

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

PEDRO HENRIQUE DA SILVA ANDRADE

**SAIS SILICOTUNGSTATOS DE COBALTO E ÁCIDO TÚNGSTICO COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURAL E
OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022**

PEDRO HENRIQUE DA SILVA ANDRADE

**SAIS SILICOTUNGSTATOS DE COBALTO E ÁCIDO TÚNGSTICO COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURAL E
OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS**

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

Orientador: Márcio José da Silva

PEDRO HENRIQUE DA SILVA ANDRADE

SAIS SILICOTUNGSTATOS DE COBALTO E ÁCIDO TÚNGSTICO COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURAL E
OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS

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

APROVADA: 4 de novembro de 2022.

Assentimento:



Pedro Henrique da Silva Andrade

Autor



Documento assinado digitalmente

MARCIO JOSE DA SILVA

Data: 20/01/2023 12:35:24-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Márcio José da Silva
Orientador

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

T

A553s
2022
Andrade, Pedro Henrique da Silva, 1991-
Sais silicotungstatos de cobalto e ácido túngstico como catalisadores em reações de acetalização do furfural e oxidação de álcoois terpênicos / Pedro Henrique da Silva Andrade. – Viçosa, MG, 2022.

1 tese eletrônica (124 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 112-121.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.023>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Catálise. 2. Catalisadores. 3. Alcóois. 4. Terpenos. 5. Furaldeído. 6. Ácido túngstico. I. Silva, Márcio José da, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 660.2995

AGRADECIMENTOS

A Mariana, por toda força, carinho, apoio e por ser a pessoa mais incrível que eu pude conhecer.

A minha irmã, pelo exemplo de força de vontade e otimismo.

A minha sobrinha Zara Lua, por ser o melhor presente que vida pode me dar no ano de 2022.

Aos meus pais, por sempre confiarem em meu potencial.

A minha avó Lázara, por todo carinho.

A minha tia Lourdes, por sempre me aconselhar da melhor forma.

A Ricardo Lopes, pela amizade e aulas de física.

A Mateus Cruz, pelas piadas e gargalhadas tão necessárias para conseguir finalizar este trabalho.

Ao Professor Márcio José da Silva, pela orientação, apoio e confiança.

Ao Ricardo Natalino, por ser um excelente técnico de laboratório e amigo.

Aos meus colegas de laboratório, pela troca de saberes, paciência e bons momentos.

Ao Professor Eduardo Nery Duarte Araújo, pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Professor Renê Chagas da Silva, pelas análises de EDS e MEV.

Ao Professor Sukarno Olavo de Ferreira, pelas análises de Difração de Raios-X.

Ao Professor Tiago Almeida Silva, pelas análises de voltametria cíclica.

A Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar toda minha Pós-Graduação e pela excelente infraestrutura.

A CAPES pelos recursos disponibilizados para que a pesquisa pudesse ser realizada.

“Evitar a felicidade com medo de que ela
acabe é o melhor meio de se tornar infeliz.”
(Albert Einstein)

RESUMO

ANDRADE, Pedro Henrique da Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2022. **Sais silicotungstatos de cobalto e ácido túngstico como catalisadores em reações de acetalização do furfural e oxidação de álcoois terpênicos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Álcoois terpênicos são matéria prima renovável de interesse para indústrias de química fina, fármacos e fragrâncias. Já o furfural é uma importante molécula-plataforma derivada de biomassa usada na síntese de solventes, bioaditivos e biocombustíveis. Neste trabalho, o objetivo foi desenvolver catalisadores ativos e seletivos para reações de conversão destes substratos em produtos de maior valor agregado. Para isto, processos catalisados por heteropolissais de Keggin contendo tungstênio e cobalto foram desenvolvidos. Peróxido de hidrogênio, um oxidante inserido na química verde foi utilizado. Os compostos conhecidos como polioxometalatos do tipo Keggin, têm como importante característica a possibilidade de serem facilmente modificados estruturalmente, tornando-se catalisadores versáteis compatíveis com diferentes reações. Uma série de heteropolissais silicotungstatos de potássio e cobalto foram sintetizados e caracterizados. Estes sais foram catalisadores em reações de oxidação de álcoois terpênicos e acetalização do furfural. O alvo principal foi avaliar como a posição do cobalto influencia sua atividade nestas reações. Dentre os vários sais avaliados, o $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ foi o mais ativo e seletivo nas reações de acetalização do furfural com álcoois alquílicos. Experimentalmente verificou-se que este catalisador tornou o meio mais ácido e, portanto, mais propício para a formação do acetal do furfural. Nas reações de oxidação de álcoois terpênicos com H_2O_2 , aquelas catalisadas pelo $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ atingiram as maiores conversões e seletividade para produtos carbonílicos e epóxidos. Neste caso, o cátion Co^{3+} como heteroátomo central favoreceu a estabilidade do intermediário peroxidado, favorecendo tais reações. Estes resultados demonstram como a posição e número de oxidação do cobalto são aspectos fundamentais para sua reatividade. Os resultados catalíticos e de caracterização estrutural obtidos neste trabalho são um marco inicial de estudos que podem levar ao desenvolvimento de materiais cada vez mais eficientes em diferentes reações, além de abrir uma nova abordagem para melhorar sua atividade em tais processos. Além disso, uma nova linha de investigação foi iniciada, usando como catalisador um simples reagente comercialmente, o ácido túngstico (i.e., H_2WO_4). Este catalisador foi avaliado em reações de oxidação de álcoois terpênicos que se mostrou como uma excelente alternativa uma vez que foi muito ativo, possui baixo preço de aquisição e pode ser facilmente reutilizável.

Palavras-chave: Polioxometalatos de Keggin. Álcoois terpênicos. Furfural. Ácido túngstico.

ABSTRACT

ANDRADE, Pedro Henrique da Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2022. **Cobalt silicotungstates salts and tungstic acid as catalysts in furfural acetalization and terpenic alcohol oxidation reactions.** Adviser: Márcio José da Silva.

Terpenic alcohols are renewable raw materials of interest to the fine chemical, pharmaceutical and fragrance industries. Furfural is an important platform-molecule derived from biomass used in the synthesis of solvents, bioadditives and biofuels. In this work, the objective was to develop active and selective catalysts for the conversion reactions of these substrates in products of higher added value. For this, processes catalyzed by Keggin heteropolysalts containing tungsten and cobalt were developed. Hydrogen peroxide, an oxidant inserted in green chemistry was used. The compounds known as Keggin-type polyoxometalates have as an important characteristic the possibility of being easily structurally modified, becoming versatile catalysts compatible with different reactions. A series of potassium and cobalt silicotungstate heteropolysalts were synthesized and characterized. These salts were catalysts in oxidation reactions of terpenic alcohols and acetalization of furfural. The main objective was to evaluate how the position of cobalt influences its activity in these reactions. Among the various salts evaluated, $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ was the most active and selective in the acetalization reactions of furfural with alkyl alcohols. Experimentally, it was found that this catalyst made the medium more acidic and, therefore, more conducive to the formation of furfural acetal. In the oxidation reactions of terpenic alcohols with H_2O_2 , those catalyzed by $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ reached the highest conversions and selectivity for carbonyl and epoxides products. In this case, the Co^{3+} cation as the central heteroatom favored the stability of the peroxidized intermediate, favoring such reactions. These results demonstrate how the position and oxidation number of cobalt are fundamental aspects for its reactivity. The catalytic and structural characterization results obtained in this work are a starting point for studies that can lead to the development of increasingly efficient materials in different reactions, in addition to opening a new approach to prove their activity in such processes. Furthermore, a new line of investigation was initiated, using as a catalyst a simple commercially available reagent, tungstic acid (i.e. H_2WO_4). This catalyst was evaluated in terpenic alcohol oxidation reactions, which proved to be an excellent alternative because it is very active, has a low acquisition price and is easily reused.

Keywords: Keggin polyoxometalates. Terpenic alcohols. Furfural. Tungstic acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diferença de energia de ativação entre uma reação catalisada e não catalisada (adaptado de ATKINS E DE PAULA, 2010).....	20
Figura 2: Diferentes tipos de ânions polioxometalatos (adaptado de OMWOMA, GORE, et al., 2015).....	21
Figura 3: Representação dos três níveis estruturais do ânion de keggin; (a) primária, (b) secundária e (c) terciária (adaptado de ARANTES e BIANCHI, 2013).	22
Figura 4: No ânion de Keggin é possível distinguir os 4 átomos de oxigênio nos quais diferem quanto à posição e, conseqüentemente, densidade eletrônica; O ^a (ligado ao heteroátomo); O ^b (terminal); O ^c (entre dois vértices); O ^d (compartilhando aresta).....	23
Figura 5: Possível forma de agregação entre ânions polioxometalatos no estado sólido, evidenciando a importância das águas de hidratação e dos prótons na formação da estrutura secundária do ânion de Keggin (adaptado de KOZHEVNIKOV, 1998).	24
Figura 6: Representação simplificada da formação de um ânion polioxometalato de Keggin lacunário (LPOM).	25
Figura 7: Representação simplificada de um ânion LPOM de Keggin sendo dopado (geralmente por metais de transição).....	26
Figura 8: Biossíntese resumida do geranilpirofosfato (GPP), molécula precursora da biossíntese dos terpenos e terpenóides (adaptado de ABREU e HEGGIE, 2007).....	27
Figura 9: Formas enantioméricas da molécula de cânfora.	28
Figura 10: Obtenção do furfural a partir da hidrólise ácida do xilano (MARISCAL, MAIRELES-TORRES, et al., 2016).	30
Figura 11: Obteção de diferentes ânions polioxometalatos lacunários a partir do controle do pH do meio de síntese (adaptado de PATEL, NARKHEDE, et al., 2016).	32
Figura 12: Coloração dos ensaios em acetoneitrila do a)CoCl ₂ e dos sais sintetizados b)CoSiW ₁₂ c)KCo ^{II} W ₁₂ d)KCo ^{III} W ₁₂ e)KCoW ₁₁ Co e f)KSiW ₁₁ Co.....	43
Figura 13: Espectros no infravermelho de todos os sais polioxometalatos sintetizados.	44
Figura 14: Espectros Raman do heteropoliácido de silício e de todos os sais polioxometalatos sintetizados.	46
Figura 15: Espectro Raman do catalisador K ₈ CoW ₁₁ CoO ₃₉ ; essa característica de banda muito alargada é característico de amostras amorfas.....	47
Figura 16: Efeito da interferência de radiação espúria (spikes) nas medidas Raman do catalisador K ₆ Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀ destacado pela linha pontilhada.....	48

Figura 17:Espectro Raman do ácido túngstico; comparando com os espectros dos sais é possível perceber que não ocorreu a formação dessa substância uma vez que a banda em aproximadamente 650 cm^{-1} é ausente nos sais sintetizados.	49
Figura 18:(a) espectros no UV-Vis das soluções diluídas de todos os sais sintetizados; (b) espectros no UV-Vis de soluções concentradas dos catalisadores sintetizados e do cloreto de cobalto (comparação).	49
Figura 19: Curvas termogravimétricas (preto) e derivadas da termogravimetria (vermelho) de todos os sais sintetizados a) $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, b) $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, c) KSiW_{12} , d) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, e) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, f) CoSiW_{12} e g) KSiW_{11}	51
Figura 20: Curvas termogravimétricas (preto) associadas com suas respectivas calorimetria diferenciais (azul); a) $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, b) $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, c) KSiW_{12} , d) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, e) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, f) CoSiW_{12} e g) KSiW_{11}	52
Figura 21: Difrátogramas do heteropoliácido de silício (para comparação) e dos heteropolissais sintetizados.	53
Figura 22: Tipos de isotermas de adsorção/dessorção (esq.) e histereses, segundo a classificação da IUPAC (adaptado de SING, 1985).	55
Figura 23: Isotermas de fisiossorção de nitrogênio dos catalisadores sintetizados; a) $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, b) $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, c) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, d) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, e) KSiW_{11} , f) KSiW_{12} , g) CoSiW_{12}	56
Figura 24: Gráficos de distribuição dos poros dos catalisadores sintetizados; a) $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, b) $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, c) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, d) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, e) KSiW_{11} , f) KSiW_{12} , g) CoSiW_{12}	57
Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores sintetizados; a) CoSiW_{12} , b) KSiW_{11} , c) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, d) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, e) $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, f) $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ e g) KSiW_{12}	59
Figura 26: Espectros de EDS dos catalisadores sintetizados; a) CoSiW_{12} , b) KSiW_{11} , c) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, d) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, e) $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, f) $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ e g) KSiW_{12}	60
Figura 27: Curvas de titulação potenciométrica dos catalisadores sintetizados.....	61
Figura 28: Ciclovoltamogramas obtidos em solução de KNO_3 ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) na ausência (preto) e presença (vermelho) de a) $5,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ e b) $5,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_6\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	64
Figura 29: Reator utilizado para as reações de acetalização do furfural e oxidação de álcoois terpênicos.....	68
Figura 30: Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama e injetor automático.	69

Figura 31: Cromatógrafo a gás acoplado à um espectrômetro de massas utilizado nas identificações dos produtos.	69
Figura 32: Conversão de uma reação preliminar de acetalização do furfural realizada para avaliar a atividade do $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ como catalisador	71
Figura 33: Cromatogramas da reação preliminar de acetalização do furfural indicando que houve apenas o furfural dimetil acetal como produto.	72
Figura 34: Curvas de conversões das reações de acetalização do furfural; apenas os catalisadores $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ e CoSiW_{12} foram ativos.	73
Figura 35: Cromatogramas da reação de acetalização do furfural utilizando os catalisadores a) $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ e b) CoSiW_{12} ; ambos os cromatogramas indicam apenas a formação do furfural dimetilacetal como produto.	75
Figura 36: Curvas de conversão da reação de acetalização do furfural variando a concentração do catalisador $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$	75
Figura 37: Curvas de conversão da reação de acetalização do furfural variando a temperatura.	76
Figura 38: Gráficos do $\ln([\text{fur}]/[\text{fur}]_{\text{inicial}})$ em função do tempo para cada temperatura de reação avaliada; o coeficiente angular da curva é igual à constante de equilíbrio da reação.	77
Figura 39: Curva de Arrhenius das reações de acetalização do furfural catalisada pelo $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$	79
Figura 40: Curvas de conversão da reação de acetalização do furfural catalisada pelo $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ variando o álcool.	80
Figura 41: O catalisador $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ apresentou uma significativa perda de atividade após cada reuso.	81
Figura 42: Espectros no infravermelho do catalisador $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ indicando que não ocorreu a decomposição do ânion de Keggin após cada reutilização do catalisador.	82
Figura 43: Curvas de conversão da reação de oxidação do borneol variando o catalisador. ...	87
Figura 44: Possível ciclo catalítico proposto para a oxidação do borneol catalisada por sais polioxometalatos de Keggin utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.	88
Figura 45: Valores de seletividade das reações de oxidação do borneol variando o catalisador.	88
Figura 46: Cromatogramas da reação de oxidação do borneol catalisada pelo $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ no qual apresentou um consumo de borneol não proporcional à formação de cânfora.	89
Figura 47: Uma possível via de oxidação do borneol pelo peróxido de hidrogênio é passando pelo intermediário peróxido de bornila.	89

Figura 48: Conversões da reação de oxidação do borneol variando a concentração do catalisador $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$	90
Figura 49: Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do borneol catalisadas pelo $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, variando a concentração de peróxido de hidrogênio.	91
Figura 50: Curvas de conversão e valores de seletividades das reações de oxidação do borneol catalisadas pelo $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ variando a temperatura.	92
Figura 51: Fórmulas estruturais de outros álcoois terpênicos avaliados utilizados nas reações de oxidação catalisada pelo $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$	92
Figura 52: Curvas de conversão da reação de oxidação de álcoois terpênicos catalisada pelo $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ variando o substrato.	93
Figura 53: Curvas de seletividade em função do tempo de reação na oxidação do geraniol e nerol.	94
Figura 54: Cromatogramas dos pontos inicial e final da reação de oxidação do citronelol indicando um pequeno consumo do substrato e a ausência de produtos detectáveis.	94
Figura 55: Curva de conversão da reação teste de oxidação do borneol catalisada pelo ácido túngstico e utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.	100
Figura 56: Curvas de conversão da reação de oxidação do borneol variando a concentração do catalisador ácido túngstico.	101
Figura 57: Possível ciclo catalítico da reação de oxidação do borneol utilizando ácido túngstico como catalisador.	102
Figura 58: Curvas de conversão da reação de oxidação do borneol catalisada pelo ácido túngstico variando a concentração do peróxido de hidrogênio.	103
Figura 59: Curvas de conversão das reações de oxidação do borneol catalisadas pelo ácido túngstico variando a temperatura.	104
Figura 60: Valores de seletividade das reações de oxidação do borneol catalisadas pelo ácido túngstico variando a temperatura.	104
Figura 61: Fórmulas estruturais dos outros álcoois terpênicos utilizados como substratos nas reações de oxidação catalisada pelo ácido túngstico.	105
Figura 62: Curvas de conversão e valores de seletividade das reações de oxidação de álcoois terpênicos catalisadas pelo ácido túngstico.	106
Figura 63: Conversão e seletividade das reações de oxidação do borneol variando o solvente.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os valores de pK_a de diferentes ácidos em acetona, a 25 °C (adaptado de KOZHEVNIKOV, 1998).....	24
Tabela 2: Reagentes, seus respectivos fabricantes e purezas, utilizados na síntese dos catalisadores.....	35
Tabela 3: Algumas características dos catalisadores sintetizados.	42
Tabela 4: Principais bandas dos espectros no infravermelho e suas atribuições.	45
Tabela 5: Faixas de temperaturas em que ocorreram perdas de águas de hidratação observadas nas curvas termogravimétricas.	52
Tabela 6: Tamanho dos cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer.	55
Tabela 7: Características superficiais dos catalisadores sintetizados.	58
Tabela 8: Percentuais de massa teórico e experimentais dos elementos que constituem os catalisadores obtidos a partir das análises de EDS.	60
Tabela 9: Valores de potencial elétrico inicial de cada catalisador bem como a classificação dos seus sítios ácidos.....	63
Tabela 10: Valores de pH das soluções dos catalisadores em metanol.	74
Tabela 11: Valores das constantes de reação para cada temperatura utilizada e os valores de determinação.....	78
Tabela 12: Comparação de energias de ativação da reação de acetalização do furfural utilizando o catalisador KCo(II) e heteropoliácidos.	79
Tabela 13: Percentuais de recuperação do catalisador KCo(II) após cada reação do teste de recuperação e reuso.	81
Tabela 14: Percentuais de recuperação do catalisador ácido tungstíco nas reações de reciclo.	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

POM – Polioxometalato

HPA – Heteropoliácido

RMN – Ressonância magnética nuclear

LPOM – Polioxometalato lacunar (lanuray polioxometalate)

TMSPOM – Polioxometalato substituído por metal de transição (transition metal substituted polioxometalate)

TMHPOM – Polioxometalato contendo metal de transição como heteroátomo (transition metal heteroatom polioxometalate)

DMAP – Dimetilalil pirofosfato

IPP – Isopentenil pirofosfato

GPP – Geranil pirofosfato

IV-TF – Infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difração de raios-X

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada (diferencial thermogravimetry)

DSC – Calorimetria diferencial exploratória (differential scanning calorimetry)

$KSiW_{12}$ – Heteropolissal $K_4SiW_{12}O_{40}$

$CoSiW_{12}$ – Heteropolissal $Co_2SiW_{12}O_{40}$

$KCoW_{11}Co$ – Heteropolissal $K_8CoW_{11}CoO_{39}$

$KSiW_{11}$ – Heteropolissal $K_8SiW_{11}O_{39}$

$KSiW_{11}Co$ – Heteropolissal $K_6SiW_{11}CoO_{39}$

$KCo^{II}W_{12}$ – Heteropolissal $K_6CoW_{12}O_{40}$

$KCo^{III}W_{12}$ – Heteropolissal $K_5CoW_{12}O_{40}$

KCl – Cloreto de potássio

CoCl₂ – Cloreto de cobalto

UV-Vis – Ultravioleta-visível

UFV – Universidade Federal de Viçosa

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

DPF – Departamento de Física

DEQ – Departamento de Química

ACN – Acetonitrila

ν_{as} – Estiramento assimétrico

δ – Deformação angular

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

MeOH – Metanol

DMA – Dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

PND – Produto(s) não detectável(is)

SUMÁRIO

1 Introdução Geral	19
1.1 A catálise	19
1.2 Polioxometalatos (POMs) e suas estruturas	20
1.3 Heteropoliácidos (HPAs).....	23
1.4 Sais polioxometalatos	25
1.5 Sais polioxometalatos lacunários (LPOMs) e substituídos por metais de transição (TMSPOM).....	25
1.6 Polioxometalatos contendo metais de transição como heteroátomo (TMHPOM).....	26
1.7 Ácido túngstico.....	26
1.8 Álcoois terpênicos e sua importância na indústria	27
1.9 Furfural	29
Capítulo I.....	31
2.1 Introdução	32
2.2 Objetivos.....	34
2.2.1 Objetivo principal	34
2.2.2 Objetivos específicos.....	34
2.3 Parte experimental	35
2.3.1 Reagentes e solventes	35
2.3.2 Síntese dos catalisadores	36
2.3.2.1 Síntese do sal $K_4SiW_{12}O_{40} - KSiW_{12}$	36
2.3.2.2 Síntese do sal $Co_2SiW_{12}O_{40} - CoSiW_{12}$	36
2.3.2.3 Síntese do sal $K_8SiW_{11}O_{39} - KSiW_{11}$	36
2.3.2.4 Síntese do sal $K_6SiW_{11}CoO_{39} - KSiW_{11}Co$	37
2.3.2.5 Síntese do sal $K_8CoW_{11}CoO_{39} - KCoW_{11}Co$	37
2.3.2.6 Síntese do sal $K_6Co^{II}W_{12}O_{40} - KCo^{II}W_{12}$	38
2.3.2.7 Síntese do sal $K_5Co^{III}W_{12}O_{40} - KCo^{III}W_{12}$	38

2.3.3 Caracterização	38
2.3.3.1 Ensaios em acetonitrila.....	38
2.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).....	39
2.3.3.3 Espectroscopia Raman.....	39
2.3.3.4 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)	39
2.3.3.5 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)	39
2.3.3.6 Difração de raios-X	39
2.3.3.7 Titulação potenciométrica	40
2.3.3.8 Fisissorção de nitrogênio	40
2.3.3.9 Espectroscopia de energia por dispersão de raios-X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
2.3.3.10 Análise ciclovoltagemétrica do sais polioxometalatos $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ e $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$	40
2.4 Resultados e discussão	41
2.4.1 Síntese dos catalisadores	41
2.4.2 Testes qualitativos em acetonitrila	42
2.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).....	43
2.4.4 Espectroscopia Raman.....	46
2.4.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)	49
2.4.6 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC).....	50
2.4.7 Difração de raios-X	53
2.4.8 Fisissorção de nitrogênio	55
2.4.9 Espectroscopia de energia por dispersão de raios-X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
2.4.10 Titulação potenciométrica	61

2.4.11 Análise ciclovoltagemétrica do sais polioxometalatos $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ e $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$	63
2.5 Conclusão	64
Capítulo II	66
3.1 Introdução	67
3.2 Objetivos	67
3.2.1 Objetivos gerais	67
3.2.2 Objetivos específicos	67
3.3 Parte experimental	68
3.3.1 Reações de acetalização do furfural	68
3.3.2 Monitoramento cinético das reações e identificação dos produtos	68
3.3.3 Recuperação e reuso	70
3.3.4 Cálculos de conversão e seletividade	70
3.4 Resultado e discussão	71
3.4.1 Reação preliminar	71
3.4.2 Estudo do efeito do catalisador na acetalização do furfural com metanol	72
3.4.3 Estudo da influência da quantidade de catalisador na acetalização do furfural	75
3.4.4 Estudo da influência da temperatura na acetalização do furfural	76
3.4.5 Estudo da natureza do álcool na acetalização do furfural	80
3.4.6 Estudo da recuperação e reuso do catalisador $K_6CoW_{12}O_{40}$ na reação de acetalização do furfural	81
3.5 Conclusão	82
Capítulo III	84
4.1 Introdução	85
4.2 Objetivos	85
4.2.1 Objetivos gerais	85
4.2.2 Objetivos específicos	85
4.3 Parte experimental	86

4.3.1	Reações de oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio.....	86
4.3.2	Monitoramento cinético e identificação dos produtos.....	86
4.3.3	Cálculos de conversão e seletividade	87
4.4	Resultado e discussão	87
4.4.1	Estudo do efeito da natureza do catalisador nas reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos	87
4.4.2	Estudo da influência da quantidade de catalisador utilizado nas reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos	90
4.4.3	Estudo da influência da concentração de peróxido de hidrogênio na reação de oxidação catalítica de álcoois terpênicos.....	90
4.4.4	Estudo da influência da temperatura na reação de oxidação catalítica de álcoois terpênicos.....	91
4.4.5	Estudo da natureza do substrato em reações de oxidação catalítica utilizando o $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante.....	92
4.5	Conclusão	95
Capítulo IV	96
5.1	Introdução.....	97
5.2	Objetivos.....	97
5.2.1	Objetivos gerais	97
5.2.2	Objetivos específicos.....	97
5.3	Parte experimental.....	98
5.3.1	Reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.....	98
5.3.2	Monitoramento cinético e identificação dos produtos.....	98
5.3.3	Recuperação e reuso	99
5.3.4	Cálculos de conversão e seletividade	99
5.4	Resultados e discussão	99
5.4.1	Reação preliminar.....	99

5.4.2 Estudo da influência da quantidade de ácido túngstico utilizado nas reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos.....	100
5.4.3 Estudo da concentração de peróxido de hidrogênio	102
5.4.4 Estudo da influência da temperatura	103
5.4.5 Estudo da natureza do substrato	105
5.4.6 Estudo da influência do solvente nas reações de oxidação de álcoois terpênicos.	106
5.4.7 Avaliação da recuperação e reuso do catalisador	108
5.5 Conclusões.....	108
6 Conclusões gerais	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXO I – Artigos publicados em periódicos científicos	122
ANEXO II – Artigo submetido para publicação em periódico científico	124

1 Introdução Geral

1.1 A catálise

Em 1835, Jöns Jacob Berzelius foi o criador do termo “catálise”, sendo o primeiro a estudar experimentalmente estes processos e documentar seus resultados. O termo catálise deriva das palavras gregas *kata* e *lyein* (em tradução literal, para baixo e soltar, respectivamente) e, segundo ele, “a catálise seria uma propriedade de uma determinada substância exercer sobre outros corpos uma ação muito diferente da afinidade química, produzindo através dessa ação, a decomposição desses corpos e formação de outros compostos na composição dos quais não entram” (WISNIAK, 2010).

Berzelius passou a ser reconhecido como o pai da catálise, embora essa ciência já fosse utilizada pelas antigas civilizações, mesmo que de forma despreziosa na produção de álcool a partir da fermentação alcoólica, conhecida também como o primeiro período da catálise. Outros marcos temporais importantes na história dessa área que é uma das mais importantes da química moderna, são o seu uso como ciência para aplicações industriais, a sua influência nas duas guerras mundiais para produção de armas, suas aplicações na indústria petroquímica, o desenvolvimento de novos processos catalíticos e os estudos de bio-catálise (LINDSTRÖN e PETTERSSON, 2003).

Mesmo que os estudos sistêmicos sobre catálise datam de meados do século XIX, as primeiras pesquisas sobre o tema no Brasil começaram apenas na década de 1970, tendo como principal foco a catálise heterogênea aplicada à indústria do petróleo, característica que se mantém até os dias de hoje (DUPONT, 2002).

Diferente da explicação dada por Berzelius, de que catalisador é uma substância que “acelera” uma reação química, atualmente um catalisador é definido como uma substância que aumenta a taxa de conversão dos reagentes em produtos sem ser consumido no final do processo, ou seja, ele até pode reagir em alguma etapa da reação, mas deve ser regenerado no final. Esse aumento da conversão ocorre devido à capacidade que o catalisador tem de reduzir a energia de ativação de uma reação química (figura 1) (ATKINS e DE PAULA, 2010).

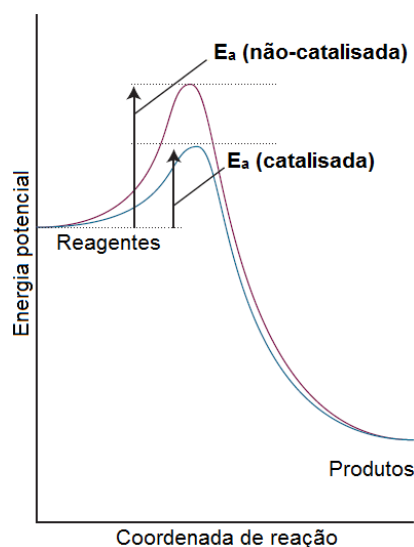


Figura 1: Diferença de energia de ativação entre uma reação catalisada e não catalisada (adaptado de ATKINS E DE PAULA, 2010).

Uma reação catalítica pode ser classificada como heterogênea ou homogênea, dependendo da forma como o substrato e o catalisador se encontram no meio reacional. Se ambos estiverem na mesma fase, então a catálise é homogênea, caso contrário, heterogênea.

Atualmente, a busca por processos catalíticos vem aumentando com o passar dos anos, seja pela escassez de matérias-primas, pela alta demanda da população por produtos manufaturados e até mesmo por processos de produção mais viáveis economicamente, tanto que mais de 90% de todos os produtos industrializados utiliza a catálise em alguma parte de seu processo de fabricação. Isso torna a catálise e, conseqüentemente os catalisadores, fatores importantes no produto interno bruto de todas as nações (ARMOR, 2011; CATLOW, DAVIDSON, *et al.*, 2016).

Além da vantagem econômica, o uso de catalisadores torna uma reação química mais ambientalmente benigna, uma vez que seu uso resulta em maiores conversões e seletividade do produto desejado, necessitando de menos etapas de síntese. Nos processos catalíticos heterogêneos, o catalisador é facilmente recuperado, logo esse é o meio mais desejável pela indústria em geral. Na catálise homogênea, embora a recuperação do catalisador seja mais difícil e envolva pelo menos uma etapa a mais, há algumas vantagens como maior seletividade e condições reacionais mais brandas (FALBE e BAHRMANN, 1984).

1.2 Polioxometalatos (POMs) e suas estruturas

Os estudos sobre ânions polioxometalatos se iniciaram com Jöns Jacob Berzelius, em 1826, quando ele descreveu a síntese do 12-molibdodifosfato de amônio, reagindo o molibdato de amônio com ácido fosfórico (POPE, 1983). Nas décadas seguintes, mais de 60 heteropoliânions

já eram conhecidos, embora a determinação da sua fórmula química e estrutural ainda eram desconhecidas, sendo elucidadas em 1933, pelo químico James Fargher Keggin, que por sua vez determinou a estrutura química de cristais do ácido 12-fosfotúngstico utilizando difrações de raios-X (POPE, 1983; KEGGIN, 1933).

Os polioxometalatos são uma extensa classe de compostos inorgânicos que apresentam características variáveis como sua estrutura química e propriedades eletrônicas, além de apresentarem alta estabilidade química frente a meios reacionais com elevadas temperaturas e na presença de oxidantes fortes (BORRÁS-ALMENAR, CORONADO, *et al.*, 2003). Esses compostos são constituídos pelos isopoliânions formados de *clusters* de óxidos de metais de transição representados de forma genérica como $[M_xO_y]^{p-}$, sendo M um metal de transição como molibdênio, tungstênio ou vanádio em seus estados de oxidação mais altos. Geralmente, estes óxidos estão presentes na estrutura circundando um ou mais heteroátomos, que podem ser átomos de silício, arsênio ou fósforo, por exemplo, e são genericamente representados como $[X_wM_xO_y]^{q-}$. À estrutura contendo o heteroátomo denomina-se heteropoliânion (POPE, 1983; ARANTES e BIANCHI, 2013; WANG e YANG, 2015).

As unidades de óxidos metálicos que circundam os heteroátomos se encontram como octaedros e a forma como esses octaedros são distribuídos em torno do heteroátomo determina o tipo de POM (figura 2). Por exemplo, o ânion polioxometalato de Keggin possui 12 unidades $[WO_6]^{6-}$ em torno do heteroátomo (ARANTES e BIANCHI, 2013; OMWOMA, GORE, *et al.*, 2015).

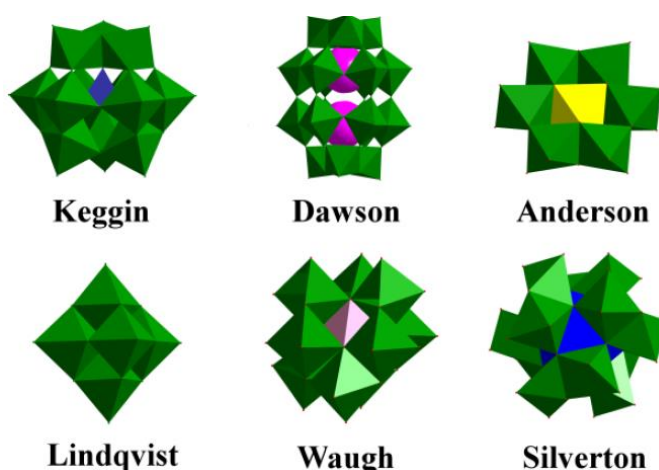


Figura 2: Diferentes tipos de ânions polioxometalatos (adaptado de OMWOMA, GORE, *et al.*, 2015).

Dentre os vários tipos de ânion polioxometalatos existentes, o ânion de Keggin é o mais estudado devido às suas características como alta estabilidade térmica e química, propriedades redox variáveis e solubilidade em água modificável. Por isso ele pode ser utilizado tanto na

catálise em fase homogênea quanto heterogênea. Ademais, ele tem uma vasta versatilidade estrutural, permitindo várias modificações. Logo, este será o único tipo de POM estudado neste trabalho.

Devido à alta complexidade da formação de um heteropoliânion de Keggin, essa espécie é dividida em três níveis estruturais: primária, secundária e terciária (figura 3). A estrutura primária é aquela compreendida apenas pelo heteroátomo e as unidades octaédricas que o circundam. A partir dela é possível extrair informações importantes na caracterização através de técnicas como espectroscopia no infravermelho. A estrutura secundária é formada a partir da propagação em três dimensões das estruturas primárias, levando em conta a presença dos contra-íons e águas de hidratação. Desse nível estrutural são obtidos parâmetros de célula unitária. Por fim, temos a estrutura terciária, que nada mais é do que a maneira como as estruturas secundárias se agrupam, formando as partículas sólidas, e está diretamente relacionada às propriedades morfológicas como tamanho e volume médio dos poros, área superficial, tamanho do cristalito, entre outras características físicas (ARANTES e BIANCHI, 2013).

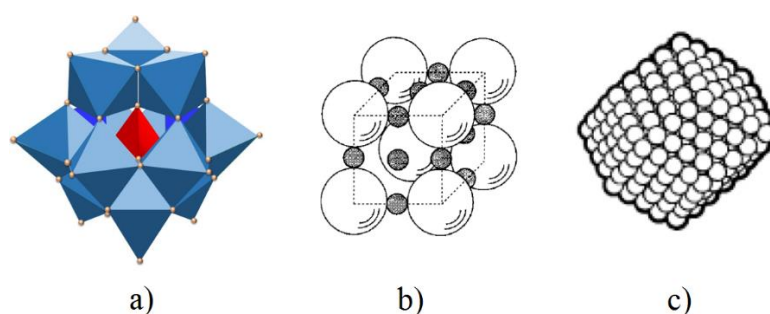


Figura 3: Representação dos três níveis estruturais do ânion de kegginn; (a) primária, (b) secundária e (c) terciária (adaptado de ARANTES e BIANCHI, 2013).

Ainda não há uma regra geral para a nomenclatura desses compostos, mas geralmente o nome remete à quantidade de metais que constituem as unidades octaédricas e ao heteroátomo. Um exemplo é o heteropolissilicato $K_8SiW_{11}O_{39}$, denominado na literatura como undecatungstosilicato de potássio - fazendo alusão à presença de 11 átomos de tungstênio na estrutura do ânion e ao heteroátomo silício. Os ácidos mais comuns na literatura já não seguem essa regra, e seus nomes remetem apenas ao heteroátomo e ao metal presente nas unidades octaédricas, por exemplo, ácido silicotúngstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$). Perceba que pelo nome do ácido não é possível inferir sobre a quantidade de átomos de tungstênio presentes na estrutura do ânion, apenas que ele é constituído por tungstênio e silício como heteroátomo.

1.3 Heteropoliácidos (HPAs)

Um heteropoliácido é a forma protonada de um ânion polioxometalato. São alguns exemplos o ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido fosfotúngstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, respectivamente), todos comercialmente disponíveis. Do ponto de vista estrutural, os HPAs possuem três sítios específicos de protonação que são justamente os oxigênios presente no esqueleto do ânion. Embora haja 4 posições diferentes para os átomos de oxigênio, uma destas está totalmente blindada no interior da estrutura nas ligações X-O-M (O^a). Portanto, apenas os átomos de oxigênio terminais (O^b) e de borda (i.e. O^c e O^d) são passíveis de serem protonados (figura 4).

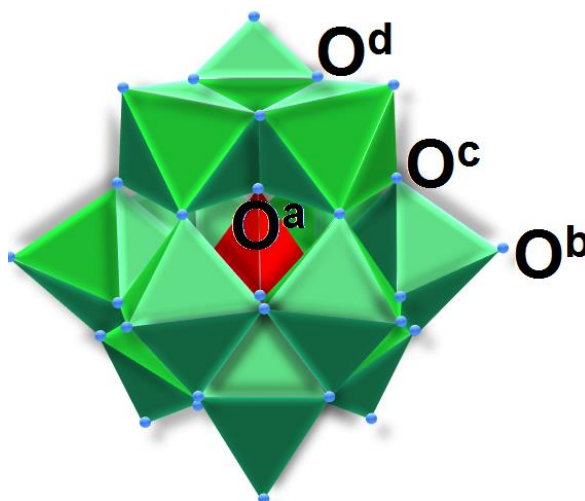


Figura 4: No ânion de Keggin é possível distinguir os 4 átomos de oxigênio nos quais diferem quanto à posição e, conseqüentemente, densidade eletrônica; O^a (ligado ao heteroátomo); O^b (terminal); O^c (entre dois vértices); O^d (compartilhando aresta).

Estudos de RMN de ^{17}O sugerem que, em solução aquosa, os átomos de oxigênio de borda (O^c e O^d) possuem maior densidade eletrônica, logo são os sítios mais prováveis de protonação (KOZHEVNIKOV, 1998). Já em fase sólida, estudos de difração de raios-X de monocristal e difração de nêutrons demonstraram que a estrutura cristalina do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é formada pelo empacotamento de ânions numa estrutura cúbica de face centrada. Esse arranjo possui vacâncias que são os prováveis sítios de protonação, nas quais os prótons estão presentes na forma de íons di-aquahidrônio (H_5O_2^+). Esses íons são formados pela interação de 4 heteropoliânions vizinhos realizando ligações de hidrogênios com duas moléculas de água através dos oxigênios terminais (O^d) e essas águas de hidratação formam ligações de hidrogênio com o próton (figura 5) (BROWN, NOE-SPIRLET, *et al.*, 1977; KOZHEVNIKOV, 1987; KOZHEVNIKOV, 1998).

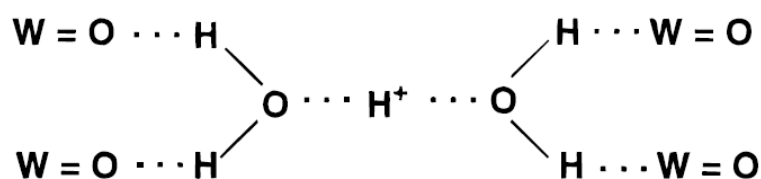


Figura 5: Possível forma de agregação entre ânions polioxometalatos no estado sólido, evidenciando a importância das águas de hidratação e dos prótons na formação da estrutura secundária do ânion de Keggin (adaptado de KOZHEVNIKOV, 1998).

Os HPAs apresentam algumas vantagens em catálise ácida quando comparados a outros ácidos minerais, uma vez que são sólidos a temperatura ambiente, causando menos danos em equipamentos de plantas industriais. São ainda capazes de atuar tanto como ácidos de Brønsted quanto de Lewis e apresentam acidez de Brønsted superior em relação à ácidos inorgânicos como ácido clorídrico, nítrico ou até mesmo sulfúrico (tabela 1) (KOZHEVNIKOV, 1998; TIMOFEEVA, 2003).

Tabela 1: Comparação entre os valores de pK_a de diferentes ácidos em acetona, a 25 °C (adaptado de KOZHEVNIKOV, 1998).

Ácido	pK_1	pK_2	pK_3
$H_3PW_{12}O_{40}$	1,6	3,0	4,0
$H_3PW_{11}VO_{40}$	1,8	3,2	4,4
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2,0	3,6	5,3
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2,0	3,6	5,3
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2,1	3,9	5,9
H_2SO_4	6,6		
HCl	4,3		
HNO_3	9,4		

Na literatura há diversos trabalhos envolvendo o uso de HPAs, desde catalisadores a degradantes de poluentes em águas (HERAVI, FARD e FGHIHI, 2013; NIKOONAHAD, DJAHED, *et al.*, 2018), o que corrobora com a grande versatilidade desses compostos.

1.4 Sais polioxometalatos

A partir da substituição parcial ou total dos prótons de um HPA por outros contra-íons obtém-se o seu respectivo sal POM. Essa troca, além diminuir a acidez de Brønsted pode resultar em sais que têm uma menor solubilidade, principalmente se os cátions substituintes possuírem raio maior que 1,3 Å (e.g. K^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , NR_4^+) (DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2018). Em contrapartida à diminuição da acidez de Brønsted, se os H^+ derem lugar a metais de transição ou metais ácidos de Lewis, a acidez de Lewis do sal POM como um todo pode aumentar sem que o ânion perca suas propriedades redox (PATEL, NARKHEDE, *et al.*, 2016; ZHAO, ZHANG, *et al.*, 2012; DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2018). Outra característica importante é que a substituição dos prótons do HPA por cátions volumosos pode resultar em sólidos com grande área superficial, o que por sua vez pode resultar em uma maior atividade catalítica, quando em fase heterogênea (BATALHA, FERREIRA, *et al.*, 2020).

1.5 Sais polioxometalatos lacunários (LPOMs) e substituídos por metais de transição (TMSPOM)

Uma outra classe de ânions polioxometalatos é gerada pela remoção de uma, duas ou três unidades octaédricas MO (figura 6), o que leva a formação de ânions mono-, di- ou tri-lacunário, respectivamente, chamados de polioxometalatos lacunários (LPOMs). São exemplos desses sais o $K_8SiW_{11}O_{39}$, $K_6PW_{11}O_{39}$ e $Cs_7SiW_{11}O_{39}$. Estes ânions são potencialmente ligantes multidentados, podendo se ligar à moléculas orgânicas, metais de transição e até mesmo outros ânions POMs. Os LPOMs apresentam propriedades físico-químicas distintas de seus respectivos HPAs ou sais não-lacunares, tais como suas propriedades morfológicas, estabilidades térmica e química, e potencial redox (CHOI, KIM, *et al.*, 2013; PATEL, NARKHEDE, *et al.*, 2016).



Figura 6: Representação simplificada da formação de um ânion polioxometalato de Keggin lacunário (LPOM).

Quando um LPOM tem a sua lacuna dopada por um metal de transição, o novo ânion formado passa a ser classificado como polioxometalato substituído por metal de transição (TMSPOM) (figura 7). Essa dopagem garante ao novo polioxometalato propriedades químicas

distintas dos demais citados até aqui, como por exemplo uma maior acidez de Lewis (DA SILVA, ANDRADE e SAMPAIO, 2020). Além disso, também é possível aumentar a estabilidade química dos POMs de modo a assegurar que estes permanecerão com a estrutura do ânion de Keggin intacta mesmo na presença de oxidantes fortes (RONG e ANSON, 1994; PATEL, SHRINGARPURE e PATEL, 2011).

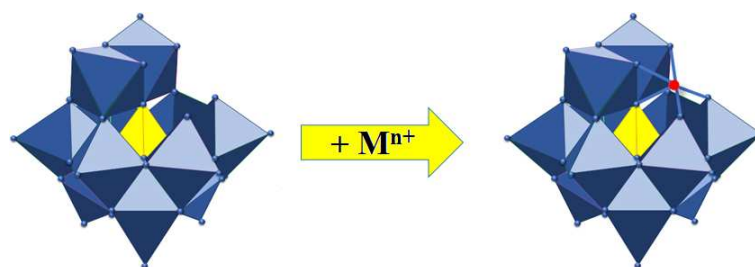


Figura 7: Representação simplificada de um ânion LPOM de Keggin sendo dopado (geralmente por metais de transição).

1.6 Polioxometalatos contendo metais de transição como heteroátomo (TMHPOM)

Outra modificação estrutural possível de ser feita em um ânion de Keggin saturado (i.e. ânion do tipo $[XM_{12}O_{40}]^{P-}$) é a substituição do átomo ametálico central por um metal de transição. Estritamente falando, não se trata de uma substituição uma vez que obtido um ânion, por exemplo, contendo silício como heteroátomo, não é possível fazer essa troca sem degradar toda a estrutura. Portanto, para se obter um TMHPOM, é necessário que ocorra a formação da estrutura já contendo o centro metálico desejado na posição do heteroátomo central.

A síntese dos HPAs e seus respectivos sais do tipo TMHPOM é bem vasta na literatura. Uma das mais exploradas é a do sal $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ e sua forma oxidada $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ (BAKER e MCCUTCHEON, 1956). Entretanto estes não foram os primeiros, sendo possível constatar a síntese do ácido undecatungstoferrato(III) (MAIR, 1950). Também consta na literatura trabalhos posteriores de Brown, nos quais o autor sintetizou e isolou os ácidos $H_5Cr^{III}W_{12}O_{40}$, $H_4Mn^{IV}W_{12}O_{40}$ e $H_6Cu^{II}W_{12}O_{40}$ (BROWN, 1962; BROWN e MAIR, 1962; BROWN, 1962), bem como seus respectivos sais com diferentes contra-íons.

Embora as sínteses dos TMHPOM seja bem explorada, suas aplicações em catálise ainda são escassas. Portanto este presente trabalho tem como um dos objetivos explorar a atividade catalítica dessas substâncias frente à uma série de reações químicas de interesse comercial.

1.7 Ácido túngstico

Os compostos derivados de tungstênio (i.e. ácido túngstico, óxidos e polioxometalatos) vêm sendo usados como catalisadores pela indústria a vários anos (KLINE e KOLLONITSCH,

1965). O ácido túngstico é um sólido de coloração amarela, insolúvel em água e em solventes orgânicos. Seu uso como catalisador é conhecido desde a década de 1940, tendo sido, em 1945, patenteadado como catalisador em reações de hidroxilação de olefinas (INGOLFUR, 1945). Vários outros trabalhos, demonstrando sua atividade catalítica em oxidações com peróxido de hidrogênio foram publicado nas décadas seguintes (PAYNE e SMITH, 2002; SAEGBARTH, 1959; SONODA e TSUTSUMI, 1965; PRAT e LETT, 1986).

O ácido túngstico pode ser sintetizado em laboratório pela adição de ácido sulfúrico concentrado à uma solução contendo tungstato de sódio. Porém, sua purificação não é muito simples, uma vez que por se tratar de um sólido cujas partículas são muito diminutas, o processo de filtração e lavagem do excesso de ácido é muito lenta, mesmo utilizando uma bomba de vácuo. Portanto, para este trabalho foi utilizado o H_2WO_4 comercial.

1.8 Álcoois terpênicos e sua importância na indústria

Uma extensa e importante classe de substâncias estudadas na Química de Produtos naturais, são os “terpenos”. O número de átomos de carbono que compõe a cadeia principal irá classificá-los como mono- (C_{10}), sesqui- (C_{15}), di- (C_{20}) ou tri-terpeno (C_{30}) (DEGENHARDT, KÖLLNER e GERSHENZON, 2009). Nos vegetais a reação de bioformação desses produtos naturais ocorrem através da condensação do DMAP com o IPP, dando origem ao geranyl pirofosfato (figura 8) (ABREU e HEGGIE, 2007).

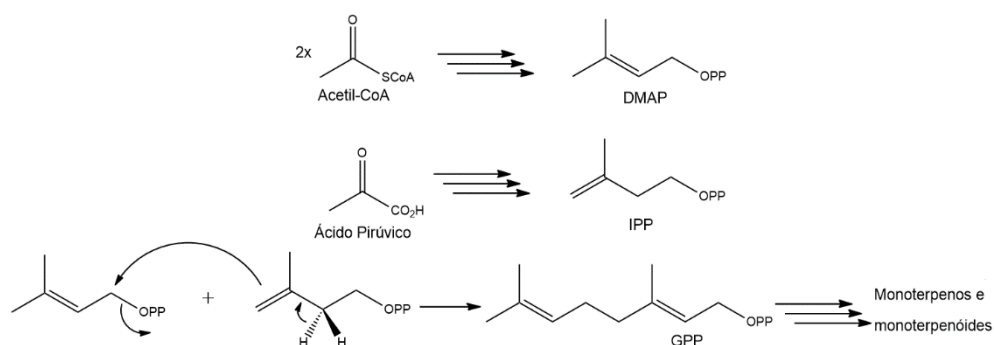


Figura 8: Biossíntese resumida do geranylpirofosfato (GPP), molécula precursora da biossíntese dos terpenos e terpenóides (adaptado de ABREU e HEGGIE, 2007).

Quando uma molécula de terpeno é funcionalizada, temos uma subclasse denominada terpenóide. Algumas das várias substâncias que a integram são os álcoois terpênicos, como por exemplo o borneol, geraniol e nerol, sendo todos compostos importantes para diversos setores da indústria. Além das propriedades aromáticas muito exploradas pelas áreas alimentícia e cosmetológica, os álcoois terpênicos bem como seus produtos de oxidação apresentam atividade biológica, sendo promissores à indústria agroquímica. Ademais apresentam

propriedades farmacológicas importantes, o que explica o seu uso em larga escala por laboratórios farmacêuticos.

Devido à alta complexidade estrutural das moléculas de monoterpenos e seus derivados, o principal meio de obtenção é através da extração de óleos essenciais de plantas aromáticas, mais especificamente de suas folhas e cascas. Dentre os vários vegetais que são passíveis de se extrair óleos podemos citar todas as espécies de eucalipto e pinus. Essas árvores são importantes para a economia do Brasil, visto que atualmente o país é um dos maiores produtores de celulose do mundo com uma crescente produção desde 2019, segundo o primeiro boletim trimestral de 2022 do Instituto Brasileiro de Árvores. Porém durante o processo de beneficiamento do eucalipto, suas folhas e cascas, que são fontes de monoterpenos, não são úteis na produção de cavacos (etapa que precede o cozimento da polpa celulósica). Com isso, toda essa biomassa gerada é descartada ou utilizada como combustível de caldeira (SANTIAGO e DE REZENDE, 2014). Apesar do amortecimento nos gastos energéticos que essa prática gera, outros produtos com maior valor agregado podem ser extraídos dessa biomassa não utilizada.

Já a biomassa de pinus contém a terebintina, extrato este rico em terpenos e terpenóides, como borneol, β -pineno, acetato de bornila entre outros (WHEELER e HARRIS, 1925; SCHUBERT, PALSSON, *et al.*, 2017). A partir da reação de oxidação do borneol é possível se obter a cânfora, um produto largamente necessário para a indústria. Algumas de suas características físico-químicas são: aspecto ceroso incolor, sublima a temperatura ambiente, possui alto ponto de fusão (180 °C), insolúvel em água, apresenta alta solubilidade em solventes orgânicos e pode ser obtida em duas formas enantioméricas (+)- e (-)-cânfora (figura 9).

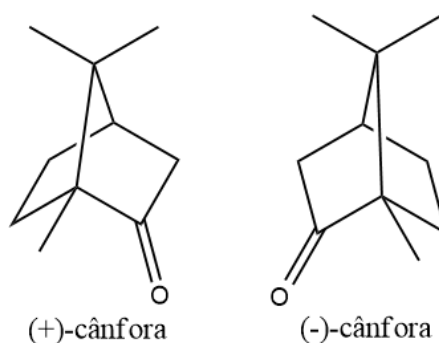


Figura 9: Formas enantioméricas da molécula de cânfora.

Segundo dados da Future Marketing Insights, até 2028, espera-se que o mercado global de cânfora movimente em torno de US\$ 571,6 milhões (Camphor: One of the Few FDA-approved Chemicals with Natural Medicinal Properties, 2022; Synthetic Camphor Market, 2022). O reaproveitamento do rejeito de biomassa de pinus seria uma alternativa para o Brasil

produzir essa importante substância, uma vez que a cânfora é obtida principalmente de extratos da casca de árvores da espécie *Cinnamomum camphora*, nativa da Ásia (HAMIDPOUR, HAMIDPOUR, *et al.*, 2013), espécie esta não cultivada em no país.

A cânfora é muito utilizada no ramo farmacêutico sendo encontrada em produtos como pomadas para alívio de dores musculares e antitussígeno. Além dessas propriedades, alguns estudos demonstraram que óleos essenciais contendo cânfora como principal componente apresentaram atividade antifúngica e antibacteriana (HAMMERSCHMIDT, CLARK, *et al.*, 1993; MAGIATIS, SKALTSOUNIS, *et al.*, 2002; DE HELUANI, DE LAMPASONA, *et al.*, 2005; KOTAN, KORDALI, *et al.*, 2008; CHEN, VERMAAK e VILIJON, 2013).

Outros substratos monoterpênicos importantes para este trabalho foram o citronelol, geraniol e nerol. Eles estão presentes principalmente em óleos essenciais de capins do gênero *Cymbopogon*, como por exemplo, capim-limão e citronela. Tratam-se de álcoois primários, passíveis de sofrerem oxidação, cujos produtos são de grande interesse mercadológico sendo amplamente utilizados na fabricação de fragrâncias. Os aldeídos do geraniol e nerol, geranial e neral respectivamente, são encontrados principalmente em cascas de frutos cítricos sob a forma de citral, uma mistura dessas duas substâncias.

Estudos recentes demonstram que tanto o geraniol quanto o citral, bem como seus derivados, apresentaram atividade antitumoral com alta seletividade para células cancerígenas quando comparados à células saudáveis (E SILVA, DE JESUS MARQUES, *et al.*, 2022). O citronelal, além de possuir importância para a indústria de fragrâncias é uma molécula com aplicações em diversas sínteses no âmbito da química orgânica, tornando-a um importante insumo para a indústria de química fina como um todo (LENARDAO, BOTTESELLE, *et al.*, 2007).

1.9 Furfural

A busca por fonte de energia renováveis vem se intensificando a cada ano devido a políticas ambientais de vários países com o objetivo de reduzir as emissões de carbono. Uma delas é o acordo de Paris 2030, em que várias nações, inclusive o Brasil, se comprometeram a reduzir consideravelmente as emissões de gases do efeito estufa em um intervalo de 15 anos. Outro motivo de grande relevância é a escassez de fontes de energia não-renováveis como o petróleo, que além da alta demanda global, é muito sensível à situação política dos países produtores. Nesse contexto, a pesquisa por biocombustíveis se torna cada vez mais relevantes.

O furfural é uma substância aldeído, heterocíclica, incolor e apresenta baixa solubilidade em água. Sua obtenção industrial ocorre através da hidrólise ácida de pentosanas (figura 10) de

biomassa como bagaço de cana de açúcar, espigas de milho e cascas de cereais (WIN, 2005; MAMMAN, LEE, *et al.*, 2008).

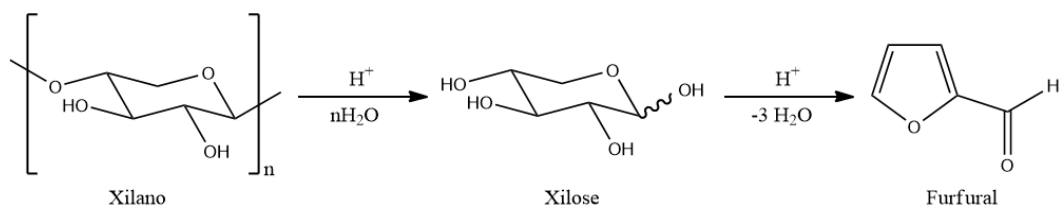


Figura 10: Obtenção do furfural a partir da hidrólise ácida do xilano (MARISCAL, MAIRELES-TORRES, *et al.*, 2016).

Suas aplicações são diversas em vários setores da indústria química, uma vez que é precursor de várias substâncias, muitas delas possuindo alto valor agregado, como por exemplo hidroximetil furfural, dimetilfurano, metiltetrahidrofurano, ácido levulínico, entre outras (LANGE, VAN DER HEIDE, *et al.*, 2012). Também capazes de serem usadas como biocombustíveis e bioativos, sendo essa última aplicação mais comuns aos derivados acetais (MARISCAL, MAIRELES-TORRES, *et al.*, 2016). Isso corrobora para que o furfural seja uma importante alternativa aos combustíveis fósseis.

Capítulo I

Síntese e caracterização dos catalisadores polioxometalatos de Keggin

2.1 Introdução

Os sais polioxometalatos de Keggin têm a versatilidade de poderem sofrer alterações estruturais que modificam suas propriedades redox garantindo diferentes características e, conseqüentemente, diferentes atividades catalíticas. Propriedades como sua acidez de Brønsted podem ser reduzidas substituindo parcial ou totalmente seus prótons por cátions como K^+ , Cs^+ , Rb^+ e NH_4^+ , dando origem ao sal polioxometalato (ZHANG, YUE, *et al.*, 2019). Em contrapartida, a acidez de Lewis pode ser aumentada se o cátion que substituir os prótons for um metal de transição (DA SILVA e RODRIGUES, 2020).

A substituição dos prótons dos HPAs, além de diminuir a acidez de Brønsted devido a remoção dos íons H^+ , ainda pode reduzir a sua solubilidade em solventes polares e aumentar sua área superficial se o cátion substituinte tiver um raio maior que $1,3 \text{ \AA}$, tornando-os potenciais catalisadores heterogêneos (BATALHA, FERREIRA, *et al.*, 2020). A síntese desses heteropolissais pode ser realizada reagindo um cloreto do metal de interesse com o heteropoliácido comercial (esquema 1) (CORONEL e DA SILVA, 2018).



Esquema 1: Equação de reação da síntese do sal polioxometalato $Co_2SiW_{12}O_{40}$.

A síntese dos sais polioxometalatos lacunários (LPOMs) é realizada sob rigoroso controle de pH, uma vez que o número de lacunas aumenta com a basicidade do meio, sendo possível obter até o tri-lacunário (Figura 11) (PATEL, NARKHEDE, *et al.*, 2016).

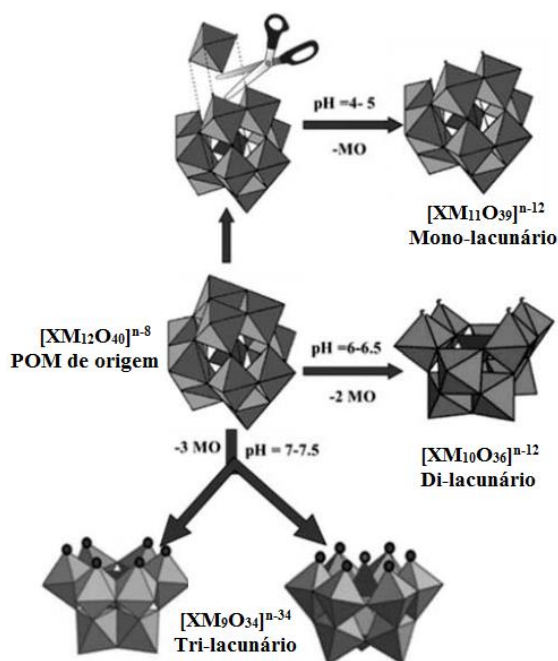
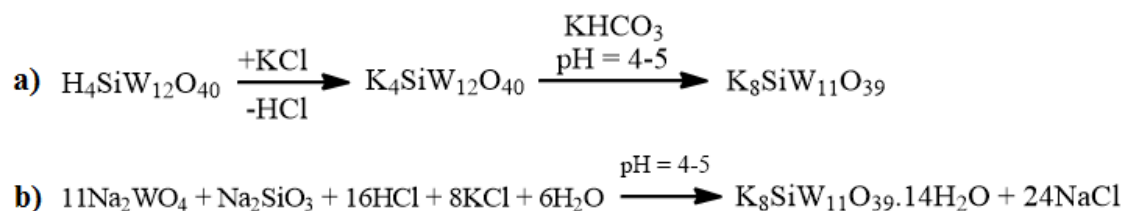


Figura 11: Obteção de diferentes ânions polioxometalatos lacunários a partir do controle do pH do meio de síntese (adaptado de PATEL, NARKHEDE, *et al.*, 2016).

A rota sintética dos heteropolissais LPOMs pode ser realizada de duas maneiras. A primeira é a partir do HPA comercial, substituir os prótons pelo contra-íons desejado, e em seguida, através do controle de pH, obter o heteropolissal (esquema 2-a) (DA SILVA, LELES, *et al.*, 2018). A outra via é através de uma reação *one-pot* entre sais que possuem todos os constituintes do sal lacunário de interesse (esquema 2-b) (DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2018).

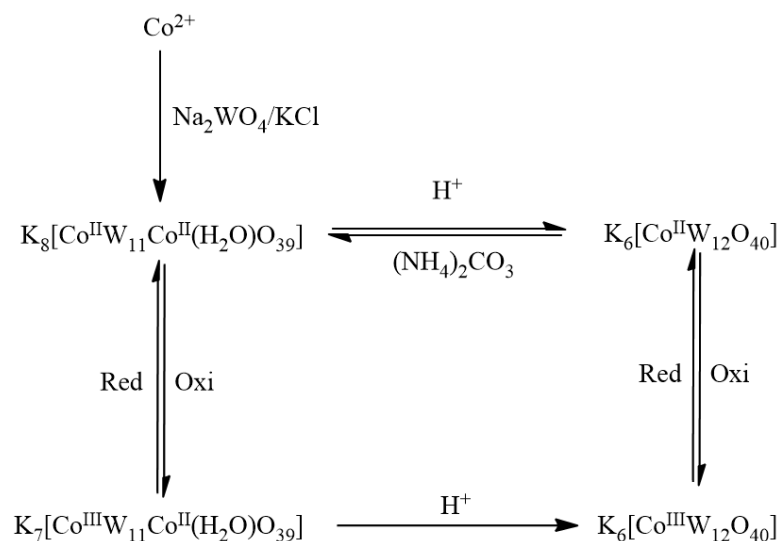


Esquema 2: Possíveis formas de obtenção do LPOM $\text{K}_8\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; a metodologia em (a) possui mais etapas enquanto que (b) apresenta uma síntese *one-pot*.

Ao se introduzir um metal de transição na lacuna de um LPOM, tem-se o sal polioxometalato substituído por metal de transição (TMSPOM). A síntese deste catalisador se dá através da reação entre duas soluções, uma contendo o sal lacunar e a outra o cloreto do metal de transição de interesse.

Os catalisadores contendo metais de transição como heteroátomos (TMHPOM), aqueles em que metais de transição ocupam a posição central no ânion de Keggin, são sintetizados partindo dos sais que contém seus elementos constituintes, não sendo possível partir do heteropoliácido comercial. Entretanto, os mesmos cuidados com o pH do meio devem ser tomados, tal como nas sínteses dos LPOMs. Para este trabalho apenas o cobalto foi usado como heteroátomo, entretanto, na literatura, outros metais já foram utilizados como átomos centrais no ânion de Keggin. A síntese dos TMHPOMs geralmente varia de metal para metal, e o sucesso da síntese irá depender da estabilidade da unidade XO_4 (X = metal de transição). Por exemplo, a síntese do ânion $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6+}$ descrita por Liu e colaboradores foi realizada sob condições hidrotérmicas, (i.e. altas temperaturas, pressão) (KUN, JIA, *et al.*, 2008).

Vale ressaltar que, no caso do heteroátomo metálico ser capaz de assumir diferentes estados de oxidação, é possível interconverter um no outro (esquema 3) (NOLAN, BURNS e LAWRENCE, 1998).



Esquema 3: O catalisador contendo cobalto como heteroátomo pode sofrer interconversão de seu estado de oxidação dependendo do pH do meio (adaptado de NOLAN, BURNS e LAWRENCE, 1998).

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo principal

Este capítulo tem como objetivo principal descrever as sínteses e caracterizações de todos os sais polioxometalatos de Keggin utilizados ao longo de todo o trabalho.

2.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar uma série de catalisadores compostas pelos sais $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_8\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{CoO}_{39}$, $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$.
- Discutir através de ensaios em acetonitrila a posição do átomo de cobalto na estrutura do ânion de Keggin.
- Caracterizar todos os sais sintetizados através das técnicas: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TG-DTG e TG-DSC), análise de dessorção de gases, titulação potenciométrica e voltametria cíclica.

2.3 Parte experimental

2.3.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos catalisadores e testes caracterização (tabela 2) foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 2: Reagentes, seus respectivos fabricantes e purezas, utilizados na síntese dos catalisadores.

Reagente/Solvente	Marca	Pureza/%
Acetato de cobalto(II)	Vetec	99
Ácido silicotúngstico	Sigma-Aldrich	99,9
Ácido nítrico	Impex	68
Ácido clorídrico	Neon	37
Ácido acético glacial	Sigma-Aldrich	99,7
Cloreto de potássio	Vetec	99
Cloreto de cobalto(II)	Cinética	98
Bicarbonato de potássio	Sigma-Aldrich	99,7
Persulfato de potássio	Merck	99
Acetonitrila	Êxodo Científica	99,9
Acetato de etila	Alphatec	99,5
Tungstato de sódio	Sigma-Aldrich	99
Silicato de sódio	Vetec	99,9
n-butilamina	Vetec	99
Metanol	Êxodo Científica	99,9

2.3.2 Síntese dos catalisadores

2.3.2.1 Síntese do sal $K_4SiW_{12}O_{40}$ – $KSiW_{12}$

A síntese do sal $KSiW_{12}$ foi realizada conforme o procedimento descrito por Contreras e Silva (CORONEL e DA SILVA, 2018). Inicialmente, foram preparadas duas soluções aquosas, uma contendo 2 mmol (5,76 g) de ácido silicotúngstico e a outra 8 mmol (0,596 g) de cloreto de potássio, ambas com volume final de 30 mL. Após aquecer a solução do HPA a 60 °C sob agitação constante, a solução de KCl foi adicionada lentamente utilizando uma pipeta de Pasteur. Em seguida, a mistura resultante permaneceu sob aquecimento até quase secura, etapa em que se inicia a precipitação de um pó de coloração branca, sendo posteriormente transferida para uma cápsula de porcelana e aquecida em mufla a temperatura de 150 °C por 12 horas. Após completa evaporação, o precipitado foi armazenado em frasco de vidro.

2.3.2.2 Síntese do sal $Co_2SiW_{12}O_{40}$ – $CoSiW_{12}$

A síntese do sal $CoSiW_{12}$ foi adaptada de Silva e Rodrigues (DA SILVA e RODRIGUES, 2020). Duas soluções aquosas, uma contendo 2 mmol (5,76 g) do heteropoliácido silicotúngstico e outra contendo 4 mmol de cloreto de cobalto, ambas com volume final de 30 mL, foram preparadas. A solução ácida foi aquecida até 60 °C sob agitação constante. A ela foi adicionada lentamente a solução de $CoCl_2$. A mistura resultante permaneceu em aquecimento até próximo da secura, levando a precipitação de um sólido com coloração rosa. Em seguida, o precipitado e o restante do sobrenadante foram transferidos para uma cápsula de porcelana e aquecido em mufla a 150 °C por 12 horas. Após completa evaporação, o precipitado foi armazenado em frasco de vidro.

2.3.2.3 Síntese do sal $K_8SiW_{11}O_{39}$ – $KSiW_{11}$

O sal $KSiW_{11}$ foi sintetizado segundo o método descrito por Tézé (TÉZÉ e HERVE, 1991). Inicialmente foram adicionados 0,121 mol (39,6 g) de $NaWO_4$ em 100 mL de água. Após a completa dissolução, esta solução foi aquecida a 80 °C e teve seu pH ajustado entre 4,6 e 4,8 utilizando uma solução 2 mol L⁻¹ de HCl. Em seguida, uma outra solução foi preparada adicionando 1,33 g (0,011 mol) de Na_2SiO_3 . Após a segunda solução atingir a temperatura de 80 °C, ela foi adicionada à primeira e novamente o pH foi ajustado entre 4,6 – 4,8. A solução resultante foi agitada vigorosamente por 100 minutos. Após esse tempo, foi deixada esfriar até atingir temperatura ambiente e em seguida foi adicionado 15 g de cloreto de potássio, resultando na precipitação de um sólido branco. A mistura foi filtrada à vácuo utilizando um funil de placa

sinterizada G4 a fim de recuperar o precipitado, seguida de duas lavagens com 30 mL de solução de cloreto de potássio 2 mol L^{-1} . O sal foi posto para secar em dessecador a vácuo por 72 horas e, passado esse tempo, foi submetido a tratamento térmico em mufla a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. O sal foi armazenado em frasco de vidro.

2.3.2.4 Síntese do sal $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ – $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$

A síntese do sal $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$ foi realizada segundo o procedimento descrito por CHOI *et al.*, 2013. Foram preparadas duas soluções, uma contendo $1,94 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (5,8 g) do sal KSiW_{11} e outra contendo a mesma quantidade em número de mol de cloreto de cobalto em 50 mL de água destilada. Ambas foram aquecidas até $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e então a solução contendo de CoCl_2 foi adicionada à solução de SiW . A mistura resultante permaneceu sob aquecimento e agitação vigorosa até que o volume final reduzisse para aproximadamente 10 mL. Mantendo-se a agitação, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, sendo adicionado em seguida 50 mL de metanol. Instantaneamente foi formado um precipitado de coloração vermelho escuro. A mistura resultante foi filtrada a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada G4 e posto em dessecador a vácuo para secar a temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, foi submetido a tratamento térmico em mufla a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas e armazenado em frasco de vidro.

2.3.2.5 Síntese do sal $\text{K}_8\text{CoW}_{11}\text{CoO}_{39}$ – $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$

O catalisador $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$ foi sintetizado segundo a rota descrita por (BAKER e MCCUTCHEON, 1956) e adaptada por (WALMSLEY, 1992). Inicialmente foram dissolvidos 39,6 g (0,12 mol) de tungstato de sódio dihidratado em 40 mL de água destilada. Essa solução teve seu pH ajustado entre 6,5 e 7,5 com adições de pequenas porções de ácido acético glacial. Uma segunda solução foi preparada dissolvendo 5,03 g (0,02 mol) de acetato de cobalto em 15 mL de água destilada, Ajustando-se o pH como anteriormente.

A primeira solução foi aquecida até ficar próximo do ponto de ebulição e então a segunda solução foi adicionada sob forte agitação. A solução resultante foi aquecida até atingir a ebulição, permanecendo sob agitação vigorosa por 15 minutos. Então, foi adicionado 15 g de cloreto de potássio com a solução ainda quente, mantendo-se a agitação, deixando a mistura esfriar até atingir a temperatura ambiente. À medida em que a temperatura ia diminuindo, o catalisador era precipitado. Após atingir o equilíbrio térmico, a mistura foi filtrada à vácuo utilizando um funil de placa sinterizada G4. Duas lavagens, utilizando água destilada gelada foram realizadas para remover o excesso de cloreto de potássio e outros sais que não reagiram. O catalisador foi posto para secar em dessecador a vácuo por 72 horas, e posteriormente foi

submetido a tratamento térmico em mufla a 150 °C por 5 horas. Por fim, o produto foi armazenado em frasco de vidro.

2.3.2.6 Síntese do sal $K_6Co^{II}W_{12}O_{40} - KCo^{II}W_{12}$

O catalisador $KCo^{II}W_{12}$ foi sintetizado segundo o método descrito por (BAKER e MCCUTCHEON, 1956) e adaptado por (WALMSLEY, 1992). Inicialmente, 14,3 g do sal $KCoW_{11}Co$ foram dissolvidos em 100 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. A solução resultante foi filtrada para remoção de qualquer material insolúvel. Em seguida o filtrado foi aquecido a 80 °C e a temperatura foi mantida até que ocorresse mudança de cor, de verde esmeralda para verde escuro. Em seguida, a solução foi concentrada utilizando um rota-evaporador. Quando próximo da secura, esperou-se a mistura atingir a temperatura ambiente e foi adicionado 30 mL de acetato de etila, ocorrendo, instantaneamente, a precipitação do catalisador. O precipitado foi filtrado a vácuo utilizando funil de placa sinterizada G4. O catalisador foi submetido a tratamento térmico em mufla a 150 °C por 24 horas e armazenado em frasco de vidro.

2.3.2.7 Síntese do sal $K_5Co^{III}W_{12}O_{40} - KCo^{III}W_{12}$

A síntese do catalisador $KCo^{III}W_{12}$ foi adaptada de (BAKER e MCCUTCHEON, 1956) e (WALMSLEY, 1992). Inicialmente, 10 g do sal $KCoW_{11}Co$ foram dissolvidos em 30 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico 2 mol L⁻¹ e aquecida até atingir o ponto de ebulição. Em seguida, foi realizado uma filtração a quente para remoção de qualquer material insolúvel. O filtrado permaneceu em ebulição por mais 15 min. Em seguida, pequenas porções de persulfato de potássio foram adicionadas, intercaladas de aproximadamente 5 minutos entre cada adição, resultando na oxidação do centro metálico Co(II) para Co(III). Neste instante a coloração da solução mudou abruptamente de verde escuro para amarelo claro. A solução permaneceu sob aquecimento e agitação até que o volume se reduzisse para próximo à secura, sendo em seguida transferida para uma cápsula de porcelana e deixado secar em mufla a 150 °C por 24 horas. Após esse período, o precipitado foi armazenado em frasco de vidro.

2.3.3 Caracterização

2.3.3.1 Ensaios em acetonitrila

Foram pesados 50 mg de cada catalisador, cada um em um tubo de ensaio diferente. Aos tubos, foram adicionados 5 mL de acetonitrila e em seguida foram agitados para avaliar se ocorreu mudança de cor.

2.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Todos os sais tiveram seus espectros no infravermelho obtidos na faixa de 400-4000 cm^{-1} , utilizando um equipamento Varian 660 FT-IR com acessório de reflectância atenuada GladATR produzido pela empresa PIKE. Para a análise de cada catalisador, foram pesados aproximadamente 2 mg.

2.3.3.3 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro InVia Renishaw com laser de excitação de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm. Os espectros foram coletados com objetiva de 50x e com abertura numérica de 0,75. A potência do laser nas medidas foi de 0,1 mW; os espectros foram coletados com 10 segundos e 6 acumulações por medida.

2.3.3.4 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia no ultravioleta-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe da MICRONAL, modelo AJX-6100PC. Para as análises, foram preparadas soluções em duas concentrações de cada catalisador sintetizado, uma de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e a outra $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros foram obtidos em um intervalo de comprimento de onda que variou de 190-750 nm.

2.3.3.5 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento Simultaneous Thermal Analyzer 6000 da Perkin Elmer. Foram pesados amostras de 10-50 mg de cada catalisador, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que variou de 30-600 $^\circ\text{C}$.

2.3.3.6 Difração de raios-X

Os difratogramas de todos os catalisadores foram obtidos utilizando um difratômetro da Bruker, modelo D8 Discovery pertencente ao Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física da UFV, utilizando radiação de Cu filtrada com Ni, operando a 40 kV e 40 mA. As medições foram realizadas a cada variação de $0,04^\circ$ em uma faixa de $5-70^\circ$ (2θ).

2.3.3.7 Titulação potenciométrica

Para avaliar a acidez dos catalisadores, todos os sais foram titulados segundo o método adaptado de PIZZIO (2003), o qual consiste em titular uma solução (ou suspensão) contendo 50 mg do catalisador em 30 mL de acetonitrila, agitado previamente por 3 horas e submetido utilizando, como titulante, uma solução de n-butilamina em acetonitrila. O titulante foi adicionado em porções de 200 μL .

2.3.3.8 Fisissorção de nitrogênio

As análises de área superficial, porosidade, diâmetro e volume dos poros foram realizadas utilizando um equipamento da Quantachrome, modelo NOVA 1200e. Esse teste consiste na adsorção física de N_2 a uma temperatura de 77 K. A área superficial foi obtida pelo método de BET, enquanto que os diâmetros dos poros foram obtidos utilizando o método multi pontos-DFT. Para análise dos sais, foram previamente desgaseificados 150 mg de amostra por 5 horas a uma temperatura de 150 $^\circ\text{C}$ a uma pressão relativa de 0,01 a 1,00 (P/P_0).

2.3.3.9 Espectroscopia de energia por dispersão de raios-X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da superfície dos heteropolissais e identificação de suas composições foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia por dispersão de raios-X (EDS), usando um equipamento JEOL JSM 6010LA, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física (DPF) da UFV.

2.3.3.10 Análise ciclovoltagemétrica do sais polioxometalatos $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$

A caracterização ciclovoltagemétrica dos sais $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N da Metrohm e os dados das medidas foram tratados utilizando o software NOVA 2.1.5. Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi usada, sendo eles um eletrodo de trabalho de pasta de carbono (CPE), um eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L^{-1} KCl) e um contra-eletrodo de folha de platina. O eletrodo de pasta de carbono foi preparado utilizando grafite em pó e óleo mineral cuja proporção em massa foi de 70%/30% grafite/óleo. Os ciclovoltamogramas foram medidos em uma janela de potencial de 0,0 a +1,1 V, utilizando uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} e uma solução 0,1 mol L^{-1} de KNO_3 como eletrólito de suporte.

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Síntese dos catalisadores

A síntese de todos os catalisadores estudados neste trabalho foram baseadas em rotas sintéticas descritas na literatura. Entretanto vale destacar que na síntese do sal $KCo^{III}W_{12}$ algumas modificações foram realizadas. Para a síntese desse heteropolissil, Baker e McCutcheon (1956) utilizaram uma solução de H_2SO_4 , todavia, neste trabalho foi optado por usar HNO_3 . As funções do ácido forte nessa etapa é garantir que o ânion de Keggin obtido seja do tipo saturado (i.e. $[XW_{12}O_{40}]^{P-}$), promover a oxidação do heteroátomo cobalto e consumir o persulfato de potássio que não reagiu.

Entretanto, utilizando a rota sintética de Baker na íntegra uma das maiores dificuldades consistiu na tentativa de remover o ácido sulfúrico do meio em que o catalisador cristalizou. Logo o ácido nítrico se mostrou mais eficiente, pois além de cumprir todas as funções do H_2SO_4 ele é uma substância mais volátil ($T_{ebulição} = 83\text{ }^{\circ}C$), sendo completamente evaporado quando a solução de síntese é submetida a secura em mufla a $150\text{ }^{\circ}C$ por 24 horas. Uma outra alternativa seria usar o ácido clorídrico, que possui características em comum com o HNO_3 , porém a presença de ânions cloreto promove a reação de redução do Co^{3+} para Co^{2+} (BAKER e MCCUTCHEON, 1956) e por isso não foi utilizado.

Uma etapa comum na síntese dos sais estudados é o aquecimento em mufla antes de serem armazenados em frasco de vidro. Esse tratamento térmico serve para remover a água adsorvida presente nos poros dos catalisadores, resultando em uma maior atividade catalítica. Entretanto, para os sais $KSiW_{12}$, $CoSiW_{12}$, $KCo^{II}W_{12}$ e $KCo^{III}W_{12}$ foi necessário um maior tempo de aquecimento, afim de remover a presença de ácido clorídrico ou nítrico envolvidos nas suas sínteses além de decompor qualquer traço remanescente de persulfato de potássio que não tenha reagido na síntese do $KCo^{III}W_{12}$.

Os sais polioxometalatos de potássio geralmente apresentam coloração branca quando não possuem metais de transição na sua estrutura. Isso pode ser observado para os catalisadores $KSiW_{12}$ e $KSiW_{11}$. Já aqueles que possuem cobalto em sua constituição, apresentaram cores diferentes a medida em que a posição do metal variou na estrutura do ânion (tabela 3).

Tabela 3: Algumas características dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Coloração	Rendimento experimental/%	Rendimento teórico/%
KS_iW_{12}	Branco	72	~80 ^a
$CoSiW_{12}$	Rosa	70	82 ^b
KS_iW_{11}	Branco	33	50 ^c
$KS_iW_{11}Co$	Vinho	87	87 ^d
$KCoW_{11}Co$	Verde esmeralda	94	85 ^e
$KCo^{II}W_{12}$	Verde escuro	85	70 ^e
$KCo^{III}W_{12}$	Amarelo claro	80	90 ^e

^aEra esperado que o seu rendimento fosse aproximadamente igual à síntese do sal $CoSiW_{12}$ uma vez que a rota sintética é igual.

^b(DA SILVA e RODRIGUES, 2020)

^c(TÉZÉ e HERVE, 1991)

^d(DA SILVA, ANDRADE e SAMPAIO, 2020)

^e(BAKER e MCCUTCHEON, 1956)

Foi observado que a cor dos catalisadores sofreu alteração com o passar do tempo. Isso se deve ao fato de todos eles terem apresentado alta higroscopicidade, causando aumento no números de águas de hidratação. Para o catalisador $KCo^{III}W_{12}$, que inicialmente é amarelo, notou-se que após um longo tempo da síntese ele mudou gradativamente para verde, indicando que o heteroátomo sofreu redução de Co^{3+} para Co^{2+} .

Todos os sais sintetizados apresentaram alta solubilidade em água, mas em solventes orgânicos polares o comportamento foi diferente para cada sal. Por exemplo, em acetonitrila apenas o $KCo^{III}W_{12}$ foi totalmente solúvel; em metanol, foram solúveis o $KCo^{III}W_{12}$ e $KCo^{II}W_{12}$ enquanto que o $CoSiW_{12}$ foi parcialmente solúvel em ambos, e os heteropolissais foram totalmente insolúveis tanto em metanol quanto em acetonitrila. Em dimetilacetamida (DMA), apenas os sais contendo cobalto como heteroátomo foram totalmente solúveis, enquanto que os outros foram parcialmente solúveis. Em solventes apolares, todos foram insolúveis.

2.4.2 Testes qualitativos em acetonitrila

Os íons Co^{2+} e Co^{3+} são capazes de formar complexos organometálicos em acetonitrila. A adição de cloreto de cobalto(II) em ACN resulta em complexos do tipo $[Co(Cl)_x(MeCN)_{6-x}]$

(MATWAIYOFF e HOOKER, 1967) e essa característica permitiu inferir, de forma qualitativa, que o átomo de cobalto ocupou diferentes posições no ânion de Keggin.

Os sais CoCl_2 e CoSiW_{12} (únicos que possuem Co^{2+} como contra-íons) em acetonitrila resultaram em uma solução azul, produto da complexação do solvente com o metal. Os catalisadores $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ e $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ se dissolveram total ou parcialmente, porém não foi observado mudança de cor. Os demais, $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$ e $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$, não apresentaram solubilidade alguma e apenas se depositaram no fundo dos tubos de ensaio sem sofrerem alteração de suas respectivas colorações alguma (figura 12).

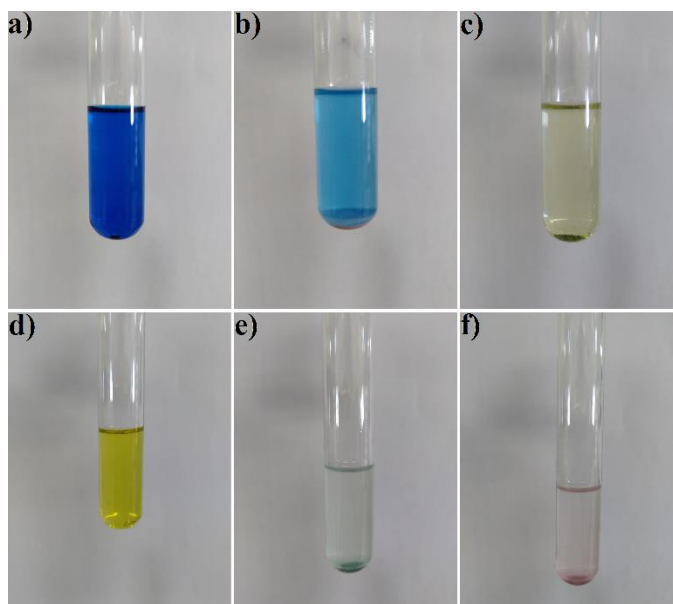


Figura 12: Coloração dos ensaios em acetonitrila do a) CoCl_2 e dos sais sintetizados b) CoSiW_{12} c) $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ d) $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ e) $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$ e f) $\text{KSiW}_{11}\text{Co}$.

Isso indica que, nesse caso o cobalto está impedido de se complexar à acetonitrila, seja por estar totalmente blindado no interior do heteropoliânion como heteroátomo, ou por estar ocupando a lacuna nas estruturas dos TMSPOMs. Além disso, também podemos concluir com esse teste que, mesmo os sais que apresentaram alguma solubilidade em ACN, permaneceram com sua estrutura do ânion de Keggin intacta, caso contrário a solução resultante não teria a coloração igual a cor do catalisador na forma sólida.

2.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

A espectroscopia no infravermelho dos sais polioxometalatos de Keggin é um importante ponto de partida para a caracterização destes compostos por fornecer informações a respeito de suas estruturas primária. Isto porque na região entre 1020 e 700 cm^{-1} temos bandas características que compõe a “impressão digital do ânion de Keggin”. Essas bandas são

referentes aos $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}^{\text{b}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}^{\text{a}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}^{\text{c}}-\text{W})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}^{\text{d}}-\text{W})$ em aproximadamente 1020 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 920 cm^{-1} e 750 cm^{-1} , respectivamente (ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, THOUVENOT e FRANCK, 1976; ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, FOURNIER, *et al.*, 1983). Nos espectros de todos os sais sintetizados (figura 13) essas bandas estão presentes, indicando que houve a formação do heteropoliânion e, embora alguns sais tenham sido sintetizados sofrendo grandes alterações estruturais, a estrutura de Keggin permaneceu íntegra ao final.

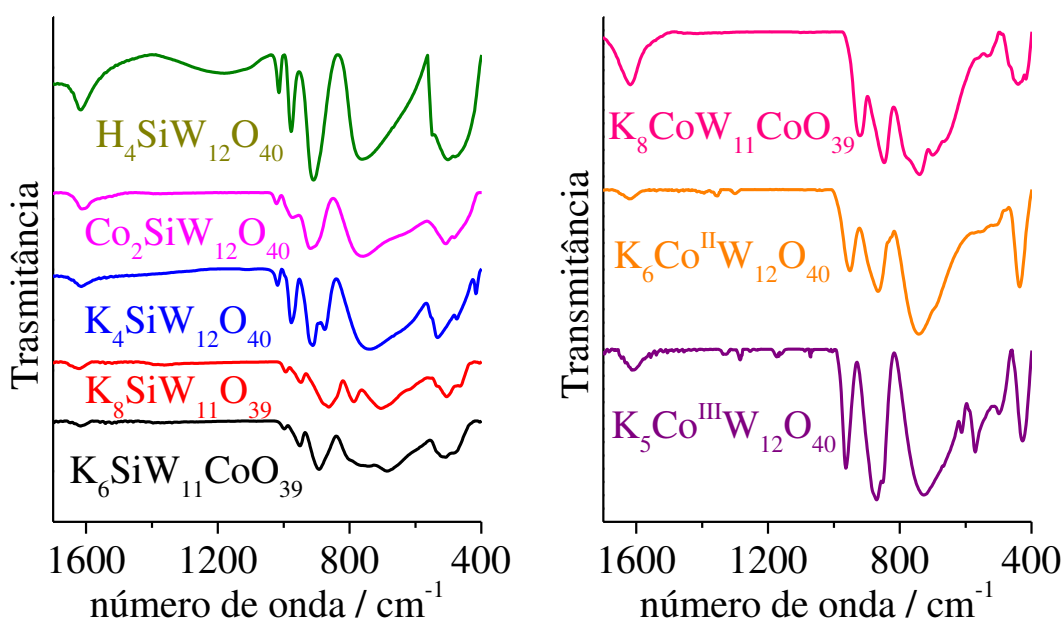


Figura 13: Espectros no infravermelho de todos os sais polioxometalatos sintetizados.

A título de comparação também foi obtido o espectro no infravermelho do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ comercial (designado, a partir de agora como HSiW_{12}). As bandas de absorção observadas na região da impressão digital (1600 a 400 cm^{-1}) dos espectros dos compostos que possuem o ânion do tipo $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (i.e. HSiW_{12} , CoSiW_{12} , e KSiW_{12}) foram similares, indicando que a substituição dos prótons por Co^{2+} ou K^+ não resultou na degradação da estrutura. Os heteroplissais cujos ânions foram modificados, isto é, a criação da lacuna, dopagem com cobalto ou a síntese do ânion polioxometalato contendo cobalto como heteroátomo também apresentaram todas as bandas características. Essas bandas sofreram deslocamentos para menores números de onda. Segundo a literatura, dois fatores são responsáveis para essa mudança: a interação do cátion potássio com o heteropoliânion e a diminuição de simetria no ânion de Keggin, que por sua vez afeta a força das ligações entre os átomos de oxigênio e tungstênio das unidades octaédricas (PIZZIO e BLANCO, 2007; DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2022).

A perda de simetria ocorre uma vez que o ânion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ deixa de possuir 4 tríades de octaedros WO_6 , passando uma delas a ter um $\text{W}=\text{O}$ a menos, tornando o ânion resultante mais assimétrico quando comparado ao inicial. A introdução do cobalto à lacuna reduz essa assimetria, entretanto as forças das ligações ainda são afetadas (SILVA *et al.*, 2022). Para os sais $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ e $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ esta assimetria está presente no tetraedro formado pelo átomo central, que por sua vez apresenta um arranjo levemente distorcido, comum em ânions polioxometalato de Keggin do tipo TMHPOM (NOLAN, ALLEN, *et al.*, 2000; KUN, JIA, *et al.*, 2008; LI, CHEN e ZHANG, 2009).

Para os heteropolissais que contém cobalto ocupando alguma posição no ânion de Keggin, há outras bandas de absorção importantes referentes às ligações entre o heteroátomo cobalto e os diferentes átomos de oxigênio. Na região próxima de 740 cm^{-1} e em 615 cm^{-1} temos as bandas referentes aos $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{O}^{\text{a}}-\text{W})$ e em 400 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{O})$. Essas bandas são bem perceptíveis nos espectros dos sais $\text{KCoW}_{11}\text{Co}$, $\text{KCo}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ e $\text{KCo}^{\text{III}}\text{W}_{12}$. No espectro do POM substituído por cobalto, SiWCo , essa banda foi sobreposta por outra, possivelmente referente à $\delta(\text{Si}-\text{O})$ que ocorre entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2018; NOLAN, BURNS e LAWRENCE, 1998; NOLAN, ALLEN, *et al.*, 2000). Na tabela 4 se encontra todas as principais bandas dos espectros no infravermelho de todos os sais sintetizados mais o *HSi* comercial.

Tabela 4: Principais bandas dos espectros no infravermelho e suas atribuições.

Atribuições/ cm ⁻¹	Catalisadores							
	<i>HSiW</i> ₁₂	<i>CoSiW</i> ₁₂	<i>KSiW</i> ₁₂	<i>KSiW</i> ₁₁	<i>KSiW</i> ₁₁ Co	<i>KCoW</i> ₁₁ Co	<i>KCo</i> ^{II} <i>W</i> ₁₂	<i>KCo</i> ^{III} <i>W</i> ₁₂
$\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}^{\text{b}})$	1014	1022	1018	995	998	920	953	962
$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}^{\text{a}})$	978	973	975	949	950	---	---	---
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}^{\text{c}}-\text{W})$	910	921	912	866	893	847	864	872
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}^{\text{d}}-\text{W})$	760	769	739	785	775	785	---	---
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	501	509	532	505	511	---	---	---
$\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{O}^{\text{a}}-\text{W})$	---	---	---	---	---	741	740	733
$\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{O})$					478	442	436	426

O^a corresponde ao oxigênio ligado ao heteroátomo.

O^b corresponde ao oxigênio terminal.

O^c corresponde ao oxigênio entre dois vértices.

O^d corresponde ao oxigênio que compartilha uma aresta com outro.

Uma outra banda de absorção comum a todos os ânions de Keggin e que é possível notar nos espectros de todos os sais sintetizados foi observada na região próximo a 1600 cm^{-1} . Ela é atribuída aos estiramentos assimétricos dos íons di-aquahidrônio (H_5O_2^+). Era esperado que essa banda estivesse presente uma vez que, sua existência corresponde à interação entre um ânion e outro através de ligações de hidrogênio intercalada pelo íon di-aquahidrônio e os oxigênios terminais (O^a) do ânion de Keggin (KOZHEVNIKOV, 1998). Para que essa banda não apareça, e conseqüentemente, o íons H_5O_2^+ não estejam presente nas estruturas dos heteropolissais, estes devem ser submetidos a tratamentos térmicos em condições estritamente controladas para que, então, o sal anidro e anidrido seja obtido (KOZHEVNIKOV, 1998).

2.4.4 Espectroscopia Raman

Através da espectroscopia Raman também podemos obter informações a respeito da formação da estrutura primária do ânion de Keggin dos sais sintetizados. Além disso, obtendo os espectros em diferentes regiões da amostra é possível inferir sobre a homogeneidade do material.

Os espectros Raman dos sais (figura 14) apresentaram as principais bandas do ânion de Keggin, localizadas em aproximadamente 1000 cm^{-1} ($\nu_s(\text{W}=\text{O})$), 980 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{W}=\text{O}^b)$), entre 880 e 916 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{O}-\text{W}-\text{O})$) e $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{X}-\text{O})$, $\text{X} = \text{Si}$ ou Co), estando todas de acordo com dados da literatura (ATIA, ARMBRUSTER e MARTIN, 2008; ZHU, ZHU, *et al.*, 2012; SOARES, GONÇALVES, *et al.*, 2018; JIN, YI, *et al.*, 2010; ORLOVSKAYA, STEINMETZ, *et al.*, 2005).

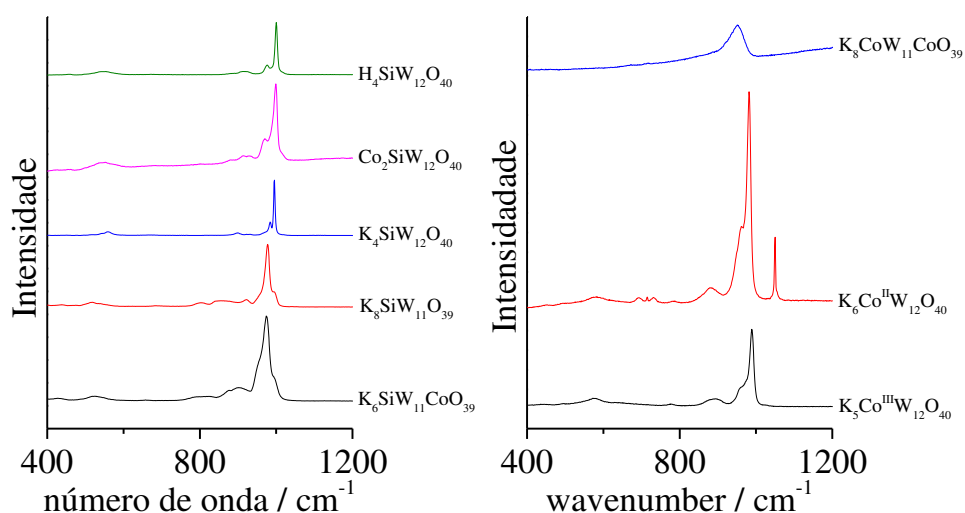


Figura 14: Espectros Raman do heteropoliácido de silício e de todos os sais polioxometalatos sintetizados.

O espectro do catalisador $KCoW_{11}Co$ apresentou um comportamento diferente dos demais, com somente uma banda larga e uma linha de base ascendente no sentido de maiores números de onda. Isso é típico de materiais amorfos, que por sua vez apresentam bandas mais largas, geralmente resultante da sobreposição de duas ou mais bandas. Espectros obtidos em diferentes regiões da amostra (figura 15) apresentaram o mesmo perfil, o que mostra que mesmo sendo mais amorfo em comparação aos outros sais sintetizados, o catalisador se mostrou homogêneo.

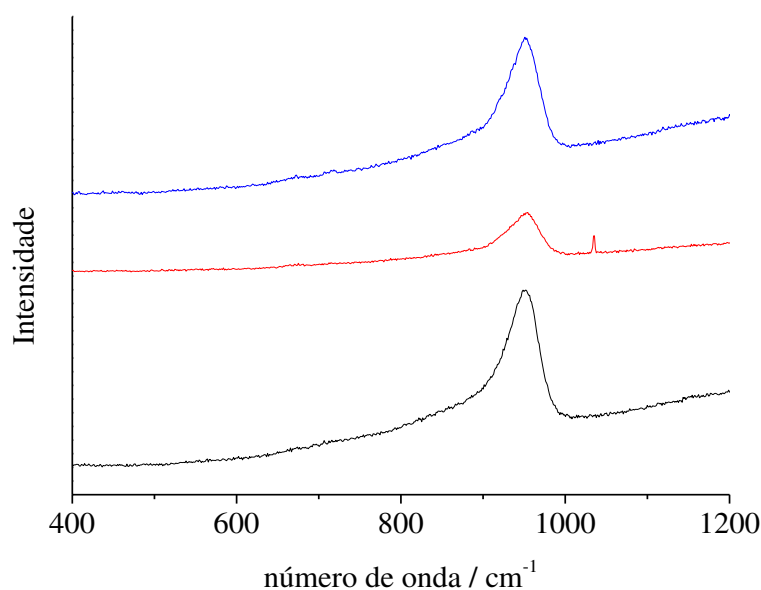


Figura 15: Espectro Raman do catalisador $K_8CoW_{11}CoO_{39}$; essa característica de banda muito alargada é característico de amostras amorfas.

Embora, todos os espectros tenham grande similaridade, uma banda estreita, não esperada, em número de onda igual a 1050 cm^{-1} pode ser observada no espectro do sal $KCo^{II}W_{12}$. As informações a respeito dos espectros Raman de sais contendo cobalto como heteroátomo ainda são muito escassas na literatura e nada foi encontrado a respeito de sua atribuição. Entretanto, foi observado que essa banda sofreu diminuição em sua intensidade ao se obter múltiplos espectros (figura 16), o levou a concluir que se tratava de radiação espúria, conhecidas como *spikes*, que nada mais são do que raios cósmicos que, devido a sua alta energia, são capazes de atravessar o equipamento e serem captados pelo detector.

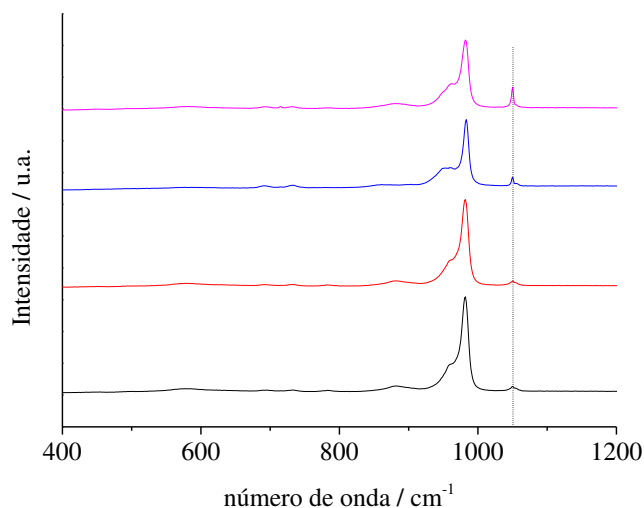


Figura 16: Efeito da interferência de radiação espúria (*spikes*) nas medidas Raman do catalisador $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ destacado pela linha pontilhada.

Vale notar também, que os espectros Raman obtidos em diferentes regiões da amostra apresentaram alta reprodutibilidade, indicando que o catalisador se mostrou homogêneo, e conseqüentemente, sugerindo que ele tem uma alta pureza.

Uma preocupação a parte na síntese de sais polioxometalatos é a possibilidade de parte dos reagentes precipitarem na forma de ácido túngstico (H_2WO_4) ou na forma de óxido de tungstênio (WO_3), substâncias que também apresentam potencial atividade catalítica. Comparando os espectros Raman dos catalisadores sintetizados com o ácido túngstico comercial (figura 17) é possível notar grandes diferenças. Foi observada a presença de uma banda em aproximadamente 400 cm^{-1} ($\nu(W-OH_2)$), a ausência do ombro causado pela banda em 980 cm^{-1} (presente nos espectros dos sais) e uma banda de alta intensidade em 635 cm^{-1} ($\nu(O-W-O)$) (INGHAM, CHONG e TALLON, 2005). Essas diferenças nos espectros Raman indicam que não ocorreu co-precipitação de ácido túngstico ou óxidos de tungstênio nas sínteses dos heteropolissais, principalmente porque os espectros Raman destes POMs (figura 14) não apresentam a banda em aproximadamente 650 cm^{-1} , presente na figura 17.

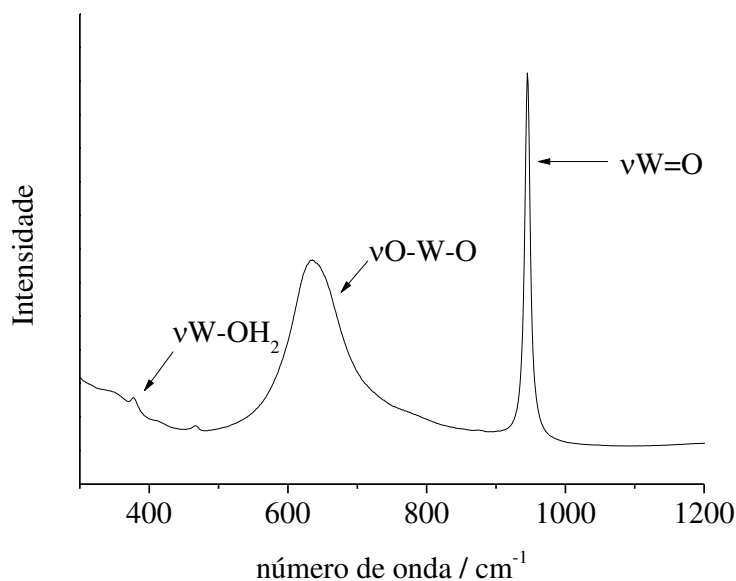


Figura 17: Espectro Raman do ácido túngstico; comparando com os espectros dos sais é possível perceber que não ocorreu a formação dessa substância uma vez que a banda em aproximadamente 650 cm^{-1} é ausente nos sais sintetizados.

2.4.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia no ultravioleta também é uma técnica capaz de fornecer informações a respeito da estrutura primária dos catalisadores polioxometalatos. Para o ânion de Keggin, as principais bandas esperadas ocorrem entre 190-200 nm, referente à transferência de carga entre o oxigênio terminal e o tungstênio ($\text{W}=\text{O}$, $d_{\pi} - p_{\pi}$) e em aproximadamente 260 nm, também referente à transferência de carga, porém do oxigênio em ponte com dois tungstênio ($\text{W}-\text{O}-\text{W}$, $d_{\pi} - p_{\pi} - d_{\pi}$) (DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2022). Os espectros de todos os sais (figura 18-a) apresentaram essas bandas esperadas, assim como o *H*Si comercial.

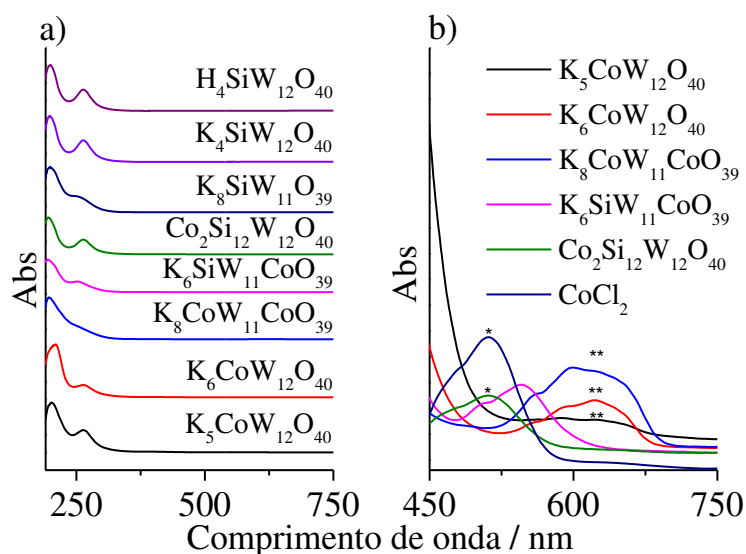


Figura 18:(a) espectros no UV-Vis das soluções diluídas de todos os sais sintetizados; (b) espectros no UV-Vis de soluções concentradas dos catalisadores sintetizados e do cloreto de cobalto (comparação).

Na região do visível deveriam aparecer as bandas de absorção referentes às transições $d-d$, todavia, nos catalisadores que contém somente W^{6+} como metal de transição estas devem estar ausentes, uma vez que este cátion é d^0 . Porém, quando o cobalto está presente no heteropoliânion, é possível que as bandas de absorção atribuídas as transições $d-d$ possam ser observadas.

As bandas de absorção $d-d$ são proibidas por Laporte, sendo, portanto, de baixa intensidade. Para serem detectadas, é necessário utilizar soluções mais concentradas (figura 18-b). Foi observado que a posição do Co^{2+} interfere na posição do máximo de absorção. Para os sais $CoSiW_{12}$ e $CoCl_2$, seus máximos (destacado no gráfico como *) se encontram em mesmo número de onda evidenciando que o metal de transição de fato está presente como contra-íon.

Os espectros dos catalisadores que possuem cobalto como heteroátomo também tiveram seus máximos de absorção em comprimentos de onda aproximadamente iguais (destacado no gráfico como **). Quando o cobalto se encontra como heteroátomo na posição central do ânion de Keggin, três bandas de absorção eram esperadas em comprimentos de onda iguais a 560, 600 e 650 nm, aproximadamente, típicas de íons cobalto em um arranjo tetraédrico (DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2022). Porém, no espectro de absorção na região do visível essas bandas apareceram superpondo-se em parte umas às outras. No caso do catalisador contendo Co^{3+} , suas bandas além de se sobreporem, apresentaram menores intensidades. À isso foi atribuído a influência de seu estado de oxidação. Entretanto, estudos mais detalhados a respeito da influência do número de oxidação do átomo de cobalto ainda devem ser realizados.

2.4.6 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)

A partir das análises termogravimétricas podemos determinar o número de águas de hidratação remanescente em todos os catalisadores sintetizados, calculando a derivada primeira. Além das águas de hidratação, pode-se inferir sobre as temperaturas em que cada ânion de Keggin começa a se degradar.

Na discussão a respeito dos espectros no infravermelho foi falado sobre as bandas em aproximadamente 1600 cm^{-1} , a qual foi atribuída os estiramentos assimétricos das ligações H-O nos íons $H_5O_2^+$. Era esperado que os catalisadores apresentassem alguma perda de água oriundo da desidratação desses íons, mesmo após terem sido submetidos a uma etapa de tratamento térmico como último passo da síntese.

Nas curvas de TG-DTG (figura 19) essa perda foi observada, sendo, a largura do primeiro pico uma indicação do intervalo de temperatura em que ocorreu diminuição da massa decorrente da remoção de água de hidratação.

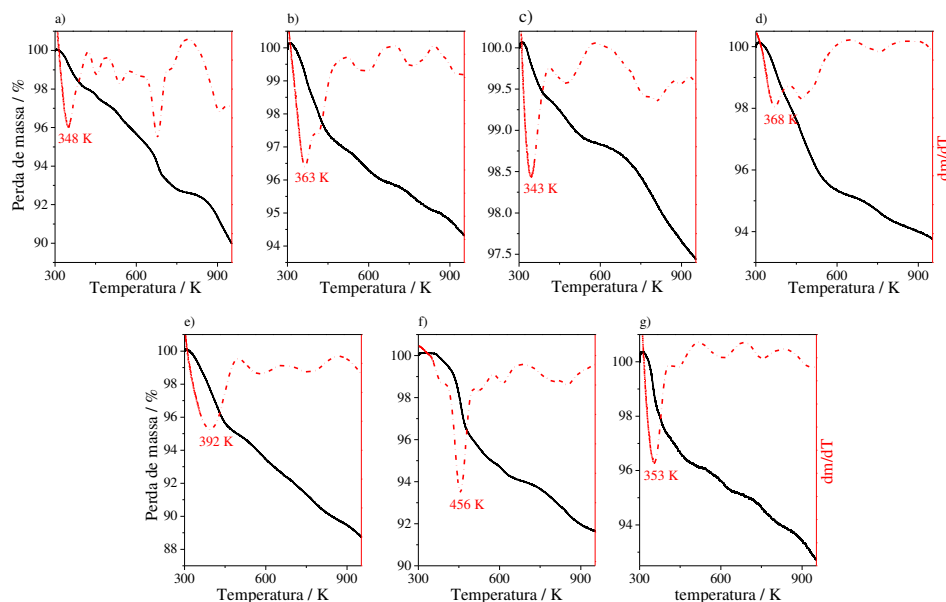


Figura 19: Curvas termogravimétricas (preto) e derivadas da termogravimetria (vermelho) de todos os sais sintetizados a) $K_5Co^{III}W_{12}$, b) $K_6Co^{II}W_{12}$, c) $KSiW_{12}$, d) $KSiW_{11}Co$, e) $KCoW_{11}Co$, f) $CoSiW_{12}$ e g) $KSiW_{11}$

Com base nesses picos, foi calculado o número de águas por mol de catalisador utilizando a seguinte equação:

$$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{cat}}} = \frac{(\%m \cdot M_{\text{cat}}^{\text{anidro}})}{M_{\text{água}}} \quad \text{equação 1}$$

Onde,

$\%m$ corresponde ao percentual de massa perdido até a temperatura onde houve o primeiro pico nas curvas DTG;

$M_{\text{cat}}^{\text{anidro}}$ é a massa molar do catalisador anidro;

$M_{\text{água}}$ é a massa molar da água;

$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{cat}}}$ é o número de mol de água por mol de catalisador.

Na tabela 5 estão reunidos o número de mols de água perdido por mol de catalisador bem como as temperaturas em que ocorreram.

Tabela 5: Faixas de temperaturas em que ocorreram perdas de águas de hidratação observadas nas curvas termogravimétricas.

Catalisador	Faixa de temperatura/K	$n_{\text{água}}/n_{\text{cat}}$
$CoSiW_{12}$	300 – 506	7
$KSiW_{12}$	300 – 419	2
$KSiW_{11}$	300 – 407	5
$KSiW_{11}Co$	300 – 423	3
$KCoW_{11}Co$	300 – 498	9
$KCo^{II}W_{12}$	300 – 502	5
$KCo^{III}W_{12}$	300 - 425	2

Outros picos de perda de massa apareceram no intervalo entre 500 a 800 K. Estes correspondem à perdas parciais de oxigênio e a formação do sal anidrido, ou seja, a essa temperatura o ânion de Keggin começa a sofrer degradação (DA SILVA, ANDRADE e SAMPAIO, 2020) e em temperaturas superiores a 800 K ocorre a decomposição completa do ânion do poliânion gerando os óxidos dos elementos presentes.

As análises de TG-DSC (figura 20) nos permite identificar a temperatura em que ocorreu a decomposição completa do ânion de Keggin a partir da presença de picos exotérmicos (MICEK-ILNICKA, 2009).

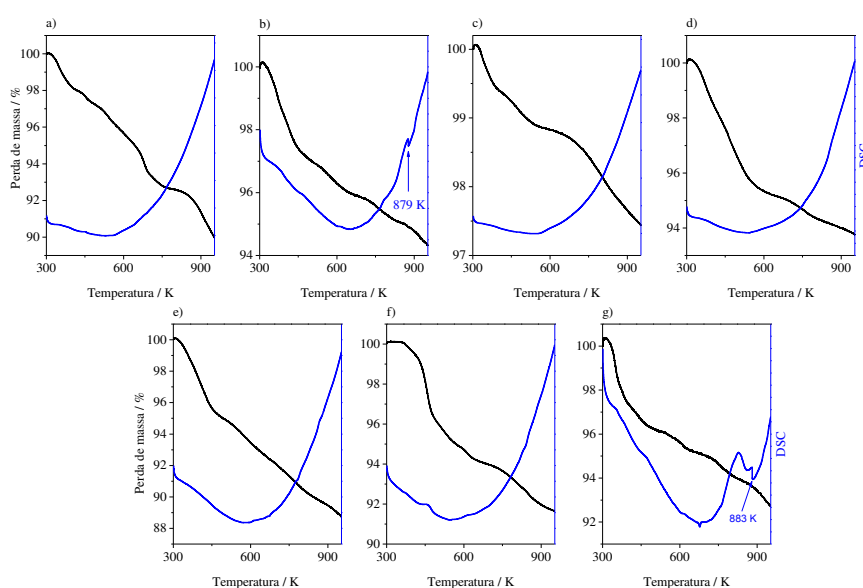


Figura 20: Curvas termogravimétricas (preto) associadas com suas respectivas calorimetria diferenciais (azul); a) $K_3Co^{III}W_{12}$, b) $K_6Co^{II}W_{12}$, c) $KSiW_{12}$, d) $KSiW_{11}Co$, e) $KCoW_{11}Co$, f) $CoSiW_{12}$ e g) $KSiW_{11}$

Diferente do que era esperado, apenas dois catalisadores, o $KCo^{II}W_{12}$ e $KSiW_{11}$, apresentaram picos exotérmicos, que apareceram em 879 e 883 K, respectivamente. A ausência desses picos nas curvas de calorimetria exploratória diferencial indica que o ânion de Keggin não se decompôs por completo, sendo necessário maiores temperaturas. Isso corrobora com uma das principais vantagens desses compostos, que é a sua estabilidade térmica.

2.4.7 Difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X de um sólido determina o seu grau de cristalinidade, uma vez que essa propriedade é diretamente proporcional aos números de linhas estreitas e bem definidas presentes em seu difratograma (JENKINS, 2006). Além disso, essa técnica de caracterização fornece informações a respeito da estrutura secundária dos polioxometalatos de Keggin, uma vez que a presença de diferentes cátions e variações no número de águas de hidratação são capazes de alterar a cristalinidade desses compostos sem que ocorra uma alteração estrutural no ânion, propriamente dito. Na figura 21 são apresentados todos os difratogramas dos catalisadores sintetizados, além daquele referente ao ácido silicotúngstico, que foi usado a título de comparação.

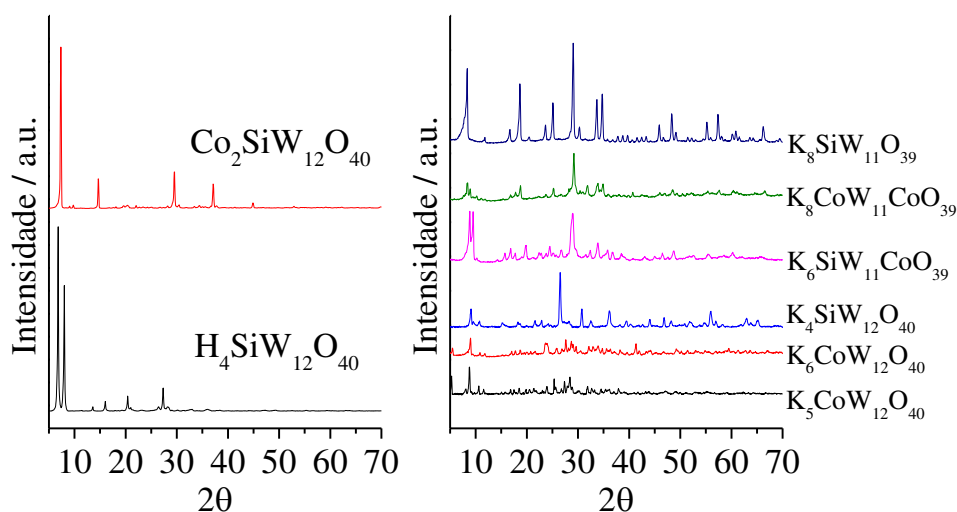


Figura 21: Difratogramas do heteropoliácido de silício (para comparação) e dos heteropolissais sintetizados.

Inicialmente, pode-se notar que todos os sais sintetizados, com exceção do $CoSiW_{12}$, apresentaram uma menor intensidade em suas linhas de difração, bem como o alargamento delas, indicando que os catalisadores possuem um menor grau de cristalinidade quando comparados ao $HSiW_{12}$. No difratograma do heteropoliácido podemos notar a presença de picos de difração característicos para o ânion de Keggin, estando elas em 2θ entre 5 e 40° . Esses picos estão presentes em todos os difratogramas dos heteropolissais, com pequenas variações nos

valores de 2θ , indicando a formação do ânion de Keggin, até mesmo para aqueles não possuem o $HSiW_{12}$ como precursor. Foi observado também, nos difratogramas dos sais sintetizados, o surgimento de várias outros picos de difração, principalmente em $2\theta > 40^\circ$. Isto foi atribuído na literatura à presença dos cátions K^+ e Co^{2+} (DA SILVA e RODRIGUES, 2020).

Já entre os sais que possuem K^+ como contra-íon, é possível notar que o catalisador $KSiW_{11}$ possui uma maior cristalinidade quando comparado aos $KSiW_{11}Co$ e $KCoW_{11}Co$, uma vez que as linhas de difração presentes em seu difratograma são mais estreitas e bem definidas. No caso do $KSiW_{11}Co$, é possível notar que as linhas de difração em $2\theta \sim 10^\circ$ sofreram uma diminuição da intensidade. Segundo a literatura essa é uma característica da inclusão do Co^{2+} à lacuna (DONG, YU, *et al.*, 2017; DA SILVA, ANDRADE e SAMPAIO, 2020).

Os catalisadores $KCo^{II}W_{12}$ e $KCo^{III}W_{12}$ apresentaram difratogramas muito semelhantes, sendo o sal contendo Co^{3+} como heteroátomo mais amorfo. A literatura carece de informações a respeito dos padrões de difração desses materiais, não sendo possível fazer uma comparação com bancos de dados, entretanto, para intervalo de 2θ entre 5 e 30° é possível notar a presença das linhas de difração referentes ao ânion de Keggin, corroborando para a formação do ânion.

Uma estimativa do tamanho dos cristalitos (tabela 6) foi calculada para cada catalisador utilizando uma equação proposta por Scherrer (PATTERSON, 1939):

$$L = \frac{0,93.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad \text{Equação 2}$$

onde,

L é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada na análise (igual à 0,154060 nm);

β é a largura a meia altura da linha de difração mais intensa (em radianos);

$\cos\theta$ é o cosseno do ângulo da linha de difração mais intensa.

Tabela 6: Tamanho dos cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer.

Catalisador	Tamanho do cristalito/nm
$CoSiW_{12}$	33
$KSiW_{12}$	24
$KSiW_{11}$	28
$KSiW_{11}Co$	28
$KCoW_{11}Co$	21
$KCo^{II}W_{12}$	27
$KCo^{III}W_{12}$	33

2.4.8 Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio fornecem informações a respeito das características superficiais dos catalisadores como área superficial, volume e tamanho médio dos poros. Ou seja, trata-se de uma análise capaz de fornecer informações a respeito da estrutura terciária dos sais polioxometalato de Keggin. Partindo de um comparativo dos comportamentos apresentados pelas isotermas de adsorção/dessorção com os padrões estabelecidos pela IUPAC (figura 22) (SING, 1985) é possível determinar as características dos poros dos catalisadores.

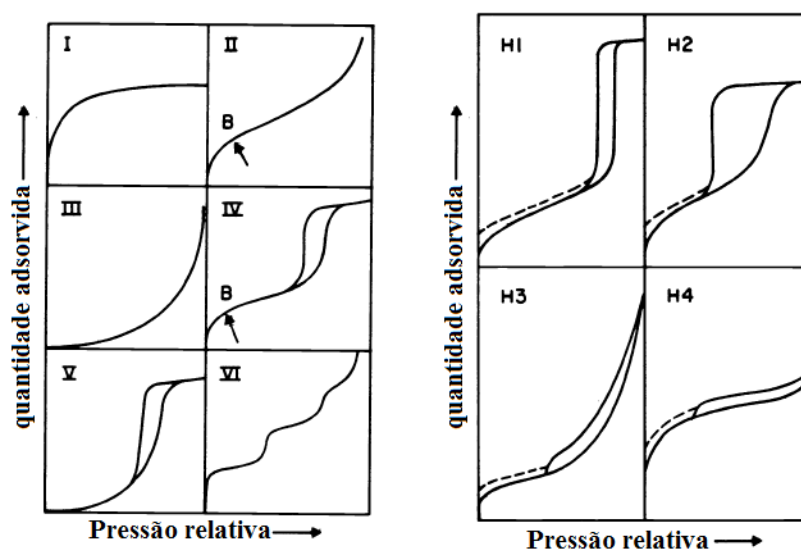


Figura 22: Tipos de isotermas de adsorção/dessorção (esq.) e histeresises, segundo a classificação da IUPAC (adaptado de SING, 1985).

As isotermas de todos os heteropolissais sintetizados são mostradas na figura 23.

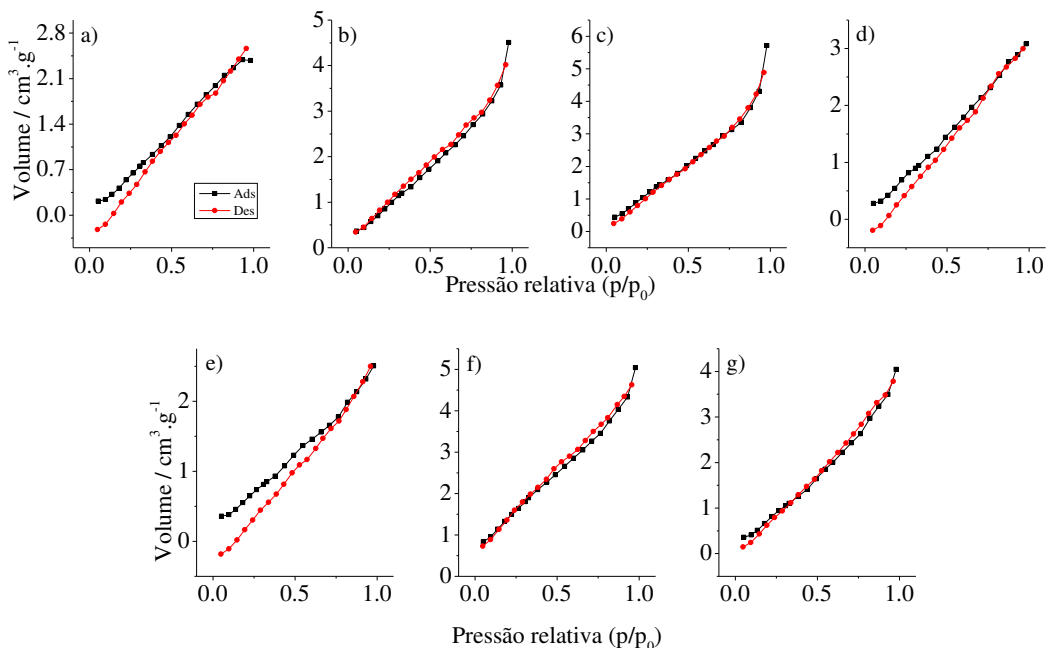


Figura 23: Isotermas de fisiossorção de nitrogênio dos catalisadores sintetizados; a) $KCo^{III}W_{12}$, b) $KCo^{II}W_{12}$, c) $KCoW_{11}Co$, d) $KSiW_{11}Co$, e) $KSiW_{11}$, f) $KSiW_{12}$, g) $CoSiW_{12}$.

Os catalisadores apresentaram isotermas do tipo III, o que significa que as moléculas do adsorvato interagiram mais entre si do que com o sólido (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001), sendo esse um indício de que os sais apresentam poros de volume muito pequeno. As histereses apresentadas foram do tipo H3, as quais não apresentam nenhuma adsorção para maiores valores de pressão relativa. Isto relaciona-se à sistemas de baixa pressão, geralmente associada a mudança no volume de gás adsorvido, resultado de uma mudança no tamanho dos poros (os poros passam a ter formatos de fendas) ou a absorção irreversível de moléculas em poros com a mesma largura do gás adsorvido (SING, 1985; ALOTHMAN, 2012).

Um material sólido pode ser classificado quanto ao tamanho de seus poros em microporoso (≤ 2 nm), mesoporoso ($2 < x < 50$ nm) ou macroporoso (≥ 50 nm). A partir dos gráficos de distribuição dos poros (figura 24), podemos inferir que os catalisadores sintetizados são materiais mesoporosos.

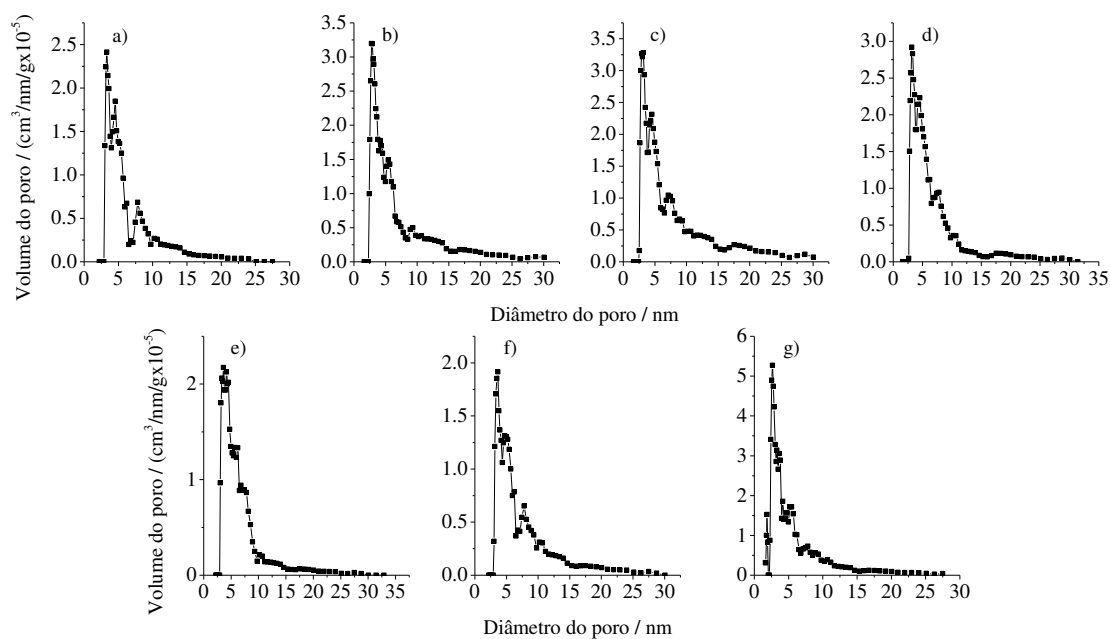


Figura 24: Gráficos de distribuição dos poros dos catalisadores sintetizados; a) $KCo^{III}W_{12}$, b) $KCo^{II}W_{12}$, c) $KCoW_{11}Co$, d) $KSiW_{11}Co$, e) $KSiW_{11}$, f) $KSiW_{12}$, g) $CoSiW_{12}$.

Embora a distribuição de poros dos heteropolissais seja da ordem de materiais mesoporosos, sua distribuição de poros apresentou valores muito próximos a de materiais microporosos. Pode-se observar também que a posição do átomo de cobalto na estrutura de Keggin não alterou a distribuição de poros de forma significativa, bem como a composição do contra-íon.

Todos os sais apresentaram áreas superficiais menores que $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (tabela 7), corroborando com valores da literatura para heteropolissais (MOFFAT, 1989; MISONO, 2001). Isso significa que nenhuma das modificações realizadas no ânion de Keggin alterou significativamente suas propriedades de textura e porosidade.

Tabela 7: Características superficiais dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área superficial/ m^2g^{-1}	Volume médio dos poros/ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\times 10^{-3}$	Diâmetro médio dos poros/ nm
$KCo^{III}W_{12}$	3,2	3,2	3,3
$KCo^{II}W_{12}$	4,4	5,9	2,8
$KCoW_{11}Co$	5,3	7,2	3,2
$KSiW_{11}Co$	4,1	5,6	3,2
$KSiW_{11}$	3,7	4,4	3,6
$KSiW_{12}$	2,8	3,7	3,6
$CoSiW_{12}$	6,0	6,8	2,6

2.4.9 Espectroscopia de energia por dispersão de raios-X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por EDS é uma importante ferramenta da MEV na determinação da composição química de uma amostra, mesmo que de forma semi-quantitativa. Esta técnica depende da interação dos raios-X proveniente de uma fonte de emissão com a amostra e se baseia no princípio de que cada elemento possui uma estrutura eletrônica única, originando picos que irão compor um espectro único para um determinado material (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007; WANG, 2016). Porém, uma de suas limitações consiste nas características superficiais da amostra. Caso ela apresente alta rugosidade pode haver interferência na precisão dos resultados.

Imagens obtidas através da MEV (figura 25) mostraram que todos os sais possuem uma alta compactação, o que contribui para a formação de um material de baixa área superficial, como foi comprovado através da técnica de fisiossorção de gases. Além disso, podemos notar que os catalisadores diferem entre si em relação às suas características morfológicas.

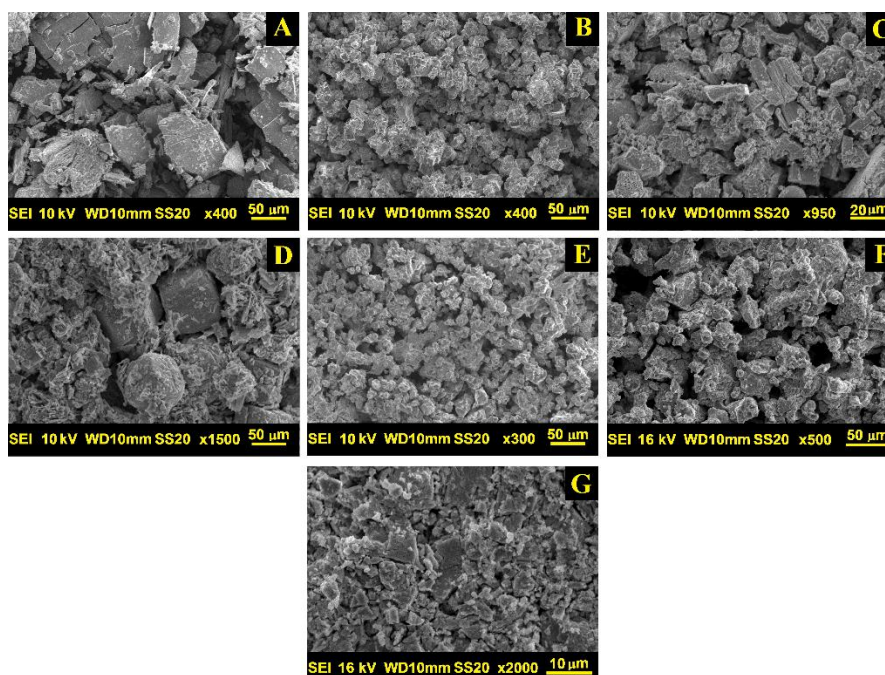


Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores sintetizados; a) $CoSiW_{12}$, b) $KSiW_{11}$, c) $KSiW_{11}Co$, d) $KCoW_{11}Co$, e) $KCo^{II}W_{12}$, f) $KCo^{III}W_{12}$ e g) $KSiW_{12}$.

A partir das imagens MEV também pode-se notar que as partículas do catalisador $KSiW_{11}$ (figura 25-b) apresentaram maior grau de cristalinidade com formato das partículas mais definidas, e que após a inclusão do átomo de cobalto à lacuna essa cristalinidade diminuiu, tornando o sal mais amorfo. O mesmo foi observado para o catalisador $KCoW_{11}Co$ (figura 25-d). Esses resultados estão condizentes com os difratogramas de raios-X, onde pode-se observar essa diminuição da cristalinidade através da redução da intensidade nas linhas de difração. Os heteropolissais $CoSiW_{12}$ e $KSiW_{12}$ (figura 25-a e g, respectivamente) apresentaram muita diferença em suas imagens de microscopia, sendo o sal de potássio um material muito mais compacto. Isso está em acordo com a grande diferença de área superficial observadas nas análises de fisissorção de nitrogênio.

Em relação aos sais contendo cobalto como heteroátomo (figuras 25-e e f), suas imagens de MEV apresentaram grande similaridade. Ambas as partículas possuem formas indefinidas e alto grau de compactação, e assim como nas análises de fisissorção de nitrogênio, apresentaram uma morfologia semelhante.

Analisando os espectros de EDS mostrados na figura 26, foi possível comprovar a composição química dos catalisadores. Não foi detectado a presença de elementos como sódio, carbono ou cloro, indicando que os reagentes precursores não estavam presentes nas amostras de heteropolissais. Isso significa que durante o processo de síntese todos os reagentes foram consumidos ou que a purificação dos mesmos foram realizadas com êxito.

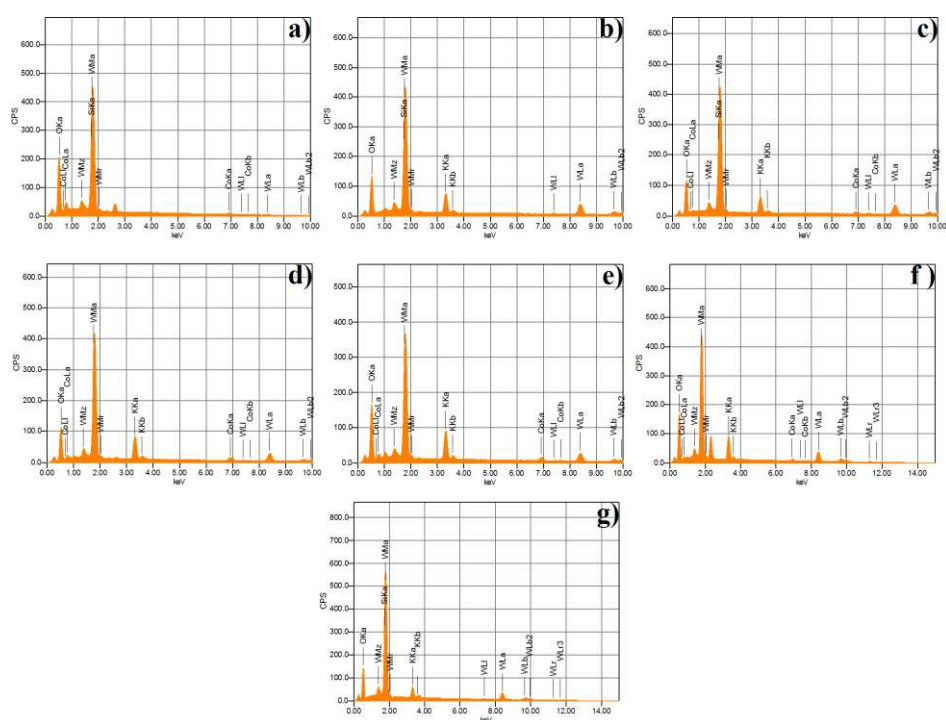


Figura 26: Espectros de EDS dos catalisadores sintetizados; a) $CoSiW_{12}$, b) $KSiW_{11}$, c) $KSiW_{11}Co$, d) $KCoW_{11}Co$, e) $KCo^{II}W_{12}$, f) $KCo^{III}W_{12}$ e g) $KSiW_{12}$.

Os dados referentes aos percentuais de massa de cada elemento (teórico e experimental) estão reunidos na tabela 8.

Tabela 8: Percentuais de massa teórico e experimentais dos elementos que constituem os catalisadores obtidos a partir das análises de EDS.

Catalisador	% massa teórico					% massa experimental				
	K	Co	Si	W	O	K	Co	Si	W	O
$Co_2SiW_{12}O_{40}$	0	3,94	0,94	73,73	21,39	0	2,72	0,10	73,75	23,83
$K_8SiW_{11}O_{39}$	10,47	0	0,94	67,70	20,89	9,24	0	0,13	72,04	18,59
$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	7,90	1,99	0,95	68,14	21,28	7,60	3,72	0,15	72,66	15,87
$K_8CoW_{11}CoO_{39}$	10,17	3,83	0	65,72	20,28	10,01	3,32	0	65,22	14,97
$K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$	7,47	1,88	0	70,27	20,38	11,08	6,12	0	60,67	22,13
$K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$	6,31	1,90	0	71,15	20,64	7,87	2,13	0	62,12	22,07
$K_4SiW_{12}O_{40}$	5,16	0	0,93	72,80	21,12	4,29	0	0,78	77,98	16,95

Alguns elementos de parte dos catalisadores apresentaram percentuais experimentais discrepantes dos percentuais teóricos. Isso se deve ao aspecto físico da amostra durante a análise. Como foi dito anteriormente, caso a amostra apresente uma superfície pouco polida ou com muita rugosidade, a precisão da análise é prejudicada. Todos os sais que contém silício apresentaram valores experimentais muito diferentes dos teóricos. Uma possível explicação é que, nos espectros de EDS, a região em que ocorre o sinal do silício é muito próximo à do tungstênio, logo pode ter ocorrido uma sobreposição dos sinais, interferindo na quantificação do silício e superestimando a quantificação do tungstênio.

2.4.10 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica tem como finalidade avaliar a força ácida dos sítios ativos dos catalisadores. Substâncias que apresentam um valor de potencial elétrico inicial menor que 0 mV é designado como tendo sítios ácidos fracos, entre 0 e 100 mV são fortes e maior que 100 mV, muito forte (KUZMINSKA, KOVALCHUK, *et al.*, 2014). A figura 27 contém as curvas de titulação de todos os heteropolissais.

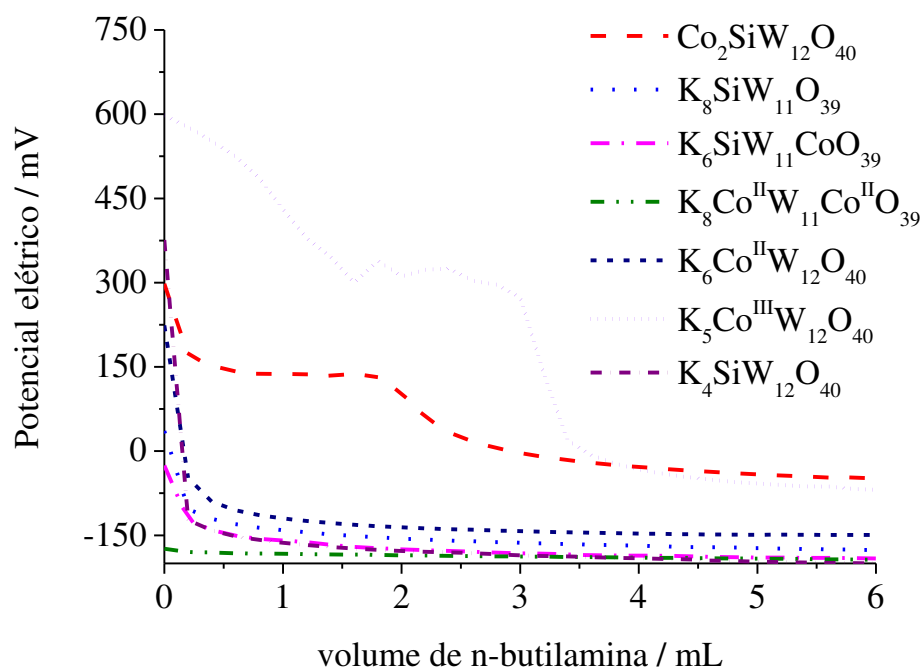


Figura 27: Curvas de titulação potenciométrica dos catalisadores sintetizados.

Com base nas curvas de titulação vemos que os catalisadores que possuem sítios ácidos muito forte são $KCo^{III}W_{12}$, $KCo^{II}W_{12}$, $CoSiW_{12}$ e $KSiW_{12}$; apenas o catalisador $KSiW_{11}$ apresentou sítios ácidos fortes; os sais $KCoW_{11}Co$ e $KSiW_{11}Co$ apresentaram sítios ácidos fracos.

A região onde a curva de titulação atinge o platô pode ser utilizada para calcular o número de sítios ácidos dos catalisadores. Além disso, quando sítios ácidos com diferenças de forças ou natureza (Lewis ou Brønsted) estão presentes, mais de um plateau pode ser observado. Tipicamente, a n-butilamina pode ser protonada reagindo com um sítio de Brønsted (íons H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$). Além disso, ela pode também reagir com cátions livres que apresentam subníveis *d* aptos a receberem pares de elétrons (Co^{2+} , Co^{3+}).

Os catalisadores $KCo^{III}W_{12}$ e $CoSiW_{12}$ apresentaram dois platôs cada um em suas curvas de titulações. Na curva de titulação do $CoSiW_{12}$ isso pode ser atribuído a capacidade do cobalto complexar à n-butilamina e portanto um maior volume de titulante foi necessário para neutralizar os seus sítios ácidos. No caso $KCo^{III}W_{12}$, além do platô, sua curva apresentou variações inesperadas nos valores de potencial elétrico para volumes intermediários de n-butilamina, seguida de uma queda abrupta. Foi observado ao longo de sua titulação que a solução contendo o catalisador sofreu alteração de cor (de amarelo para verde) a medida em que se adicionava o titulante, seguida da precipitação de um pó branco. Isso indica que em maiores concentrações de n-butilamina o ânion de Keggin sofreu degradação, ocorrendo a liberação de espécies capazes de reagir com n-butilamina.

Com exceção do $CoSiW_{12}$ e do $KCo^{III}W_{12}$ que sofreram influência da complexação com a n-butilamina, todas as curvas de titulação dos outros heteropolissais apresentaram um decréscimo abrupto no potencial de eletrodo após a adição de pequenos volumes de titulante, indicando que o número de sítios ácidos totais é pequeno. Se tratando de sais polioxometalato de Keggin, esse resultado era esperado uma vez que no estado sólido, os únicos prótons presentes seriam aqueles na forma $H_5O_2^+$, como detectado pela espectroscopia no infravermelho. Porém apenas a titulação potenciométrica dos sais não é o suficiente para distinguir entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Na tabela 9 estão reunidos os valores de potenciais elétricos iniciais e o caráter dos sítios ácidos de todos os heteropolissais sintetizados.

Tabela 9: Valores de potencial elétrico inicial de cada catalisador bem como a classificação dos seus sítios ácidos.

Catalisador	Potencial elétrico Inicial/	
	mV	Força dos sítios ácidos
$CoSiW_{12}$	298	Muito forte
$KSiW_{12}$	376	Muito Forte
$KSiW_{11}$	36	Forte
$KSiW_{11}Co$	-25	Fraco
$KCoW_{11}Co$	-174	Fraco
$KCo^{II}W_{12}$	224	Muito forte
$KCo^{III}W_{12}$	550	Muito forte

2.4.11 Análise ciclovoltamétrica do sais polioxometalatos $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ e $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$

Na síntese dos heteropolissais contendo cobalto como heteroátomo pode ocorrer a formação de outros derivados contendo cobalto em diferentes posições no ânion de Keggin, como aqueles outros sintetizados neste trabalho. A partir das análises ciclovoltamétricas é possível inferir sobre a pureza dos compostos e garantir a ausência do metal em outras posições possíveis. A partir das análises dos ciclovoltamogramas (figura 28), foi observado que ambos os ciclovoltamogramas apresentaram apenas um par redox referente ao $Co^{2+/3+}$, estando de acordo com a literatura (RAFIEE, ZOLFAGHARIFAR, *et al.*, 2012):

$K_6CoW_{12}O_4$: Pico anódico – $E_{ap} = 908.2$ mV e pico catódico – $E_{cp} = 817.9$ mV

$K_5CoW_{12}O_4$: Pico anódico – $E_{ap} = 888.7$ mV e pico catódico – $E_{cp} = 817.9$ mV

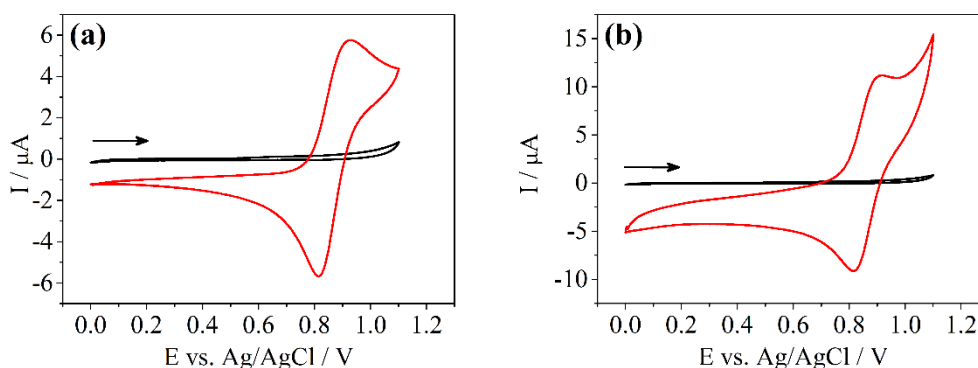


Figura 28: Ciclovoltamogramas obtidos em solução de KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na ausência (preto) e presença (vermelho) de a) $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ e b) $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_6\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$

A presença de outros cátions Co^{2+} ocupando alguma outra posição no ânion de Keggin resultaria no aparecimento de pelo menos mais um par redox nos ciclovoltamogramas, o que não foi observado. Por tanto, a partir desta análise é dado a certeza que não ocorreu coprecipitação de outros possíveis produtos na síntese dos heteropolissais contendo cobalto como heteroátomo.

2.5 Conclusão

Neste capítulo foram descritos os resultados da caracterização de todos os heteropolissais sintetizados. Diversas técnicas foram empregadas, sendo elas espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia no ultravioleta-visível, difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia de energia por dispersão de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, titulação potenciométrica e voltametria cíclica. Também foi realizado um teste qualitativo que avaliou o efeito da posição do cátion $\text{Co}^{2+/3+}$ com base na capacidade do mesmo sofrer complexação em acetonitrila.

As técnicas espectroscópicas (IV-TF, Raman e UV-Vis) apresentaram as principais bandas características do ânion de Keggin comprovando a formação da estrutura primária dos sais polioxometalatos. Os espectros Raman foram reproduzíveis obtendo-os em diferentes pontos da amostra, indicando uma alta homogeneidade e pureza dos sais. Os espectros no ultravioleta-visível apresentaram as esperadas bandas de transferência de cargas entre tungstênio e oxigênio bem como as bandas referentes às transições $d-d$ do cobalto.

As análises da estrutura secundária do ânion de Keggin foram realizadas através das técnicas termogravimetria e difração de raios-X. A primeira forneceu resultados que comprovam a alta estabilidade térmica dos sais polioxometalatos e foi possível determinar o número de águas de hidratação por mol de catalisador. Já a segunda mostrou que os sais apresentaram as principais linhas de difração para o ânion de Keggin, entretanto os sais de

potássio apresentaram um decréscimo na cristalinidade do material quando comarados aos $HSiW_{12}$ e $CoSiW_{12}$. A partir dos difratogramas e utilizando a equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho dos cristalitos.

A caracterização da estrutura terciária se deu através das técnicas de fisissorção de nitrogênio e EDS-MEV. As isotermas de adsorção/dessorção foram característicos de materiais com poros pequenos. As imagens de MEV apresentaram alta compactação desses materiais, o que corrobora com os resultados da fisissorção de nitrogênio. Os espectros EDS apresentaram bom valores experimentais para a composição dos heteropolissais.

Através da titulação potenciométrica foi possível determinar a força dos sítios ácidos de todos os catalisadores bem como quantificar o número de sítios ácidos totais por mol de catalisador. O catalisador $KCo^{III}W_{12}$ apresentou uma discrepância em seus valores devido a degradação do ânion de Keggin pela n-butilamina, isso resultou na superestimação do seu número de sítios. De forma similar, o catalisador $CoSiW_{12}$ também sofreu influência da n-butilamina devido a capacidade do Co^{2+} se complexar tanto à acetonitrila quanto ao titulante, entretanto seu número de sítios ácidos foi igual aos demais.

Por fim, as análises de voltametria cíclica dos heteropolissais $KCo^{II}W_{12}$ e $KCo^{III}W_{12}$ apresentaram apenas um par de picos anódico/catódico, referente ao íons $Co^{2+/3+}$. A ausência de outros pares de picos indicam que não há cobalto em outras posições do ânion de Keggin.

A partir dos resultados obtidos dessas técnicas de caracterização foi possível comprovar a formação do ânion de Keggin em todos os catalisadores sintetizados e provar a presença do íon $Co^{2+/3+}$ em diferentes posições da estrutura.

Capítulo II

Avaliação da atividade catalítica de sais polioxometalatos contendo Co^{2+} em diferentes posições no ânion de Keggin frente à reações de acetalização do furfural

3.1 Introdução

O furfural é uma substância muito promissora em síntese orgânica devido à grande gama de produtos possíveis de se obter tendo-o como precursor, principalmente quando se trata de substâncias com potencial para serem usadas de forma direta como biocombustíveis ou indireta, na forma de bioaditivos (MARISCAL, MAIRELES-TORRES, *et al.*, 2016). Além disso, trata-se de uma substância facilmente obtida, uma vez que está presente em rejeitos de biomassa de culturas como cana de açúcar, cascas de cereais entre outros (WIN, 2005; MAMMAN, LEE, *et al.*, 2008).

Um dos vários produtos de alto valor agregado possível de se obter através do furfural são os seus acetais. Em geral, acetais derivados do furfural têm grande aplicação na indústria de química fina como um todo (DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2022). Entretanto devido à atual necessidade da população mundial em reduzir as emissões de carbono, vale destacar sua capacidade de ser usado como aditivo para combustíveis.

Acetais geralmente são utilizados como grupo protetor de carbonilas e, para a formação desses compostos geralmente se utiliza como catalisadores ácidos minerais. Um problema dessa rota é que, se o produto é o próprio acetal, o uso de ácidos líquidos a temperatura ambiente pode dificultar a etapa de purificação tornando o processo mais custoso. Um outro processo de síntese de dimetilacetais é o uso de trimetil ortoformato em meio de HCl/metanol. Entretanto, a seletividade desta via é comprometida pela alta acidez do ácido clorídrico que leva a formação de produtos laterais (TANAKA, SAWAMURA e IWAMOTO, 1998).

Neste capítulo, o objetivo foi avaliar a atividade catalítica dos sais de polioxometalato de Keggin frente as reações de acetalização e entender a influência da posição do Co^{2+} na estrutura do heteropoliânion em suas atividades catalíticas.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivos gerais

Avaliar a atividade catalítica dos sais polioxometalatos de Keggin contendo Co^{2+} em diferentes posições no ânion frente à reação de acetalização do furfural com álcool.

3.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a atividades catalíticas dos heteropolissais $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$, $\text{K}_8\text{CoW}_{11}\text{CoO}_{39}$ e $\text{K}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de acetalização do furfural com álcool.

- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na conversão e seletividade da acetalização do furfural.
- Avaliar a recuperação e reuso do catalisador mais ativo.

3.3 Parte experimental

3.3.1 Reações de acetalização do furfural

As reações de acetalização do furfural foram realizadas em um sistema (figura 29) composto por um balão de reação de 25 mL equipado com septo de amostragem, chapa de aquecimento com agitação magnética em banho-maria a 25 °C. A temperatura foi monitorada com auxílio de termômetro digital.



Figura 29: Reator utilizado para as reações de acetalização do furfural e oxidação de álcoois terpênicos.

As reações foram realizadas adicionando 2 mmol de furfural, 2,5 mol% do catalisador, 200 μ L de tolueno, 9,6 mL de metanol em um reator de vidro tritubulado. O tempo da reação foi cronometrado a partir do momento em que o metanol foi adicionado. Foram retirados 4 alíquotas de 1,5 mL, a cada 15 minutos de reação.

3.3.2 Monitoramento cinético das reações e identificação dos produtos

As alíquotas coletadas nas reações de acetalização do furfural foram analisadas via cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu (figura 30), modelo GC-2010 *plus*, equipado com detector de ionização por chama (GC-FID), coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 μ m de espessura de filme) e injetor automático, modelo AOC-20i.



Figura 30: Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama e injetor automático.

Para este fim também foi injetado 0,4 μL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando nitrogênio como gás de arraste com um fluxo de 2,41 mL min^{-1} . A temperatura do injetor e do detector foram ajustadas para 250 $^{\circ}\text{C}$. As amostras analisadas foram injetadas com a coluna aquecida inicialmente a 80 $^{\circ}\text{C}$, sendo imediatamente aquecida à uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 230 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por mais 2 minutos, totalizando 17 minutos de análise.

A identificação dos produtos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010 *plus* (figura 31), coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 μm de espessura de filme), acoplado a um espectrômetro de massa modelo MS-QP 2010 *plus*, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV.



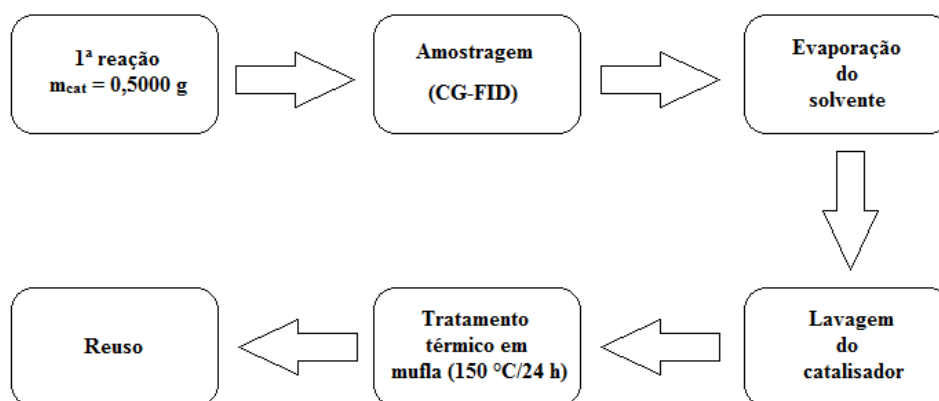
Figura 31: Cromatógrafo a gás acoplado à um espectrômetro de massas utilizado nas identificações dos produtos.

Foi injetado 0,4 μL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando hélio como gás de arraste no fluxo de 1,46 mL min^{-1} . A temperatura do injetor, da interface e do

detector foram ajustadas para 240 °C. As amostras analisadas foram injetadas no modo scan, com a coluna aquecida inicialmente a 80 °C, sendo imediatamente aquecida à uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 230 °C, permanecendo nesta temperatura por mais 5 minutos, totalizando 20 minutos de análise.

3.3.3 Recuperação e reuso

Um estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a recuperação e o reuso do catalisador $KCo^{II}W_{12}$. Nesse caso, uma reação similar aos testes catalíticos foi preparada, com exceção da quantidade de catalisador usada, que para fins práticos, foi usado em excesso. As etapas de recuperação e reuso estão ilustrada no esquema 4.



Esquema 4: Etapas do processo de recuperação e recondicionamento do catalisador $KCo^{II}W_{12}$ após as reações de acetalização do furfural.

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,500 g do catalisador $KCo^{II}W_{12}$, 166 µL de furfural (2 mmol), 200 µL de tolueno e 9,6 mL de metanol. A reação ocorreu por 1 hora, sendo coletado apenas um alíquota ao final. Em seguida, o meio reacional foi deixado evaporar a temperatura ambiente. O catalisador recuperado foi lavado 3 vezes utilizando 5 mL de cicloexano em cada lavagem e submetido novamente a um tratamento térmico de 150 °C por 24 horas. Em seguida uma pequena fração do sal foi submetida à análise de espectroscopia no infravermelho antes de ser reutilizada.

3.3.4 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão foram realizados com base nas áreas dos substratos em amostras de controle contendo apenas o substrato, padrão interno e solvente (branco) e nas áreas de substrato remanescente após o término da reação. Esses valores, foram substituídos na equação 3:

$$\%conversão = \frac{(A_{branco} - A_{final})}{A_{branco}} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde,

A_{branco} é a área referente ao substrato da amostra de controle;

A_{final} é a área do furfural remanescente após o final da reação.

A seletividade foi calculada baseando-se nas áreas do produto principal em relação a soma das áreas de todos os produtos formados, obtido através da equação 4:

$$\%Seletividade = \frac{A_{produto\ principal}}{\sum A_{produtos}} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde,

$A_{produto\ principal}$ área do produto em que se deseja calcular a seletividade;

$\sum A_{produtos}$ é o somatório das áreas de todos os produtos detectados.

3.4 Resultado e discussão

3.4.1 Reação preliminar

Para avaliar se o catalisador $KCo^{II}W_{12}$ era ativo frente à acetalização do furfural, foi realizada uma reação preliminar. Nesse fase da pesquisa, nenhum parâmetro ainda era conhecido, portanto, uma reação de 8 horas foi realizada, coletando 4 alíquotas em um intervalo de 2 horas, cada, tendo a primeira alíquota apresentado conversão máxima (figura 32).

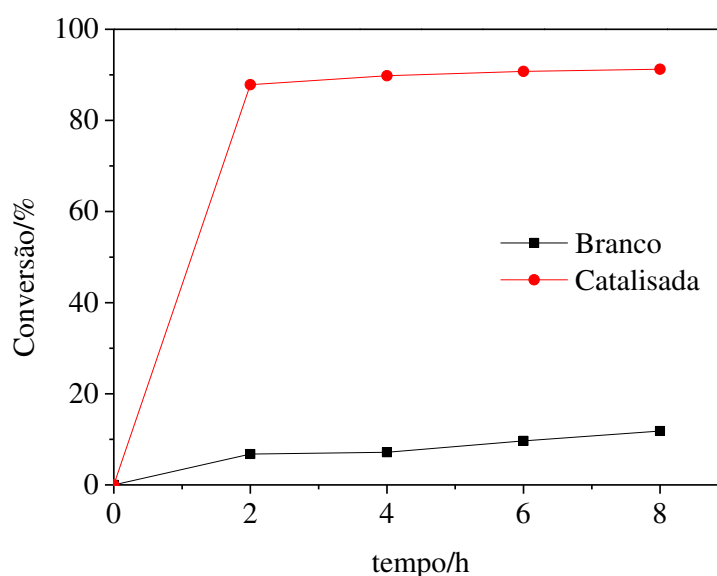


Figura 32: Conversão de uma reação preliminar de acetalização do furfural realizada para avaliar a atividade do $KCo^{II}W_{12}$ como catalisador

Condições reacionais: furfural (1 mmol), catalisador (5 mol%), padrão interno (tolueno, 100 μ L), metanol (4,82 mL), t = 8 h, T = 25 $^{\circ}$ C

A reação sem catalisador (Branco) não atingiu conversões significativas após 8 horas (> 20%), indicando que alta atividade do catalisador $KCo^{II}W_{12}$ foi responsável por promover a

reação. Além de ter alcançado uma alta conversão, a reação na presença do heteropolissal foi totalmente seletiva para o furfural dimetilacetal (figura 33). Uma vez que em trabalhos anteriores nosso grupo de pesquisa já havia isolado e caracterizado o furfural dimetilacetal (DA SILVA e TEIXEIRA, 2018), o produto dessa e das reações seguintes foram analisadas apenas via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

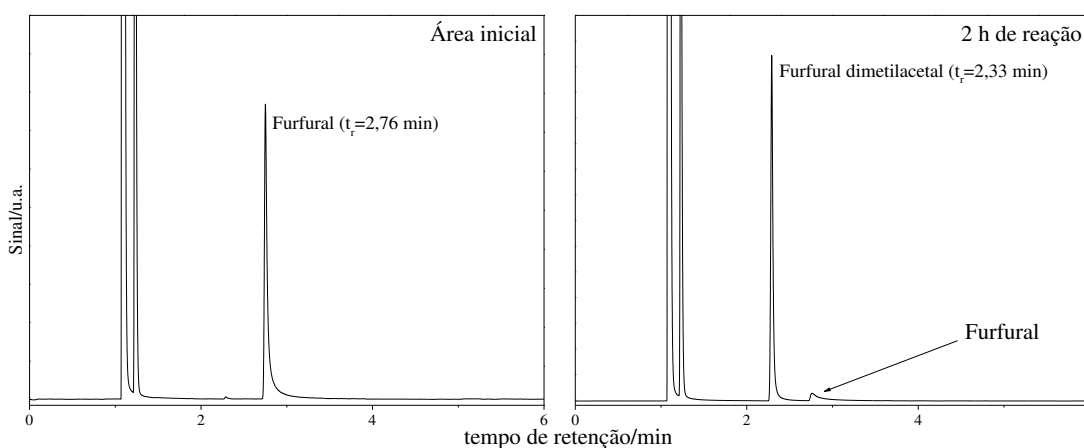


Figura 33: Cromatogramas da reação preliminar de acetalização do furfural indicando que houve apenas o furfural dimetil acetal como produto.

Devido à acetalização ter alcançado conversão máxima em 2 horas, foi estabelecido um menor tempo de reação nas etapas de otimização.

3.4.2 Estudo do efeito do catalisador na acetalização do furfural com metanol

O primeiro parâmetro a ser avaliado foi o efeito da natureza do catalisador frente às reações de acetalização do furfural. Esse estudo tem como objetivo comparar as atividades dos catalisadores a partir de seus valores de conversão e seletividade. Na figura 34 encontram-se as curvas de conversão das reações utilizando os sais sintetizados.

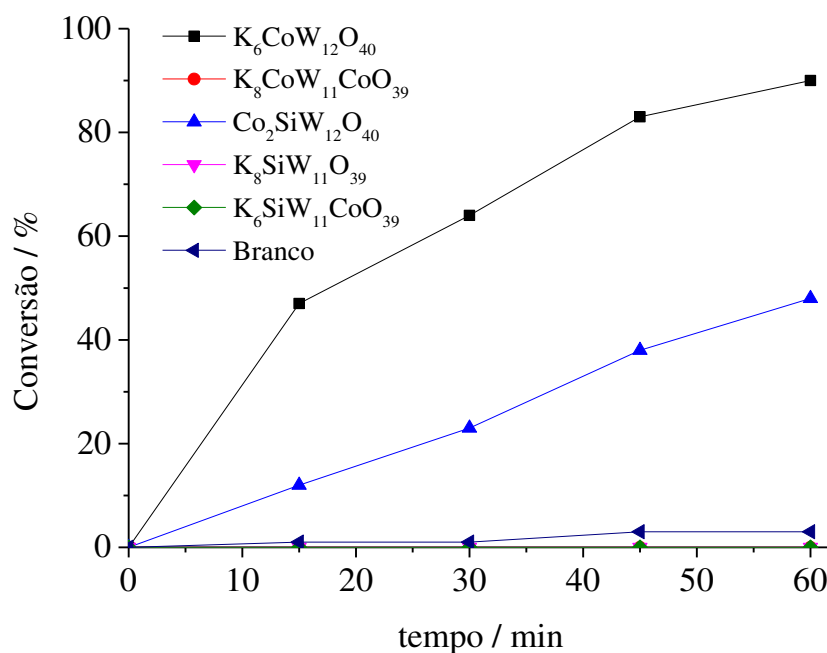


Figura 34: Curvas de conversões das reações de acetalização do furfural; apenas os catalisadores KCo^IIW_{12} e $CoSiW_{12}$ foram ativos.

Condições reacionais: furfural (2 mmol), catalisador (5 mol%), padrão interno (tolueno, 200 μ L), metanol (9,6 mL), t = 1 h, T = 298 K.

Como as reações de acetalização são promovidas geralmente por ácidos de Lewis e/ou Brönsted que atuam ativando a carbonila do aldeído (DA SILVA e TEIXEIRA, 2018), era esperado que a ordem de atividade dos heteropolissais fosse diretamente proporcionais aos seus potenciais elétricos iniciais. Ou seja, quanto maior a força ácida dos sítios dos catalisadores, maior deveria ser suas conversões, e portanto a ordem de atividade esperada seria:



Entretanto, a ordem observada foi:



Logo, os resultados de conversão não devem estar relacionados apenas com a força ácida dos sítios dos catalisadores, mas também com algum outro efeito provocado pela presença do catalisador no meio reacional. Para tentar entender a ordem de atividade experimental, foram medidos os valores de pH de soluções dos catalisadores em metanol (tabela 10).

Tabela 10: Valores de pH das soluções dos catalisadores em metanol.

Substância	pH ^a
$KCo^{II}W_{12}$	3,18
$CoSiW_{12}$	3,23
$KCoW_{11}Co$	8,91
$KSiW_{11}Co$	8,58
$KSiW_{11}$	8,77
MeOH puro	8,30 ^b

^aValores medidos após 50 mg de catalisador terem sido adicionados em 30 mL de MeOH e agitados por 3 horas.

^bValor teórico (Tindal, 2002).

A presença dos heteropolissais alterou o pH do meio, sendo os mais ativos aqueles que aumentaram a acidez em comparação com o metanol puro, tornando o ambiente químico mais propício para ativação da carbonila do furfural. Isso explica a maior atividade dos catalisadores $KCo^{II}W_{12}$ e $CoSiW_{12}$ em comparação com os demais. Em contrapartida, os sais $KSiW_{11}$, $KSiW_{11}Co$ e $KCoW_{11}Co$, que foram totalmente inativos, tornaram o meio mais alcalino em comparação com o que foi observado em sua ausência (Branco), deslocando o equilíbrio da reação de acetalização na direção dos reagentes.

O $CoSiW_{12}$ apresentou conversão significativamente menor que o $KCo^{II}W_{12}$, mesmo que os valores de pH de ambos em metanol tenham sido aproximadamente iguais. Vale ressaltar que o tempo de duração das reações foi de 1 hora e que as titulações potenciométricas foram realizadas após 3 horas de agitação, portanto o tempo reacional pode não ter sido suficiente para que o heteropolissal $CoSiW_{12}$ tornasse o meio reacional mais ácido, tal como nas titulações, tendo em vista a sua menor solubilidade. Em contrapartida, a presença do Co^{2+} como heteroátomo tornou o sal $KCo^{II}W_{12}$ solúvel em metanol e, portanto, capaz de acidificar o meio a tempo de promover a reação de acetalização alcançando altas conversões.

As reações de ambos os catalisadores foram seletivas apenas para o furfural dimetilacetal (figura 35).

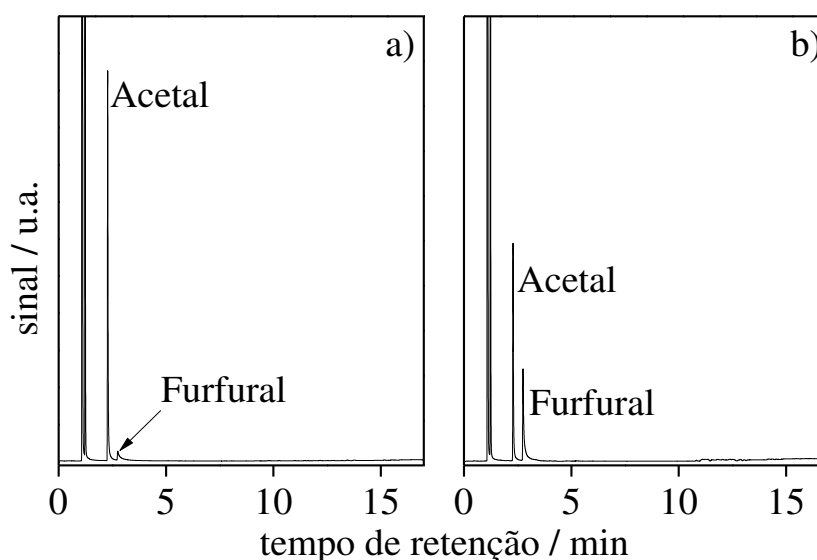


Figura 35: Cromatogramas da reação de acetalização do furfural utilizando os catalisadores a) $KCo^{II}W_{12}$ e b) $CoSiW_{12}$; ambos os cromatogramas indicam apenas a formação do furfural dimetilacetal como produto.

3.4.3 Estudo da influência da quantidade de catalisador na acetalização do furfural

Como o catalisador $KCo^{II}W_{12}$ apresentou a maior atividade em comparação com os demais sais, as reações de otimização foram realizadas utilizando-o como modelo. Para avaliar a influência da quantidade ideal de catalisador nas conversões finais, mais cinco reações foram realizadas utilizando concentrações que variaram de 1 a 2,50 mol% (figura 36).

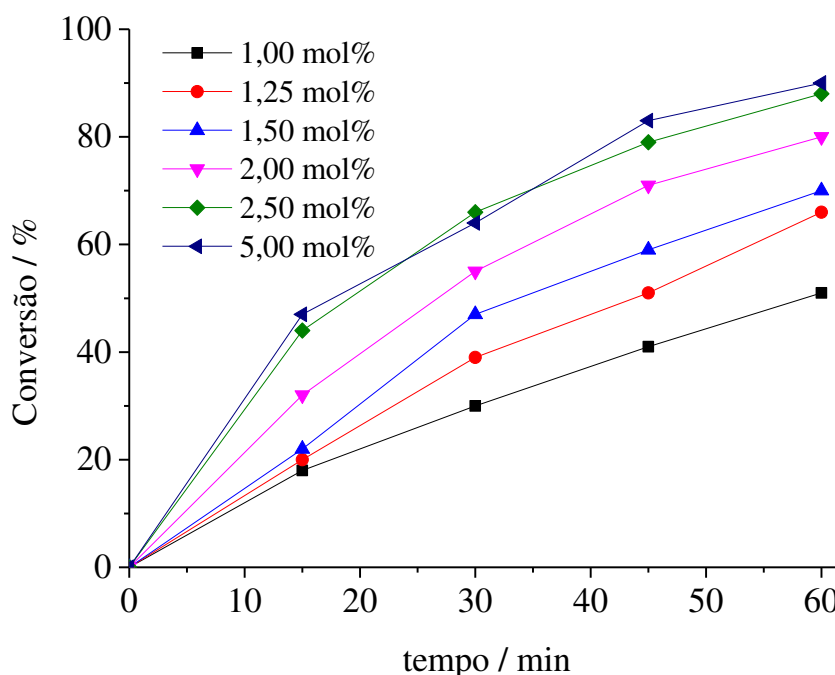


Figura 36: Curvas de conversão da reação de acetalização do furfural variando a concentração do catalisador $KCo^{II}W_{12}$.

Condições reacionais: furfural (2 mmol), catalisador (variável), padrão interno (tolueno, 200 μ L), metanol (9,6 mL), $t = 1$ h, $T = 298$ K.

Com base nas curvas de conversão acima da figura 35, foi possível comprovar que a carga de catalisador utilizada afetou as conversões alcançadas período de reação estudado. Utilizando apenas 2 mol% de catalisador já foi o suficiente para consumir 80% do substrato, enquanto que nas reações com concentrações a partir de 2,5 mol% atingiu a conversão máxima (90%). Utilizar o dobro de catalisador não fez com que mais furfural fosse consumido. Isso pode ocorrer devido à formação de água gerada nas reações de acetalização, que por sua vez desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes. A carga de catalisador não interferiu nas seletividades das reações, tendo todas fornecido apenas o furfural dimetilacetal como único produto.

3.4.4 Estudo da influência da temperatura na acetalização do furfural

Esse estudo visou avaliar a influência da temperatura nas atividades catalíticas. Como a concentração de 2,50 mol% foi capaz de atingir o máximo de conversão a temperatura ambiente, uma quantidade menor de catalisador foi usada. Foram utilizadas 5 temperaturas diferentes, variando de 20 a 50 °C (figura 37).

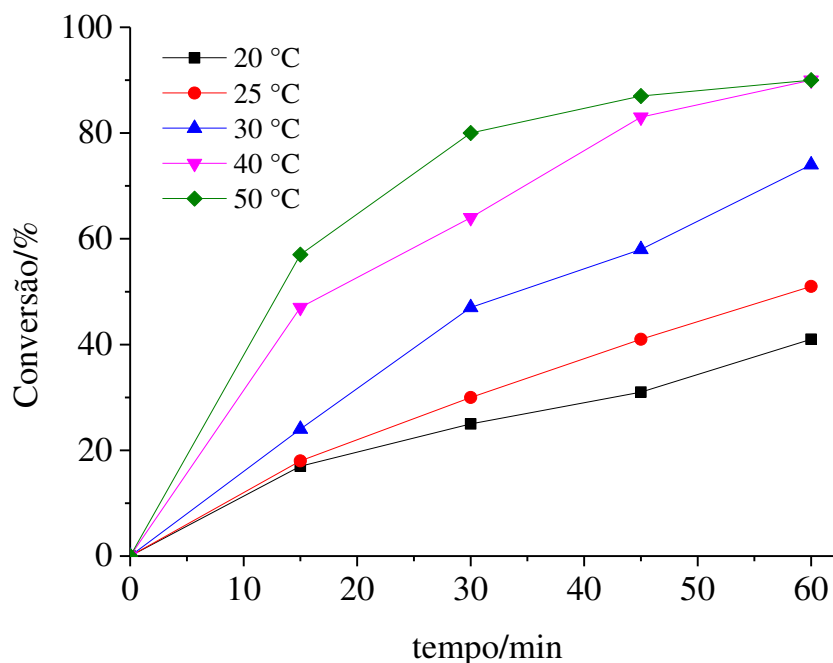


Figura 37: Curvas de conversão da reação de acetalização do furfural variando a temperatura.

Condições reacionais: furfural (2 mmol), catalisador (1 mol%), padrão interno (tolueno, 200 μ L), metanol (9,6 mL), $t = 1$ h, $T =$ variável.

A temperatura se mostrou uma importante variável nas reações de acetalização do furfural, uma vez que a 50 °C a reação atingiu aproximadamente seu máximo de conversão em um menor intervalo de tempo. Novamente, a seletividade não foi afetada pela variação na temperatura de reação.

A partir das curvas cinéticas de temperatura, foi possível determinar a ordem de reação e a energia de ativação. Como o metanol está presente em excesso, pode-se considerar que sua concentração não varia e, portanto o comportamento da reação seria de pseudo-primeira ordem. Para obter a constante da reação (k), foi construído um gráfico $\ln([furfural]/[furfural]_{inicial})$ vs. tempo (figura 38), uma vez que

$$-k = \frac{\ln\left(\frac{[fur]_{instantânea}}{[fur]_{inicial}}\right)}{t} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

$[fur]_{instantânea}$ é a concentração de furfural em um determinado tempo de reação;

$[fur]_{inicial}$ é a concentração de furfural no tempo $t = 0$;

t é o tempo.

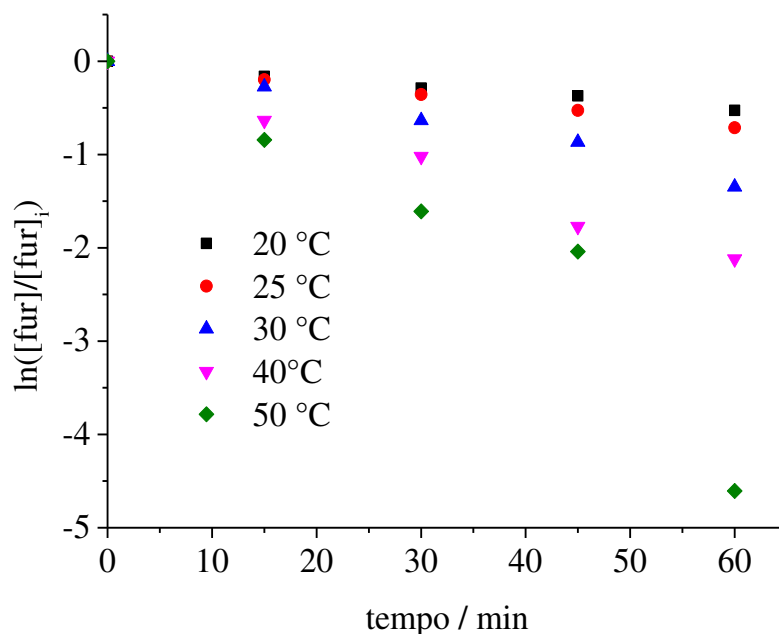


Figura 38: Gráficos do $\ln([fur]/[fur]_{inicial})$ em função do tempo para cada temperatura de reação avaliada; o coeficiente angular da curva é igual à constante de equilíbrio da reação.

Como foi possível observar, as curvas apresentaram alta linearidade (tabela 11), indicando um comportamento de primeira ordem em relação à concentração do furfural.

Tabela 11: Valores das constantes de reação para cada temperatura utilizada e os valores de determinação.

Temperatura/ °C	Constante da reação ^a / (s ⁻¹)	R ²
20	0,53	0,9899
25	0,71	0,9989
30	1,35	0,9879
40	2,12	0,9889
50	4,61	0,8939

^aConsiderando os pontos no tempo de 60 min de reação.

Utilizando os valores da constante de reação, é possível determinar a energia de ativação da reação a partir da equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

k é a constante de reação;

A é chamado de fator de frequência;

E_a é a energia de ativação da reação;

R é a constante dos gases ideais (igual a 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹);

T é a temperatura (em Kelvin).

Aplicando o logaritmo natural na equação 6, teremos

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{Equação 7}$$

Como a curva do gráfico $\ln k$ vs. $1/T$ (figura 38) é uma reta, logo, a partir da equação 7, temos que $-E_a/R$ será o coeficiente angular.

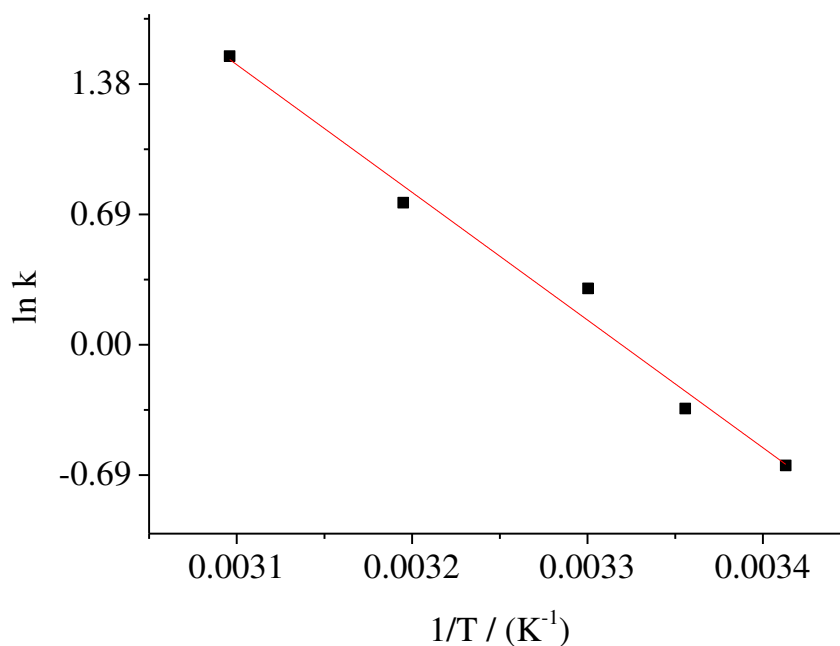


Figura 39: Curva de Arrhenius das reações de acetalização do furfural catalisada pelo $KCo^{II}W_{12}$.

A equação da reta da figura 39 é

$$y = -6758,7x + 22,434 \quad R^2 = 0,9848 \quad \text{Equação 8}$$

Fazendo,

$$\frac{E_a}{R} = 6758,7 \quad \therefore E_a = 56,16 \text{ KJ/mol} \quad \text{Equação 9}$$

Portanto, comparando com valores da literatura, o catalisador $KCo^{II}W_{12}$ foi capaz de diminuir a energia de ativação da reação de acetalização do furfural, quando comparados a heteropoliácidos $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ (TEIXEIRA, NATALINO e DA SILVA, 2020) (tabela 12), que são ácido de Brönsted muito fortes.

Tabela 12: Comparação de energias de ativação da reação de acetalização do furfural utilizando o catalisador $KCo^{II}W_{12}$ e heteropoliácidos.

Catalisador	Energia de ativação/ KJ mol ⁻¹
$K_6CoW_{12}O_{40}$	56,16
$H_3PW_{12}O_{40}^a$	95
$H_3PMo_{12}O_{40}^a$	97

^aTEIXEIRA *et al.*, 2020

3.4.5 Estudo da natureza do álcool na acetalização do furfural

A reação de acetalização do furfural utilizando metanol como solvente apresentou altos valores de conversão e seletividade para o furfural dimetil acetal. Logo, foram realizadas uma série reações a fim de avaliar o efeito de álcoois com maiores cadeias carbônicas. Portanto, foram utilizados como solvente o etanol, propanol, butanol, iso-propanol e iso-butanol (figura 40).

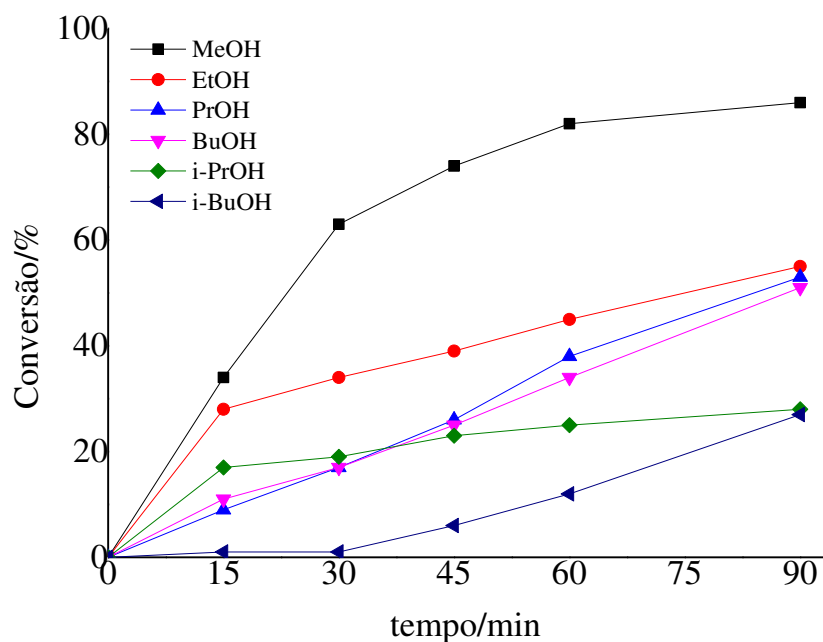
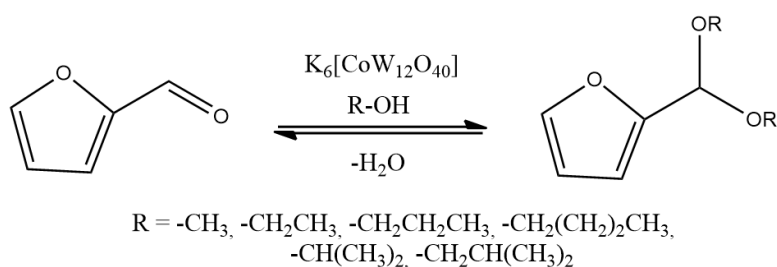


Figura 40: Curvas de conversão da reação de acetalização do furfural catalisada pelo $KCo^{II}W_{12}$ variando o álcool.

Condições reacionais: furfural (2 mmol), catalisador (2,5 mol%), padrão interno (tolueno, 200 μ L), álcool (9,6 mL), $t = 1$ h, $T =$ variável.

As conversões apresentadas por diferentes álcoois foi inversamente proporcional ao tamanho de suas respectivas cadeias carbônicas (MeOH > EtOH > PrOH > BuOH > i-PrOH > i-BuOH), sugerindo que o impedimento estérico seja um fator importante na conversão do furfural em acetal. O produto de todas as reações, independente do álcool utilizado foi o furfural dialquilacetal (esquema 5).



Esquema 5: A reação de acetalização do furfural catalisada pelo $KCo^{II}W_{12}$ forneceu como produto apenas o furfural dialquilacetal respectivo ao ao álcool utilizado como solvente.

3.4.6 Estudo da recuperação e reuso do catalisador $K_6CoW_{12}O_{40}$ na reação de acetalização do furfural

Uma vez que o catalisador $KCo^{II}W_{12}$ apresentou ser ativo em reações de acetalização do furfural em fase homogênea, torna-se imprescindível a avaliação de sua recuperação e reuso após reações sucessivas. A massa de catalisador usada nesse teste é consideravelmente maior do que o necessário, pois uma massa muito diminuta tornaria o processo de recuperação muito difícil. Os percentuais de recuperação em cada reação se encontram na tabela 13.

Tabela 13: Percentuais de recuperação do catalisador $KCo^{II}W_{12}$ após cada reação do teste de recuperação e reuso.

Massa de catalisador/ g	Percentual de catalisador recuperado/ %
0,5000	87
0,3680	92

Embora tenha sido possível recuperar um alto percentual do catalisador, sua atividade não permaneceu constante. No segundo reuso, o $KCo^{II}W_{12}$ já praticamente não converteu mais o furfural (figura 41) tornando desnecessário outras etapas de recuperação.

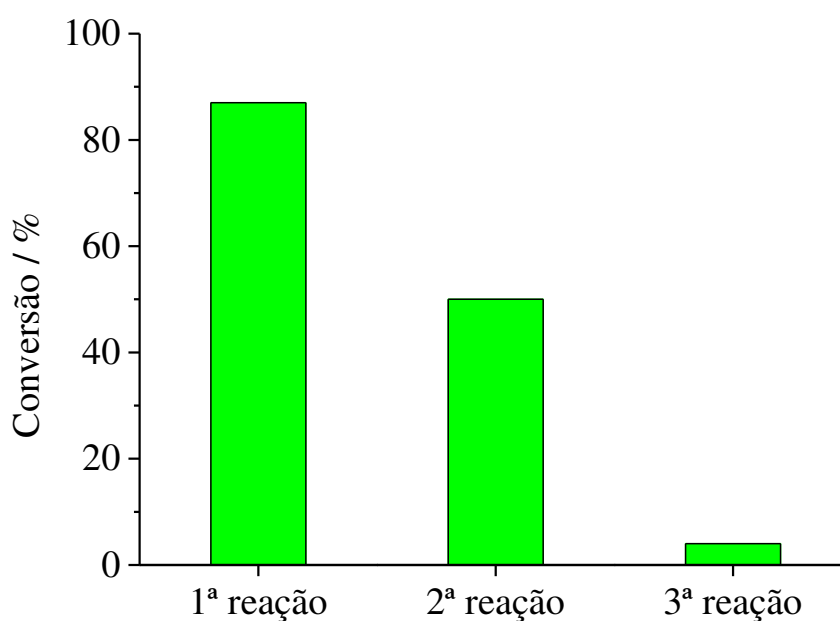


Figura 41: O catalisador $KCo^{II}W_{12}$ apresentou uma significativa perda de atividade após cada reuso.

Para avaliar a perda de atividade foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho antes de cada uso/reuso do catalisador (figura 42) com o objetivo de verificar se ocorreu degradação do ânion de Keggin.

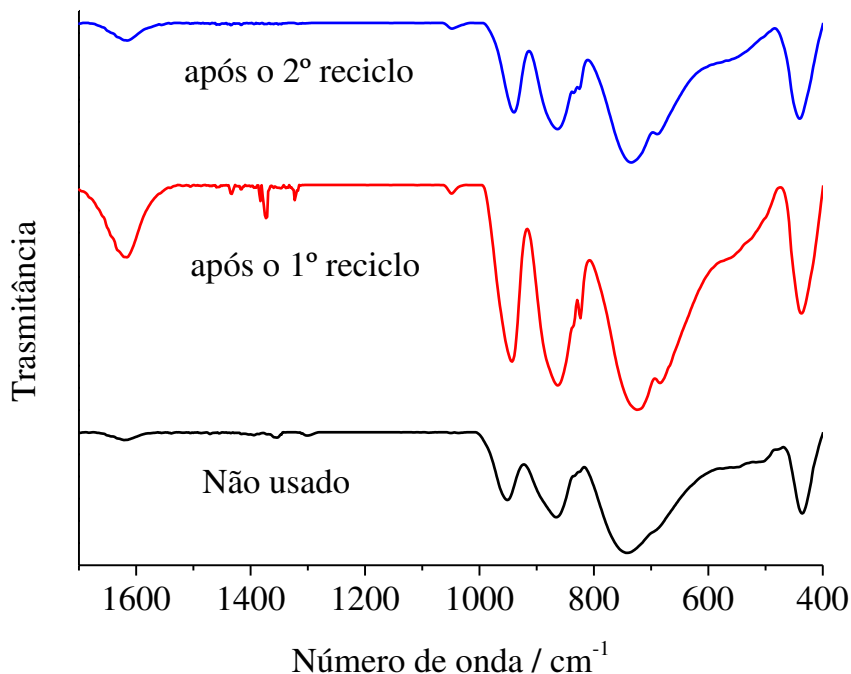


Figura 42: Espectros no infravermelho do catalisador $KCo^{II}W_{12}$ indicando que não ocorreu a decomposição do ânion de Keggin após cada reutilização do catalisador.

Nenhuma anormalidade nos espectros foi detectada, indicando que a estrutura do ânion permaneceu íntegra. Além disso, o íon di-aquahidrônio ainda permanece na estrutura. Não foram realizadas outras análises para determinar a causa da inatividade do catalisador e esse problema carece de mais estudos para que se possa obter um maior entendimento.

3.5 Conclusão

O catalisador $KCo^{II}W_{12}$ foi o mais ativo frente a reação de acetalização quando comparado com outros heteropolissais contendo Co^{2+} em diferentes posições do ânion de Keggin. A posição do cobalto influenciou nas solubilidade e acidez do meio reacional, sendo os mais ativos aqueles que foram capazes de tornar o meio mais ácidos quando comparados ao metanol puro. A superioridade do $KCo^{II}W_{12}$ em relação ao $CoSiW_{12}$ parece estar relacionada com a maior solubilidade no meio e, portanto sua catálise ocorre em fase homogênea.

A quantidade de catalisador utilizada apresentou uma relação direta com a conversão, que por sua vez teve como valor máximo 90% utilizando 2,5 mol% em relação ao furfural. Quantidade superior a esta não resultou em maior conversão.

A temperatura foi outro parâmetro que apresentou uma relação direta com a conversão, ou seja, quanto maior a temperatura utilizada, maior a quantidade de substrato consumido. O uso do $KCo^{II}W_{12}$ como catalisador resultou em uma menor energia de ativação, quando comparado com valores da literatura.

O $KCo^{II}W_{12}$ apresentou uma fácil recuperação, embora ele tenha diminuído sua atividade catalítica após cada reuso. Dados de espectroscopia no infravermelho demonstraram que não ocorreu degradação do ânion de Keggin e portanto, a causa dessa inatividade ainda necessita de mais estudos.

Capítulo III

**Avaliação da atividade catalítica de sais polioxometalatos contendo cobalto(II) e (III)
como heteroátomo frente a reações de oxidação de álcoois terpênicos**

4.1 Introdução

Os sais polioxometalatos do tipo Keggin são compostos versáteis devido às inúmeras possibilidades de modificações estruturais possíveis de serem realizadas. Essas mudanças resultam em propriedades físico-químicas diferentes do composto original, conseqüentemente alterando sua atividade catalítica.

Dentre as várias modificações possíveis de serem feitas, podemos citar a criação de lacunas no ânion, a dopagem dessas lacunas por metais de transição, o uso de metais como contra-íons e a substituição do heteroátomo ametálico por metais de transição (átomo central no ânion de Keggin). Essa última, embora a sua síntese já tenha sido bem descrita na literatura, suas aplicações em catálise ainda são pouco relatadas.

Quando se sintetiza um sal polioxometalato de Keggin contendo metal de transição como heteroátomo, outra possibilidade de modificação estrutural surge, que é a mudança do estado de oxidação do centro metálico. Entretanto, não basta o metal possuir vários valores de oxidação possíveis, mas o ânion resultante deve ser estável o suficiente para que não sofra degradação. Neste trabalho apenas o ânion de Keggin contendo cobalto foi utilizado como polioxometalato contendo metal de transição como heteroátomo (TMHPOM). Essa escolha foi feita devido à possibilidade de sua síntese ser realizada em condições mais brandas e ainda pela possibilidade de oxidar seu centro metálico a Co^{3+} e comparar suas atividades catalíticas frente a oxidação de álcoois terpênicos e avaliar o efeito da variação do número de oxidação na sua atividade catalítica.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivos gerais

Este capítulo tem como objetivo geral avaliar as atividades catalíticas dos sais polioxometalato $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e também do heteropoliácido de silício ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), frente a reações de oxidação de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

4.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a atividade catalítica catalíticas dos sais $\text{K}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$;
- Comparar as atividades dos sais com o heteropoliácido de silício;
- Avaliar a influência do cobalto como heteroátomo;

- Avaliar a influência do estado de oxidação do centro metálico no ânion de Keggin;
- Avaliar o efeito das variáveis de reação de oxidação catalítica de álcoois terpênicos utilizando o catalisador mais ativo.

4.3 Parte experimental

4.3.1 Reações de oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio

As reações de oxidação de álcoois terpênicos foram realizadas em um sistema composto por em um balão de reação de 25 mL equipado com septo de amostragem, chapa de aquecimento com agitação magnética, em banho-maria a 90 °C. A temperatura foi monitorada com auxílio de termômetro digital.

As reações foram realizadas utilizando 1 mmol de substrato, 2,5 mol% de catalisador, 2 mmol de peróxido de hidrogênio, 100 µL de tolueno (padrão interno) e 4,6 mL de dimetilacetamida (DMA) como solvente. A reação teve duração de 3 horas, sendo coletadas 4 alíquotas após 30, 60, 120 e 180 minutos. Também foi realizada uma reação com as mesmas condições, porém sem catalisador (Branco) a título de comparação.

4.3.2 Monitoramento cinético e identificação dos produtos

As alíquotas coletadas nas reações de oxidação de álcoois terpênicos foram analisadas via cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010 *plus*, equipado com detector de ionização por chama (GC-FID), coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme) e injetor automático, modelo AOC-20i.

Foi injetado 0,4 µL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando nitrogênio como gás de arraste com um fluxo de 2,41 mL min⁻¹. A temperatura do injetor e do detector foram ajustadas para 250 °C. As amostras analisadas foram injetadas com a coluna aquecida inicialmente a 80 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos, em seguida a coluna foi aquecida até 220 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, permanecendo por 3 minutos, totalizando 20 minutos de análise.

A identificação dos produtos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010 *plus*, coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme), acoplado a um espectrômetro de massa modelo MS-QP 2010 *plus*, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV.

Foi injetado 0,4 µL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando hélio como gás de arraste com um fluxo de 1,59 mL min⁻¹. A temperatura do injetor, da interface e do detector foram ajustadas para 240 °C. As amostras analisadas foram injetadas no modo scan,

com a coluna aquecida inicialmente a 80 °C e permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. Em seguida foi aquecida à uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por mais 5 minutos, totalizando 20 minutos de análise.

4.3.3 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão e seletividade foram realizados conforme descrito no **item 3.3.4** (pág. 72) do capítulo II, utilizando as equações 3 e 4.

4.4 Resultado e discussão

4.4.1 Estudo do efeito da natureza do catalisador nas reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos

O primeiro parâmetro a ser avaliado nas reações de oxidação de álcoois terpênicos foi o efeito da natureza do catalisador. Para essas reações, foi utilizado como substrato o borneol, uma vez que por se tratar de um álcool secundário reduziria a chance de haver produtos secundários. Conforme ilustrado na figura 43, o catalisador $KCo^{III}W_{12}O_{40}$ foi o mais ativo, com uma conversão de aproximadamente 90% enquanto que os demais catalisadores apresentaram baixa atividade, com conversões abaixo de 30%. A reação sem usar catalisador algum (Branco) apresentou uma conversão pobre (< 10%). A título de comparação, foram realizadas reações com o heteropoliácido de silício (HSi) e com o cloreto de cobalto, que também não demonstraram ser ativos o suficiente para promoverem a reação.

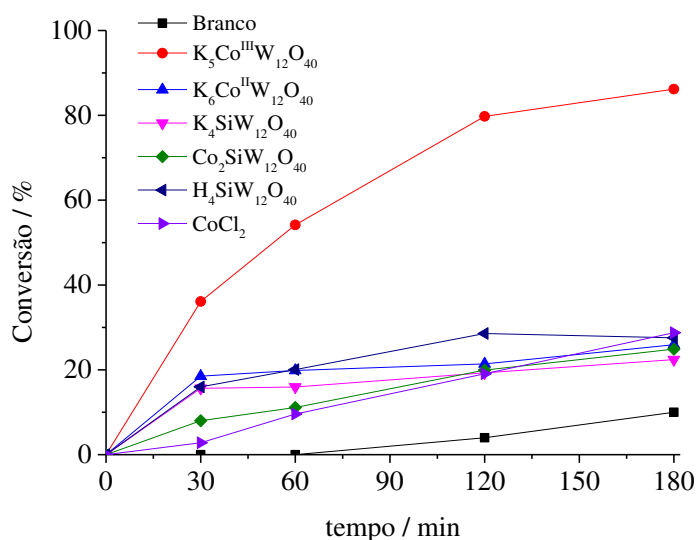


Figura 43: Curvas de conversão da reação de oxidação do borneol variando o catalisador.

Condições de reação: borneol (1 mmol), catalisador (2,5 mol%), H_2O_2 (2 mmol), padrão interno (tolueno, 100 μ L), DMA (4,6 mL), T = 90 °C, t = 180 min.

Uma vez que o catalisador $KCo^{III}W_{12}$ apresentou uma conversão superior ao $HSiW_{12}$ (ácido de Brønsted) e o cloreto de cobalto (ácido de Lewis), ficou claro que apenas acidez do meio não é o único fator responsável pela atividade do catalisador. A literatura descreve que a oxidação de álcoois envolvendo sais tungstatos e polioxometalatos depende da estabilidade de um intermediário polioxometalato peroxidado (WENG, WANG e JIAN, 2008; VIANA, DA SILVA e DA SILVA, 2018; DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2018), que por sua vez seria a espécie cataliticamente ativa. Portanto, a presença do Co^{3+} como heteroátomo parece tornar esse intermediário peroxidado mais estável e conseqüentemente capaz de alcançar maiores conversões. Uma proposta de ciclo catalítico dessa reação se encontra na figura 44.

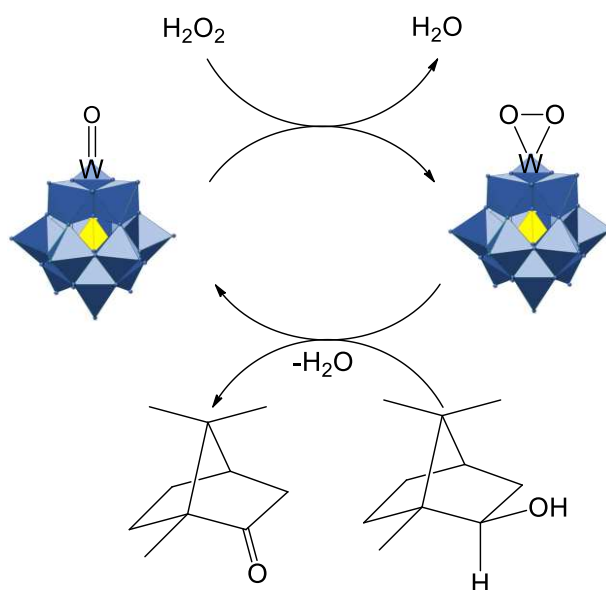


Figura 44: Possível ciclo catalítico proposto para a oxidação do borneol catalisada por sais polioxometalatos de Keggin utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

Na figura 45 encontram-se os dados referentes às seletividades de cada catalisador utilizado.

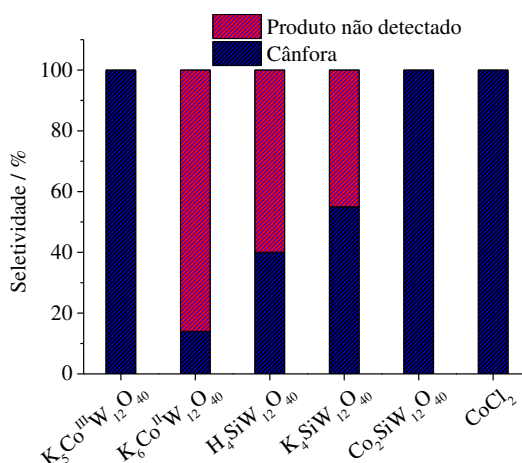


Figura 45: Valores de seletividade das reações de oxidação do borneol variando o catalisador.

O catalisador $KCo^{III}W_{12}$ não apenas apresentou uma alta atividade na oxidação do borneol, como também uma seletividade máxima para cânfora. Essa seletividade exclusiva para a cânfora também foi observada nas reações em que foram usados os sais $CoSiW_{12}$ e $CoCl_2$. Já o $KCo^{III}W_{12}$, $KSiW_{12}$ e $HSiW_{12}$ não foram ativos o suficiente para promover a reação até o final, uma vez que em seus cromatogramas indicaram um consumo de borneol maior que a quantidade de cânfora formada (figura 46).

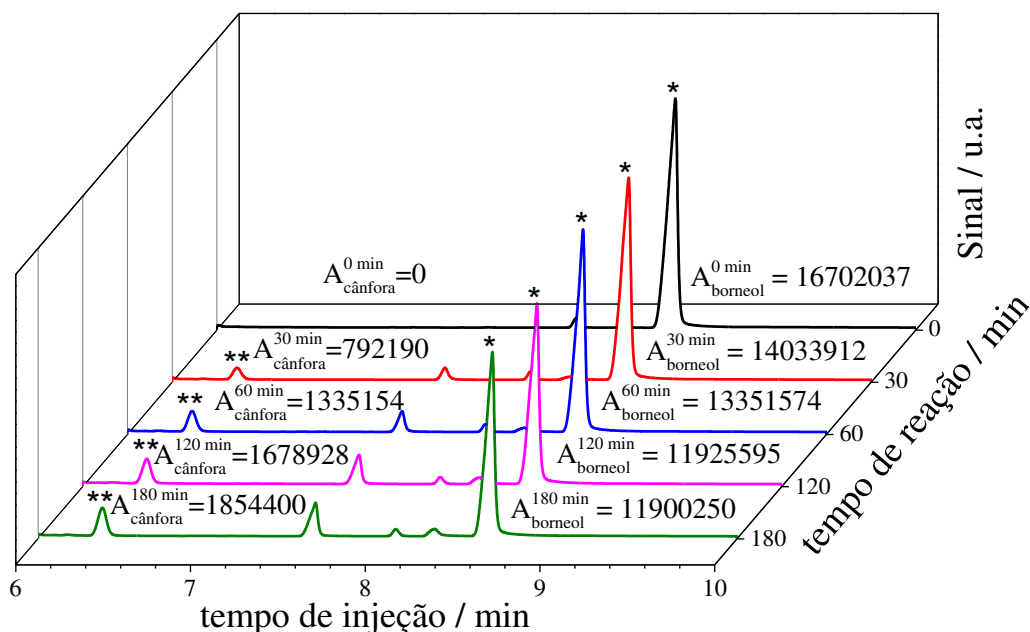


Figura 46: Cromatogramas da reação de oxidação do borneol catalisada pelo $KCo^{III}W_{12}$ no qual apresentou um consumo de borneol não proporcional à formação de cânfora.

Isso pode ter acontecido já que na formação da cânfora, uma provável via de reação é através do intermediário peróxido de bornila (figura 47), que por sua vez não responde ao detector por ionização por chama.

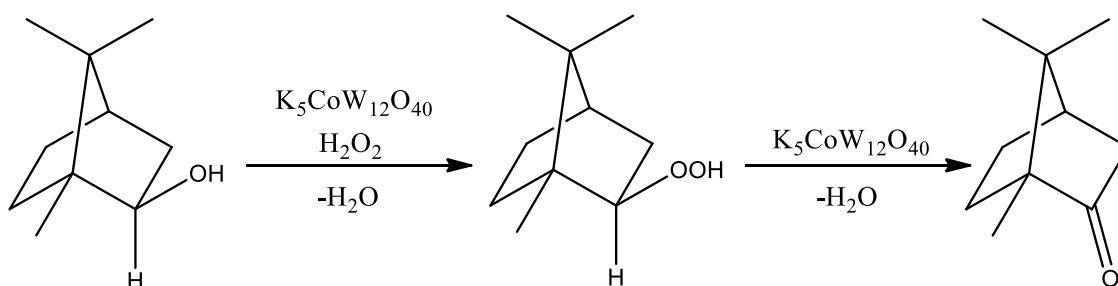


Figura 47: Uma possível via de oxidação do borneol pelo peróxido de hidrogênio é passando pelo intermediário peróxido de bornila.

Uma vez que o catalisador $KCo^{III}W_{12}$ foi o heteropolissal mais ativo, todos os outros parâmetros reacionais foram otimizados utilizando-o como modelo.

4.4.2 Estudo da influência da quantidade de catalisador utilizado nas reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos

Para avaliar como a carga de catalisador influencia nas reações de oxidação catalítica foram realizadas reações com concentrações do $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ que variaram de 0,0625 a 7,5 mol% (figura 48).

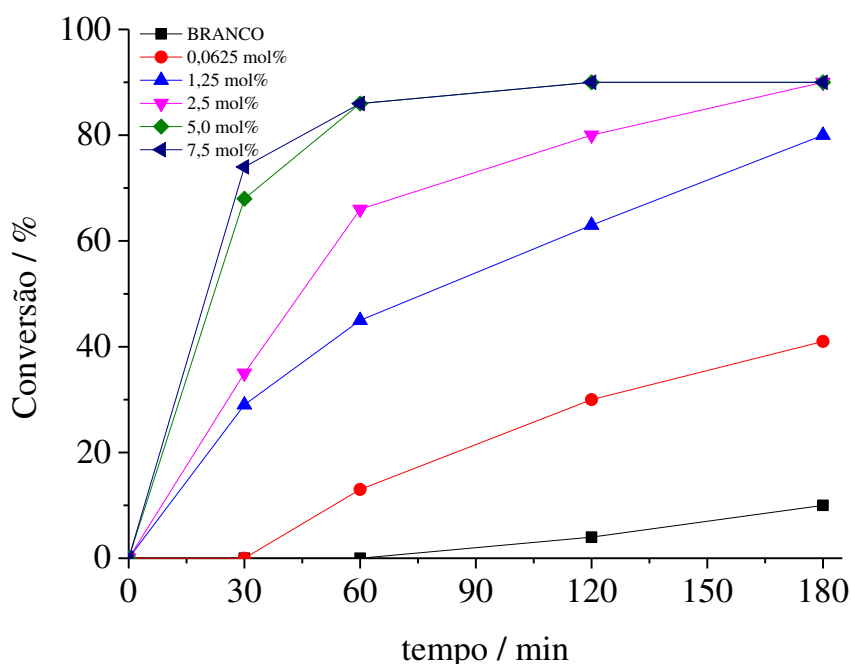


Figura 48: Conversões da reação de oxidação do borneol variando a concentração do catalisador $KCo^{III}W_{12}$.

Condições de reação: borneol (1 mmol), catalisador (variável), H_2O_2 (2 mmol), padrão interno (tolueno, 100 μ L), DMA (4,6 mL), $T = 90^\circ C$, $t = 180$ min.

A reação na ausência de catalisador, como já era esperado, não apresentou conversões significativas. Utilizando uma concentração de catalisador de 0,0625 mol% já foi possível obter mais de 40% de conversão. Concentrações a partir de 2,5 mol% não apresentaram conversões superiores a 90%. A seletividade foi máxima para a cânfora, portanto, a quantidade de catalisador não interferiu na seletividade da reação.

4.4.3 Estudo da influência da concentração de peróxido de hidrogênio na reação de oxidação catalítica de álcoois terpênicos

Foi avaliado o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio nos valores de conversão e seletividade (figura 49).

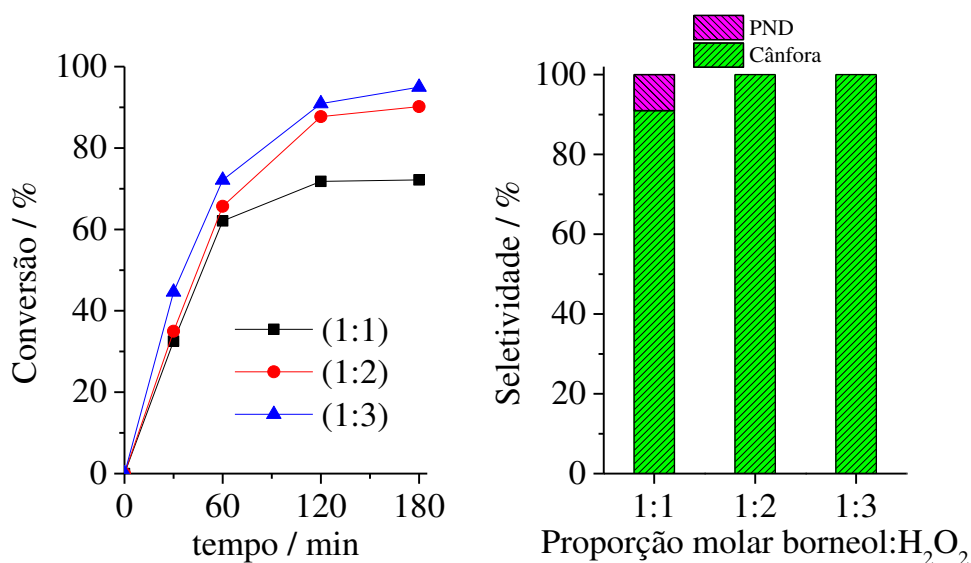


Figura 49: Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do borneol catalisadas pelo $KCo^{III}W_{12}$, variando a concentração de peróxido de hidrogênio.

Condições de reação: borneol (1 mmol), catalisador (2,5 mol%), H₂O₂ (variável), padrão interno (tolueno, 100 μ L), DMA (4,6 mL), T = 90 °C, t = 180 min.

A concentração de peróxido de hidrogênio se mostrou diretamente relacionada à conversão alcançada. Entretanto utilizando um excesso muito maior de oxidante não se obteve um aumento significativo da conversão. Embora a seletividade tenha sido ligeiramente menor para as concentrações iguais entre o substrato e o peróxido, para as demais concentrações foram máximas para a cânfora. Portanto, escolheu-se utilizar a concentração de peróxido de hidrogênio na qual a proporção molar borneol:oxidante fosse igual a 1:2.

4.4.4 Estudo da influência da temperatura na reação de oxidação catalítica de álcoois terpênicos

A partir deste estudo buscou-se avaliar a influência da temperatura sobre os valores de conversão e seletividade da reação de oxidação de álcoois terpênicos utilizando o catalisador $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$. Os gráficos de conversão e seletividade das reações realizadas diferentes temperaturas se encontram na figura 50.

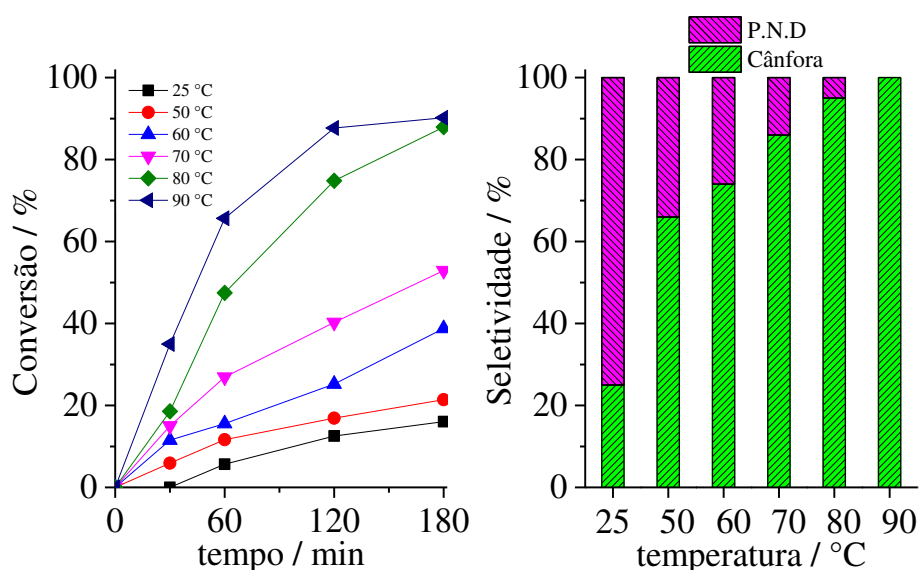


Figura 50: Curvas de conversão e valores de seletividades das reações de oxidação do borneol catalisadas pelo $KCo^{III}W_{12}$ variando a temperatura.

Condições de reação: borneol (1 mmol), catalisador (2,5 mol%), H_2O_2 (2 mmol), padrão interno (tolueno, 100 μ L), DMA (4,6 mL), T = variável, t = 180 min.

Pode-se notar que a conversão e a seletividade também apresentaram uma dependência direta com a temperatura de reação. Isso era esperado uma vez que reações que ocorrem em maiores temperaturas, as moléculas possuem uma maior velocidade média, resultando em maiores colisões efetivas e, conseqüentemente, em uma maior taxa de conversão em produtos. Os valores de seletividade também foram significativamente influenciados pela variação da temperatura sendo necessário 90 °C para que não ocorresse a formação de produtos não detectados.

4.4.5 Estudo da natureza do substrato em reações de oxidação catalítica utilizando o $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante

Esse estudo visa avaliar a atividade catalítica do $KCo^{III}W_{12}$ frente a outros substratos terpenos. Par isso, foram utilizados os álcoois geraniol, nerol e β -citronelol, cujas fórmulas estruturais se encontram na figura 51.

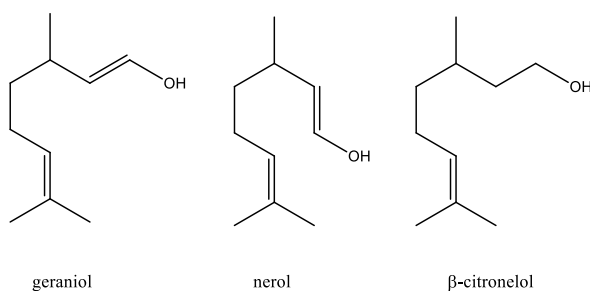


Figura 51: Fórmulas estruturais de outros álcoois terpenicos avaliados utilizados nas reações de oxidação catalisada pelo $KCo^{III}W_{12}$.

O geraniol e o nerol, por serem isômeros, apresentaram reações com comportamento muito similar. Ambos foram convertidos em, aproximadamente, 75%, e suas curvas conversão apresentaram a mesma cinética ao longo da reação (figura 52). O β -citronelol apresentou a menor conversão (17%), contrariando os resultados esperados, uma vez que álcoois primários tendem a ser mais reativos frente à reações de oxidação comparados à álcoois secundários.

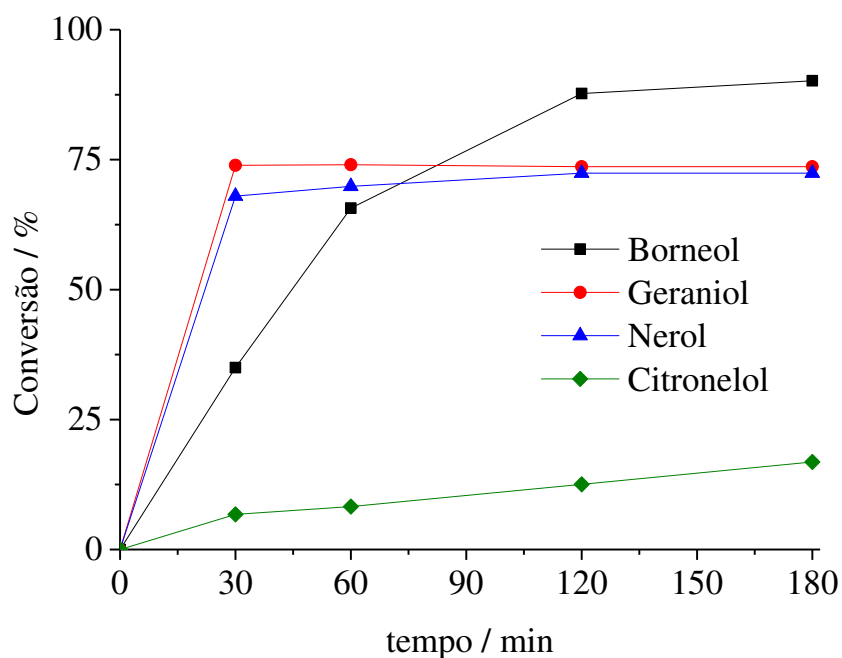


Figura 52: Curvas de conversão da reação de oxidação de álcoois terpênicos catalisada pelo $KCo^{III}W_{12}$ variando o substrato.

Condições de reação: álcool terpênico (1 mmol), catalisador (2,5 mol%), H_2O_2 (2 mmol), padrão interno (tolueno, 100 μ L), DMA (4,6 mL), $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180\text{ min}$.

O geraniol e o nerol possuem uma hidroxila alílica, o que explica a alta reatividade desses dois substratos, tanto que suas reações se completaram antes mesmo da reação do borneol. Entretanto suas seletividades (figura 53) indicam a formação de alquilperóxidos, uma vez que não foram detectados produtos na mesma magnitude em que os substratos foram consumidos.

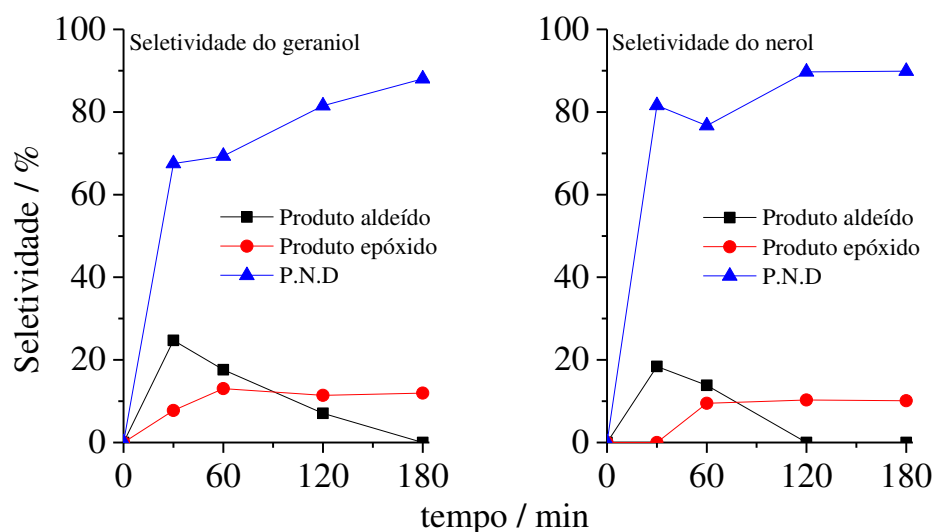


Figura 53: Curvas de seletividade em função do tempo de reação na oxidação do geraniol e nerol.

As seletividades do geraniol e do nerol também apresentam um comportamento similar. Pode-se notar que inicialmente três produtos são formados, sendo eles o epóxido, aldeído e produto não-detectado. Após 30 minutos de reação, a seletividade para o aldeído diminui, aumentando tanto a seletividade do epóxido quanto do alquilperóxido, indicando que o aldeído foi consumido ao longo da reação. Os cromatogramas da reação de oxidação do β -citronelol (figura 54) não indicaram a formação de produtos detectáveis, ou seja, a sua baixa conversão se deveu à formação de alquilperóxidos.

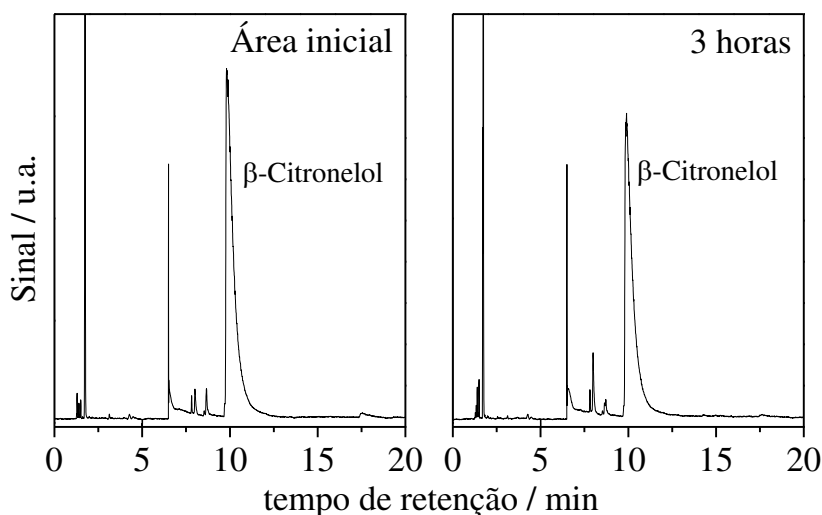


Figura 54: Cromatogramas dos pontos inicial e final da reação de oxidação do citronelol indicando um pequeno consumo do substrato e a ausência de produtos detectáveis.

Logo, o borneol apresentou maior reatividade frente a oxidação de álcoois terpênicos entre os substratos avaliados. Sua seletividade foi máxima indicando a formação de apenas um produto carbonílico (cânfora).

4.5 Conclusão

Neste capítulo foi avaliado a atividade catalítica dos sais polioxometalatos $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$, $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$, $K_4SiW_{12}O_{40}$, $Co_2SiW_{12}O_{40}$ e do heteropoliácido $H_4SiW_{12}O_{40}$. O catalisador contendo Co^{3+} ($KCo^{II}W_{12}$) foi o mais ativo. A isso foi atribuído a estabilização do ânion polioxometalato, que atua como a espécie cataliticamente ativa. O catalisador $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ apresentou uma conversão muito inferior quando comparado ao $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$ demonstrando que a carga do heteroátomo influencia na atividade catalítica.

As conversões das reações se mostraram dependente da concentração de catalisador e da temperatura, sendo fatores importantes para se obter máximo consumo do substrato e maiores seletividades.

Outros substratos terpenóides foram avaliados, tendo o geraniol e nerol apresentados altas conversões. Entretanto suas seletividades foram baixas devida a formação de alquilperóxidos como produto lateral. O β -citronelol apresentou uma conversão inferior aos demais enquanto que nenhum produto foi detectado, indicando também a formação de alquilperóxidos.

Capítulo IV

Oxidação catalítica do borneol utilizando ácido túngstico como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante

5.1 Introdução

O uso de compostos derivados de tungstênio como catalisador data da década de 1940, tendo uma importante atuação no início da catálise industrial petrolífera (KLINE e KOLLONITSCH, 1965). Desde então, diversos sistemas utilizando sais e óxidos de tungstênio como catalisadores vêm sendo estudados, principalmente em reações de oxidação e hidroxilação (CAN, COURTOIS e DUPREZ, 2021).

Devido à sua baixa toxicidade e solubilidade em solventes orgânicos, compostos derivados de tungstênio são uma excelente alternativa para a catálise heterogênea. Essa alta atividade, somada ao uso de peróxido de hidrogênio, um oxidante ambientalmente benigno (uma vez que seu produto de decomposição é a água), vem se mostrando versátil há muitas décadas, principalmente quando se tem as olefinas como substratos (PAYNE e SMITH, 2002; SAEGBARTH, 1959; ISHHIMOTO, KAMATA e MIZUNO, 2012; VIANA, DA SILVA e DA SILVA, 2018).

Portanto, este capítulo tem como tema o uso do ácido túngstico como catalisador em fase heterogênea em reações de oxidação de álcoois terpênicos, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

5.2 Objetivos

5.2.1 Objetivos gerais

Este capítulo tem como objetivo geral a avaliação da atividade catalítica do ácido túngstico frente à oxidação de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

5.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a atividade catalítica do ácido túngstico na reação de oxidação catalítica de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio;
- Avaliar a influência dos principais parâmetros de reação;
- Avaliar a recuperação e o reciclo do catalisador;

5.3 Parte experimental

5.3.1 Reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante

As reações de oxidação de álcoois terpênicos foram realizadas em um sistema composto por em um balão de reação de 25 mL equipado com septo de amostragem, chapa de aquecimento com agitação magnética e em banho-maria a 90 °C. A temperatura foi monitorada com auxílio de termômetro digital.

As reações foram realizadas utilizando 2 mmol de substrato, 1 mol% de ácido túngstico, 4 mmol de peróxido de hidrogênio, 200 µL de tolueno (padrão interno) e 9,4 mL de dimetilacetamida (DMA) como solvente. A reação teve duração de 2 horas, sendo coletadas 4 alíquotas após 15, 30, 60 e 120 minutos. Também foi realizada uma reação com as mesmas condições, porém sem catalisador (Branco) a título de comparação.

5.3.2 Monitoramento cinético e identificação dos produtos

As alíquotas coletadas nas reações de oxidação de álcoois terpênicos foram analisadas via cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010 *plus*, equipado com detector de ionização por chama (GC-FID), coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme) e injetor automático, modelo AOC-20i.

Foi injetado 0,4 µL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 2,41 mL min⁻¹. A temperatura do injetor e do detector foram ajustadas para 250 °C. As amostras analisadas foram injetadas com a coluna aquecida inicialmente a 80 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos, em seguida a coluna foi aquecida até 220 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, permanecendo por 3 minutos, totalizando 20 minutos de análise.

A identificação dos produtos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010 *plus*, coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme), acoplado a um espectrômetro de massa modelo MS-QP 2010 *plus*, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV.

Foi injetado 0,4 µL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando hélio como gás de arraste com fluxo de 1,59 mL min⁻¹. A temperatura do injetor, da interface e do detector foram ajustadas para 240 °C. As amostras analisadas foram injetadas no modo scan, com a coluna aquecida inicialmente a 80 °C e permanecendo nesta temperatura por 3 minutos.

Em seguida foi aquecida à uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por mais 5 minutos, totalizando 20 minutos de análise.

5.3.3 Recuperação e reuso

Para avaliar a recuperação do catalisador e a possibilidade de reutilizá-lo, foi realizado uma reação com excesso de catalisador nas mesmas condições dos demais testes citados anteriormente. A massa de catalisador recuperada no final da reação foi lavada 3 vezes com metanol, utilizando 5 ml em cada lavagem. Em seguida, o ácido túngstico foi posto para secar em dessecador a vácuo por 12 horas e reutilizado.

Ao final de cada reação, foi recolhido uma alíquota para análise via cromatografia. Apenas após a primeira reação foi recolhido uma pequena fração do catalisador para ser analisado via espectroscopia no infravermelho.

5.3.4 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão e seletividade foram realizados conforme descrito no **item 3.3.4** do capítulo II, utilizando as equações 3 e 4.

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Reação preliminar

Foi realizada uma reação preliminar utilizando borneol como substrato. Os parâmetros reacionais foram idênticos ao utilizados nas reações de oxidação borneol catalisada pelo $\text{K}_3\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, isto é, 3 horas de reação, temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,5 mol% de catalisador, coletando três alíquotas nos tempos 30, 60, 120 e 180 minutos.

A curva de conversão desta reação (figura 55) apresentou uma alta atividade catalítica do ácido túngstico. A reação alcançou o máximo de conversão em apenas 1 hora com máxima seletividade para a cânfora.

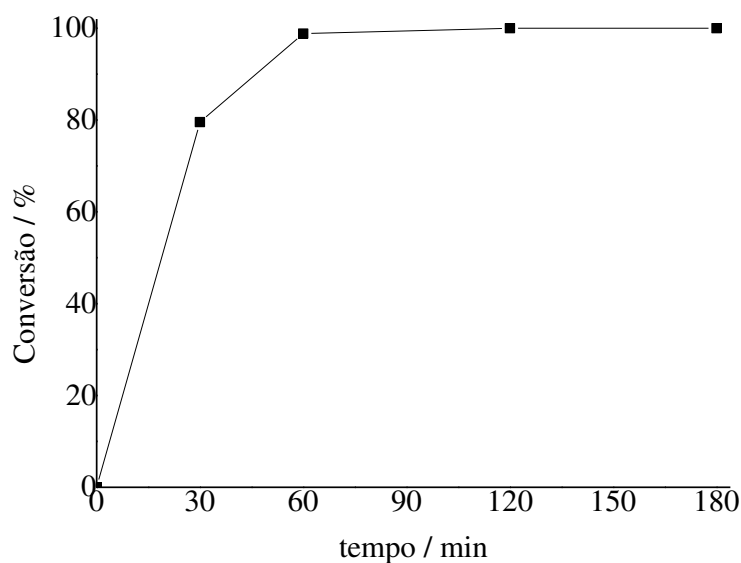


Figura 55: Curva de conversão da reação teste de oxidação do borneol catalisada pelo ácido túngstico e utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

Condições de reação: borneol (1 mmol), H_2WO_4 (2,5 mol%), H_2O_2 (2 mmol), padrão interno (tolueno, 100 μL), DMA (4,6 mL), T = variável, t = 180 min.

A partir deste resultado, foram realizadas reações com o objetivo de otimizar os principais parâmetros reacionais.

5.4.2 Estudo da influência da quantidade de ácido túngstico utilizado nas reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos

Como pode ser observado na figura 54, a quantidade de catalisador igual à 2,5 mol% em relação ao substrato se mostrou ser excessiva, uma vez que a reação se completou em um curto período de tempo. Portanto, o primeiro parâmetro a ser estudado foi a determinação da concentração mínima de catalisador necessária para promover a reação até que todo o borneol fosse consumido em um tempo de 2 horas. Logo, uma série de reações foram realizadas em diferentes concentrações, cujas curvas de conversão se encontram na figura 56.

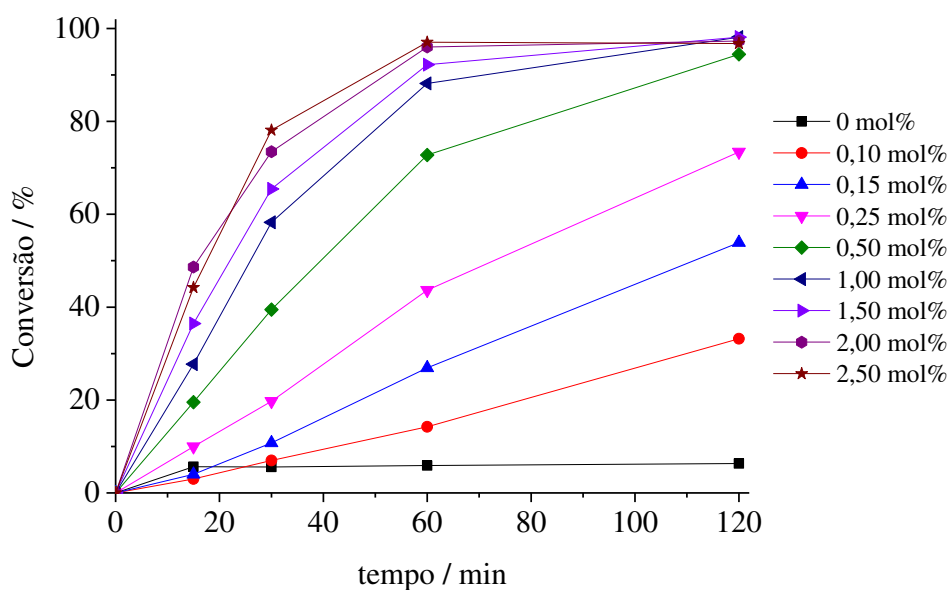


Figura 56: Curvas de conversão da reação de oxidação do borneol variando a concentração do catalisador ácido tungstístico.

Condições de reação: borneol (2 mmol), H_2WO_4 (Variável), H_2O_2 (4 mmol), padrão interno (tolueno, 200 μL), DMA (9,4 mL), $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 120$ min.

As curvas de conversão mostraram que concentrações a partir de 0,50 mol%, 90% do borneol já havia sido consumido. Concentrações a partir de 1,00 mol% já foi o suficiente para converter todo substrato em produto. Portanto, esse valor foi utilizado nas reações subsequentes.

A literatura descreve que em sistemas de oxidação utilizando derivados de tungstênio como catalisadores na presença de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, ocorre a formação de intermediários peroxidados, que por sua vez atuam como transferidores de oxigênio para o substrato, gerando o produto carbonílico, como no caso do borneol, ou epóxidos, caso o substrato tenha alguma hidroxila alílica (NOYORI, AOKI e SATO, 2003; HIDA e NOGUSA, 2009; VIANA, DA SILVA e DA SILVA, 2018). Uma proposta de ciclo catalítico é ilustrado a figura 57.

Inicialmente, o ácido tungstístico reage com o peróxido de hidrogênio, formando água e a espécie cataliticamente ativa peroxotungstato (1), capaz de peroxidar uma molécula de borneol. O peróxido de bornila (2) é convertida em cânfora (3) após transferir uma hidroxila para outro intermediário de tungstênio (4), que por sua vez reage com outra molécula de H_2O_2 , restituindo a espécie cataliticamente ativa (1).

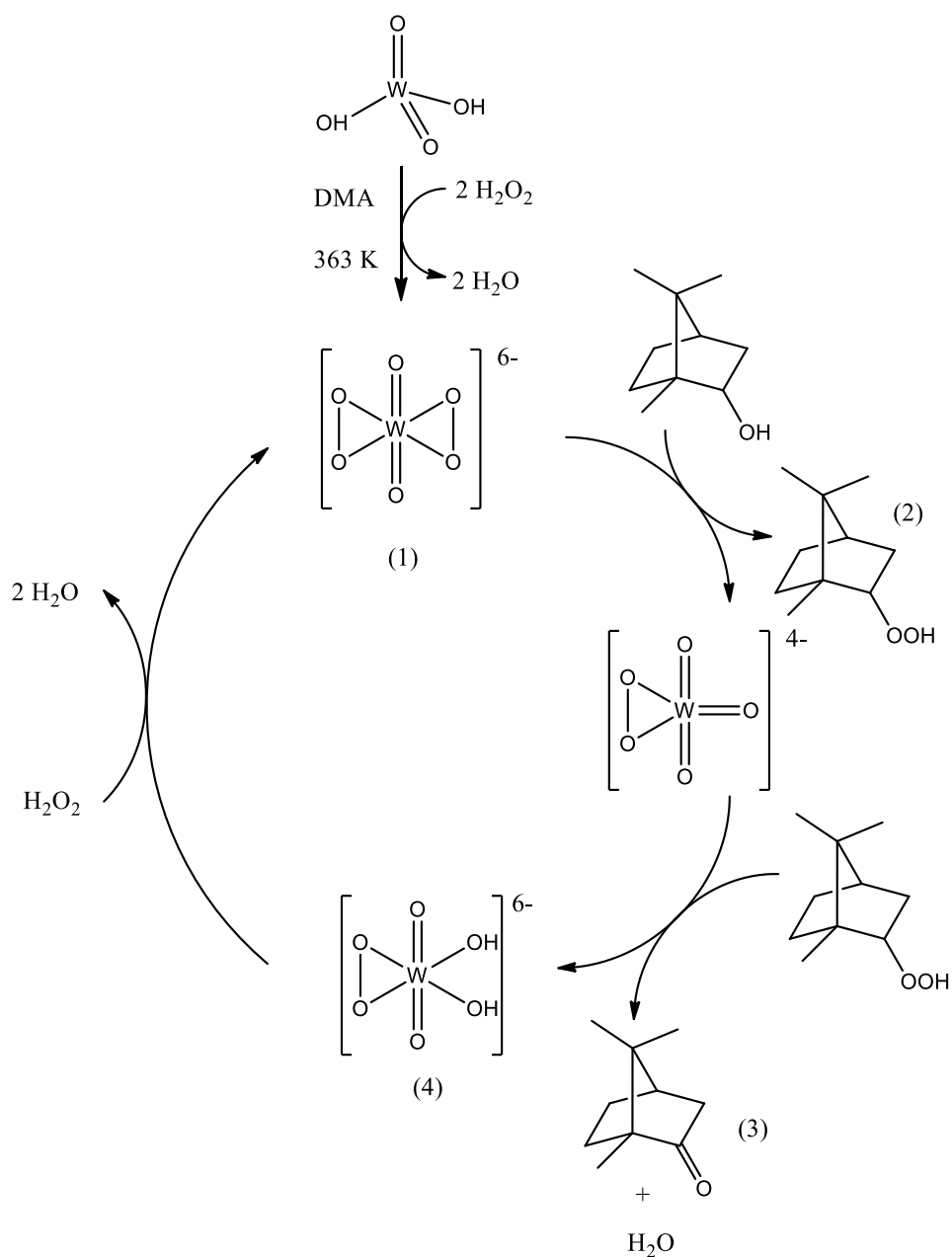


Figura 57: Possível ciclo catalítico da reação de oxidação do borneol utilizando ácido túngstico como catalisador.

5.4.3 Estudo da concentração de peróxido de hidrogênio

Para avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio nas reações de oxidação do borneol catalisada pelo ácido túngstico, foram realizadas reações utilizando concentrações menores de oxidante, uma vez que 2 mol% se mostrou suficiente para que todo substrato fosse consumido. As curvas de conversão desse estudo se encontram na figura 57.

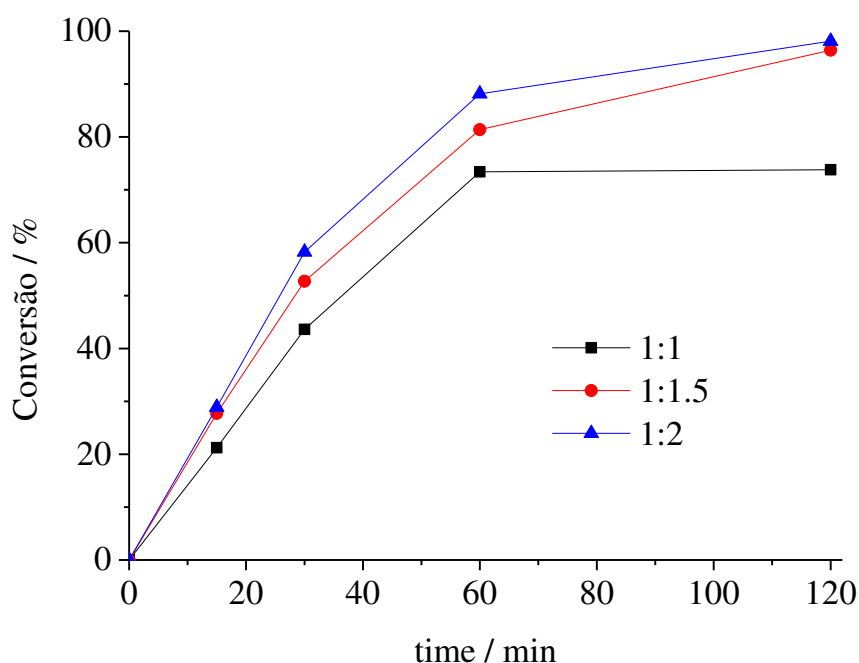


Figura 58: Curvas de conversão da reação de oxidação do borneol catalisada pelo ácido tungstico variando a concentração do peróxido de hidrogênio.

Condições de reação: borneol (2 mmol), H_2WO_4 (1 mol%), H_2O_2 (variável), padrão interno (tolueno, 200 μL), DMA (9,4 mL), $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 120$ min.

As reações mostraram que a conversão é diretamente relacionada às proporções molares substrato:peróxido. Proporções maiores de que 1:2 diminuem a conversão final da reação, portanto é necessário ter um excesso de oxidante para que todo borneol seja consumido e por isso, para a otimização dos próximos parâmetros, continuou-se a utilizar proporção molar substrato:peróxido igual à 1:2.

5.4.4 Estudo da influência da temperatura

As curvas cinéticas do efeito da temperatura nas reações de oxidação do borneol utilizando H_2WO_4 como catalisador se encontram na figura 58.

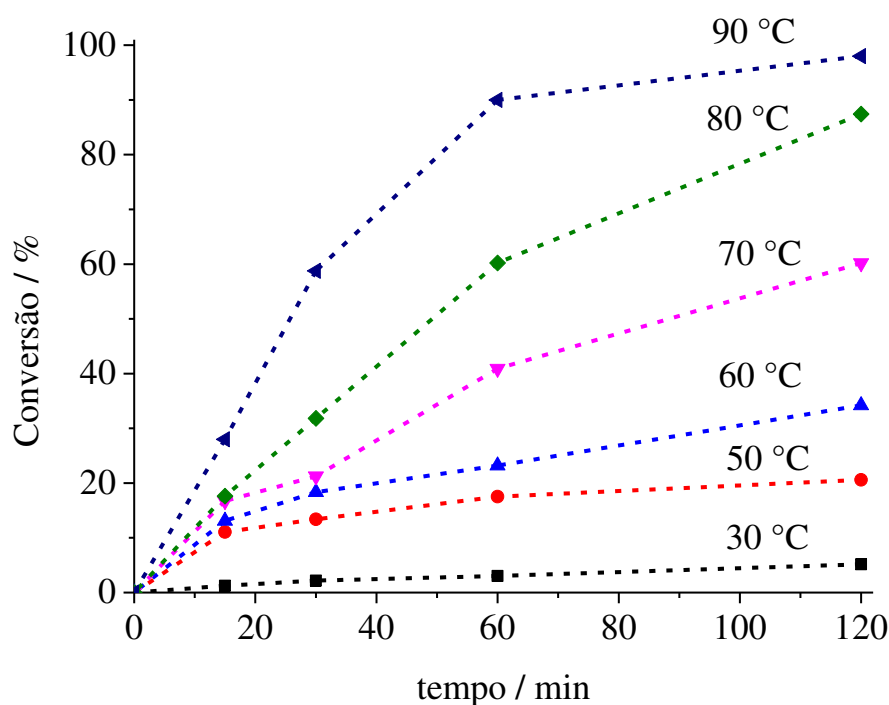


Figura 59: Curvas de conversão das reações de oxidação do borneol catalisadas pelo ácido túngstico variando a temperatura.

Condições de reação: borneol (2 mmol), H_2WO_4 (1 mol%), H_2O_2 (4 mmol), padrão interno (tolueno, 200 μL), DMA (9,4 mL), T = variável °C, t = 120 min.

As curvas cinéticas mostraram que a conversão da reação de oxidação do borneol é diretamente afetada pela temperatura, assim como foi observado nas reações catalisadas pelo $\text{K}_5\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$. Além disso, as seletividades das reações também apresentaram uma dependência da temperatura, uma vez que menores temperaturas favorecem a formação do peróxido de bornila (figura 59).

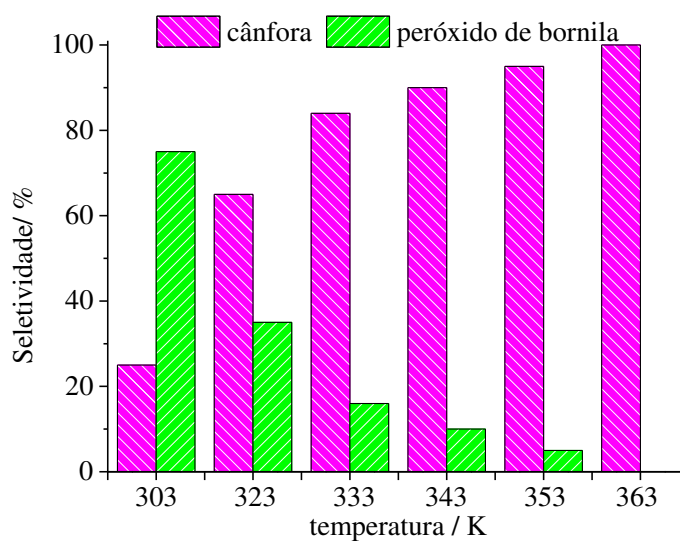


Figura 60: Valores de seletividade das reações de oxidação do borneol catalisadas pelo ácido túngstico variando a temperatura.

Isso indica que em temperaturas mais baixas o produto alquilperóxido é favorecido devido à reação não ter energia suficiente para promover a sua degradação para o composto carbonílico. Portanto a temperatura de 363 K foi considerada a ideal, fornecendo conversão e seletividades máximas para a cânfora.

5.4.5 Estudo da natureza do substrato

Esse estudo visa avaliar a influência da natureza do substrato em reações de oxidação catalisadas pelo ácido túngstico na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante. Para essas reações, além do borneol foram utilizados os álcoois geraniol, nerol, β -citronelol e linalol, cujas fórmulas estruturais se encontram na figura 60.

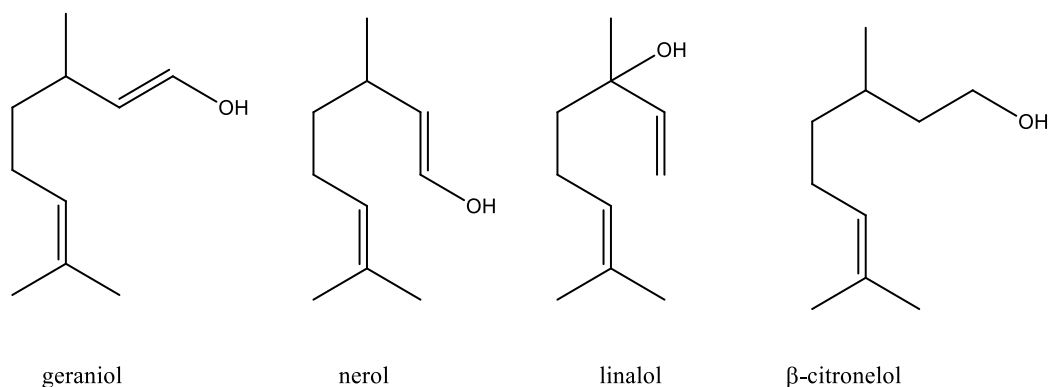


Figura 61: Fórmulas estruturais dos outros álcoois terpênicos utilizados como substratos nas reações de oxidação catalisada pelo ácido túngstico.

Novamente esperava-se que a ordem decrescente de reatividade fosse do álcool primário para o terciário (que seria inativo). Entretanto, as curvas de conversão (figura 61) mostraram uma baixa reatividade do citronelol. Novamente, os álcoois geraniol e nerol foram igualmente convertidos, atingindo 100% de conversão antes mesmo da conversão do borneol. A literatura mostra que em sistemas catalíticos utilizando H_2O_2 como oxidante, a hidroxila alílica apresenta maior reatividade, além disso torna a ligação dupla mais propensa a ser epoxidada (BATALHA, FERREIRA, *et al.*, 2020; VILANCULO, DA SILVA, *et al.*, 2020; BATALHA, BORGES, *et al.*, 2021). Porém, suas seletividades para os produtos aldeídos e epóxidos foram baixas devido à grande formação de produtos minoritários e alquilperóxidos.

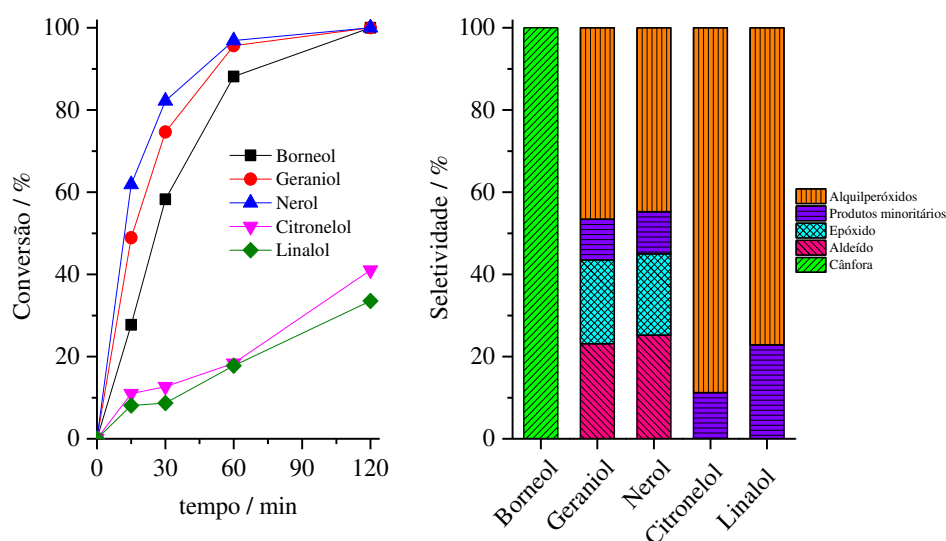


Figura 62: Curvas de conversão e valores de seletividade das reações de oxidação de álcoois terpênicos catalisadas pelo ácido túngstico.

Condições de reação: álcool terpênico (2 mmol), H_2WO_4 (1 mol%), H_2O_2 (4 mmol), padrão interno (tolueno, 200 μL), DMA (9,4 mL), $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 120$ min.

O linalol, embora seja um álcool terciário e portanto não ter sua hidroxila oxidada à produto carbonílico, apresentou uma conversão significativa (34%). Mas como produtos, foram obtidos alquil peróxidos (produtos não detectados) e vários outros produtos minoritários resultantes de isomerização e adição nucleofílica (VILANCULO, DA SILVA, *et al.*, 2020).

5.4.6 Estudo da influência do solvente nas reações de oxidação de álcoois terpênicos

Esse estudo teve como objetivo avaliar a influência do solvente em reações de oxidação de álcoois terpênicos. Geralmente, reações que utilizam sais ou óxidos derivados de tungstênio associados ao peróxido de hidrogênio como agente oxidante, apresentam maiores performance quando são utilizados solventes polares apróticos (e.g. DMA e DMF) (VIANA, DA SILVA e DA SILVA, 2018; DA SILVA, ANDRADE, *et al.*, 2018; DA SILVA, ANDRADE e SAMPAIO, 2020). Segundo Hida e Nogusa (2009), o solvente participa da reação promovendo uma maior estabilização do complexo de tungstênio peroxidado.

Alguns sistemas estudados por nosso grupo de pesquisa, utilizando sais polioxometalatos como catalizadores, foram capazes de promover a oxidação de álcoois terpênicos em acetonitrila (CORONEL e DA SILVA, 2018), tendo como principal vantagem ser de fácil remoção devido à sua alta volatilidade. Portanto, foram realizadas reações de oxidação do borneol em metanol, acetonitrila e DMF. O gráfico contendo os valores de conversão e seletividades se encontram na figura 62.

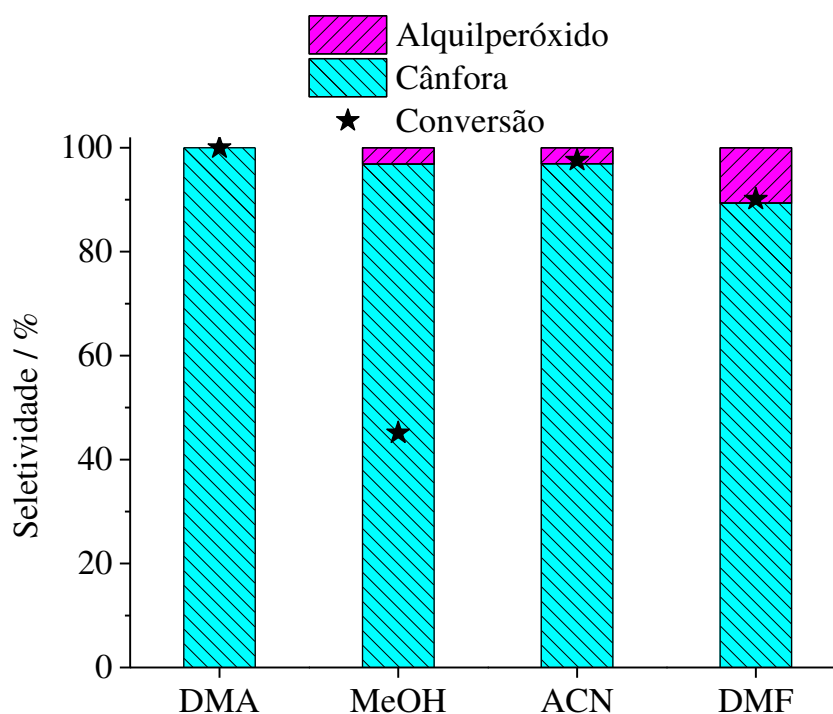


Figura 63: Conversão e seletividade das reações de oxidação do borneol variando o solvente.

Condições de reação: álcool terpênico (2 mmol), H_2WO_4 (1 mol%), H_2O_2 (4 mmol), padrão interno (tolueno, 200 μL), solvente (9,4 mL), $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 120$ min.

As reações, independente do solvente utilizado, apresentaram alta seletividade para a cânfora. Entretanto, apenas solventes apróticos polares atingiram altas conversões. Apenas a reação em DMA conseguiu converter todo substrato em produto, enquanto as reações utilizando acetonitrila e DMF apresentaram uma pequena formação de alquilperóxidos. Porém, a facilidade em isolar o produto quando se utiliza a acetonitrila como solvente compensa o ligeiro decréscimo da seletividade e da conversão.

5.4.7 Avaliação da recuperação e reuso do catalisador

Uma vez que o ácido túngstico apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos, foi avaliado a sua recuperação e reuso. Foi possível reutilizar 2 vezes. Embora fosse insolúvel, sua recuperação não foi completa (tabela 14).

Tabela 14: Percentuais de recuperação do catalisador ácido túngstico nas reações de reciclo.

Reação	Recuperação/ %
1º uso	87
2º uso	86
3º uso	84

A perda de aproximadamente 15% entre uma reação e outra ocorreu devido a perdas do catalisador entre as etapas de remoção do solvente de reação e condicionamento para as reações subsequentes. O ácido túngstico é um material particulado muito fino e de fácil dispersão no meio reacional, portanto por mais que as etapas de lavagem do catalisador foram feitas com extremo cuidado, não foi possível evitar essas perdas. Porém as atividades do catalisador perpetuaram nas reações em que foi reutilizado, mantendo suas atividade catalítica e seletividade.

5.5 Conclusões

O ácido túngstico é um sólido insolúvel em solventes orgânicos e que, assim como outros derivados de tungstênio, apresentou uma alta atividade como catalisador em reações de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Sua atividade foi tamanha, que pequenas concentrações já foram suficientes para promover a reação de oxidação de álcoois terpênicos com 100% de conversão.

A temperatura se mostrou um fator importante, nas conversões e seletividades, sendo possível alcançar níveis máximos de ambos os parâmetros apenas em temperatura iguais a 90 °C. A concentração de peróxido no meio reacional também se mostrou influente nos rendimentos, sendo necessário um excesso de oxidante para que a reação se complete. Utilizando outros substratos, o ácido túngstico foi mais ativo perante aqueles que possuem hidroxilas alílicas, porém a formação de produtos laterais tornou as reações pouco seletivas.

O ácido túngstico apresentou alta atividade catalítica em sistemas que possuem solventes apróticos polares. Em metanol sua seletividade foi tão alta quanto em dimetilformamida, porém a conversão deixou a desejar. O catalisador apresentou um bom percentual de recuperação, mantendo seus níveis de atividade altos por três reações.

Por fim, o ácido túngstico se mostrou uma alternativa promissora em catálise de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante devido a características como alta atividade, fácil recuperação, estabilidade após vários reusos e por ser ter um baixo custo de aquisição.

6 Conclusões gerais

Neste trabalho foram apresentados a síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais polioxometalatos de Keggin em reações de acetalização do furfural e oxidação de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Para este último sistema, também foi avaliado a atividade catalítica do ácido tungstíco.

Os heteropolissais de Keggin se mostraram uma classe versátil de compostos, sendo possível realizar modificações estruturais garantindo diferentes performances em sistemas catalíticos distintos. Essas modificações foram comprovadas através de diversas técnicas de caracterização, que permitiram obter informações a respeito de cada nível estrutural.

As caracterizações das estruturas primárias foram realizadas a partir das análises de espectroscopia no infravermelho, UV-Vis e Raman. A partir dos espectros no infravermelho, foram identificadas as principais bandas do ânion de Keggin para todos os sais polioxometalatos sintetizados, indicando que sua estrutura primária foi formada com êxito. Os espectros UV-Vis apresentaram as bandas referente às transferências de carga entre tungstênio e oxigênio, além das bandas referentes às transições *d-d* do cobalto. A alta reprodutibilidade dos espectros Raman em diferentes pontos da amostra indicaram uma alta homogeneidade do material e, conseqüentemente, pureza dos catalisadores.

As estruturas secundárias dos catalisadores foram determinadas das técnicas termogravimétricas e difração de raios-X. A termogravimetria permitiu determinar o número de águas de hidratação presente por mol de catalisador além de atestar a estabilidade térmica dos heteropolissais sintetizados. Os difratogramas de raios-X apresentaram os principais picos de difração para o ânion de Keggin.

A partir das técnicas de fisissorção de nitrogênio e EDS-MEV foi possível realizar as caracterizações das estruturas terciárias de todos os catalisadores sintetizados. As análises de adsorção/dessorção foram compatíveis com materiais que possuem poros pequenos e pouco volumosos, que pode ser explicado pelas imagens de MEV que apresentaram uma alta compactação do material. Os espectros EDS apresentaram valores experimentais muito próximos dos valores teóricos para a composição dos heteropolissais.

O heteropolissal contendo Co^{2+} como hetroátomo se mostrou muito ativo frente as reações de acetalização do furfural. A sua atividade se mostrou relacionada com a sua capacidade de acidificar o meio, tornando-o propenso à ativação da carbonila. Os sais contendo silício como heteroátomo causaram um efeito contrário e portanto, baixas conversões foram obtidas. Com exceção do catalisador CoSiW_{12} , que também foi capaz de reduzir o pH do meio,

porém sua menor solubilidade em metanol não permitiu acidificar o meio no intervalo de tempo em que a reação foi realizada.

Já as reações de oxidação de álcoois terpênicos, o catalisador $K_6Co^{II}W_{12}O_{40}$ apresentou baixa atividade, sendo mais ativo a sua forma oxidada, isto é, $K_5Co^{III}W_{12}O_{40}$. Nestas reações a acidez não se mostrou um parâmetro determinante. A literatura descreve que em sistema de oxidação contendo peróxido de hidrogênio associado a compostos derivados de tungstênio ocorre a formação de um intermediário peroxidado, que por sua vez seria a espécie cataliticamente ativa e, portanto, a estabilidade deste intermediário é que estaria diretamente relacionado à atividade do catalisador. Logo, pode-se concluir que o heteropolissal contendo Co^{3+} como heteroátomo foi o mais estável e, portanto, apresentou a maior atividade nesse sistema.

As reações de oxidação catalítica de álcoois terpênicos também foram realizadas na presença do ácido túngstico como catalisador. Este simples composto comercial se mostrou muito ativo, sendo necessário uma baixa concentração (1 mol%) para promover a total conversão do borneol em cânfora. Além disso, foi possível realizar seu reciclo, mostrando que a sua performance não foi afetada após ser reutilizado por três vezes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, P. M.; HEGGIE, W. Terpenóides e esteróides. In: LOBO, A. M.; LOURENÇO, A. M. **Biossíntese de produtos naturais**. 1ª. ed. [S.l.]: IST Press, v. I, 2007. Cap. 4, p. 119-127.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, 5, n. 12, 2012. 2874-2902.
- ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L. Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e reaproveitamento de Glicerol. **Revista Virtual de Química**, 5, n. 5, 2013. 959-972.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, 163, 2011. 3-9.
- ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis**, 258, n. 1, 2008. 71-82.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 9. ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2010. 876 p.
- BAKER, L. C. W.; MCCUTCHEON, T. P. Heteropoly salts containing cobalt and hexavalent tungsten in the anion. **Journal of the American Chemical Society**, 78, n. 18, 1956. 4503-4510.
- BATALHA, D. C. et al. Cesium-Exchanged Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Efficient Solid Catalysts for the Green Oxidation of Terpenic Alcohols with Hydrogen Peroxide. **ChemistrySelect**, 5, n. 6, 2020. 1976-1986.
- BATALHA, D. C. et al. Dysprosium-doped zinc tungstate nanospheres as highly efficient heterogeneous catalysts in green oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide. **New Journal of Chemistry**, 45, n. 15, 2021. 6661-6670.
- BORRÁS-ALMENAR, J. J. et al. **Polyoxometalate molecular science**. 1ª. ed. [S.l.]: Springer Science & Business Media, v. 98, 2003.
- BROWN, D. H. The preparation, properties, structure, and spectra of 12-tungstochromic (III) acid. **Journal of the Royal Chemical Society**, 1962. 3322-3324.
- BROWN, D. H. The preparation, properties, structure, and spectra of 12-tungstomanganic (IV) acid and its stability relative to analogous 12-heteropolytungstates. **Journal of the American Chemical Society (Resumed)**, 1962. 4408-4410.

BROWN, D. H.; MAIR, J. A. The preparation, properties, and structure of 12-tungstocupric (II) acid. **Journal of the American Chemical Society**, 1962. 3946-3948.

BROWN, G. M. et al. Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate, (H₅O₂)₃(PW₁₂O₃₀-). The True Structure of Keggin's 'Pentahydrate' from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, 33, n. 4, 1977. 1038-1046.

CAMPHOR: One of the Few FDA-approved Chemicals with Natural Medicinal Properties. **Future Marketing Insights**, 2022. Disponível em: <<https://www.futuremarketinsights.com/reports/camphor-market>>. Acesso em: 15 Agosto 2022.

CAN, F.; COURTOIS, X.; DUPREZ, D. Tungsten-based catalysts for environmental applications. **Catalysts**, 11, n. 6, 2021. 703-780.

CATLOW, C. R. et al. Catalysis making the world a better place. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 374, n. 2061, 2016. 20015089-20150091.

CHEN, W.; VERMAAK, I.; VILJOEN, A. Chen, W., Vermaak, I., & Viljoen, A. (2013). Camphor—a fumigant during the black death and a coveted fragrant wood in ancient Egypt and Babylon—a review. **Molecules**, 18, n. 5, 2013. 5434-5454.

CHOI, J. H. et al. Redox properties and oxidation catalysis of transition metal-substituted α -K₅PW₁₁O₃₉ (M·OH₂)(M= Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, and Zn^{II}) Keggin heteropolyacid catalysts for liquid-phase oxidation of 2-propanol. **Journal of Molecular Catalysis S: Chemical**, 371, 2013. 111-117.

CORONEL, N. C.; DA SILVA, M. J. Lacunar keggins heteropolyacid salts: soluble, solid and solid-supported catalysts. **Journal of Cluster Science**, 29, n. 2, 2018. 195-205.

DA SILVA, M. J. et al. An efficient benzaldehyde oxidation by hydrogen peroxide over metal substituted lacunary potassium heteropolyacid salts. **Catalysis Letters**, 148, n. 4, 2018. 1202-1214.

DA SILVA, M. J. et al. Monolacunary K₈SiW₁₁O₃₉- Catalyzed Terpenic Alcohols Oxidation with Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, 148, n. 8, 2018. 2516-2527.

DA SILVA, M. J. et al. How the Cobalt Position in the Keggin Anion Impacts the Activity of Tungstate Catalysts in the Furfural Acetalization with Alkyl Alcohols. **ChemistrySelect**, 7, n. 4, 2022. e202104174.

DA SILVA, M. J.; ANDRADE, P. H. S.; SAMPAIO, V. F. C. Transition Metal-Substituted Potassium Silicotungstate Salts as Catalysts for Oxidation of Terpene Alcohols with Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, 151, n. 7, 2020. 2094-2106.

DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. A. Metal silicotungstate salts as catalysts in furfural oxidation reactions with hydrogen peroxide. **Molecular Catalysis**, 493, 2020. 111104-111113.

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. **Molecular Catalysis**, 461, 2018. 40-47.

DE HELUANI, C. S. et al. Antimicrobial activity and chemical composition of the leaf and root oils from *Croton hieronymi* Griseb. **Journal of Essential Oil Research**, 17, n. 3, 2005. 351-353.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1^a. ed. Porto Alegre: EdiPUCRS, v. I, 2007. 9-10 p.

DEGENHARDT, J.; KÖLLNER, T. G.; GERSHENZON, J. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants, 70, n. 15-16, 2009. 1621-1637.

DONG, X. et al. Cu and Fe-doped monolacunary tungstosilicate catalysts with efficient catalytic activity for benzyl alcohol oxidation and simulation gasoline desulfurization. **Materials Research Bulletin**, 85, 2017. 152-160.

DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, 25, 2002. 12-13.

E SILVA, G. D. S. et al. Review of anticancer activity of monoterpenoids: Geraniol, nerol, geranial and neral. **Chemico-Biological Interactions**, 362, 2022. 109994-110008.

FALBE, J.; BAHRMANN, H. Homogeneous catalysis-industrial applications. **Journal of Chemical Education**, 61, n. 11, 1984. 961-967.

HAMIDPOUR, R. et al. Camphor (*Cinnamomum camphora*), a traditional remedy with the history of treating several diseases. **International Journal of Case Reports and Images**, 4, n. 2, 2013. 86-89.

HAMMERSCHMIDT, F. J. et al. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils of *Jasonia candicans* and *J. montana*. **Planta medica**, 59, n. 01, 1993. 68-70.

HERAVI, M. M.; FARD, M. V.; FGHIHI, Z. Heteropoly acids-catalyzed organic reactions in water: doubly green reactions. **Green Chemistry Letters and Reviews**, 6, n. 4, 2013. 282-300.

HIDA, T.; NOGUSA, H. Practical and versatile oxidation of alcohol using novel $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ system under neutral conditions. **Tetrahedron**, 65, n. 1, 2009. 270-274.

INGHAM, B.; CHONG, S. V.; TALLON, J. L. Layered tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid materials: an infrared and Raman study. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109, n. 11, 2005. 4936-4940.

INGOLFUR, B. **Catalytic hydroxylation of olefinic double bonds**. 2,373,942, 17 April 1945.

ISHHIMOTO, R.; KAMATA, K.; MIZUNO, N. A highly active protonated tetranuclear peroxotungstate for oxidation with hydrogen peroxide. **Angewandte Chemie International Edition**, 51, n. 19, 2012. 4662-4665.

JENKINS, R. X-ray techniques: overview. **Encyclopedia of analytical chemistry**, 2006. 1-20.

JIN, H. et al. Influence of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ loading on hydrocracking activity of non-sulfide $\text{Ni-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ catalysts. **Fuel**, 89, n. 8, 2010. 1953-1960.

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

KLINE, C. H.; KOLLONITSCH, V. Catalytic activity of tungsten. Part II, 57, n. 9, 1965. 53-60.

KOTAN, R. et al. Antimicrobial and insecticidal activities of essential oil isolated from Turkish *Salvia hydrangea* DC. ex Benth. **Biochemical Systematic and ecology**, 36, n. 5-6, 2008. 360-368.

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

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**, 98, n. 1, 1998. 171-198.

KUN, L. et al. Synthesis, Characterization, and Properties of Supported Tungstozincate Bridged by Co (II) Complex Fragment. **Chemical Research in Chinese Universities**, 24, n. 6, 2008. 668-671.

KUZMINSKA, M. et al. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica as catalysts for oleochemistry transesterification and esterification reactions. **Journal of Catalysis**, 320, 2014. 1-8.

LANGE, J. P. et al. Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels. **ChemSusChem**, 5, n. 1, 2012. 150-166.

LENARDAO, E. J. et al. Citronellal as key compound in organic synthesis. **Tetrahedron**, 63, n. 29, 2007. 6671-6672.

LI, J.; CHEN, Y. G.; ZHANG, C. J. Li, J., Chen, Y. G., & Zhang, C. J. (2009). Formation of [FeW₁₂O₄₀] 5- under hydrothermal conditions: syntheses, crystal structures, and characterization of [Fe (2, 2'-bipy) 3] 2 [HFeW₁₂O₄₀]· 5H₂O and (4, 4'-H₂bipy) 6 (Hpy) 2 (H₃O)[FeW₁₂O₄₀] 3· 11H₂O. **Journal of Coordination Chemistry**, 62, n. 23, 2009. 3810-3818.

LINDSTRÖN, B.; PETTERSSON, L. J. A brief history of catalysis. **Cattech**, 7, n. 4, 2003. 130-138.

MAGIATIS, P. et al. Chemical composition and in-vitro antimicrobial activity of the essential oils of three Greek Achillea species. **Zeitschrift für Natutforschung C**, 57, n. 3-4, 2002. 287-290.

MAIR, J. Heteropoly-tungstic acids and heteropoly-tungstates. Part I. 11-Tungstoferric (III) acid and its salts. **Journal of the American Chemical Society (Resumed)**, 1950. 2364-2372.

MAMMAN, A. S. et al. Furfural: Hemicellulose/xyloseederived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy**, 2, n. 5, 2008. 438-454.

MARISCAL, R. et al. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & environmental science**, 9, n. 4, 2016. 1144-1189.

MATWAIYOFF, N. A.; HOOKER, S. V. Proton magnetic resonance studies of the acetonitrile complexes of cobalt (II) and nickel (II) in acetonitrile solutions. **Inorganic Chemistry**, 6, n. 6, 1967. 1127-1133.

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

MISONO, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. **Chemical communications**, 13, 2001. 1141-1152.

MOFFAT, J. B. Implicit and explicit microporosity in heteropoly oxometalates. **Journal of molecular catalysis**, 52, n. 1, 1989. 169-191.

NIKOONAHAD et al. An overview report on the application of heteropoly acids on supporting materials in the photocatalytic degradation of organic pollutants from aqueous solutions. **PeerJ**, 6, 2018. e5501.

NOLAN, A. L. et al. X-Ray Structural Studies of $K_6 [Co^{II} W_{12} O_{40}] \cdot 16H_2O$ and $K_5 [Co^{III} W_{12} O_{40}] \cdot 16H_2O$ and Structural Trends Along the $[XW_{12} O_{40}]$ -Series, where $X = PV, Si^{IV}, Co^{III}$ and Co^{II} . **Australian Journal of Chemistry**, 53, n. 1, 2000. 59-66.

NOLAN, A. L.; BURNS, R. C.; LAWRENCE, G. A. Oxidation of $[Co^{II} W_{12} O_{40}]^{6-}$ to $[Co^{III} W_{12} O_{40}]^{5-}$ by peroxomonosulfate in strong and weak acid solutions, an example of zero-order kinetics. **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, 18, 1998. 3041-3048.

NOYORI, R.; AOKI, M.; SATO, K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Chemical Communications**, 16, 2003. 1977-1986.

OMWOMA, S. et al. Environmentally benign polyoxometalates materials. **Coordination Chemistry Reviews**, 286, 2015. 17-29.

ORLOVSKAYA, N. et al. Detection of temperature- and stress-induced modifications of $LaCoO_3$ by micro-Raman spectroscopy. **Physical Review B**, 72, n. 1, 2005. 014122.

PATEL, A. et al. Patel, A., Narkhede, N., Singh, S., & Pathan, S. (2016). Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress. **Catalysis Reviews**, 58, n. 3, 2016. 337-370.

PATEL, K.; SHRINGARPURE, P.; PATEL, A. One-step synthesis of a Keggin-type manganese (II)-substituted phosphotungstate: structural and spectroscopic characterization and

non-solvent liquid phase oxidation of styrene. **Transition Metal Chemistry**, 36, n. 2, 2011. 171-177.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical review**, 56, n. 10, 1939. 978-982.

PAYNE, G. B.; SMITH, C. W. Reactions of hydrogen peroxide. III. Tungstic acid catalyzed hydroxylation of cyclohexene in nonaqueous media. **The Journal of Organic Chemistry**, 22, n. 12, 2002. 1662-1685.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. **Microporous and mesoporous materials**, 103, n. 1-3, 2007. 40-47.

POPE, M. T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. 1^a. ed. Heidelberg: Springer-Verlag, v. 8, 1983. 3-4 p.

PRAT, D.; LETT, R. Epoxidations with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media. **Tetrahedron Letters**, 27, n. 6, 1986. 707-710.

RAFIEE, E. et al. Dodecatungstocobaltate and Sn (IV)-substituted polyoxometalate: Preparation, characterization and catalytic performances in solventless synthesis of bis (indolyl) methanes. **South African Journal of Chemistry**, 65, 2012. 138-144.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. et al. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure. **Inorganic Chemistry**, 22, n. 2, 1983. 207-216.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; THOUVENOT, R.; FRANCK, R. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., & Franck, R. (1976). Spectres ir et Raman d'hétéropolyanions α -XM₁₂O₄₀ⁿ⁻ de structure de type Keggin (X= BIII, SiIV, GeIV, PV, AsV et M= WVI et MoVI). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, 32, n. 3, 1976. 587-597.

RONG, C.; ANSON, F. C. Simplified preparations and electrochemical behavior of two chromium-substituted heteropolytungstate anions. **Inorganic Chemistry**, 33, n. 6, 1994. 1064-1070.

SAEGEBARTH, K. A. Mechanism of the Tungstic Acid Catalyzed Hydroxylation of Olefins. **The Journal of Organic Chemistry**, 24, n. 9, 1959. 1212-1214.

SANTIAGO, F. L. S.; DE REZENDE, M. A. Aproveitamento de resíduos florestais de *Eucalyptus* spp na indústria de fabricação de celulose para geração de energia térmica e elétrica. **Energia na Agricultura**, 29, n. 4, 2014. 241-253.

SCHUBERT, F. et al. Sulfate turpentine: a resource of tick repellent compounds. **Experimental and Applied Acarology**, 72, n. 3, 2017. 291-302.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, 57, n. 4, 1985. 603-619.

SOARES, J. C. S. et al. Cyclohexene to adipic acid synthesis using heterogeneous polyoxometalate catalysts. **Molecular Catalysis**, 458, 2018. 223-229.

SONODA, N.; TSUTSUMI, S. Hydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide in the Presence of Selenium Dioxide Catalyst. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 38, n. 6, 1965. 958-961.

SYNTHETIC Camphor Market. **Future Marketing Insights**, 2022. Disponível em: <<https://www.futuremarketinsights.com/reports/synthetic-camphor-market>>. Acesso em: 15 Agosto 2022.

TANAKA, Y.; SAWAMURA, N.; IWAMOTO, M. Highly effective acetalization of aldehydes and ketones with methanol on siliceous mesoporous material. **Tetrahedron Letters**, 39, n. 51, 1998. 9457-9460.

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, 344, 2020. 143-149.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, 24, n. 6, 2001. 808-818.

TÉZÉ, A.; HERVE, G. Alpha-, beta- and gamma-dodecatungstosilicic acids: isomers and related lacunary compounds. In: GINSBERG, A. P. **Inorganic Synthesis**. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 27, 1991. p. 85-91.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, 256, 2003. 19-35.

VIANA, L. A. S.; DA SILVA, G. R. N.; DA SILVA, M. J. A highly selective Na₂WO₄-catalyzed oxidation of terpenic alcohols by hydrogen peroxide. **Catalysis Letters**, 148, n. 1, 2018. 374-382.

VILANCULO, C. B. et al. One-pot synthesis at room temperature of epoxides and linalool derivative pyrans in monolacunary Na₇PW₁₁O₃₉-catalyzed oxidation reactions by hydrogen peroxide. **RSC advances**, 10, n. 13, 2020. 7691-7697.

WALMSLEY, F. Synthesis of a heteropolytungstate and its use in outer-sphere redox kinetics. An inorganic chemistry laboratory experiment. **Journal of chemical education**, 69, n. 11, 1992. 936-938.

WANG, G. C. **he utilization of slag in civil infrastructure construction**. [S.l.]: Woodhead Publishing, v. I, 2016. 97 p.

WANG, S.; YANG, G. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. **Chemical Reviews**, 115, n. 11, 2015. 4893-4962.

WENG, Z.; WANG, J.; JIAN, X. A reusable and active lacunary derivative [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ as benzyl alcohol oxidation catalyst with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, 9, n. 8, 2008. 1688-1691.

WHEELER, A. S.; HARRIS, C. R. Borneol in spruce turpentine. **Journal of the American Chemical Society**, 47, n. 11, 1925. 2836-2838.

WIN, D. T. Furfural-gold from garbage. **AU Journal of Technology**, 8, n. 4, 2005. 185-190.

WISNIAK, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. **Educación Química**, 21, n. 1, 2010. 60-69.

ZHANG, Q. et al. Facile synthesis of ferric-modified phosphomolybdic acid composite catalysts for biodiesel production with response surface optimization. **ACS omega**, 4, n. 5, 2019. 9041-9048.

ZHAO, P. et al. Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts. **Industrial & engineering chemistry research**, 51, n. 19, 2012. 6641-6647.

ZHU, S. et al. Aqueous-phase hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol over Pt-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂. **Catalysis Letters**, 142, n. 2, 2012. 267-274.

ANEXO I – Artigos publicados em periódicos científicos

Catalysis Letters

<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03449-9>

Transition Metal-Substituted Potassium Silicotungstate Salts as Catalysts for Oxidation of Terpene Alcohols with Hydrogen Peroxide

Marcio Jose da Silva¹  · Pedro Henrique da Silva Andrade¹ · Vinicius Fernando Coelho Sampaio¹

Received: 4 March 2020 / Accepted: 30 October 2020

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

In this work, the catalytic activity of the transition metal-substituted potassium silicotungstate salts (i.e. $K_{8-n}SiM^{n+}W_{11}O_{39}$ ($M^{n+} = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ and Fe^{3+})) was investigated on the oxidation reactions of the terpene alcohols with H_2O_2 aqueous solution. The metal-substituted silicotungstate salts were easily synthesized in one-pot reactions of the precursor metal solutions (i.e. Na_2WO_4 , Na_2SiO_3 and MCl_n) with KCl added in stoichiometric amount; after this precipitation step, the solid heteropoly salts were filtered and dried in an oven. This procedure of synthesis avoids multi-step processes that starts from the pristine heteropolyacid. The substituted metal heteropoly salts were characterized by infrared spectroscopy, measurements of the specific surface area (BET) and porosimetry by isotherms of adsorption/desorption of N_2 , X-rays diffraction, thermal analyses, dispersive X-rays spectroscopy, scanning electronic microscopy. The acidity strength was estimated by potentiometric titration with *n*-butylamine. All the salts were evaluated as catalysts in terpenic alcohols oxidation reactions with H_2O_2 . The $K_5SiFeW_{11}O_{39}$ was the most active and selective catalyst toward oxidation products. The impacts of the main reaction variables such as catalyst concentration, temperature, oxidant load, and nature of the terpene substrate were assessed. The highest activity of the $K_5SiFeW_{11}O_{39}$ catalyst was assigned to the highest Lewis acidity.

ChemistrySelect

Research Article
doi.org/10.1002/slct.202104174www.chemistryselect.org

■ Catalysis

How the Cobalt Position in the Keggin Anion Impacts the Activity of Tungstate Catalysts in the Furfural Acetalization with Alkyl Alcohols

Marcio José da Silva,^{*[a]} Pedro Henrique de Andrade da Silva,^[a] Sukarno Olavo Ferreira,^[b] Rene Chagas da Silva,^[b] and Carlos Giovanni Oliveira Brusiquezi^{*[c]}

Keggin heteropolyacids (HPAs) comprise a class of versatile catalysts, which have properties that can be easily adjusted through modification in their structure, such as the protons exchange, the removal or one or more MO unity (i.e., W or Mo) followed by doping with transition metals, or even less frequently, the substitution of heteroatom (i.e., P or Si). In this work, these effects were assessed by modifying the structure of silicotungstic acid (i.e., $H_4SiW_{12}O_{40}$) with Co^{2+} cations. A series of Cobalt-polyoxometalates (i.e., $Co_2SiW_{12}O_{40}$, $K_6CoW_{12}O_{40}$, $K_9SiW_{11}O_{39}$, $K_6SiCoW_{11}O_{39}$, $K_6CoW_{11}CoO_{39}$) were synthesized and catalytically evaluated in furfural acetalization with alkyl

alcohols. Spectroscopy analyses (i.e., UV-Vis, FT-IR, EDS), powder X-ray diffraction patterns, scan electronic microscopy images, surface area, porosity, and thermal analyses provided the main physicochemical properties of the synthesized salts. Acidity properties were assessed by potentiometric titration and adsorbed Py-FT-IR spectroscopy. The impact of temperature, nature, and catalyst loading, and type of alcohol were investigated. The $K_6CoW_{12}O_{40}$ salt was the most active and selective catalyst. We paid special attention to correlating the catalyst activity with its composition and properties.



Tungstic acid: a simple and effective solid catalyst in terpene alcohol oxidation reactions with hydrogen peroxide

Márcio José Silva (✉ silvamj2003@ufv.br)

Federal University of Viçosa

Pedro Henrique da Silva Andrade

Federal University of Viçosa

Research Article

Keywords: Tungstic acid, hydrogen peroxide, catalytic oxidation, terpenic alcohols

Posted Date: October 21st, 2022

DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2163021/v1>

ANEXO II – Artigo submetido para publicação em periódico científico

Evaluation of the activity of Potassium dodecatungstate salts in alcohol oxidation reactions: cobalt(II), cobalt(III), or silicon(IV) as heteroatom

Márcio José da Silva^{1}, Pedro Henrique da Silva Andrade¹, Sukarno Olavo Ferreira², René Chagas da Silva², Eduardo Nery Duarte de Araújo² and Mariana Beatriz Teixeira Diniz¹*

¹Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Zip Code 36570-000, Minas Gerais State, Brazil

²Physics Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Zip Code 36570-000, Minas Gerais State, Brazil