítica dos sais

A atividade catalítica dos sais de heteropoliácidos contendo diferentes metais foi avaliada em metanol, onde a maioria deles foi totalmente solúvel, com exceção dos sais de K, Cs e Ca.

Foram utilizadas as mesmas condições de reação, ou seja, 0,06 mmol de catalisador, 3,75 mmol de canfeno e 7.5 mmol de peróxido de hidrogênio à temperatura de 55 °C. Os principais resultados estão mostrados nas Tabelas 15 a 17.

Tabela 15. Efeito do catalisador sal do HPA com metal alcalino na oxidação do canfeno por H₂O₂ em soluções de metanol^a

Exp.	Catalisador	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a			Seletividade dos P.D. ^a (%)	
			^b PD	^c PND	^d Éteres	^e Álcoois	^f O _{tr.}
1	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	97	97	0	29	28	43
2	Li ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	68	19	49	-	39	61
3	Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	64	15	49	46	54	0
4	K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	56	5	51	70	30	0
5	Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	68	45	23	27	48	25

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H₂O₂ (7,5 mmol); 60°C; CH₃OH (13,5 mL); tolueno (0,75mL) 6 horas. A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^bPD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG

^cPND = Produtos não detectáveis pelo CG

^dÉteres: bornil metil éter e isobornil metil eter

^eÁlcoois: borneol e isoborneol

^fO_{tr} = complexa mistura de produtos minoritários não identificados.

Comparativamente ao H₃PMo₁₂O₄₀, pode-se observar que os sais foram menos eficientes em termos de conversão do canfeno em produtos detectáveis, entretanto se mostraram mais seletivos, excetuando-se o sal de lítio. A quantidade de produtos não detectáveis, (oligômeros) foi notavelmente

superior para os heteropolissais, o que foi comprovado pelo balanço de massas e pela formação de precipitados nas amostras quando a temperatura diminuía. Além disso, aparentemente, a atividade catalítica dos sais de metal alcalinos não foi afetada pelo raio do cátion.

Afim de verificar se intermediários alquilperóxidos estavam sendo formados no processo de oxidação do canfeno, foi empregado o método de Shul'pin e colaboradores como já descrito na seção 4.2. Nenhuma variação significativa foi observada nas áreas dos picos dos produtos detectáveis no CG-FID e paralelamente no CG-EM, quando esse método foi aplicado. Isto confirma que tais intermediários alquilperóxidos não foram significativamente formados aqui e os produtos não detectados consistem em oligômeros.

Se compararmos as reações catalisadas por $H_3PMo_{12}O_{40}$ realizadas em CH_3CN e CH_3OH pode-se perceber que em ambos os casos houve participação do solvente. De fato, a formação do acetato de isobornila nas reações em CH_3CN foi atribuída a hidratação ácida do solvente que resulta na acetamida. A acetamida formada, sofre em seguida hidrólise, gerando o HOAc, um nucleófilo que adiciona-se ao carbocátion gerado pelo rearranjo de esqueleto do canfeno (Figura 18, Capítulo 1).

Por outro lado, na presença de metanol, o canfeno sofre a adição deste solvente ao carbocátion rearranjado gerando os produtos metil bornil éter e metil isobornil éter. Deve-se ressaltar que nenhum produto de oxidação do metanol foi formado nas condições de reação estudadas.

Tabela 16. Efeito do catalisador sal do HPA com metal alcalino terroso na oxidação do canfeno por H₂O₂ em soluções de metanol^a

Exp.	Catalisador	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a			Seletividade dos P.D. ^a (%)		
			^b PD	^c PND	^d Éteres	^e Álcoois	^f O _{tr.}	
1	Mg ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	38	4	34	74	26	0	
2	Ca ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	91	74	17	12	47	41	
3	Ba ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	85	45	40	10	22	68	

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmols); H₂O₂ (7,5 mmol); 60°C; CH₃OH (13,5 mL); tolueno (0,75mL) 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^bPD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG

^cPND = Produtos não detectáveis pelo CG

^dÉteres: bornil metil éter e isobornil metil éter

^eÁlcoois: borneol e isoborneol

^fO_{tr.} = complexa mistura de produtos minoritários não identificados

Dentre os sais do HPA com metais alcalinos terrosos avaliados na oxidação do canfeno por H₂O₂ em soluções de metanol, o Ca₃(PMo₁₂O₄₀)₂ foi o mais ativo e aquele que resultou na menor formação de oligômeros. Este resultado merece destaque se considerando que a solubilidade deste sal foi pequena neste solvente. Estudos posteriores serão realizados visando avaliar sua atividade também na oxifuncionalização de outros terpenos.

Tabela 17. Efeito do catalisador sal do HPA com metal de transição e Al^{+3} na oxidação do canfeno por H_2O_2 em soluções de metanol^a

Exp.	Catalisador	Conv. Total (%) ^a	Distribuição dos produtos (%) ^a		Seletividade dos P.D. ^a (%)		
			^c PD	^d PND	Éteres	Álcoois	^f O _{tr}
1	$AlPMo_{12}O_{40}$	68	32	36	8	63	29
2	$Co_3(PMo_{12}O_{40})_2$	40	3	37	100	-	0
3	$CuPMo_{12}O_{40}$	61	10	51	81	-	0
4	$Fe_3(PMo_{12}O_{40})_2$	24	6	18	44	16	40
5	$FePMo_{12}O_{40}$	58	6	52	100	-	0

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmols); H_2O_2 (7,5 mmol); 60°C; CH_3OH (13,5 mL); tolueno (0,75mL) 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG e por curva de calibração.

^bPD = Produtos oxifuncionalizados detectados pelo CG

^cPND = Produtos não detectáveis pelo CG

^dEteres: bornil metil éter e isobornil metil éter

^eAlcoois: borneol e isoborneol

^fO_{tr} = complexa mistura de produtos minoritários não identificados

A presença de metais ácidos de Lewis como Fe (III), Cu(I) e Co (II) na estrutura do HPA parece ter favorecido fortemente a reação de oxifuncionalização do canfeno em bornil e isobornil metil éteres, em detrimento da formação de álcoois ou outros produtos. De fato, apesar da formação de oligômeros ainda estar sendo favorecida, essa boa seletividade para éteres sugere que outras condições de reação sejam investigadas, como por exemplo, reduzir a temperatura de trabalho e ou a concentração do peróxido, o que poderia reduzir os PND. Por outro lado, as diferentes performances catalíticas dos sais de Fe (II) e Fe (III) sugerem que o nox do metal pode também afetar a eficiência do catalisador nessas reações, o que também motiva novas investigações.

6. Conclusão

A atividade catalítica dos sais de heteropoliácidos contendo diferentes metais foi avaliada em metanol, onde a maioria deles foi totalmente solúvel, com exceção dos sais de K, Cs e Ca. O estudo da oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada pelos sais metálicos do $H_3PMo_{12}O_{40}$ em metanol mostrou que quando comparados ao $H_3PMo_{12}O_{40}$, os sais de metais alcalinos foram menos eficientes em termos de conversão do canfeno em produtos detectáveis, entretanto se mostraram mais seletivos. Dentre os sais do HPA com metais alcalinos terrosos avaliados na oxidação do canfeno por H_2O_2 em soluções de metanol, o $Ca_3(PMo_{12}O_{40})_2$ foi o mais ativo e aquele que resultou na menor formação de oligômeros. Por outro lado, para os heteropolissais de metais de transição, majoritariamente a formação de éteres foi favorecida, todavia foi possível também avaliar que o nox do metal pode afetar a eficiência do catalisador nessas reações quando Fe(II) e Fe(III) forma avaliados.

Em geral catalisadores sais de heteropoliácidos foram sintetizados, caracterizados e pela primeira vez e tiveram sua atividade catalítica avaliada em reações de oxidação de olefinas.

Os sais de Césio, Cálcio e Alumínio foram os que se destacaram. Estes resultados chamam a atenção se levarmos em conta a baixa solubilidade destes catalisadores no solvente utilizado. Estudos posteriores serão realizados visando avaliar sua atividade também na oxifuncionalização de outros terpenos.

Novos catalisadores serão avaliados nas reações de conversão dos monoterpenos em derivados oxigenados (ésteres, álcoois, aldeídos, ácidos) na presença de oxidantes de baixo impacto ambiental (ar, oxigênio ou peróxido de hidrogênio). Nestes processos serão usados heteropoliácidos Ácidos de Brønsted ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$) substituídos com metais, os quais os tornem catalisadores heterogêneos (Zn(II), Cs(I), Ca(II)). Dois dos catalisadores heteropoliácidos alvos do projeto (os ácidos tungstofosfórico

($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) e molibdicofosfórico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) já se mostraram ativos em fase homogênea usando H_2O_2 como oxidante.

7. Referências bibliográficas

ALMEIDA, L.C.P; **Síntese e caracterização d compósitos de polianilina dopados com heteropoliácidos com estrutura de Keggin**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacases, Rio de Janeiro,2008.

CHOI, J. H.; KIM, J. K ; PARK, S.; SONG, J. H. , SONG, I. K.; Redox properties and oxidation catalysis of potassium salts of transition metal-substituted α_2 - $K_8P_2W_{17}O_{61}(M \cdot OH_2)$ (M = Mn^{II} , Zn^{II} , Fe^{I} , Co^{II} , Cu^{II} , and Ni^{II}) Wells-Dawson heteropolyacids. **Applied Catalysis A: General**, v 84, p.427– 428 , 2012.

CORMA, A., MARTÍNEZ, A; MARTÍNEZ, C; Acidic Cs^+ , NH_4^+ , and K^+ Salts of 12-Tungstophosphoric Acid as Solid Catalysts for Isobutane/2-butene Alkylation. **Journal of Catalysis**, v. 164, p.422–432 ,1996.

DOS SANTOS S. J. ; **Preparação e caracterização de sais mistos de céσιο e amônio do ácido 12-tungstofosfórico e suas aplicações em reações em reações eco amigáveis**. Dissertação de mestrado do Instituto de Química da Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2008.

ESCOLA, J. M; BOTAS, J. A, AGUADO, J.; SERRANO, D. P; VARGAS, C, BRAVO, M.; **Applied Catalysis A** v 335 p137,2008.

ESSAYEM, N.; COUDURIER, G. ; VEDRINE, J. C.; HABERMACH, D.; SOMMERY, J.; Jean Activation of Small Alkanes by Heteropolyacids, a H/D Exchange Study: The Key Role of Hydration Water. **Journal of Catalysis** , v.183, p.292–299 ,1999.

GRINENVAL, E.; BASSET, J. M. ; LEFEBVRE. F. ; Reactivity of anhydrous Keggin-type molybdenum heteropolyacids with alkylsilanes: Synthesis and characterization. **Inorganica Chimica Acta**, v. 370, p. 297–303, 2011.

JÚNIOR, G. W. ; **Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas.** Tese apresentada á Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2008.

KATSOULIS, D. E. ; A survey of applications of polyoxometalates. **Chemistry Review**, v 98, p. 359-387, 1998.

LARONZE, N.; MOISAN, ROCH-MARCHAL J.; LIU, F.; HERVÉ, G., A New Method to Prepare Transition Metal Salts of Bulk and Supported Heteropolyacids. Application to the Catalysis of the Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid. **Journal of Cluster Science**, V. 13, Nº. 3, 2002.

MIZUNO, N.; MISONO, M.; **Chemistry Review** v98, p 199 ,1998.

NOWLNSKA, K. ; DUDKO , D.; Transition metal salts of heteropoly acids as palladium cocatalysts for Wacker oxidation of ethene. **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p.75-87, 1997.

OKAMOTO, K.; UCHIDA, S.; Ito, T.; MIZUNO, N.; **J. American. Chemical. Society** , v129, p. 7378, 2007

OKAMOTO, K.; USHIDA, S.; ITO, T.; MIZUNO, N.; **American Chemical Society**, v 129, 7378, 2007.

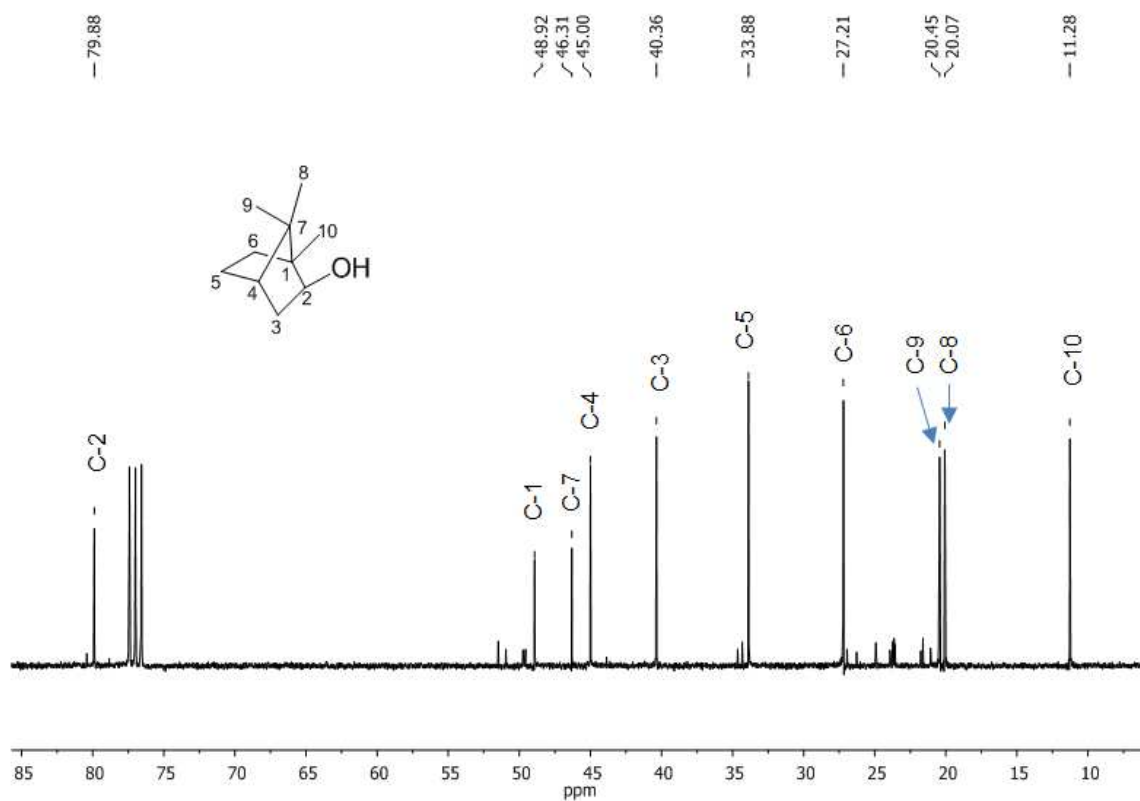
OKUHARA, T. H; WATANABE, NISHIMURA T., K. INUMARU, MISONO, M., **Chem. Mater.** v12 p2230–2238, 2000.

PEREZ-MAQUEDA, L. A.; MATIJEVIC, E; **Chemistry Mater** v 10 ,p 1430 , 1998.

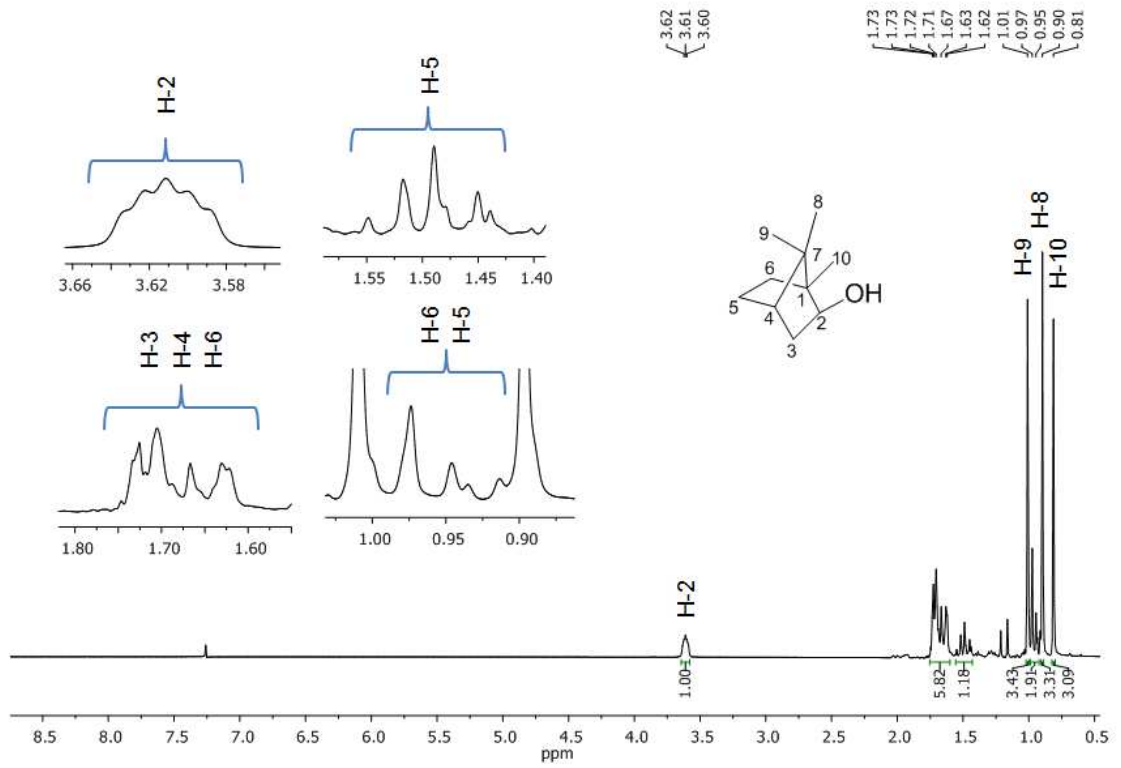
POPE, M. T. ; Heteropoly and isopoly Oxometalates. **Springer-Verlag**, Berlin, 1983.

SRILHATA, K. ; RHEKA, S.; PRABHAVATTI, D. ; PRASAD, P. S. S. ; PRASAD, R. P. N. ; LINGAIAH, N .; Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium- exchanged 12 –tungstosfosforic acids. **Bioresource Technology** , v. 116, p 53-57, 2012.

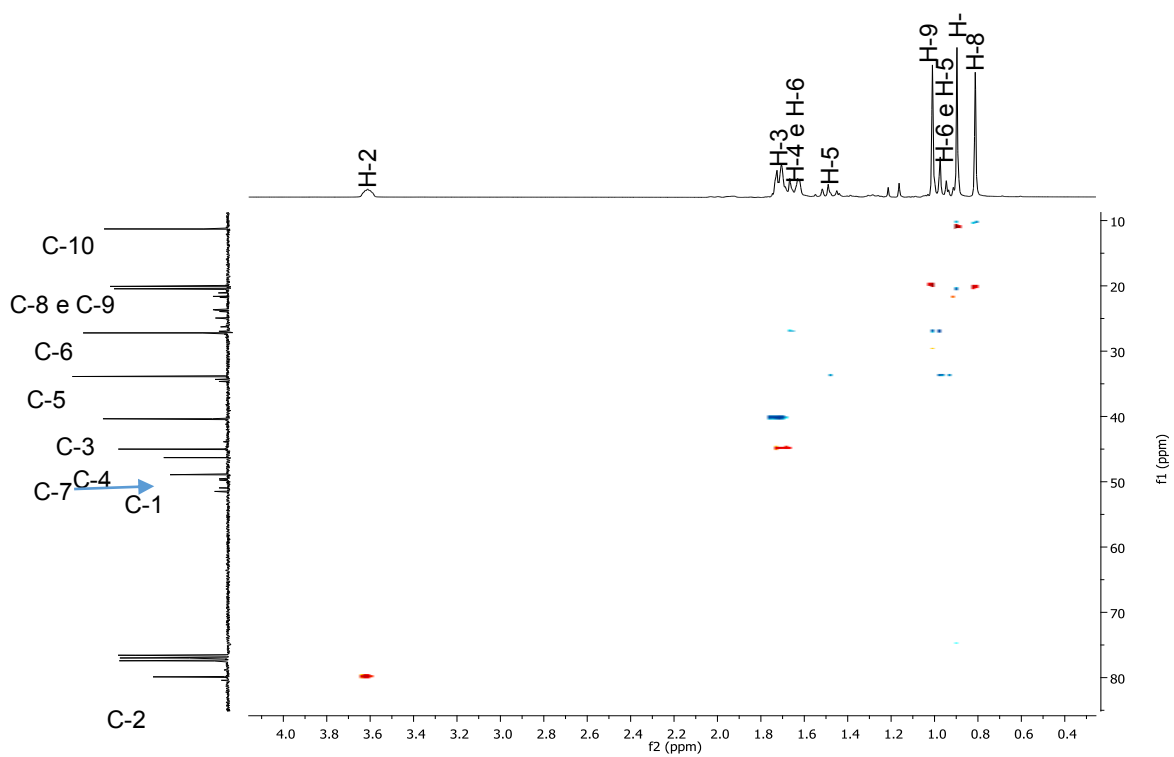
ANEXOS



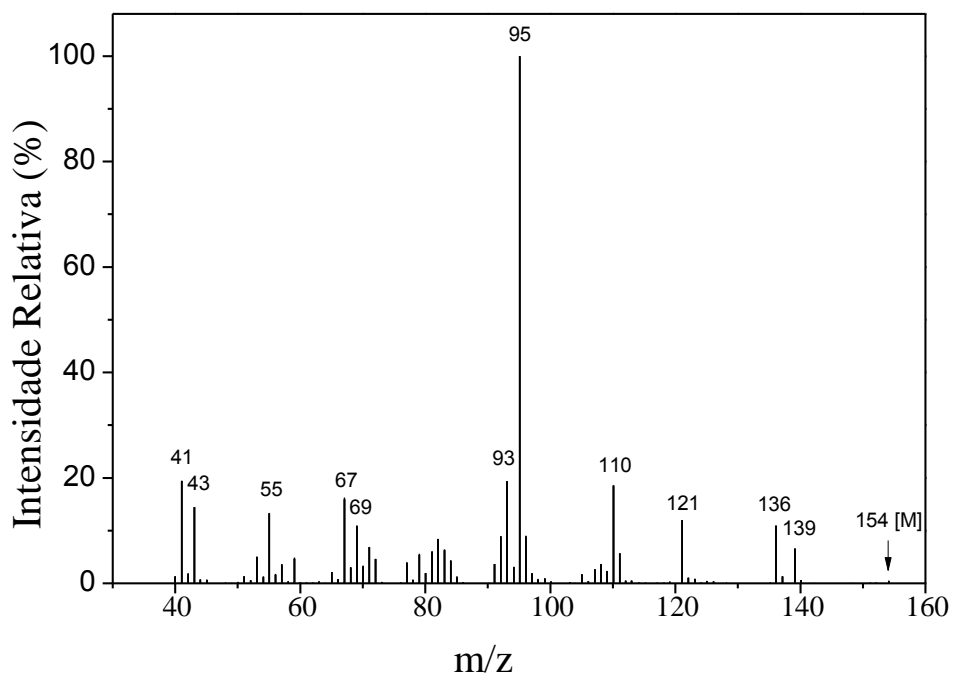
Espectro de RMN de ^{13}C para o isoborneol (CDCl_3 , 75 MHz)



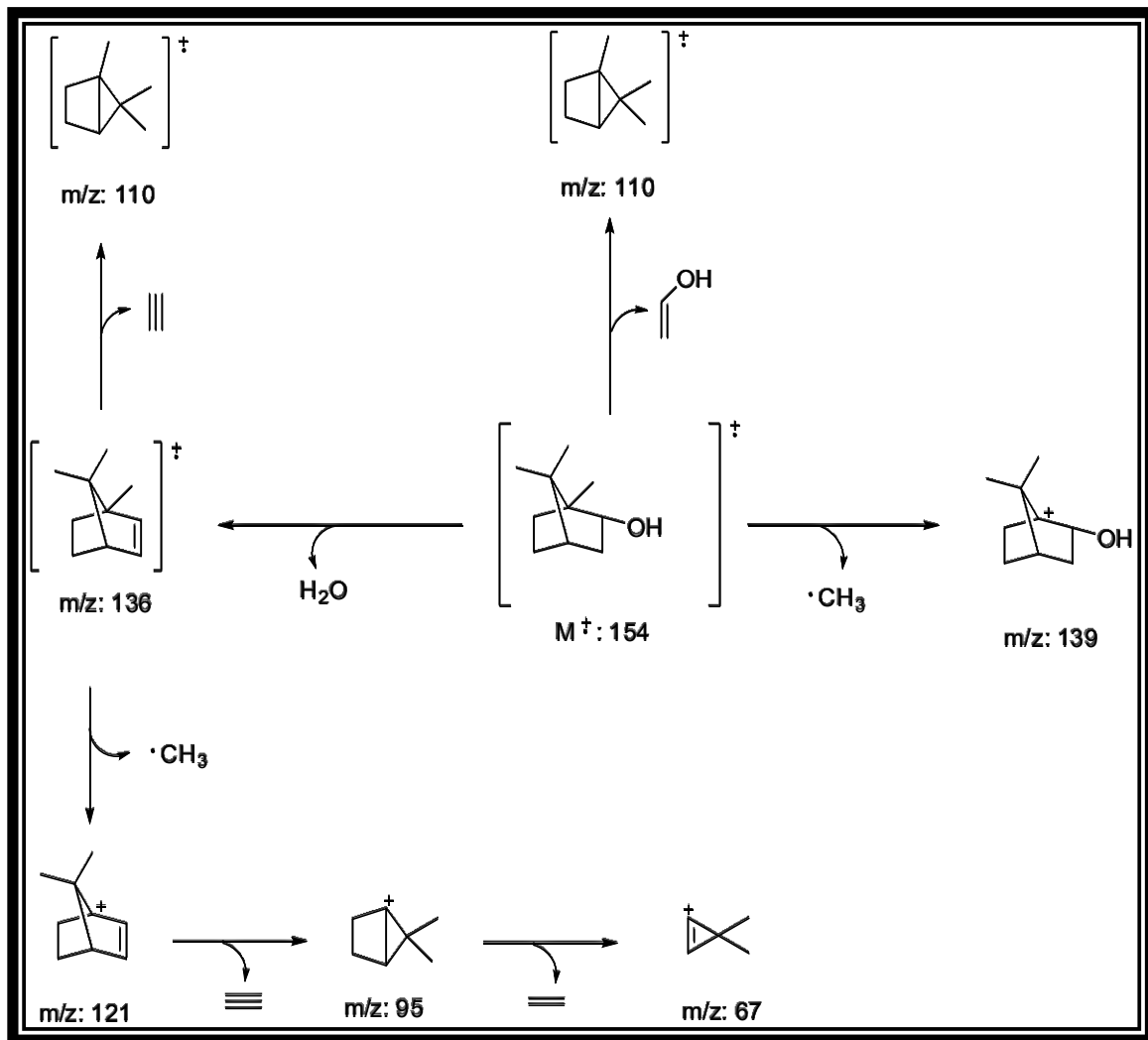
Espectro de RMN de ^1H para o isoborneol (CDCl_3 , 300 MHz)



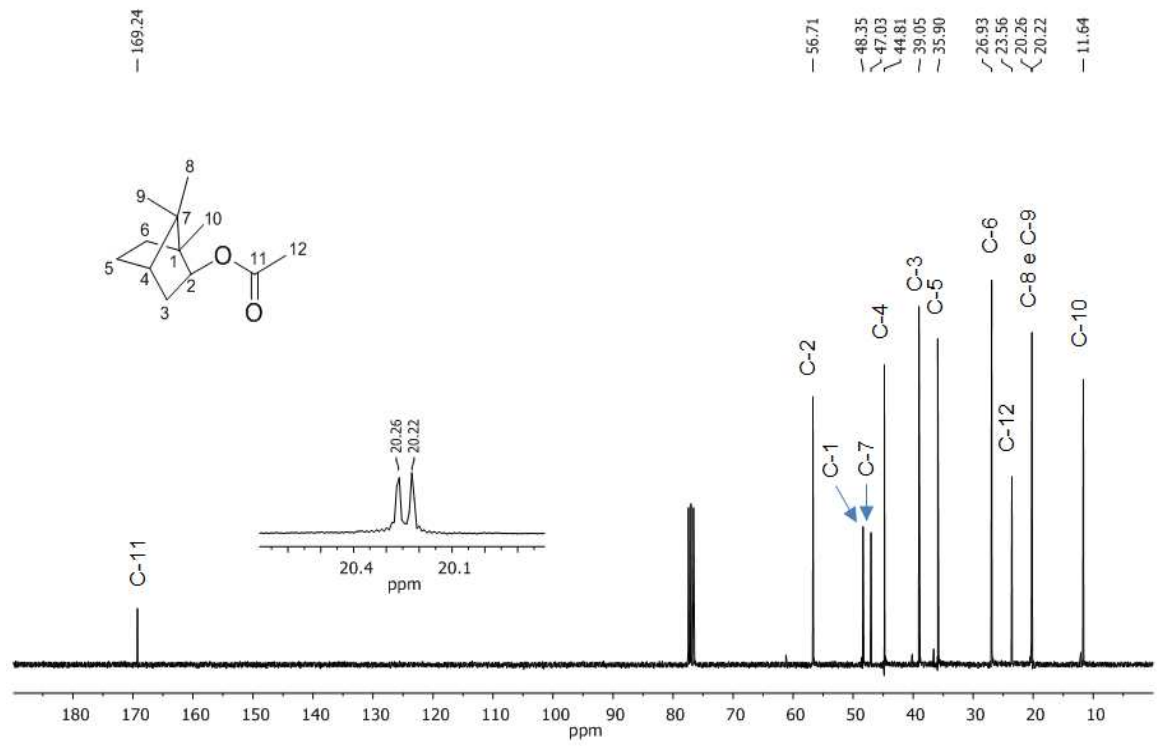
Espectro de HSQC de ^1H e ^{13}C para o isoborneol



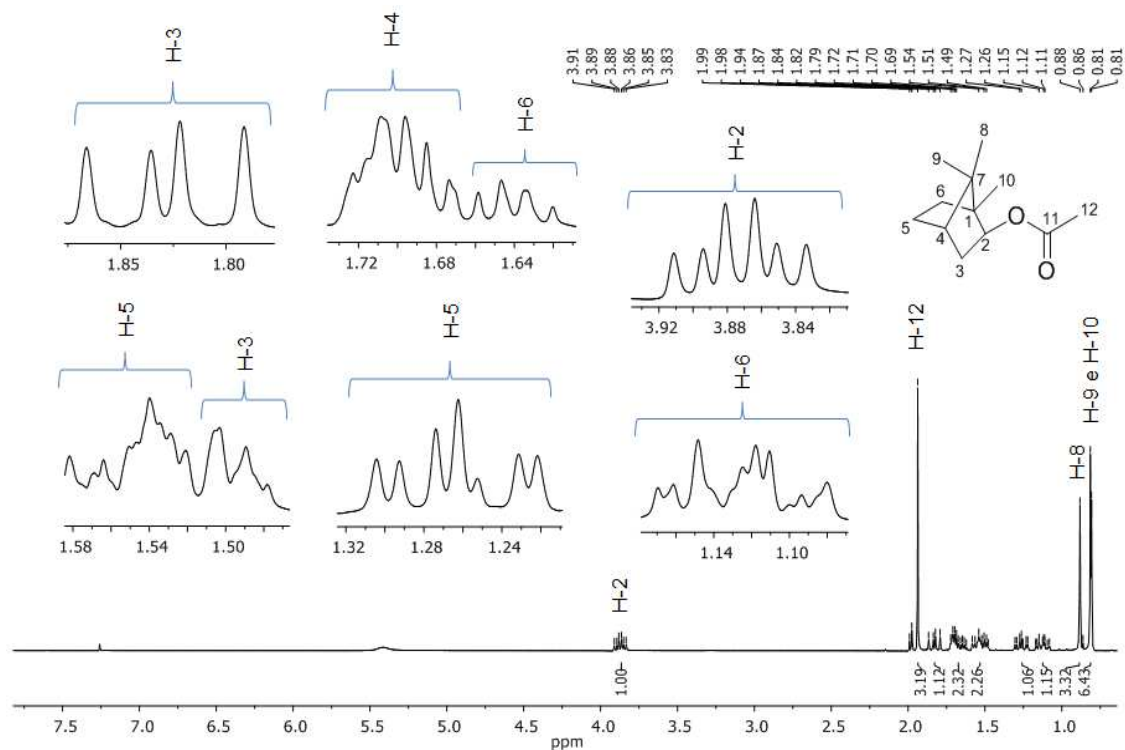
Espectro de massas para o isoborneol (EI-70 eV)



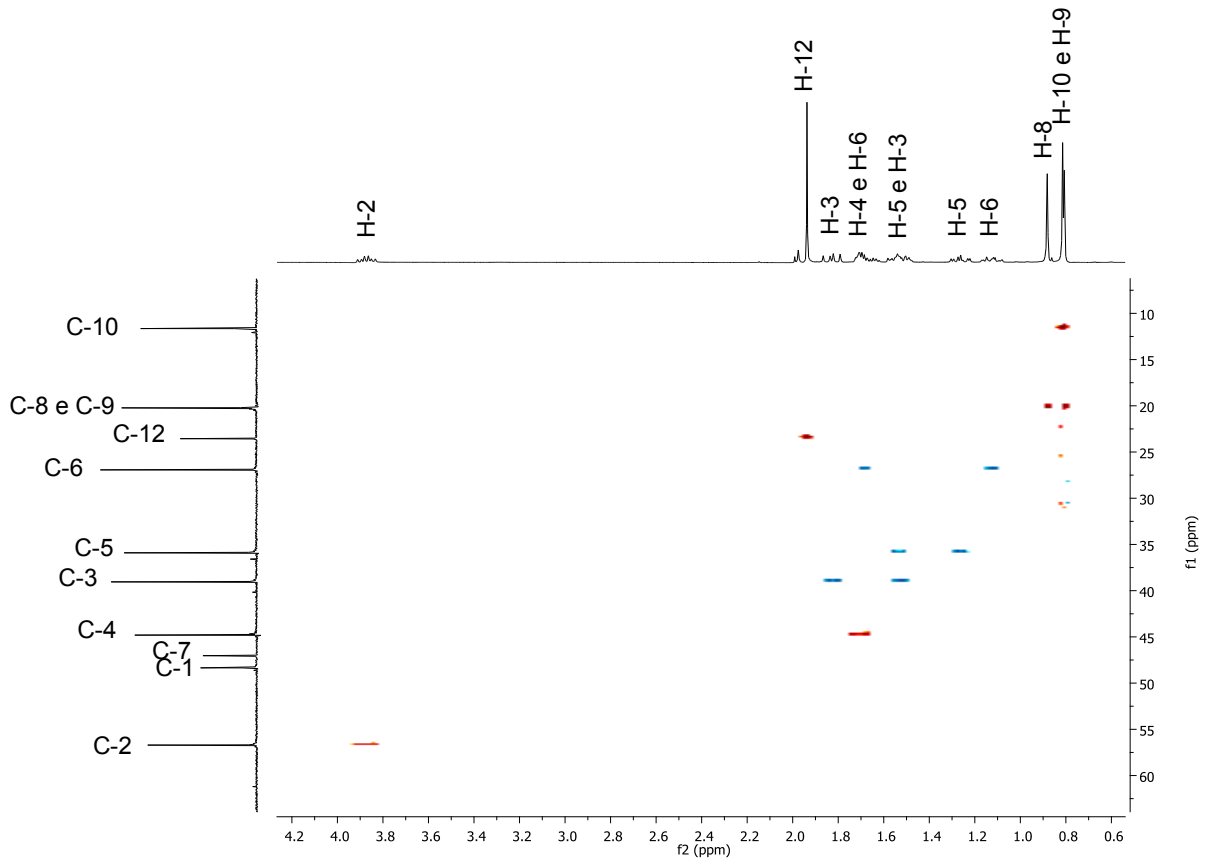
Esquema de possíveis fragmentações para o isoborneol



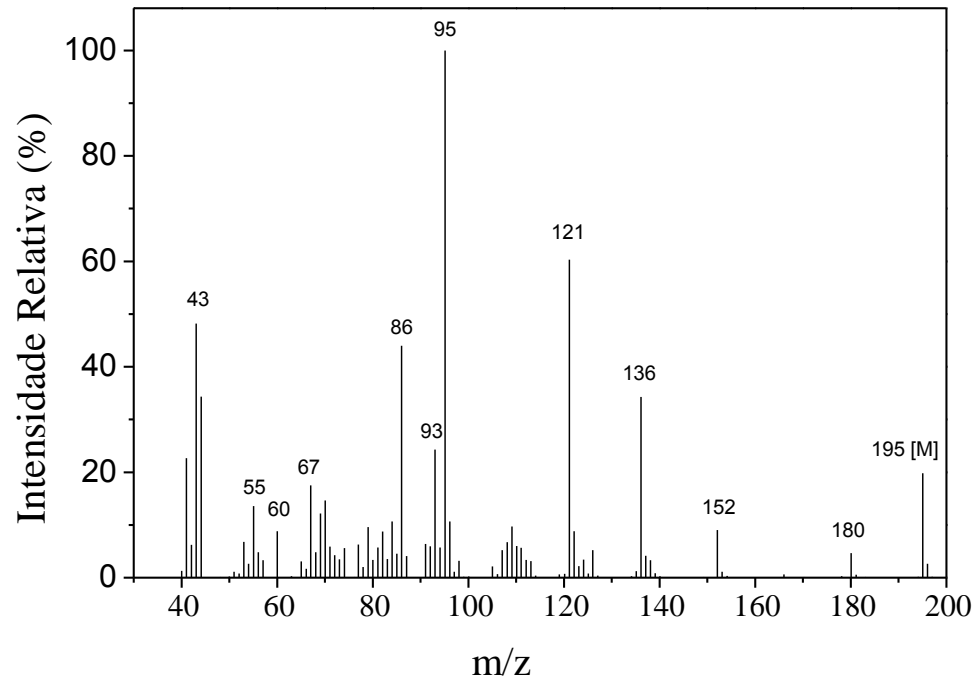
Espectro de RMN de ^{13}C para o acetato de isobornila (CDCl_3 , 75 MHz)



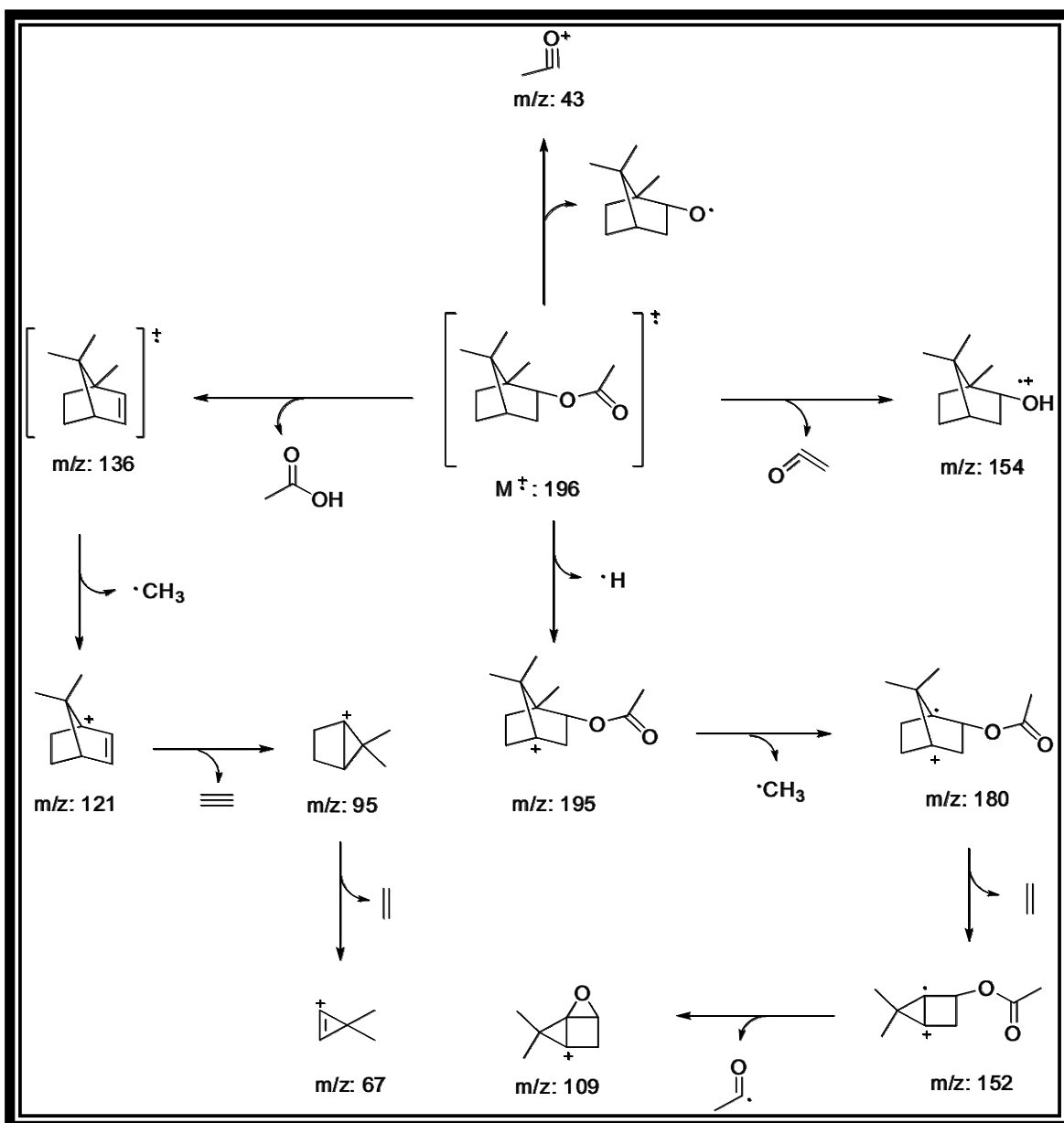
Espectro de RMN de ^1H para o acetato de isobornila (CDCl_3 , 300 MHz)



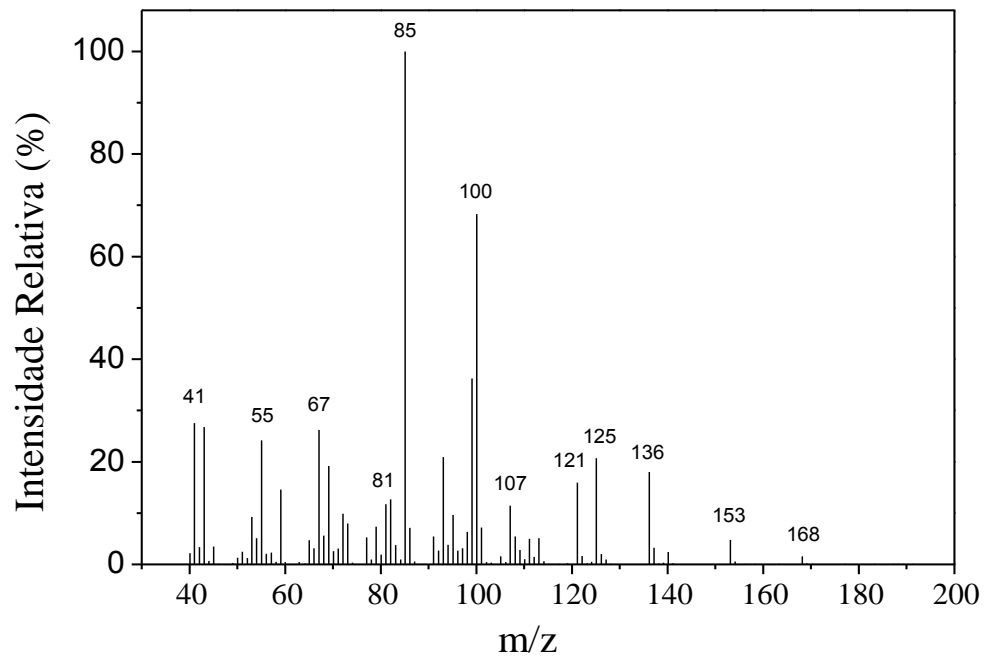
Espectro de HSQC de ^1H e ^{13}C para acetato e isobornila



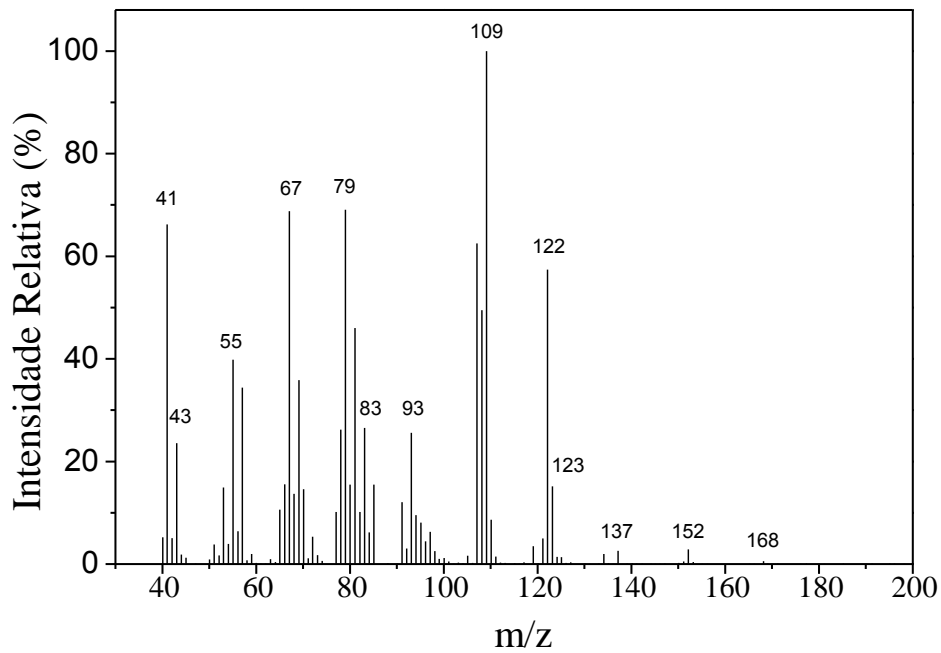
Espectro de massas para o acetato de isobornila (70 eV)



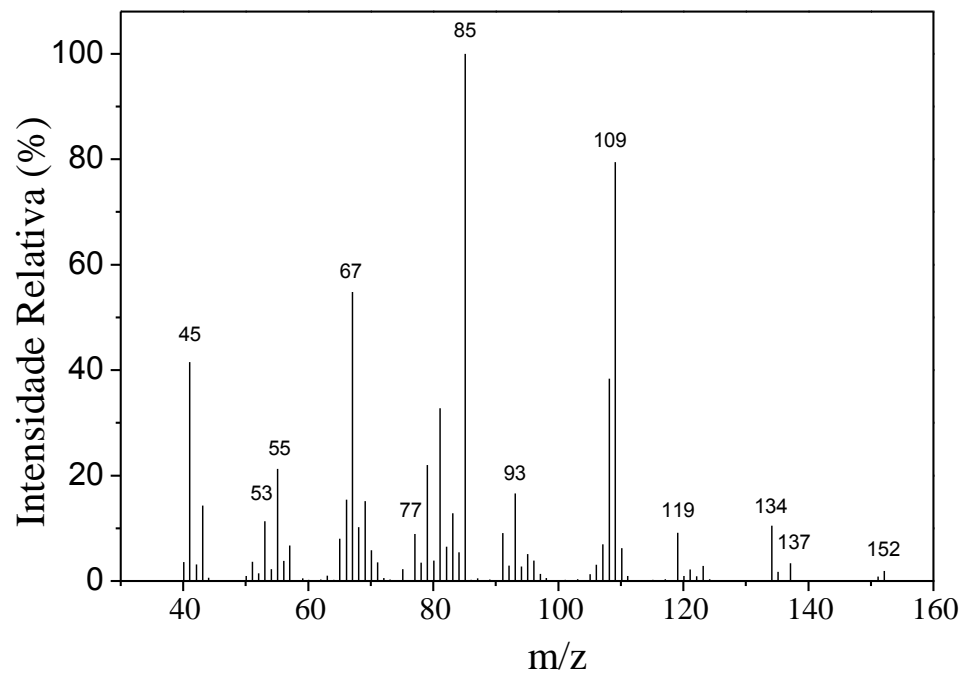
Esquema de possíveis fragmentações para o acetato de isobornila



Espectro de massas para o bornil metil eter(70 eV)



Espectro de massas para o isobornil metil eter(70 eV)



Espectro de massas para o borneol(70 eV)