

LORENA CRISTINA DE ANDRADE LELES

**OXIFUNCIONALIZAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR SAIS
HETEROPOLIÁCIDOS DE KEGGIN**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

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

T

L539o
2018 Leles, Lorena Cristina de Andrade, 1986-
Oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por sais
heteropoliácidos de Keggin / Lorena Cristina de Andrade Leles. -
Viçosa, MG, 2018.
xix, 136f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Monoterpeno. 2. Catálise. 3. Oxidação. 4. Heteropoliácido.
5. Indústria de celulose - Subprodutos. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.395

LORENA CRISTINA DE ANDRADE LELES

**OXIFUNCIONALIZAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR SAIS
HETEROPOLIÁCIDOS DE KEGGIN**

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

APROVADA: 28 de setembro de 2018.



Sukarno Olavo Ferreira



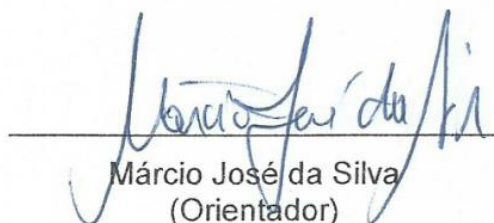
Fábio de Ávila Rodrigues



César Reis



Patrícia Fontes Pinheiro



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.

À minha família! Pelo amor e apoio incondicional. Sem vocês eu não teria conseguido!

Ao meu marido 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 colegas do Laboratório de Catálise, foi muito bom ter conhecido e convivido com todos vocês.

Em especial a meu amigo e padrinho Junio (LASA) que sempre mostrou uma enorme boa vontade em todos os momentos em que precisei de sua ajuda.

À minha querida madrinha Paloma pela disposição em ajudar, pela amizade e pelas orações.

Aos professores, Sukarno, César Reis, Fábio e Patrícia que aceitaram participar da banca.

Aos demais Professores do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, em especial ao professor Robson que se tornou um grande amigo e conselheiro pela contribuição em minha formação científica.

Aos amigos do DEQ.

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

A FAPEMIG pela bolsa concedida.

Muito Obrigada!

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvi
RESUMO	xviii
ABSTRACT.....	xix
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	4
Capítulo I - Oxifuncionalização do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por sais heteropolíácidos de Keggin	5
RESUMO	6
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1. Terpenos e seu potencial na indústria química fina.....	9
2.2. Polioxometalatos	11
2.2.1. Definição	11
2.2.2. Heteropolissais	13
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. Objetivo geral	16
3.1.1. Objetivos específicos.....	16
4. PARTE EXPERIMENTAL	17
4.1. Reagentes	17
4.2. Síntese dos heteropolissais.....	17

4.3. Procedimento geral utilizado na oxidação de monoterpenos	17
4.4. Análises de Cromatografia gasosa	18
4.5. Quantificação dos produtos	18
4.6. Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxifuncionalização do canfeno.....	19
4.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxifuncionalização do canfeno	20
4.8. Separação dos produtos.....	20
4.8.1. Cromatografia em coluna (CC) em camada delgada e em placa preparativa	20
4.8.2. Identificação e Caracterização dos produtos.....	20
4.8.3. Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).....	21
4.8.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	21
4.8.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹ H e de ¹³ C	21
4.9. Caracterização dos catalisadores.....	21
4.9.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	21
4.9.2. Difração de Raios-X	22
4.9.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	22
4.9.4. Titulação potenciométrica com <i>n</i> -butilamina	22
4.9.5. Análises termogravimétricas	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
5.1. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do ácido silicotúngstico.....	23
5.2. Efeito do ânion de Keggin para os catalisadores de Al ³⁺	26
5.3. Testes Catalíticos com Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ calcinado em diferentes temperaturas	28
5.4. Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do canfeno catalisada pelo Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	30
5.5. Efeito da concentração do catalisador Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ na reação de oxifuncionalização do canfeno por H ₂ O ₂	31

5.6. Efeito da temperatura na reação de oxidação do canfeno por H ₂ O ₂ em CH ₃ CN catalisada pelo Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	33
5.7. Comparação das reações catalisadas pelo Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ com as reações catalisadas pelos precursores de síntese	35
5.8. Caracterização dos produtos	37
5.9. Caracterização dos catalisadores M ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) _x (M = Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ ou Zn ²⁺) tratados e não tratados termicamente	39
5.9.1. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho	39
5.9.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	42
5.9.3. Difrações de Raios-X.....	44
5.9.4. Titulações Potenciométricas com <i>n</i> -butilamina	51
5.9.5. Análise termogravimétrica	55
5.10. Caracterização do catalisador Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ calcinado em diferentes temperaturas	57
5.10.1. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho	57
5.10.2. Medidas de Difração de Raios-X.....	59
5.10.3. Titulações Potenciométricas com <i>n</i> -butilamina	61
5.11. Testes Catalíticos com sais derivados dos ácidos fosfomolibdúico e fosfotúngstico tratados e não tratados termicamente	62
6. CONCLUSÕES.....	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
ANEXO	76

Capítulo II - Eterificação de monoterpenos catalisada por heteropolissais de Cu²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺ com diferentes álcoois	87
---	-----------

RESUMO	88
1. INTRODUÇÃO.....	89
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	91
2.1. Polioxometalatos como catalisadores em reações ácidas de funcionalização de monoterpenos	91

3. OBJETIVOS.....	93
3.1. Objetivo geral	93
3.1.1. Objetivos específicos.....	93
4. PARTE EXPERIMENTAL	94
4.1. Reagentes	94
4.2. Procedimento geral utilizado na oxidação de monoterpenos	94
4.3. Cromatografia gasosa	94
4.4. Quantificação dos produtos	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
5.1. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do ácido fosfomolibdico, fosfotungstico e silicotungstico não tratados termicamente.....	95
5.2. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do ácido fosfomolibdico, fosfotungstico e silicotungstico tratados termicamente.....	98
5.3. Efeito da natureza do precursor na reação de eterificação do β -pineno com metanol.....	101
5.4. Efeito da natureza do substrato.....	103
5.5. Efeito da concentração do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente á 150 °C na reação de eterificação do β - pineno.....	107
5.6. Efeito da temperatura na reação de eterificação do β - pineno em metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente á 150 °C.....	109
5.7. Efeito da natureza do álcool nas reações de eterificação do β -pineno catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	111
5.8. Caracterização dos catalisadores.....	113
5.8.1. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho.....	113
5.8.2. Difrações de Raios X.....	115
5.8.3. Análise termogravimétrica	117
5.8.4. Titulações Potenciometricas com n-butilamina	120
6. CONCLUSÕES.....	126
7. CONCLUSÃO GERAL	128

8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	131
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

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

HPW=Ácido fosfotúngstico

HPMo= Ácido fosfomolibdico

HSiW=Ácido silicotúngstico

POMs= Polioxometalatos

Tr = tempo de retenção

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

ca= cerca de

ie=isto é

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I - Oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por sais heteropoliácidos de Keggin

Figura 1. Canfeno e os seus respectivos derivados oxigenados	7
Figura 2. Mercado global de Aromas, Sabores e Fragrâncias	10
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 -[XM ₁₂ O ₄₀]	11
Figura 4. Estruturas de isopoliânions (a) Lindqvist [M ₆ O ₁₉] ⁿ⁻ , (b) [M ₁₀ O ₃₂] ⁿ⁻ e heteropoliânions (c) Anderson-Evans [XM ₆ O ₂₄] ⁿ⁻ , (d) Keggin [XM ₁₂ O ₄₀] ⁿ⁻ , (e) Wells-Dawson [X ₂ M ₁₈ O ₆₂] ⁿ⁻ e (f) Preyssler [XP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] ⁿ⁻	12
Figura 5. Representação esquemática da classificação dos polioxometalatos....	13
Figura 6. Curva analítica do canfeno construída via análise de CG	19
Figura 7. Conversão em função do tempo para a oxifuncionalização do canfeno com diferentes catalisadores obtidos a partir do H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	23
Figura 8. Representação esquemática da reação de oxifuncionalização do canfeno	24
Figura 9. Conversão em função do tempo para a oxifuncionalização do canfeno catalisada por heteropolissais de alumínio com diferentes ânions de Keggin.....	26
Figura 10. Curvas cinéticas da reação de oxifuncionalização do canfeno, com o catalisador Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ tratado a diferentes temperaturas	28
Figura 11. Conversão em função do tempo para a oxifuncionalização do canfeno, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio	30

Figura 12. Curvas da reação de oxidação do canfeno, em diferentes quantidades de catalisador $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	32
Figura 13. Efeito da temperatura na conversão das reações de oxifuncionalização do canfeno catalisada pelo $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	34
Figura 14. Curva da reação de oxifuncionalização do canfeno, para diferentes catalisadores.....	35
Figura 15. Cromatograma obtido na oxidação do canfeno em CH_3CN após 6 horas de reação	38
Figura 16. Estruturas dos produtos obtidos na oxifuncionalização do canfeno.	38
Figura 17. Espectros no infravermelho para o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos; (a) não tratados; (b) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$	40
Figura 18. Interação da espécie H_5O_2^+ com os 4 unidades de ânions de Keggin na estrutura do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	40
Figura 19. Espectros de infravermelho obtidos para $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais substituídos com Al^{3+} quando: (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$	41
Figura 20. Espectros Raman obtidos para o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos não tratados termicamente.....	43
Figura 21. Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura.	44
Figura 22. Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPAs.	45
Figura 23. Difractogramas obtidos para o HSiW e seus respectivos sais metálicos, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$	47
Figura 24. Estrutura de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].6\text{H}_2\text{O}$	48

Figura 25. Difractogramas obtidos para HPMo, HPMo, HSiW e seus respectivos sais substituídos com Al ³⁺ quando, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a 150 °C.	50
Figura 26. Curvas potenciométricas obtidas para HPMo, HPMo, HSiW e seus respectivos sais substituídos com Al ³⁺ quando, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a 150 °C.	52
Figura 27. Curvas potenciométricas obtidas para o HSiW e seus respectivos sais metálicos, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a 150 °C.	53
Figura 28. Espectros de infravermelho obtidos para HPW, HPMo, HSiW e seus respectivos sais substituídos com Al ³⁺ quando tratados e não tratados termicamente a 150 °C. A) Heteropoliácidos; B) Heteropolissais.	54
Figura 29. Curvas de TG-DSC dos heteropoliácidos e seus respectivos sais.	56
Figura 30. Espectros de infravermelho obtidos para os sais de Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ calcinados em diferentes temperaturas.	58
Figura 31. Difractogramas obtidos para os sais de Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ calcinados em diferentes temperaturas.	60
Figura 32. Curvas potenciométricas obtidas para os sais de Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ calcinados em diferentes temperaturas.	62

CAPÍTULO II - Eterificação de monoterpenos catalisada por heteropolissais de Cu²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺ com diferentes álcoois

Figura 1. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais, não tratados termicamente, na reação de eterificação do β-pineno em CH ₃ OH	96
Figura 2. Representação esquemática da reação de eterificação do β-pineno	96
Figura 3. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais, tratados termicamente, na reação de eterificação do β-pineno em CH ₃ OH	99

Figura 4. Efeito da natureza do precursor na reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH	102
Figura 5. Estruturas dos monoterpeno utilizados como substrato.	103
Figura 6. Cromatograma obtido para a reação de eterificação do β -pineno em metanol catalisado por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ após 3 horas de reação, onde: (a) β -pineno; (b):bornil metil éter (c) α -terpinoleno (d) α - fenchil éter (e)limoneno (f) α -terpinil-metil éter	105
Figura 7. Esquema das possíveis vias para obtenção dos produtos de eterificação e isomerização do β -pineno.....	106
Figura 8. Curvas da reação de eterificação β -pineno, em diferentes quantidades de catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	108
Figura 9. Curvas da reação de eterificação β -pineno, em diferentes temperatura.....	110
Figura 10. Curvas da reação de eterificação β -pineno, em diferentes temperatura.....	111
Figura 11. Espectros de infravermelho obtidos para $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos, quando não tratados termicamente e termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$	114
Figura 12. Difrátogramas de raios-X obtidos para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos (A) não tradados e (B) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$	116
Figura 13. Figura adaptada de uma proposta de via de evolução térmica para heteropoliácidos hidratados	117
Figura 14. Curvas de TG-DSC do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais	118
Figura 15. Curvas de TG-DSC do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais	119
Figura 16. Curvas de TG-DSC do heteropoliácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais	119

Figura 17. Curvas potenciometricas obtidas para o HPMo, HPW e HSiW e seus respectivos sais metálicos (A) não tratados e (B) termicamente tratados a 150 °C.....121

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I - Oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por sais heteropoliácidos de Keggin

Tabela 1. Efeito da natureza dos heteropolissais do $H_4SiW_{12}O_{40}$ na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno com H_2O_2	24
Tabela 2. Efeito da natureza dos heteropolissais do $H_4SiW_{12}O_{40}$ termicamente tratados na conversão e seletividade da oxifuncionalização do canfeno	25
Tabela 3. Efeito da natureza dos ânions de Keggin dos sais de Al^{3+} na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno	27
Tabela 4. Efeito da natureza dos ânions de Keggin dos sais de Al^{3+} tratados termicamente na conversão e seletividade da oxifuncionalização do canfeno	27
Tabela 5. Efeito do tratamento térmico no sal $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$ na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno	29
Tabela 6. Efeito da concentração do H_2O_2 na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno	31
Tabela 7. Efeito da concentração do catalisador $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$ na conversão e seletividade da oxifuncionalização do canfeno	33
Tabela 8. Efeito da temperatura na conversão e seletividade dos produtos da oxifuncionalização do canfeno	34
Tabela 9. Efeito da natureza do catalisador na conversão e seletividade dos produtos da oxifuncionalização do canfeno	36
Tabela 10. Efeito da natureza do catalisador com tratamento térmico na conversão e seletividade dos produtos da oxifuncionalização do canfeno	37
Tabela 11. Diferentes estruturas cristalinas a partir dos ânions com diferentes graus de hidratação.	45

Tabela 12. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do $H_3PMo_{12}O_{40}$ e do $H_3PW_{12}O_{40}$ não tratados termicamente na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno63

Tabela 13. Efeito da natureza dos heteropolissais termicamente tratados a 150 °C obtidos a partir do HPMo e HPW na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno por H_2O_2 em CH_3CN 65

CAPÍTULO II - Eterificação de monoterpenos catalisada por heteropolissais de Cu^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} com diferentes álcoois

Tabela 1. Efeito da natureza dos heteropolissais não tratados termicamente na conversão e seletividade da reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH 97

Tabela 2. Efeito da natureza dos heteropolissais termicamente tratados na conversão e seletividade da reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH 100

Tabela 3. Conversão e seletividade dos produtos da eterificação do β -pineno catalisada por diferentes percussores termicamente tratados 102

Tabela 4. Eterificação dos monoterpenos em metanol catalisada por $FePW_{12}O_{40}$ com metanol 103

Tabela 5. Efeito da concentração do catalisador $FePW_{12}O_{40}$ na conversão e seletividade dos produtos da eterificação β -pineno em CH_3OH 109

Tabela 6. Efeito da temperatura na conversão e seletividade dos produtos da eterificação β -pineno em CH_3OH 110

Tabela 7. Efeito da natureza do álcool na conversão e seletividade na reação de eterificação do β -pineno catalisada por $FePW_{12}O_{40}$ 112

Tabela 8. Relação entre conversão, seletividade, mols de água e potencial inicial de eletrodo (Ei) medido para $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus respectivos sais metálicos 123

RESUMO

LELES, Lorena Cristina de Andrade, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2018. **Oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por sais heteropoliácidos de keggin.** Orientador: Márcio José da Silva.

O desenvolvimento de processos catalíticos para obtenção de produtos com maior valor agregado, a partir de matérias primas renováveis, tem se tornado cada vez mais importante, o que influencia na busca por tecnologias menos agressivas ao meio ambiente e que sejam de baixo custo e de alto rendimento. No presente trabalho, estudou-se o desenvolvimento e a atividade de catalisadores heteropoliácidos (HPAs) e seus sais metálicos (heteropolissais) nas reações de oxifuncionalização de monoterpenos. Os catalisadores foram sintetizados e caracterizados por análises termogravimétricas, espectroscopia na região do infravermelho, difração de Raios-X, espectroscopia de espalhamento Raman e titulação potenciométrica. Foram estudados os efeitos dos principais parâmetros de reação na conversão dos substratos e na seletividade dos produtos, tais como a natureza e concentração do catalisador, do oxidante, natureza do álcool e do substrato terpênico, além do efeito da temperatura da reação. Na reação de oxifuncionalização do canfeno com peróxido de hidrogênio (Capítulo 1) destacou-se o heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ com uma conversão de 81 % e seletividade de 77 % para os produtos oxifuncionalizados isoborneol, 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol e 3-(3-hidroxíciclopentil)-3-metilbutan-2-ona. As reações de eterificação de monoterpenos com álcoois alifáticos de cadeia curta (Capítulo 2) revelaram que o β -pineno foi o substrato alvo mais reativo na reação de eterificação e que o catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente a 150 °C demonstrou um melhor desempenho frente a outros sais de heteropoliácidos, obtendo uma conversão de 95% para produtos de eterificação com seletividade combinada de 86 % para α -terpinil, bornil e α -fenchil metil éteres. Os monoterpenos puderam ser convertidos em derivados oxifuncionalizados de maneira eficiente o que possibilita agregar valor aos resíduos da produção de celulose, que tem monoterpenos como subproduto do processo de polpação Kraft.

ABSTRACT

LELES, Lorena Cristina de Andrade, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2018. **Oxifunctionalization of monoterpenes catalyzed by keggin heteropolyacid salts.** Advisor: Márcio José da Silva.

The development of catalytic processes to obtain products with higher added value, from renewable raw materials, has become increasingly important, which influences the search for technologies that are less aggressive to the environment and that are low cost and high yield. In the present work, the development and the activity of heteropolyacids catalysts (HPAs) and their metal salts (heteropolysalts) in the oxifunctionalization reactions of monoterpenes were studied. The catalysts were synthesized and characterized by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy and potentiometric titration. The effects of the main reaction parameters on the conversion of the substrates and on the selectivity of the products, such as the nature and concentration of the catalyst, the oxidant, the nature of the alcohol and the terpene substrate, and the effect of the reaction temperature were studied. In the oxifunctionalization reaction of camphene with hydrogen peroxide (Chapter 1) the heteropolysal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ highlighted with a conversion of 81% and selectivity of 77% for the oxifunctionalized products isoborneol, 2-(3-acetylcyclopentyl)-2-propanol and 3-(3-hydroxycyclopentyl)-3-methylbutan-2-one. Etherification reactions of monoterpenes with short chain aliphatic alcohols (Chapter 2) revealed that β -pinene was the most reactive target substrate in the etherification reaction and that the $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst heat treated at 150 °C demonstrated a better performance against other salts of heteropolyacids, obtaining a conversion of 95% for etherification products with combined selectivity of 86% for α -terpinyl, bornyl and α -fenchyl methyl ethers. The monoterpene could be converted into oxyfunctionalized derivatives in an efficient way which allows to add value to the pulp production residues, which has monoterpenes as a byproduct of the Kraft pulping process.

INTRODUÇÃO GERAL

Um dos maiores desafios da indústria química atualmente é a utilização de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente (Química Verde) além de eficientes (baixos custos e altos rendimentos). Nesse sentido, desenvolver 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.

Todavia, a obtenção de produtos de química fina é às vezes dificultada pelo preço e disponibilidade da matéria prima. Por outro lado, há também uma demanda por processos que permitam a valorização de resíduos industriais, tais como subprodutos gerados durante a produção de celulose. 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 subproduto 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 subprodutos, os quais também são constituintes de óleos essenciais, através de processos de oxifuncionalização contribuem significativamente para o melhor aproveitamento dos resíduos gerados no País. Logo, usar compostos de origem renovável e gerados como subprodutos em outros processos de maior escala tem se tornado altamente interessante do ponto de vista econômico e ambiental (DE MEIRELES, 2013).

Diversos processos tecnológicos com base em diferentes reações têm sido propostos para o aproveitamento dos rejeitos e subprodutos obtidos a partir de recursos dos resíduos da indústria de celulose e papel gerados durante a produção de celulose. São exemplos às reações de cetalização, polimerização, eterificação e esterificação, dentre outras (CHAI *et al.*, 2008; FERNANDO *et al.*, 2006; GARCÍA *et al.*, 2008). Tradicionalmente, catalisadores como paládio têm sido usados nestas reações; entretanto, há uma grande dificuldade em seu uso em condições heterogêneas.

Vale ressaltar a importância de superar as desvantagens observadas nos processos de obtenção de derivados oxigenados utilizando oxidantes ambientalmente benignos e catalisadores eficientes. Entretanto, o fato de ser

um catalisador não é o suficiente, pois é preciso além de tudo, apresentar características como alta seletividade ao produto de interesse, 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 (MITSUTANI, 2002). 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 (DE MEIRELES, 2013).

Heteropoliácidos de Keggin (HPAs) são uma versátil classe de compostos usados em condições de catálise homogênea ou heterogênea, os quais 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 pouco explorado (UEDA *et al.*, 2015). Os HPAs têm propriedades importantes como alta solubilidade em água e solventes orgânicos polares, além de elevada estabilidade térmica e potencial redox adequado para uso em reações de oxifuncionalização (DE MEIRELES, 2013; KOZHEVNIKOV, 2003).

HPAs de Keggin 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 (BAIN & COMPANY, 2014).

A estratégia neste trabalho foi avaliar a atividade de catalisadores avançados tecnologicamente nas reações de oxifuncionalização de monoterpenos visando obter produtos de maior valor agregado com altas conversões e seletividade. Os catalisadores HPAs de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$) substituídos com diferentes cátions metálicos foram sintetizados, caracterizados e avaliados. Foram estudadas as reações em fase líquida da oxifuncionalização de moléculas-modelo comuns à resíduos da indústria de celulose e papel (canfeno, α -pineno, β -pineno e limoneno) catalisadas pelos HPAs e seus sais. Estes substratos são extremamente

interessantes por serem potencialmente úteis como moléculas-plataforma de biorefinarias do futuro. O peróxido de hidrogênio por ser um oxidante de baixo custo e ambientalmente benigno foi utilizado como oxidante.

Este trabalho foi dividido em dois capítulos, no Capítulo I foi estudada a oxifuncionalização do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada pelos ácidos silicotúngstico, fosfotúngstico e fosfomolibdico e seus sais metálicos derivados tratados e não tratados termicamente. No Capítulo II a eterificação de diferentes monoterpenos foi investigada em diferentes álcoois como solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira: Relatório 4- Aromas, sabores e fragrâncias**. Bain & Com ed. São Paulo, Brasil: [s.n.].

CHAI, S. H. et al. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1087–1093, 2008.

DE MEIRELES, A. L. P. **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: Esterificação e eterificação do canfeno Isomerização do óxido de alfa-pineno**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

FERNANDO, S. et al. Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1727–1737, 2006.

GARCÍA, E. et al. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. **Energy & Fuels**, v. 22, n. September, p. 4274–4280, 2008.

KOZHEVNIKOV, I. V. Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 3–18, dez. 2003.

MITSUTANI, A. Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes. **Catalysis Today**, v. 73, n. 1–2, p. 57–63, 2002.

UEDA, T. et al. Vanadium(V)-Substitution Reactions of Wells–Dawson-Type Polyoxometalates: From [X₂M₁₈O₆₂]⁶⁻ (X = P, As; M = Mo, W) to [X₂VM₁₇O₆₂]⁷⁻. **Inorganics**, v. 3, n. 3, p. 355–369, 2015.

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 I

Oxifuncionalização do canfeno
por peróxido de hidrogênio
catalisada por sais
heteropoliácidos de Keggin

RESUMO

LELES, Lorena Cristina de Andrade, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2018. **Oxifuncionalização do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por sais heteropoliácidos de Keggin.** Orientador: Márcio José da Silva

Aspectos econômicos e ambientais têm levado a indústria química a buscar por processos catalíticos que possam substituir os processos clássicos de funcionalização de olefinas, os quais sejam mais ambientalmente benignos, visando não só diminuir custos, mas reduzir a geração de rejeitos e subprodutos. No presente trabalho, estudou-se a atividade de catalisadores heteropoliácidos (HPAs) e seus sais metálicos nas reações de oxifuncionalização de monoterpenos, tendo o canfeno como o substrato-alvo. O canfeno é um monoterpeno barato e abundante, encontrado na maioria dos óleos essenciais, tais como a terebentina, óleo de bergamota e do gengibre. Inicialmente avaliou-se a atividade dos catalisadores heteropolissais metálicos com diferentes ânions de Keggin, visando verificar quais os mais ativos na oxifuncionalização do canfeno. Em seguida, foi avaliado o efeito de cada variável da reação, tais como concentração do catalisador e do oxidante, temperatura e tempo de reação, assim como o efeito do tratamento térmico dos catalisadores. A combinação do oxidante H_2O_2 com os catalisadores sais metálicos de heteropoliácidos mostrou-se eficiente na conversão do canfeno (ca. 81 %) em derivados oxifuncionalizados de alto valor agregado, majoritariamente o isoborneol, e uma mistura dos isômeros 2-(3-acetilclopentil)-2-propanol e 3-(3-hidroxiclopentil)-3-metilbutan-2-ona, os quais foram obtidos nas reações com seletividade de 77 %. Os catalisadores foram devidamente caracterizados por análises termogravimétricas, espectroscopia na região do infravermelho, difração de Raios-X, espectroscopia de espalhamento Raman e titulação potenciométrica de sítios ácidos.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação catalítica de compostos orgânicos para obtenção de derivados oxigenados de alto valor agregado com inúmeras aplicações nas indústrias de química fina é ainda um grande desafio na química moderna industrial. Monoterpenos extraídos de coníferas tem sido largamente utilizado na composição de perfumes, fragrâncias, cosméticos, medicamentos e alimentos. (HE *et al.*, 2016). Os derivados oxigenados do canfeno (Figura 1) como borneol, isoborneol e seus acetatos são usados nas formulações de fitossanitários, perfumes e medicamentos, são ingredientes de fragrâncias e sabores, matéria-prima atraente para as indústrias de química fina (DA SILVA; KOZHEVNIKOV; GUSEVSKAYA, 2003).

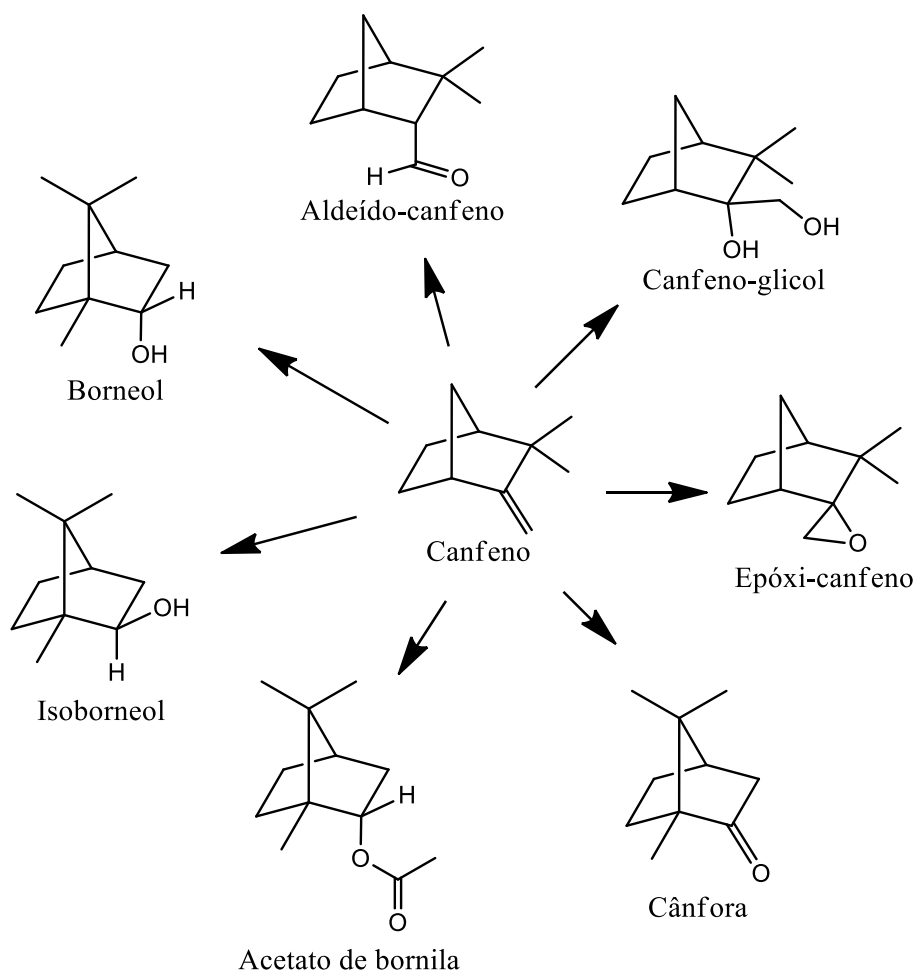


Figura 1. Canfeno e os seus respectivos derivados oxigenados

No entanto, o canfeno é um substrato difícil de ser oxidado porque tem apenas um hidrogênio alílico, o qual está em posição de ponte (DA SILVA;

GUSEVSKAYA, 2001). Por esta razão, nos procedimentos tradicionais de oxidação do canfeno em borneol, acetato de bornila ou cânfora, são utilizados oxidantes fortes como cromatos, hipocloritos, e permanganatos em quantidades estequiométricas ou em grande excesso (BIGGS; OGILVIE, 2013). Estes processos oxidativos têm desvantagens tais como o uso de agentes oxidantes relativamente caros, falta de seletividade, geração de resíduos metálicos e uso de solventes halogenados, o que aumenta o custo dos processos e os torna ambientalmente indesejáveis.

Nesse contexto, outros procedimentos para se introduzir grupos oxigenados no canfeno tem sido utilizados, tais como as reações de oxifuncionalização catalisadas por ácidos (ácido *p*-toluenossulfônico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico e HPAs). Alguns exemplos podem ser citados; reações de acetoxilação/ hidratação do canfeno catalisada por HPAs em fase líquida (DA SILVA; KOZHEVNIKOV; GUSEVSKAYA, 2003); reações de acetoxilação/ hidratação de monoterpênos catalisada por HPAs suportados em sílica (ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001); hidratação do α -pineno catalisada pelo HPA ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) imobilizado em membranas poliméricas (CASTANHEIRO *et al.*, 2003, 2005); alcoxilação do canfeno catalisada pelo ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) (CAIADO *et al.*, 2013); cicloadição do crotonaldeído ao limoneno, α -pineno e β -pineno catalisada por HPAs de Keggin (COSTA *et al.*, 2013); cicloadição de aldeídos a monoterpênos em solventes verdes catalisada por HPAs (COTTA *et al.*, 2017) dentre outros.

Especialmente, os HPAs de Keggin são catalisadores ácidos eficientes para a síntese de produtos de química fina e têm se mostrado potencialmente ativos nessas reações. (KOZHEVNIKOV, 1998, 2009). A forte acidez dos HPAs e alguns de seus sais os tornam catalisadores adequados para reações catalisadas por ácidos. Uma vez que são menos corrosivos e produzem menor quantidade de resíduos do que os catalisadores ácidos líquidos convencionais, eles tornam os processos oxidativos mais ambientalmente benignos (WANG; YANG, 2015). Há muitas reações orgânicas importantes onde HPAs atuam como versáteis catalisadores ácidos ou com propriedades redox, o que faz deles catalisadores potencialmente interessantes.

Reações catalíticas oxidativas desempenham um papel importante na indústria química. Diversos produtos e intermediários, como álcoois, epóxidos, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos são sintetizados por meio desses processos oxidativos. As propriedades catalíticas de HPAs e seus sais tem atraído grande atenção, devido a versatilidade destes compostos em atuar como catalisadores, o que tem sido demonstrado por sucessivas aplicações em grande escala e por resultados laboratoriais promissores.

Nos processos de oxidação em fase líquida, o uso de peróxido de hidrogênio, requer catalisadores ácidos ou básicos que sejam adequados para sua ativação (MATOS *et al.*, 2014; STEFFEN, 2007). No entanto, a utilização dos ácidos líquidos pode ter um impacto negativo sobre o ambiente, gerando maior volume de águas residuais. Para superar estas desvantagens, é interessante introduzir catalisadores do tipo Keggin (POM) como o ácido silicotúngstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$), uma vez que as propriedades ácidas e oxidantes podem ser controladas de acordo com os elementos que constituem a estrutura do heteropoliácido ou heteropolissal.

Neste trabalho, o peróxido de hidrogênio foi usado como oxidante nas reações catalisadas por HPAs ou seus heteropolissais metálicos em soluções de acetonitrila. O canfeno foi o substrato-alvo. O uso de um oxidante ambientalmente benigno, que gera água como subproduto, aliado ao uso de catalisadores sólidos constituem aspectos positivos dos processos de oxifuncionalização aqui desenvolvidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Terpenos e seu potencial na indústria química fina

Os mercados de “Aromas e Sabores” e de “Fragrâncias” movimentaram, em 2012, 11,2 bilhões de dólares e 12,2 bilhões de dólares, respectivamente. Conforme indicado na Figura 2 entre 2007 e 2012, o subsegmento de Fragrâncias apresentou maior crescimento relativo e, estima-se ao longo dos anos uma aceleração em ambos os subsegmentos. Com a expectativa de crescimento superior ao PIB global e perspectiva de se atingir um valor de mercado superior a 30 milhões de reais de dólares após 2017, o segmento é visto como atraente e promissor (BAIN & COMPANY, 2014).

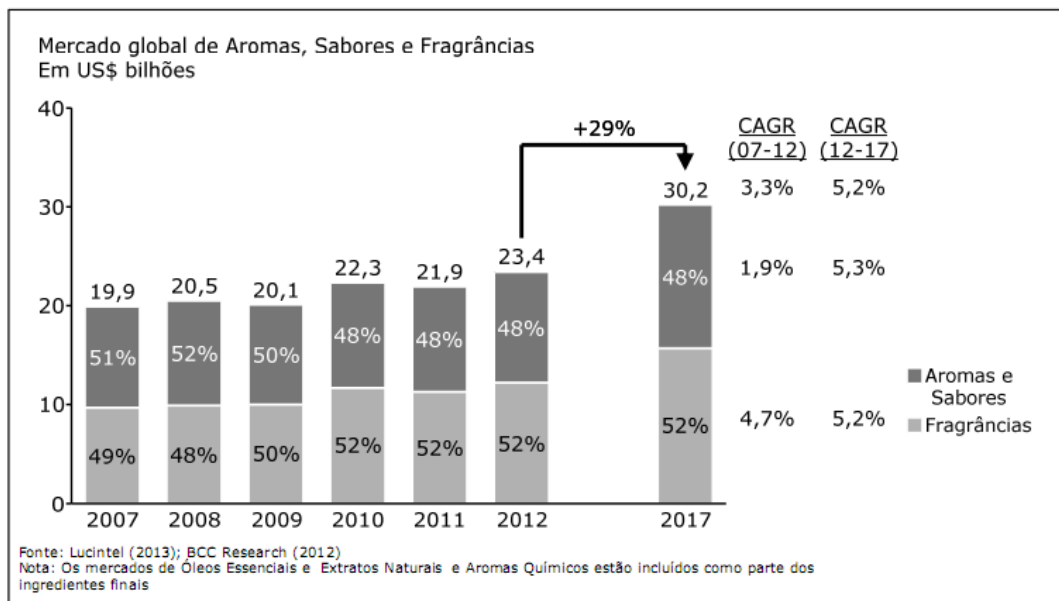


Figura 2. Mercado global de Aromas, Sabores e Fragrâncias (BAIN & COMPANY, 2014)

O subsegmento de Aromas Químicos pode ser dividido em três grupos principais: benzenóides, terpenos e almíscares. Os terpenos são amplamente encontrados na natureza, como substâncias naturais ou metabólitos secundários de origem vegetal. (AGARWAL; GANGULI, 2013; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993). São os principais constituintes dos óleos essenciais e sua funcionalização é uma relevante e notável rota de agregação de valor a essas matérias-primas renováveis, baratas e abundantes na flora brasileira. Existem vários relatos na literatura que descrevem transformações catalíticas de monoterpenos e seus derivados em valiosos produtos químicos (VIEIRA, 2009). Os monoterpenos são extraídos de plantas através da técnica de arraste a vapor, na grande maioria das vezes, e pela prensagem do pericarpo de frutos cítricos, que no Brasil dominam o mercado de exportação. (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009)

Os óleos essenciais são matérias-primas utilizadas pela indústria de perfumaria, que ocupam 14% do mercado de cosméticos no Brasil, produtos de limpeza e pela indústria de alimentos. São também utilizados pela indústria química e de medicamentos. O volume de produção e consumo de óleos essenciais no Brasil é, em grande parte, devido à eficácia da indústria brasileira de cosméticos (FERRAZ *et al.*, 2009).

2.2. Polioxometalatos

2.2.1. Definição

Os Polioxometalatos, ou POMs são ânions poliméricos explorados em inúmeras pesquisas devido às mais diversas aplicações nas áreas de química de coordenação, passando pela ciência dos materiais e até mesmo na medicina. Essa flexibilidade se dá pelo fato de ser possível a incorporação de boa parte dos elementos da tabela periódica no seu quadro estrutural, bem como funções orgânicas ou até mesmo grupos de organometálicos na estrutura destes compostos (ARANTES; BIANCHI, 2013).

São constituídos basicamente por clusters de óxidos de metais de transição $(MOM)_x$, envolvendo um oxoânion $(XOn)_y$ tetraédrico, octaédrico ou icosaédrico, normalmente formado de um elemento do bloco p, formando uma estrutura aniônica compacta, Figura 3 (JUNIOR, 2008). Para manter a sua neutralidade elétrica, este cluster se associa a diversos cátions (prótons, íons de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros, $[(\text{cátions}) [(XOn)_yMOM)_x]^{s-}$), dando origem às estruturas secundária e terciária do composto (CARDOSO, 2011; DUARTE, 2012; JUNIOR, 2008; POPE, 1983). A estrutura primária do polioxometalatos diz respeito ao arranjo entre o heteroátomo central e os átomos periféricos (DOS SANTOS, 2008).

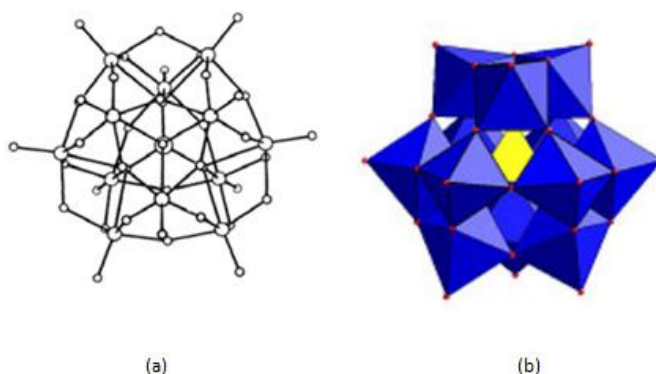


Figura 3. (a) Estrutura primária do ânion de Keggin; círculos grandes: átomos periféricos e heteroátomo central, círculos pequenos: átomos de oxigênio (JUNIOR, 2008) (b) Estrutura típica de um ânion α - $[XM_{12}O_{40}]$ (DUARTE, 2012)

Existem milhares de compostos que se enquadram nesta categoria, e eles representam uma vasta gama de formas e tamanhos com um número aparentemente interminável de tipos de estrutura; o que torna a compreensão

dos diferentes tipos de clusters complexa (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010). De maneira geral, os POMs são classificados em 2 famílias: isopoliânions $[M_xO_y]^{m-}$ e heteropoliânions $[X_zM_xO_y]^{n-}$.

No caso da família dos isopoliânions, como se pode verificar pela sua fórmula geral, 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. Na família dos heteropoliânions, além do metal de transição e do oxigênio, existe outro elemento, indicado na fórmula geral como heteroátomo X, o qual pode pertencer a quase todos os grupos da tabela periódica. O heteroátomo pode ser primário se este é imprescindível para que a estrutura se mantenha unida; por outro lado, pode ser secundário se o heteroátomo puder ser removido deixando uma cavidade na estrutura.

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). A figura 4 ilustra alguns isopoliânions e heteropoliânions mais conhecidos:

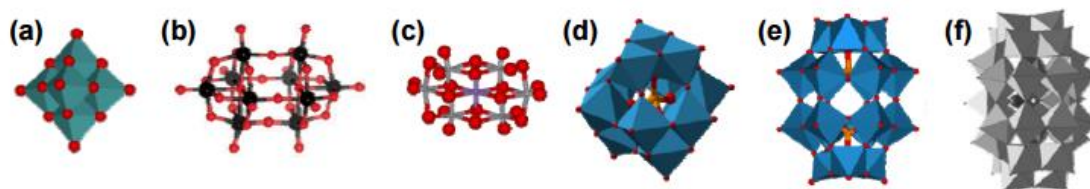


Figura 4. Estruturas de isopoliânions (a) Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, (b) $[M_{10}O_{32}]^{n-}$ e heteropoliânions (c) Anderson-Evans $[XM_6O_{24}]^{n-}$, (d) Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, (e) Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ e (f) Preyssler $[XP_5W_{30}O_{110}]^{n-}$

Os polioxometalatos 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. Uma vez que uma das grandes vantagens dos HPAs é que suas propriedades catalíticas podem ser facilmente ajustadas alterando os componentes metálicos constituintes, sejam contra íons ou o heteroátomo central (CHOI *et al.*, 2014; PAMIM *et al.*, 2018).

2.2.2. Heteropolissais

Os sais dos HPAs, que também são conhecidos como “heteropolissais”, podem ser obtidos de maneira simples a partir da troca (parcial ou total) dos prótons por outro contra cátion. A natureza do contra cátion nos heteropolissais é um aspecto fundamental na definição de sua acidez, solubilidade, porosidade e estabilidade térmica (JUNIOR, 2008). A Figura 5 ilustra de maneira simplificada a classificação dos polioxometalatos.

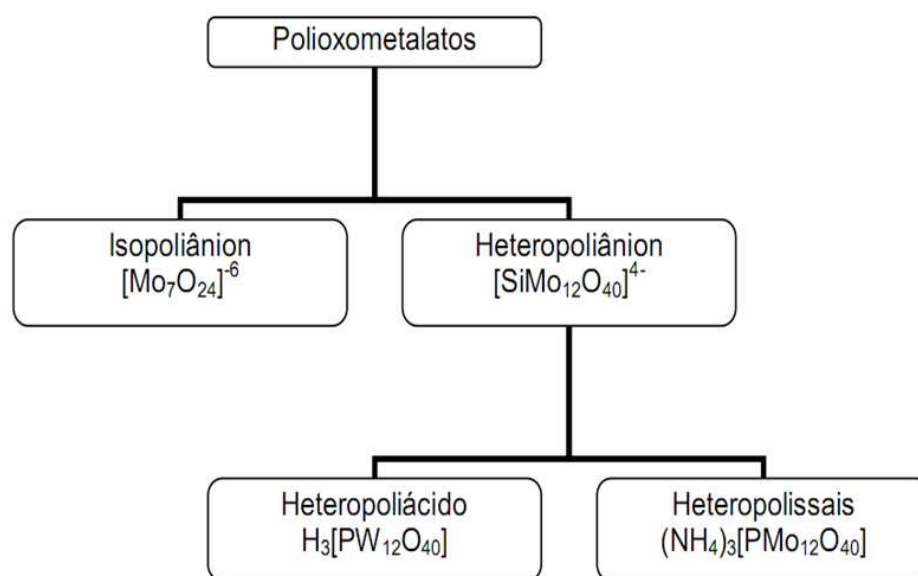


Figura 5. Representação esquemática da classificação dos polioxometalatos

As pesquisas na área de catálise empregando catalisadores HPAs e seus sais derivados têm ganhado cada vez mais destaque. Recentemente, sais de cobalto, manganês e ferro do ácido tungstofosfórico e molibdofosfórico foram usados como catalisadores da oxidação de Baeyer-Villiger de ciclohexanona por oxigênio molecular (PAMIN *et al.*, 2018). Por outro lado, o sal $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ mostrou-se eficiente na degradação da Rodamina em reações foto Fenton (ZEB *et al.*, 2018). Em 2016, BORGES & DE MACEDO, 2016 descreveram a utilização dos heteropolissais nanoestruturados ZrHPW e AgHPW como catalisadores na oxidação do álcool benzílico, onde estes sais de zircônia e prata foram mais ativos que seus precursores HPAs. Há também trabalhos que descrevem a utilização de catalisadores desenvolvidos com a utilização de líquidos iônicos funcionalizados com HPAs (LENG; WANG; JIANG, 2012).

SONG & BARTEAU, (2004) estudaram a propriedade redox de diferentes HPAs do tipo Keggin avaliando a natureza do ânion, do heteroátomo e de alguns cátions na estrutura dos catalisadores. No trabalho eles demonstram como se pode estimar ou prever potenciais de redução de catalisadores HPAs criando um mapa de potenciais de redução com objetivo de contribuir com as pesquisas de acerca da oxidação catalítica.

As propriedades físico-químicas peculiares dos HPAs somadas a vasta gama e versatilidade destes compostos tem feito com que eles sejam usados como catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, na forma suportada, além de serem também utilizados em reações de oxidação (SRIVANI *et al.*, 2014). No entanto, apesar da sua forte característica ácida, os HPAs apresentam algumas desvantagens tais como uma baixa área superficial e uma alta solubilidade em água e solventes orgânicos polares o que dificulta seu uso como catalisadores heterogeneos sem serem suportados.

HPAs são pouco solúveis em solventes orgânicos com polaridade menor e insolúveis em hidrocarbonetos, mas sua área superficial reduzida compromete seu uso; todavia, eles podem ser precipitados de um meio reacional, pela adição, de hexano, após terem sido usados solúveis em um solvente polar (KOZHEVNIKOV, 1998).

Consequentemente, estudos sobre como aumentar a área de superfície dos HPAs têm sido realizados. Uma estratégia ainda pouco utilizada, seria substituir seus prótons por cátions de raio iônico grande, o que os tornaria insolúveis em solventes polares. Tal procedimento foi realizado em processos Bayer Villiger com H_2O_2 como oxidante, onde sais de HPAs foram testados como catalisadores (BALBINOT *et al.*, 2008; MA *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2016). Nestes trabalhos observou-se que, na presença de $H_3PW_{12}O_{40}$ solúvel cetonas cíclicas podem ser oxidadas a lactonas com seletividade moderada (MA *et al.*, 2014); todavia o sal insolúvel $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, devido à sua estrutura superficial específica, demonstrou maior seletividade para ϵ -caprolactona do que o HPA precursor ($H_3PW_{12}O_{40}$) (BALBINOT *et al.*, 2008). Além disso, com a formação desses heteropolissais, outras vantagens são esperadas como a estabilidade térmica dos catalisadores.

Alternativamente, catalisadores HPAs também tem sido utilizados na forma suportada, como na hidratação e acetilação do limoneno em fase líquida

catalisada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e ou $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ suportados em SiO_2 ou TiO_2 (AVILA *et al.*, 2008). O $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi também suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas, mostrando-se muito ativo na oxidação de várias cetonas cíclicas (YANG *et al.*, 2015). Embora mais trabalhosa que a síntese dos sais, a heterogeneização dos HPAs em suportes sólidos permite uma recuperação fácil e reutilização do catalisador nas reações de oxidação.

Heteropolissais podem ser sintetizados a partir da troca iônica dos átomos de hidrogênios dos HPAs por cátions metálicos. Sais insolúveis de HPAs são valiosos trocadores iônicos inorgânicos. Além disso, são baratos e facilmente preparados em laboratório. Sua síntese é feita por precipitação a partir de uma solução do heteropoliácido precursor com outra solução do sal, por exemplo, carbonatos, cloretos ou nitratos, contendo o cátion de interesse (BORGES; DE MACEDO, 2016).

Há poucos relatos na literatura de derivados dos HPAs que mantiveram suas propriedades na forma de sais insolúveis não suportados. O exemplo de maior sucesso, é o uso do sal de céσιο $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador em reações de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel (SRILATHA *et al.*, 2009).

Até o presente momento não há referência ao uso de sais de HPAs em reações de oxidação de monoterpenos. A modificação dos HPAs com íons de metais de transição pode torna-los catalisadores eficazes de reações de oxidação (COMBS-WALKER; HILL, 1991). A adição de tais dopantes oferece meios de controle a multifuncionalidade dos catalisadores, pela modificação de suas propriedades ácido-base e redox. Além disso, eles são resistentes à degradação oxidativa, o que garante uma vida útil prolongada em reações de oxidação (PAMIN *et al.*, 2018).

Além da sua forte acidez, os materiais derivados do ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ também chamam atenção pelas propriedades oxidantes, provenientes do alto estado de oxidação do tungstênio; isto faz com que ele tenha facilidade em se reoxidar na presença de oxidantes como H_2O_2 , O_2 , e até mesmo de íons metálicos. Devido a sua mobilidade estrutural, essa reversibilidade eletrônica se torna possível e ainda preserva a estrutura do catalisador (ISHIKAWA; YAMASE, 1999; WANG; YANG, 2015; ZHANG *et al.*, 2007).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar heteropolissais metálicos sintetizados a partir dos ácidos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$, e avaliar sua atividade catalítica nas reações de oxifuncionalização do canfeno com H_2O_2 .

3.1.1. Objetivos específicos

- Sintetizar os heteropolissais derivados dos ácidos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$, e dos nitratos $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$;
- Caracterizar os heteropolissais utilizando as técnicas de difração de Raios-X de pó, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia de Espalhamento Raman, Titulação potenciométrica e Análises termogravimétricas;
- Estudar o desempenho catalítico dos heteropolissais derivados dos ácidos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$, em sistemas homogêneos para as reações de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio;
- Acompanhar as reações de oxifuncionalização do canfeno catalisadas pelos heteropolissais e seus HPAs precursores por métodos cinéticos, como o monitoramento por cromatografia gasosa;
- Avaliar o efeito das principais variáveis reacionais 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;
- Isolar e caracterizar os principais produtos de reação por análises de Espectrometria de massas; espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 1H e ^{13}C e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, incluindo os percussores para síntese dos catalisadores são de grau analítico e foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional. O solvente acetonitrila (grau HPLC) os heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfomolibdico, 99% m/m) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfotúngstico, 99% m/m), $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido silicotúngstico, 99% m/m) e o canfeno (95% m/m) foram obtidos através da Sigma Aldrich. O peróxido de hidrogênio aquoso (35 % v/v), empregado como oxidante foi adquirido junto à Vetec. Os percussores metálicos $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99% m/m), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99% m/m), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99% m/m), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99% m/m) e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98% m/m) foram obtidos através da Vetec.

4.2. Síntese dos heteropolissais

Sais de HPAs foram preparados, conforme exemplificado na equação 1, pela adição de quantidades estequiométricas das soluções aquosas de nitrato metálico às soluções dos heteropoliácidos (i.e. $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$), a 60 °C sob agitação e levados a evaporação até à secura á 80 °C. Os sais termicamente tratados foram levados á mufla e secos á temperatura de 150 °C por 4 horas.



4.3. 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 termostaticado com agitação magnética. Foram preparadas de forma padrão, dissolvendo-se a quantidade de catalisador adequada em acetonitrila de modo a completar volume da reação para 15 mL. A temperatura do reator foi ajustada á temperatura ambiente, 30, 40, 50 e 60 °C.

Tipicamente, após a adição do canfeno (3,75 mmol) e do H₂O₂ (34 % v/v) (7,5 mmol) a reação foi iniciada e monitorada analisando alíquotas retiradas a cada hora durante 6 horas. As análises foram feitas por cromatografia gasosa com detector de chama (CG-FID).

Reações denominadas de “branco” foram realizadas nas mesmas condições, porém na ausência do catalisador. Também foram feitas reações sem adição do oxidante.

4.4. Análises de Cromatografia gasosa

Foi utilizado o 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 H₂.

4.5. 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 analítica. Para a realização dos cálculos de conversão foram preparadas curvas analíticas do canfeno. Para tanto, foram preparadas soluções de cada analito com diferentes concentrações (0,05 a 0,25 mol L⁻¹) em acetonitrila. Posteriormente alíquotas destas soluções foram submetidas à análise por cromatografia gasosa (CG). A partir da área do pico de CG do substrato obtida de cada solução construiu-se a curva analítica. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico de CG do substrato com sua concentração. Na Figura 6 encontra-se a curva de calibração obtida do canfeno:

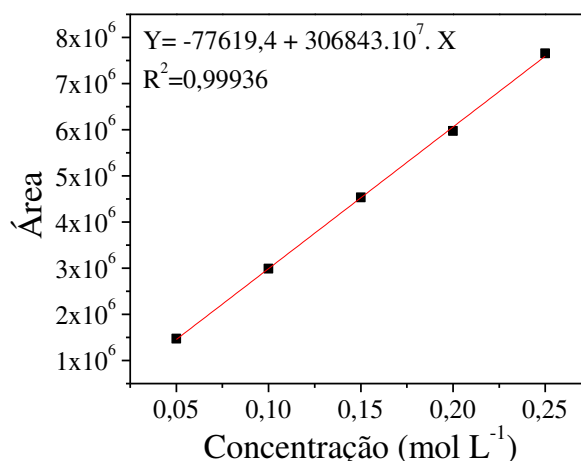


Figura 6. Curva analítica do canfeno construída via análise de CG

4.6. Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxifuncionalização do canfeno

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:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \left(\frac{C_s}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

onde C_0 : concentração inicial de monoterpreno; C_s : concentração final do monoterpreno obtida através da equação da reta encontrada a partir da curva de calibração do monoterpreno.

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:

$$\% \text{ Conversão} = \left[\frac{A_{\text{sub.convertido}}}{A_{\text{sub.convertido}} + A_{\text{sub.remanescente}}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Temos que:

$$\% \text{ Convers\~{a}o} = \left[\frac{(\sum A_{\text{produtos}} + \sum A_{\text{isom\~{e}ros}})x1,7}{(\sum A_{\text{produtos}} + \sum A_{\text{isom\~{e}ros}})x1,7 + A_S} \right] \times 100 \quad (4)$$

onde A_S : \u00c1rea do substrato remanescente.

4.7. C\u00e1lculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxifuncionaliza\u00e7\u00e3o do canfeno

O c\u00e1lculo de seletividade dos produtos foi realizado atrav\u00e9s da equa\u00e7\u00e3o abaixo:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{px}}{\sum A_{\text{produtos}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

onde A_{px} : \u00c1rea do produto “x” e; $\sum A_{\text{produtos}}$: Soma das \u00e1reas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma.

4.8. Separa\u00e7\u00e3o dos produtos

4.8.1. Cromatografia em coluna (CC) em camada delgada e em placa preparativa

Os produtos das rea\u00e7\u00f5es foram separados por coluna cromatogr\u00e1fica utilizando s\u00edlica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. Os solventes utilizados foram hexano e acetato de etila como eluentes na propor\u00e7\u00e3o de (3:1 respectivamente), sendo empregados na forma de mistura, tanto na coluna quanto nas placas preparativas.

4.8.2. Identifica\u00e7\u00e3o e Caracteriza\u00e7\u00e3o dos produtos

Os produtos obtidos na rea\u00e7\u00e3o do canfeno foram caracterizados empregando as seguintes t\u00e9cnicas: cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectr\u00f4metro de massas, resson\u00e2ncia magn\u00e9tica nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C) e espectroscopia na regi\u00e3o 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.

4.8.3. 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 50-400 *m/z*.

4.8.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Foram obtidos espectros no infravermelho (IV) dos produtos de oxifuncionalização. 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.

4.8.5. 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) ou metanol deuterado (CD₃CO) adquirido junto a Sigma Aldrich.

4.9. Caracterização dos catalisadores

4.9.1. 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} .

4.9.2. Difração de Raios-X

A análise da estrutura secundária dos heteropolicompostos foi conduzida por difratometria de raios-x pelo método de difração em pó. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios-X modelo D8 DISCOVER (BRUKER) utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de $5\text{-}70^\circ$ (2θ). 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.

4.9.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Análises de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizados para os catalisadores derivados do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ num micro Raman InVia Renishaw com microscópio confocal, com linha de excitação de 514 nm. Com potência de 300 MW e spot de 150 microms.

4.9.4. Titulação potenciométrica com *n*-butilamina

Para estimar a acidez dos catalisadores foi realizada uma titulação potenciométrica dos HPAs e dos heteropolissais com *n*-butilamina, utilizando-se o phmetro Bel (modelo W3B) equipado com eletrodo de vidro. Uma massa de 50 mg dos catalisadores foi suspensa em acetonitrila e agitada durante 24 horas. A suspensão formada, foi titulada com uma solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de *n*-butilamina em incrementos de 0,25 mL.

4.9.5. 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 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio. As temperaturas dos termogramas foram registradas a cada variação de $0,1^\circ\text{C}$, numa faixa de 30°C a 600°C .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do ácido silicotúngstico

Inicialmente os heteropolissais metálicos obtidos a partir do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e de seus respectivos nitratos, foram testados na reação de oxifuncionalização do canfeno. A figura 7 e a Tabela 1 resumem os dados obtidos com essas reações.

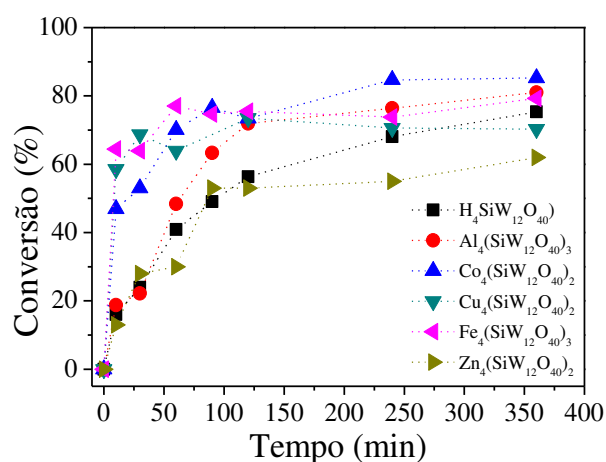


Figura 7. Conversão em função do tempo para a oxifuncionalização do canfeno com diferentes catalisadores obtidos a partir do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), peróxido de hidrogênio (7,50 mmol), acetonitrila (15,00 mL), catalisador (0,40 mol %), 60 °C, 6 h.

Em geral, as reações atingiram um máximo de conversão entre 120 e 240 minutos de reação. Percebe-se que a reação catalisada pelo $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi uma das mais lentas. Exceto para sal de Zn^{2+} , a troca do próton por metal tornou as reações mais rápidas. Todas as reações alcançaram altos valores de conversão atingindo valores máximos superiores a 80 %, com exceção do $\text{Zn}_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$, cuja reação converteu apenas 62 % do substrato, a maior parte em produtos de oligomerização.

Apesar da maioria das reações terem atingido conversões entre 60 e 90 %, a seletividade foi completamente distinta (Tabela 1). O destaque foi para o heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ que atingiu uma conversão máxima de 81 %, e onde a oxifuncionalização do canfeno mostrou-se mais seletiva, com uma

seletividade de 77 % para produtos oxifuncionalizados (Figura 8) e uma baixa porcentagem de produtos de oligomerização.

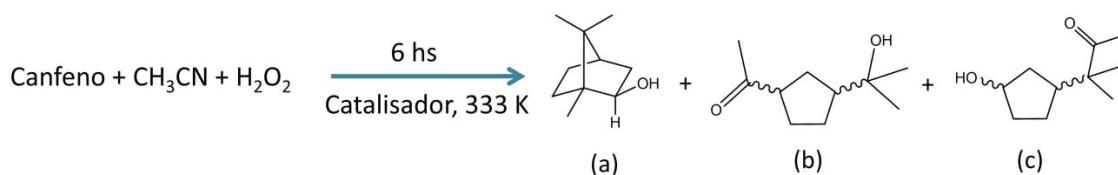


Figura 8. Representação esquemática da reação de oxifuncionalização do canfeno

Tabela 1. Efeito da natureza dos heteropolissais do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno com H_2O_2 ^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	75	34	4	3	41	4	34	21
2	$\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	81	46	19	12	77	0	21	2
3	$\text{Co}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$	85	36	6	7	49	3	25	23
4	$\text{Cu}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$	70	37	12	7	56	3	16	24
5	$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	79	16	0	0	16	3	36	45
6	$\text{Zn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$	62	0	0	0	0	7	11	82

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H_2O_2 (7,50 mmol) catalisadores (0,40 mol %), 60 °C; CH_3CN (15,00 mL); 6 horas.

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

As reações catalisadas pelos heteropolissais dos cátions Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} atingiram altas conversões, chegando a 85 % para $\text{Co}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$. Entretanto, a formação de oligômeros foi majoritária, sobretudo para o $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$. Nesta reação, a baixa seletividade para produtos de

oxifuncionalização foi consequência da alta formação de oligômeros (45 %) e da formação de produtos minoritários (36 %) (Tabela 1).

A fim de se verificar o efeito do tratamento térmico na atividade desses sais, todos foram tratados termicamente à 150 °C em mufla por 4 horas. A Tabela 2 mostra os principais resultados de conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxifuncionalização do canfeno.

Para os sais termicamente tratados foi possível observar uma diminuição nas taxas de conversão do canfeno, tendo sido o menor valor atingido na reação catalisada pelo $Zn_2(SiW_{12}O_{40})$ (ca. 42 %). Por outro lado, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $Co_4(SiW_{12}O_{40})_2$ atingiram taxas de conversão superiores a 80 %, entretanto, foi observada a formação de uma complexa mistura de produtos minoritários, principalmente nas reações catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$.

Tabela 2. Efeito da natureza dos heteropolissais do $H_4SiW_{12}O_{40}$ termicamente tratados na conversão e seletividade da oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	$H_4SiW_{12}O_{40}$	88	39	2	12	53	2	45	1
2	$Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$	44	13	2	0	15	0	45	40
3	$Co_4(SiW_{12}O_{40})_2$	83	51	1	7	59	1	39	1
4	$Cu_4(SiW_{12}O_{40})_2$	73	57	2	4	63	4	12	21
5	$Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$	51	15	0	0	15	6	25	54
6	$Zn(SiW_{12}O_{40})_2$	42	0	0	0	0	0	11	89

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); peróxido de hidrogênio (7,50 mmol); catalisadores (0,40 mol %), 60 °C; CH_3CN (15,00 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

Os sais de Cu^{2+} e Co^{2+} se mostraram altamente seletivos para formação do borneol (ca. > 50 %). Todavia, enquanto o primeiro favoreceu a formação de

oligômeros (ca. 21%), o segundo mostrou-se pouco seletivo chegando a uma taxa de 39 % de produtos minoritários. Dentre todos os sais estudados, o mais ativo e seletivo para oxifuncionalização do canfeno foi $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ não tratado termicamente.

5.2. Efeito do ânion de Keggin para os catalisadores de Al^{3+}

Inicialmente, decidiu-se estudar o desempenho catalítico dos heteropolissais de alumínio com diferentes ânions de Keggin. Na figura 9 e a tabela 3 encontra-se a comparação entre o desempenho dos sais de alumínio para os diferentes ânions na reação e oxifuncionalização do canfeno.

Os catalisadores de sais de Al^{3+} atingiram altos valores de conversão para reação de oxifuncionalização do canfeno chegando a 84 %.

Por outro lado, a seletividade foi essencial para verificarmos o efeito do ânion de Keggin (Tabela 3). A seletividade máxima foi alcançada na reação catalisada pelo heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (ca. 77 % para os produtos oxifuncionalizados), com uma mínima formação de oligômeros. Já o $\text{Al}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ atingiu um valor máximo de seletividade igual a 56 %, enquanto $\text{Al}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ alcançou 57 % para os produtos oxifuncionalizados; em ambas as reações houve 32 % de seletividade para oligômeros.

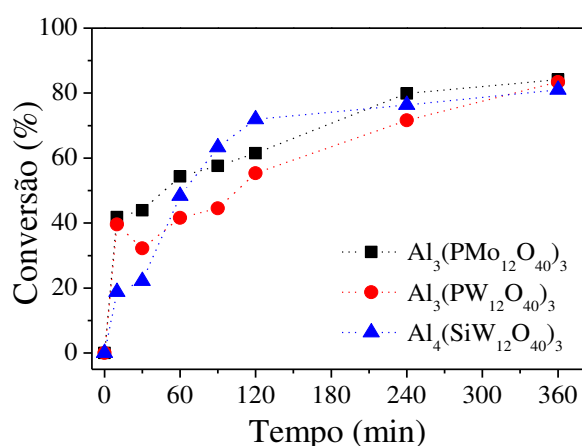


Figura 9. Conversão em função do tempo para a oxifuncionalização do canfeno catalisada por heteropolissais de alumínio com diferentes ânions de Keggin^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), peróxido de hidrogênio (7,50 mmol), acetonitrila (15,00 mL), catalisador (0,40 mol %), 60 °C, 6 h.

Tabela 3. Efeito da natureza dos ânions de Keggin dos sais de Al³⁺ na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b					
			a	b	c	Σsel.	Otr.	Olig.
1	Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	81	46	19	12	77	21	2
2	AIPW ₁₂ O ₄₀	83	40	8	8	56	32	12
3	AIPMo ₁₂ O ₄₀	84	35	17	6	58	32	10

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); catalisadores (0,40 mol %), peróxido de hidrogênio (7,50 mmol); 60 °C; CH₃CN (15,00 mL); 6 horas.

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

O tratamento térmico a 150 °C dos sais de Al³⁺ (Tabela 4) provocou uma drástica diminuição das conversões das reações assim como na seletividade dos produtos de oxifuncionalização (i.e., a, b e c).

Tabela 4. Efeito da natureza dos ânions de Keggin dos sais de Al³⁺ tratados termicamente na conversão e seletividade da oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	44	13	2	0	15	0	45	40
2	AIPW ₁₂ O ₄₀	34	12	4	1	17	8	32	43
3	AIPMo ₁₂ O ₄₀	78	32	7	0	39	3	32	26

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); peróxido de hidrogênio (7,50 mmol); catalisadores (0,40 mol %); 60 °C; CH₃CN (15,00 mL); 6 horas.

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

5.3. Testes Catalíticos com $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ calcinado em diferentes temperaturas

Visando encontrar um catalisador heterogêneo que fosse ativo e seletivo nestas reações, decidiu-se tratar termicamente o catalisador $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ em uma faixa mais ampla de temperaturas (item 6.3), e correlacionar o comportamento reacional com os dados obtidos na etapa de caracterização.

O heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ foi tratado á diferentes temperaturas numa faixa de 100 °C a 700 °C, sendo então testado na reação de oxifuncionalização do canfeno. A figura 10 mostra as curvas cinéticas para os sais calcinados em comparação com o sal não calcinado.

Observa-se que a maior conversão e velocidade inicial foram atingidos na reação catalisada pelo $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ não calcinado. Para os sais tratados termicamente o maior valor de conversão alcançado é de 67 % (Figura 10 e Tabela 5) para a temperatura de calcinação igual a 300 °C, todavia produtos de oligomerização e produtos minoritários foram formados em grande quantidade e a seletividade para as reações foi comprometida.

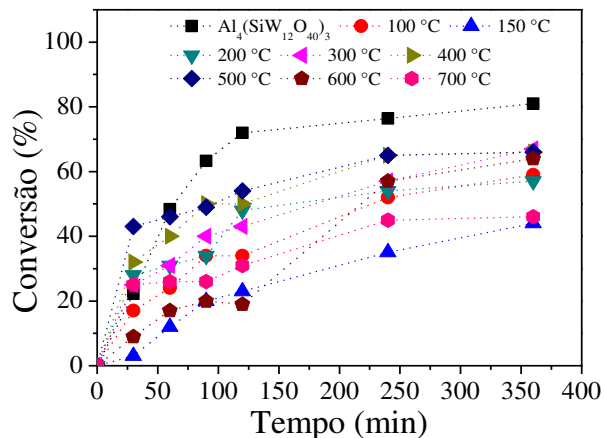


Figura 10. Curvas cinéticas da reação de oxifuncionalização do canfeno, com o catalisador $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ tratado a diferentes temperaturas ^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol) catalisador (0,40 mol%), acetonitrila (15,00 mL), H_2O_2 (7,50 mmol), 60 °C, 6 h.

Tabela 5. Efeito do tratamento térmico no sal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	Temperatura. de calcinação (°C)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	Não calcinado	81	46	19	12	77	0	21	2
2	100	59	25	4	3	32	0	33	35
3	150	44	13	2	0	15	0	45	40
4	200	57	23	5	4	32	0	39	29
5	300	67	25	6	5	36	0	32	32
6	400	66	10	9	6	25	0	24	52
7	500	66	5	52	10	67	0	7	26
8	600	64	29	16	8	53	0	31	17
9	700	46	0	0	0	0	0	16	84

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); peróxido de hidrogênio (7,50 mmol); catalisadores (0,40mol %), 60 °C; CH_3CN (15,00 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

O efeito da temperatura de calcinação do sal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na conversão e seletividade dos produtos (Tabela 5) obtidos na reação de oxifuncionalização do canfeno é considerável, sobretudo quando se compara com os resultados obtidos para o sal que não passou por tratamento térmico. A porcentagem de produtos de oligomerização aumenta consideravelmente com a calcinação chegando aos 52 % para o sal tratado a 400 °C. Por outro lado o sal calcinado a 500°C atingiu máxima seletividade entre os catalisadores calcinados com conversão de 66 % sendo que a seletividade para o produtos 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol e 3-(3-hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona foi a mais alta alcançada entre todos os sais de $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ testados. Assim é muito importante o estudo desse efeito uma vez que a partir da temperatura de 150 °C a solubilidade para alguns sais diminui no meio reacional, o que traz

a possibilidade de avalia-los em fase heterogênea e aplica-los as outras reações como de eterificação, esterificação, dentre outras, onde podem apresentar comportamento catalítico superior ao obtido para as reações de oxifuncionalização do canfeno. Estes catalisadores tratados termicamente serão alvo dos próximos trabalhos do Grupo de Catalise.

5.4. Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do canfeno catalisada pelo $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$

A concentração de oxidante foi variada na faixa de 3,75 – 30 mmol (solução aquosa de H_2O_2 , 35 % m/m), ou seja, a razão molar entre o substrato e H_2O_2 variou de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, e 1:8. Isto foi realizado visando avaliar como esta variável afeta a conversão e seletividade desta reação. A figura 11 mostra as curvas cinéticas das reações nestas condições.

Notavelmente, a reação foi altamente dependente 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, alto valor de conversão total e seletividade foram observados.

Por outro lado, concentrações superiores ao valor escolhido foram aparentemente menos eficientes já que houve redução da seletividade da oxifuncionalização (Tabela 6).

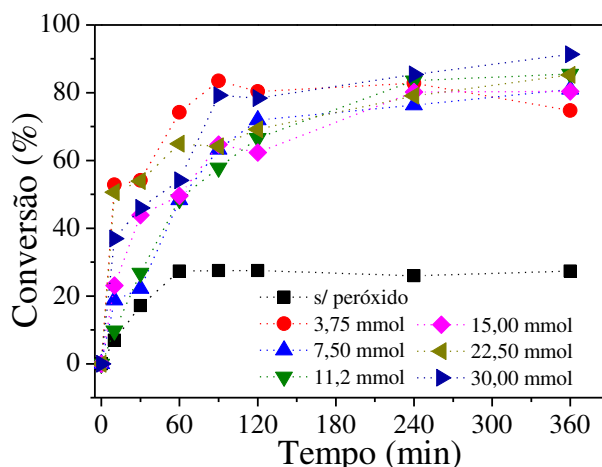


Figura 11. Conversão em função do tempo para a oxifuncionalização do canfeno, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio ^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), acetonitrila (15,00 mL), 60 °C, 6 h. Determinado por CG.

Tabela 6. Efeito da concentração do H₂O₂ na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	H ₂ O ₂ (mmol)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	0	27	8	0	0	8	0	59	33
2	3,75	75	29	9	11	49	5	17	29
3	7,50	81	46	19	12	77	0	21	2
4	11,25	86	31	9	7	47	2	48	3
5	15,00	80	27	5	4	36	2	47	15
6	22,50	85	14	4	2	20	4	63	13
7	30,00	91	16	4	2	22	3	66	9

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); Al₄(SiW₁₂O₄₀)₃, 0,40 mol%, 60 °C; CH₃CN (15,00 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

5.5. Efeito da concentração do catalisador Al₄(SiW₁₂O₄₀)₃ na reação de oxifuncionalização do canfeno por H₂O₂

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. Na Figura 12 são apresentadas as curvas obtidas com diferentes concentrações do catalisador Al₄(SiW₁₂O₄₀)₃ na oxifuncionalização do canfeno.

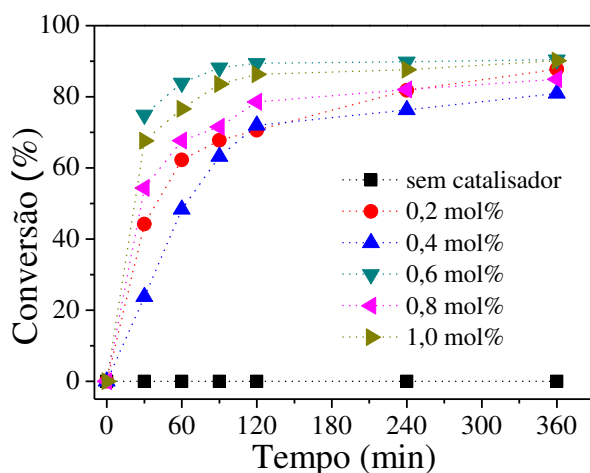


Figura 12. Curvas da reação de oxidação do canfeno, em diferentes quantidades de catalisador $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$ ^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), acetonitrila (15,00 mL), H_2O_2 (7,50 mmol), 60 °C, 6 h

O aumento da concentração do catalisador não deve afetar a conversão de uma reação que está em equilíbrio, pois favorece ambas reações direta e inversa. Porém, o objetivo não foi conduzir as reações até o equilíbrio e sim selecionar qual a menor concentração de catalisador que fornece a maior taxa de conversão em um menor tempo. Na ausência de catalisador não houve formação de produtos de oxidação após seis horas de reação, mesmo quando as reações foram realizadas na presença de peróxido. O que evidencia a participação do catalisador na formação dos produtos de oxifuncionalização.

Conversões muito próximas foram obtidas (Tabela 7) 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 0,40 mol % de catalisador.

Tabela 7. Efeito da concentração do catalisador $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na conversão e seletividade da oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	$\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (mol %)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b							
			a	b	c	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,20	88	33	21	13	68	0	27	5	
3	0,40	81	46	19	12	77	0	21	2	
4	0,60	85	40	3	4	47	3	33	17	
5	0,80	90	34	3	8	45	0	49	6	
6	1,00	90	28	0	5	33	3	51	13	

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H_2O_2 (7,50 mmol); 60 °C; CH_3CN (15,00 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σ sel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

5.6. Efeito da temperatura na reação de oxidação do canfeno por H_2O_2 em CH_3CN catalisada pelo $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$

Geralmente, 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, torna-se mais provável que as moléculas reagentes atinjam a energia necessária para transpor a barreira energética (energia de ativação) que separa os reagentes dos produtos.

Este efeito foi avaliado nas reações de oxifuncionalização do canfeno por peróxido em soluções de acetonitrila, catalisadas por $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na faixa de temperatura de 25 a 60 °C, como mostrado na figura 13.

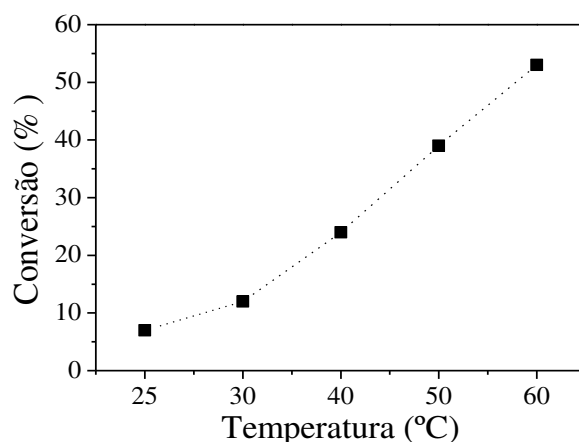


Figura 13. Efeito da temperatura na conversão das reações de oxifuncionalização do canfeno catalisada pelo $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ ^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (0,40 mol %); acetonitrila (15,00 mL), H_2O_2 (7,50 mmol), 1 h.

A tabela 8 mostra que para primeira hora de reação a conversão foi aumentando com o aumento na temperatura atingindo a maior conversão na temperatura de 60 °C

Tabela 8. Efeito da temperatura na conversão e seletividade dos produtos da oxifuncionalização do canfeno ^a

Exp.	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	25	7	0	0	0	0	34	4	62
2	30	12	0	0	0	0	29	7	64
3	40	24	2	0	0	2	14	10	74
4	50	39	28	4	3	35	10	24	31
5	60	53	27	5	3	35	3	29	29

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H_2O_2 (7,5 mmol); 60 °C; CH_3CN (15,00 mL); catalisador (0,40 mol %); 1 hora;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

5.7. Comparação das reações catalisadas pelo $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ com as reações catalisadas pelos precursores de síntese

Avaliou-se o efeito da natureza do catalisador, nas reações com os precursores ácido silicotungstico e nitrato de alumínio e com sua mistura física foram feitas nas mesmas condições e comparadas com as reações com o heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$. A figura 14 mostra as curvas cinéticas das reações; altas taxas de conversão foram alcançadas, chegando aos 94% de conversão para a mistura física e para o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Tabela 9).

Apesar das altas conversões, a maior seletividade para os produtos de interesse nas reações catalisadas pela mistura física ou pelo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi de 40 %. Quando catalisada pelo $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, a reação atingiu uma conversão de 75 % e seletividade de 42 % para os oxifuncionalizados-alvo. Portanto, o $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ foi o mais ativo e seletivo.

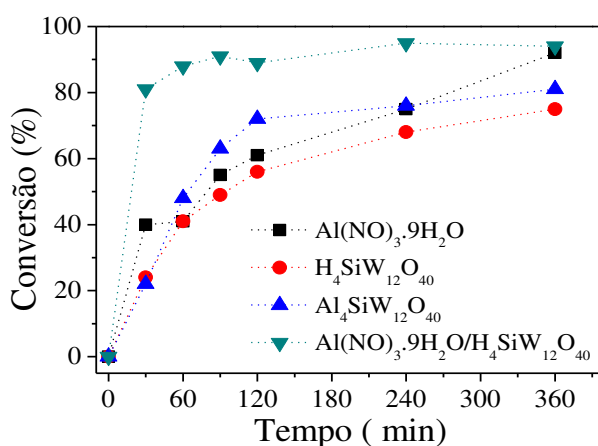


Figura 14. Curva da reação de oxifuncionalização do canfeno, para diferentes catalisadores^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), catalisador (0,40mol%) acetonitrila (15,00 mL), H_2O_2 (7,50 mmol), 60 °C, 6 h.

Tabela 9. Efeito da natureza do catalisador na conversão e seletividade dos produtos da oxifuncionalização do canfeno ^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	75	34	4	3	41	4	34	21
2	AlNO ₃ .9H ₂ O	92	20	7	14	41	0	49	10
3	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ / AlNO ₃ .9H ₂ O	94	34	0	5	39	0	54	7
4	Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	81	46	19	12	77	0	21	2

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H₂O₂ (7,50 mmol); 60 °C; CH₃CN (15,00 mL); catalisador (0,40 mol %) 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

Testes catalíticos também foram realizados com estes catalisadores tratados termicamente a 150 °C como mostra a Tabela 10. Foi observada uma diminuição na conversão das reações, excetuando-se aquela catalisada pelo H₄SiW₁₂O₄₀, que atingiu um valor superior ao da reação em que não foi tratado termicamente.

Todavia, percebeu-se um pequeno aumento na seletividade dos produtos minoritários para este catalisador. Em geral para os demais catalisadores um aumento acentuado na formação de produtos de oligomerização foi observado, atingindo 92 % quando o catalisador foi Al(NO₃)₃.

Tabela 10. Efeito da natureza do catalisador com tratamento térmico na conversão e seletividade dos produtos da oxifuncionalização do canfeno ^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	88	39	2	12	53	2	45	1
2	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	61	2	0	0	2	0	6	92
3	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ / AlNO ₃ ·9H ₂ O	57	11	3	1	15	0	45	40
4	Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	44	13	2	0	15	0	45	40

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H₂O₂ (7,50 mmol); catalisador (0,40 mol%) 60 °C; CH₃CN (15,00 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

5.8. Caracterização dos produtos

A figura 15 mostra o cromatograma obtido para a reação de oxifuncionalização do canfeno. A reação de oxidação do canfeno se mostrou seletiva para o sistema empregado, formando três produtos majoritários que foram detectáveis no CG-FID. Estes produtos foram isolados e caracterizados empregando as técnicas cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H e de ¹³C). Os dados obtidos pelas técnicas CG-EM, espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ¹H e de ¹³C foram comparados com dados encontrados na literatura e com simulação do RMN de ¹H e de ¹³C realizado no software MestreNova 9.0 (Anexo do Capítulo I). As estruturas propostas dos produtos de oxidação encontram-se na Figura 16 acompanhadas dos respectivos dados espectroscópicos.

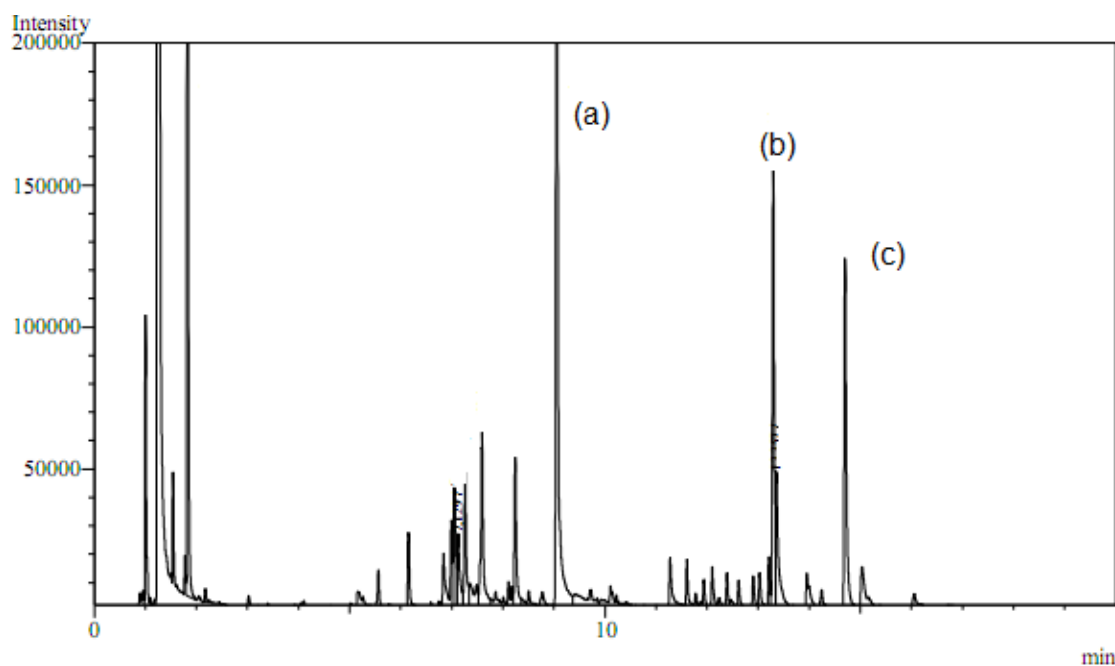


Figura 15. Cromatograma obtido na oxidação do canfeno em CH_3CN após 6 horas de reação^a

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol), H_2O_2 (7,50mmol) catalisador (0,40 mol %), CH_3CN (15,00 mL), 60 °C.

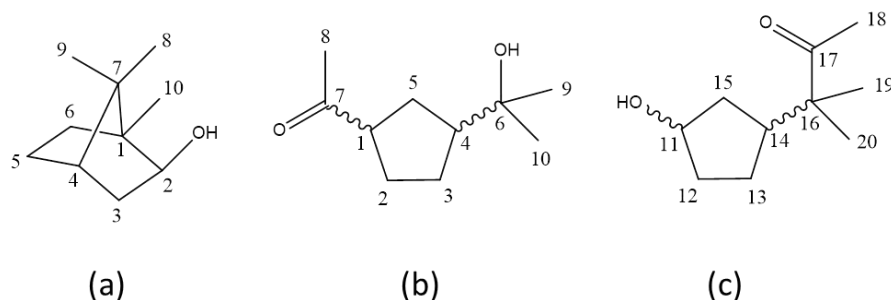


Figura 16. Estruturas dos produtos obtidos na oxifuncionalização do canfeno.

Dados espectroscópicos:

(a) RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (J/Hz): 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-6); 1,62-1,75 (m, 4H, H-3, H-4 e H-5), 3,60-3,62 (m, 1H, H-2). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δC : 11,3 (C-10); 20,1 (C-9); 20,4 (C-8); 27,2 (C-5); 33,9 (C-6); 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 máx / cm^{-1} : 3370, 2944, 2872, 1000.

(b) RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{J/Hz})$: 1,19 e 1,20 (s, 6H, H-9 e H-10), 1,10-2,05 (m, 7H, H-2, H-3, H-4 e H-5), 2,15 and 2,16 (s, 3H, H-8), 2,91 (quinteto, 1H, H-1, $J = 7,4$ Hz) e 3,38 (s, 1H, OH). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δC : 26,2-29,8 (C-2, C-3, C-5, C-8, C-9 e C-10), 50,0-52,1 (C-1 e C-4), 71,7 e 71,8 (C-6), 214,2 (C-7); EM/IE (m/z /int.rel. (%)): 170/0 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ [$\text{M}^{+\bullet}$]), 155/5, 152/8, 137/11, 112/20, 109/13, 95/11, 71/100, 59/61 e 43/68. IV máx / cm^{-1} : 3406, 1697, 1018.

(c) RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{J/Hz})$: 1,10 e 1,11 (s, 6H, H-19 e H-20), 1,25 (t, 1H, OH, $J = 6.9$ Hz), 1,10-2,05 (m, 6H, H-12, H-13 e H-15), 2,12 (s, 3H, H-18), 2,05-2,25 (m, 1H, H-14), 4,26 (quinteto, 1H, H-11, $J = 5,2$ Hz); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δC : 21,9 e 22,0 (C-19 e C-20), 24,8 (C-13), 25,7 (C-18), 35,5 e 36,8 (C-13 e C-15), 45,0 (C-14), 49,3 (C-16), 73,2 (C-11), 214,2 (C-17); EM/IE (m/z /int.rel. (%)): 170/0 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ [$\text{M}^{+\bullet}$]), 152/1, 127/10, 109/100, 86/31, 67/73, 55/22, e 43/42. IV máx / cm^{-1} : 3406, 1697, 1086.

5.9. Caracterização dos catalisadores $\text{M}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_x$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}) tratados e não tratados termicamente

5.9.1. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho

Os espectros de FT-IR de catalisadores permutados com metal se mostraram semelhantes aos apresentados pelos heteropoliácidos precursores (Fig 14 a). Os espectros de todos os catalisadores heteropolissais sintetizados apresentaram as bandas correspondentes às vibrações características das principais ligações presentes na estrutura do ânion de Keggin. Para os heteropolissais provenientes de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, os espectros FT-IR exibiram bandas características de seu precursor referentes aos estiramentos Si-O em 510 e 920 cm^{-1} , W-O-W em 746 e 900 cm^{-1} e W-O em 977 e 1015 cm^{-1} . Portanto, estas faixas confirmam que a estrutura do ânion Keggin está presente e permanece inalterada nos sais do heteropoliácido (HPA).

O ânion permaneceu intacto até depois da substituição parcial ou total dos prótons pelos cátions Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} . A análise dos espectros FT-IR fornece outra informação relevante acerca da caracterização dos sais. Os espectros de IV dos heteropoliácidos precursores $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 17) mostraram uma forte e evidente banda

em torno de $1610\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ devido á presença de H_5O_2^+ ($2\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$). Todavia nessa região para os sais tratados termicamente a intensidade das bandas foi menor, sobretudo para os precursores.

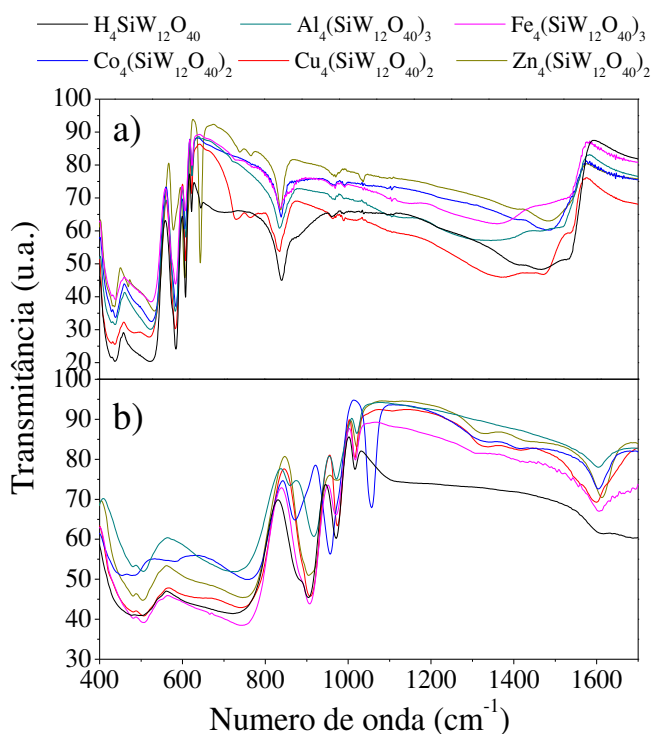


Figura 17. Espectros no infravermelho para o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos; (a) não tratados; (b) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 18 ilustra a interação da espécie H_5O_2^+ com os 4 ânions de Keggin na estrutura do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

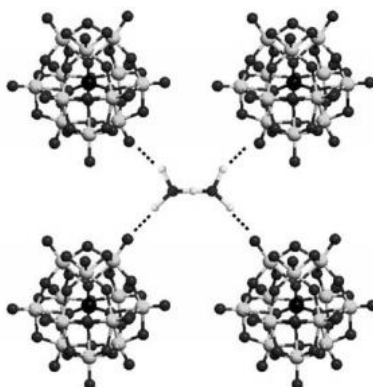


Figura 18. Interação da espécie H_5O_2^+ com os 4 unidades de ânions de Keggin na estrutura do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. (Figura adaptada da referência PESARESI *et al.*, 2009).

A figura 19 ilustra a comparação entre os espectros de infravermelho obtidos para os precursores $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais substituídos com Al^{3+} quando: (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

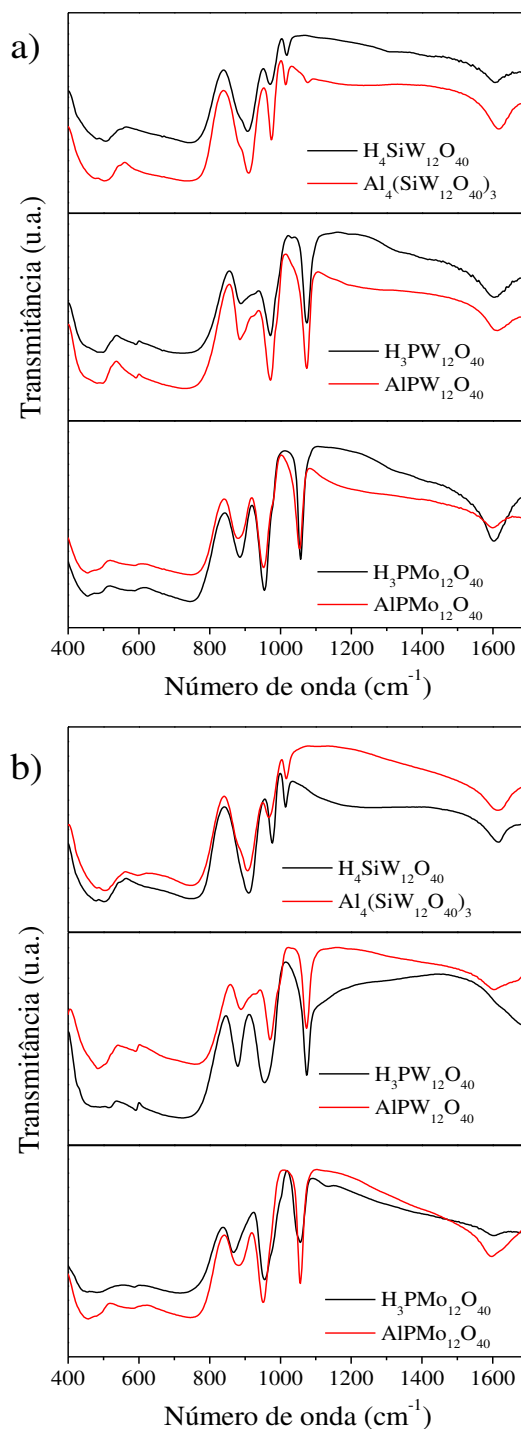


Figura 19. Espectros de infravermelho obtidos para $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais substituídos com Al^{3+} quando: (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$

Para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, as bandas características estão na região de número de onda igual a 1055 cm^{-1} (P-O), 955 cm^{-1} (Mo=O) e 890 e 750 cm^{-1} (Mo-O-Mo). Os espectros dos heteropolissais mostraram as mesmas bandas apresentadas pelo $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ puro, confirmando que a estrutura Keggin foi preservada após a troca dos prótons pelos cátions metálicos. Estes resultados estão em concordância com aqueles descritos na literatura (OKAMOTO *et al.*, 2007). Finalmente, heteropoliácidos de tungstênio apresentaram bandas características nos valores de 1075 cm^{-1} (P-O), 980 cm^{-1} (W=O) e 894 e 745 cm^{-1} (W-O-W).

5.9.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma ferramenta fundamental na caracterização de HPA-s hidratados uma vez que as bandas de estiramento relativas às ligações que envolvem os oxigênios presentes no ânion de Keggin são bem ativas e bem resolvidas. O espectro Raman do sólido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus sais derivados é mostrado na Figura 20.

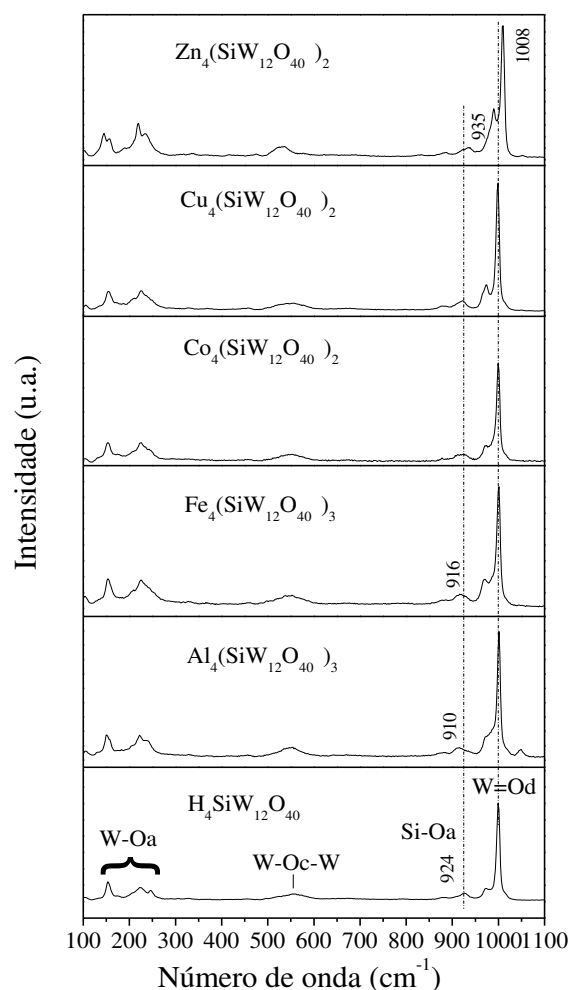


Figura 20. Espectros Raman obtidos para o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos não tratados termicamente.

As bandas são associadas aos quatro diferentes tipos de oxigênios presentes no ânion de Keggin (Figura 21). O primeiro tipo são os que se ligam ao heteroátomo central (Oa); o segundo tipo são os que formam uma ponte com tungstênios de tríades distintas (Ob); o terceiro tipo são os pertencentes à mesma tríade W_3O_{13} , compartilhados por átomos de tungstênios de octaedros diferentes (Oc); por último, o quarto tipo de oxigênio são os terminais (Od).

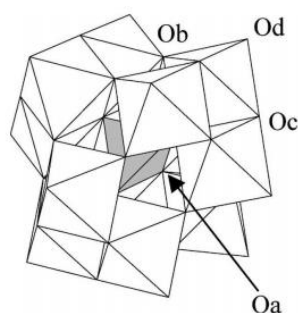


Figura 21. Representação da estrutura de Keggin e indicação dos quatro tipos de oxigênios presentes na estrutura (DE FREITAS, 2017).

Os espectros mostram uma banda de absorção forte na região de 1000 cm^{-1} . A banda em 1000 cm^{-1} presente no espectro de todos os catalisadores analisados é característica do estiramento simétrico da ligação ($\text{W}=\text{Od}$). No sal $\text{Zn}_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$ foi verificado um deslocamento para valores de 1008 cm^{-1} indicando uma interação direta entre o cátion metálico e o átomo Od do ânion de Keggin. A banda em torno de 924 cm^{-1} é referente à deformação da ligação $\text{Si}-\text{Oa}$, e como se pode observar é deslocada para diferentes valores de número de onda nos diferentes sais sintetizados, sugerindo possíveis interações dos cátions metálicos com os átomos Oa da estrutura do ânion de Keggin. Além disso, é observado uma banda ampla em 546 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico da ligação $\text{W}-\text{Oc}-\text{W}$. Um grupo de bandas também são observadas entre $150\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ e estão relacionadas à ligação $\text{W}=\text{Oa}$. O espectro está de acordo com o relatado por Legagneux *et al.*, (2009).

5.9.3. Difrações de Raios-X

O método de difração de Raios-X de pó tem sido uma ferramenta amplamente utilizado para contribuição na elucidação das estruturas e fórmulas dos compostos polioxometalatos. Foi o estudo da estrutura cristalina de heteropoliácidos, particularmente do ácido fosfotúngstico que conduziu à determinação da estrutura do ânion α -Keggin (KEGGIN, 1933).

Em termos estruturais (Figura 22), para os HPAs e seus sais derivados a estrutura do ânion é considerada como estrutura primária. A difratometria de Raios-X está intimamente relacionada ao que se chama de estrutura

secundária, que designa o arranjo observado nos compostos sólidos de ânions e cátions e outras moléculas presentes, como, por exemplo, águas de hidratação. Uma consideração relevante em catálise heterogênea é a existência de uma estrutura terciária, definida por características do sólido relacionadas ao tamanho de partícula, porosidade e área superficial (MIZUNO; MISONO, 1998).

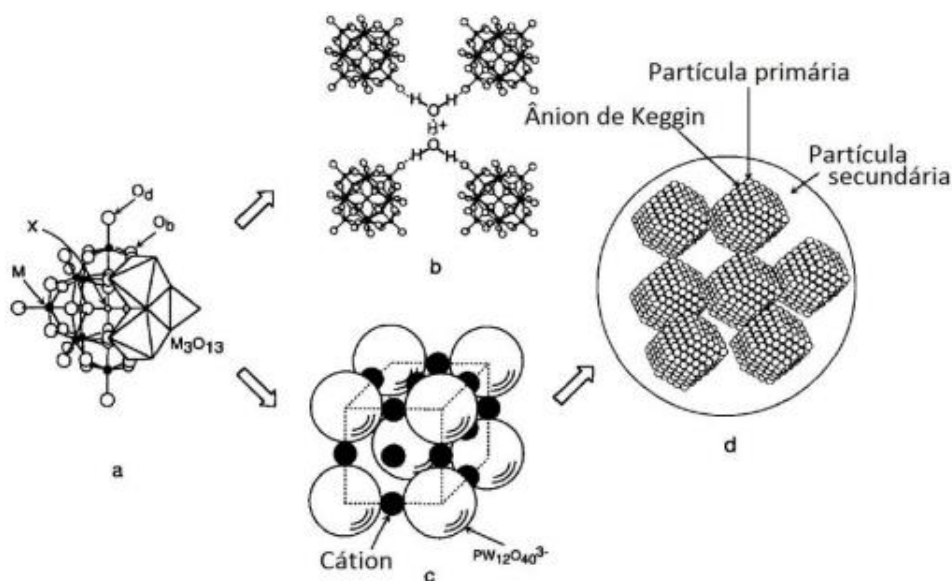


Figura 22. Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPA's (DE FREITAS, 2017).

A água desempenha um papel de extrema importância no que diz respeito a estrutura secundária dos polioxometalatos, uma vez que o grau de hidratação está intimamente relacionada à estrutura cristalográfica dos compostos como mostra a tabela 11.

Tabela 11. Diferentes estruturas cristalinas a partir dos ânions com diferentes graus de hidratação (CARDOSO *et al.*, 2004).

Fórmula	Grupo Cristalográfico
$H_3PW_{12}O_{40}.29.H_2O$	Cúbico, Tipo B, Fd3m
$H_3PW_{12}O_{40}.24.H_2O$	Romboédrico tipo B, R3M
$H_3PW_{12}O_{40}.14.H_2O$	Triclinico, P1
$H_3PW_{12}O_{40}.5.H_2O$	Cúbico Tipo, A Pn3m

A Figura 23 mostra os difratogramas obtidos para o precursor $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW) e seus respectivos sais metálicos derivados. Para $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sem tratamento térmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 23-a) observa-se picos de difração que estão em concordância com os dados descritos na literatura, destacando-se $2\theta = 6,8^\circ$ ($d = 13,0\text{ \AA}$), $2\theta = 8,1^\circ$ ($d = 10,9\text{ \AA}$), $2\theta = 27,3^\circ$ ($d = 3,3\text{ \AA}$) e $2\theta = 35,4^\circ$ ($d = 2,5\text{ \AA}$) (FUCHS; PIZZIO; BLANCO, 2008; WANG; YANG, 2010). Entretanto, vale ressaltar que no difratograma do precursor (Figura 23-a), alguns dos picos característicos apresentaram pequenos deslocamentos nas posições dos picos de máxima intensidade. Estas pequenas perturbações podem ser atribuídas à uma maior hidratação das estruturas de HSiW que interferem na cristalinidade do material causando maior desordem na estrutura secundária, proporcionando ao material uma simetria ortorrômbica (MADHUSUDHAN RAO *et al.*, 2005). Entretanto os sais derivados do HSiW apresentam alterações na fase cristalina do material ocasionadas pela reorganização estrutural do ânion de Keggin quando na presença dos metais de transição Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} .

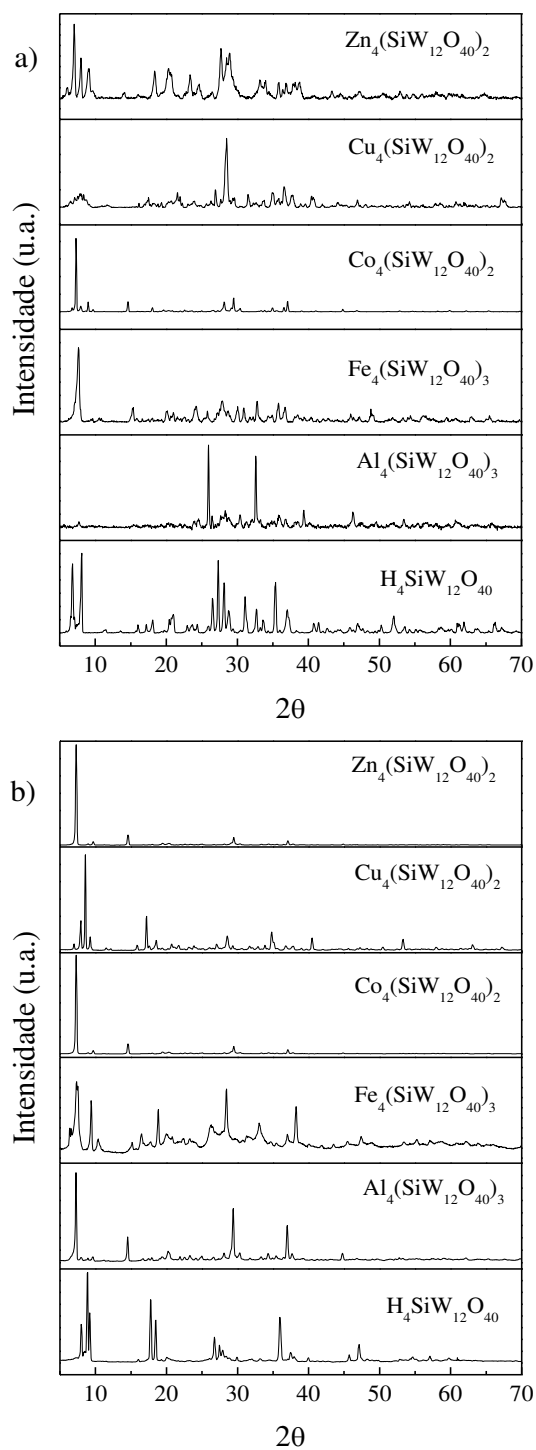


Figura 23. Difratomogramas obtidos para o HSiW e seus respectivos sais metálicos, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a 150 °C.

Segundo BAJPE *et al.*, (2016), o heteropolissal é caracterizado por um complexo formado entre o cátion metálico e o ânion de Keggin. A água presente neste complexo é responsável pela estabilidade da estrutura por meio de diferentes ligações de hidrogênio das moléculas de água com o ânion e o

cátion metálico, possibilitando a formação de um cluster similar ao representado na Figura 24.

Contudo, o grau de hidratação está intimamente relacionado à natureza do cátion permutado no ânion de Keggin, e a água presente na estrutura distorce a fase cristalina proporcionando uma diversidade nos sinais apresentados em cada difratograma dos sais derivados em relação ao próprio precursor (FOURNIER *et al.*, 1992; PERSSON, 2010). Vale também ressaltar que as distorções nos difratogramas dos heteropolissais podem ser resultantes do nitrato residual ainda presente na estrutura, advindo dos precursores metálicos utilizados na síntese dos heteropolissais.

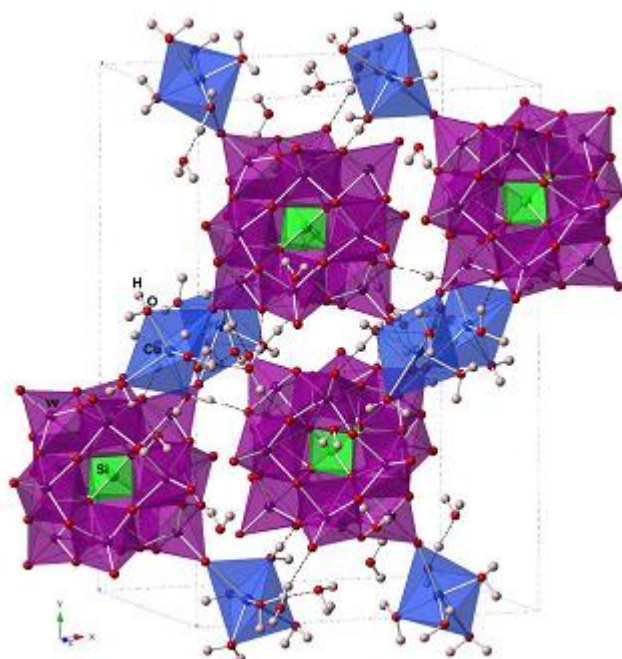


Figura 24. Estrutura de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BAJPE *et al.*, 2016).

Para os catalisadores termicamente tratados observa-se (Figura 23-b), que para o precursor HSiW o tratamento térmico ocasiona a perda de moléculas de água da estrutura cristalina permanecendo de 0 a 6 moléculas de água por molécula de heteropoliácido ordenando o empacotamento dos cristais para uma simetria cúbica (MIZUNO; MISONO, 1998). Destacam-se os picos em $2\theta = 8,9^\circ$ ($d = 9,9 \text{ \AA}$), $2\theta = 17,8^\circ$ ($d = 5,0 \text{ \AA}$), $2\theta = 18,5^\circ$ ($d = 4,8 \text{ \AA}$), $2\theta = 26,7^\circ$ ($d = 3,3 \text{ \AA}$) e $2\theta = 36,0^\circ$ ($d = 2,5 \text{ \AA}$).

Todavia quando se compara os difratogramas dos sais tratados termicamente (Figura 23-b) torna-se evidente uma similaridade entre os difratogramas dos heteropolissais para com seu precursor. O baixo grau de hidratação permite maior correlação entre os difratogramas das estruturas avaliadas, uma vez que, a presença de pouca quantidade de água permite menor distorção da fase cristalina (DOS SANTOS, 2011). Além disso, quando submetido o heteropolissal a uma temperatura de 150 °C, ocorre a saída do nitrato residual da estrutura sob a forma de NO_x, sendo comprovado pela técnica de headspace conforme descrito por (DA SILVA *et al.*, 2016).

Apesar de apresentarem a mesma estrutura cristalográfica que o precursor, a similaridade entre os difratogramas não os qualifica como idênticos, uma vez que o volume ocupado por cada metal na célula unitária é característico de cada cátion presente, o que de fato cria uma singularidade para a estrutura secundária de cada catalisador. Essa exclusividade relacionada ao tamanho do cátion é caracterizada por deslocamentos dos picos principais comparativamente ao precursor o que pode ser facilmente visualizado nos difratogramas (JADHAV; KIM, 2013; MOFFAT, 2000).

Analogamente, foram observados nos difratogramas da Figura 25, picos característicos dos heteropoliácidos de H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) e H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo) em um alto grau de hidratação, uma vez que os picos de difração característicos conferem uma estrutura ortorrômbica ao HPW e triclínica ao HPMo, podendo-se destacar os picos em 2θ = 8,0° (d = 11,1 Å), 2θ = 8,8° (d = 10,0 Å), 2θ = 25,4° (d = 3,5 Å) e 2θ = 34,6° (d = 2,6 Å), para o HPW e 2θ = 7,9° (d = 11,2 Å), 2θ = 8,8° (d = 10,0 Å), 2θ = 26,1° (d = 3,4 Å) e 2θ = 27,7° (d = 3,2 Å) para o HPMo (MADHUSUDHAN RAO *et al.*, 2005; MANSILLA *et al.*, 2010).

Na Figura 25-a observa-se que a inserção do cátion Al³⁺ na estrutura dos heteropoliácidos está em conformidade com a estrutura do respectivo precursor, e que o tratamento térmico destes compostos, proporcionaram picos característicos de um sistema cúbico (MIZUNO; MISONO, 1998).

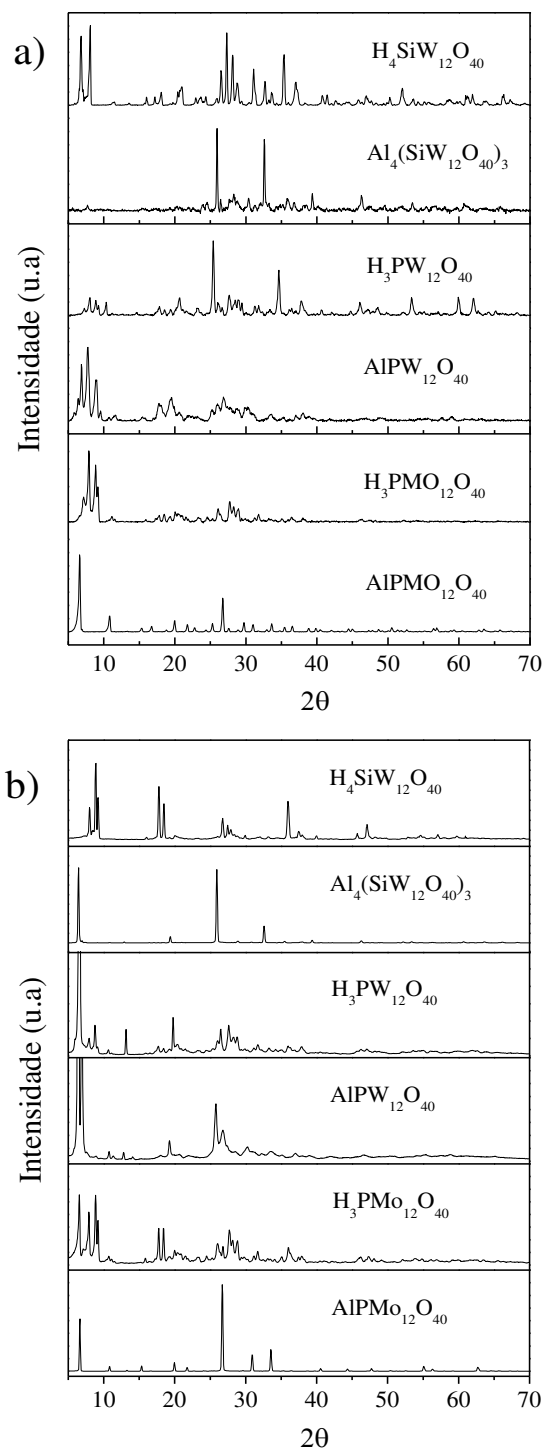


Figura 25. Difratoogramas obtidos para HPMo, HPMo, HSiW e seus respectivos sais substituídos com Al^{3+} quando, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a 150 °C.

5.9.4. Titulações Potenciométricas com *n*-butilamina

O método de titulação potenciométrica é frequentemente aplicado para o estudo e determinação das propriedades ácidas dos heteropoliácidos e seus sais derivados (DA SILVA *et al.*, 2016; FUCHS; PIZZIO; BLANCO, 2008; MANSILLA *et al.*, 2010; REDDY *et al.*, 2006; VILLABRILLE *et al.*, 2002) uma vez que permite estimar o número total de sítios ácidos dos catalisadores, assim como a força ácida (PIZZIO *et al.*, 2003).

Na titulação potenciométrica o potencial inicial do eletrodo (E_i) prediz a força ácida dos sítios dos catalisadores sendo: $E_i > 100$ mV (muito forte), $0 < E_i < 100$ mV (forte), $-100 < E_i < 0$ (fraco) e $E_i < -100$ mV (muito fraco). Além disso, o volume *n*-butilamina consumido por grama de sólido (miliequivalente (meq) *n*-butilamina / g sólido) indica o número total de sítios ácidos presentes no catalisador (REDDY *et al.*, 2006).

Do ponto de vista reacional o forte caráter ácido dos HPAs lhes proporciona a capacidade de protonar o substrato, ativando-o para reações subsequentes, tornando os catalisadores mais efetivos do que os ácidos inorgânicos usuais (TIMOFEEVA, 2003).

As Figuras 26 e 27 apresentam as curvas potenciométricas dos catalisadores titulados com solução de *n*-butilamina em acetonitrila. As curvas revelam que os heteropoliácidos de Keggin exibem um potencial de eletrodo inicial igual a 573, 680 e 662 mV para HSiW, HPW e HPMo, respectivamente. Os valores de potencial inicial (E_i) medidos mostraram que, em nosso caso, a ordem de acidez foi HPW > HPMo > HSiW, assim como observado por TIMOFEEVA (2003).

As curvas potenciométricas obtidas para os HPAs (Figura 26-a) revelam pequenas variações no valor do potencial no início da titulação. Todavia subsequente às variações iniciais, uma mudança significativa no valor do potencial para valores próximos de zero é observada, sendo representada nos gráficos por uma única queda significativa que pode ser visualizado nas curvas potenciométricas.

As fórmulas empíricas mascaram completamente o fato de que os heteropoliácidos como os comerciais obtidos com $x.H_2O$, já se encontram desprotonados quando hidratados, com os prótons residindo nas porções de água originando o cátion hidrônio ($H_5O_2^+$) (BARDIN *et al.*, 1998), o que explica

as pequenas variações iniciais observadas para os valores dos potenciais obtidos na titulação.

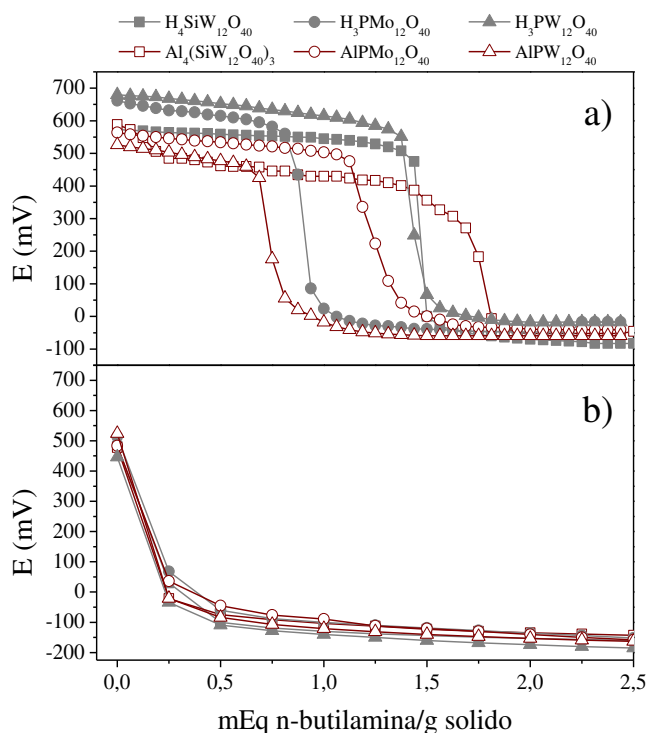


Figura 26. Curvas potenciométricas obtidas para HPMo, HPMo, HSiW e seus respectivos sais substituídos com Al^{3+} quando, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estando os HPAs completamente desprotonados, eles possuem como contra íons porções de água na forma de hidrônio (H_5O_2^+). Durante a titulação, os íons hidrônios interagem com a *n*-butilamina que está sendo adicionada até que o ponto em que o número de mols dela se torne equimolar ao número de prótons do HPA, atingindo o ponto de viragem do potencial.

Entretanto, para HPAs termicamente tratados (Figura 26-b) são observadas quedas significativas nos valores do potencial já no início da titulação. Esta mudança pode estar relacionada à diminuição do grau de hidratação dos HPAs após o tratamento térmico, proporcionando uma mudança na posição dos prótons na estrutura, forçando-os a interagir diretamente com os oxigênios terminais dos ânions de Keggin.

Na titulação potenciométrica dos sais de Al^{3+} (Figura 26-a), observa-se que o sal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, apresentou uma força ácida superior aos demais

heteropolissais encontrando-se um potencial inicial de 588 mV. Este valor de potencial está próximo ao obtido para o HSiW, revelando que $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ exibe uma força ácida similar ao do seu precursor. Além disso, o $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ apresentou um maior valor de potencial inicial se comparado aos sais de alumínio derivados do HPW e HPMo.

Na Figura 27-a, é possível também perceber que as titulações potenciométricas dos sais derivados do HSiW exibiram diferentes curvas de titulação com diferentes volumes consumidos de n-butilamina por grama de catalisador, o que sugere que os prótons não foram completamente substituídos pelos cátions quando realizada a síntese dos heteropolissais e que a presença do cátion na estrutura do catalisador interferiu na mobilidade do próton durante a titulação.

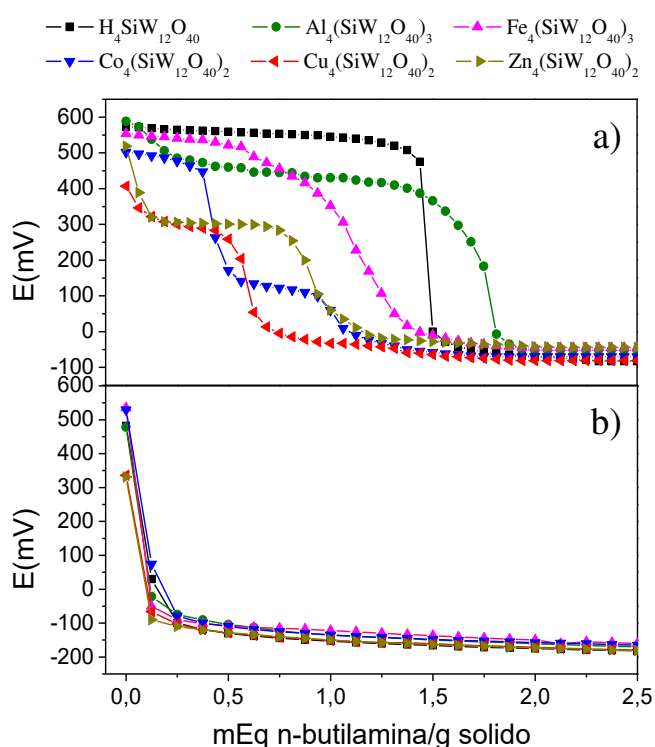


Figura 27. Curvas potenciométricas obtidas para o HSiW e seus respectivos sais metálicos, (a) não tratados termicamente e (b) termicamente tratados a 150 °C.

É possível observar na Figura 26-b e 27-b quedas significativas nos valores de potencial da titulação dos heteropolíácidos e seus respectivos sais termicamente tratados. A mudança brusca no potencial no início da titulação

indica a ausência ou mudança na posição dos prótons na estrutura do catalisador. Nos heteropoliácidos, a visualização da mudança na posição dos prótons pode ser verificada nos espectros de infravermelho apresentados na Figura 28-a, onde após o tratamento térmico ocorrem deslocamentos nas bandas referentes aos estiramentos W-O-W em 894 e 745 cm^{-1} , e W=O em 980 cm^{-1} para os HPW e nos estiramentos Mo-O-Mo em 890 e 750 cm^{-1} e Mo=O em 955 cm^{-1} , para o HPMo (LEE *et al.*, 1989; MIZUNO; MISONO, 1998). Portanto, a mudança na posição do próton indica que a protonação do HPA dificulta a captura do próton pela base n-butilamina, uma vez que durante a solubilização do catalisador a acetonitrila pode solvatar o HPA blindando a interação com o próton da estrutura.

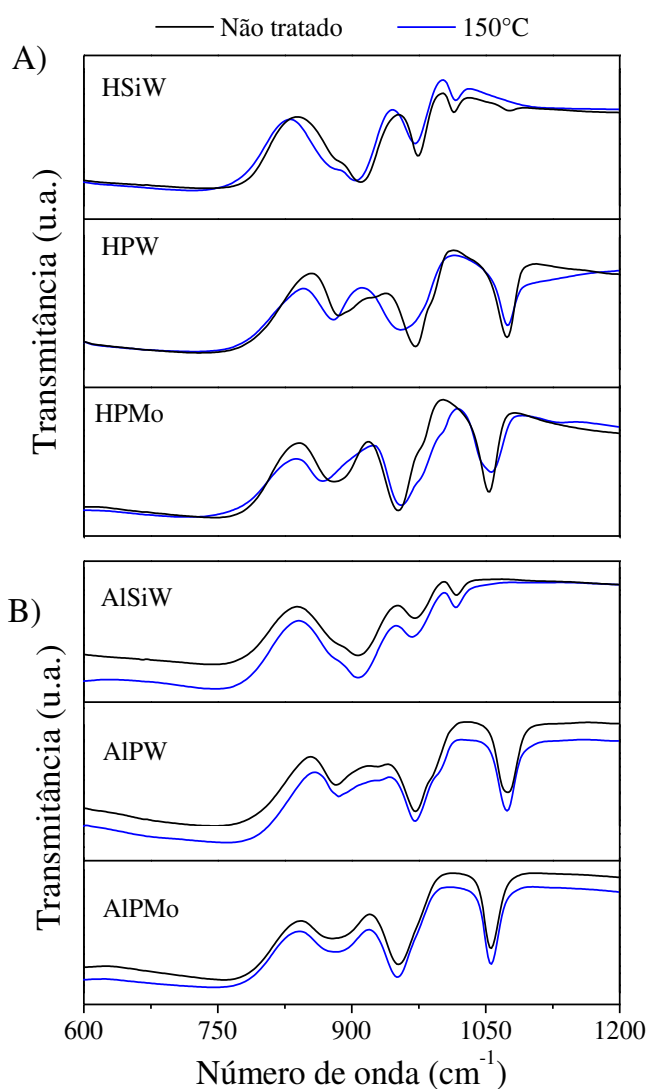


Figura 28. Espectros de infravermelho obtidos para HPW, HPMo, HSiW e seus respectivos sais substituídos com Al^{3+} quando tratados e não tratados termicamente a 150 °C. A) Heteropoliácidos; B) Heteropolissais.

Diferente do ocorrido para os HPAs, os sais derivados (Figura 28-b) não apresentam deslocamentos nas bandas referentes aos estiramentos W-O-W, W=O, Mo-O-Mo e Mo=O. Isto porque durante o aquecimento, o próton interage com o íon nitrato residual originando H₂O e NO_x. Grande parte da água e o NO_x são então liberados para o ambiente, permanecendo na estrutura somente uma pequena quantidade de água (DA SILVA *et al.*, 2016).

5.9.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos heteropoliácidos (Figura. 29) apresenta três regiões de perda de massa; a faixa de 30 °C a 200 °C é característica da perda das moléculas de água inicialmente adsorvidas na estrutura do ânion de Keggin, resultando em um decaimento da massa de 6,3 4,2 e 3,4 % referente aos diferentes graus de hidratação dos HPMo, HPW e HSiW, respectivamente. Entre 200 °C e 400 °C se observa um leve decaimento de 1,6, 0,2 e 0,5 % da massa, atribuída à remoção de moléculas de água originadas pelos prótons da estrutura cristalina com os oxigênios da rede do ânion de Keggin. (MAROSI *et al.*, 2000).

A região que apresenta as temperaturas superiores á 400 °C é caracterizada pela decomposição da estrutura do ânion de Keggin com completa mudança para óxidos metálicos. Na temperatura próxima a 400 °C o decaimento da porcentagem de massa e conseqüente aumento no valor da entalpia (H), representado por uma inversão nas curvas de DSC, indicam a liberação de O₂ ocasionado pela decomposição da estrutura do heteropoliácido (BRITAIN; BRUCE, 2006).

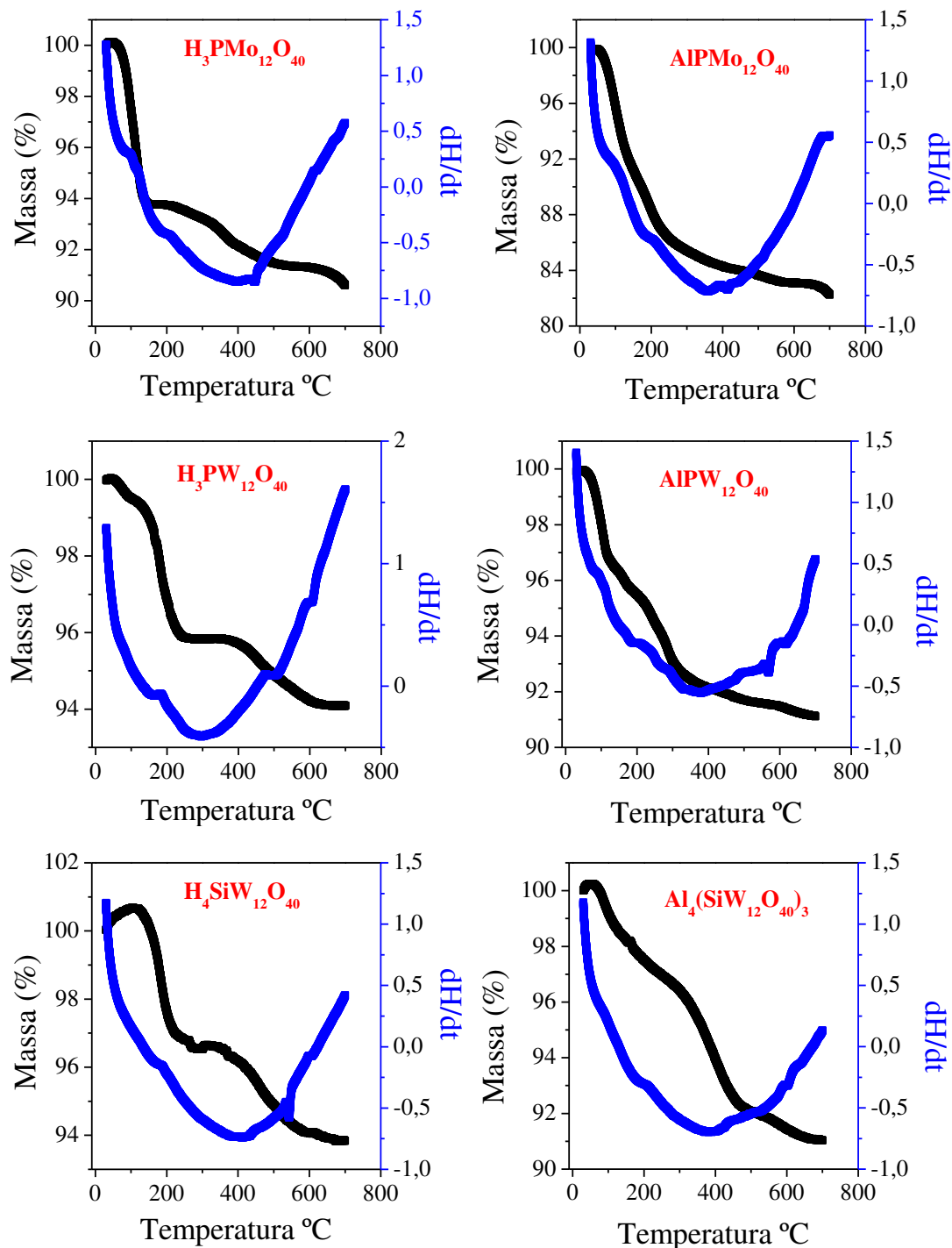


Figura 29. Curvas de TG-DSC dos heteropolíácidos e seus respectivos sais.

A coordenação do alumínio com o ânion Keggin resultou em quedas mais acentuadas de massa quando na faixa de 100 °C a 400 °C com a perda de moléculas de água adsorvidas e de nitrato residual proveniente dos precursores da síntese, com valores de 15,7, 7,9 e 6,2 % de perda de massa para AlPMo, AlPW e AlSiW, respectivamente. Para valores acima de 400 °C os heteropolissais também se decompõe liberando O_2 com consequente formação

do óxido metálico. A perda de massa observada para os sais segue a mesma tendência do que foi observado para os heteropoliácidos precursores. Todavia, essa perda é mais acentuada para os sais, visto que além do maior grau de hidratação em relação aos HPAs existe também a presença do nitrato residual ausente nos HPAs.

5.10. Caracterização do catalisador $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ calcinado em diferentes temperaturas

5.10.1. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho

A figura 30 mostra os espectros obtidos na região do infravermelho para o catalisador $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ calcinado em diferentes temperaturas. É possível observar com grande nitidez que a banda em torno de $1610\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ devido à presença de H_5O_2^+ ($\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+ / \text{OH}_2$) vai perdendo sua intensidade à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, o que de fato está relacionado à perda das moléculas de água. Isso ocorre de maneira mais acentuada na faixa de temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ o que está de acordo com a literatura (MAROSI *et al.*, 2000) e se refere às águas de cristalização da molécula do polioxometalato.

Entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$ a perda das moléculas de água se refere às moléculas de água constitucionais. Para temperaturas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ pode ainda ocorrer alguma liberação de água, todavia é a temperatura que caracteriza as transformações estruturais que ocorrem na estrutura do ânion de Keggin. Os espectros de infravermelho se encontram em concordância com o observado nas curvas termogravimétricas discutidas anteriormente (Figura 29), onde encontram-se a decomposição dos ânions e formação dos óxidos.

As bandas presentes no infravermelho em 510 cm^{-1} (Si-O), 746 e 900 cm^{-1} (W-O-W), 920 cm^{-1} (Si-O) e 977 e 1015 cm^{-1} (W-O), são bandas características do precursor $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e constituem a chamada “impressão digital do ânion de Keggin” quaisquer alterações tais como diminuição, aumento da intensidade, alargamento ou até mesmo total desaparecimento da banda constituem evidências claras de que a manutenção da estrutura cristalina primária não foi mantida após os processos de tratamento térmico.

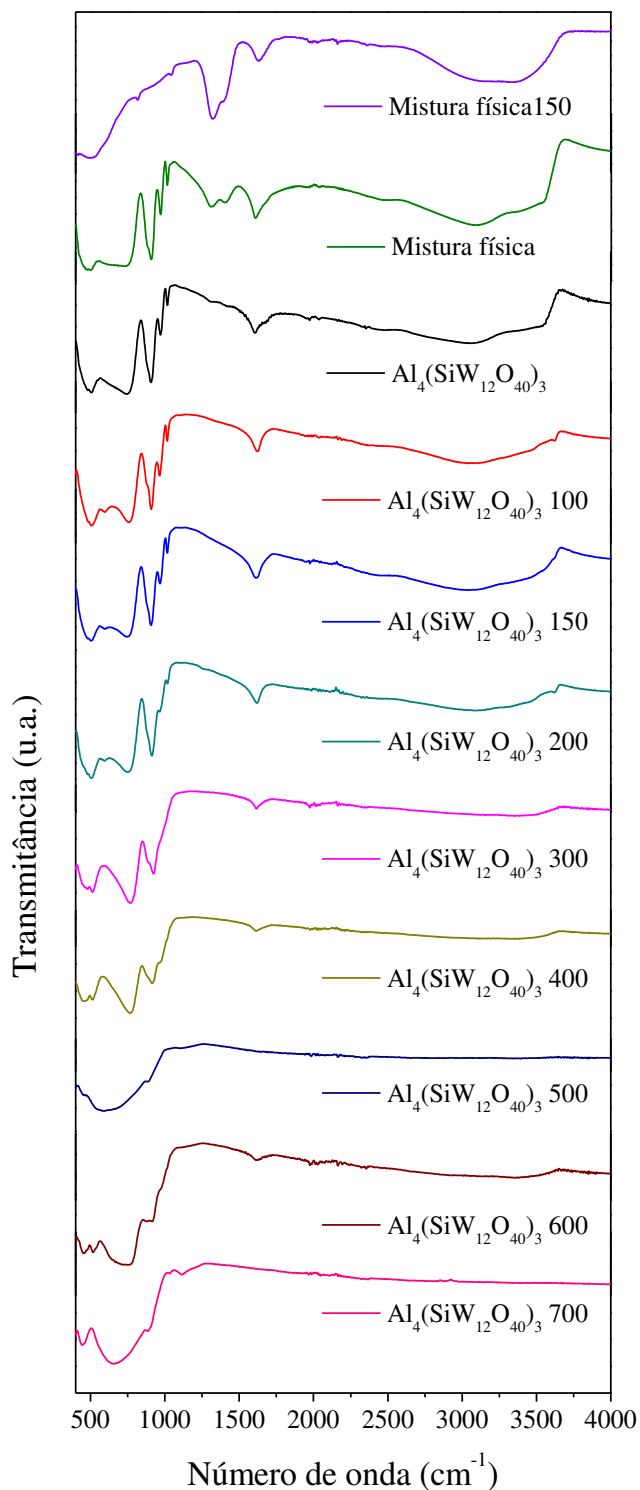


Figura 30. Espectros de infravermelho obtidos para os sais de $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ calcinados em diferentes temperaturas.

De maneira mais detalhada, Drago *et. al* relataram através de análises termogravimétricas que o aquecimento do HPA até 130 °C ocasiona a perda das moléculas de água que estão fisicamente adsorvidas. Quando tratado na

faixa de 150 °C á 250 °C no vácuo, se forma o ácido anidro que tem acidez máxima relacionada á remoção de todas as moléculas de água removidas da estrutura cristalina. Se for mantida a elevação da temperatura é formada a fase de anidrido pela remoção dos protons da estrutura cristalina que reagem com os oxigênios da rede liberando moléculas de água e diminuindo drasticamente a acidez do material. Após 400 °C o catalisador começa lentamente a se decompor formando seus respectivos óxidos.

Assim se faz possível notar que para os espectros obtidos a partir de 400°C (Figura 30) ocorrem mudanças importantes e significativas nas regiões de absorção do ânion de Keggin. Quando a temperatura se aproxima de 500°C a estrutura do ânion de Keggin é rompida e conseqüentemente se dá inicio á decomposição da estrutura o que esta de acordo com absorções observadas em aproximadamente 868 cm⁻¹ referente á espécie WO₃ (ALMEIDA, 2012).

5.10.2. Medidas de Difração de Raios-X

A Figura 31 mostra os difratogramas de Raios-X obtidos para o sal Al₄(SiW₁₂O₄₀)₃ calcinado em diferentes temperaturas. Quando se compara os difratogramas torna-se evidente uma similaridade entre o Al₄(SiW₁₂O₄₀)₃ sem tratamento térmico com os difratogramas nas temperaturas de 100 °C a 400 °C. O baixo grau de hidratação das temperaturas de 100 e 150 °C permite uma melhora na cristalinidade do material, destacando-se picos mais acentuados e melhor definidos nos valores de 2θ = 6,4° (d= 13,8 Å), 2θ = 19,4° (d= 4,6 Å), 2θ = 26,0° (d= 3,4 Å) e 2θ = 32,6° (d= 2,7 Å).

Nas temperaturas de 200 °C a 400 °C, ocorreu uma modificação na fase cristalina, que pôde ser pronunciada pela ausência de picos em 2θ = 19,4° (d= 4,6 Å) e 2θ = 32,6° (d= 2,7 Å), e uma diminuição do pico em 2θ= 26,0° (d= 3,4 Å). Este fato pode estar relacionado à remoção de moléculas água originadas pelos prótons da estrutura cristalina com os oxigênios da rede, proporcionando de maneira similiar ao HPW (MAROSI *et al.*, 2000) uma nova fórmula empírica ao ânion de Keggin (SiW₁₂O_{38.5}).

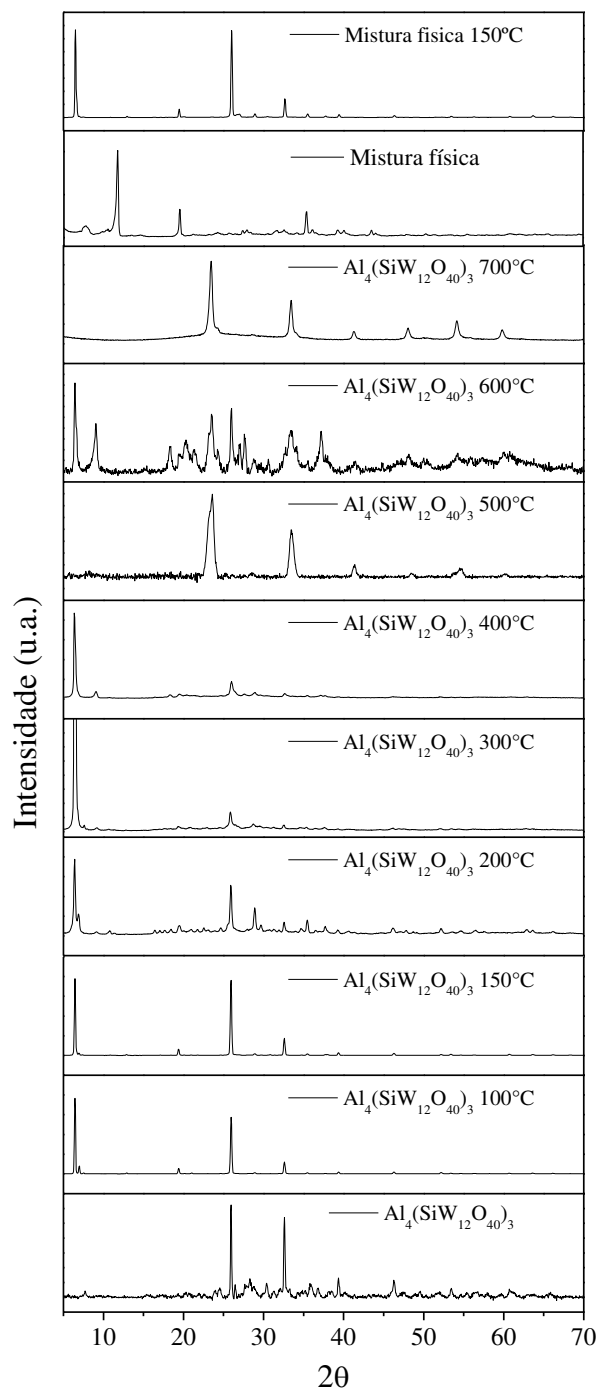


Figura 31. Difratogramas obtidos para os sais de $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ calcinados em diferentes temperaturas.

Nas temperaturas de 500 °C a 700 °C ocorre uma mudança significativa na fase cristalina do heteropolissal, apresentando os picos $2\theta = 23,5^\circ$ ($d = 3,8 \text{ \AA}$) e $2\theta = 33,5^\circ$ ($d = 2,7 \text{ \AA}$) em ambos os difratogramas (FOURNIER *et al.*, 1992; MICEK-ILNICKA, 2009). Esta nova fase

cristalográfica reforça a evidência da decomposição da estrutura do ânion de Keggin e a presença da espécie WO_3 de simetria monoclínica JCPDS- (43-1035).

Uma característica importante também revelada pelas medidas de Raios-X é a diminuição progressiva da cristalinidade observada na elevação na faixa de temperatura entre 500 e 600°C. Nesta região ocorre a decomposição do ânion de Keggin, com completa mudança para WO_3 quando na temperatura de 700 °C.

Na Figura 31, também se observa que o difratograma da mistura física dos constituintes do sal $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$ se encontra diferente do difratograma apresentado pela síntese convencional. Além disso, o difratograma não apresenta picos característicos do precursor $H_4SiW_{12}O_{40}$, mas sim, uma nova fase cristalográfica formada, não representando uma simples mistura de compostos. Isto indica uma mudança na fase cristalográfica do HSiW quando em contato com nitrato de alumínio, uma vez que, na mistura física do HSiW com o $Al(NO_3)_3$, se encontram uma grande quantidade de água advinda do $Al(NO_3)_3$, o qual é muito higroscópico. A quantidade de água presente em sua estrutura e na estrutura do HSiW, permite uma alteração na disposição do ânion de Keggin com a presença do Al^{3+} . No entanto, a mistura física não é equivalente ao material obtido na síntese dos sais. Isto porque as condições envolvidas são diferentes, gerando resultados bem distintos que refletem na estrutura do catalisador.

O tratamento térmico a 150 °C na mistura física proporciona ao material uma fase cristalográfica similar, mas não idêntica á apresentada pelo sal sintetizado quando comparado na mesma temperatura, uma vez que, nestas condições, a saída do nitrato residual e das moléculas de água, permitem arranjo cristalográfico semelhante.

5.10.3. Titulações Potenciométricas com *n*-butilamina

Na titulação potenciométrica do sal $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$ em diferentes temperaturas (Figura 32), é possível perceber uma diminuição da força ácida do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação. O sal sem o tratamento térmico se encontra com um potencial de eletrodo inicial de 588 mV, já os tratados termicamente de 100 °C a 400°C permanecem com um potencial

de eletrodo inicial na faixa de 400 a 500 mV. Quando em temperaturas maiores, ou seja, 500 °C a 700 °C, a decomposição do ânion de Keggin em WO_3 promove uma diminuição significativa no potencial inicial, proporcionando valores de 245, 175 e 90 mV para as temperaturas de 500, 600 e 700 °C, respectivamente.

A curva potenciométrica destes catalisadores aponta para o que já foi discutido em titulações anteriores, o sal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ exibe uma curva de titulação em que se tem um volume consumido de n-butilamina, sugerindo a presença de prótons não completamente substituídos por cátions Al^{3+} durante a síntese do catalisador. Entretanto, para os sais termicamente tratados, o valor do potencial altera significativamente nos instantes iniciais da titulação indicando a ausência dos prótons na estrutura dos catalisadores.

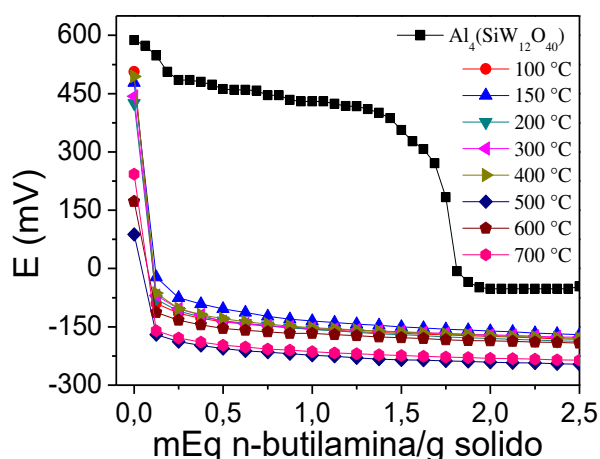


Figura 32. Curvas potenciométricas obtidas para os sais de $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ calcinados em diferentes temperaturas.

5.11. Testes Catalíticos com sais derivados dos ácidos fosfomolibdúico e fosfotúngstico tratados e não tratados termicamente

A atividade catalítica dos sais derivados heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ contendo diferentes metais foi avaliada na reação de oxifuncionalização do canfeno por peróxido de hidrogênio. Foram utilizadas as mesmas condições de reação, ou seja, 0,40 mol % de catalisador, 3,75 mmol de canfeno e 7,50 mmol de peróxido de hidrogênio à temperatura de 60 °C por 6 horas de reação que as utilizadas para o ácido silcotúngstico e seus sais derivados (Itens 5.1 e 5.2).

Similarmente ao observado para os sais do $H_4SiW_{12}O_{40}$, dentre os metais analisados os cátions de alumínio mostraram-se mais ativos e seletivos na oxifuncionalização do canfeno. As reações catalisadas pelo $AIPMo_{12}O_{40}$ e $AIPW_{12}O_{40}$ atingiram conversões de 84 e 83 % respectivamente, enquanto o $AlSiW_{12}O_{40}$ alcançou uma conversão máxima de 81 % (Tabela 12). Isto pode ser explicado pelo fato de que cátions de Al^{+3} são conhecidos por serem ácidos de Lewis fortes e então foram eficientes na reação, sendo os sais mais ativos em termos de conversão e seletividade dentre todos avaliados.

Tabela 12. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do $H_3PMo_{12}O_{40}$ e do $H_3PW_{12}O_{40}$ não tratados termicamente na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%) ^b						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	$H_3PMo_{12}O_{40}$	83	41	11	11	63	0	35	2
2	$AIPMo_{12}O_{40}$	84	40	8	8	56	0	32	12
3	$FePMo_{12}O_{40}$	52	36	0	0	36	2	29	33
4	$Co_3(PMo_{12}O_{40})_2$	75	26	0	8	34	2	26	38
5	$Cu_3(PMo_{12}O_{40})_3$	61	22	0	0	22	2	30	46
6	$Zn_3(PMo_{12}O_{40})_2$	78	36	0	9	45	0	29	26
7	$H_3PW_{12}O_{40}$	73	43	11	9	63	0	30	7
8	$AIPW_{12}O_{40}$	84	35	17	6	58	0	32	10
9	$FePW_{12}O_{40}$	81	2	0	1	3	3	26	68
10	$Co_3(PW_{12}O_{40})_2$	45	5	0	0	5	3	35	57
11	$Cu_3(PW_{12}O_{40})_3$	80	43	0	2	45	1	34	20
12	$Zn_3(PW_{12}O_{40})_2$	58	18	4	0	22	0	44	34

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H_2O_2 (7,5 mmol); 60 °C; CH_3CN (15 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

De maneira geral em termos de seletividade os sais derivados do ácido fosfomolibdico, são mais seletivos para formação de produtos oxifuncionalizados do que os sais derivados do ácido fosfotúngstico $H_3PW_{12}O_{40}$. Geralmente, o ácido fosfomolibdico possui um grau de hidratação mais elevado do que o ácido fosfotúngstico, assim além dos hidrogênios residuais, a presença de pequenos traços de umidade (água), pode favorecer a criação de sítios ácidos de Brønsted, reforçando assim, a atividade catalítica dos sais derivados desse heteropoliácido, sobretudo observa-se que a maior seletividade para os produtos oxifuncionalizados é para o isoborneol que é um produto de hidratação.

No que se diz respeito aos heteropoliácidos, observou-se que $H_3PMo_{12}O_{40}$ apresentou maior conversão que $H_3PW_{12}O_{40}$ (83 e 73% respectivamente), todavia a seletividade para os produtos de oxifuncionalização se manteve, já a tendência a formação de produtos minoritários e de oligomerização é similar. Quando os percussores são comparados aos sais derivados, observa-se que os heteropoliácidos apresentam uma relação de conversão e seletividade superiores a dos seus sais.

Comparativamente, os sais termicamente tratados (tabela 13) demonstraram menor eficiência em termos de conversão do canfeno em produtos de oxifuncionalização, excetuando-se a taxa de conversão igual a 83 %, que foi alcançada pelo catalisador $FePW_{12}O_{40}$. Entretanto, os demais catalisadores derivados do ácido fosfotúngstico apresentaram uma alta taxa de produtos provenientes de reações de oligomerização e nenhuma atividade catalítica para a reação de oxifuncionalização chegando a um máximo de 86% para $Cu_3(PW_{12}O_{40})_3$.

Novamente para os sais derivados de HPW (Tabela 13) a comparação com a atividade catalítica do percussor evidencia a ineficácia desses materiais para reação de oxifuncionalização do canfeno. O precursor $H_3PW_{12}O_{40}$ atinge uma taxa de conversão igual a 82 % e seletividade de 64% para os produtos isoborneol, 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol e 3-(3-hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona. Já o catalisador $FePW_{12}O_{40}$ apesar de apresentar uma taxa de conversão igual a 83 %, tem a seletividade para formação de produtos de oxifuncionalização comprometida pela formação de produtos de oligomerização

que chega a 70 %. Os sais com os cátions Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foram praticamente inativos nessa reação e também apresentaram grande quantidade de produtos de oligomerização.

Tabela 13. Efeito da natureza dos heteropolissais termicamente tratados a 150 °C obtidos a partir do HPMo e HPW na conversão e seletividade da reação de oxifuncionalização do canfeno por H_2O_2 em CH_3CN ^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%)						
			a	b	c	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	75	41	4	13	58	2	39	1
2	$\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	78	32	7	0	39	3	32	26
3	$\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$	52	32	0	0	32	8	20	40
4	$\text{Co}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	8	4	0	0	4	35	12	48
5	$\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$	46	35	0	0	35	8	25	32
6	$\text{Zn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	30	0	0	0	0	9	12	79
7	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	82	35	11	18	64	2	33	1
8	$\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$	34	12	4	1	17	8	32	43
9	$\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	83	4	1	0	5	2	23	70
10	$\text{Co}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	22	0	0	0	0	11	18	71
11	$\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$	50	0	0	0	0	5	9	86
12	$\text{Zn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	47	0	0	0	0	0	16	84

^aCondições de reação: canfeno (3,75 mmol); H_2O_2 (7,5 mmol); 60 °C; CH_3CN (15 mL); 6 horas;

^bSeletividade: **a**: isoborneol; **b**: 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol; **c**: 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona; **Σsel.**: Somatório da seletividade dos oxifuncionalizados de interesse; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG; **Otr.**: Complexa mistura de produtos minoritários; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi obtido um avanço significativo acerca dos processos de oxifuncionalização de monoterpenos envolvendo heteropolissais metálicos. O destaque foi para o heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ que atingiu altas conversões e seletividade para produtos oxifuncionalizados e uma baixa porcentagem de produtos de oligomerização. A calcinação do sal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ a temperaturas de 150 a 700 °C levou a uma diminuição nos valores de conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxifuncionalização do canfeno, e um aumento significativo na formação de produtos de oligomerização.

A caracterização por difração de Raios-X permitiu a obtenção de informações acerca da estrutura secundária dos catalisadores de Keggin, sendo observada uma relação entre o grau de hidratação e a natureza do cátion permutado no ânion de Keggin. A água presente na estrutura distorce a fase cristalina levando a uma diversidade nos sinais apresentados em cada difratograma dos sais derivados quando comparados ao precursor. Distorções estas que também podem ser atribuídas ao nitrato residual ainda presente na estrutura, advindo dos precursores metálicos utilizados na síntese dos heteropolissais.

As titulações potenciométricas forneceram informações importantes acerca da força acida dos catalisadores e sobre o fato dos prótons terem sido ou não completamente substituídos pelos cátions quando realizada a síntese dos heteropolissais, além de informações relevantes em relação à presença do cátion na estrutura do catalisador e sua interferência na mobilidade do próton durante a titulação.

7. 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.

ALMEIDA, L. S. **Síntese e Caracterização do Ácido 12-Tungstofosfórico, H₃PW₁₂O₄₀.nH₂O, Suportado em carbono ativado.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2012.

ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L. Heteropoly acids: Utilization in Biodiesel and Bioethanol Production and Reuse of Glycerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 959–972, 2013.

AVILA, M. C. *et al.* Hydration and acetylation of limonene. Supported heteropolyacids. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 53, n. 1, p. 1460–1462, 2008.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira: Relatório 4- Aromas, sabores e fragrâncias.** Bain & Com ed. São Paulo, Brasil: [s.n.].

BAJPE, S. R. *et al.* Disorder and polymorphism in Cu(ii)-polyoxometalate complexes: [Cu_{1.5}(H₂O)_{7.5}PW₁₂O₄₀].4.75H₂O, cis- & trans-[Cu₂(H₂O)₁₀SiW₁₂O₄₀].6H₂O. **CrystEngComm**, v. 18, n. 28, p. 5327–5332, 2016.

BALBINOT, L. *et al.* Oxidation of cyclohexanol to epsilon-caprolactone with aqueous hydrogen peroxide on H₃PW₁₂O₄₀ and Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 9, p. 1878–1881, 2008.

BARDIN, B. B. *et al.* Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Microcalorimetry, and Density Functional Quantum Chemical Calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10817–10825, 1998.

BIGGS, R. A.; OGILVIE, W. W. Facile synthesis of isocampholenic acids by the

rearrangement of camphor derivatives. **Tetrahedron**, v. 69, p. 1539–1545, 2013.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.

BORGES, L. D.; DE MACEDO, J. L. **Emprego de heteropolissais nanoestruturados do tipo ZrHPW e AgHPW na catálise oxidativa seletiva do álcool benzílico** Montevideo, Uruguai, 2016.

BRITAIN, H. G.; BRUCE, R. D. Chapter 4 Thermal analysis. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 47, n. 06, p. 63–109, 2006.

CAIADO, M. *et al.* Alkoxylation of camphene over silica-occluded tungstophosphoric acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, p. 36–42, 2013.

CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2011.

CARDOSO, L. A. M. *et al.* Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO₂). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, n. 1–2, p. 189–197, 2004.

CASTANHEIRO, J. E. *et al.* The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes. **Catalysis Today**, v. 82, n. 1–4, p. 187–193, 2003.

CASTANHEIRO, J. E. *et al.* Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes. **Catalysis Today**, v. 104, n. 2–4, p. 296–304, 2005.

CHAI, S. H. *et al.* Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1087–1093, 2008.

CHOI, J. H. *et al.* Redox behavior and oxidation catalysis of HnXW₁₂O₄₀

(X=Co²⁺, B³⁺, Si⁴⁺, and P⁵⁺) Keggin heteropolyacid catalysts. **atalysis Communications journal**, v. 43, p. 155–158, 2014.

COMBS-WALKER, L. A.; HILL, C. L. Stabilization of the Defect (“Lacunary”) Complex PMo₁₁O₃₉– Isolation, Purification, Stability Characteristics, and Metalation Chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 30, n. 21, p. 4016–4026, 1991.

COSTA, V. V. *et al.* Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: Cycloaddition of crotonaldehyde to limonene, α-pinene, and β-pinene. **ChemCatChem**, v. 5, n. 10, p. 3022–3026, 2013.

COTTA, R. F. *et al.* Heteropoly acid catalysts in upgrading of biorenewables: Cycloaddition of aldehydes to monoterpenes in green solvents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 92–99, 2017.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. DE. **Óleos Essenciais e Química FinaQuímica Nova**, 1993.

DA SILVA, K. A.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GUSEVSKAYA, E. V. Hydration and acetoxylation of camphene catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 192, n. 1–2, p. 129–134, 2003.

DA SILVA, M. J. *et al.* Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzes glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2016.

DA SILVA, M. J.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: Novel tandem oxidative coupling-oxidation of camphene by dioxygen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 176, n. 1–2, p. 23–27, 2001.

DE FREITAS, E. F. **Reação de esterificação e de Biginelli via catálise por polioxometalatos impregnados em zeólitas Y**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2017.

DE MEIRELES, A. L. P. **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: Esterificação e eterificação do canfeno Isomerização do óxido**

de alfa-pineno. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

DOS SANTOS, J. S. **Preparação e Caracterização de Sais Mistos de Césio e Amônio derivados do ácido 12- tungstofosfórico e suas aplicações em reações eco-amigáveis.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2008.

DOS SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leite de jorro: Fluidodinâmica e cinética do processo.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

DUARTE, T. A. G. **Polioxometalatos: Estudos Catalíticos em fase Homogênea e Heterogênea.** [s.l.] Universidade de Aveiro, 2012.

FERNANDO, S. *et al.* Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1727–1737, 2006.

FERRAZ, J. B. S. *et al.* Perfumes da floresta amazônica: em busca de uma alternativa sustentável. **Amazônica Artigos**, p. 40–43, 2009.

FERREIRA, A. B. **No Title Avaliação da atividade de catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.** [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2013.

FOURNIER, M. *et al.* Polyoxometalates catalyst materials X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40-13-14}H_2O$ (M= Mo, W; x= 0–1). **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 9, p. 971–978, 1992.

FUCHS, V. M.; PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. Synthesis and characterization of aluminum or copper tungstophosphate and tungstosilicate immobilized in a polymeric blend. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 3, p. 801–807, 2008.

GARCÍA, E. *et al.* New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. **Energy & Fuels**, v. 22, n. September, p. 4274–4280, 2008.

HE, X. *et al.* Alkoxylation of camphene catalyzed by cation exchange resins.

Chemical Engineering Research and Design, v. 114, p. 60–68, 2016.

ISHIKAWA, E.; YAMASE, T. Kinetics of epoxidation with H₂O₂ by a-Keggin [PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]⁷⁻ catalyst in acetonitrile. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 142, p. 61–76, 1999.

JADHAV, A. H.; KIM, H. Solvent free synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives over the heterogeneous silver salt of silicotungstic acid under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 3, n. 15, p. 5131, 2013.

JUNIOR, W. A. G. **Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas**. [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2008.

KEGGIN, J. F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid. **Nature**, v. 131, n. 3321, p. 908–909, 1933.

KOZHEVNIKOV, I. V. Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 3–18, dez. 2003.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 171–198, 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 305, n. 1–2, p. 104–111, 2009.

LEE, K. Y. *et al.* Catalysis by Heteropoly Compounds. XIII. An infrared study of ethanol and diethyl ether in the pseudoliquid phase of 12-Tungstophosphoric Acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 62, p. 1731–1739, 1989.

LEGAGNEUX, N. *et al.* Characterization of silica-supported dodecatungstic heteropolyacids as a function of their dehydroxylation temperature. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, n. 12, p. 2235–40, 2009.

LENG, Y.; WANG, J.; JIANG, P. Amino-containing cross-linked ionic copolymer-

anchored heteropoly acid for solvent-free oxidation of benzyl alcohol with H₂O₂. **Catalysis Communications**, v. 27, p. 101–104, 2012.

LONG, D. L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, L. Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 10, p. 1736–1758, 2010.

MA, Q. *et al.* Baeyer–Villiger Oxidation of Cyclic Ketones Using Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by Potassium Salts of Tungstophosphoric Acid. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 6, p. 941–943, 2014.

MADHUSUDHAN RAO, P. *et al.* Immobilization of molecular H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 1, p. 210–225, 2005.

MANSILLA, D. S. *et al.* Synthesis and characterization of copper and aluminum salts of H₃PMo₁₂O₄₀ for their use as catalysts in the eco-friendly synthesis of chromanes. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, n. 2, p. 196–204, 2010.

MAROSI, L. *et al.* Thermal dehydration of H_{3+x}PV_xM_(12-x)O₄₀·yH₂O Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids H₃PM₁₂O₄₀, of the corresponding anhydrides PM₁₂O_{38.5} and of a novel trihydrate H₃PW₁₂O₄₀·3H₂O. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1949–1955, 2000.

MATOS, I. *et al.* Methoxylation of α-pinene over mesoporous carbons and microporous carbons: A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 199, p. 66–73, 2014.

MICEK-ILNICKA, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1–2, p. 1–14, 2009.

MITSUTANI, A. Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes. **Catalysis Today**, v. 73, n. 1–2, p. 57–63, 2002.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 199–218, 1998.

MOFFAT, J. B. **Metal – Oxygen Clusters**. Kluwer Aca ed. New York: [s.n.].

OKAMOTO, K. *et al.* Self-organization of all-inorganic dodecatungstophosphate nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 23, p. 7378–7384, 2007.

PAMIN, K. *et al.* Keggin-Type Heteropoly Salts as Bifunctional Catalysts in Aerobic Baeyer-Villiger Oxidation. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1208, 13 jul. 2018.

PERSSON, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 1901–1917, 2010.

PESARESI, L. *et al.* Cs-doped H₄SiW₁₂O₄₀ catalysts for biodiesel applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 50–58, 2009.

PIZZIO, L. R. *et al.* Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 125–139, 2003.

POPE, V. M. T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Springer ed. Verlag, Berlin: 1983, 1983.

REDDY, K. M. *et al.* Acidity constants of supported salts of heteropoly acids using a methodology related to the potentiometric mass titration technique. **Journal of Solution Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 407–423, 2006.

ROBLES-DUTENHEFNER, P. A. *et al.* Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, n. 1–2, p. 33–42, 2001.

SONG, I. K.; BARTEAU, M. A. Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: Effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, n. 1–2, p. 229–236, 2004.

SRILATHA, K. *et al.* Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 28–33, 2009.

SRIVANI, A. *et al.* Metal exchanged heteropolytungstate: An efficient catalyst for the synthesis of formylated amines. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 112, n. 2, p. 425–436, 2014.

STEFFEN, R. A. **Oxidação Baeyer-Villiger de Ciclohexanona com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 19–35, 2003.

UEDA, T. *et al.* Vanadium(V)-Substitution Reactions of Wells–Dawson-Type Polyoxometalates: From $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ (X = P, As; M = Mo, W) to $[X_2VM_{17}O_{62}]^{7-}$. **Inorganics**, v. 3, n. 3, p. 355–369, 2015.

VIEIRA, C. G. **Hidroformilação De Monoterpenos Para-Mentênicos Catalisada Por Complexos De Ródio**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

VILLABRILLE, P. *et al.* Equilibrium adsorption of molybdosilicic acid solutions on carbon and silica: basic studies for the preparation of ecofriendly acidic catalysts. **Journal of colloid and interface science**, v. 251, n. 1, p. 151–9, 2002.

WANG, S.-S.; YANG, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 4893–4962, 2015.

WANG, W.; YANG, S. Photocatalytic Degradation of Organic Dye Methyl Orange with Phosphotungstic Acid. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 02, n. 11, p. 979–983, 2010.

YANG, H. *et al.* α -Pinene, a Major Constituent of Pine Tree Oils, Enhances Non-Rapid Eye Movement Sleep in Mice through GABA_A-benzodiazepine Receptors. **Molecular Pharmacology**, v. 90, n. 5, p. 530–539, 2016.

YANG, Z. *et al.* Preparation and Catalytic Property of Multi-walled Carbon Nanotubes Supported Keggin-Typed Tungstosilicic Acid for the Baeyer-Villiger

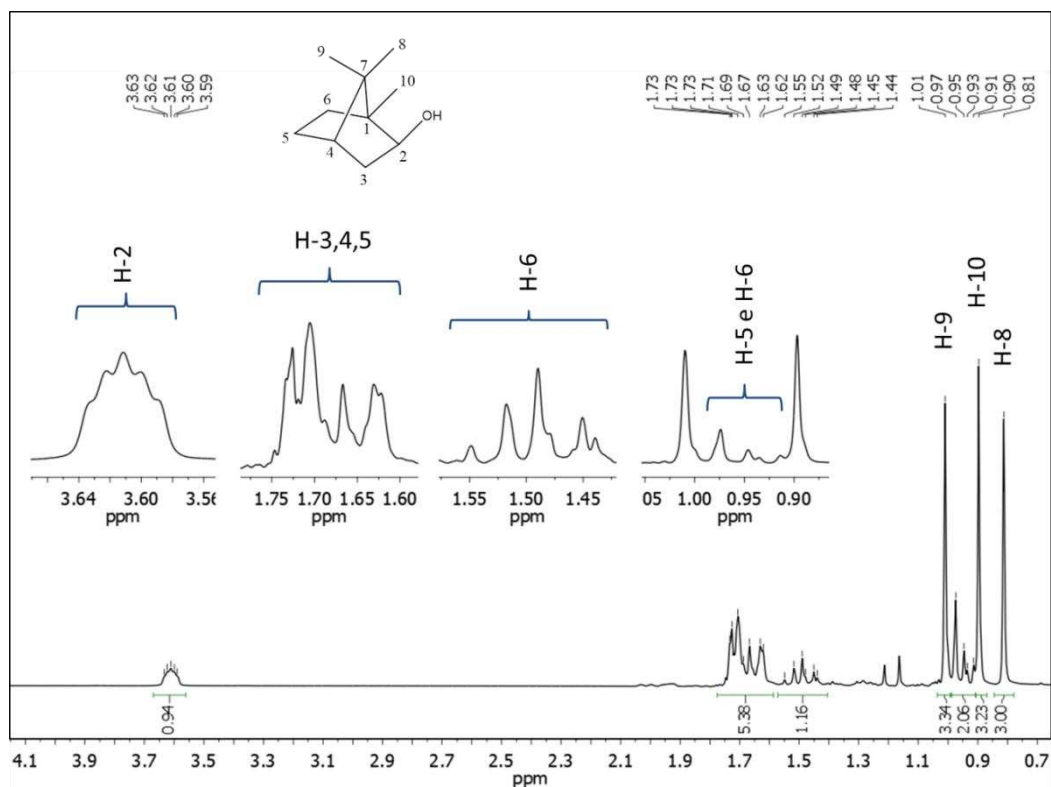
Oxidation of Ketones. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 11, p. 1955–1960, 2015.

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.

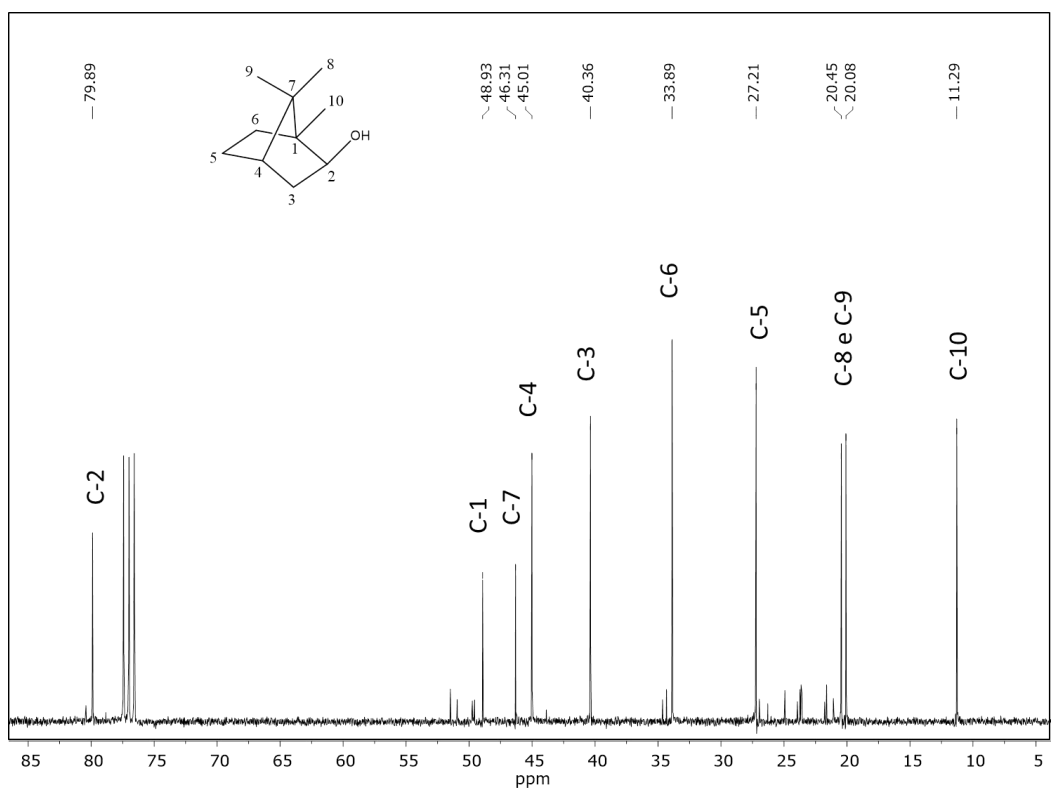
ZEB, A. *et al.* Intrinsic peroxidase-like activity and enhanced photo-Fenton reactivity of iron-substituted polyoxometallate nanostructures. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 21, p. 7344–7352, 2018.

ZHANG, Z. *et al.* Two multi-copper-containing heteropolyoxotungstates constructed from the lacunary Keggin polyoxoanion and the high-nuclear spin cluster. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 20, p. 8162–8169, 2007.

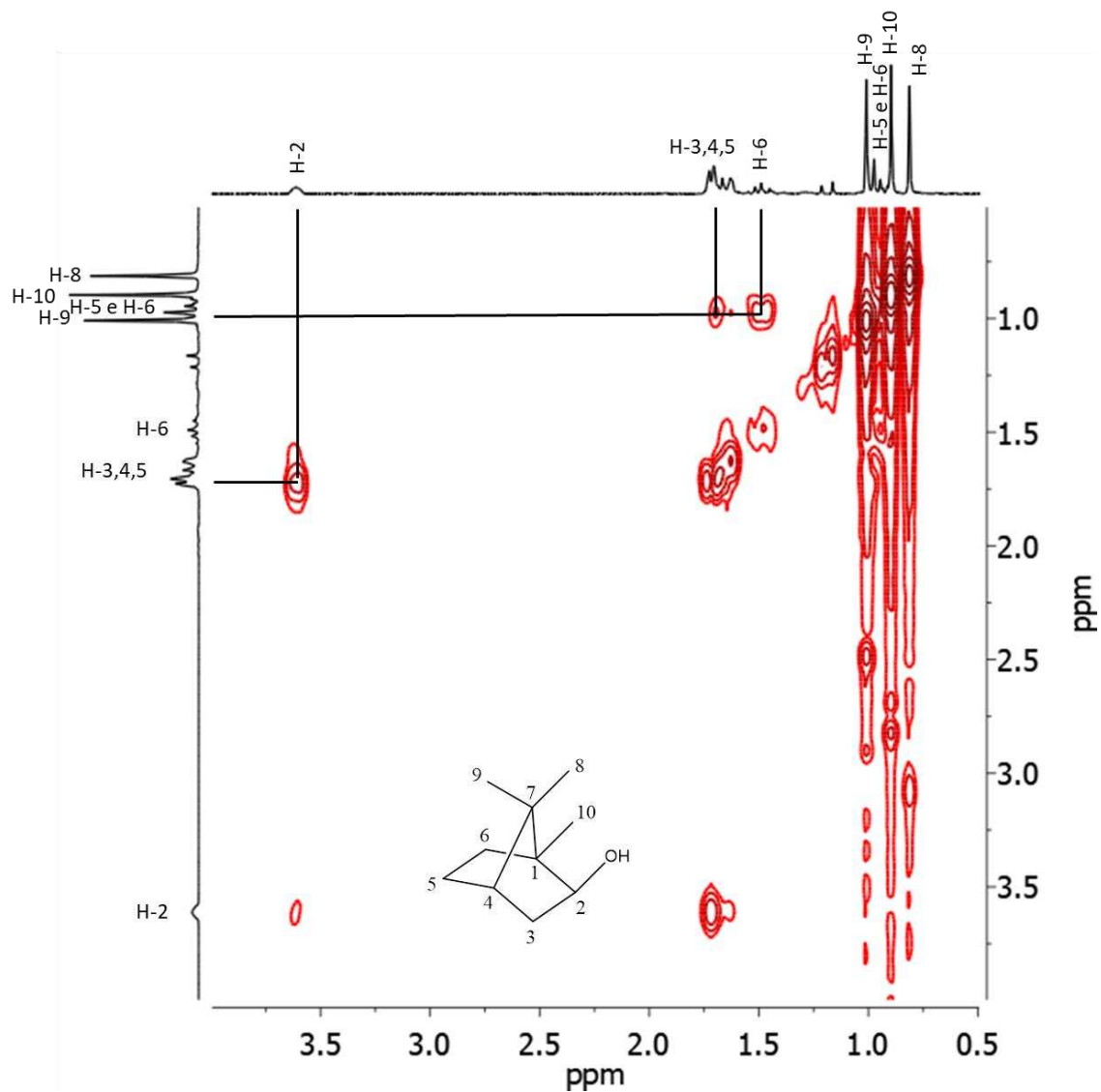
ANEXO



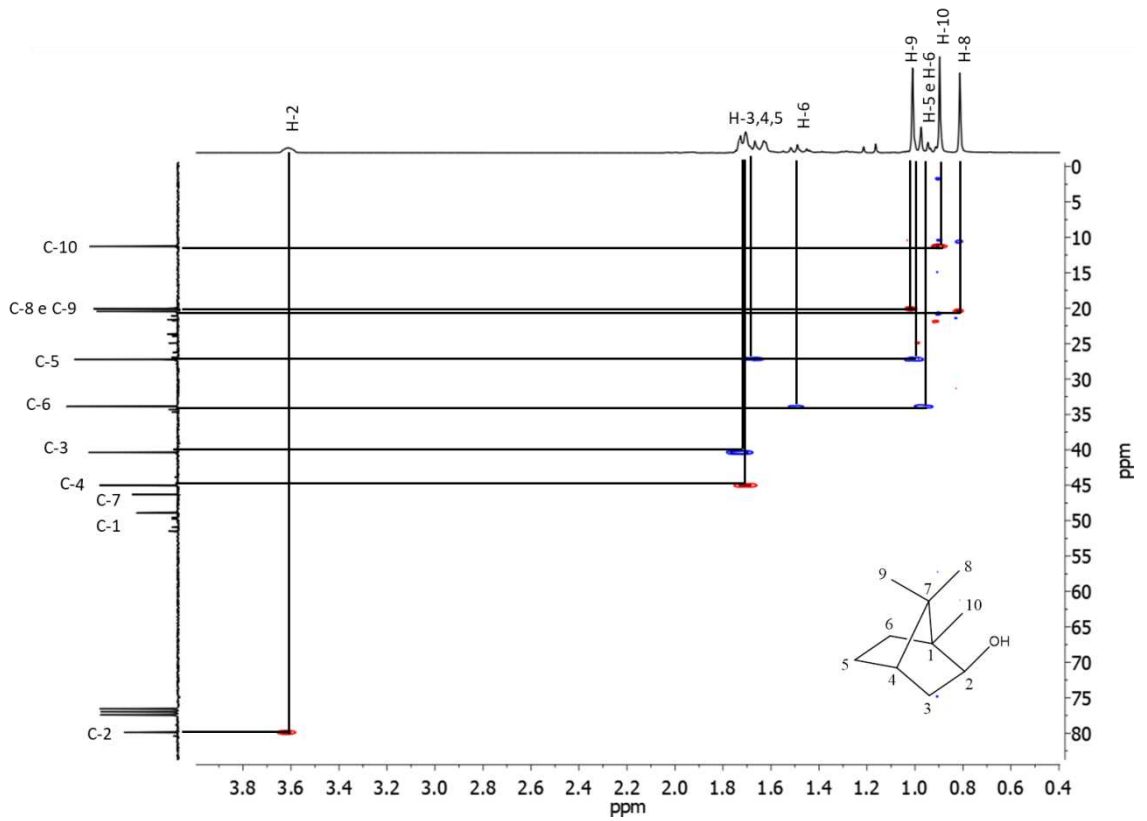
Espectro de RMN de ¹H para o isoborneol (CDCl₃, 300 MHz).



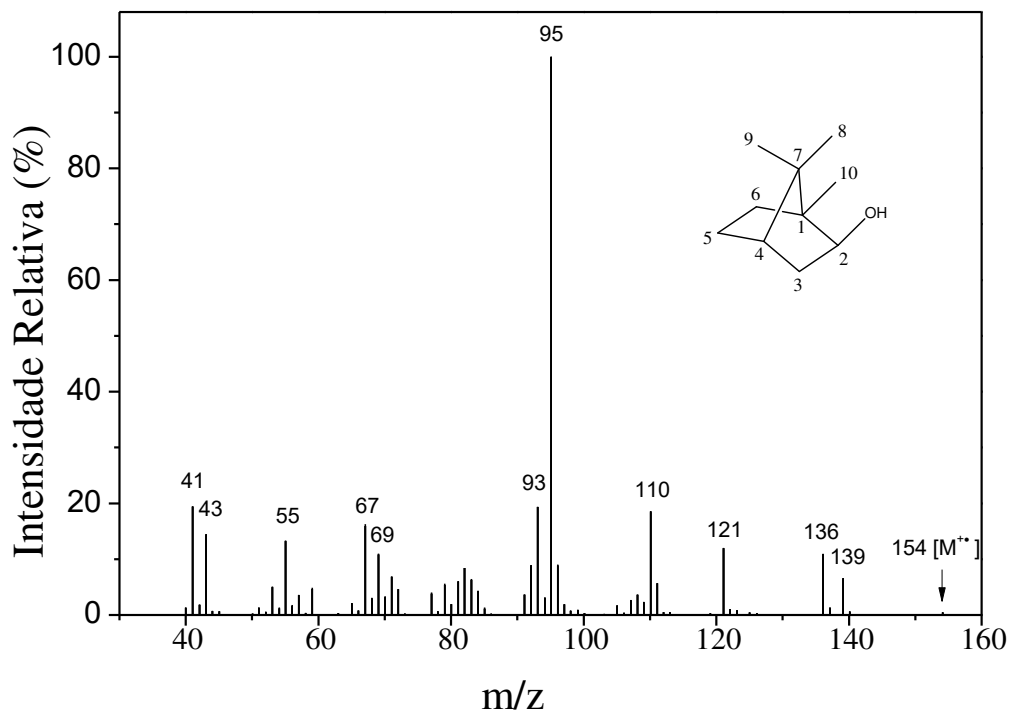
Espectro de RMN de ¹³C para o isoborneol (CDCl₃, 75 MHz).



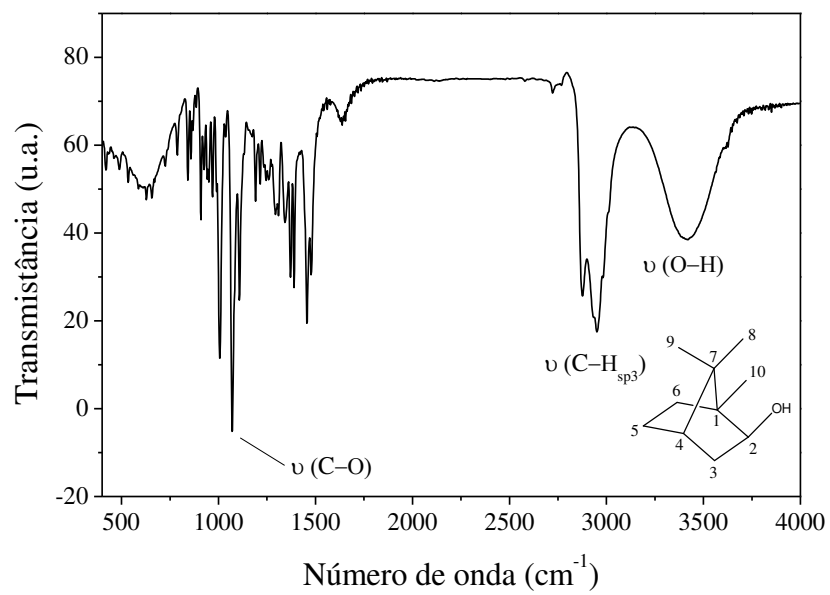
Espectro COSY para o isoborneol.



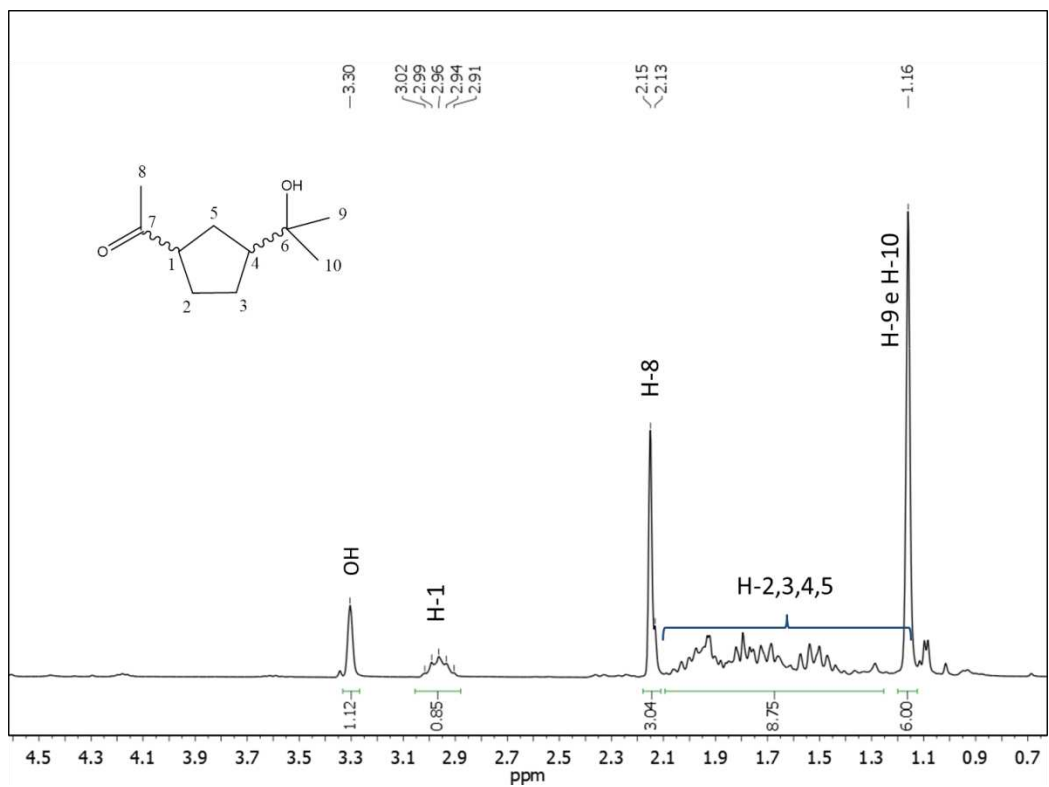
Espectro de HSQC de ^1H e ^{13}C para o isoborneol.



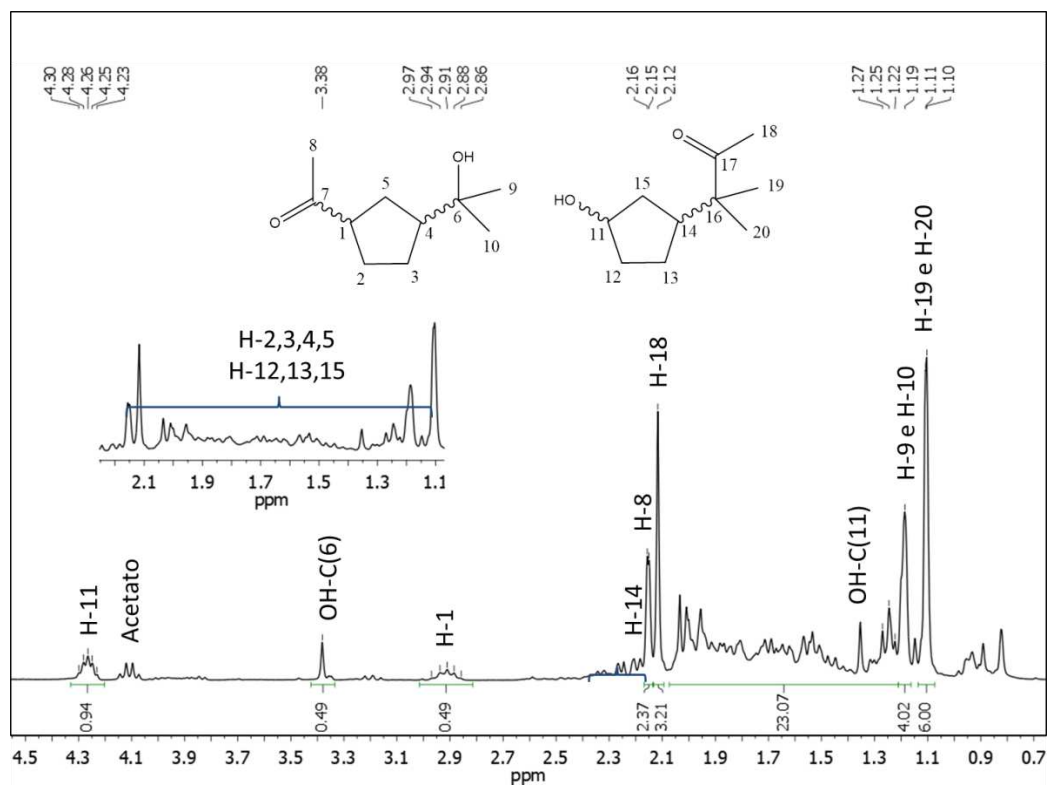
Espectro de massas para o isoborneol (EI-70 eV)



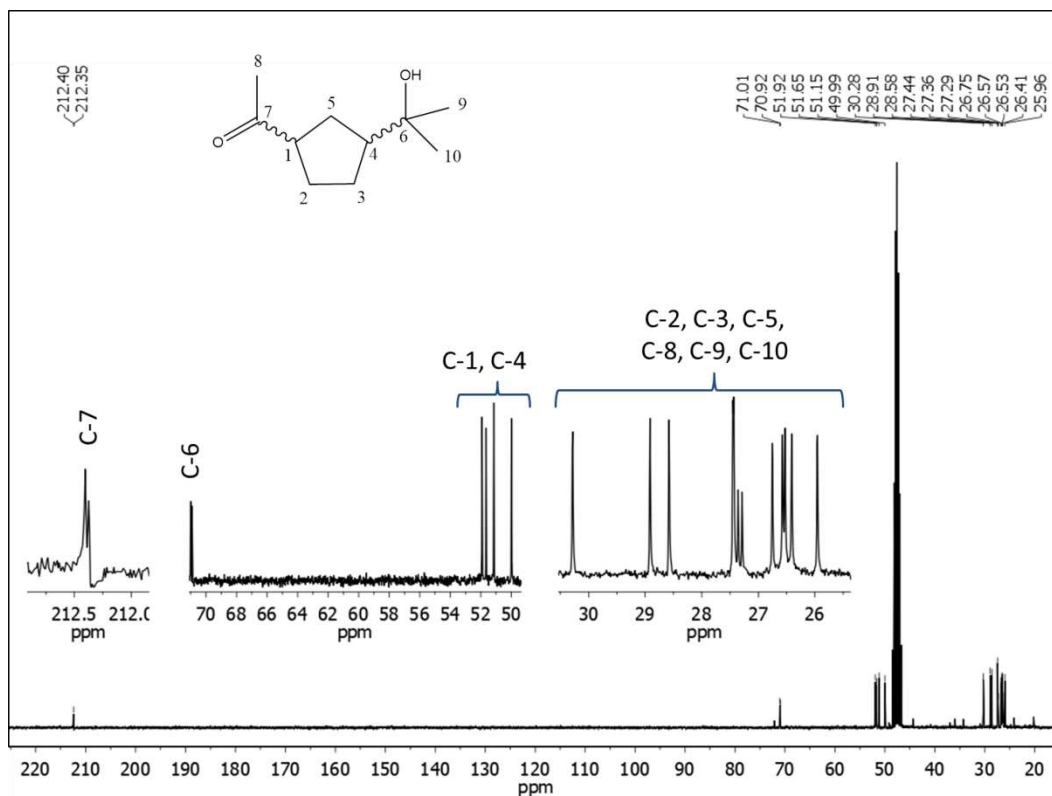
Espectro de Infravermelho obtido para o isoborneol.



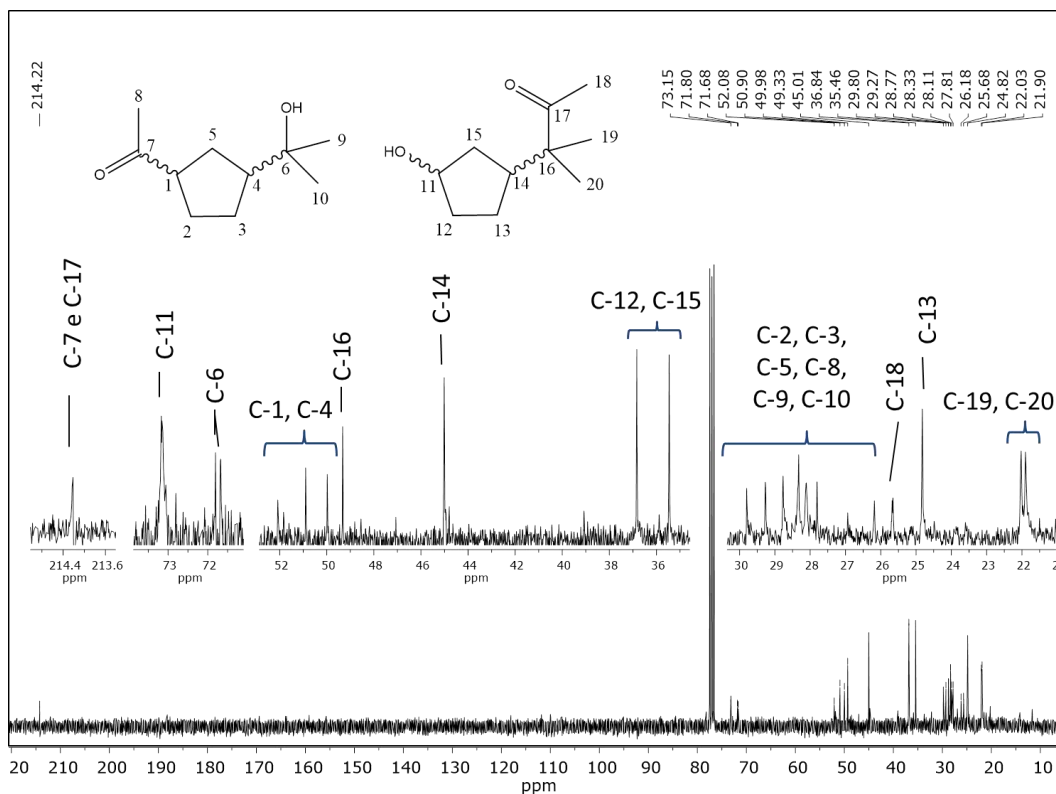
Espectro de RMN de ^1H para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol (CD_3OD , 300 MHz).



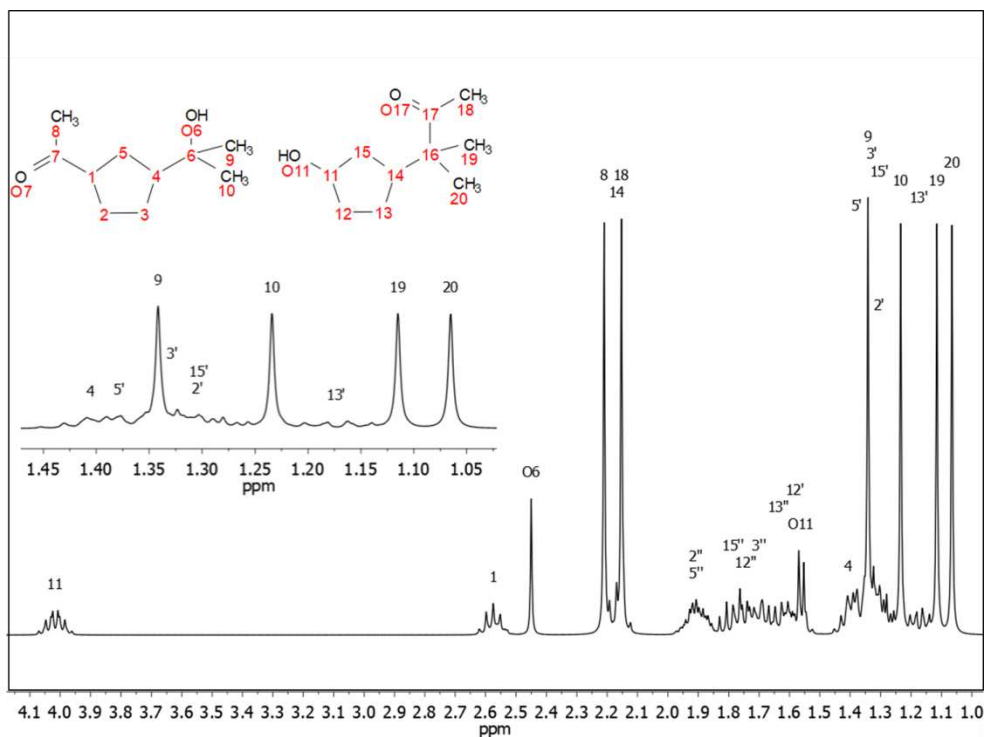
Espectro de RMN de ^1H para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxyciclopentil)-3-metilbutan-2-ona (CDCl_3 , 300 MHz).



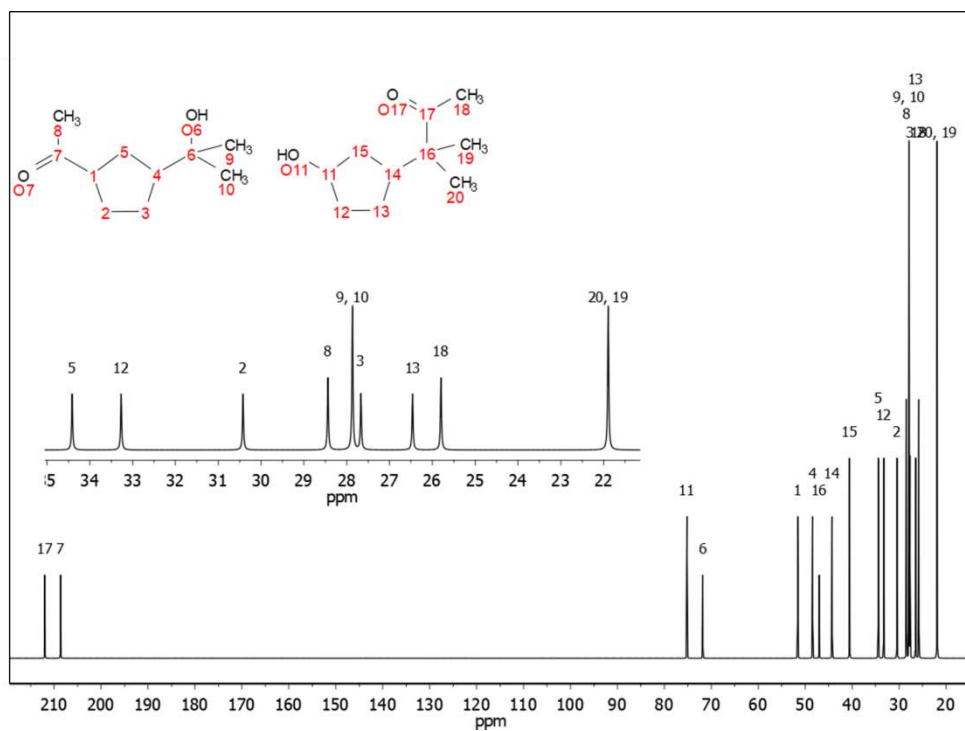
Espectro de RMN de ^{13}C para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol (CD_3OD , 75 MHz).



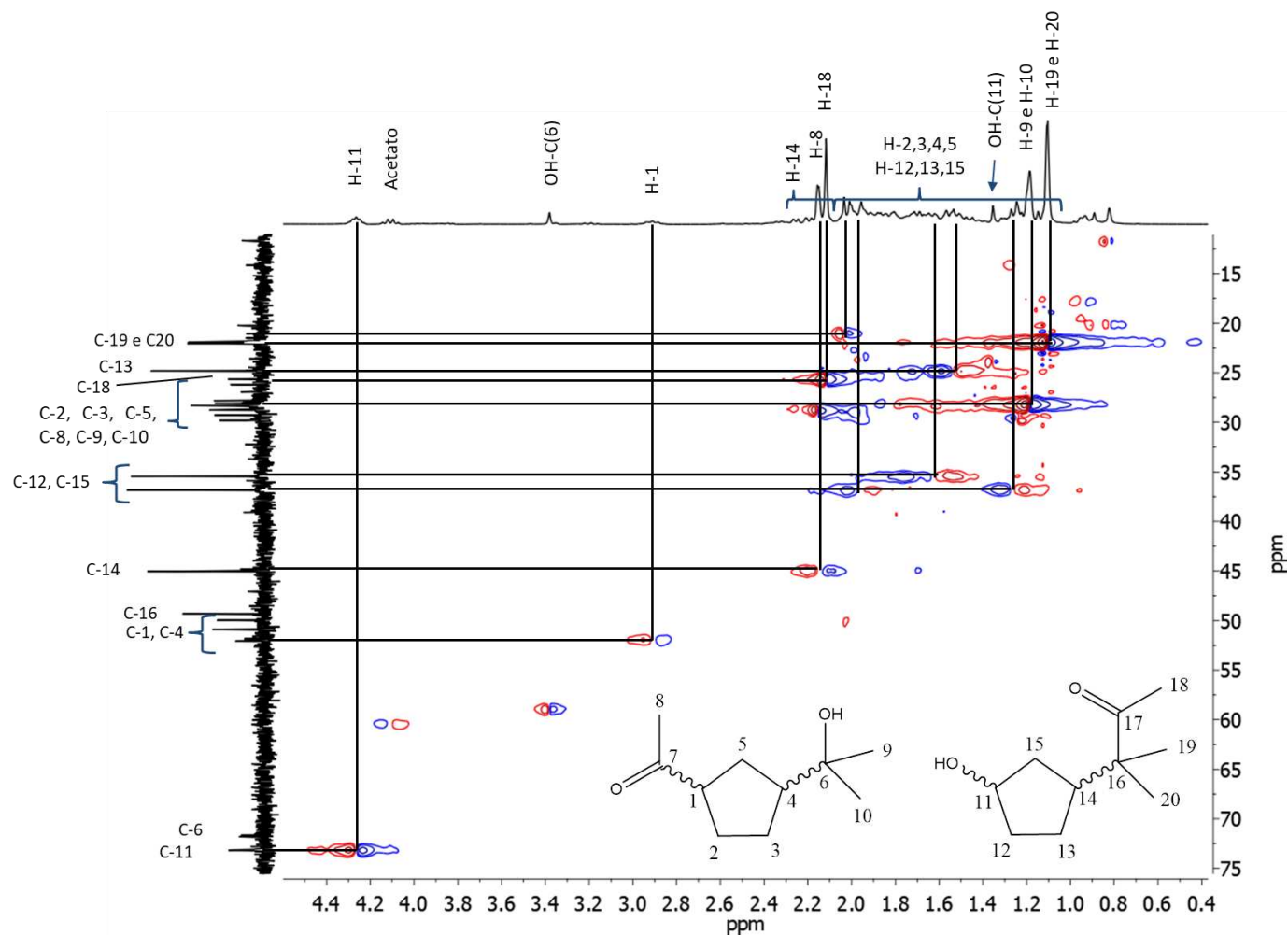
Espectro de RMN de ^{13}C para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxíciclopentil)-3-metilbutan-2-ona (CDCl_3 , 75 MHz).



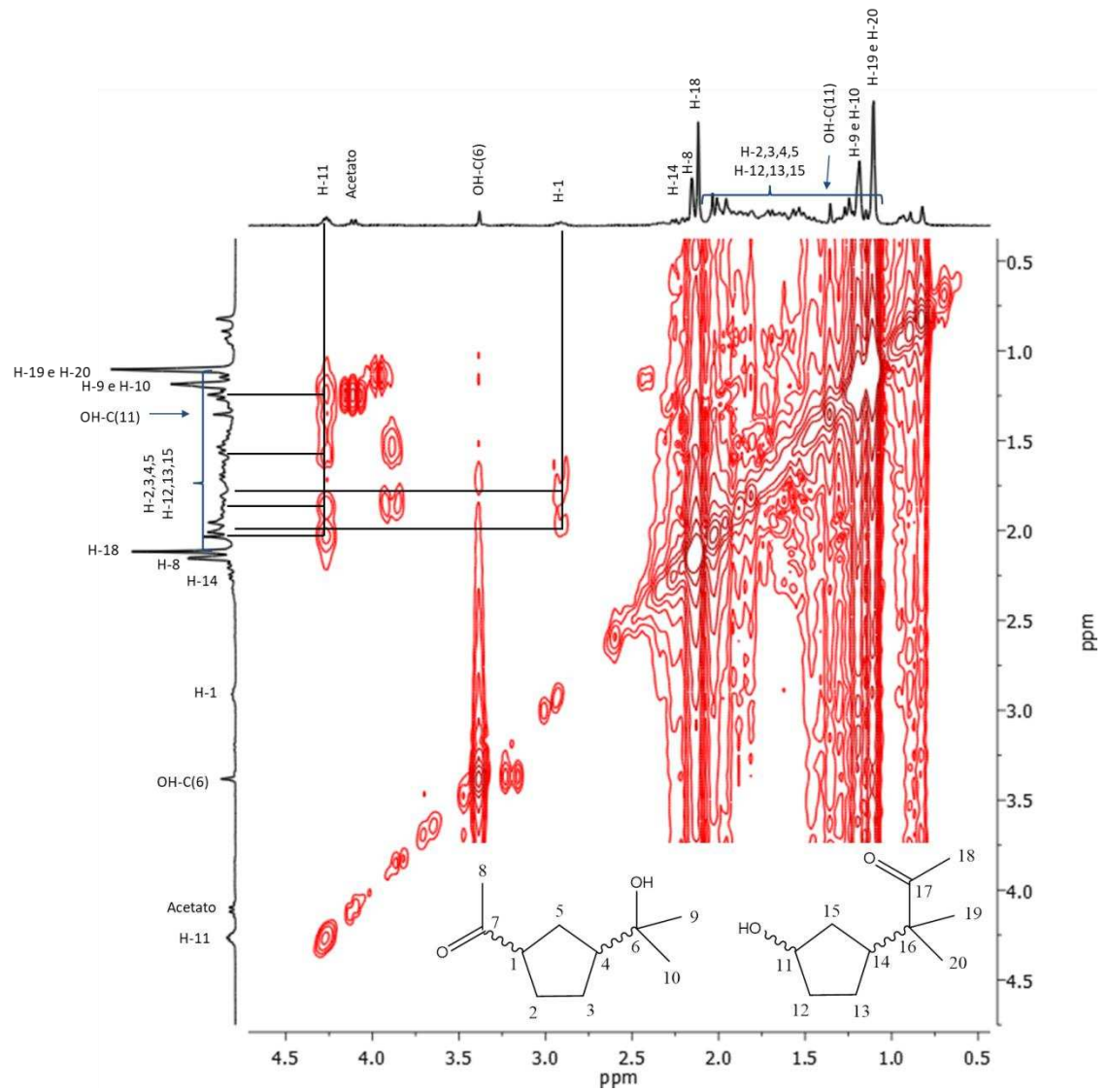
Espectro de RMN de ^1H simulado no mestrenova 9.0 para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona (CDCl_3 , 300 MHz).



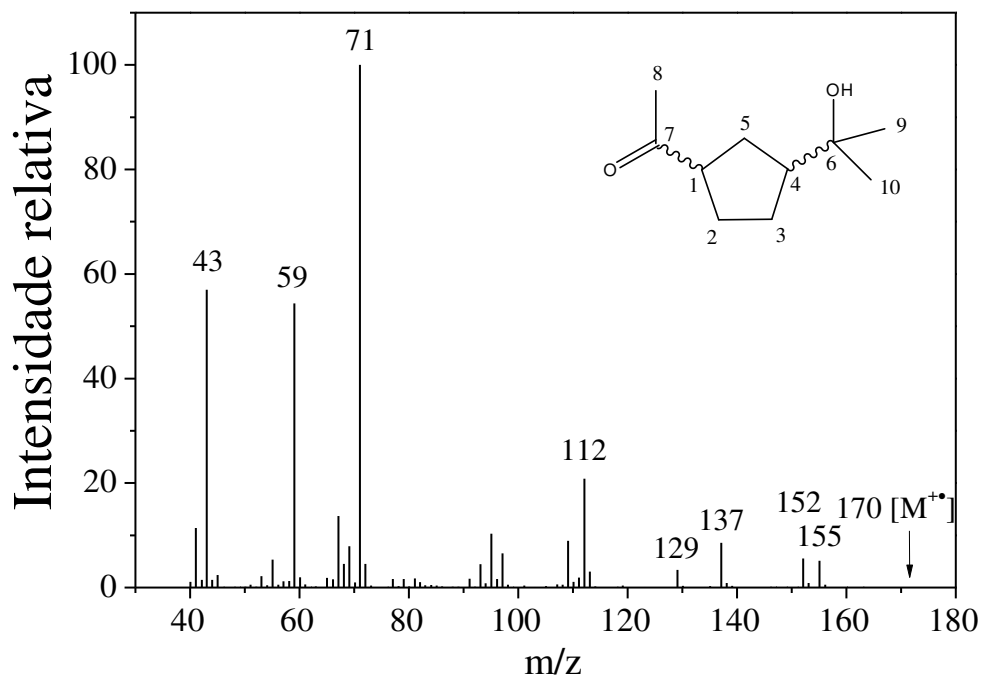
Espectro de RMN de ^{13}C simulado no mestrenova 9.0 para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona (CDCl_3 , 75 MHz).



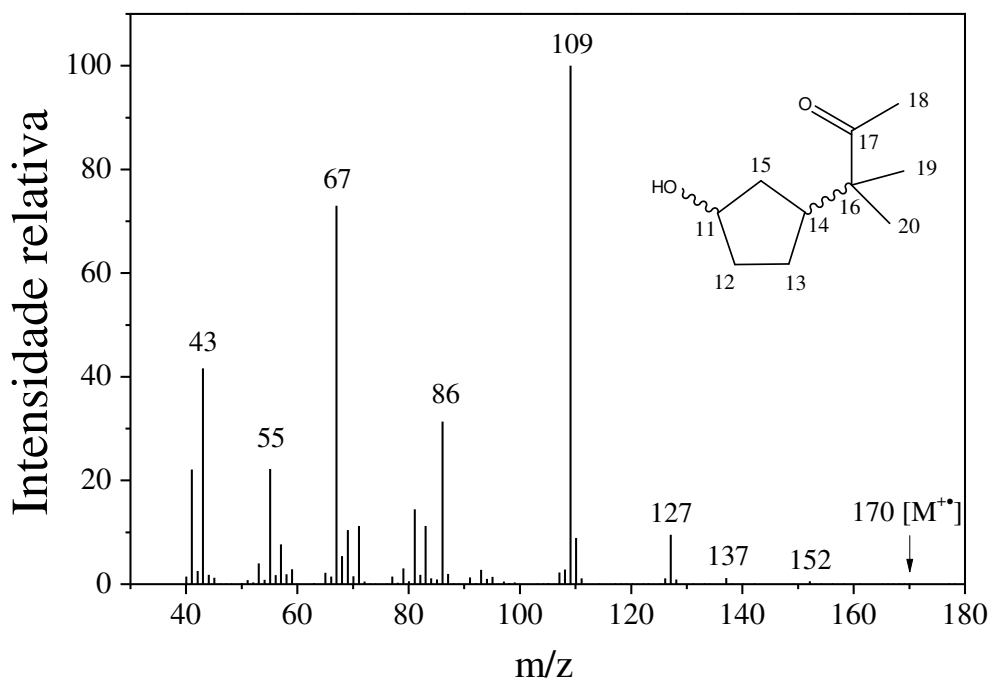
Espectro de HSQC de ^1H e ^{13}C para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona.



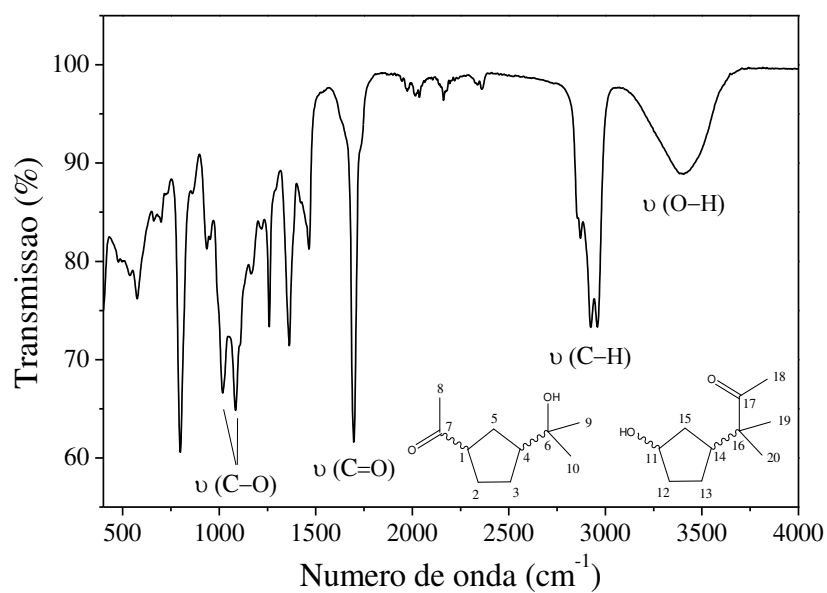
Espectro COSY para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona.



Espectro de massas para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol. (EI-70 eV)



Espectro de massas para a mistura de isômeros do 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona (EI-70 eV).



Espectro de Infravermelho obtido para a mistura de isômeros do 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol com o 3-(3-Hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona.

CAPÍTULO II

Esterificação de monoterpenos
catalisada por heteropolissais de
 Cu^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} com diferentes
álcoois

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se a atividade catalítica de sais de Cu^{+2} , Fe^{+3} e Al^{+3} dos ácidos fosfotúngstico, fosfomolibdico e silicotúngstico, tratados ou não termicamente nas reações de eterificação do β -pineno, α -pineno, canfeno e limoneno em fase homogênea com diferentes álcoois como solventes. Foram estudados os efeitos dos principais parâmetros de reação na conversão dos substratos e na seletividade dos produtos, tais como a natureza e concentração do catalisador, natureza do álcool e do substrato terpênico, além do efeito da temperatura da reação. Foi também avaliada a atividade catalítica dos precursores de síntese dos sais catalisadores (sais metálicos e heteropoliácidos). O destaque foi para a reação de eterificação do β -pineno em metanol catalisada pelo $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, a qual atingiu uma conversão de 95 % com uma seletividade de 70 % para o produto principal, o α -terpinil metil éter. Nestas reações, limoneno e α -terpinoleno (isômeros do β -pineno), metil bornil e α -fenchil éteres foram os produtos minoritários. Vale ressaltar que não foi observada a formação de produtos de oligomerização. Ao estender o escopo de substratos para α -pineno, limoneno e canfeno, verificou-se que o limoneno e canfeno não foram reativos nas condições estudadas, enquanto a reação com α -pineno atingiu conversão do substrato significativamente baixa (27 %) com seletividade de 55 % para o α -terpinil metil éter. Neste caso, além dos produtos minoritários já citados para o β -pineno houve também a formação de uma complexa mistura produtos minoritários (28 %) e de produtos de oligomerização. A utilização de diferentes álcoois como solvente (i.e. metanol, etanol, propan-1-ol e propan-2-ol, butanol), mostrou que a reação de eterificação do β -pineno catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ produz majoritariamente os respectivos éteres alquílicos. Em geral, nas reações catalisadas por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ em metanol foram obtidas conversões praticamente completas do β -pineno com uma seletividade para produtos de eterificação de 86 %. Este é o primeiro estudo das reações de eterificação do β -pineno catalisada por heteropolissais metálicos.

1. INTRODUÇÃO

Novas estratégias para obtenção de derivados oxigenados de monoterpenos consistem em usar as reações de adição de água, ácido carboxílico ou álcool como forma de obter álcoois, ésteres ou éteres, respectivamente, evitando assim processos oxidativos cujo controle da seletividade é sempre um desafio (CARARI, 2014).

Em reações de adição de álcoois catalisadas por ácidos de Brønsted, o canfeno pode ser convertido em isobornil éteres, enquanto o limoneno, α -pineno e β -pineno são convertidos em éteres terpenílicos. Estes produtos possuem forte cheiro amadeirado ou de frutas, aromas quase idênticos aos naturais e têm muitas aplicações em cosméticos, perfumes e formulações farmacêuticas. Os éteres de isobornil são também utilizados para a produção de cânfora sintética, um composto com mais aplicações comerciais do que qualquer outro monoterpeno (DE MEIRELES *et al.*, 2014).

Os éteres alquil-terpinil alquílicos podem ser obtidos a partir de diferentes reações sendo o limoneno e α -pineno as matérias-primas mais utilizadas. Catalisadores ácidos comumente utilizados em reações de oxifuncionalização são ácido clorídrico, ácido sulfúrico, *p*-toluenossulfônico e trifluoroacético (CASTANHEIRO *et al.*, 2003, 2005; DA SILVA; KOZHEVNIKOV; GUSEVSKAYA, 2003). Superácidos de Lewis, como o triflato de estanho (IV), também já foram investigados na adição intermolecular de álcoois primários a terpenos (LEMECHKO *et al.*, 2007).

Todavia, catalisadores ácidos de Brønsted provocam corrosão e sua neutralização gera resíduos que podem causar problemas ambientais, além de serem difíceis de manusear e separar dos produtos. Por isso, apesar do baixo preço, apresentam dificuldades para serem usados em escala industrial (DE MEIRELES *et al.*, 2011). Uma alternativa, seria usar catalisadores sólidos ácidos os quais apresentam muitas vantagens sobre os ácidos líquidos, como maior facilidade de separação do meio reacional, possibilidade de serem reutilizáveis e menos danosos ao meio ambiente (PITO *et al.*, 2010).

Nesse sentido o uso de catalisadores ácidos sólidos em reações de oxifuncionalização de terpenos tem sido amplamente estudado (BESÜN; ÖZKAN; GÜNDÜZ, 2002; CORMA; GARCFA, 1997; LOPEZ *et al.*, 1999; LÓPEZ *et al.*, 2000).

Alternativamente alguns estudos envolvendo o uso de catalisadores heterogêneos já foram investigados. Em 1997, Hensen *et. al.* conduziram reações de adição de álcool utilizando como substratos limoneno, α -pineno e álcoois de cadeia curta contendo de um a quatro carbonos utilizando zeólitas como catalisadores sólidos ácidos de Brønsted. As conversões obtidas variaram de acordo com o álcool e a temperatura de reação. Para o limoneno, conversões de 40 a 90 % foram obtidas; em CH₃OH, a conversão foi de 85 % com seletividade de 95 % para o α -terpinil metil éter. Quando α -pineno foi o substrato, a seletividade para α -terpinil metil éter diminuiu para 51 % com uma conversão de 99%%. Em outro trabalho a adição de metanol ao limoneno catalisada por H- β -zeólita foi também investigada, obtendo-se uma conversão de 87,5% com seletividade de 89,7% para o α -terpinil metil éter em 2h de reação (STANCIULESCU; IKURA, 2006).

Contudo, a busca de altas seletividades associadas á razoáveis conversões em reações de eterificação tem se revelado difícil, uma vez que os pinenos facilmente podem se isomerizar para um grande número de produtos (CASTANHEIRO *et al.*, 2005). Heteropoliácidos (HPAs), devido à sua acidez mais forte, são catalisadores mais ativos que os ácidos minerais líquidos convencionais, resinas de troca iônica, óxidos mistos e zeólitas (DE MEIRELES *et al.*, 2011). Outra vantagem dos HPAs em relação aos ácidos minerais é que eles não promovem reações concorrentes, tais como sulfonação e cloração.

Neste sentido, catalisadores HPAs são sólidos potencialmente utilizáveis nas reações de eterificação de monoterpenos, os quais constituem uma matéria-prima abundante e renovável para as indústrias de aromas e fragrâncias, sendo atrativo do ponto de vista econômico e ambiental (DE MEIRELES *et al.*, 2011; KOZHEVNIKOV, 2003; OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 2001).

Os HPAs têm sido usados como catalisadores ácidos em variadas reações que envolvem os monoterpenos tais como hidratação do α -pineno (CASTANHEIRO *et al.*, 2003, 2005; ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001), do limoneno (AVILA *et al.*, 2008) e do canfeno (DA SILVA; KOZHEVNIKOV; GUSEVSKAYA, 2003), isomerização de α -pineno (BESÜN; ÖZKAN; GÜNDÜZ, 2002), acetoxilação de α -pineno, limoneno (ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*,

2001), e do canfeno (DE MEIRELES, 2013) e metoxilação de α -pineno (PITO *et al.*, 2010).

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.*, 2014). Uma interessante e atraente opção seria utilizar catalisadores do tipo Keggin, 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.*, 2003).

Todavia não há relatos na literatura de reações de eterificação de monoterpenos catalisada por heteropolissais metálicos. Neste trabalho, descrevemos a eterificação do β -pineno, canfeno e limoneno catalisada por heteropolissais derivados dos ácidos fosfotúngstico, fosfomolibdico e silicotúngstico. Foram estudadas a influência de vários parâmetros de reação, tais como temperatura, relação molar monoterpeno/ álcool, concentração e natureza do catalisador, natureza do substrato, e dos precursores de síntese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polioxometalatos como catalisadores em reações ácidas de funcionalização de monoterpenos

Na literatura há vários relatos de trabalhos envolvendo reações de hidratação e/ou adição de álcoois catalisadas pelos polioxometalatos. A hidratação em fase líquida e a acetoxilação do limoneno, α - e β -pineno catalisado pelo ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) suportado em sílica em soluções de ácido acético e ácido acético/água foi estudada por Robles *et al.* em 2001. Castanheiro *et al.* descreveram o uso de membranas de álcool polivinílico contendo ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) visando catalisar a hidratação do α -pineno, obtendo uma conversão de 90 % e seletividade de cerca de 70 % para α -terpineol. Balula *et al.* (2013) descreveram a oxidação de geraniol e do limoneno catalisado por fosfotungstatos suportados em peneiras SBA-15.

O sal de céσιο $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (CsPW), por apresentar sítios ácidos de Brønsted e uma grande área superficial tem sido usado em muitas reações

orgânicas em fase líquida como um catalisador ácido sólido. Costa *et. al.* (2013) utilizaram o HPW e seu CsPW em reações de cicloadição de monoterpenos com crotonaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$). De Meireles *et. al.* (2014) usaram HPW e CsPW nas reações de alcoxilação do canfeno, limoneno, α -pineno e β -pineno. Essas reações forneceram rotas para a síntese de isobornil e α -terpenil éteres, que são fragrâncias importantes de um forte aroma característico. As reações mostraram uma seletividade de 100 % para isobornil éteres e até 70-75% para o γ -terpenil-éter.

Recentemente Cotta *et. al.* (2017), utilizaram $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Cs}_{2,5}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ como catalisadores em reações de adição de aldeídos a terpenos em solventes verdes. As reações resultaram em compostos de cicloadição, que são difíceis de obter pelos métodos sintéticos tradicionais.

Por outro lado, não somente os ácidos de Brønsted são utilizados nessas reações; a capacidade dos ácidos de Lewis para receber pares de elétrons também pode ser usada em reações de hidroalcoxilação. Behr *et. al.* (2012) utilizaram AlCl_3 como catalisador na alcoxilação do mirceno, mostrando uma alternativa de grande viabilidade e baixo custo para preparação de éteres metílicos. Lemechko *et. al.* (2007) estudaram a adição intermolecular de álcoois primários á olefinas sob condições amenas de reação.

Geralmente, a formação de éteres pela adição de álcoois a olefinas não ativadas requer um excesso de ácidos próticos, ou o uso de zeólitas. Isto mostra a necessidade de se investigar a eficiência dos ácidos de Lewis como catalisadores, o que torna ainda mais atrativa a utilização de sais de HPAs nestas reações.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica dos heteropolissais de Cu^{+2} , Fe^{+3} e Al^{+3} dos ácidos fosfotúngstico, fosfomolibdico e silicotúngstico, tratados ou não termicamente sintetizados e caracterizados na primeira parte deste trabalho (Capítulo I), nas reações de eterificação de monoterpenos com diferentes álcoois em fase homogênea.

3.1.1. Objetivos específicos

- Estudar o desempenho catalítico dos heteropolissais derivados dos ácidos fosfotúngstico, fosfomolibdico e silicotúngstico em sistemas homogêneos nas reações de eterificação de diferentes monoterpenos;
- Avaliar a atividade dos precursores de síntese do catalisador mais eficiente;
- Acompanhar as reações de eterificação catalisadas pelos heteropolissais e seus HPAs precursores por cromatografia gasosa;
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na atividade e seletividade do catalisador mais eficiente; tais como: a natureza do substrato terpênico, a natureza do álcool, o efeito da concentração do catalisador e da temperatura de reação;
- Identificar os principais produtos de reação por análises de espectrometria de massas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, incluindo os precursores para síntese dos catalisadores são de grau analítico e foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional. Os solventes metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol e butanol foram adquiridos respectivamente da Alphatec, Sigma Aldrich, Cinética Química e Vetec. Os heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfomolibdico, 99% m/m) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfotungstíco, 99% m/m), $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido silicotungstíco, 99% m/m) e os substratos terpênicos canfeno (95% m/m), β -pineno (99% m/v), α -pineno (99% m/v) e limoneno (98% m/v) foram obtidos através da Sigma Aldrich. Os precursores metálicos $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99% m/m), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99% m/m) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99% m/m) foram obtidos através da Vetec.

4.2. 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. As reações foram preparadas dissolvendo-se a quantidade adequada de catalisador e do monoterpeno em 15,0 mL no álcool usado como solvente. No reator foram utilizadas as temperaturas de 25, 35, 45, 50 C e 55 °C.

Tipicamente, após a adição do monoterpeno (3,75 mmol) a reação é iniciada e monitorada, analisando por cromatografia gasosa alíquotas retiradas nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 3 horas de reação. Reações denominadas de “branco” foram realizadas nas mesmas condições na ausência do catalisador.

4.3. Cromatografia gasosa

Foi utilizado o CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), 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 .

4.4. 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 analítica. Para a realização dos cálculos de conversão foram preparadas curvas analíticas do monoterpenos.

Para tanto, foram preparadas soluções de cada analito com diferentes concentrações (0,05 a 0,25 mol L⁻¹) em metanol. Posteriormente 1,5 mL destas soluções foram submetidas à análise por cromatografia gasosa (CG). A partir da área do pico do substrato obtida de cada solução construíram-se as curvas analíticas. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico de CG do substrato com sua concentração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do ácido fosfomolibdico, fosfotúngstico e silicotúngstico não tratados termicamente

Os heteropolissais foram obtidos a partir dos ácidos fosfomolibdico, fosfotúngstico, silicotúngstico e dos nitratos metálicos como descrito no Capítulo 1. Então, foram avaliados na reação de eterificação do β -pineno com metanol. Na Figura 1 encontram-se as curvas de conversões obtidas ao longo do tempo para os sais e seus respectivos heteropoliácidos precursores (HPAs), quando não tratados termicamente.

Em geral, nas reações catalisadas pelos heteropolissais de cátions trivalentes (Al³⁺ e Fe³⁺) e seus respectivos HPAs, grande parte do substrato é convertido nos primeiros 30 minutos de reação, alcançando conversões superiores a 70 %. As conversões obtidas no tempo final de reação (180 minutos) revelam que independente do ânion de Keggin todos os HPAs tiveram atividade catalítica superior ou igual a dos seus sais derivados.

As reações catalisadas pelos heteropolissais de Cu²⁺ apresentaram baixas conversões, independente do ânion de Keggin empregado. O valor máximo alcançado foi para Cu₃(PW₁₂O₄₀)₃ com 64 % de conversão.

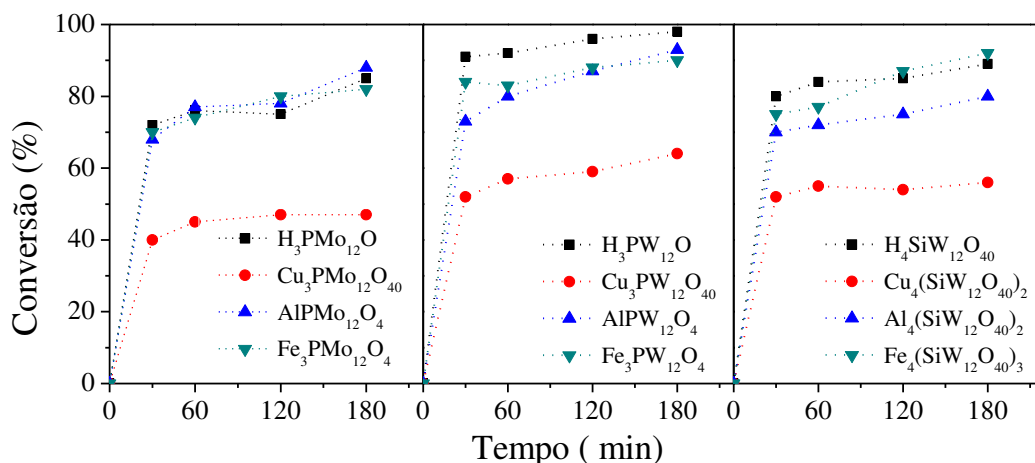


Figura 1. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais, não tratados termicamente, na reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH^a
^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol %) 50 °C; CH_3OH (15 mL); 3 horas

As reações na presença do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou de seus sais atingiram conversões próximas (82 %, 88 %, 85 %) independente do cátion utilizado (Fe^{3+} , Al^{3+} , ou H^+ , respectivamente). Por outro lado, aquelas na presença de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou seus sais se destacaram com os maiores valores de conversão, segundo a sequência $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{AlPW}_{12}\text{O}_{40} > \text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (98 %, 93 %, 90 % respectivamente).

Embora altas conversões tenham sido alcançadas pela maioria dos catalisadores (80 a 98 %), o fator determinante na avaliação e escolha do catalisador mais ativo na reação de eterificação do β -pineno é uma boa conversão associada a melhor seletividade para formação dos produtos de interesse na reação de eterificação: os éteres α -terpinil metil éter, bornil-metil éter e α -fenchil-metil éter (Figura 2).

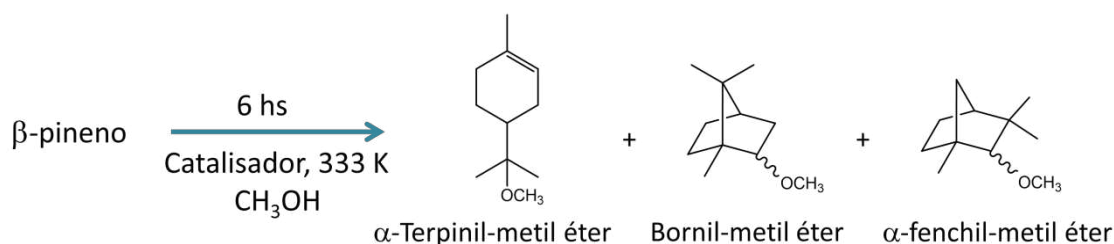


Figura 2. Representação esquemática da reação de eterificação do β -pineno

De forma geral, na Tabela 1 verifica-se que as reações catalisadas pelos heteropolissais não tratados termicamente alcançaram conversões de no mínimo 80 % e 69 % de seletividade para a formação dos éteres (i.e., α -terpinil, bornil e α -fenchil-metil éteres), com exceção dos heteropolissais substituídos com o cátion Cu^{2+} e para $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$. As reações catalisadas pelos sais de Cu^{2+} atingiram conversões entre 47 e 65 %, com uma baixíssima seletividade para éteres (ca. 3%). De fato, os sais de Cu^{2+} favoreceram a formação de produtos de oligomerização, o que possivelmente está relacionado com a alta acidez de Lewis do Cu^{2+} . A literatura descreve que os ácidos de Lewis podem promover a oligomerização dos monoterpenos, observada como reação paralela nos compostos de Cu^{2+} (AYALA, 2016; SHARMA; SRIVASTAVA, 2003; WILBON; CHU; TANG, 2013).

Tabela 1. Efeito da natureza dos heteropolissais não tratados termicamente na conversão e seletividade da reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH^a

Exp.	Catalisador	Conversão(%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α -Terpinil metil éter	Otr. éteres	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.
1	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	85	58	16	74	15	0	11
2	$\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$	47	0	3	3	0	24	73
3	$\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$	88	55	16	71	17	0	12
4	$\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$	82	53	16	69	16	0	15
5	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	98	63	17	80	18	0	2
6	$\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$	64	0	3	3	5	11	81
7	$\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$	93	62	16	78	17	0	5
8	$\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	90	59	16	75	10	1	14
9	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	89	61	16	77	15	0	8
10	$\text{Cu}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$	56	0	1	1	6	4	89
11	$\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	80	36	9	45	18	0	37
12	$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	92	51	22	73	16	0	11

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol%) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres**: metil bornil éter e α -fenchil-metil éter; **Σ sel.**: Somatório da seletividade éteres; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG, α terpinoleno e limoneno; **Otr.**: Outros; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

Em todas as reações catalisadas pelos HPAs ou pelos respectivos sais de Al^{3+} e Fe^{3+} , o α -terpinil metil éter se formou majoritariamente em relação ao metil bornil éter e α -fenchil-metil éter. A formação destes éteres prossegue por duas vias paralelas, a expansão do anel via íon bornil ou pela via do íon terpinil (Capítulo II, Item 5.4, Figura 7). No primeiro caso, após adição de metanol, o íon bornil sofre um ataque nucleofílico e pode formar os éteres bornil-metil éter e α -fenchil-metil éter. No segundo caso, o íon terpenil também pode sofrer um ataque nucleofílico formando o terpinil-metil éter; este mecanismo será discutido com maiores detalhes no item 5.3.

Todos os HPAs testados atingiram altas conversões e seletividade para formação de éteres, com destaque para o ácido fosfotúngstico na reação de eterificação do β -pineno; onde uma seletividade de 80 % para os éteres de interesse foi obtida; todavia, após a troca dos prótons pelos cátions Al^{3+} e Fe^{3+} , houve uma ligeira diminuição na seletividade para os éteres, independente do ânion de Keggin, porém mais acentuada para $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$.

5.2. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais obtidos a partir do ácido fosfomolibdico, fosfotúngstico e silicotúngstico tratados termicamente

A fim de se verificar o efeito do tratamento térmico na atividade dos heteropolissais e os percussores, realizou-se um tratamento térmico a 150 °C em mufla por 4 horas. Na Figura 3 e Tabela 2, estão mostrados os resultados de conversão e seletividade das reações na presença destes catalisadores.

De maneira geral grande parte do substrato é convertido nos primeiros 30 minutos de reação, todavia a faixa de conversões para os catalisadores testados nesse intervalo de tempo é mais ampla do que para os sais não tratados termicamente atingindo conversões entre 50 e 85 % (Figura 3). Todavia, ao longo do tempo, enquanto algumas mantiveram suas conversões aproximadamente constantes, outras catalisadas pelos heteropoliácidos (HPAs) e pelos sais de Fe^{3+} atingiram um aumento gradual chegando á valores superiores a 90 % no final da reação.

Os precursores HPAs foram tão ou mais ativos que seus sais derivados, independente do ânion de Keggin, e apesar das reações se mostrarem mais lentas que as demais (exceto para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) atingiram as mais altas

conversões (ca. 98 %). De acordo com a literatura, a presença de catalisadores HPAs em reações com olefinas, devido á sua alta acidez de Brønsted, favorece as reações paralelas de isomerização (CATRINESCU *et al.*, 2015; CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; HENSEN; MAHAIM; HÖLDERICH, 1997; ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001). Isto foi observado tanto para as reações com HPAs como para seus sais derivados, sobretudo de uma maneira mais acentuada para os sais de Al^{3+} , chegando a um máximo de 27 % de isômeros para $AIPMo_{12}O_{40}$ e $AIPW_{12}O_{40}$ (Tabela 2).

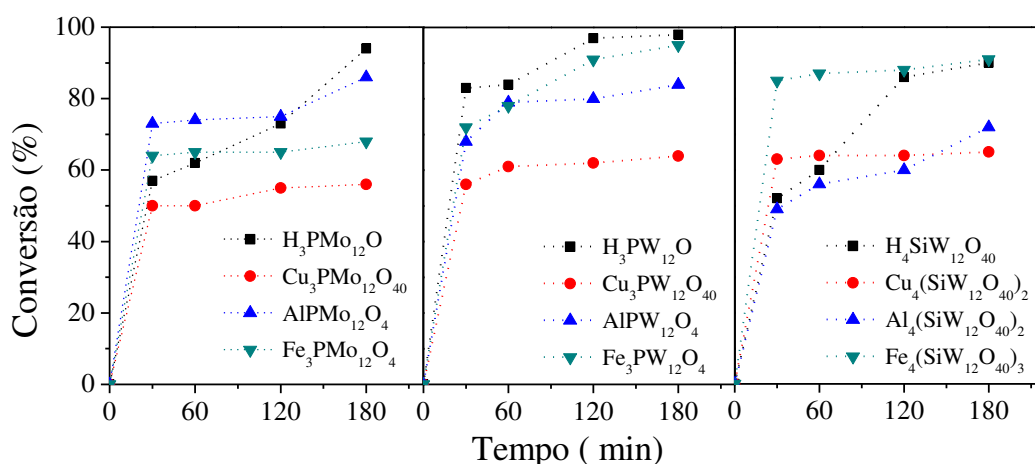


Figura 3. Efeito da natureza dos heteropolissais de diferentes metais, tratados termicamente, na reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH^a

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol%) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas

Similarmente ao que foi observado nas reações catalisadas pelos sais não tratados termicamente, os heteropolissais de Cu^{2+} independente do ânion de Keggin, atingiram baixas conversões, atingindo um máximo de 65 % para o sal $Cu_4(SiW_{12}O_{40})_2$. Novamente, nenhuma tendência para formação dos éteres é observada e a reação de oligomerização governa a seletividade das reações catalisadas pelos heteropolissais de Cu^{2+} (Tabela 2), como já discutido no item 5.1. A alta acidez de Lewis do cobre reduz sua eficiência na oxidação de monoterpenos e favorece a reação concorrente de oligomerização.

As conversões das reações catalisadas pelos heteropolissais tratados termicamente foram menores (Figura 3, Tabela 2) que aquelas atingidas pelos heteropolissais não tratados (Figura 2, Tabela 1). As exceções são para os

catalisadores de Cu^{2+} que mesmo após o tratamento térmico, foram ligeiramente maiores. Além disso, não houve mudanças significativas na seletividade de formação dos produtos independente do ânion utilizado. Por outro lado, as reações catalisadas pelo $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ atingiram a maior conversão dentre todos os heteropolissais (ca. 95 %) testados.

Nas reações catalisadas pelos HPAs ou seus respectivos sais de Al^{3+} e Fe^{3+} , o α -terpinil metil éter se manteve como produto majoritário em relação aos demais éteres formados, similarmente ao observado para os catalisadores não tratados termicamente, demonstrando que o tratamento térmico não alterou a preferência na formação dos produtos de eterificação.

Tabela 2. Efeito da natureza dos heteropolissais termicamente tratados na conversão e seletividade da reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α -Terpinil metil éter	Otr. éteres	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.
1	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	94	54	15	69	27	0	4
2	$\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$	56	0	4	4	10	15	71
3	$\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$	86	54	15	69	27	0	4
4	$\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$	68	41	9	50	18	0	32
5	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	98	57	16	73	24	0	3
6	$\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$	64	0	5	5	12	13	70
7	$\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$	84	29	11	40	27	4	29
8	$\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	95	70	16	86	14	0	0
9	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	90	67	17	84	15	0	1
10	$\text{Cu}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$	65	0	0	0	1	2	97
11	$\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	72	52	11	63	14	0	23
12	$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	91	59	14	73	10	0	17

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol%) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres**: metil bornil éter e α -fenchil-metil éter; **Σ sel.**: Somatório da seletividade dos éteres; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG α terpinoleno e limoneno; **Otr.**: Outros; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG

Após o tratamento térmico, houve uma pequena diminuição na seletividade para formação dos éteres nas reações catalisadas pelos ácidos fosfomolibídico e fosfotúngstico tratados termicamente em relação aos não tratados, com valores de 74 % para 69 % ($H_3PMo_{12}O_4$) e 80 % para 73 % ($H_3PW_{12}O_{40}$); já para o $H_4SiW_{12}O_{40}$, a seletividade foi aumentada de 77 para 84 %. Por outro lado, observou-se um aumento na seletividade de formação de produtos de isomerização para os HPAs, exceto para $H_4SiW_{12}O_{40}$.

Dentre todos os catalisadores, o $FePW_{12}O_{40}$ atingiu a maior conversão (ca. 95 %) e seletividade para éteres (ca. 86 %); não houve formação de produtos minoritários e oligômeros. Vale ressaltar que o catalisador $FePW_{12}O_{40}$ após o tratamento térmico de 150 °C apresentou uma significativa melhora na atividade catalítica, sobretudo na relação conversão/seletividade, que foi determinante para sua escolha para os estudos de otimização que prosseguem no trabalho.

5.3. Efeito da natureza do precursor na reação de eterificação do β -pineno com metanol

Avaliou-se o efeito da natureza do catalisador nas reações de eterificação do β -pineno catalisadas pelos precursores do $FePW_{12}O_{40}$ ($H_3PW_{12}O_{40}$ e $FeNO_3$) nas mesmas condições e comparadas com as reações com o heteropolissal termicamente tratado. Na Figura 4, observa-se que para todos os catalisadores as velocidades iniciais das reações foram elevadas e revelam que grande parte do β -pineno é consumido nos primeiros 30 minutos de reação (conversão variando entre 70 a 85 %).

Após 3 horas de reação, as conversões atingiram valores de 80 a 98 %; entretanto, a seletividade para éteres não variou uniformemente (Tabela 3). O heteropolissal de ferro se mostrou mais seletivo para formação do α -terpinil metil éter, com 70 % de seletividade, e 86 % de seletividade total para eterificação, além de não formar oligômeros. A reação catalisada pelo heteropoliácido apesar da alta conversão (ca. 98%), resultou numa maior quantidade de produtos de isomerização (ca. 24%), se comparado aos outros catalisadores. Já quando catalisada pelo nitrato de ferro (III), as reações atingiram menores conversões (ca. 80%), e maior formação de oligômeros (ca. 24 %).

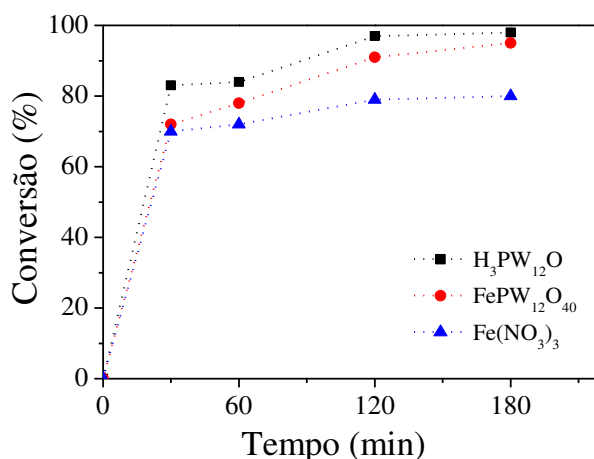


Figura 4. Efeito da natureza do precursor na reação de eterificação do β -pineno em CH_3OH ^a

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol %) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas.

Tabela 3. Conversão e seletividade dos produtos da eterificação do β -pineno catalisada por diferentes precursores termicamente tratados^a

Exp.	Catalisador	Conversão(%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α -Terpinil metil éter	Otr. éteres	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.
1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	98	57	16	73	24	0	3
2	FePW ₁₂ O ₄₀	95	70	16	86	14	0	0
3	Fe(NO ₃) ₃	80	49	16	65	11	0	24

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol%) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres:** metil bornil éter e α -fenchil-metil éter; **Σ sel.:** Somatório da seletividade de éteres; **PI:** Produtos de isomerização detectados pelo CG α terpinoleno e limoneno; **Otr.:** Outros; **Olig:** Produtos não detectáveis pelo CG.

Com base nos resultados obtidos, constatou-se que o catalisador com melhor desempenho na reação de eterificação do β -pineno foi o heteropolissal FePW₁₂O₄₀, sendo este escolhido para ser estudado ao longo do processo de otimização das demais variáveis da reação.

5.4. Efeito da natureza do substrato

Outros substratos terpênicos como o limoneno, canfeno e α -pineno (Figura 5) foram testados sob as mesmas condições, visando verificar sua reatividade na reação de eterificação catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ com CH_3OH .

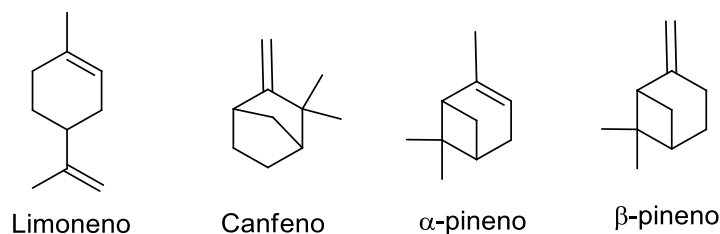


Figura 5. Estruturas dos monoterpênicos utilizados como substrato.

Verificou-se que apenas 24 % do canfeno foi convertido; éteres não foram formados, apenas oligômeros (ca. 80 %) e uma complexa mistura de produtos minoritários (ca. 20%) foram formados (Tabela 4).

Tabela 4. Eterificação dos monoterpênicos em metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ com metanol^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α -Terpinil metil éter	Otr. éteres	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.
1	Limoneno	13	0	0	0	0	0	100
2	Canfeno	24	0	0	0	0	20	80
3	α -pineno	27	55	28	83	12	28	5
4	β -pineno	95	70	16	86	14	0	0

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,50 mol%) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres:** metil bornil éter e α -fenchil-metil éter; **Σ sel.:** Somatório da seletividade p/ éteres; **PI:** Produtos de isomerização detectados pelo CG α terpinoleno e limoneno; **Otr.:** Outros; **Olig:** Produtos não detectáveis pelo CG.

De acordo com De Meireles *et. al.* (2014), a eficiência da reação de eterificação do canfeno é dependente da temperatura. Apesar do metanol ser

mais reativo que outros álcoois, ele tem baixo ponto de ebulição (64 °C), uma temperatura na qual a reação de alcoilação do canfeno não é favorecida.

Similarmente, o limoneno não foi eterificado na reação catalisada pelo $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente; somente 13 % do substrato foi convertido, mas em oligômeros. Embora seja descrito na literatura que a ligação dupla exocíclica do limoneno seja pouco reativa (OLIVEIRA *et al.*, 2005), esperava-se que ao menos 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.

De acordo com a literatura, HPAs podem catalisar reações de adição de água a olefinas como limoneno; porém, também a ocorrência de indesejáveis reações concorrentes como a oligomerização e isomerização (CATRINESCU *et al.*, 2015; CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; HENSEN; MAHAIM; HÖLDERICH, 1997; ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001).

O α -pineno, assim como o β -pineno, deu origem ao α -terpinil metil éter, porém, com seletividade significativamente inferior (55 %) se comparado à reação com o β -pineno (70 %). Além disso, o α -pineno apresentou uma conversão de apenas 27 %, valor muito inferior ao encontrado para o β -pineno que foi de 95 %. Nestas reações formaram-se também éteres minoritários, são eles o metil bornil éter e o α -fenchil metil éter, além dos produtos de isomerização α -terpinoleno e limoneno (Figura 6).

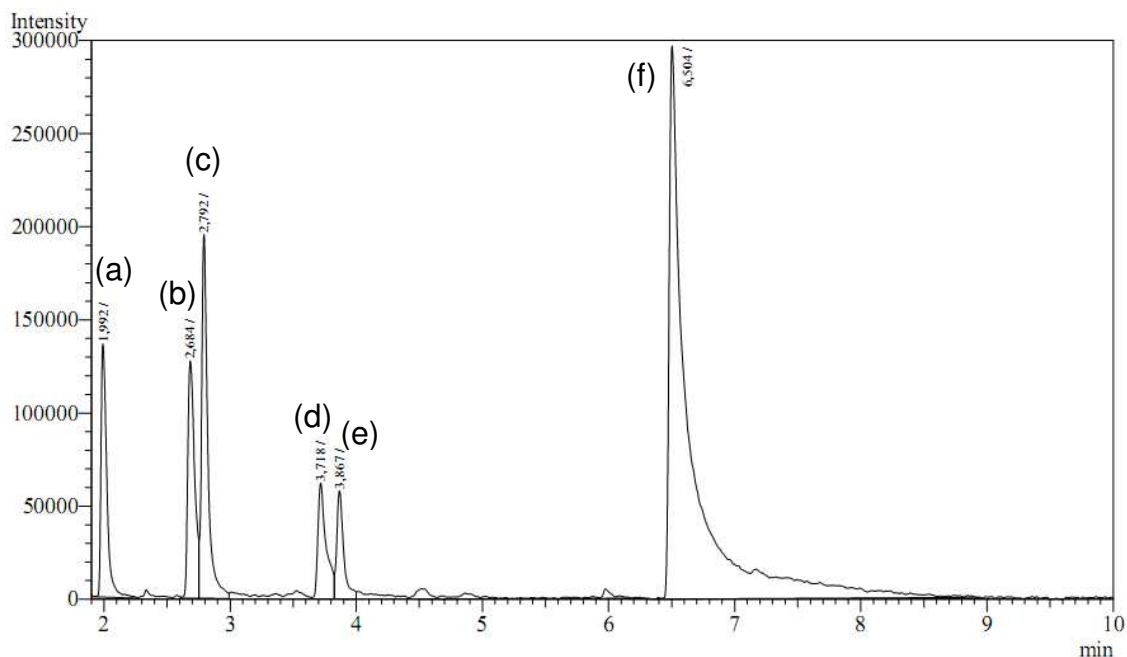


Figura 6. Cromatograma obtido para a reação de eterificação do β -pineno em metanol catalisado por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ após 3 horas de reação, onde: (a) β -pineno; (b):bornil metil éter (c) α -terpinoleno (d) α - fenchil éter (e)limoneno (f) α -terpinil-metil éter ^a

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,50 mol%) 50 °C; CH_3OH (15,00 mL); 3 horas

Produtos de metoxilação do β -pineno, assim como do α -pineno, podem ser formados por duas vias distintas, sendo que uma resulta em produtos bicíclicos e a outra em produtos monocíclicos (Figura 7). Para explicar a formação desses intermediários, é razoável supor que os prótons gerados pela polarização da água (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007) ou do metanol (PITO *et al.*, 2010) irão protonar a ligação dupla do β -pineno de maneira a formar o íon pinil (1). Outra possibilidade é a geração de íons metoxônio do metanol (CATRINESCU *et al.*, 2015) que atuará como agente protonante do α -pineno, levando ao mesmo íon pinil.

O processo prossegue por duas vias paralelas (Figura 7), a expansão do anel via íon bornil (2) ou pela via do íon terpinil (3). No primeiro caso, após adição de metanol, o íon bornil sofre um ataque nucleofílico e pode formar os éteres bornil-metil éter (4) e α -fenchil-metil éter (5). No segundo caso, o íon terpenil também pode sofrer um ataque nucleofílico formando o terpenil-metil

éter (6) (CATRINESCU *et al.*, 2015; HENSEN; MAHAIM; HÖLDERICH, 1997; PITO *et al.*, 2010). Por outro lado, o íon terpinil (3), também pode ser protonado, originando isômeros como o limoneno (7) e terpinoleno (8), o qual, por sua vez, pode ainda isomerizar-se em γ -terpineno (9) (ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001). Segundo a literatura, todos estes processos são reversíveis. Além disso, ambos os carbocátions pinil (1) e terpinil (3) podem reagir com outra molécula de olefina presente na solução de reação para dar início a um processo de oligomerização irreversível.

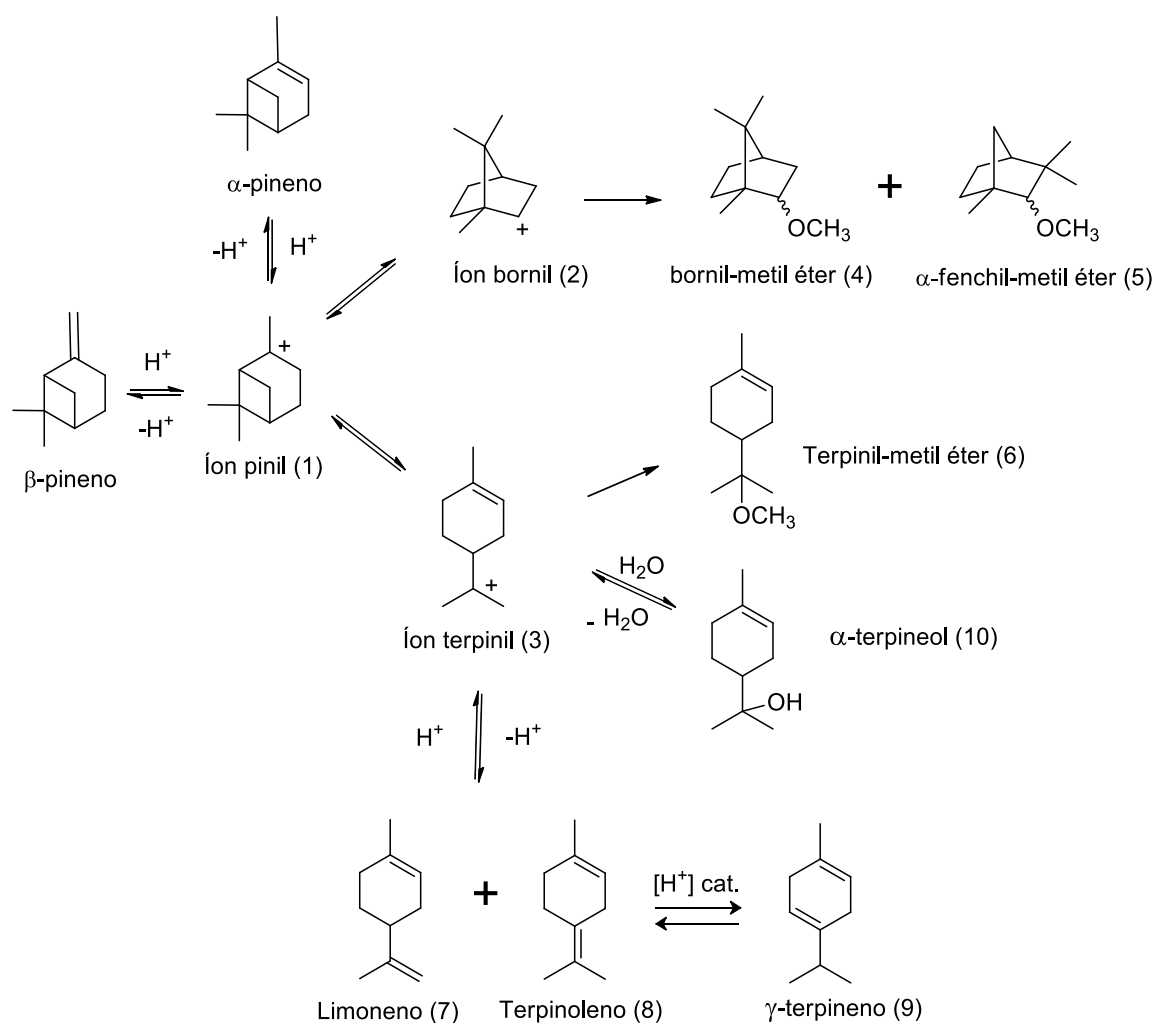


Figura 7. Esquema das possíveis vias para obtenção dos produtos de eterificação e isomerização do β -pineno (adaptado de HENSEN; MAHAIM; HÖLDERICH, 1997; CATRINESCU *et al.*, 2015)

De acordo com Robles *et al.* (2001), 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 terpinil (3) por moléculas de água (nucleófilos fortes), o que impediria a sua isomerização e oligomerização. Entretanto, isto levaria a formação de produtos de hidratação, como o α -terpineol (10), e não a formação de éteres.

As transformações do limoneno, do β -pineno e α -pineno catalisadas pelo $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ aparentemente envolvem carbocátions intermediários comuns. No entanto, as reações desses substratos diferem significativamente entre si. De acordo com a literatura as reatividades observadas estão diretamente relacionadas às entalpias padrão de formação dos substratos (ΔH_f (líq.)) = -7,7 16,4; e -54,5 K.J mol⁻¹ para β -pineno, α -pineno e limoneno, respectivamente (ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001). O limoneno é o substrato mais estável exibindo menor reatividade.

O β -pineno se mostrou muito mais reativo no sistema $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}/\text{CH}_3\text{OH}$, atingindo conversões elevadas e praticamente completas após 3 horas de reação. Assim foi o substrato selecionado para as reações posteriores, pois somado ao fato de ser reativo frente à reação de eterificação apresentou maior seletividade para a obtenção éteres, livre da formação de possíveis oligômeros.

5.5. Efeito da concentração do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente á 150 °C na reação de eterificação do β - pineno

As reações são afetadas de diferentes maneiras na presença de um catalisador, sendo que em alguns casos a variação da concentração do catalisador também pode afetar a seletividade de formação dos produtos.

Na ausência de catalisador não foi detectada formação de produtos após três horas de reação. Sendo assim, a formação de produtos pode ser atribuída somente à presença do catalisador (Figura 8). Todavia as conversões iniciais são altas e após a adição da menor quantidade de catalisador avaliada (0,10 mol %), uma conversão de 35 % nos 30 minutos iniciais já é alcançada. À medida que se aumenta a concentração do catalisador observa-se um aumento nos valores de conversão chegando há um máximo de 96% para 0,60 mol % de catalisador (Figura 8, Tabela 5).

Observa-se o aumento tanto nos valores das conversões bem como na seletividade para formação dos produtos de eterificação à medida que se aumenta a concentração do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, concomitante a uma diminuição de formação de produtos de oligomerização (Tabela 5). Dessa maneira, a adição de catalisador mostrou-se necessária, determinado a escolha do valor ótimo, pela boa conversão associada a uma boa seletividade, o que foi observado para a concentração de 0,50 mol% de catalisador.

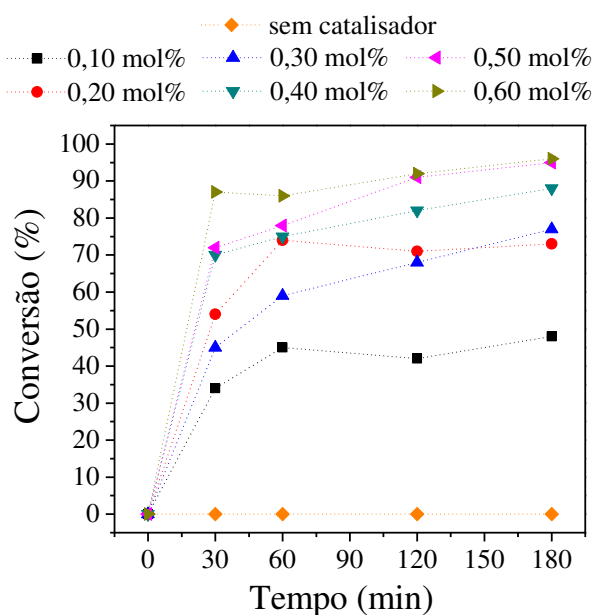


Figura 8. Curvas da reação de eterificação β -pineno, em diferentes quantidades de catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol), metanol (15,00 mL), 50 °C, 3 h.

Observou-se um aumento nas conversões e na seletividade de éteres à medida que se aumentou a concentração do $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, concomitantemente a uma diminuição na formação de oligômeros (Tabela 5). Vale ressaltar que a reação de eterificação não ocorre na ausência do catalisador, e o fator o que determinante, foi uma boa conversão associada á uma boa seletividade, o que foi observado para a concentração de 0,50 mol % de catalisador.

Apesar de 0,60 mol % de catalisador ter alcançado á maior conversão, (Exp. 7, Tabela 5) a diferença nos valores de conversão e seletividade não é significativo quando se compara os dois experimentos (6 e 7), e portanto 0,50

mol % foi definido como concentração do catalisador FePW₁₂O₄₀ para a reação de eterificação do β-pineno.

Tabela 5. Efeito da concentração do catalisador FePW₁₂O₄₀ na conversão e seletividade dos produtos da eterificação β-pineno em CH₃OH^a

Exp.	Catalisador (mol %)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α-Terpinil metil éter	Otr. éteres	Σsel.	PI	Otr.	Olig.
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,10	48	42	12	54	12	0	34
3	0,20	73	63	13	76	14	0	10
4	0,30	77	65	15	80	14	0	6
5	0,40	88	67	17	84	12	0	4
6	0,50	95	70	16	86	14	0	0
7	0,60	96	70	16	86	13	0	1

^aCondições de reação: β-pineno (3,75 mmol); catalisador: FePW₁₂O₄₀; 50 °C; CH₃OH (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres**: metil bornil éter e α-fenchil-metil éter; **Σsel.**: Somatório da seletividade de éteres; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG α terpinoleno e limoneno; **Otr.**: Outros; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

5.6. Efeito da temperatura na reação de eterificação do β-pineno em metanol catalisada por FePW₁₂O₄₀ tratado termicamente á 150 °C

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.

Na Figura 9, é possível observar como o efeito da temperatura influencia diretamente a eterificação do β-pineno. De maneira geral, um aumento na temperatura aumenta a conversão do substrato e melhora a seletividade para formação dos éteres (Tabela 6).

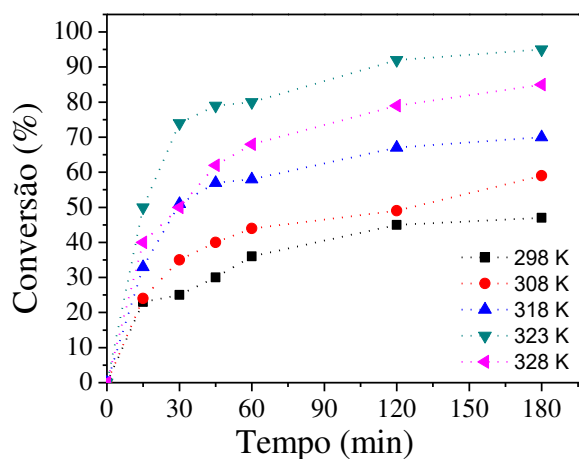


Figura 9. Curvas da reação de eterificação β -pineno, em diferentes temperatura^a

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol), catalisador: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,50 mol %) metanol (15,00 mL), 3 h.

Tabela 6. Efeito da temperatura na conversão e seletividade dos produtos da eterificação β -pineno em CH_3OH ^a

Exp.	Temperatura (°C)	Conversão(%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α -Terpinil metil éter	Otr. éteres	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.
1	25	45	43	22	65	12	0	23
2	35	59	57	20	77	15	0	8
3	45	70	68	17	85	15	0	0
4	50	95	70	16	86	14	0	0
5	55	85	71	16	87	13	0	0

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,50 mol%); CH_3OH (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres**: metil bornil éter e α -fenchil-metil éter; **Σ sel.**: Somatório da seletividade ; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG α terpinoleno e limoneno; **Otr.**: Outros; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

As reações realizadas nas temperaturas de 45 , 50 e 55 °C (Exp. 3, 4 e 5, Tabela 6) alcançaram os maiores valores de seletividade para formação do éter principal, porém a maior conversão é alcançada quando a temperatura atinge 50 °C (Experimento 4). Por outro lado, vale ressaltar que para

temperaturas superiores á 50 °C ocorre uma diminuição na conversão do β -pineno embora a seletividade se mantenha próxima de 87 %.

É relevante ressaltar que usar temperaturas elevadas acima do ponto de ebulição do metanol (55 °C) resulta em um aumento dos custos da reação, pois são necessários autoclaves para evitar a vaporização do solvente. Além disso, para atingir maiores temperaturas haverá um aumento no consumo energético, elevando os custos operacionais do processo. Dessa maneira, fixou-se como 50 °C a temperatura escolhida para conduzir as reações.

5.7. Efeito da natureza do álcool nas reações de eterificação do β -pineno catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$

Diferentes álcoois lineares e ramificados foram testados e comparados em relação á sua atividade quando utilizados na reação de eterificação do β -pineno. Figura 10 encontram-se as conversões obtidas ao longo de 3 horas de reação quando outros álcoois foram empregados como solventes. O metanol, dentre todos os álcoois, foi o mais reativo, sendo 95 % convertido. Para os demais álcoois lineares, um aumento da cadeia carbônica resultou numa diminuição na conversão. Por outro lado, menor conversão foi atingida na reação com o álcool ramificado (propan-2-ol, 61%, Fig. 10).

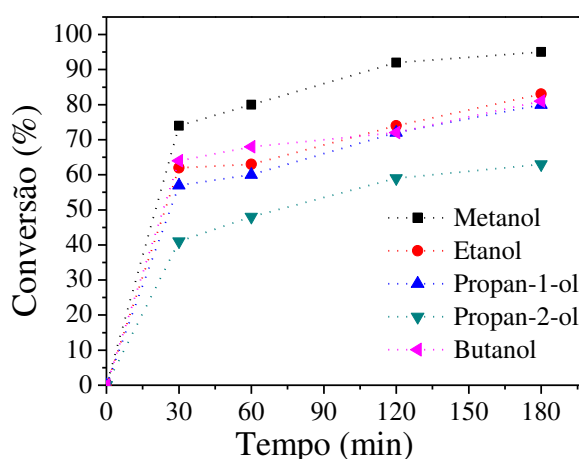


Figura 10. Curvas da reação de eterificação β -pineno, em diferentes temperatura^a

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol), catalisador: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,50 mol%); Álcool (15,00 mL), 3 h

Como no caso da metoxilação, a adição de álcoois de maior cadeia carbônica também fornece os correspondentes éteres alfa-terpinil alquílicos como principais produtos de cada reação. Na tabela 7, observa-se que o metanol além da maior conversão alcança também a maior seletividade para seu éter correspondente o α -terpinil-metil éter, em relação demais álcoois (Exp. 1, Tabela 7).

Houve uma diferença significativa na seletividade para a formação de seus éteres alquílicos do etanol e o propan-1-ol; elas foram 55 e 30 % para o α -terpinil-etil e o α -terpinil-propil-éteres, respectivamente. Por outro lado, devido ao impedimento estérico do carbocátion terciário formado no caso do propan-2-ol, uma baixa conversão e seletividade foram obtidas (CARARI, 2014). Além disso, os iso-álcoois têm a tendência de desidratar, formando alcenos e água. No caso do α -terpinil-isopropil-éter, uma reação lateral pode ser também a eliminação do propeno, resultando na formação de terpineol (HENSEN; MAHAIM; HÖLDERICH, 1997).

Tabela 7. Efeito da natureza do álcool na conversão e seletividade na reação de eterificação do β -pineno catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

Exp.	Álcool	Conversão(%)	Seletividade dos produtos (%)					
			α -Terpinil alquil éter	Otr. éteres	Σ sel.	PI	Otr.	Olig.
1	Metanol	95	70	16	86	14	0	0
2	Etanol	83	30	10	40	23	0	37
3	Propan-1-ol	80	55	22	77	21	0	2
4	Propan-2-ol	63	29	0	29	46	25	0
5	Butanol	81	42	12	54	12	20	14

^aCondições de reação: β -pineno (3,75 mmol); catalisador: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,50 mol%); 50 °C; álcool (15,00 mL); 3 horas; **Otr. éteres**: alquil-bornil éter e α -fenchil-alquil éter; **Σ sel.**: Somatório da seletividade; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG α terpinoleno e limoneno; **Otr.**: Outros; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG.

A diminuição da reatividade com o aumento da cadeia carbônica do álcool a ser adicionado também foi observada por Caiado *et. al.* (2013), na alcoxilação do canfeno catalisada por ácidos de Brønsted; além disso,

Castanheiro *et. al.* (2003) e HENSEN *et. al.* (1997), também observaram que na reação de alcoxilação do limoneno, as conversões usando etanol, propan-1-ol, butanol ou o pentanol foram muito inferiores aos do metanol.

5.8. Caracterização dos catalisadores

5.8.1. Medidas espectroscópicas na região do infravermelho

Os espectros de FT-IR de catalisadores permutados com metal se mostraram semelhantes aos apresentados pelos heteropoliácidos precursores (Figura 11). Todos os catalisadores heteropolissais sintetizados apresentaram as bandas correspondentes às vibrações características das principais ligações presentes na estrutura do ânion de Keggin. Para o $H_3PMo_{12}O_{40}$, as bandas características estão na região de número de onda igual a 1055 cm^{-1} (P-O), 955 cm^{-1} (Mo=O), 890 cm^{-1} (Mo-O-Mo) e 750 cm^{-1} (Mo-O-Mo). Os heteropoliácidos de tungstênio têm bandas características nos números de onda de 1075 cm^{-1} (P-O), 980 cm^{-1} (W=O), 894 cm^{-1} (W-O-W) e 745 cm^{-1} (W-O-W). Finalmente, os heteropoliácidos de silício têm bandas características nos números de onda de 1015 e 977 cm^{-1} (W-O), 900 e 746 cm^{-1} (W-O-W) e 920 e 510 cm^{-1} (Si-O).

Nos espectros dos heteropolissais observam-se as mesmas bandas apresentadas pelo heteropoliácido puro, confirmando que a estrutura Keggin foi preservada após a troca dos prótons pelos cátions metálicos. Estes resultados estão em concordância com aqueles descritos na literatura (OKAMOTO *et al.*, 2007). Os espectros de IV dos heteropoliácidos precursores $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ (Figura 11) mostraram uma forte e evidente banda em torno de $1610\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ devido a presença de $H_5O_2^+$ ($2H_2O / H^+$). Todavia nessa região para os sais tratados termicamente a intensidade das bandas foi menor, sobretudo para os precursores.

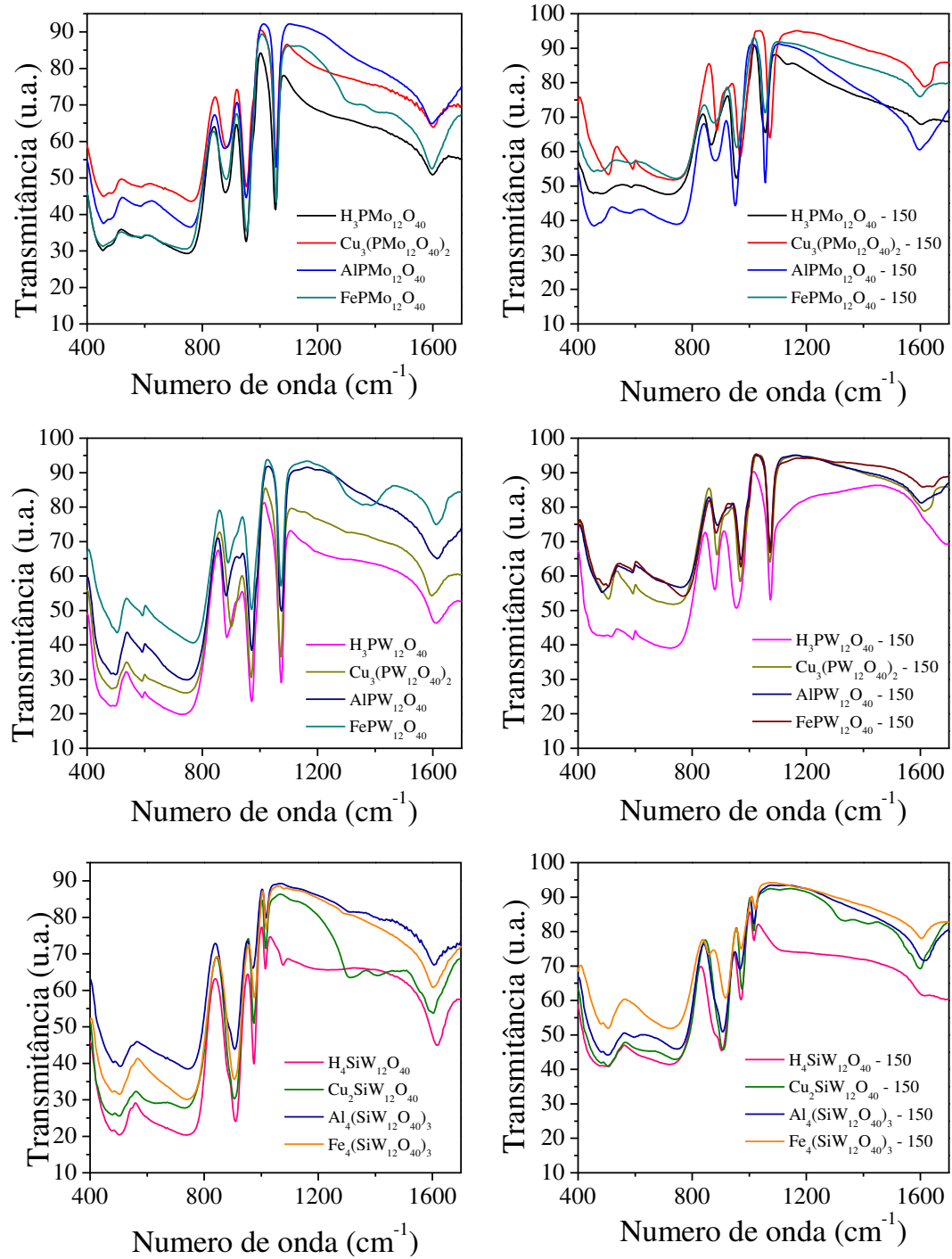


Figura 11. Espectros de infravermelho obtidos para H₃PMo₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀ e seus respectivos sais metálicos, quando não tratados termicamente e termicamente tratados a 150 °C

5.8.2. Difrações de Raios X

Na Figura 12 encontram-se os padrões de XRD dos heteropoliácidos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ e os seus respectivos sais metálicos calcinados a 150 °C.

Os heteropoliácidos de $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) e $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) apresentam picos de difração característicos que conferem uma estrutura ortorrômbica ao HPW e triclínica ao HPMo, podendo-se destacar os picos em $2\theta = 8,0^\circ$ ($d=11,1 \text{ \AA}$), $2\theta = 8,8^\circ$ ($d=10,0 \text{ \AA}$), $2\theta = 25,4^\circ$ ($d=3,5 \text{ \AA}$) e $2\theta = 34,6^\circ$ ($d=2,6 \text{ \AA}$), para o HPW e $2\theta = 7,9^\circ$ ($d=11,2 \text{ \AA}$), $2\theta = 8,8^\circ$ ($d=10,0 \text{ \AA}$), $2\theta = 26,1^\circ$ ($d=3,4 \text{ \AA}$) e $2\theta = 27,7^\circ$ ($d=3,2 \text{ \AA}$) para o HPMo (MADHUSUDHAN RAO *et al.*, 2005; MANSILLA *et al.*, 2010).

Sua estrutura de cristal é construída a partir de unidades de Keggin distorcidas ($PMo_{12}O_{40}$). Os centros moleculares das unidades de Keggin formam uma estrutura centrada central cúbica romboédrica distorcida ou também chamada de ortorrômbica. A estrutura se assimila a estrutura dos sais de amônio ou de potássio que são cúbicos. No entanto, devido à formação de pontes de hidrogênio entre os poliânions, a orientação das unidades Keggin é diferente do que observado nos sais derivados. (MAROSI *et al.*, 2000). Na Figura 13, se encontra uma proposta de via de evolução térmica para heteropoliácidos hidratados.

Para os catalisadores derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$, o tratamento térmico ocasiona a perda de moléculas de água da estrutura cristalina permanecendo de 0 a 6 moléculas de água por molécula de heteropoliácido ordenando o empacotamento dos cristais para uma simetria cúbica (MIZUNO; MISONO, 1998). Destacam-se os picos em $2\theta= 8,9^\circ$ ($d= 9,9 \text{ \AA}$), $2\theta= 17,8^\circ$ ($d=5,0 \text{ \AA}$), $2\theta= 18,5^\circ$ ($d=4,8 \text{ \AA}$), $2\theta= 26,7^\circ$ ($d=3,3 \text{ \AA}$) e $2\theta= 36,0^\circ$ ($d=2,5 \text{ \AA}$).

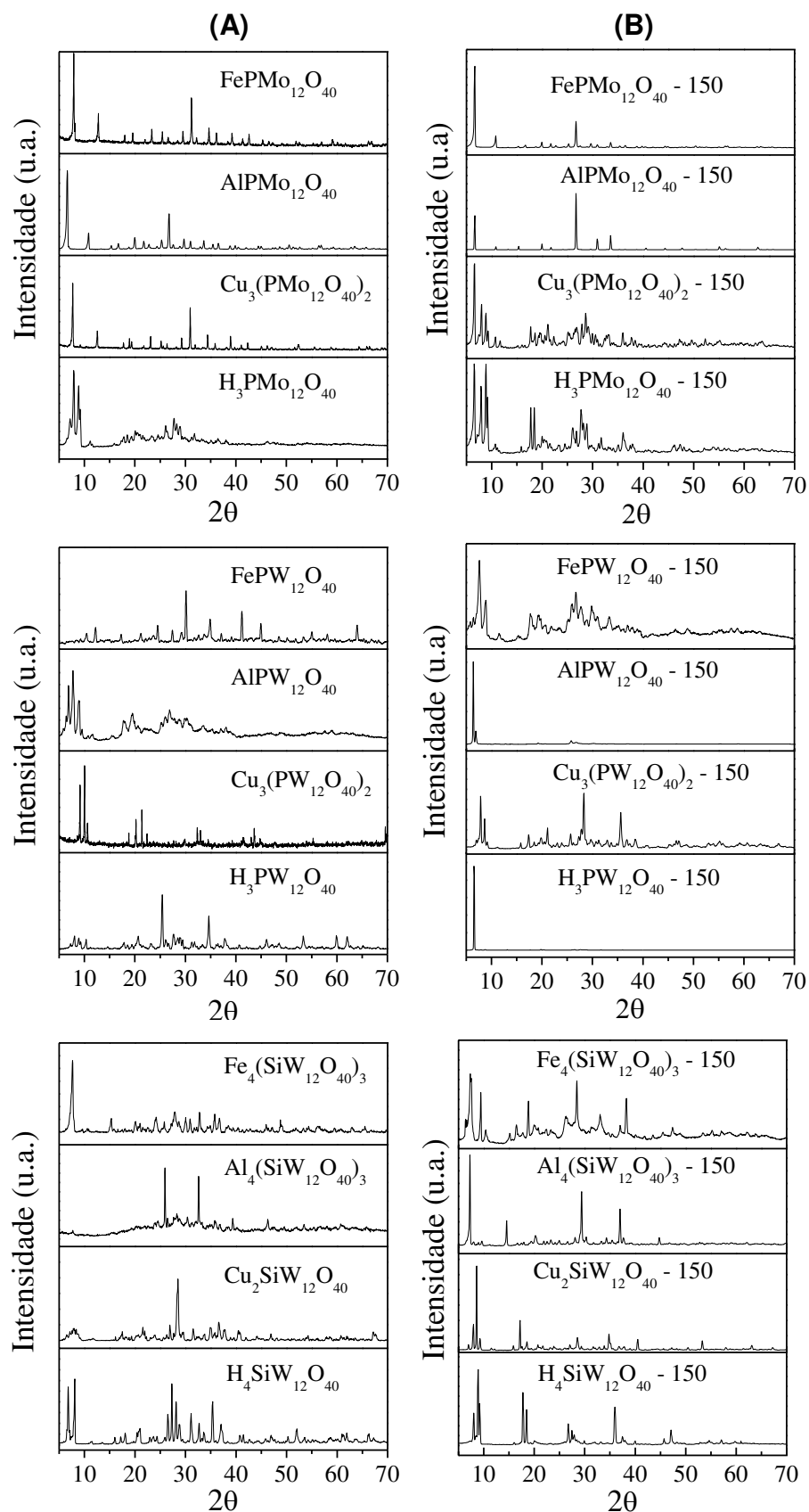


Figura 12. Difratogramas de raios-X obtidos para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais metálicos (A) não tratados e (B) termicamente tratados a 150 °C

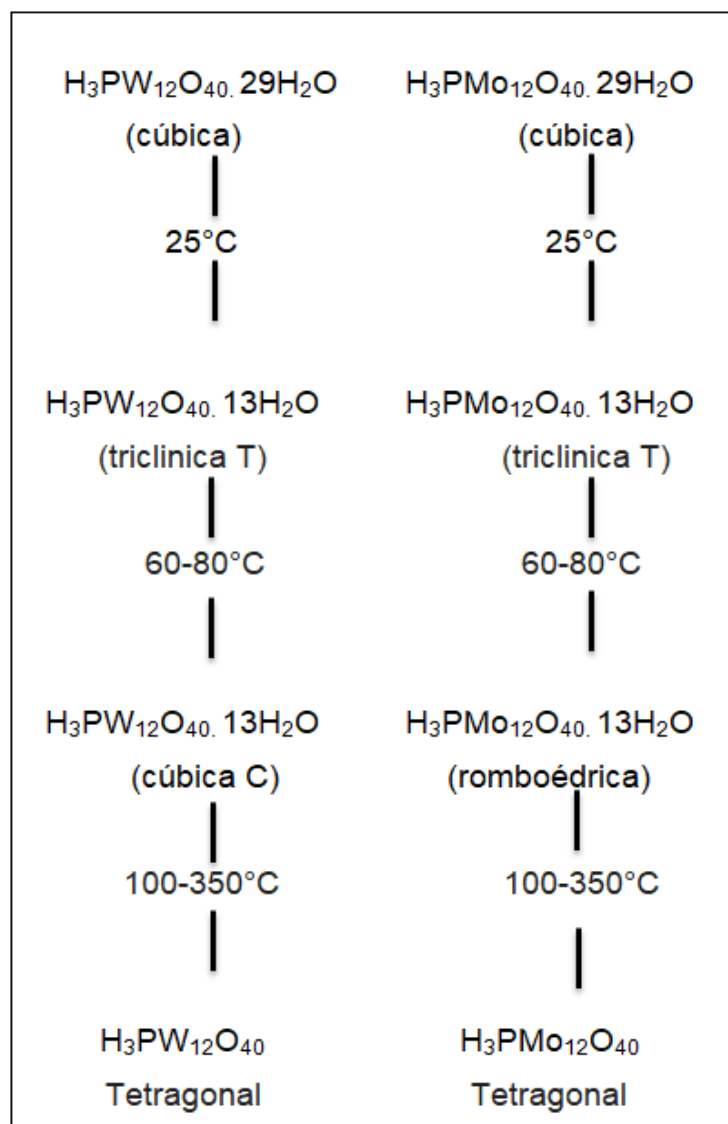


Figura 13. Figura adaptada de uma proposta de via de evolução térmica para heteropoliácidos hidratados (MAROSI *et al.*, 2000)

5.8.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 14), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 15) e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 16), apresentam três regiões de perda de massa; a faixa de 30 °C a 200 °C característica da perda das moléculas de água inicialmente adsorvidas na estrutura do ânion de Keggin, resultando em um decaimento da massa de 6,3, 4,2 e 3,4 % referente aos diferentes graus de hidratação dos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, respectivamente. Entre 200 °C e 400 °C se observa um leve decaimento de 1,6, 0,2 e 0,5 % da massa, atribuída à remoção de moléculas de água

originadas pelos prótons da estrutura cristalina com os oxigênios da rede do ânion de Keggin. (MAROSI *et al.*, 2000)

A região que apresenta as temperaturas superiores à 400 °C é caracterizada pela decomposição da estrutura do ânion de Keggin com completa mudança para óxidos metálicos. Na temperatura próxima a 400 °C o decaimento da porcentagem de massa e consequente aumento no valor da entalpia (H), representado por uma inversão nas curvas de DSC, indicam a liberação de O₂ ocasionado pela decomposição da estrutura do heteropoliácido (BRITAIN; BRUCE, 2006).

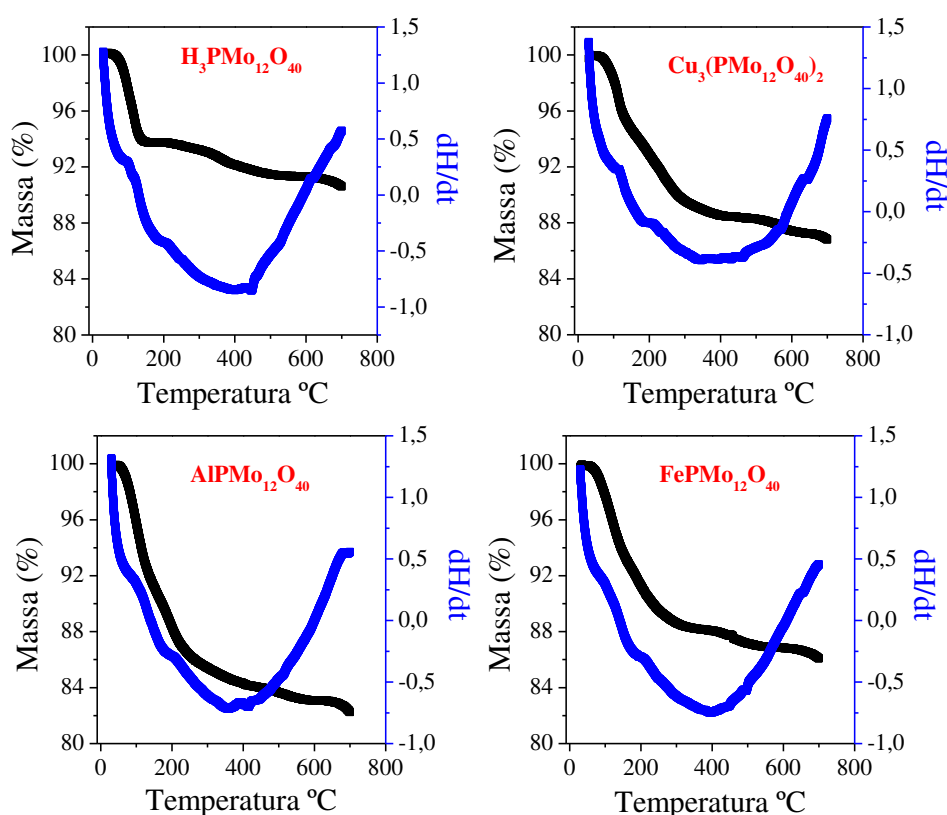


Figura 14. Curvas de TG-DSC do heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ e seus respectivos sais

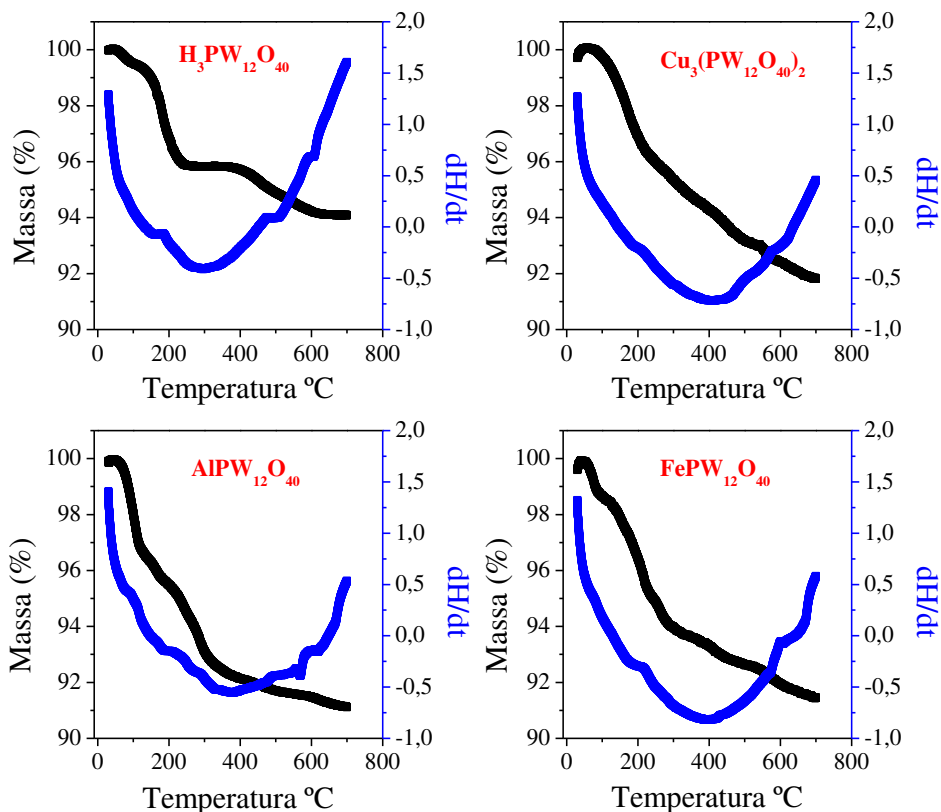


Figura 15. Curvas de TG-DSC do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais

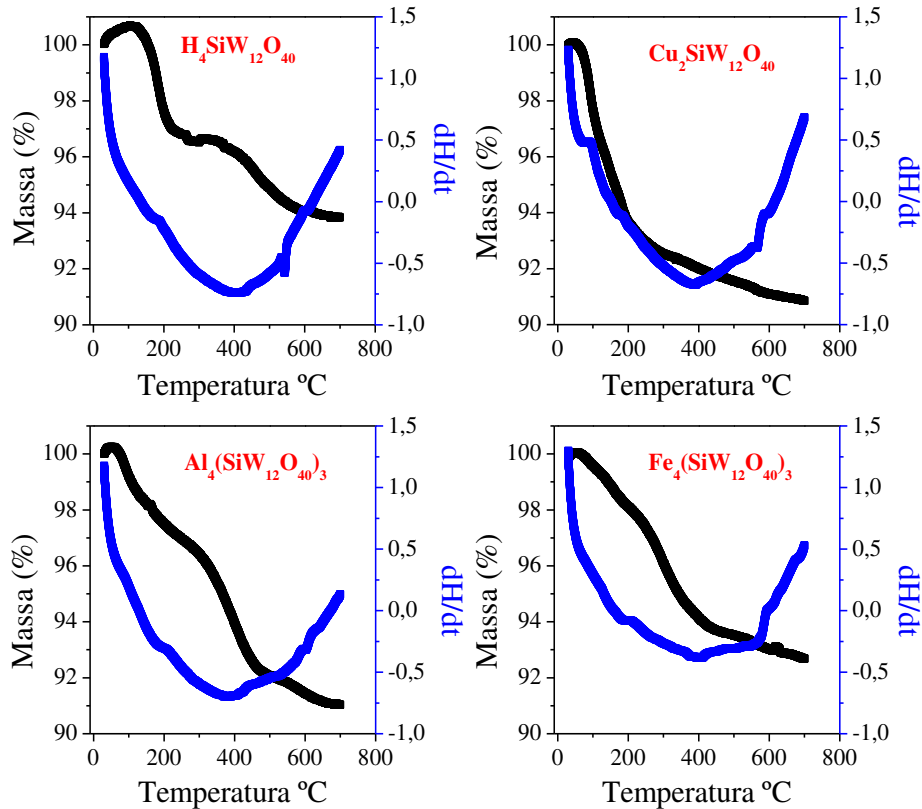


Figura 16. Curvas de TG-DSC do heteropoliácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus respectivos sais

A coordenação dos cátions metálicos com o ânion Keggin resultou em quedas mais acentuadas de massa para todos os heteropolissais quando na faixa de 100 °C a 400 °C com a perda de moléculas de água adsorvidas e de nitrato residual proveniente dos precursores da síntese. Para valores acima de 400 °C os heteropolissais também se decompõe liberando O₂ com consequente formação do óxido metálico. A perda de massa observada para os sais segue a mesma tendência do que foi observado para os heteropoliácidos precursores. Todavia, essa perda é mais acentuada para os sais, visto que além do maior grau de hidratação em relação aos heteropoliácidos (HPAs) existe também a presença do nitrato residual ausente nos HPAs.

5.8.4. Titulações Potenciométricas com n-butilamina

Similarmente aos eventos observados para os sais derivados de H₄SiW₁₂O₄₀ tratados termicamente a 150 °C discutidos no item 8.4 (Capítulo I) são evidentes nas curvas potenciométricas apresentadas na Figura 17, quedas significativas nos valores dos potenciais iniciais. Como já discutido, essa mudança brusca no potencial inicial esta intimamente relacionada á ausência de prótons na estrutura dos heteropolissais sintetizados.

Os valores de potencial inicial (E_i) para H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo); H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) e H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW) e seus sais derivados se encontram na Tabela 8 e seus potenciais são comparados aos valores de conversão e seletividade na reação de eterificação do β-pineno.

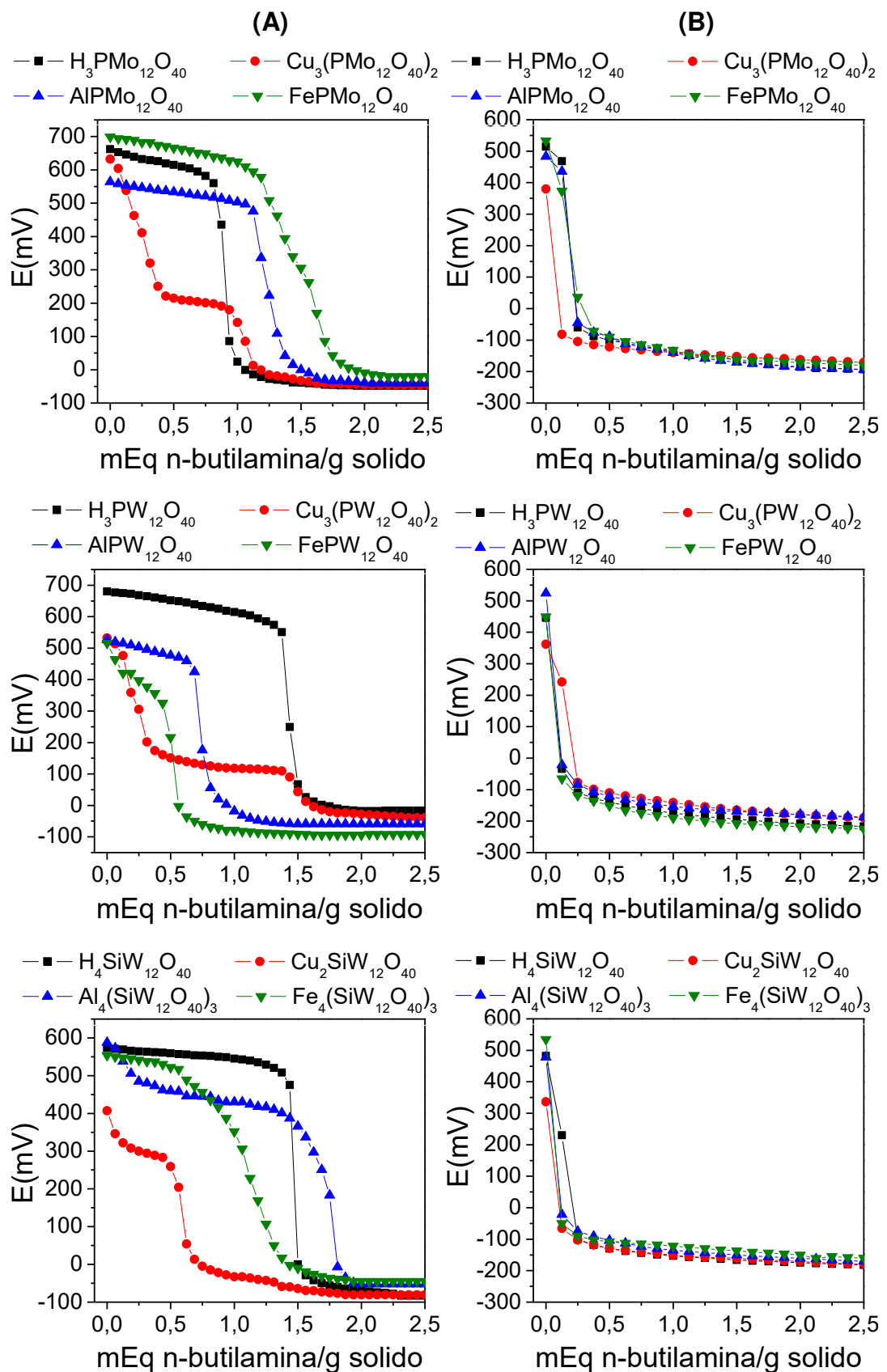


Figura 17. Curvas potenciometricas obtidas para o HPMo, HPW e HSiW e seus respectivos sais metálicos (A) não tratados e (B) termicamente tratados a 150 °C

Na tabela 8, verifica-se que para os HPAs tratados termicamente foi possível estabelecer uma relação entre o valor do potencial de eletrodo inicial (maior acidez total) e a conversão do β -pineno. Observa-se que quanto maior o potencial inicial maior o valor de conversão. Após o tratamento térmico temos $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40}$ com conversões de 98, 94 e 90 % respectivamente e potenciais de 533, 524, e 480 mV respectivamente. Para os catalisadores sem tratamento térmico essa tendência não foi observada, no entanto, o $H_3PW_{12}O_{40}$ apresentou o maior valor de potencial inicial (680 mV) e a maior conversão entre os HPAs.

Para $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$ é possível estabelecer uma relação entre o grau de hidratação e a seletividade para produtos de eterificação. A seletividade para a formação de éteres nas reações catalisadas por estes ácidos foi prejudicada pela diminuição das moléculas de água após o tratamento térmico dos HPAs, o que revela que um maior grau de hidratação dos ácidos favorece a eterificação do β -pineno. Não obstante, isto não aconteceu na reação catalisada pelo $H_4SiW_{12}O_{40}$, uma vez que a seletividade para formação de éteres aumentou levemente após tratamento térmico.

Para os heteropolissais de Al^{3+} sem o tratamento térmico, as maiores conversões foram observadas nas reações onde os catalisadores apresentaram os menores potenciais de eletrodo iniciais (menor acidez total). Para os sais de Fe^{3+} sem tratamento térmico não se observou uma relação entre o potencial inicial e as conversões.

Tabela 8. Relação entre conversão, seletividade, mols de água e potencial inicial de eletrodo (Ei) medido para $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus respectivos sais metálicos ^a

Sem tratamento							
Catalisador	Conv %.	Σsel %	PI	Otr.	Olig.	Potencial (mV)	Mols de H ₂ O
$H_3PMo_{12}O_{40}$	85	74	15	0	11	662	9
$H_3PW_{12}O_{40}$	98	80	18	0	2	680	7
$H_4SiW_{12}O_{40}$	89	77	15	0	8	573	6
$AlPMo_{12}O_{40}$	88	71	17	0	12	564	19
$AlPW_{12}O_{40}$	93	78	17	0	5	526	14
$Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$	80	45	18	0	37	588	32
$FePMo_{12}O_{40}$	82	69	16	0	15	699	14
$FePW_{12}O_{40}$	90	75	10	1	14	516	12
$Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$	92	73	16	0	11	554	31
$Cu_3(PMo_{12}O_{40})_2$	47	3	0	24	73	632	28
$Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$	64	3	5	11	81	542	20
$Cu_2SiW_{12}O_{40}$	56	1	6	4	89	407	15
Tratados termicamente a 150 °C							
Catalisador	Conv %.	Σsel %	PI	Otr.	Olig.	Potencial (mV)	Mols de H ₂ O
$H_3PMo_{12}O_{40}$	94	69	27	0	4	524	2
$H_3PW_{12}O_{40}$	98	73	24	0	3	533	5
$H_4SiW_{12}O_{40}$	90	84	15	0	1	482	6
$AlPMo_{12}O_{40}$	86	69	27	0	4	478	9
$AlPW_{12}O_{40}$	84	40	27	4	29	380	4
$Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$	72	63	14	0	23	483	23
$FePMo_{12}O_{40}$	68	50	18	0	32	535	7
$FePW_{12}O_{40}$	95	86	14	0	0	362	8
$Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$	91	73	10	0	17	449	25
$Cu_3(PMo_{12}O_{40})_2$	56	4	10	15	71	514	15
$Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$	64	5	12	13	70	446	15
$Cu_2SiW_{12}O_{40}$	65	0	1	2	97	336	6

^aCondições de reação: β-pineno (3,75 mmol); catalisador (0,50 mol%) 50 °C; CH₃OH (15,00 mL); 3 horas; **Conv.**: Conversão do β-pineno; **Σsel.**: Somatório da seletividade; **PI**: Produtos de isomerização detectados pelo CG α-terpinoleno e limoneno; **Olig**: Produtos não detectáveis pelo CG; **Potencial**: Potencial inicial do catalisador medido em CH₃CN; **Mols de H₂O**: Mol de água por mol de catalisador.

Entretanto, após o tratamento térmico, a diminuição do potencial inicial de eletrodo e do grau de hidratação dos sais de Al^{3+} e Fe^{3+} , ocasionou uma redução nos valores de conversão independente do ânion de Keggin de todos os sais exceto para $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ com conversão de 90 para 95%. Porém, foi possível observar que o tipo de cátion afetou a conversão e a seletividade das reações catalisadas pelos heteropolissais de Al^{3+} e Fe^{3+} com um mesmo ânion de Keggin. Quando se compara sais derivados de um mesmo ânion, observa-se que as reações catalisadas pelos heteropolissais que apresentaram o menor potencial inicial de eletrodo e maior grau de hidratação atingiram os maiores valores de conversão e seletividade para formação de éteres. No caso dos sais derivados do ácido fosfomolibdico, o $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresenta maior conversão que $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ (86 e 68 % respectivamente), maior seletividade para formação de éteres (69 e 50%) maior grau de hidratação (9 e 7 moléculas de água) além de menor potencial (478 e 535 mV). Já para os sais derivados do ácido fosfotúngstico e silicotúngstico, os sais de Fe^{3+} apresentaram menor potencial de eletrodo inicial e maior grau de hidratação que o sais de Al^{3+} , conseqüentemente atingiu-se uma maior conversão e seletividade para formação dos éteres.

Os heteropolissais de Cu^{2+} antes e após o tratamento térmico mantiveram-se inativos para a eterificação do β -pineno independente do potencial de eletrodo inicial medido, porém, uma diminuição no número de moléculas de água e do potencial, obtidos após o tratamento térmico, levou a um aumento discreto das conversões de $\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ e $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (de 47 para 56% e 56 para 65% respectivamente). Ainda assim, nas reações catalisadas pelos heteropolissais de Cu^{2+} , os oligômeros continuaram a ser os produtos majoritários. Segundo a literatura, tanto ácidos de Lewis quanto de Brønsted podem promover a oligomerização dos monoterpenos, a qual foi a principal reação paralela para os sais de Cu^{2+} .

De maneira geral, observou-se que os HPAs com maiores valores de potencial inicial de eletrodo, ou seja, maior acidez total, foram os mais ativos nas reações de eterificação. Similarmente, o maior grau de hidratação dos HPAs parece tê-los tornado mais seletivos para formação dos éteres. De acordo com a literatura, a adição de água ao sistema reacional, pode levar a um aumento significativo na seletividade, o que pode ser explicado como um

resultado de um aprisionamento eficaz do carbocátion terpenil por moléculas de água (nucleófilos fortes), o que impediria a sua isomerização (ROBLES *et al.* 2001). Isto pode explicar o fato de a seletividade para formação de produtos de isomerização ter aumentado após o tratamento térmico e consequente diminuição do número de moléculas de água, como no caso dos $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ e seus respectivos sais de Al^{3+} e Fe^{3+} .

6. CONCLUSÕES

A atividade catalítica dos sais derivados dos ácidos fosfomolibídico, fosfotúngstico e silicotúngstico contendo Fe^{3+} , Al^{3+} e Cu^{2+} tratados e não tratados termicamente á 150 °C foi avaliada nas reações de eterificação de diferentes monoterpenos em variados álcoois. Os testes catalíticos mostraram que dentre os sais derivados dos heteropoliácidos os substituídos com Fe^{3+} e Al^{3+} de modo geral foram mais ativos para formação de éteres. O destaque foi para o sal $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado á 150 °C que mostrou o melhor desempenho para reação de eterificação, além de não indicar tendência á ocorrência de reações concorrentes e foi escolhido para os estudos da otimização dos parâmetros reacionais . Por outro lado os heteropolissais de Cu^{2+} independente do ânion de Keggin e do tratamento térmico se mostraram inativos para formação de produtos de eterificação tendo a seletividade governada por reações de oligomerização.

A eficiência do processo foi também investigada empregando outros monoterpenos. Ao se avaliar a natureza do substrato o β -pineno se mostrou mais reativo frente à reação de eterificação do limoneno e canfeno, que se mostram inativos. O α -pineno embora tenha mostrado tendência à formação de éteres, apresentou conversão significativamente inferior á reação com o β -pineno. A presença do catalisador se mostrou necessária, uma vez que a reação não ocorre na sua ausência. O solvente foi de extrema importância para os produtos de eterificação, o estudo da variação dos álcoois, permitiu observar que os éteres alquílicos correspondentes foram obtidos e as conversões e seletividades foram influenciadas tanto pelo tamanho das cadeias carbônicas quanto pelas ramificações.

A caracterização por difração de raios-X permitiu a obtenção de informações acerca da estrutura secundária dos catalisadores de Keggin, sendo observada uma relação entre o grau de hidratação e a natureza do cátion permutado no ânion de Keggin. As titulações potenciométricas forneceram informações importantes acerca da força ácida dos catalisadores e sobre o fato dos prótons terem sido ou não completamente substituídos pelos cátions quando realizada a síntese dos heteropolissais. A análise termogravimétrica permitiu informações acerca das perdas de massa e grau de

hidratação dos catalisadores além da relação da temperatura e a decomposição da estrutura.

Assim, neste processo, pode-se obter seletivamente diferentes éteres do β -pineno, evitando o uso de catalisadores ácidos corrosivos e ambientalmente prejudiciais, utilizando catalisadores eficientes de fácil manuseio e síntese relativamente simples. Em geral os sais de heteropoliácidos foram sintetizados, caracterizados e pela primeira vez tiveram sua atividade catalítica avaliada em reações de eterificação de olefinas em fase homogênea. Estudos posteriores serão conduzidos no Laboratório de Catálise da UFV visando avaliar sua atividade em outras reações de funcionalização.

7. CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foi avaliada a atividade catalítica de sais metálicos derivados de heteropoliácidos (HPAs) de Keggin em reações de oxifuncionalização do canfeno com peróxido de hidrogênio (Capítulo 1) e eterificação de monoterpenos com álcoois alifáticos de cadeia curta (Capítulo 2). Estes catalisadores são de fácil manuseio e baixa toxicidade e foram facilmente sintetizados através de reação estequiométrica entre o HPA precursor e o nitrato do cation adequado.

No capítulo 1, o peróxido de hidrogênio, um oxidante líquido barato e não inflamável, foi utilizado para oxifuncionalização do canfeno. A combinação do oxidante H_2O_2 com os catalisadores sais metálicos de heteropoliácidos mostrou-se eficiente na conversão do canfeno. Foram avaliados os sais dos cátions Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} na forma de sais dos heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$. Todos os catalisadores e seus precursores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de Raios-x, titulação potenciométrica, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (IV) e análises termogravimétricas.

As análises no IV mostraram que os ânions de Keggin permaneceram intactos após a troca dos prótons por cátions metálicos. Foi possível estabelecer relações entre o grau de hidratação e a estrutura cristalográfica dos materiais, assim como a influência dos tratamentos térmicos na atividade catalítica e na estrutura do ânion de Keggin. A espectroscopia de espalhamento Raman mostrou que as bandas de estiramento relativas às ligações que envolvem os oxigênios presentes no ânion de Keggin são bem ativas e bem resolvidas, foi possível observar deslocamentos e estiramentos bem resolvidos sugerindo interações dos cátions metálicos com os átomos de oxigênio da estrutura do ânion de Keggin. Resultados obtidos nas titulações potenciométricas apontaram para o fato dos prótons terem sido ou não completamente substituídos pelos cátions quando realizada a síntese dos heteropolissais e demonstraram a força ácida dos catalisadores através de medidas do potencial inicial. Além disso, dados das análises termogravimétricas se encontram em concordância com o apresentado na literatura, com perda de água na faixa de 30 a 400 °C, seguido de uma

inversão na curva de DSC próxima a 400 °C referente á decomposição dos ânions e formação dos respectivos óxidos.

Dentre os sais avaliados, o destaque foi para o heteropolissal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ que atingiu uma conversão de 81 % e seletividade de 77 % para os produtos oxifuncionalizados isborneol e uma mistura dos isômeros 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol e 3-(3-hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona, além de uma baixa porcentagem de produtos de oligomerização. Embora ativo e seletivo, os sais de Al^{3+} eram solúveis, o que nos motivou a realizarmos um tratamento térmico na faixa de temperaturas 100-700°C visando torná-los heterogêneos. Foi verificado que em geral, a calcinação do sal $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ levou á uma diminuição nos valores de conversão (44%) e seletividade (15 %) dos produtos obtidos na reação de oxifuncionalização do canfeno, e um aumento significativo na formação de produtos de oligomerização (40%). Por outro lado o sal calcinado a 500°C atingiu máxima seletividade entre os catalisadores calcinados com conversão de 66 % sendo que a seletividade para o produtos 2-(3-acetilciclopentil)-2-propanol e 3-(3-hidroxiciclopentil)-3-metilbutan-2-ona foi a mais alta alcançada entre todos os sais de $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ testados o que despertou a necessidade se investir mais detalhadamente a atividade catalítica desse sal.

Na segunda parte do trabalho os sais de Fe^{3+} , Al^{3+} e Cu^{2+} que também foram sintetizados no Capítulo I e que se mostraram pouco ativos na reação de oxidação do canfeno, foram testados em reações de eterificação de outros monoterpenos como β -pineno, limoneno, α -pineno, além do canfeno. O β -pineno foi o substrato alvo mais reativo na reação de eterificação e o catalisador que mostrou melhor desempenho foi o $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado termicamente a 150 °C, alcançando uma conversão de 95% para produtos de eterificação com seletividade combinada de 86 % para α -terpinil, bornil e α -fenchil metil éteres. Neste processo, foram obtidos seletivamente diferentes éteres do β -pineno, evitando o uso de catalisadores ácidos corrosivos, os quais são ambientalmente desfavoráveis.

O objetivo central deste trabalho de avaliar a atividade de catalisadores avançados tecnologicamente nas reações de oxifuncionalização de monoterpenos foi alcançado com sucesso, tendo em vista que os catalisadores que foram sintetizados tornaram os processos de oxifuncionalização destas

matérias primas mais eficientes e seletivas. Além disso, o uso de compostos HPAs em reações de oxidação de monoterpenos em fase homogênea permanece ainda raro na literatura e pôde fornecer importantes vantagens de como operar em condições mais brandas.

A realização deste trabalho contribuiu significativamente para um campo importante da Indústria Química referente à produção de compostos de química fina. Os processos desenvolvidos contribuíram para o desenvolvimento de novas metodologias para agregar valor aos resíduos gerados durante o processo de polpação da celulose (monoterpenos) e também existentes em óleos essenciais.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Avaliar os catalisadores sais de heteropoliácidos (HPAs) sintetizados em reações de oxidação de aldeídos, álcoois terpênicos e glicerol e estabelecer os melhores parâmetros de reação para obter melhores resultados de conversão e seletividade para produtos de oxidação;
- Avaliar os catalisadores sais de HPAs sintetizados em reações de esterificação de álcoois terpênicos e citronelol e estabelecer parâmetros de reação para obter melhores resultados de conversão e seletividade para produtos de esterificação;
- Avaliar os catalisadores sais de HPAs sintetizados em reações de esterificação oxidativa de aldeídos e estabelecer parâmetros de reação para obter melhores resultados de conversão e seletividade para produtos de esterificação oxidativa do furfural;
- Realizar a caracterização dos sais de HPAs por análises de espectroscopia dispersiva de Raios-X;
- Sintetizar os sais de HPAs pela rota de neutralização dos HPAs com Ba(OH)_2 e precipitação com $\text{M}_2(\text{SO}_4)_x$;
- Realizar a caracterização dos parâmetros de rede via refinamento de Ritveld (trabalho em andamento com Prof. Alexandre Cuin, UFJF).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVILA, M. C. *et al.* Hydration and acetylation of limonene. Supported heteropolyacids. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 53, n. 1, p. 1460–1462, 2008.

AYALA, D. A. M. **Esterificação de compostos terpênicos catalisada por sais de metais de transição**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2016.

BALULA, S. S. *et al.* Phosphotungstates as catalysts for monoterpenes oxidation: Homo- and heterogeneous performance. **Catalysis Today**, v. 203, p. 95–102, 2013.

BEHR, A.; JOHNNEN, L.; NEUBERT, P. A sustainable route from the renewable myrcene to methyl ethers via direct hydroalkoxylation. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 88–92, 2012.

BESÜN, N.; ÖZKAN, F.; GÜNDÜZ, G. Alpha-pinene isomerization on acid-treated clays. **Applied Catalysis A: General**, v. 224, n. 1–2, p. 285–297, 2002.

BRITAIN, H. G.; BRUCE, R. D. Chapter 4 Thermal analysis. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 47, n. 06, p. 63–109, 2006.

CAIADO, M. *et al.* Alkoxylation of camphene over silica-occluded tungstophosphoric acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, p. 36–42, 2013.

CARARI, D. M. **OXIFUNCIONALIZAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR NITRATO DE FERRO(III)**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2014.

CASTANHEIRO, J. E. *et al.* The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes. **Catalysis Today**, v. 82, n. 1–4, p. 187–193, 2003.

CASTANHEIRO, J. E. *et al.* Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes. **Catalysis Today**, v. 104, n. 2–4, p. 296–304, 2005.

CATRINESCU, C. *et al.* Selective methoxylation of α -pinene to α -terpinyl methyl ether over Al^{3+} ion-exchanged clays. **Applied Catalysis A, General**, v. 489, n. 1, p. 171–179, 2015.

CHOI, J. H. *et al.* Redox behavior and oxidation catalysis of HnXW12O40 (X=Co²⁺, B³⁺, Si⁴⁺, and P⁵⁺) Keggin heteropolyacid catalysts. **atalysis Communications journal**, v. 43, p. 155–158, 2014.

CORMA, A.; GARCFA, H. Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**, v. 38, p. 257–308, 1997.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.

COSTA, V. V. *et al.* Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: Cycloaddition of crotonaldehyde to limonene, α -pinene, and β -pinene. **ChemCatChem**, v. 5, n. 10, p. 3022–3026, 2013.

COTTA, R. F. *et al.* Heteropoly acid catalysts in upgrading of biorenewables: Cycloaddition of aldehydes to monoterpenes in green solvents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 92–99, 2017.

DA SILVA, K. A.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GUSEVSKAYA, E. V. Hydration and acetoxylation of camphene catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 192, n. 1–2, p. 129–134, 2003.

DE MEIRELES, A. L. P. *et al.* Esterification of camphene over heterogeneous heteropoly acid catalysts: Synthesis of isobornyl carboxylates. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 82–86, 2011.

DE MEIRELES, A. L. P. **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: Esterificação e eterificação do canfeno Isomerização do óxido de alfa-pineno.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

DE MEIRELES, A. L. P. *et al.* Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: The alkoxylation of monoterpenes. **ChemCatChem**, v. 6, n. 9, p. 2706–2711, 2014.

FERREIRA, A. B. **No Title Avaliação da atividade de catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.** [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2013.

HENSEN, K.; MAHAIM, C.; HÖLDERICH, W. F. Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, n. 2, p. 311–329, 1997.

KOZHEVNIKOV, I. V. Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 3–18, dez. 2003.

LEMECHKO, P. *et al.* Hydroalkoxylation of non-activated olefins catalysed by Lewis superacids in alcoholic solvents: an eco-friendly reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 33, p. 5731–5734, 2007.

LOPEZ, C. M. *et al.* Gas- versus liquid-phase alpha-pinene transformation over faujasite-like zeolites and an amorphous silicoaluminate. **Catalysis Letters**, v. 62, p. 221–226, 1999.

LÓPEZ, C. M. *et al.* Gas versus liquid phase α -pinene transformation over acid molecular-sieves of different topology and composition. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. Volume 130, p. 3453–3458, 2000.

MADHUSUDHAN RAO, P. *et al.* Immobilization of molecular H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 1, p. 210–225, 2005.

MANSILLA, D. S. *et al.* Synthesis and characterization of copper and aluminum salts of H₃PMo₁₂O₄₀ for their use as catalysts in the eco-friendly synthesis of chromanes. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, n. 2, p. 196–204, 2010.

MAROSI, L. *et al.* Thermal dehydration of H_(3+x)PV_(x)M_(12-x)O₄₀·yH₂O Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids H₃PM₁₂O₄₀, of the corresponding anhydrides PM₁₂O_{38.5} and of a novel trihydrate H₃PW₁₂O₄₀·3H₂O. **Journal of Materials Chemistry**,

v. 10, p. 1949–1955, 2000.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 199–218, 1998.

OKAMOTO, K. *et al.* Self-organization of all-inorganic dodecatungstophosphate nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 23, p. 7378–7384, 2007.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalysis by heteropoly compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. C, p. 63–77, 2001.

OLIVEIRA, P. *et al.* Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff base complexes: Effect of the linking agent. **Catalysis Today**, v. 102–103, p. 67–77, 2005.

PITO, D. S. *et al.* Methoxylation of α -pinene over heteropolyacids immobilized in silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1–2, p. 140–146, 2010.

ROBLES-DUTENHEFNER, P. A. *et al.* Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, n. 1–2, p. 33–42, 2001.

SANTOS, I. C. M. S. *et al.* Oxidation of monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by Keggin-type tungstoborates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 195, n. 1–2, p. 253–262, 2003.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Radical copolymerization of limonene with acrylonitrile: Kinetics and mechanism. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 42, n. 3, p. 485–502, 2003.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. Química Inorgânica. Trad. Sob a direção de Roberto de Barros Faria e Cristina Maria Pereira dos Santos. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

STANCIULESCU, M.; IKURA, M. Limonene ethers from tire pyrolysis oil: Part 1: Batch experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 2,

p. 217–225, 2006.

WILBON, P. A.; CHU, F.; TANG, C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 34, n. 1, p. 8–37, 2013.