

PEDRO HENRIQUE DA SILVA ANDRADE

**OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS DERIVADOS DE BIOMASSA POR PERÓXIDO
DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR SAIS DE POTÁSSIO LACUNARES
DO HETEROPOLIÁCIDO SÍLICOTUNGUÍSTICO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

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

T

A553o
2018

Andrade, Pedro Henrique da Silva, 1991-
Oxidação de álcoois derivados de biomassa por peróxido de hidrogênio catalisada por sais de potássio lacunares do heteropoliácido silicotungústico / Pedro Henrique da Silva Andrade. – Viçosa, MG, 2018.
xiv, 75f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Catálise. 2. Polioxometalatos. 3. Alcoóis. 4. Terpenos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD. 22. ed. 541.395

PEDRO HENRIQUE DA SILVA ANDRADE

**OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS DERIVADOS DE BIOMASSA POR PERÓXIDO
DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR SAIS DE POTÁSSIO LACUNARES
DO HETEROPOLIÁCIDO SILICOTUNGUÍSTICO**

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

APROVADA: 22 de fevereiro de 2018.

Antônio Augusto Neves

André Gustavo Sato

Márcio José da Silva
(Orientador)

Dedico este trabalho à
minha namorada, família e
amigos, por tornarem tudo
mais fácil de se enfrentar.

Agora, isto não é o fim.
Nem sequer é o começo.
Mas é, talvez, o fim do
começo.

Winston Churchill

AGRADECIMENTOS

À Mariana, por ser minha companheira de muito tempo, enfrentando todos os problemas juntos e me ensinando a ser uma pessoa melhor.

À minha mãe por ser um exemplo de perseverança e nunca desistir de nada, por mais que pareça impossível.

Ao meu pai, pela atenção e caráter.

À minha irmã por tornar tudo mais divertido, por menos sem graça que algumas situações possam ser.

Aos meus amigos quase irmãos Ricardo e Mateus, pelas cervejas bem tomadas.

Ao Prof. Márcio José por ter me orientado, ter tido paciência e pelos conselhos.

À todos os colegas de laboratório por terem me dado o privilégio de conhece-los.

Ao técnico Ricardo Natalino por toda ajuda que foi mais que fundamental e pelos churrascos.

Ao CNPq pela bolsa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	4
CAPÍTULO I	5
1 INTRODUÇÃO.....	6
1.1 Heteropoliácidos.....	6
1.2 Sais de polioxometalatos.....	8
1.3 Sais de polioxometalatos lacunares	9
1.4 Síntese dos heteropolissais e heteropolissais lacunares	10
1.5 Técnicas de caracterização.....	11
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivos gerais.....	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Reagentes	13
3.2 Síntese dos catalisadores	13
3.2.1 Síntese do sal lacunar undecatungstosilicato de potássio.....	13
3.2.2 Síntese dos sais lacunares substituídos por metais de transição (MSiW ₁₁)	14
3.3 Caracterização	15
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	15

3.3.2	Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG)	15
3.3.3	Titulação potenciométrica	15
3.3.4	Difração de raios-X	15
3.3.5	Fisiosorção de nitrogênio	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1	Síntese do sal lacunar undecatungstosilicato de potássio (SiW ₁₁).....	17
4.2	Síntese dos sais lacunares substituídos por metais de transição	17
4.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	17
4.4	Análise termogravimétrica (TG-DTG)	20
4.5	Análise de dessorção de gases (BET)	21
4.6	Difração de raios-X.....	25
4.7	Titulação potenciométrica.....	27
5	CONCLUSÕES.....	29
6	REFERÊNCIAS BIBLIORGRÁFICAS	31
	CAPÍTULO II	35
1	INTRODUÇÃO.....	36
1.1	Álcoois terpênicos	36
1.2	Catálise homogênea e heterogênea	38
1.3	Reações de oxidação dos álcoois terpênicos.....	39
1.4	Reações de oxidação catalisada por heteropoliácidos e seus sais	40
2	OBJETIVOS.....	41
2.1	Objetivos Gerais.....	41
2.2	Objetivos específicos	41
3	PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1	Reagentes.....	42
3.2	Equipamentos utilizados.....	42

3.3 Procedimento geral utilizado nas reações de oxidação dos álcoois terpênicos.....	43
3.4 Cálculos de conversão e seletividade	45
3.5 Estudo do efeito do solvente	45
3.6 Estudo da quantidade de peróxido de hidrogênio	46
3.7 Efeito da concentração de catalisador	46
3.8 Efeito da temperatura.....	47
3.9 Estudo da atividade catalítica frente a outros substratos	47
3.10 Avaliação do efeito da presença dos metais de transição.....	48
3.11 Estudo do reciclo e reuso.....	48
3.12 Teste de lixiviação.....	48
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Efeito da natureza do solvente	49
4.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio	53
4.3 Efeito da concentração do catalisador	56
4.4 Estudo do efeito da temperatura	58
4.5 Efeito da natureza do substrato.....	60
4.6 Avaliação do efeito da presença dos metais de transição.....	64
4.7 Estudo da recuperação, reciclo e lixiviação.....	67
5 CONCLUSÃO	70
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda por processos catalíticos heterogêneos nos anos de 2010 e 2015 (adaptado de UNNIKRISSHANNAN, 2016).....	1
Figura 2: Formação dos ânions polioxometalato lacunar (LPOM) e polioxometalato substituído por metal de transição (TMSPOM) (adaptado de PATEL et al., 2016).....	2
Figura 3: Diferentes tipos de ânions polioxometalatos (OMWOMA et al., 2015).	6
Figura 4: Estrutura primária (a), secundária (b) e terciária (c).	7
Figura 5: Diferentes posições dos átomos de oxigênio.....	8
Figura 6: Representação de como é formado o íon di-aqua hidrônio.	8
Figura 7: Representação de um ânion de Keggin substituído (CHOI et al., 2013).....	9
Figura 8: Formação de diferentes POMs lacunares de acordo com o pH do meio (adaptado de PATEL et al, 2016).....	10
Figura 9: Síntese do SiW_{11} a partir do metassilicato e tungstato de sódio...	13
Figura 10: Espectros no infravermelho dos reagentes precursores do SiW_{11} e do heteropoliácido de silício.....	18
Figura 11: Comparação dos espectros no infravermelho dos POMs substituídos por metais de transição.....	19
Figura 12: Gráficos de TG-DTG do (a) SiW_{11} , (b) CoSiW_{11} , (c) CuSiW_{11} , (d) FeSiW_{11} , (e) NiSiW_{11} , (f) ZnSiW_{11}	20
Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção do (a) SiW_{11} , (b) CoSiW_{11} , (c) CuSiW_{11} , (d) FeSiW_{11} , (e) NiSiW_{11} e (f) ZnSiW_{11}	22
Figura 14: Tipos de isotermas segundo a classificação da IUPAC.....	23
Figura 15: Gráficos de distribuição dos poros do (a) SiW_{11} , (b) CoSiW_{11} , (c) CuSiW_{11} , (d) FeSiW_{11} , (e) NiSiW_{11} e (f) ZnSiW_{11}	24
Figura 16: Difractogramas do SiW_{11} , seus reagentes precursores e HSi.....	25
Figura 17: Difractogramas dos sais de polioxometalatos substituídos por metais de transição.	26
Figura 18: Curva de titulação de todos os catalisadores sintetizados.....	27
Figura 19: Curva de titulação potenciométrica do HSi.	28
Figura 20: Molécula de isopreno.....	36

Figura 21: Fórmulas estruturais de todos os álcoois terpênicos utilizado neste trabalho; (a) borneol, (b) geraniol, (c) nerol, (d) linalol, (e) α -terpineol.....	37
Figura 22: Diferença das energias de ativação de uma reação catalisada e sem o catalisador (adaptado de SHRIVER et al.,2006).....	38
Figura 23: Cromatógrafo equipado com detector FID utilizado.....	43
Figura 24: Sistema catalítico utilizado.....	44
Figura 25: Cromatograma da reação de oxidação do borneol em metanol após 8 horas.....	50
Figura 26: Cromatograma da reação de oxidação do borneol em DMA catalisada pelo SiW ₁₁	50
Figura 27: Espectro de massa da cânfora.....	51
Figura 28: Proposta mecanística de oxidação do borneol à cânfora pelo SiW ₁₁	52
Figura 29: Cromatograma da reação de oxidação do borneol utilizando SiW ₁₁ após tratamento térmico.....	53
Figura 30: Curvas cinéticas de conversão utilizando diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.....	54
Figura 31: Curvas cinéticas de seletividade utilizando diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.....	54
Figura 32: Curvas cinéticas de conversão utilizando diversas concentrações de H ₂ O ₂ na ausência do catalisador SiW ₁₁	55
Figura 33: Curvas cinéticas de seletividade utilizando diversas concentrações de H ₂ O ₂ na ausência do catalisador SiW ₁₁	55
Figura 34: Curvas cinéticas de conversão do borneol em diferentes concentrações de SiW ₁₁	57
Figura 35: Curvas cinéticas de seletividade utilizando diferentes concentrações de SiW ₁₁	57
Figura 36: Curvas cinéticas de conversão do borneol em diferentes temperaturas.....	59
Figura 37: Curvas cinéticas de seletividade da reação de oxidação do borneol em diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho.....	60
Figura 38: Curvas de conversões das reações de oxidação dos álcoois terpênicos utilizados.....	61
Figura 39 Cromatogramas da reação de oxidação do nerol após (a) 30 min e (b) 3 h.....	62

Figura 40: Curvas de seletividade para os principais produtos obtidos nas reações de oxidação do geraniol e nerol.	63
Figura 41: Espectros de massa para os produtos (a) geranial e (b) neral. ...	63
Figura 42: Proposta mecanística para formação dos principais fragmentos proveniente da desfragmentação do geraniol e neral.	64
Figura 43: Eséctros de massa dos produtos (a) epóxido 1 e (b) epóxido 2.	64
Figura 44: Perfis de conversão das reações de oxidação do borneol utilizando POMs substituídos por metais de transição.....	65
Figura 45: Perfis de seletividade das reações de oxidação do borneol utilizando POMs substituídos por metais de transição.....	66
Figura 46: Comparação entre os espectros no infravermelho do sal SiW_{11} antes e após ser reutilizado pela segunda vez.	68
Figura 47: Conversão das reações contento o catalisador SiW_{11} por tempo integral e por apenas 30 min.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos polioxometalatos substituídos por metais de transição.	17
Tabela 2: Principais estiramentos dos catalisadores sintetizados.	18
Tabela 3: Números de águas de hidratação perdidas em diferentes faixas de temperaturas.	21
Tabela 4: Características superficiais e texturais dos sais sintetizados.	23
Tabela 5: Volume de titulante necessário para alcançar o ponto de equilíbrio e número de prótons presente após a síntese dos catalisadores.	28
Tabela 6: Algumas características dos substratos utilizados.	42
Tabela 7: Quantidades de peróxido de hidrogênio utilizadas nas reações de oxidação do borneol.	46
Tabela 8: Quantidades de SiW_{11} utilizadas no estudo do efeito da concentração do catalisador.	47
Tabela 9: Volume de cada substrato utilizado nas reações de oxidação.	48
Tabela 10: Comparação entre os valores de conversão e seletividade da reação de oxidação utilizando SiW_{11} antes e após o tratamento térmico. ...	51
Tabela 11: Valores de conversão e seletividade da reação de oxidação do borneol utilizando o catalisador SiW_{11} antes e depois do tratamento térmico.	53
Tabela 12: Valores de concentração e seletividade de todas as reações realizadas no estudo do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.	56
Tabela 13: Valores de conversão e seletividade para diferentes concentrações de SiW_{11}	58
Tabela 14: Dados de conversão e seletividade em todas as temperaturas estudadas.	60
Tabela 15: Valores de conversão e seletividade das reações de oxidação do borneol utilizando POMs substituídos por metais de transição.	66

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HPA = heteropoliácido

POM = polioxometalato

LPOM = polioxometalato lacunar

TMSPOM = polioxometalato substituído por metais de transição

DMA = dimetilformamida

CG-EM = cromatógrafo à gás acoplado a espectrômetro de massas

CG-FID = Cromatógrafo à gás equipado com detector de ionização por chama

m/z = razão carga/massa

BET = Análise de adsorção/dessorção de gases pelo método de Brunauer, Emmett e Teller.

TG-DTG = Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada

IV-TF = Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

DRX = difração de raios-x

RMN = ressonância magnética nuclear

V_{ass} = estiramento assimétrico

RESUMO

ANDRADE, Pedro Henrique da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Oxidação de álcoois derivados de biomassa por peróxido de hidrogênio catalisada por sais de potássio lacunares do heteropoliácido silicotungústico**. Orientador: Márcio José da Silva.

Os álcoois terpênicos são substâncias que podem ser obtidas a partir de biomassa e de resíduos da indústria de celulose. Os seus produtos de oxidação como cânfora, geranial e neral possuem maior valor agregado que seus precursores uma vez que são reagentes ingredientes para síntese de produtos da indústria de química fina. Esses derivados podem ser obtidos a partir de reações de oxidação catalítica utilizando como catalisadores ácidos de Lewis e sais de heteropoliácidos. Neste trabalho, realizou-se a síntese de um sal de potássio lacunar do ácido silicotungústico e, a partir deste, uma série de catalisadores sais de polioxometalatos substituídos com metais de transição (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}). Estes sais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e de porosimetria de gases e avaliados cataliticamente em reações de oxidação de álcoois terpênicos por peróxido de hidrogênio, um oxidante de baixo impacto ambiental. O processo utilizado tem como vantagem a utilização de condições brandas e a ausência de reagentes tóxicos. As caracterizações dos catalisadores foram realizadas usando técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise de fisiossorção de nitrogênio, difração de raios-X, análise termogravimétrica e titulação potenciométrica. Os produtos de reação foram identificados por cromatografia gasosa com co-injeção com amostras autênticas e por análises de cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas.

ABSTRACT

ANDRADE, Pedro Henrique da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Oxidation of alcohols derived from biomass by hydrogen peroxide catalyzed by lacunar potassium salts of the silicotungstic heteropolyacid.** Adviser: Márcio José da Silva.

Terpene alcohols are substances that can be obtained from biomass and waste from the cellulose industry. Its oxidation products such as camphor, geranial and neral possess higher added value than their precursors since they are reagents ingredients for synthesis of products of the fine chemical industry. These derivatives can be obtained from catalytic oxidation reactions using as Lewis acid catalysts and salts of heteropolyacids. In this work, the synthesis of a lacunar potassium salt of silicotungstic acid and, from this, a series of transition metal-substituted polyoxometalate salts catalysts (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) was carried out. These salts were characterized by spectroscopic and gas porosimetry techniques and catalytically evaluated in oxidation reactions of terpene alcohols by hydrogen peroxide, a low environmental impact oxidant. The process used has the advantage of using mild conditions and the absence of toxic reagents. The characterization of the catalysts was performed using Fourier transform infrared spectroscopy techniques, nitrogen physisorption analysis, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and potentiometric titration. The reaction products were identified by gas chromatography with co-injection with authentic samples and by gas chromatographic analysis with detector mass spectrometer.

INTRODUÇÃO GERAL

O termo “catálise” foi usado pela primeira vez por John Jacob Berzelius no século XIX, e desde então se tornou um tema central na química. Catalisadores são substâncias capazes de diminuir a energia de ativação para que uma determinada reação química possa ocorrer sem que sejam consumidos ao final. A catálise pode ser classificada de duas formas, homogênea aquela em que o catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes e, heterogênea na qual o catalisador se encontra em fase diferente. Embora a catálise homogênea tenha importantes características como alta seletividade e a possibilidade de se trabalhar em condições reacionais mais brandas, a catálise heterogênea é mais utilizada industrialmente, principalmente pela fácil recuperação e reuso do catalisador.

A busca por processos químicos industriais economicamente viáveis e ambientalmente benignos tem aumentado a cada dia, seja pela explosão populacional e/ou pela escassez dos recursos naturais. Para se ter uma ideia, das 20 substâncias químicas mais produzidas industrialmente nos Estados Unidos da América, 15 foram obtidas por algum processo catalítico. Além disso, estima-se que cerca de 90 % de todos os produtos químicos são obtidos utilizando a catálise. (SHRIVER *et al*, 2006, ARMOR, 2011). Ainda nesse aspecto, comparando a demanda de catalisadores de vários setores na indústria (figura 1) vemos o quanto é importante o desenvolvimento de novas substâncias (UNNIKRISHNAN, 2016).

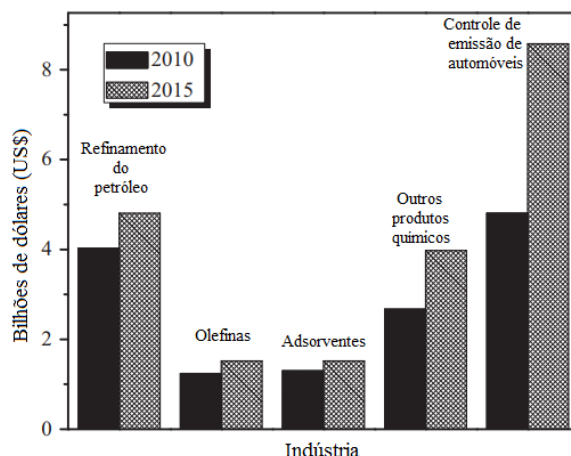


Figura 1: Demanda por processos catalíticos heterogêneos nos anos de 2010 e 2015 (adaptado de UNNIKRISHNAN, 2016).

Nesse contexto, vale ressaltar a importância dos polioxometalatos (POMs), substâncias que, coincidentemente também começaram a ser estudadas por J.J. Berzellius. Estes compostos têm diferentes aplicações, dentre as quais destaca-se seu uso como catalisadores devido às suas propriedades ácidas e ao seu potencial redox. Os hetepoliácidos (HPAs) possuem tanto acidez de Brønsted quanto de Lewis, além disso, possuem sítios redox seja na forma de HPAs os seus respectivos sais.

A versatilidade desses compostos vai além de suas propriedades ácidas, uma vez que é possível fazer modificações em sua estrutura a fim de adequar a sua atividade frente a um tipo de reação, modificar suas solubilidades, alterar a sua seletividade, ligar um ânion polioxometalato à outro, entre outras possibilidades (PATEL *et al.*, 2016; MATSUNAGA *et al.*, 2017, HUANG *et al.*, 2014). Uma subclasse muito estudada desses compostos são os polioxometalatos lacunares (LPOMs), cuja modificação cria uma lacuna em sua estrutura tornando o ânion polioxometalato um ligande polidentado, capaz de se complexar a metais de transição (figura 2) (PATEL *et al.*, 2016).

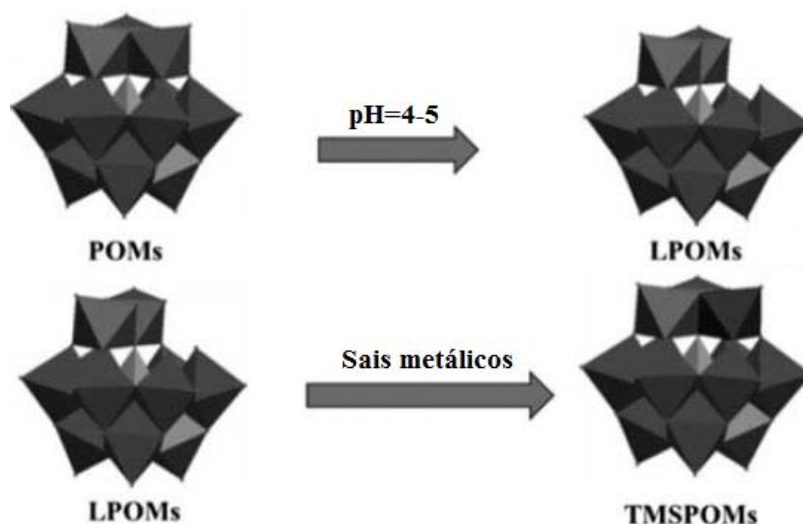


Figura 2: Formação dos ânions polioxometalato lacunar (LPOM) e polioxometalato substituído por metal de transição (TMSPOM) (adaptado de PATEL *et al.*, 2016)

Uma área na qual, tanto os heteropoliácidos quanto os polioxometalatos vêm sendo bastante utilizados é a oxidação de álcoois (DONG *et al.*, 2017). Esse tipo de reação é importante, pois permite que

substâncias provenientes de resíduos de biomassas sejam reaproveitados, gerando produtos de maior valor agregado como substâncias de química fina. Isso contribui muito para um grande problema a ser contornado, principalmente nas indústrias de papel e celulose, que é o acúmulo de biomassa. Logo, dar um finalidade adequada e rentável à esses rejeitos vem sendo o principal objetivo de muitos pesquisadores. Neste contexto, este trabalho apresenta a síntese de vários catalisadores LPOMs, substituídos com metais de transição, com o objetivo de testar suas atividades catalíticas frente a oxidação de álcoois terpênicos derivados de biomassa, utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**, ed.4. Porto Alegre: Bookman, 2006.

JOSHI, S. S.; RANADE, V. V. Heterogeneous Catalysis. In: UNNIKRISHNAN, P.; SRINIVAS, D. (Ed.). **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. Amsterdam: Elsevier, 2016, p.41-111.

PATEL, A.; NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATHAN, S. Keggin-type lacunar and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress. **Catalysis Reviews**, v.58, n.3, p.337-370, 2016.

ARMOR, J. A. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v.163, p.3-9, 2011.

MATSUNAGA, S.; INOUE, Y.; MIHARA, K.; NOMIYA, K. Synthesis and Crystal structure of hexacerium(IV) cluster-containing Keggin polyoxometalate trimer. **Inorganic Chemistry Communication**, v.80, p.61-64, 2017.

HUANG, L.; WANG, S. S.; ZHAO, J. W.; CHENG, L.; YANG, G. Y. Synergistic Combination of Multi-Zr^{IV} Cations and Lacunary Keggin Germanotungstates Leading to a Gigantic Zr₂₄-Cluster-Substituted Polyoxometalate. **Journal of the American Chemical Society**, v.136, p.7637-7642, 2014.

DONG, X.; YU, C.; WANG, D.; ZHANG, Y.; WU, P.; HU, H.; XUE, G. Cu and Fe-doped monolacunary tungstosilicate catalysts with efficient catalytic activity for benzyl alcohol oxidation and simulation gasoline desulfurization. **Materials Research Bulletin**, v.85, p.152-160, 2017.

CAPÍTULO I

Síntese e caracterização dos sais de potássio do heteropoliácido silicotunguístico lacunar e substituídos por metais de transição

1 INTRODUÇÃO

1.1 Heteropoliácidos

Os Polioxometalatos (POMs) foram descobertos por J. J. Berzellius na primeira metade do século XIX enquanto estudava a reação entre molibdato, fosfato e arsenato (POPE *et al.*, 1991). Essa classe de compostos é formada por clusters aniônicos de óxidos metálicos cuja fórmula genérica pode ser representada por $[M_xO_y]^{p-}$, sendo M um metal de transição como tungstênio, vanádio ou molibdênio, em seus estados de oxidação mais altos. Esses polioxometalatos podem conter ainda um ou mais heteropoliátomos em sua constituição, passando a ser representados pela fórmula $[X_zM_xO_y]^{q-}$. São exemplos desses heteropoliátomos silício, fósforo e arsênio. Caso esses POMs se encontrem em sua forma protonada, têm-se então os heteropoliácidos (HPAs) (ARANTES *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015).

Existem vários tipos de POMs, sendo eles classificados de acordo com a forma com que os clusters de óxidos metálicos se organizam ao redor do heteropoliátomo (figura 3). O mais estudado devido à sua fácil síntese e alta estabilidade térmica, hidrolítica e oxidativa é o poliânion de Keggin, cuja fórmula geral é dada por $[XM_{12}O_{40}]^{9-}$ (WANG *et al.*, 2015). Este foi o POM utilizado neste trabalho.

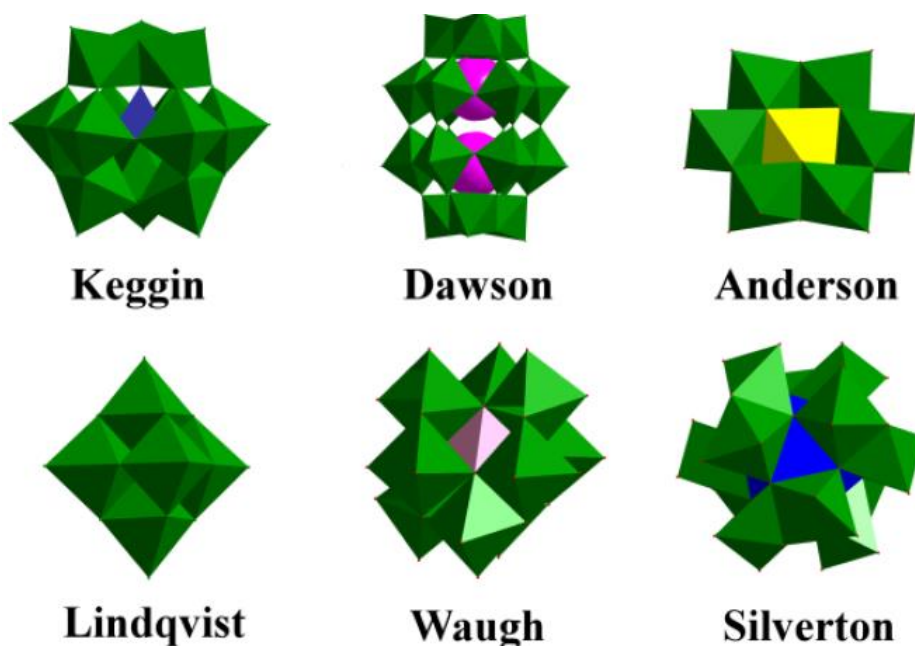


Figura 3: Diferentes tipos de ânions polioxometalatos (OMWOMA *et al.*, 2015).

A estrutura dos heteropoliácidos podem ser divididas em três: primária, secundária e terciária. A estrutura primária do ânion de Keggin é constituída por um tetraedro composto pelo heteroátomo circundado de outros quatro átomos de oxigênio (XO_4). Este tetraedro é rodeado por 12 octaedros contendo o metal de transição ligado a seis átomos de oxigênio (MO_6). A estrutura secundária é resultante do arranjo de várias estruturas primárias e seus respectivos contra-íons, além das águas de hidratação. Esta estrutura propaga-se em três dimensões podendo ter arranjos cúbicos, hexagonais dentre outros. A estrutura terciária, que representa a partícula sólida do POM/HPAs é resultante de vários arranjos da estrutura secundária. Ela determina os tamanhos das partículas do catalisador, área superficial, estrutura e volume dos poros, distribuição dos prótons ou contra-íons (figura 4) (MIZUNO *et al.*, 1998; ARANTES *et al.*, 2013).

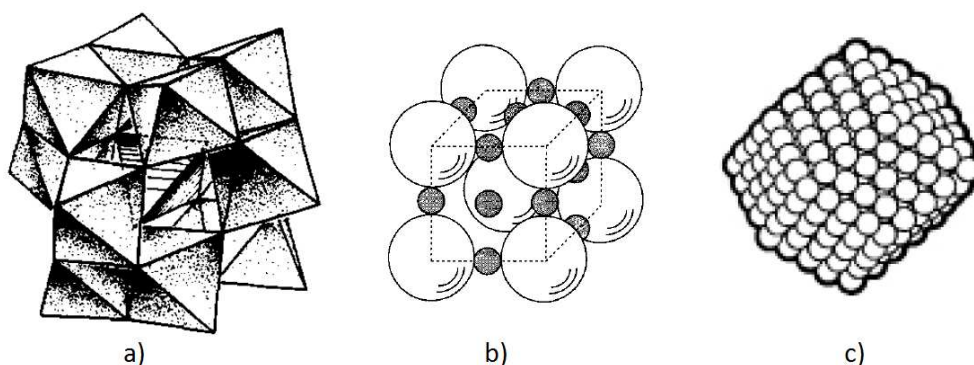


Figura 4: Estrutura primária (a), secundária (b) e terciária (c).

A literatura descreve uma grande quantidade de aplicações dos HPAs em catálise. Isso se deve ao fato dos POMs e HPAs atuarem tanto em sistemas homogêneos quanto em heterogêneos. Outra característica importante que vale ressaltar está relacionada aos seus sítios ativos. Uma vez que possuem prótons, átomos de oxigênio e metais de transição em sua estrutura, os POMs/HPAs apresentam um forte caráter ácido de Brønsted, além de sítios redox, podendo serem então utilizados em várias reações como por exemplo alquilação de Friedel-Crafts, acoplamento de Suzuki-Miyaura e oxidação de álcoois terpênicos que foi o foco deste trabalho (WANG, 2015; RAFIEE, 2015; PATHAN, 2013; VIANA, 2017).

O ânion polioxometalato de Keggin possui três sítios possíveis de protonação devido aos átomos de oxigênio ocuparem posições diferentes ao longo da estrutura do heteropoliânion. Há um átomo de O terminal $M=O$ (O^1)

e outros dois átomos de O em ponte (M-O-M), com um compartilhando uma aresta (O^2) e outro compartilhando um vértice (O^3) (figura 5).

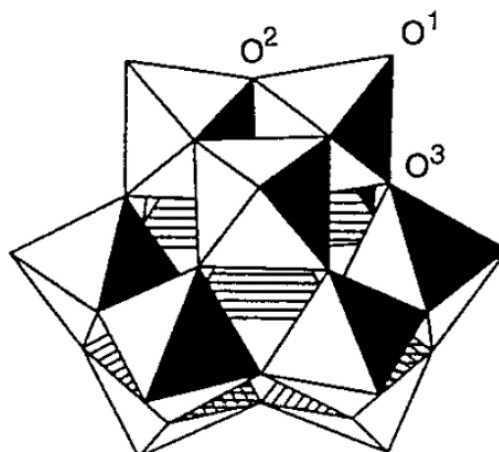


Figura 5: Diferentes posições dos átomos de oxigênio.

Em solução, estudos de RMN de ^{17}O mostrou que os oxigênios de borda possuem maior densidade eletrônica em relação aos oxigênios terminais, logo são os principais sítios de protonação. Entretanto, no estado sólido, os prótons, que estão presentes na forma di-aqua hidrônio, $[H_5O_2]^+$, fazem parte da estrutura cristalina, ligando quatro ânions de uma vez e portanto os oxigênios terminais são os sítios de protonação mais provável (figura 6) (KOZHEVNIKOV 1998; BROWN *et al.*, 1977).

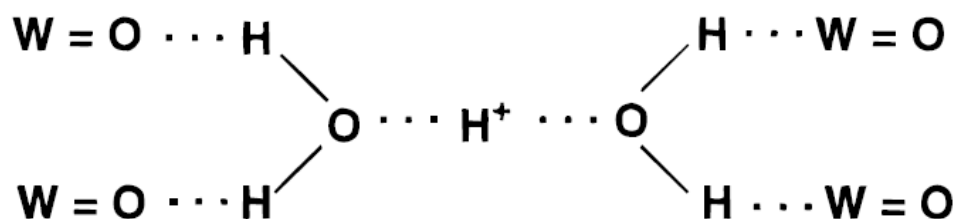


Figura 6: Representação de como é formado o íon di-aqua hidrônio.

1.2 Sais de polioxometalatos

Os sais de polioxometalatos podem ser obtidos substituindo-se total ou parcialmente os prótons por outros cátions, sem que haja danos à sua estrutura primária. Na literatura encontram-se diversos trabalhos onde eles foram substituídos por uma grande variedade de cátions, desde espécies orgânicas a metais (ZHAO *et al.*, 2012; PATEL *et al.*, 2016).

Os HPAs possuem uma força ácida de Brønsted muito acentuada e uma pequena área superficial. Substituindo esses prótons por cations volumosos como Rb^+ , Cs^+ e K^+ , tem-se uma menor acidez, uma maior área superficial mantendo sua capacidade de atuar como catalisador em reações redox (PIZZIO *et al.*, 2003).

1.3 Sais de polioxometalatos lacunares

Os polioxometalatos lacunares (LPOMs) são produtos de uma modificação nas estruturas primárias dos sais de POMs obtendo-se no final do processo substâncias com características únicas tais como polidenticidade, rigidez, estabilidades térmicas e químicas diferentes daquelas dos HPAs e dos POMs (figura 7) (PATEL *et al.*, 2016).

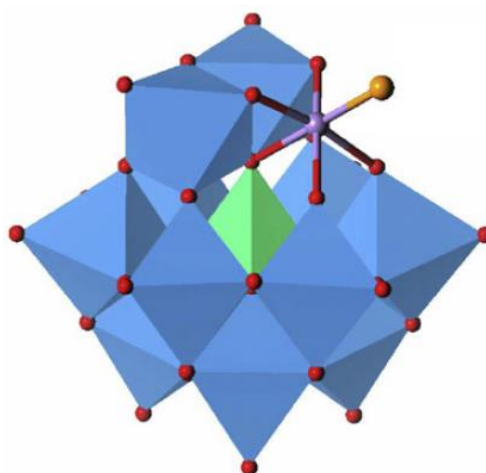


Figura 7: Representação de um ânion de Keggin substituído (CHOI *et al.*, 2013)

Essa lacuna é criada removendo uma ou mais unidades MO dos octaedros MO_6 , fazendo com que a estrutura do LPOM atue como um ligante inorgânico multidentado. Este ligante pode se coordenar a metais de transição e transição interna e até mesmo com outros anions polioxometalatos lacunares, resultando em construção de estruturas tipo-sanduíche (PATEL *et al.*, 2016; BALULA *et al.*, 2013). Entretanto essas mudanças estruturais ocorrem apenas quando os polioxometalatos se encontram em solução e sob condições como pH da solução, temperatura e concentração rigorosamente controladas (YOSHIDA *et al.*, 2007).

Os LPOMs não se restringem apenas aos monolacunários, isso dependerá de quantas unidades MO_6 serão removidas do POM de partida. Na literatura encontra-se trabalhos envolvendo di- e tri-lacunários de diversas

naturezas e utilizados nas mais diversas aplicações (HARRUP *et al.*, 1994; ZHAO *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2014).

1.4 Síntese dos heteropolissais e heteropolissais lacunares

Na literatura é possível encontrar diversas metodologias para se obter tanto os ânions polioxometatos, assim como os seus respectivos lacunares. Devido ao grande número de isômeros conformacionais, sua síntese requer um minucioso controle de pH, visto que uma variação pequena nesse parâmetro pode fornecer tanto um isômero quanto um LPOM diferente (figura 8) (PATEL *et al.*, 2016).

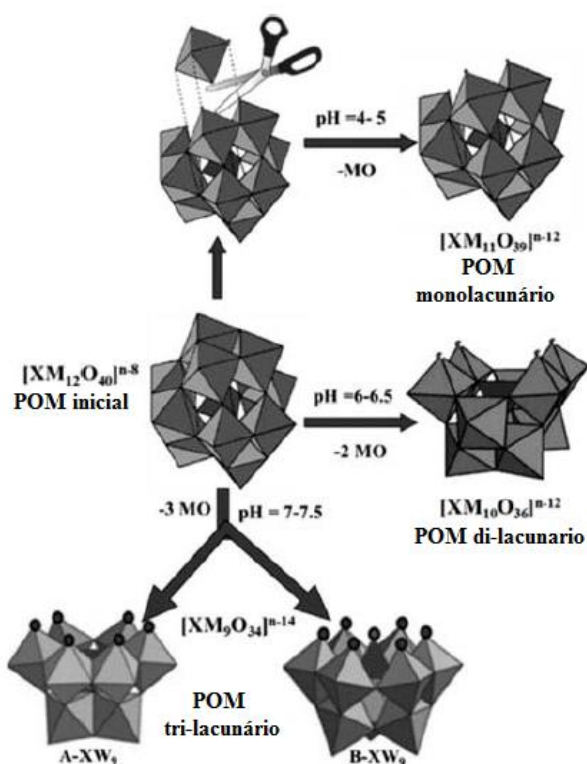


Figura 8: Formação de diferentes POMs lacunares de acordo com o pH do meio (adaptado de PATEL *et al.*, 2016).

Tanto em relação a síntese do heteropolissal quanto do LPOM correspondente, ambos do tipo de Keggin, há duas rotas de síntese principais. Uma parte do heteropoliácido no qual têm seus prótons substituídos pelo contra-íon de interesse obtendo-se o sal de POM e a partir dele sintetiza-se o LPOM (PATAN *et al.*, 2014). A outra, parte de outros sais que atuam como

fonte de MO que constituirão os octaedros MO_6 e o tetraedro central contendo o heteropoliátomo (TÉAZÉA *et al.*, 2007).

1.5 Técnicas de caracterização

A caracterização dos catalisadores é realizada através de técnicas físico-químicas entre elas: análise termo-gravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X pelo método do pó (PM-XRD), análise superficial, tamanho dos poros e volume dos poros pelo método de BET e titulação potenciométrica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste capítulo foi sintetizar o sal lacunar undecatungstosilicato de potássio ($K_8[SiW_{11}O_{39}].14H_2O$) e a partir dele, sintetizar os respectivos sais substituídos com metais de transição ($K_8[MSiW_{11}O_{39}]$, onde M=Co, Cu, Fe, Ni ou Zn), e realizar a caracterização física de todos os sais sintetizados.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o sal lacunar undecatungstosilicato de potássio (SiW_{11}) utilizando uma rota sintética que não parta do heteropoliácido correspondente, ou seja, utilizando o metassilicato de sódio e tungstato de sódio, tornando a síntese mais viável economicamente.
- Sintetizar os sais substituídos por metais de transição ($MSiW_{11}$).
- Realizar a caracterização dos catalisadores por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-x pelo método do pó (DRX), análise superficial BET (medidas de porosidade, volume dos poros e área superficial) e titulação potenciométrica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Para a síntese do SiW_{11} utilizou-se tungstato de sódio Sigma-Aldrich (99,9 %), metassilicato de sódio Vetec (99 %), cloreto de potássio Sigma-Aldrich (99,99 %), ácido clorídrico Vetec 36,5 % (m/m) e bicarbonato de potássio Sigma-Aldrich (99,99 %).

Para a síntese dos MSiW_{11} utilizou-se cloreto de cobalto (II) Vetec (98 %), cloreto de cobre (II) Vetec (97 %), cloreto de ferro(III) Vetec (97 %), cloreto de níquel (II) Vetec (99 %), cloreto de zinco (II) Vetec (99 %) e metanol Sigma-Aldrich grau HPLC.

Todos os reagentes de ambas as sínteses foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 Síntese dos catalisadores

3.2.1 Síntese do sal lacunar undecatungstosilicato de potássio

A síntese do SiW_{11} foi realizada de acordo como descrito na literatura (TÉAZÉA *et al.*, 2007). Abaixo segue um esquema da reação:

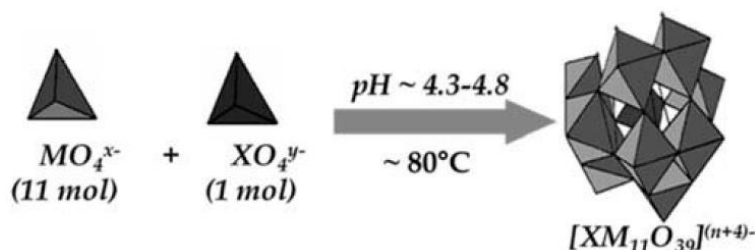


Figura 9: Síntese do SiW_{11} a partir do metassilicato e tungstato de sódio.

Inicialmente, dissolveu-se 6,1 g (0,050 mol) de metassilicato de sódio em 100 mL de água destilada. Em seguida, uma outra solução foi preparada dissolvendo 162 g (0,55 mol) de tungstato de sódio em 300 mL de água destilada. A essa segunda solução foi adicionado 165 mL de HCl 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em pequenas porções. Então, adicionou-se a solução de metassilicato a esta última, ajustou-se o pH para valores entre 4-5 utilizando a mesma solução de

HCl acima e deixou essa solução final sob agitação por 100 minutos. A seguir, foi adicionado 90 g de KCl para que ocorresse a precipitação do SiW₁₁, obtendo um pó de coloração branca, que por sua vez foi separado por filtração a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada G4 e lavado utilizando uma solução de KCl 2 mol.L⁻¹. Abaixo segue a equação da reação:



A etapa de purificação consistiu em dissolver o SiW₁₁ em 500 mL água destilada e precipitá-lo novamente adicionando 45 g de KCl. Então o precipitado foi filtrado a vácuo e seco em dessecador a vácuo. Por fim, o SiW₁₁ foi aquecido em mufla a 150 °C por 5 horas para remoção das águas de hidratação e íons cloretos residuais. Feito isso, estocou-se o pó obtido em frasco de vidro. O rendimento final da reação foi de 23 %.

3.2.2 Síntese dos sais lacunares substituídos por metais de transição (MSiW₁₁)

Para a síntese destes sais, dissolveu-se, separadamente, 1 mmol do SiW₁₁ e 1 mmol do sal cloreto contendo o metal de transição de interesse em 30 mL de água destilada. As duas soluções foram aquecidas até 60 °C e então ambas foram misturadas. A solução resultante foi mantida sob a mesma temperatura até que o volume de água diminuísse para aproximadamente 10 mL. Então, foi adicionado 40 mL de metanol, ocorrendo instantaneamente a precipitação de um pó cuja coloração varia de um metal para o outro. Em seguida foi realizada a filtração a vácuo e o produto foi posto para secar em dessecador à vácuo por 24 horas. Por fim, os sais foram colocados em mufla a 150°C por cinco horas para que fossem removidas as águas de hidratação e remoção de íons cloretos residuais. Os sais foram armazenados em vidros de penicilina.

3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros no infravermelho de todos os sais sintetizados foram obtidos em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando a técnica de reflexão total atenuada em um equipamento Varian 660 FT-IR com acessório GladATR produzido pela empresa PIKE. Para cada catalisador foi utilizado uma massa de 2 mg.

3.3.2 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG)

Para realização da análise termogravimétrica, foi utilizado um equipamento Simultaneous Thermal Analyzer 6000 da Perkin Elmer. As massas das amostras foram pesadas, cada alíquota contendo entre 10-50 mg, e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ numa faixa que variou de 30-600 $^{\circ}\text{C}$.

3.3.3 Titulação potenciométrica

Para avaliar acidez dos catalisadores todos os sais foram titulados com n-butilamina de acordo com o método descrito na literatura modificado (PIZZIO *et al.*, 2003).

Inicialmente, foi preparado uma suspensão de cada catalisador contendo 25 mg do sal lacunar em 25 mL de acetonitrila. Essa suspensão ficou sob agitação por 24 horas antes de ser titulada. Após esse tempo, o titulante foi adicionado em porções de 200 μL e a cada porção media-se o pH.

3.3.4 Difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X dos catalisadores foram obtidos de um difratômetro Bruker, modelo D8 Discovery, utilizando radiação de Cu filtrada com Ni, operando a 40 kV e 40 mA. As medições realizadas a cada variação de 0,04 $^{\circ}$, em uma faixa de 5-80 $^{\circ}$ (2θ).

3.3.5 Fisiosorção de nitrogênio

As análises de área superficial, porosidade, diâmetro e volume dos poros foram realizadas utilizando um equipamento Quantachrome NOVA 1200e. Esse teste consiste na fisiosorção de N₂ 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 BJH. Para análise dos sais, foi desgaseificado 150 mg de amostra por 5 horas a uma temperatura de 150 °C a uma pressão relativa de 0,01 a 1,00 (P/P₀).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do sal lacunar undecatungstosilicato de potássio (SiW₁₁)

O lacunário SiW₁₁ é um pó de coloração branca com uma textura semelhante a de talco, cuja fórmula química é K₈[SiW₁₁O₃₉]. Esse sal é pouco solúvel em DMA. Em água, a 25 °C, sua dissolução é lenta, porém a 50 °C dissolve-se rapidamente. É insolúvel em metanol, etanol e isopropanol. O rendimento da reação obtido foi de 21,3%.

4.2 Síntese dos sais lacunares substituídos por metais de transição

Na tabela 1 encontra-se um resumo de algumas de suas características:

Tabela 1: Características dos polioxometalatos substituídos por metais de transição.

Catalisador	Coloração	Rendimento (%)
K ₆ [CoSiW ₁₁ O ₃₉]	Vermelho escuro	80
K ₆ [CuSiW ₁₁ O ₃₉]	Verde claro	88
K ₅ [FeSiW ₁₁ O ₃₉]	Marron	80
K ₆ [NiSiW ₁₁ O ₃₉]	Verde água	91
K ₆ [ZnSiW ₁₁ O ₃₉]	Branco	96

Todos os polioxometalatos substituídos por metais de transição sintetizados neste trabalho apresentaram maior solubilidade em água em relação ao precursor SiW₁₁. Já a solubilidade em metanol, etanol e isopropanol, todos demonstraram o mesmo comportamento.

4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho obtidos a partir dos reagentes tungstato de sódio e metassilicato de sódio, do sal lacunar SiW₁₁ e do HPA se encontram na figura 10. É nítida a diferença entre os espectros dos reagentes e do SiW₁₁, o que conclui que a reação ocorreu. Nos espectros dos SiW₁₁ e

HPA vale ressaltar a região compreendida entre 1050 cm^{-1} a 750 cm^{-1} , na qual contém quatro principais bandas características ao ânion de Keggin, tanto que alguns autores a chamam de “impressão digital do ânion de Keggin”, sendo elas, respectivamente, 991 e 1014 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{W}=\text{O}$), 943 e 978 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}$), 852 e 910 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{W}-\text{O}^3-\text{W}$) e, 787 e 762 ($\nu_{\text{as}} \text{W}-\text{O}^2-\text{W}$) estando de acordo com a literatura (TÉAZÉA *et al.*, 2007, YUAN *et al.*, 2013).

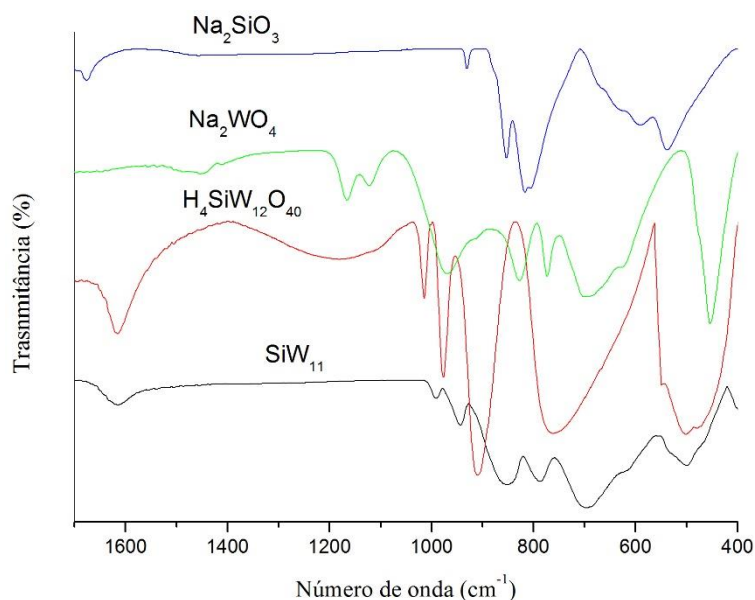


Figura 10: Espectros no infravermelho dos reagentes precursores do SiW_{11} e do heteropoliácido de silício.

Já a presença dos metais de transição nas lacunas pode ser confirmada com o surgimento de bandas abaixo de 500 cm^{-1} (tabela 2), correspondendo ao estiramento assimétrico da ligação M-O.

Tabela 2: Principais estiramentos dos catalisadores sintetizados.

	SiW_{11}	CoSiW_{11}	CuSiW_{11}	FeSiW_{11}	NiSiW_{11}	ZnSiW_{11}
$\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	991	951	1003	1003	997	995
$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O})/\text{cm}^{-1}$	943	951	951	958	951	947
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}^3-\text{W})/\text{cm}^{-1}$	852	887	883	893	889	870
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}^2-\text{W})/\text{cm}^{-1}$	787	768	768	771	760	781
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{M})/\text{cm}^{-1}$	-----	505	476	499	405	453

O^2 = oxigênio compartilhando aresta; O^3 = oxigênio compartilhando vértice.

Uma banda comum a todos os espectros dos catalisadores, inclusive no espectro do heteropoliácido de silício, pode ser observada em valores de números de onda aproximadamente 1600 cm^{-1} . Essa banda corresponde tanto aos estiramentos assimétricos e simétricos quanto às deformações angulares do íon di-aqua hidrônio ($[\text{H}_5\text{O}_2]^+$) (MIZUNO *et al.*, 1998). Embora a ideia principal desse trabalho tenha sido sintetizar os sais de heteropoliácidos por uma via em que se obtivesse o K^+ como contra-íon ao invés dos prótons, o surgimento desta banda sugere a presença deles.

Todavia, se analisarmos o espectro de IV do tungstato hidratado usado como precursor podemos também ver esta banda. Na prática, ela também pode ser atribuída a prótons residuais das águas de hidratação remanescente da síntese. A literatura sugere que um tratamento térmico à vácuo sob altas temperaturas pode acabar por remover totalmente os prótons, porém, pode comprometer a estrutura dos sais. Logo, este procedimento não foi feito aqui (MIZUNO *et al.*, 1998).

As outras bandas, referentes ao anião de Keggin também sofreram um pequeno deslocamento para maiores números de onda evidenciando a ligação do metal à estrutura, e que mesmo após a introdução dos metais de transição à lacuna, o heteropoliânion permaneceu com sua estrutura preservada (figura 11) (PATHAN *et al.*, 2003, CHOI *et al.*, 2013).

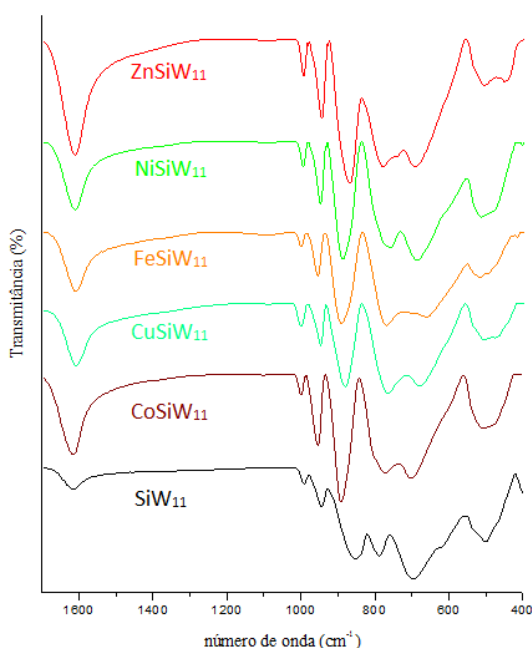


Figura 11: Comparação dos espectros no infravermelho dos POMs substituídos por metais de transição.

4.4 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar o número de águas de hidratação e assim determinar a fórmula molecular quase exata. Essa análise é realizada baseando-se na perda parcial de massa dos catalisadores à medida que a amostra é aquecida. A partir dos gráficos de TG-DTG (figura 12) é possível obter esse percentual.

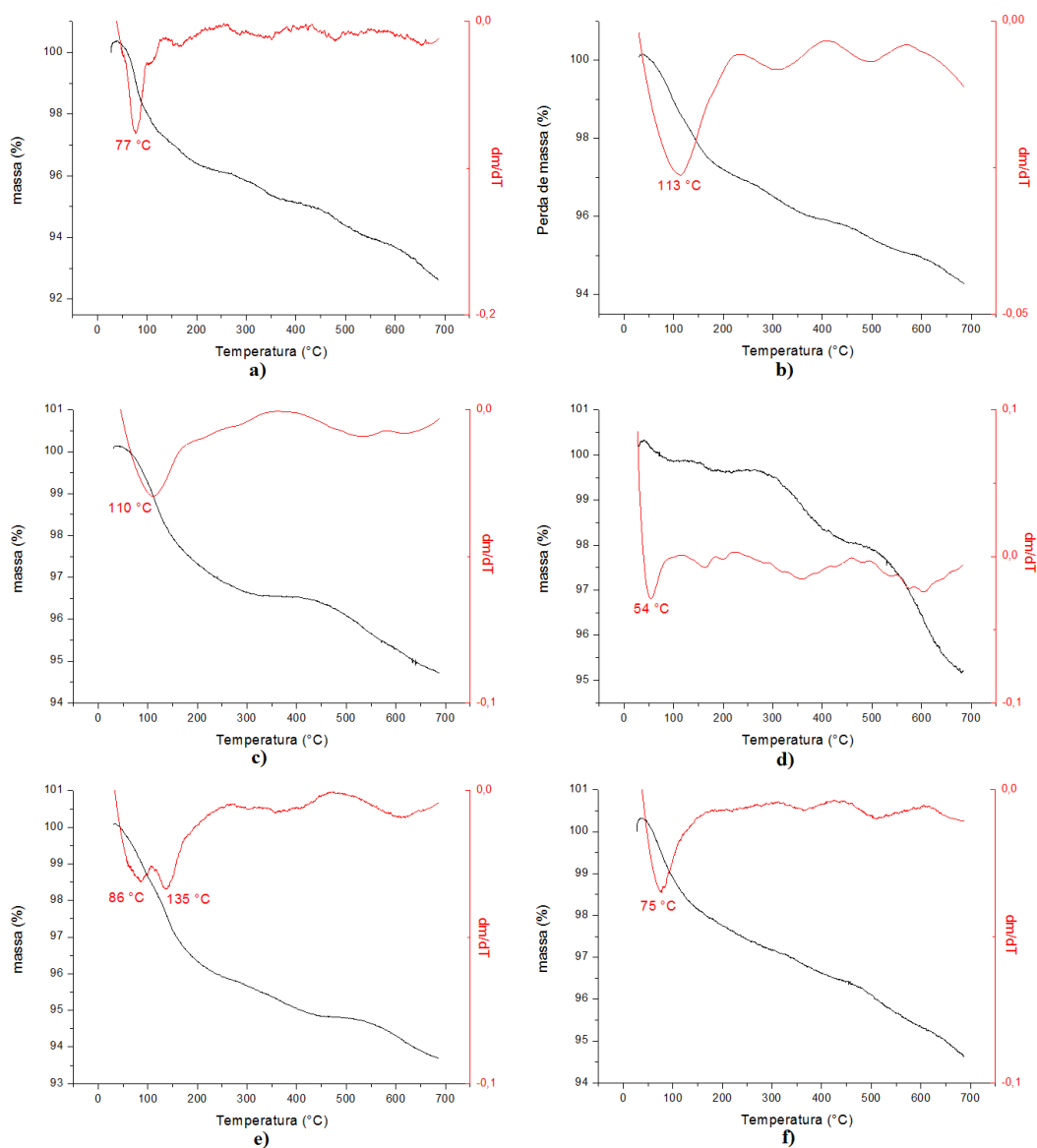


Figura 12: Gráficos de TG-DTG do (a) SiW₁₁, (b) CoSiW₁₁, (c) CuSiW₁₁, (d) FeSiW₁₁, (e) NiSiW₁₁, (f) ZnSiW₁₁.

Para determinar o número de águas de hidratação (n), basta substituir os valores na fórmula

$$n = \frac{\%m \cdot M_{\text{catalisador}}}{1800 \text{ g/mol} - (18 \text{ g/mol} \cdot \%m)} \quad \text{equação (1)}$$

Onde %m é o percentual de massa perdida e $M_{\text{catalisador}}$ é a massa molar do catalisador desconsiderando a massa de água. Vale ressaltar que para este cálculo foi considerado que a massa molar da água é igual a 18 g/mol.

Na tabela 3 se encontra os números de moléculas de água perdidas em várias faixa de temperaturas.

Tabela 3: Números de águas de hidratação perdidas em diferentes faixas de temperaturas.

Catalisador	n _{água} perdidos	n _{água} perdidos	n _{água} perdidos
	30-200 °C	200-500 °C	500-700 °C
K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉].14H ₂ O	7	3	4
K ₆ [CoSiW ₁₁ O ₃₉].11H ₂ O	5	4	2
K ₆ [CuSiW ₁₁ O ₃₉].9H ₂ O	5	2	2
K ₅ [FeSiW ₁₁ O ₃₉].9H ₂ O	0	3	6
K ₆ [NiSiW ₁₁ O ₃₉].11H ₂ O	7	2	2
K ₆ [ZnSiW ₁₁ O ₃₉].9H ₂ O	3	4	2

4.5 Análise de dessorção de gases (BET)

As isotermas de adsorção/dessorção de gases pelos catalisadores (figura 13) apresentaram histereses muito sutis, indicando uma quase total reversibilidade do sistema. O rápido aumento nos valores de volume de adsorvato observados nos gráficos significa que a primeira camada de moléculas é formada rapidamente, e à medida que a pressão relativa é

aumentada outras camadas vão se formando sucessivamente, o que corrobora para um pequeno tamanho dos poros.

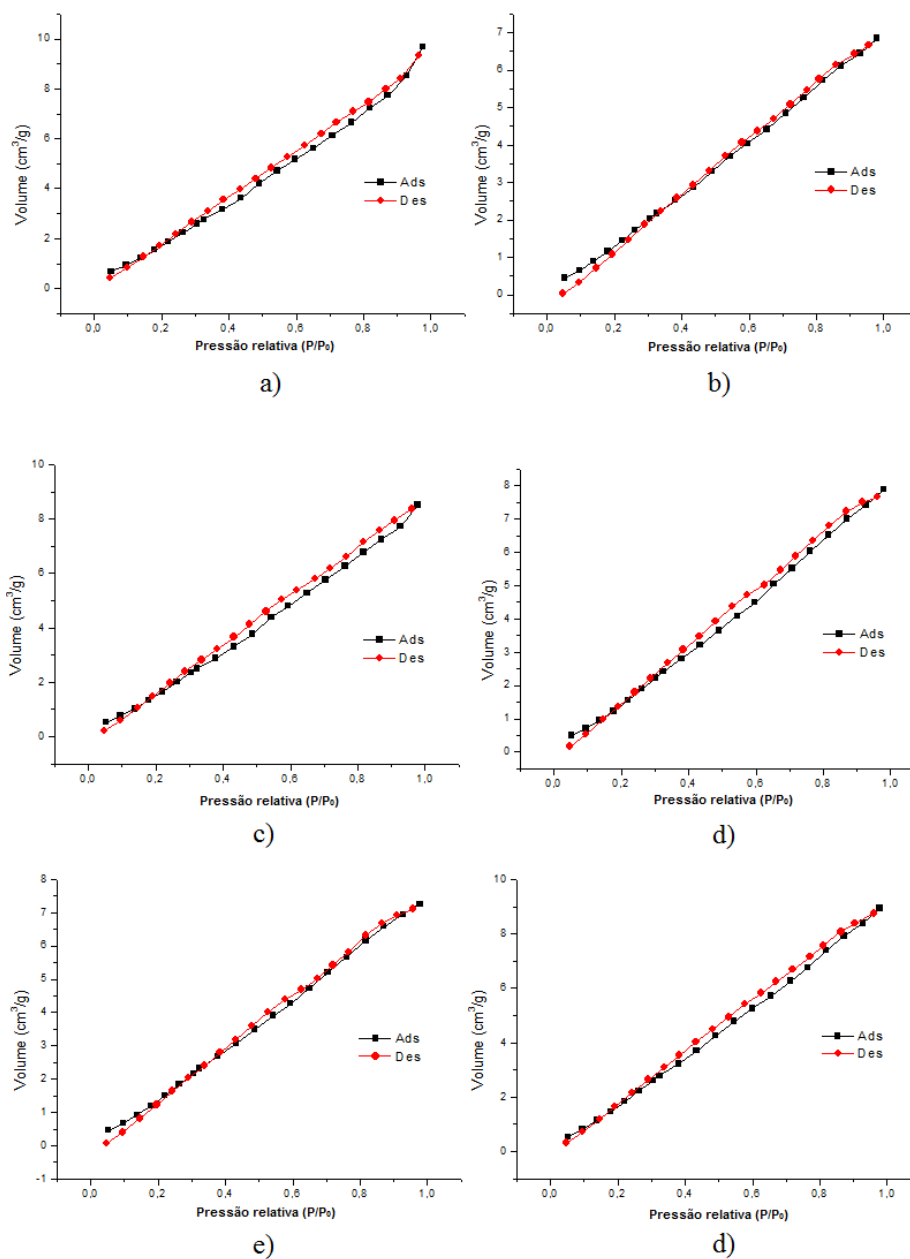


Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção do (a) SiW_{11} , (b) CoSiW_{11} , (c) CuSiW_{11} , (d) FeSiW_{11} , (e) NiSiW_{11} e (f) ZnSiW_{11} .

Essas características são compatíveis com as isotermas do tipo II segundo a classificação da IUPAC (figura 14), a qual corresponde à sólidos não-porosos (SING, 1982).

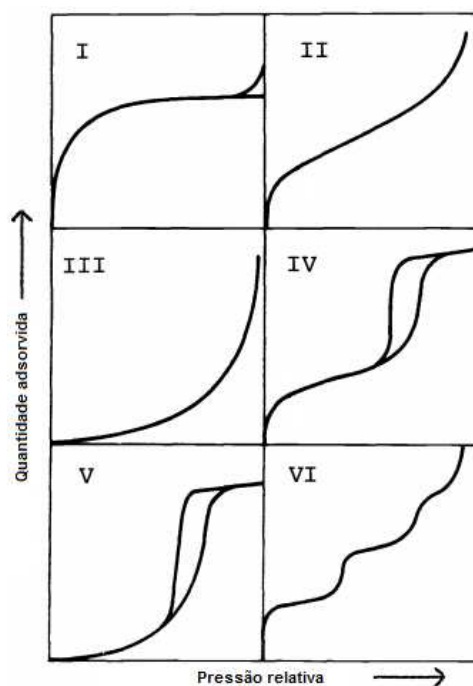


Figura 14: Tipos de isothermas segundo a classificação da IUPAC.

Os parâmetros referente à área superficial, volume e tamanho dos poros dos sais de heteropoliácido substituídos por metais de transição seguem na tabela 4.

Tabela 4: Características superficiais e texturais dos sais sintetizados.

Catalisador	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho dos poros (nm)
SiW ₁₁	10,92	0,01415	1,858
CoSiW ₁₁	9,585	0,00986	1,862
CuSiW ₁₁	10,97	0,01257	2,107
FeSiW ₁₁	10,57	0,01149	1,638
NiSiW ₁₁	10,74	0,01047	1,635
ZnSiW ₁₁	12,77	0,01296	1,640

Esses valores de área superficial ($\leq 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) estão de acordos para sais heteropoliácidos que possuem metais alcalinos como contra-íons. Embora a literatura considere baixos estes valores, gerados pela alta compactação da estrutura dos ânions polioxometalatos, eles são muito maiores que as do HPAs ($3.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Essa alta compactação estrutural dos

polioxometalatos também é responsável pelo pequeno tamanho dos poros, nos quais possuem dimensões nanométricas, como é apresentado nos diagramas de distribuição dos poros de todos os sais sintetizados (MIZUNO *et al.*, 1998; MOFFAT, 1989) (figura 15).

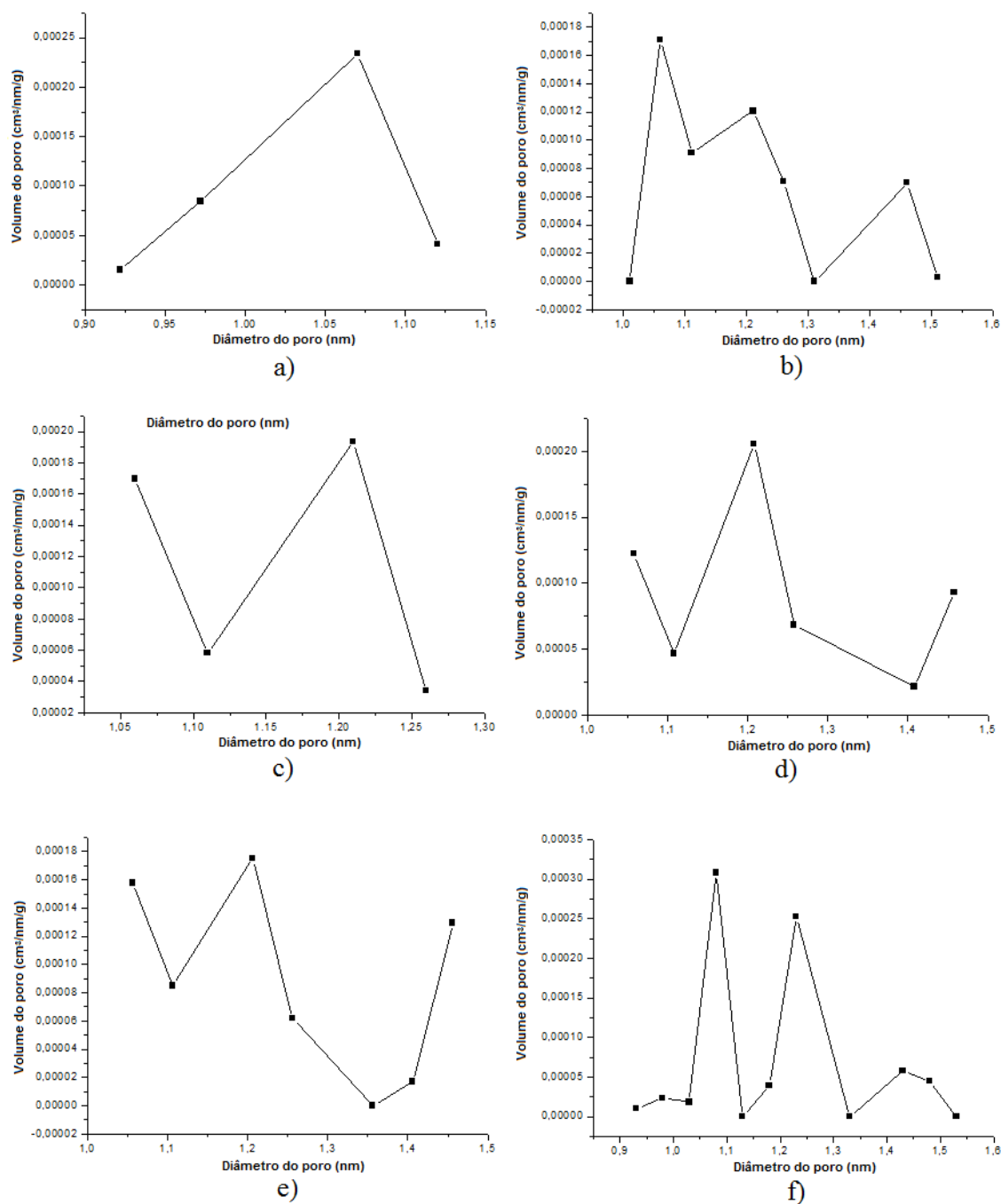


Figura 15: Gráficos de distribuição dos poros do (a) SiW₁₁, (b) CoSiW₁₁, (c) CuSiW₁₁, (d) FeSiW₁₁, (e) NiSiW₁₁ e (f) ZnSiW₁₁.

4.6 Difração de raios-X

A difração de raios-X fornece informações a respeito da cristalinidade de um determinado material. Na figura 16 estão representados os espectros de difração do tungstato de sódio, metassilicato de sódio, do sal lacunar de potássio e do heteropoliácido de silício (HSi). Ambos os precursores utilizados na síntese do SiW_{11} possuem simetria ortorrômbica (FORTES, 2015; KAHLENBERG, 2010). O espectro de difração do SiW_{11} apresenta um menor número de linhas de difração e linhas mais alargadas que os reagentes, o que significa que ocorreu uma diminuição do tamanho dos cristalitos e perda de cristalinidade. Comparando os difratogramas do SiW_{11} com o HSi é possível notar uma similaridade nas difrações em $2\theta < 10^\circ$, $2\theta \sim 15^\circ$ e $2\theta \sim 28^\circ$, referentes à estrutura de Keggin.

Comparando as linhas de difração do SiW_{11} com dados da literatura percebe-se que ambos são correspondentes e que possui uma geometria cubica de face centrada, assim como o ácido sílicotungstico (DONG *et al.*, 2017; MIZUNO *et al.*, 1998).

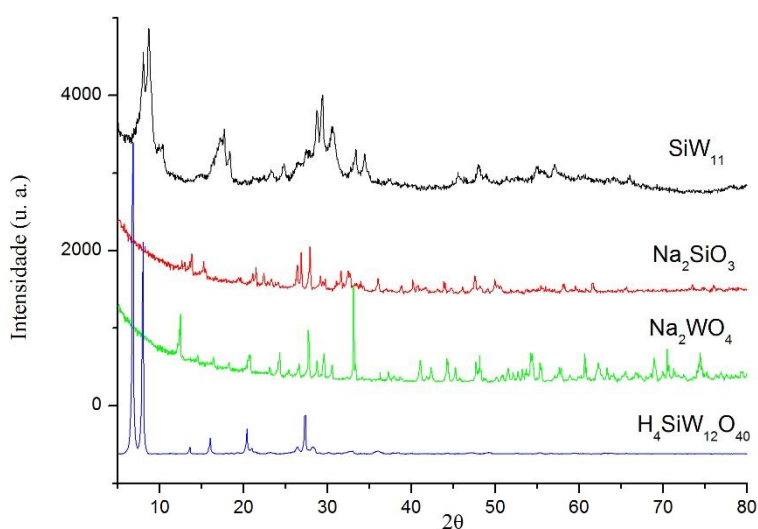


Figura 16: Difratogramas do SiW_{11} , seus reagentes precursores e HSi.

A figura 17 mostra os espectros de difração dos sais polioxometalatos substituídos por metais de transição bem como sem precursor. Como podemos ver, as linhas de difrações em $2\theta > 10$ dos lacunares contendo cobalto, ferro e zinco desapareceram. Isso sugere uma perda de cristalinidade embora não fosse esse o resultado esperado, uma vez que os outros

catalisadores contendo cobre e níquel apresentaram linhas de difrações no mesmo intervalo. Uma provável explicação para essa perda de cristalinidade consiste no preparo das placas contendo o material. Uma vez que esses sais são muito higroscópios pode ter ocorrido uma certa solubilização dos catalisadores entre o tempo de preparo das amostras e a realização das análises.

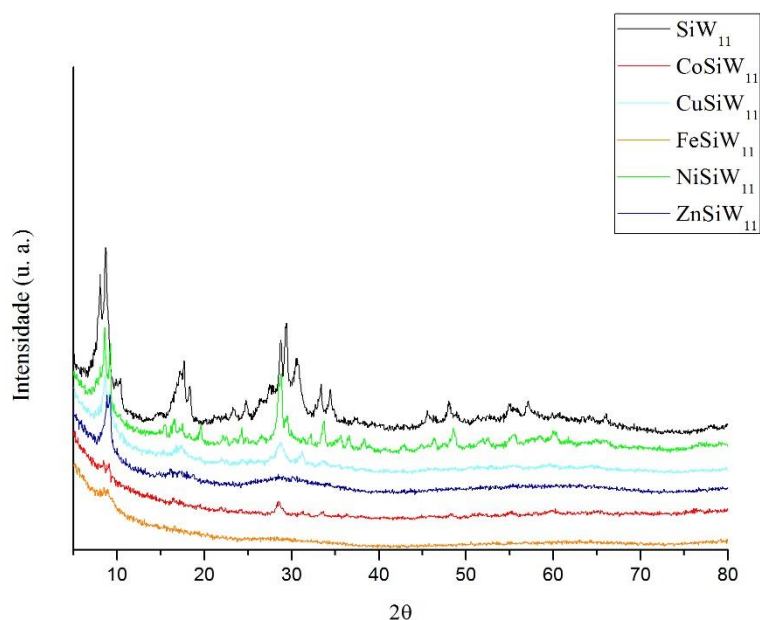


Figura 17: Difratogramas dos sais de polioxometalatos substituídos por metais de transição.

Entretanto, a intensidade da linha de difração em $2\theta \sim 10^\circ$ fornece o principal indício da ligação do metal à estrutura do ânion de Keggin, uma vez que após ocorrido a ligação entre o metal de transição e a estrutura lacunar essa linha sofre uma diminuição na sua intensidade estando ela presente em todos os difratogramas, provando que ocorreu a adição dos metais à estrutura do ânion. Além disso, segundo dados da literatura, a ligação do metal ao ânion não altera as linhas de difração para valores de $2\theta > 10^\circ$. De fato, nota-se tal semelhança no difratograma do catalisador cujo ânion de Keggin contém níquel e o lacunar sem metal algum (DONG *et al.*, 2017).

4.7 Titulação potenciométrica

As curvas de titulação potenciométrica fornecem informações imprescindíveis a respeito da força ácida dos catalisadores, sendo considerado muito forte ($E_i > 100$ mV), forte ($0 < E_i < 100$ mV), fraco (-100 mV $< E_i < 0$) ou muito fraco ($E_i < -100$ mV) (KUZMISKA 2014). A partir da figura 18 mostra que todos os catalisadores possuem acidez forte, com exceção do catalisador de ferro que possui uma acidez classificada como muito forte.

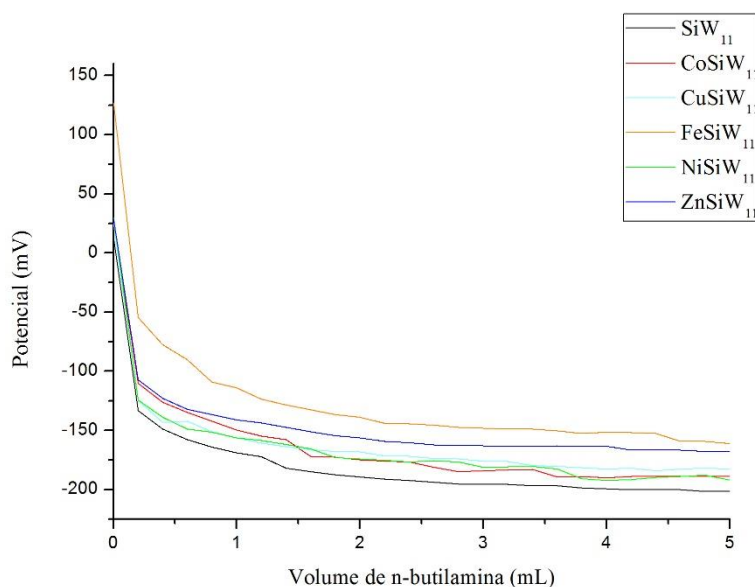


Figura 18: Curva de titulação de todos os catalisadores sintetizados.

As curvas de titulação apresentaram um declínio abrupto, diferente do que é observado na curva de titulação do HSi (figura 19), evidenciando a ausência quase que total dos prótons, embora dados de infravermelho indicam a presença desses íons mesmo que em quantidades ínfimas, tanto que uma pequena quantidade de n-butilamina foi capaz de neutralizá-lo. Diferentemente, a titulação do HSi necessitou de um volume maior, como era esperado, devido à presença de seus prótons. Além disso o ácido silicotungstíco possui uma força ácida classificada como sendo muito forte uma vez que seu potencial inicial foi de 573 mV.

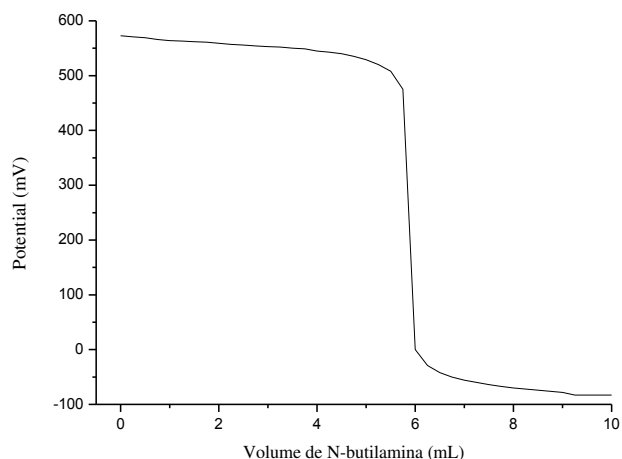


Figura 19: Curva de titulação potenciométrica do HSi.

Na tabela 5 segue os dados dos volumes da solução de N-butilamina necessários para alcançar o ponto de equilíbrio bem como o número de prótons presentes em cada catalisador sintetizado.

Tabela 5: Volume de titulante necessário para alcançar o ponto de equilíbrio e número de prótons presente após a síntese dos catalisadores.

Catalisador	V_{N-} butilamina/ mL	n_{N-} butilamina/ mol	$n_{\text{prótons}}:n_{\text{catalisador}}$	Fórmula química
SiW ₁₁	0,11	$5,5 \times 10^{-6}$	0,07	$K_8[H_{0,07}SiW_{11}O_{39}]$
CoSiW ₁₁	0,11	$5,5 \times 10^{-6}$	0,07	$K_6[CoH_{0,07}SiW_{11}O_{39}]$
CuSiW ₁₁	0,11	$5,5 \times 10^{-6}$	0,07	$K_6[CuH_{0,07}SiW_{11}O_{39}]$
FeSiW ₁₁	0,11	$5,5 \times 10^{-6}$	0,06	$K_5[FeH_{0,06}SiW_{11}O_{39}]$
NiSiW ₁₁	0,11	$5,5 \times 10^{-6}$	0,07	$K_6[NiH_{0,07}SiW_{11}O_{39}]$
ZnSiW ₁₁	0,11	$5,5 \times 10^{-6}$	0,07	$K_6[ZnH_{0,07}SiW_{11}O_{39}]$

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi discutida a síntese e caracterização dos sais lacunares de heteropoliácidos substituídos por metais de transição. A rota sintética utilizada apresenta a vantagem de ser mais versátil pois não parte do heteropoliácido corresponde e sim de reagentes mais rentável ambiental e economicamente, uma vez que se trata de uma via *one-pot*.

Os espectros no infravermelho apresentaram as principais bandas referente ao ânion polioxometalato de Keggin, chamadas *bandas de impressão digital*. Também foi possível notar a presença de uma banda característica do íon di-aqua hidrônio. Embora isto sugira a presença dos prótons, as curvas de titulação potenciométrica mostraram que um pequeno volume de *n*-butilamina já foi o suficiente para neutralizá-los. Além disso, as bandas em números de onda menores que 500 cm^{-1} indicaram a presença dos metais de transição nos heteropoliânions. Com essas informações pode-se concluir que a estrutura do ânion de Keggin não foi alterada após a inclusão do metal e que a presença dos próton é imprescindível para a formação da estrutura cristalina. Análises elementares de dispersão de raios-X (EDS) estão em andamento visando confirmar a composição dos sais.

As análises de superfícies de todos os sais apresentaram áreas superficiais condizentes com estes compostos ($1\text{-}15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Todos os catalisadores também apresentaram as características de texturas de acordo com a literatura, com poros contendo pequeno volume e seus tamanhos em escala nanométrica, estando de acordo com as suas isotermas de adsorção confirmando que o produto esperado foi obtido. A análise termogravimétrica determinou o número de águas de hidratação de cada sal sintetizado.

O espectro de difração de raios-X do lacunar SiW_{11} mostrou que em relação à seus reagentes ele se tornou mais amorfo, porém o produto apresentou todas as linhas de difração de acordo com a literatura. Já sobre os difratogramas dos sais de heteropoliácidos contendo metais de transição, apenas dois sais (NiSiW_{11} e CuSiW_{11}) apresentaram linhas de difração bem definidas, os demais apresentaram difratogramas condizentes com substâncias amorfas. Essa perda de cristalinidade foi atribuída às suas características higroscópicas. Entretanto, todas os catalisadores

apresentaram uma diminuição na linha de difração em $2\theta < 10^\circ$, indicando que houve a ligação dos metais de transição à estrutura do ânion de Keggin.

6 REFERÊNCIAS BIBLIORGRÁFICAS

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

BALULA, S. S.; SANTOS, I. C. M. S.; SILVA, L. C.; CARVALHO, A. P.; PIRES, J.; FREIRE, C.; CAVALEIRO, J. A. S.; CASTRO, B.; CAVALEIRO, A. M. V. Phosphotungstates as catalysts for monoterpenes oxidation: Homo- and heterogeneous performance. **Catalysis Today**, v.203, p.95-102, 2013.

BROWN, G. M.; SPIRLET, M. R.; BUSING, W. R.; LEVY, H. A. Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate, $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$. The True Structure of Keggin's 'Pentahydrate' from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data. **Acta Crystallographica Section B**, v.33, p.1038-1046, 1977.

CHOI, J. H.; KIM, J. K.; PARK, D. R.; KANG, T. H.; SONG, J. H.; SONG, I. K. Redox properties and oxidation catalysis of transition metal-substituted α - $K_5PW_{11}O_{39}(M.OH_2)$ ($M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II},$ and Zn^{II}) Keggin heteropolyacid catalysts for liquid-phase oxidation of 2-propanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.371, p.111-117, 2013.

DONG, X.; YU, C.; WANG, D.; ZHANG, Y.; WU, P.; HU, H.; XUE, G. Cu and Fe-doped monolacunary tungstosilicate catalysts with efficient catalytic activity for benzyl alcohol oxidation and simulation gasoline desulfurization. **Materials Research Bulletin**, v.85, p.152-160, 2017.

FORTES, A. D. Crystal structure of deuterated sodium molybdate dihydrate and sodium tungstate from time-of-flight neutron powder diffraction. **Acta Crystallographica Section E**, v.71, p.799-806, 2015.

HARRUP, M. K.; HILL, C. L. Polyoxometalate Catalysis of the Aerobic Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur. **Inorganic Chemistry**, v.33, p.5448-5455, 1994.

HUANG, L.; WANG, S. S.; ZHAO, J. W.; CHENG, L.; YANG, G. Y. Synergistic Combination of Multi-Zr^{IV} Cations and Lacunary Keggin Germanotungstates

Leading to a Gigantic Zr₂₄-Cluster-Substituted Polyoxometalate. **Journal of the American Chemical Society**, v.136, p.7637-7642, 2014.

KAHLENBERG, V. Structural Chemistry of Anhydrous Sodium Silicates – A Review. **Chimia**, v.64, n.10, p.716-722, 2010.

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

KUZMINSKA, M.; KOVALCHUK, T. V.; BACKOV, R.; GAIGNEAUX, E. M. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica as catalysts for oleochemistry transesterification and esterification reactions. **Journal of Catalysis**, v.320, p.1-8, 2014.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v.98, p.199-217, 1998.

MOFFAT, J. B. Implicit and Explicit Microporosity in the Heteropoly Oxometalates. **Journal of Molecular Catalysis**, v.52, p.169-191, 1989.

PATEL, A.; NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATHAN, S. Keggin-type lacunar and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress. **Catalysis Reviews**, v.56, n.3, p.337-370, 2016.

PATHAN, S.; PATEL, A. Keggin type mono Ni(II)-substituted phosphomolybdate: a sustainable, homogeneous and reusable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling. **Dalton Transaction**, v.32, n.42, p.11600-11606, 2013.

PATHAN, S.; PATEL, A.; Keggin type transition metal substituted phosphomolybdates: heterogeneous catalysts for selective aerobic oxidation of alcohols and alkenes under solvent free condition. **Catalysis, Science and Technology**, v.4, p.648-656, 2014.

PATHAN, S.; PATEL, A. Solvent free clean selective oxidation of alcohols catalyzed by mono transition metal (Co, Mn, Ni) –substituted Keggin-phosphomolybdates using hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, v.459, p.59-64, 2013.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N.; Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p.265-277, 2003.

POPE, M. T.; MÜLLER, M. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. **Angewandte Chemie International Edition**, v.30, p.34-48, 1991.

RAFIEE, E.; KHODAYARI, M. Synthesis and characterization of a green composite of $H_3PW_{12}O_{40}$ and starch-coated magnetite nano particles as a magnetically-recoverable nano catalyst in Friedel-Crafts alkylation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.398, p.336-343, 2015.

SING, K. S. W. Report Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Pure and Applied Chemistry**, v.54, n.11, p.2201-2218, 1982.

TÉAZÉA, A.; HERVÉA, G.; FINKE, R. G. **Inorganic Syntheses**, v.27. New York: Wiley, 2007.

VIANA, L. A. S.; SILVA, G. R. N.; SILVA, M. J. A Highly Selective Na_2WO_4 -Catalyzed Oxidation of Terpenic Alcohols by Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, v.148, n.1, p.374-382, 2018.

WANG, S. S.; YANG, G. Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. **Chemical Reviews**, v.115, n11, p.4893-4962, 2015.

YOSHIDA, A.; HIKICHI, S.; MIZUNO, N. Acid-base by dimeric disilicoisostungstate and divacant γ -Keggin-type silicotungstate parente: Reactivity of the polyoxometalate compounds controlled by step-by-step protonation of lacunar W=O sites. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.692, p.455-459, 2007.

YUAN, C.; GUO, S.; WANG, S.; LIU, L.; CHEN, W.; WANG, E. Electropolymerization Polyoxometalate (POM)-Doped PEDOT Film Electrodes with Mastoid Microstructure and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.52, p.6694-6703, 2013.

ZHAO, J. W.; ZHANG, J.; ZHENG, S. T.; YANG, G. Y. Combination of Lacunary Polyoxometalates and High-Nuclear Transition-Metal Clusters under

Hydrothermal Conditions. 5. A Novel Tetrameric Cluster of $[\{Fe^{II}Fe^{III}_{12}(\mu_3-OH)_{12}(\mu_4-PO_4)_4\}(B-\alpha-PW_9O_{34})_4\}]^{22-}$. **Inorganic Chemistry**, v.46. 10944-10946, 2007.

ZHAO, P.; ZHANG, M.; WU, Y.; WANG, J. Heterogeneous Selective Oxidation of Sulfides with H_2O_2 Catalyzed by Ionic Liquid-Based Polyoxometalate Salts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.51, p.6641-6647, 2012.

CAPÍTULO II

Estudo da atividade catalítica dos sais
de potássio lacunares do ácido
silicotunguístico substituído com
metais de transição

1 INTRODUÇÃO

1.1 Álcoois terpênicos

Os álcoois terpênicos são substâncias pertencentes à extensa classe dos terpenóides, que por sua vez são produtos funcionalizados derivados dos terpenos. Atualmente são conhecidos vários tipos de terpenos, sendo eles classificados de acordo com o número de carbonos em suas moléculas, como por exemplo monoterpenos, constituídos de duas unidades de isopreno (figura 20), possuem 10 C, já os sesquiterpenos possuem três unidades de isopreno resultando em 15 C, diterpenos constituídos de quatro unidades de isopreno contém 20 C e os triterpenos, compostos por três unidades de monoterpenos resultando em 30 C em sua estrutura (DEGENHARDT *et al.*, 2009).

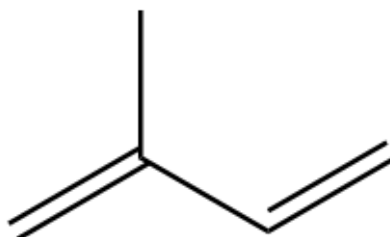


Figura 20: Molécula de isopreno.

A principal fonte de obtenção desses compostos na natureza é em extratos de madeiras e plantas, e eles são os principais constituintes dos óleos essenciais sendo um dos principais responsáveis pelas fragrâncias características. A grande maioria desses álcoois são líquidos à temperatura ambiente, apresentam alta viscosidade, são voláteis e imiscíveis em água. Neste trabalho foram utilizados 5 diferentes álcoois, sendo eles o borneol, geraniol, nerol, linalol e α -terpineol. A figura 21 ilustra as suas respectivas estruturas.

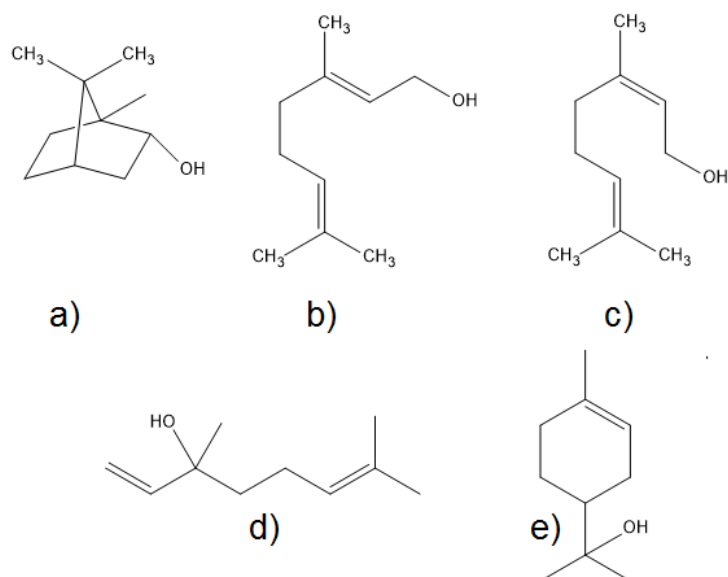


Figura 21: Fórmulas estruturais de todos os álcoois terpênicos utilizado neste trabalho; (a) borneol, (b) geraniol, (c) nerol, (d) linalol, (e) α -terpineol.

Os terpenóides e seus derivados são largamente utilizados em diversos setores da indústria, principalmente naquelas de química fina como flavorizantes e fármacos. Estima-se que em 2002 a venda de medicamentos à base de terpenos tenha movimentado aproximadamente 12 bilhões de dólares no mundo todo, e nos Estados Unidos somente o medicamento Salonpas (à base de cânfora e mentol) foi responsável por 60 milhões de dólares apenas no ano de 2015 (MARTINS *et al.*, 2017). O Brasil é um dos principais exportadores de óleos essenciais do mundo, sendo o principal exportador de seus derivados de cítricos como laranja e a lima comum (BIZZO *et al.*, 2009).

Paralelamente à indústria de óleos essenciais, o Brasil atualmente é o maior produtor de celulose advinda de eucalipto, sendo também um dos maiores produtores de celulose do planeta. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), apenas no período de Janeiro a Abril deste ano, foram produzidas 6,32 milhões de toneladas de celulose. Como consequência, uma grande quantidade de resíduos de biomassa, a qual contém substâncias solúveis em água como carboidratos e sais inorgânicos, são gerados.

Além destes constituintes, há também aqueles solúveis em solventes orgânicos como ácidos graxos, lipídios, compostos fenólicos e terpenóides os

quais são indesejáveis pois podem resultar na perda de qualidade do produto final bem como em um maior desgaste dos equipamentos (CRUZ *et al.*, 2006).

O reaproveitamento da biomassa oriunda da produção de celulose vem se mostrando um desafio a ser superado, e diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos de modo a extrair e transformar essas substâncias orgânicas, em especial os álcoois terpênicos, em outras de maiores valores agregados como seus respectivos produtos de oxidação, resultando em reagentes precursores da indústria de química fina, resolvendo assim tanto o problema ambiental do acúmulo dos rejeitos quanto contribuindo para o desenvolvimento industrial e científico do Brasil.

1.2 Catálise homogênea e heterogênea

Aproximadamente em 1835, Jöns Jacob Berzelius foi o primeiro a utilizar o termo catálise, definindo catalisadores como substâncias capazes de aumentar a taxa de conversão em uma reação química. Mais tarde, em 1895, Wilhelm Ostwald complementou essa definição, postulando que além de aumentar as taxas de conversão, o catalisador não era consumido no final da reação. Entretanto, hoje em dia, entende-se como catalisador àquela substância que aumenta a taxa de conversão de uma reação química, diminuindo a energia de ativação da etapa lenta (figura 22), e que ele pode ou não ser consumido em alguma etapa intermediária do processo, porém caso seja, deve ser regenerado em outra (SHRIVER *et al.*, 2006).

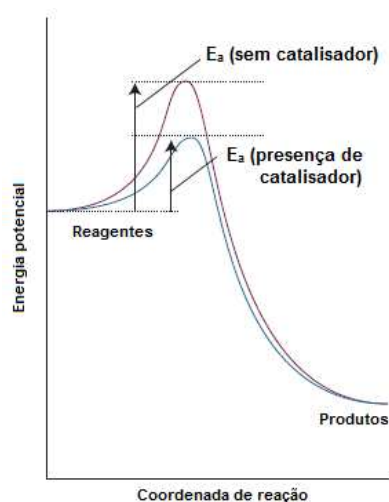


Figura 22: Diferença das energias de ativação de uma reação catalisada e sem o catalisador (adaptado de SHRIVER *et al.*, 2006).

A catálise pode ser classificada como sendo homogênea, que é aquela onde tanto o catalisador quanto os reagentes se encontram na mesma fase, ou heterogênea, na qual o catalisador está em fase diferente. Cada uma possui suas vantagens, como por exemplo, na catálise homogênea é possível trabalhar em sistemas com condições mais brandas e geralmente se tem uma maior seletividade, porém a reação demanda uma etapa mais que consiste na separação do catalisador, que na maioria das vezes requer muito tempo. Já a catálise heterogênea geralmente requer condições mais drásticas como altas temperaturas e pressão, porém o reciclo do catalisador é menos custoso, tornando o processo mais atrativo, em um ponto de vista industrial (GIUSTRA *et al.*, 2015).

Atualmente, vários tipos de catalisadores são utilizados, como redes metalorgânicas, metais de transição em suas formas elementares, enzimas, complexos organometálicos, polioxometalatos, se tornando imprescindíveis para a produção industrial em larga escala, estando presente em mais de 90% dos processos industriais em todo o mundo (Armor, 2009).

1.3 Reações de oxidação dos álcoois terpênicos

As reações de oxidação de álcoois terpênicos são muito utilizada em laboratórios e indústria pois seus produtos carbonílicos geralmente possuem maior valor agregado, como por exemplo o acetato de citronila, um ingrediente muito utilizado na indústria de perfumaria (COSTA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2016).

Um dos principais desafios nessas reações de oxidação de álcoois terpênicos consiste em controlar a seletividade de um determinado produto uma vez que estes substratos podem reagir de diferentes maneiras. Além do grupo hidroxila, suas ligações duplas também podem ser oxidadas e dependendo do modo de ataque do oxidante pode resultar tanto em uma epoxidação quanto em uma clivagem oxidativa (CÁNEPA *et al.*, 2013).

Outros problema em reações de oxidação envolvendo os álcoois terpênicos e outras olefinas, principalmente em processos industriais, é que os oxidantes são utilizados em quantidades estequiométricas além de ser

tóxicos e corrosivos e muitas vezes é necessário uma etapa de separação para isolar o produto do solvente, logo muitos estudos vem sendo realizados afim de encontrar oxidantes menos agressivos tanto aos equipamentos industriais quanto ao meio ambiente (VIANA, *et al.*, 2017). Além disso muitos processos descritos na literatura envolvem o uso de catalisadores de ósmio, platina, rutênio e paládio, que além de terem um custo muito mais elevado é ambientalmente mais agressivo (GICHUMBI *et al.*, 2018; CANOVESE *et al.*, 2017; RAUCHDI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2009).

1.4 Reações de oxidação catalisada por heteropoliácidos e seus sais

As propriedades catalíticas dos heteropoliácidos e de seus sais vem sendo muito estudados em vários tipos de reações como cetalização do glicerol, epoxidação de olefinas e esterificação de ácidos graxos (SILVA *et al.* 2015; MIZUNO *et al.*, 2005; CARDOSO *et al.*, 2008).

Outra reação na qual os polioxometalatos vem se mostrando bastante eficazes é a de oxidação pois esses compostos podem agir tanto quanto um ácido de Brønsted quanto de Lewis, possuem alta solubilidade em água e estabilidade química. Por ser insolúveis em muitos solventes orgânicos é uma excelente alternativa para catálise heterogênea, embora sua atividade catalítica no estado sólido seja reduzida devido à sua pequena área superficial (PIZZIO *et al.*, 2003). Porém, os HPAs possuem uma importante vantagem, num ponto de vista econômico, por serem mais baratos que os catalisadores organometálicos como os de ródio e rutênio, por exemplo.

Quando se trata de oxidação catalítica envolvendo os HPAs ou seus respectivos sais o agente oxidante também influencia no tipo de sistema escolhido. Se o oxidante for gás oxigênio, por exemplo, vários sistemas são propostos na literatura, como aqueles que usam polioxometalatos cuja estrutura foi modificada, e sistemas multicomponentes, que são aqueles que o heteropoliácido é associado a outras substâncias (KHOZEVNIKOV, 1998).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo central deste capítulo foi avaliar a atividade de catalítica dos sais contendo ânion lacunar de Keggin substituídos por metais de transição nas reações de oxidação de álcoois derivados de biomassa em fase homogênea e heterogênea, visando obter produtos de maior valor agregado com altas conversões e seletividade.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a atividade dos catalisadores sais de heteropoliácidos substituídos com os cátions Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II) nas reações de oxidação de álcoois com o H_2O_2 ;
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação (temperatura, concentração, tempo de reação de seletividade das reações em estudo em fase heterogênea);
- Avaliar a reciclagem e o reuso dos catalisadores bem como a lixiviação dos mesmos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes comerciais utilizados nos testes catalíticos, com exceção do peróxido de hidrogênio 35 %(m/m) da marca Alphatec, foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O tolueno, metanol e dimetilformamida foram de grau HPLC. Os álcoois terpênicos utilizados encontram-se listados na tabela 6.

Tabela 6: Algumas características dos substratos utilizados.

Substrato	Densidade (g.cm ⁻¹)	Pureza (%)
Borneol	1,01	97
Geraniol	0,879	97
Nerol	0,876	97
Linalol	0,870	97
α-terpineol	0,930	96

3.2 Equipamentos utilizados

Para as análises cromatográficas foram utilizados um Cromatógrafo a gás SHIMADZU modelo CG-2010 (figura 22), equipado com auto injetor AOC-20i, coluna Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) e detector de ionização em chama (FID) (figura 23). A programação de temperatura utilizada foi: 80 °C por 3 min, seguido de uma rampa de aquecimento cuja taxa foi de 10 °C.min⁻¹ até 200 °C, permanecendo nessa temperatura por 17 min. A temperatura do injetor e do detector era de 250 °C e o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio.



Figura 23: Cromatógrafo equipado com detector FID utilizado.

As identificações dos produtos foi realizada por análises de cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas. O aparelho utilizado foi um SHIMADZU modelo CGMS-QP2010 Ultra. As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram 260 e 270 °C, respectivamente, o qual operou no modo impacto de elétrons à 70 eV.

3.3 Procedimento geral utilizado nas reações de oxidação dos álcoois terpênicos

As reações foram realizadas em reator tritubulado de vidro de 25 mL acoplado à um condensador de refluxo do tipo Allihn, equipado com septo de amostragem. Esse sistema foi aquecido por banho de glicerina em chapa de aquecimento com agitação. A temperatura foi monitorada através de um termômetro de mercúrio (figura 24).



Figura 24: Sistema catalítico utilizado.

Para as reações de oxidação, adicionou-se ao reator as massas adequadas dos substratos equivalentes à 2 mmol, 10 mL DMA e 200 μ L de tolueno como padrão interno e esperou essa mistura atingir 90 °C, então foi adicionada as quantidades necessárias de peróxido de hidrogênio e dos catalisadores.

Quatro alíquotas de 2,0 mL foram recolhidas ao longo das reações após 30, 60, 120 e 180 minutos, armazenadas em vidros de penicilina e então, centrifugadas à 2500 rpm por 5 min. Por fim, as alíquotas foram transferidas para *vials* e armazenadas em freezer até que fossem submetidas a análise por cromatografia gasosa.

Os parâmetros como massas do substrato e catalisadores, quantidade de peróxido de hidrogênio, solvente, tempo, e temperatura foram obtidos com testes prévios de otimização.

3.4 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão foram realizados baseando nas áreas dos substratos em amostras de controle contendo apenas o substrato, padrão interno e solvente, e nas áreas de substrato remanescente após o término da reação. Tendo esses valores, é só substituir na equação 2

$$\%Conversão = \frac{(A_{controle} - A_{reação})}{A_{controle}} \cdot 100 \quad \text{equação (2)}$$

Onde:

$A_{controle}$ é a área do substrato presente na amostra de controle;

$A_{reação}$ é a área do substrato que não reagiu.

Já o cálculo das seletividades dos produtos formados é dado pela equação 3

$$\%Seletividade = \frac{A_{produto\ específico}}{\sum A_{todos\ os\ produtos}} \cdot 100 \quad \text{equação (3)}$$

Onde:

$A_{produto\ específico}$ é a área do produto do qual deseja-se calcular a seletividade;

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

3.5 Estudo do efeito do solvente

Para esse estudo, foram realizadas uma série de reações em metanol e dimetilacetamida. Foram adicionado ao reator 5 mL de solvente, 0,0674 mmol (10 mol%) dos catalisadores CoSiW₁₁ e SiW₁₁ antes que fossem submetidos ao tratamento térmico, 0,674 mmol de borneol e 2,02 mmol (30 mol%) de peróxido de hidrogênio. Na mesma sequência que descrita no procedimento geral. Foram recolhidas duas amostras de 2 mL, uma a cada 4 horas de reação, armazenadas em frasco de penicilina para que pudessem ser centrifugas. Em seguida, foram transferidas para *vials* e posteriormente

analisadas em cromatógrafo a gás. Foi realizado também uma reação utilizando ambos os solventes, porém sem a presença do catalisador para que fosse possível comparar a conversões.

3.6 Estudo da quantidade de peróxido de hidrogênio

Foram realizadas cinco reações, utilizando diferentes proporções molares substrato:peróxido: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5.

Para essas reações, adicionou-se ao reator 10 mL de DMA, 0,400 g (0,0134 mmol, 10 mol%) do catalisador SiW_{11} , 0,2067 g (1,34 mmol) de borneol e as quantidades de peróxido de hidrogênio de acordo com cada proporção (tabela 7). Também foi realizado uma reação para cada proporção sem a presença do catalisador a título de comparação.

Tabela 7: Quantidades de peróxido de hidrogênio utilizadas nas reações de oxidação do borneol.

Proporção molar substrato:oxidante	Número de mmol de H_2O_2	Massa de H_2O_2 (g)	Volume de H_2O_2 (μL)
1:1	1,34	0,0456	115
1:2	2,68	0,0912	229
1:3	4,02	0,1367	344
1:4	5,36	0,1823	458
1:5	6,70	0,2279	573

3.7 Efeito da concentração de catalisador

O estudo do efeito de concentração do catalisador foi realizado em duas etapas. Na primeira utilizou-se maiores quantidades de catalisador, 1,25, 2,50 e 5,00, e na segunda as quantidades de catalisador foram 0,00125, 0,00625 e 0,0125 mol%.

Para o primeiro intervalo, adicionou-se ao reator, 10 mL de DMA, 200 μL de tolueno, 0,2067 g (1,34 mmol) de borneol e 344 μL (4,02 mmol) de peróxido de hidrogênio e as massas de SiW_{11} utilizadas foram descritas na

tabela 8. A ordem na qual os reagentes foram inseridos e o procedimento de amostragem foram o mesmo descrito no procedimento geral.

Para o segundo intervalo de concentrações, adicionou-se ao reator 60 mL de DMA, 200 µL de tolueno, 6,17 g (0,04 mol) de borneol, 10,2 mL 0,12 mol) de peróxido de hidrogênio e as quantidades de SiW₁₁ descritas na tabela 8, seguindo o procedimento geral, como descrito acima. Também foi realizado uma reação sem catalisador para cada um dos intervalos.

Tabela 8: Quantidades de SiW₁₁ utilizadas no estudo do efeito da concentração do catalisador.

Carga de SiW ₁₁ (mol%)	Número de mmol de SiW ₁₁	Massa de SiW ₁₁ (g)
0,00125	5,00x10 ⁻⁴	0,0015
0,00625	2,50x10 ⁻³	0,0075
0,0125	5,00x10 ⁻³	0,0149
1,25	0,00168	0,0502
2,50	0,00335	0,1001
5,00	0,00670	0,2001

3.8 Efeito da temperatura

Para o estudo do efeito da temperatura, foi seguido o procedimento geral descrito acima, porém variou-se as temperaturas, realizando a reação a 25, 50, 60, 70, 80 e 90°C.

3.9 Estudo da atividade catalítica frente a outros substratos

Nesse estudo, aplicou-se os parâmetros otimizados nos itens anteriores para avaliar a atividade catalítica do SiW₁₁ frente aos outros álcoois terpênicos. Para isso, adicionou-se 10 mL de DMA, 200 µL de tolueno, 0,0747 g de SiW₁₁ (1,25 mol %) e 2,00 mmol de substrato.

As quantidade dos álcoois terpenicos encontram-se listada na tabela 9; como esses compostos são líquidos à temperatura ambiente (com exceção do borneol), os volumes de cada substrato foi medido utilizando uma micropipeta.

Tabela 9: Volume de cada substrato utilizado nas reações de oxidação.

Substrato	Volume utilizado/ μ L
Borneol	(*)
Geraniol	362
Nerol	363
Linalol	366
α -terpineol	342

3.10 Avaliação do efeito da presença dos metais de transição

Após a otimização dos parâmetros utilizando o sal SiW_{11} , foi realizado uma reação para cada sal de heteropoliácido substituído por metais transição visando avaliar suas atividades na oxidação do borneol.

3.11 Estudo do reciclo e reuso

Para realizar o reciclo e reuso do catalisador, foi feito uma reação como descrito nos procedimentos gerais, porém a quantidade de catalisador utilizado foi 0,3000 g. Após o término da reação sal foi transferido para um béquer e lavado 5 vezes com 5 mL de metanol. Após a lavagem o catalisador foi colocado para secar em dissecador à vácuo por 12 horas. Antes de ser reutilizado, o SiW_{11} foi aquecido em mufla, a 150 °C por 5 horas.

3.12 Teste de lixiviação

Para avaliar a lixiviação, foi realizado um teste catalítico que foi interrompido após 15 minutos. Então o catalisador foi removido e a reação prosseguiu por mais 2 horas e 45 minutos. Foram feitas duas amostragem, uma após a remoção do catalisador e outra ao final da reação afim de investigar se houve dissolução do catalisador comparando a conversão entre as duas etapas.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Efeito da natureza do solvente

O primeiro parâmetro a ser avaliado foi a influência da natureza do solvente. Para isso, uma série de reações preliminares foram realizadas, com borneol, utilizando apenas os catalisadores SiW_{11} e CoSiW_{11} antes de serem submetidos à tratamento térmico. Estes catalisadores foram escolhidos uma vez que na literatura é possível encontrar uma série de trabalhos envolvendo oxidação de álcoois usando peróxido de hidrogênio e sais de cobalto, inclusive polioxometalatos lacunares substituídos com metais de transição, com excelentes conversões e seletividade (DAS *et al.*, 2003; CHOI *et al.*, 2013; PATHAN *et al.*, 2014).

O borneol foi escolhido como o álcool terpênico a ser utilizado em todos os testes de otimização pois se trata de um álcool insaturado, logo a sua seletividade frente a oxidação utilizando peróxido é maior uma vez que a ausência de ligações duplas não permitem rearranjos no seu esqueleto carbônico (VIANA *et al.* 2017).

A primeira reação foi realizada utilizando o lacunar substituído contendo cobalto, em metanol, à uma temperatura de 50 °C. Nenhuma conversão foi observada (figura 25). Segundo descrito na literatura, essa inatividade em metanol ocorre devido à baixa solubilidade do catalisador nesse solvente (VIANA *et al.*, 2017). Isso somado ao fato de que os sais de polioxometalatos possuem baixa área superficial e poros nanométricos com volumes pequenos, demonstra que a reação deva ocorrer via catálise homogênea.

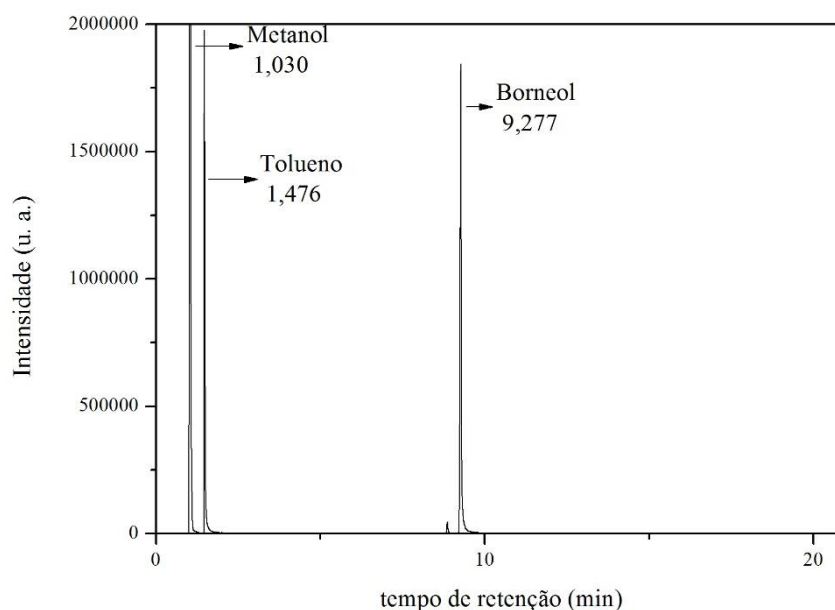


Figura 25: Cromatograma da reação de oxidação do borneol em metanol após 8 horas.

Uma segunda reação foi montada substituindo o metanol por DMA, assim foi possível utilizar uma maior temperatura, nesse caso a reação ocorreu a 90 °C. Além do CoSiW_{11} , foi feita uma reação com o SiW_{11} a título de comparação.

Esta segunda reação apresentou a formação de um produto (figura 26), que por sua vez foi identificado usando a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, e de acordo com o padrão de fragmentação obtido (figura 27), o resultado é compatível com a cânfora (DIMMEL *et al.*, 1966), produto este que já era esperado.

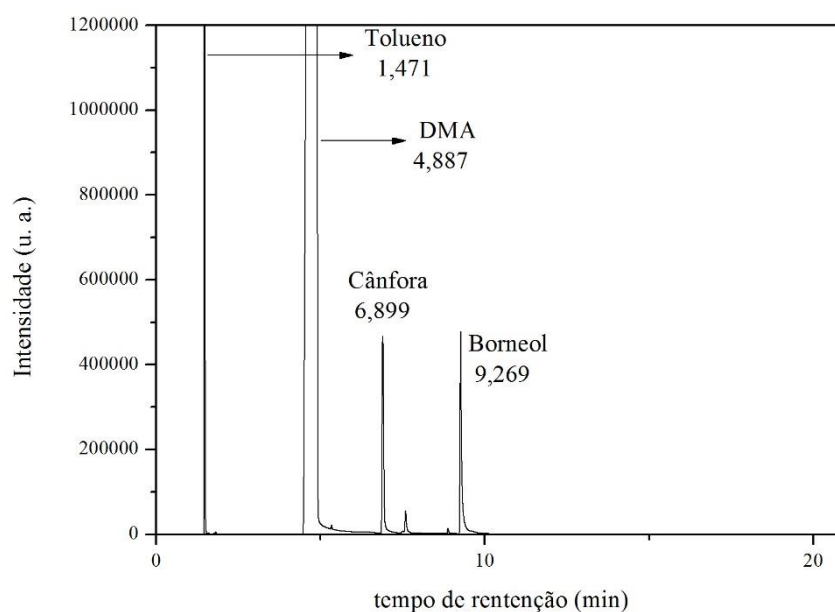


Figura 26: Cromatograma da reação de oxidação do borneol em DMA catalisada pelo SiW_{11} .

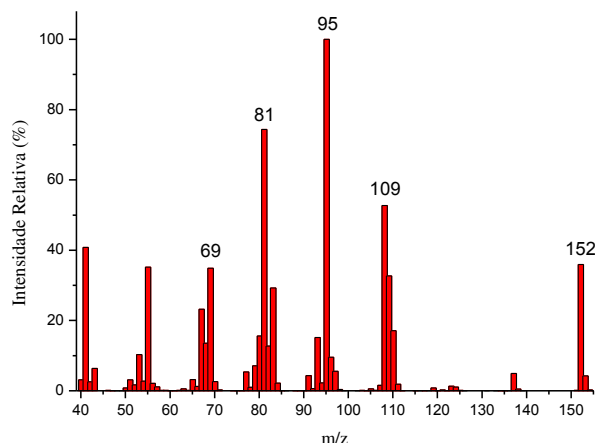


Figura 27: Espectro de massa da cânfora.

Quanto ao catalisador de cobalto, este mostrou menos ativo e seletivo na reação de oxidação do borneol do que o SiW₁₁ (tabela 10).

Tabela 10: Comparação entre os valores de conversão e seletividade da reação de oxidação utilizando SiW₁₁ antes e após o tratamento térmico.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade p/ cânfora (%)
SiW ₁₁	54	84
CoSiW ₁₁	23	23

Condições reacionais: T = 90 °C; n_{substrato} = 0,674 mmol;
 n_{peróxido} = 2,02 mmol; V_{DMA} = 10 mL; t = 8 h.

Em reações de oxidação de álcoois com peróxido de hidrogênio catalisada por sais de polioxometalatos e seus derivados ocorre a formação de espécies [(SiO₄){WO(O₂)₂]₄]⁵⁻ altamente reativas resultante da interação do oxidante com o catalisador. Portanto, a influência do DMA consiste na interação estabilizante entre o solvente e essas espécies (VIANA *et al.*, 2017; PATEL *et al.*, 2016; WENG *et al.*, 2008). Uma proposta de mecanismo para a oxidação do borneol com o SiW₁₁ é ilustrada na figura 28.

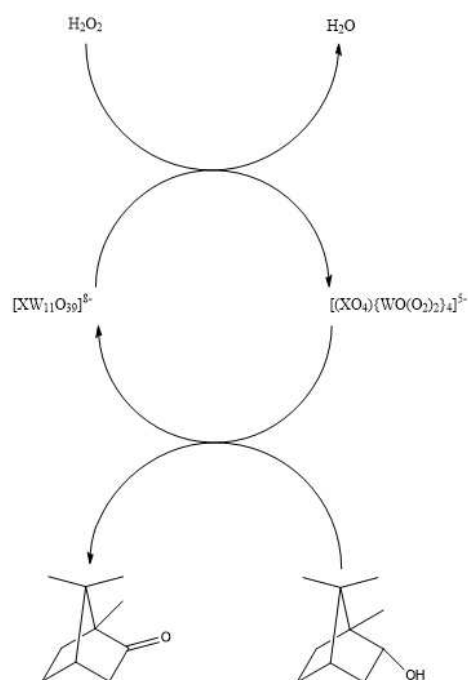


Figura 28: Proposta mecânica de oxidação do borneol à cânfora pelo SiW₁₁.

Como discutido no Capítulo I deste trabalho, os sais de polioxometalatos possuem baixa área superficial, poros nanométricos com pequeno volume. Nesse contexto foi realizado um tratamento térmico afim de remover todas as águas de hidratação tornando quaisquer sítios catalíticos mais disponíveis para a reação. Logo, outra reação com borneol foi realizada, só que dessa vez utilizando o SiW₁₁ calcinado a 150 °C por 5 horas. A reação apresentou uma conversão muito superior àquela usando o SiW₁₁ sem tratamento térmico (figura 29, tabela 11).

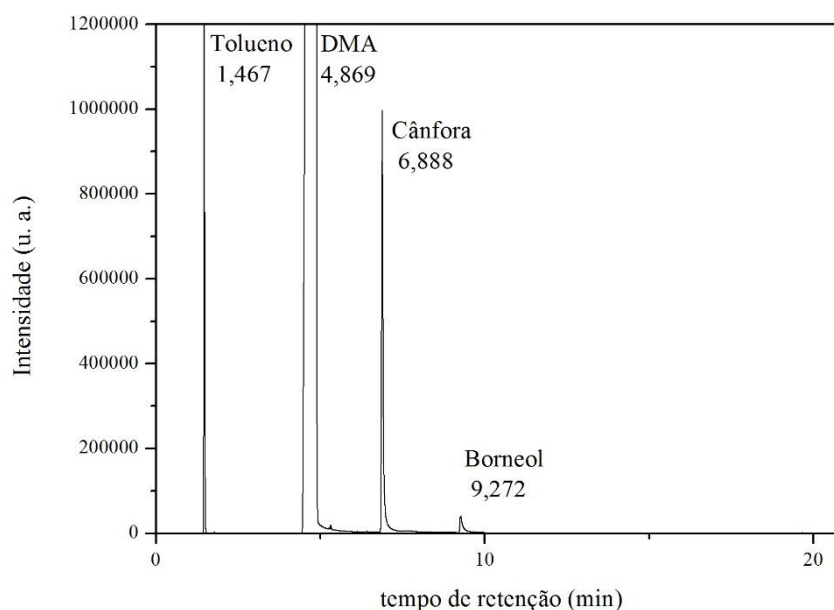


Figura 29: Cromatograma da reação de oxidação do borneol utilizando SiW₁₁ após tratamento térmico.

Tabela 11: Valores de conversão e seletividade da reação de oxidação do borneol utilizando o catalisador SiW₁₁ antes e depois do tratamento térmico.

	Conversão (%)	Seletividade (%)
SiW ₁₁ sem tratamento térmico	54	84
SiW ₁₁ com tratamento térmico à 150 °C por 5 h	92	93

Condições reacionais: T = 90 °C; $n_{\text{substrato}} = 0,674 \text{ mmol}$; $n_{\text{peróxido}} = 2,02 \text{ mmol}$; $V_{\text{DMA}} = 10 \text{ mL}$; t = 8 h.

Com base nesses resultados, todas as reações subsequentes foram realizadas com os catalisadores submetidos a tratamento térmico.

4.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Este efeito foi avaliado realizando-se 5 reações com concentrações de peróxido de hidrogênio distintas. As concentrações foram baseadas nas proporções molares substrato:H₂O₂, sendo elas 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5.

Usando uma proporção equimolar não se obteve uma conversão satisfatória (44 %) (figura 30), embora a seletividade tenha sido alta. Com o

número de mols de peróxido duas vezes maior que o substrato obteve-se bons valores de conversão e seletividade, porém esse resultado comparado com a proporção 1:3 é menos satisfatório, uma vez que usando uma quantidade de oxidante 3 vezes a do substrato (em número de mols), obteve-se uma conversão de 100 %, mantendo a seletividade alta (figura 31).

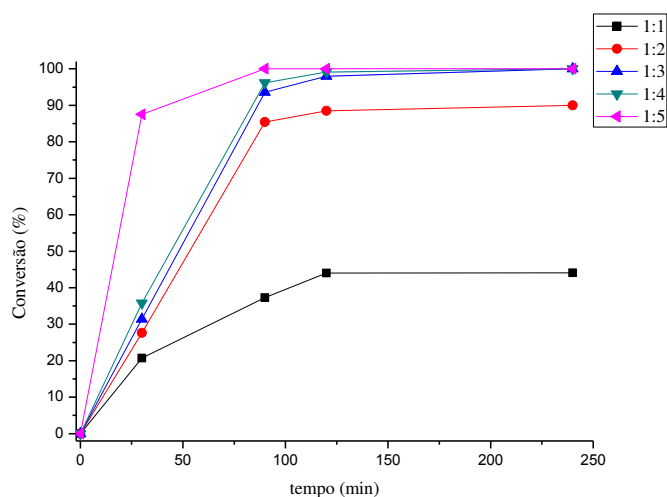


Figura 30: Curvas cinéticas de conversão utilizando diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.

Com as proporções de peróxido 4 e 5 vezes a de borneol, obteve-se uma conversão total do substrato. Por outro lado a seletividade se manteve aproximadamente igual à reação cuja proporção de peróxido foi igual a 1:3.

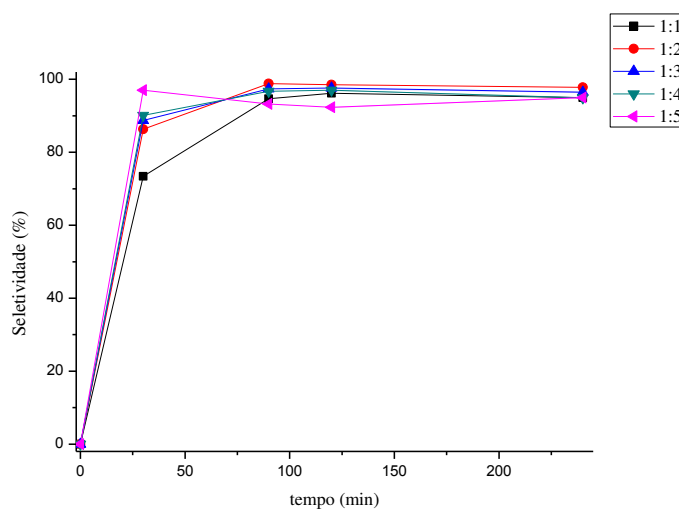


Figura 31: Curvas cinéticas de seletividade utilizando diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.

Para todas as proporções de peróxido de hidrogênio utilizadas foram feitas reações sem a presença do catalisador. Dessa forma foi possível perceber que sua participação ativa na reação é imprescindível para que a conversão do substrato seja máxima (figura 32).

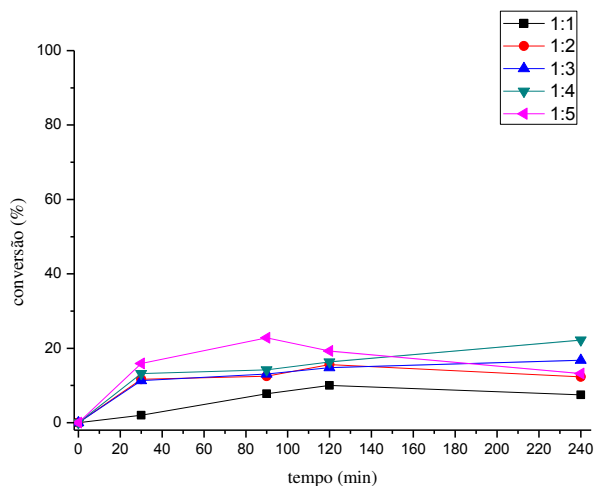


Figura 32: Curvas cinéticas de conversão utilizando diversas concentrações de H₂O₂ na ausência do catalisador SiW₁₁.

Em relação as seletividades das reações sem a presença de catalisador, também foram muito inferiores àquelas que continham o SiW₁₁, como pode ser observado na figura 33.

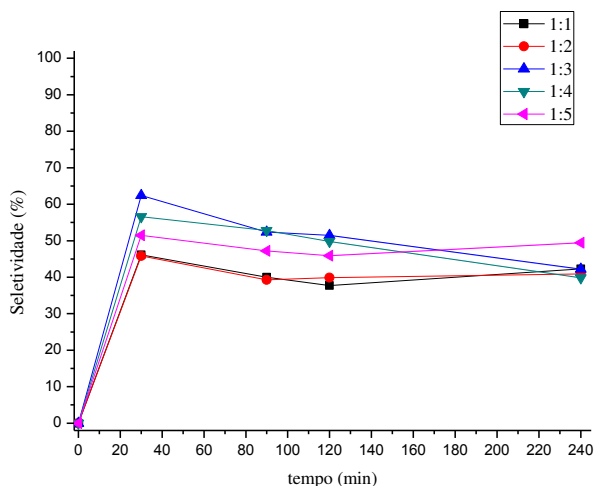


Figura 33: Curvas cinéticas de seletividade utilizando diversas concentrações de H₂O₂ na ausência do catalisador SiW₁₁.

Na tabela 12 encontram-se informações a respeito das conversões e seletividades de todas as reações realizadas nesse estudo.

Tabela 12: Valores de concentração e seletividade de todas as reações realizadas no estudo do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.

Proporção substrato:peróxido (mol:mol)	Conversão dos brancos (%)	Conversão na presença do SiW ₁₁ (%)	Seletividade p/ cânfora dos brancos (%)	Seletividade p/ cânfora na presença do SiW ₁₁ (%)
1:1	8	44	42	95
1:2	12	90	41	98
1:3	17	100	42	97
1:4	22	100	40	95
1:5	13	100	49	95

Temperatura da reação = 90 °C; $n_{\text{substrato}} = 1,34 \text{ mmol}$; $n_{\text{catalisador}} = 0,134 \text{ mmol}$; $V_{\text{DMA}} = 10 \text{ mL}$, $V_{\text{PI}} = 0,200 \text{ mL}$; $t = 4 \text{ h}$.

4.3 Efeito da concentração do catalisador

A concentração do catalisador é um parâmetro importante uma vez que a quantidade utilizada influencia diretamente nos valores de conversão e seletividade. Esses fatores, em um ponto de vista econômico, pode resultar em uma diminuição dos custos de um processo industrial.

Foram realizadas 6 reações usando concentrações distintas de catalisador e uma reação contendo quantidade alguma de SiW₁₁. As curvas de oxidação do borneol em diferentes concentrações de SiW₁₁ são mostradas na figura 34.

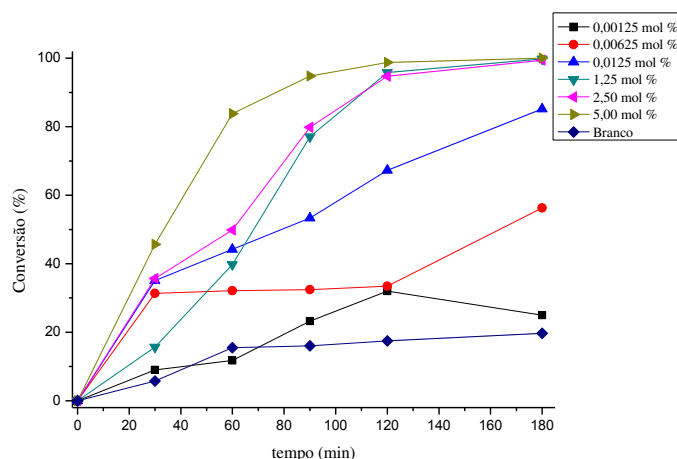


Figura 34: Curvas cinéticas de conversão do borneol em diferentes concentrações de SiW₁₁.

É possível notar que diferentes valores de conversão são obtidos para diferentes concentrações abaixo de 1,25 mol%. Isso significa que para essas reações o equilíbrio não foi atingido. Além disso a reação sem catalisador obteve conversão menor que 20 %, o que prova que sua presença ativa é fundamental para que a reação possa ocorrer de forma quantitativa. Outra característica importante, é que para a menor concentração estudada (0,00125 mol%), a conversão aumenta até duas horas de reação e em seguida ocorre um regresso nesse valor, o que indica que o equilíbrio da reação pode ter sido deslocado para o sentido inverso.

Na figura 35 é possível avaliar a seletividade para a cânfora a partir da reação de oxidação do borneol pelo peróxido de hidrogênio catalisada por SiW₁₁.

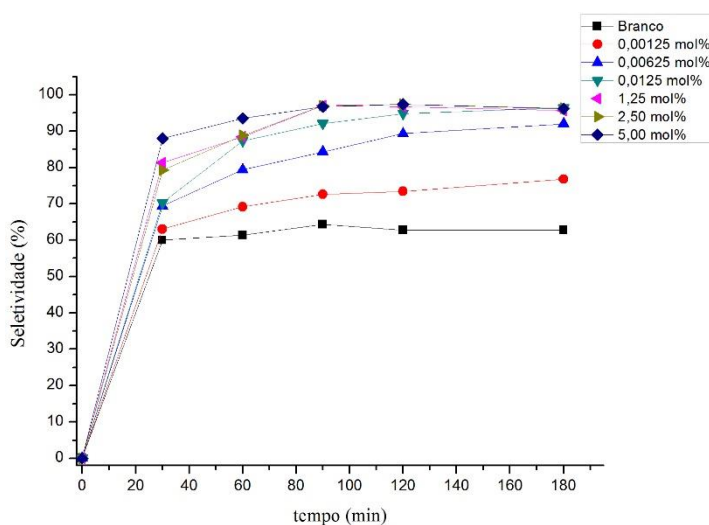


Figura 35: Curvas cinéticas de seletividade utilizando diferentes concentrações de SiW₁₁.

As seletividades permaneceram aproximadamente iguais para quase todas as concentrações, exceto a menor delas e para o branco. Isso corrobora com a necessidade da presença do catalisador para que a reação seja mais seletiva.

Na tabela 13 encontram-se os valores de conversão e seletividade das reações utilizando diversas concentrações de SiW₁₁.

Tabela 13: Valores de conversão e seletividade para diferentes concentrações de SiW₁₁.

Concentração de SiW ₁₁ (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)
0	6	63
0,00125	23	77
0,00625	56	92
0,0125	85	96
1,25	100	96
2,50	99	96
5,00	100	96

T = 90 °C; n_{substrato} = 1,34 mmol (1,25 – 5,0 mol %) e 0,04 mol (0,00125 – 0,0125 mol %); n_{peróxido} = 4,02 mmol (1,25 – 5,0 mol %), 0,12 mol (0,00125 – 0,0125 mol %); V_{DMA} = 10 mL (1,25 – 5,0 mol %) e 60 mL (0,00125 – 0,0125 mol %), V_{PI} = 0,200 mL (1,25 – 5,00 mol %) e 0,240 mL (0,00125 – 0,0125 mol %), t = 4 h.

4.4 Estudo do efeito da temperatura

A partir deste estudo foi possível comprovar a influência da temperatura sobre os valores de conversão e seletividade da reação de oxidação do borneol com peróxido de hidrogênio. No geral, quando se aumenta a temperatura, maior será a velocidade média das moléculas, conseqüentemente, o número de colisões efetivas também aumenta, resultando em uma maior taxa de conversão, uma vez que as moléculas atingirão a energia de ativação necessária para que a formação dos produtos. Na figura 36 temos o gráfico de conversão das reações de oxidação do borneol ocorridas em 6 temperaturas distintas.

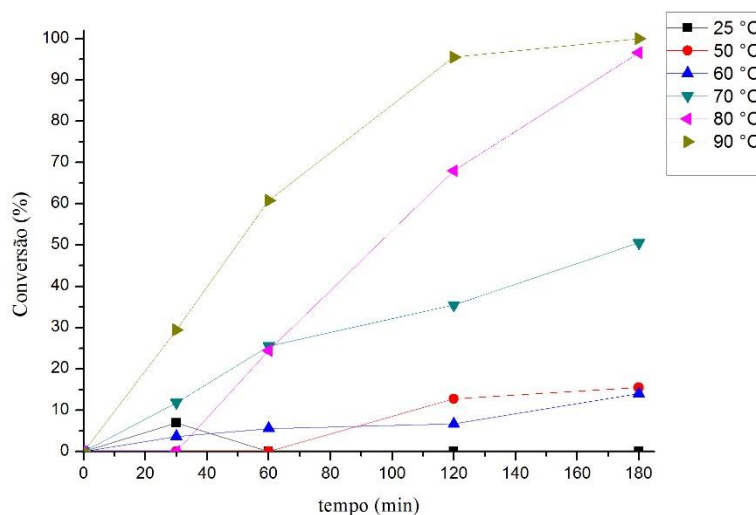


Figura 36: Curvas cinéticas de conversão do borneol em diferentes temperaturas.

A partir das curvas cinéticas nota-se que a taxa de conversão aumenta com a temperatura. Fica evidente a dependência tanto da temperatura quanto da presença do catalisador, uma vez que na presença do SiW₁₁ a conversão só foi máxima a 90 °C. Na curva cinética respectiva à temperatura de 25 °C ocorre uma ligeira conversão nos primeiros 30 minutos de reação que com o decorrer do tempo regride até zero, o que sugere que a reação não teve energia suficiente para prosseguir, e o equilíbrio deslocou-se no sentido inverso ou ocorreu formação de compostos não identificados pelo cromatógrafo.

A seletividade, assim como observado nos valores de conversão, também variou com a temperatura, porém em menores proporções, como pode ser vistos na figura 37.

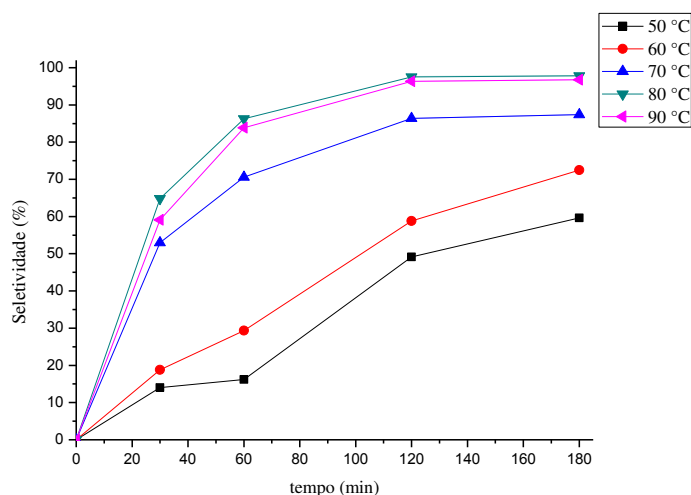


Figura 37: Curvas cinéticas de seletividade da reação de oxidação do borneol em diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho.

Esses resultados eram esperados, uma vez que a molécula não possui ligações duplas e, portanto, diminui o número de possíveis rearranjos que ela possa sofrer e de sítios sensíveis à oxidação. Na tabela 14 encontra-se os valores de conversão e seletividade das reações em todas as temperaturas testadas. Como 90 °C foi a temperatura que apresentou melhores conversões e seletividades, essa temperatura foi mantida para todas as outras reações.

Tabela 14: Dados de conversão e seletividade em todas as temperaturas estudadas.

Temperatura/(°C)	Conversão/(%)	Seletividade p/ cânfora/(%)
25	0	-----
50	16	60
60	14	73
70	51	87
80	97	98
90	100	97

4.5 Efeito da natureza do substrato

Em geral, a reatividade de álcoois primários em reações de oxidação é maior do que os secundários, sendo os álcoois terciários inativos. Porém, os álcoois terciários como o linalol e o α -terpineol podem sofrer adição

nucleofílica da água proveniente do peróxido de hidrogênio às suas ligações duplas em suas estruturas. O mesmo pode acontecer com o geraniol e nerol, que além de poderem reagir pela hidroxila eles podem ter suas insaturações hidroxiladas.

Tanto o linalol quanto o α -terpineol apresentaram conversões muito inferiores aos demais substratos. Por outro lado, o geraniol, nerol e borneol apresentaram altas conversões, obedecendo a ordem prevista de reatividade, como pode ser observado nas curvas cinéticas das reações (figura 38).

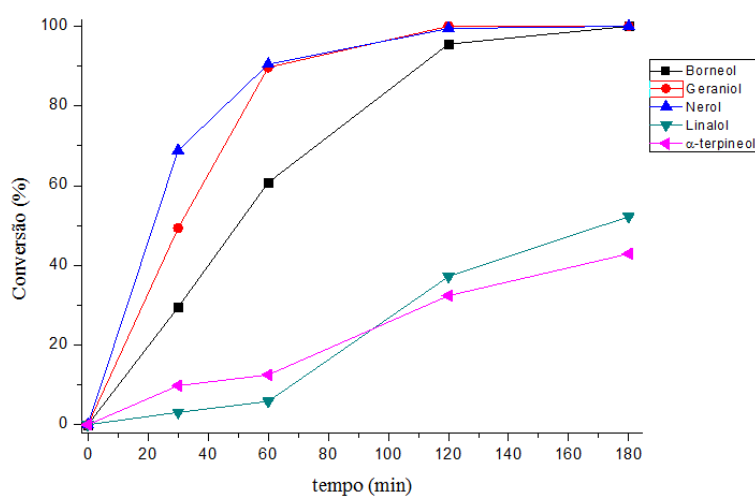


Figura 38: Curvas de conversões das reações de oxidação dos álcoois terpênicos utilizados.

O nerol e o geraniol foram totalmente consumidos em um tempo menor que o borneol. Além disso, como era esperado, as reações resultaram na formação de dois produtos, um proveniente da oxidação de um ligação dupla e outro da oxidação da hidroxila.

Em contrapartida, os cromatogramas das reações com nerol (figura 39), por exemplo, não apresentou a formação de produtos na mesma proporção em que o substrato foi consumido, o que indica, assim como o linalol e α -terpineol, pode ter ocorrido a formação de uma mistura minoritária de produtos de adição nucleofílica da água proveniente do oxidante às insaturações. O mesmo foi observado para a reação do geraniol. Ainda utilizando a reação do nerol como exemplo, temos a formação de produtos que não foram identificados, em quantidades muito baixas, o que ilustra a

dificuldade em controlar a seletividade em reações de oxidação desses álcoois.

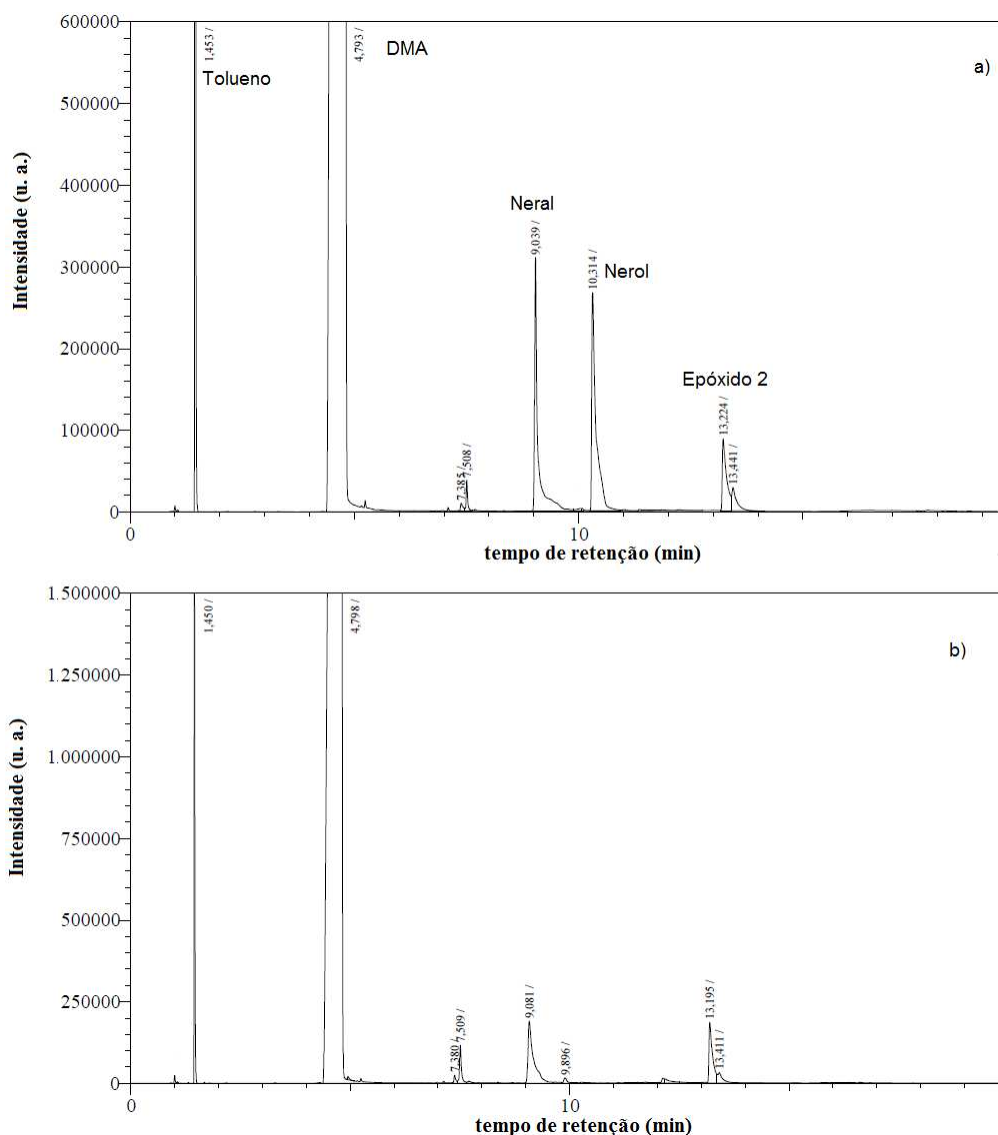


Figura 39 Cromatogramas da reação de oxidação do nerol após (a) 30 min e (b) 3 h.

Em relação às curvas de seletividade (figura 40), nota-se que nos primeiros 30 minutos de reação a seletividade para os produtos aldeídos são máximas e com o decorrer da reação ela vai diminuindo. Por outro lado, com os produtos epóxidos ocorre o contrário, ou seja, possa ser que os produtos aldeídos tenham sido convertidos nos epóxidos, além de também haver a possibilidade de terem dado origem aos produtos não identificados.

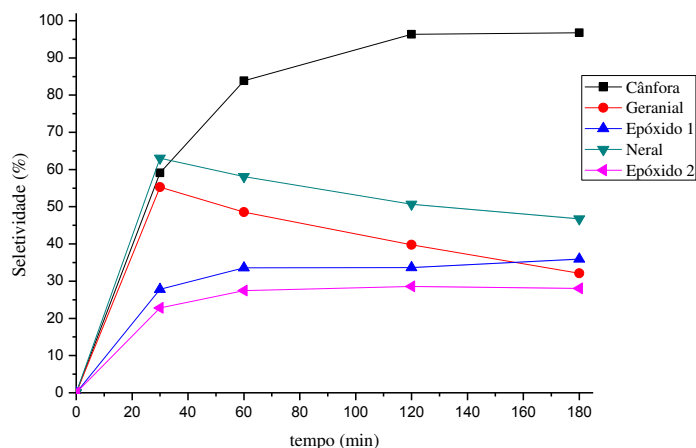


Figura 40: Curvas de seletividade para os principais produtos obtidos nas reações de oxidação do geraniol e nerol.

Os produtos de oxidação das hidroxila do geraniol e do nerol foram identificados através da espectrometria de massas como sendo o geranial e neral, respectivamente. Na figura 41 temos os espectros de massas obtidos desses dois produtos.

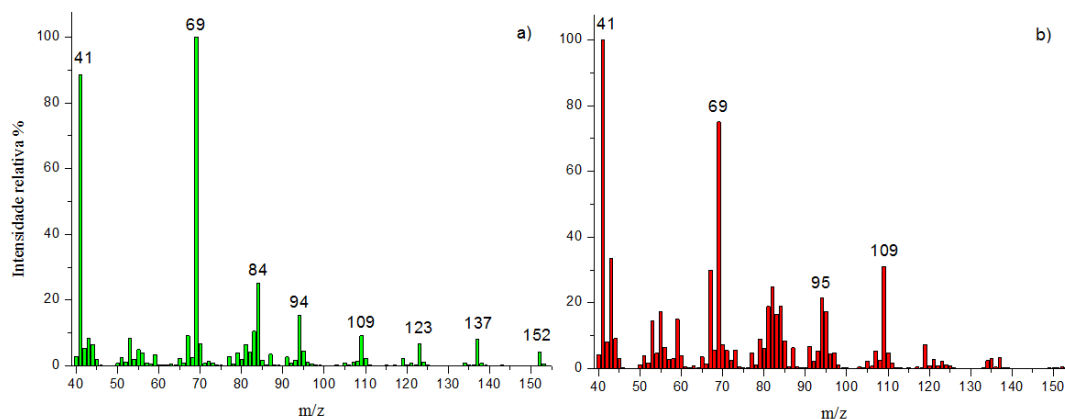


Figura 41: Espectros de massa para os produtos (a) geranial e (b) neral.

Os picos em m/z 41 e 69 geralmente são os mais proeminentes em fragmentações de olefinas e seus derivados (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; ZUÑIGA *et al.*, 2016). Uma proposta mecanística, baseada em informações encontradas na literatura, para a formação desses fragmentos está ilustrada na figura 42.

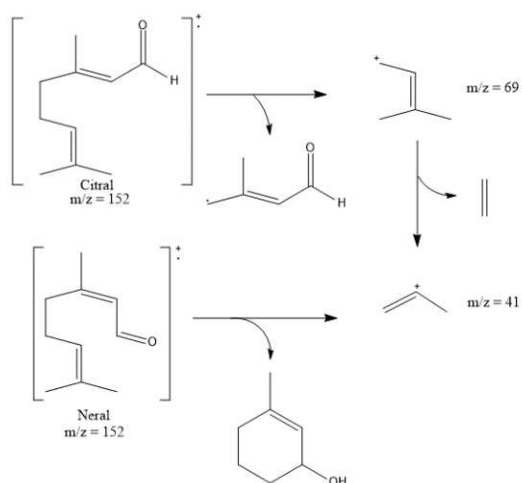


Figura 42: Proposta mecanística para formação dos principais fragmentos proveniente da desfragmentação do geranial e neral.

Os espectros dos produtos epóxidos do geraniol e do nerol, designados como epóxido 1 e 2 (figura 43), respectivamente, apresentaram muitas similaridades com os aldeídos como os picos mais intensos em $m/z = 41, 69$. Nenhum dos produtos obtidos nas reações de oxidação foram isolados.

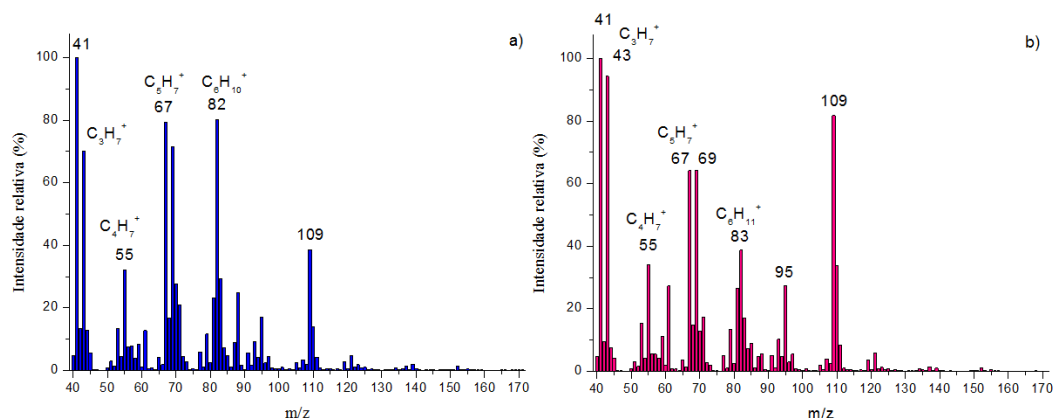


Figura 43: Eséctros de massa dos produtos (a) epóxido 1 e (b) epóxido 2.

4.6 Avaliação do efeito da presença dos metais de transição

A substituição de uma unidade octaédrica WO_6 no ânion de Keggin foi feita utilizando 5 metais diferentes: cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco. Para efeito de comparação de suas atividades catalítica, utilizou-se como substrato o borneol e os parâmetros otimizados até agora.

Uma primeira observação importante ao longo das reações é que esses catalisadores possuem uma considerável solubilidade em DMA. Ao contrário

do SiW_{11} que é branco e portanto não é evidente se ocorreu ou não dissolução, àqueles que contem metais de transição possuem cores diferentes (com exceção do ZnSiW_{11} que também é branco), logo notou-se que o solvente após algum tempo de reação adquiria a cor do sal utilizado. Entretanto, a solubilidade desses sais em DMA não é tão acentuada quanto em água, pois mesmo ao final da reação uma certa quantidade de sal ainda permanecia em suspensão. Na figura 44 temos as curvas cinéticas de conversão e seletividade das reações catalisadas pelos lacunares substituídos por metais de transição.

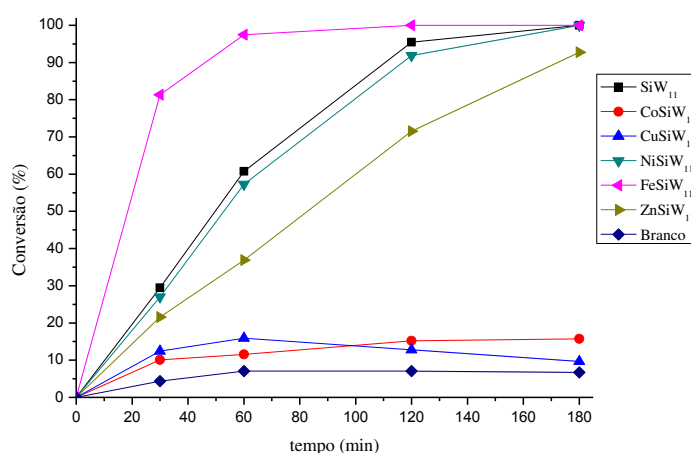


Figura 44: Perfis de conversão das reações de oxidação do borneol utilizando POMs substituídos por metais de transição.

Os sais contendo os metais cobalto e cobre não apresentaram conversões satisfatória, estando próximo aos valores da reação sem catalisador. Suas seletividades (figura 45) foram ainda piores, estando abaixo do branco

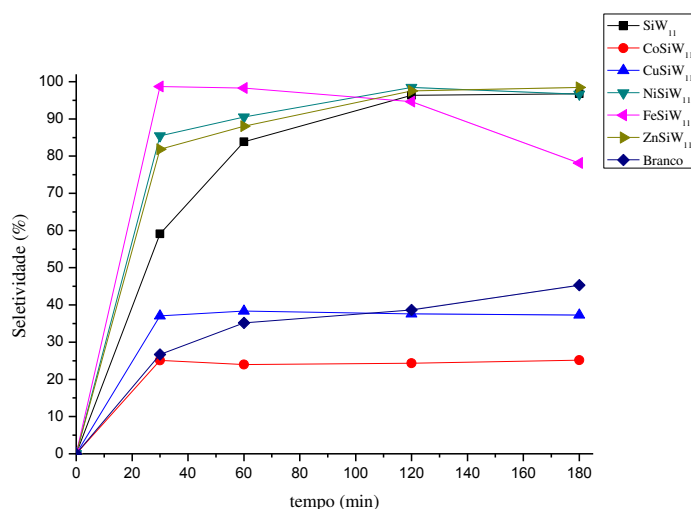


Figura 45: Perfis de seletividade das reações de oxidação do borneol utilizando POMs substituídos por metais de transição.

Por outro lado, os catalisadores contendo ferro, níquel e zinco forneceram excelente valores de conversão e seletividades (tabela 15).

Tabela 15: Valores de conversão e seletividade das reações de oxidação do borneol utilizando POMs substituídos por metais de transição.

Catalisador	Conversão após 3 h de	Seletividade p/ cânfora após 3 h
	reação (%)	de reação (%)
SiW ₁₁	100	97
CoSiW ₁₁	16	25
CuSiW ₁₁	10	37
NiSiW ₁₁	100	97
FeSiW ₁₁	100	78
ZnSiW ₁₁	93	99

Condições reacionais: T = 90 °C; n_{substrato} = 2,00 mmol; Concentração dos catalisadores = 1,25 mol %; n_{peróxido} = 6,00 mmol, V_{DMA} = 10 mL; V_{PI} = 0,200 mL; t = 3 h.

Na literatura encontra-se trabalhos envolvendo polioxometalatos de cobalto semelhantes ao utilizado neste estudo, com uma única diferença no heteroátomo do ânion de Keggin, que ao invés de silício, os autores utilizaram fósforo (PW₁₁). Nestes trabalho os autores conseguiram conversões muito

superiores ao que foi obtidos com o CoSiW_{11} , isso reforça a importância do ânion como um todo na atividade catalítica desses compostos.

Choi e colaboradores também avaliaram a atividade catalítica de sais de polioxometalatos lacunares do tipo PW_{11} substituídos com níquel e zinco em reações de oxidação do 2-propanol e também obteve altas conversões, entretanto o tempo de reação foi de 6 horas, enquanto os catalisadores aqui utilizados converteram em apenas 3 horas.

O catalisador contendo ferro se mostrou muito seletivo até as primeiras duas horas de reação, porém nos últimos 60 minutos de reação começou a apresentar uma queda nesse parâmetro. Como a área referente à cânfora não aumentou, isso indica que a reação não teve seu equilíbrio deslocado para o sentido inverso, mas isso pode indicar que o produto pode ter sofrido oligomerização.

4.7 Estudo da recuperação, reciclo e lixiviação

A recuperação do catalisador é uma etapa importante tanto num ponto de vista laboratorial quanto industrial, pois um catalisador de fácil recuperação minimiza etapas em uma determinada reação. Esse teste consiste em recuperar o catalisador após a sua utilização, recuperá-lo, geralmente através de lavagens sequenciais com solventes orgânicos, e então reutilizá-lo.

Como a massa de SiW_{11} era muito pequena e o objetivo de teste não se baseia na eficiência da reação, apenas na recuperação, uma concentração maior de catalisador foi utilizada (5 mol%). O catalisador foi reutilizado apenas duas vezes. No primeiro reciclo 89% da massa foi recuperada e no segundo apenas 46%, o que inviabilizou uma terceira recuperação, uma vez que houve uma grande perda de massa. Através do espectros de infravermelho é possível perceber que não ocorreu decomposição do catalisador, uma vez que todas as bandas respectivas ao catalisador estão presentes (figura 46).

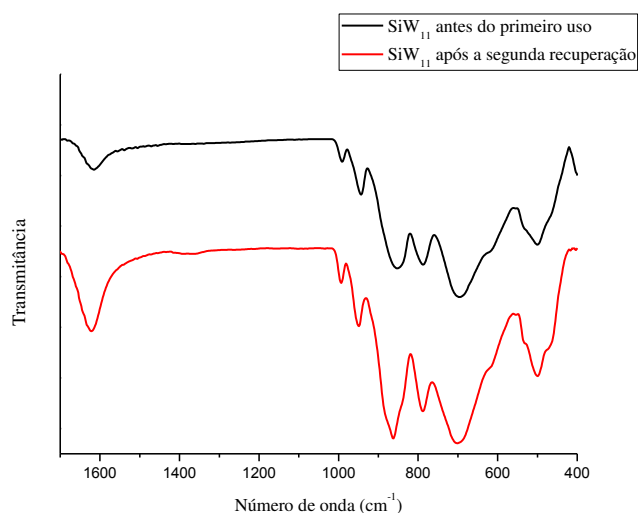


Figura 46: Comparação entre os espectros no infravermelho do sal SiW₁₁ antes e após ser reutilizado pela segunda vez.

Uma explicação para a perda de massa entre as recuperações é uma possível lixiviação do mesmo entre uma reação e outra. Para estudar a lixiviação, foi realizado uma reação com as quantidades normais de reagentes, porém, aos 30 minutos o catalisador foi removido e uma alíquota foi recolhida para análise e a reação prosseguiu por mais 2,5 horas. Caso a reação ocorresse por via catalítica heterogênea, a conversão deveria permanecer aproximadamente constante desde a retirada do SiW₁₁. Porém isso não foi observado, mesmo na ausência do sólido a reação prosseguiu até quase atingir conversão máxima (figura 47), indicando que parte do catalisador foi lixiviado e que a reação ocorre por uma via homogênea. A reação na qual o SiW₁₁ foi removido ocorreu mais lenta, o que indica que o catalisador lixiviou menos que na reação a qual ele permaneceu o tempo todo, significando que não é apenas o DMA que é responsável pela dissolução, mas também a água que é formada ao longo que o peróxido é consumido.

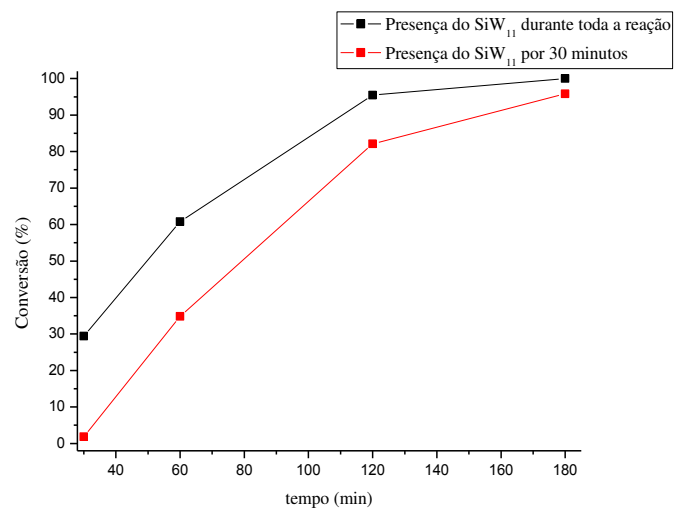


Figura 47: Conversão das reações contendo o catalisador SiW₁₁ por tempo integral e por apenas 30 min.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se a atividade catalítica dos sais de heteropoliácido lacunares substituídos por metais de transição em reações de oxidação de álcoois terpênicos utilizando como agente oxidante peróxido de hidrogênio. Apesar da maior reatividade dos álcoois primários, suas reações foram mais difíceis de controlar a seletividade devido à presença de ligações duplas. Além disso há a possibilidade de ter ocorrido a formação de espécies não detectáveis pelo cromatógrafo, como alquil peróxidos, ou também pode ter ocorrido a formação de oligômeros. Os álcoois terciários utilizados neste estudo (linalol e α -terpineol) não sofreram oxidação em suas hidroxilas, o que já era esperado, porém as suas insaturações também não foram oxidadas, embora os substratos tenham sido consumidos. Outra vez pode ter ocorrido a formação de espécies não detectáveis.

Os catalisadores SiW_{11} e MSiW_{11} ($M = \text{Fe}, \text{Ni}$ e Zn) apresentaram altas conversões e seletividades frente à oxidação do borneol. Na literatura há estudos envolvendo sais de POMs semelhante à esses que também se mostraram eficazes, porém neste estudo conseguiu-se tempo de reações menores. O catalisador de Fe(III) se mostrou o mais ativo entre todos, atingindo o máximo de conversão com 1 hora, porém ao longo da reação a seletividade teve um decréscimo superior a 20%, tornando o catalisador menos versátil. O ZnSiW_{11} apresentou a maior seletividade, por outro lado sua conversão foi ligeiramente menor que o SiW_{11} e o NiSiW_{11} , que obtiveram resultados semelhantes. Os sais de cobalto e cobre não se mostraram ativos, atingindo seletividades para a cânfora menores que a reação sem catalisador algum (branco). Com base nessas informações pôde-se observar que a ordem de atividade dos catalisadores foi: $\text{FeSiW}_{11} > \text{NiSiW}_{11} > \text{ZnSiW}_{11} > \text{CoSiW}_{11} > \text{CuSiW}_{11}$, estando de acordo com a ordem de força ácida de Lewis para esses sais.

As reações usando sais contendo metais de transição permitiram notar que ocorria dissolução de parte desses em DMA. Estudos subsequentes avaliando a recuperação, reutilização e lixiviação comprovou que de fato eles sofreram dissolução, indicando que a catálise ocorreu via catálise homogênea. Uma fator que possivelmente pode ter contribuído para essa

solubilidade é a formação de água ao longo da reação. Entretanto, após o sólido restante ser reutilizado, mostrou-se que o mesmo não sofreu modificações em sua estrutura.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMOR, J. A. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v.163, p.3-9, 2011.

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

BOUND, D. J.; MURTHY, P. S.; SRINIVAS, P. 2,3-Dideoxyglucosides of selected terpene phenols and alcohols as potente antifungal compounds. **Food Chemistry**, v. 210, p.371-380, 2016.

CÁNEPA, A. L.; CHANQUÍA, C. M.; EIMER, G. A.; CASUSCELLI, S. G. Oxidation of olefins employing mesoporous molecular sieves modified with copper. **Applied Catalysis A: General**, v.462, n.463, p.8-14, 2013.

CARDOSO, A. L.; AUGUSTI, R.; SILVA, M. J. Investigation on the Esterification of Fatty Acids Catalyzed by the $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, p.555-560, 2008.

CHOI, J. H.; KIM, K. J.; PARK, D. R.; KANG, T. H.; SONG, J. H.; SONG, I. K. Redox properties and oxidation catalysis of transition metal-substituted α - $K_5PW_{11}O_{39}(M.OH_2)$ ($M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II},$ and Zn^{II}) Keggin heteropolyacid catalysts for liquid-phase oxidation of 2-propanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.317, p.111-117, 2013.

CONOVESE, L.; VISENTIN, F.; SCATTOLIN, T.; SANTO, C.; BERTOLASI, V. Synthesis and reactivity toward olefin exchange and oxidative addition of some platinum(0) olefin complexes with thioquinolines as spectator ligands. **Polyhedron**, v.129, p.229-239, 2017.

COSTA, V. V.; JACINTO, M. J.; ROSSI, L. M.; LANDERS, R.; GUSEVSKAYA, E. V. Aerobic oxidation of monoterpenic alcohols on sílica-coated magnetic nanoparticles. **Journal of catalysis**, v.282, p.209-214, 2011.

CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A. Caracterização química do "pitch" em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v.29, n.3, p.459-466, 2006.

DAS, S.; PUNNIYAMURTHY, T. Cobalt(II)-catalyzed oxidation of alcohols into carboxylic acids and ketones with hydrogen peroxide. **Tetrahedron Letters**, v.44, p.6033-6035, 2003.

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

DIMMEL, D. R.; WOLINSKY, J.; Preferential Methyl Elimination in Camphor and Isoborneol on Electron Impact. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 32, n.2, p.410-416, 1967.

GICHUMBI, J. M.; OMONDI, B.; FRIEDRICH, H. B. Oxidation of olefins catalyzed by half-sandwich osmium(II) arene complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.856, p.56-82, 2018.

GIUSTRA, Z. X.; ISHIBASHI, J. S. A.; LIU, S. Y. Homogeneous metal catalysis for conversion between aromatic and saturated compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v.314, p.134-181, 2016.

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

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical Reviews**, v.98, p.1171-198, 1998.

LELES, L. C. A. **Oxidação de monoterpenos por peróxido de hidrogênio catalisada pelo heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e seus sais metálicos.** *Dissertação*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p.30. (Mestrado em agroquímica).

MARTINS, M. A. R.; SILVA, L. P.; FERREIRA, O.; SCHRÖDER, B.; COUTINHO, J. A. P.; PINHO, S. P. Terpenes solubility in water and their environmental distribution. **Journal of Molecular Liquids**, v.241, p.996-1002, 2017.

MIZUNO, N.; YAMAGUCHI, K.; KAMATA, K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v.249, p.1944-1956, 2005.

OKUDA, K.; OHARA, S.; UMETSU, M.; TAKAMI, S.; ADSCHIRI, T. Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture Studies on lignin model compounds. **Bioresource Technology**, v.99, p.1846-1852, 2008.

PATEL, A.; NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATHAN, S. Keggin-type lacunar and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recente progress. **Catalysis Reviews**, v.58, n.3, p.337-370, 2016.

PATHAN, S.; PATEL, A. Keggin type transition metal substituted phosphomolybdates: heterogeneous catalysts for selective aerobic oxidation of alcohols and alkenes under solvent free condition. **Catalysis Science and Technology**, v.4, p.648-656, 2016.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. **Applied Catalysis A: General**, v.255, p.265-277, 2003.

RAMOS, L. P.; BRUGNAGO, R. J.; SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultânea de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova**, v.38, n.1, p.46-54, 2015.

RAUCHDI, M.; ALI, M. A.; ROUCOUX, A.; NOWICKI, A. D. Novel access to verbenone *via* ruthenium nanoparticles-catalyzed oxidation of α -pinene in neat water. **Applied Catalysis A: General**, v.550, p.266-273, 2018.

SANTOS, I. C. M.S.; GAMELAS, J. A. F.; DUARTE, T. A. G.; SIMÕES, M. M. Q.; NEVES, M. G. P. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S.; CAVALEIRO, A. M. V. Catalytic homogeneous oxidation of monoterpenes with hydrogen peroxide in the presence of sandwich-type tungstophosphates $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{n-}$, M = Co^{II} , Mn^{II} and Fe^{III} . **Journal of the Molecular Catalysis A: Chemical**, v.426, p.593-599, 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**, ed.4. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SILVA, M. J.; AYALA, D. A. M. Unveiling transition metal-catalyzed terpenic alcohols esterification: a straightforward process for synthesis of fragrances. **Catalysis Science and Technology**, v.6, p.3197-3207, 2016.

SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; DORIGETTO, F. C. S. Solvent free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature. **RCS Advances**, v.5, p.44499-44506, 2015.

SILVA, M. J.; TEIXEIRA, R. R.; CARARI, D. M. Pd(OAc)₂/M(NO₃)_n (M = Cu(II), Fe(III); n = 2, 3): Kinetic investigations of an alternative Wacker system for the oxidation of natural olefins. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.694, p.3252-3261, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, ed.7. Hoboken: John Wiley and Sons, 2005.

VIANA, L. A. S.; SILVA, G. R. N.; SILVA, M. J. A Highly Selective Na₂WO₄-Catalyzed Oxidation of Terpenic Alcohols by Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, v.148, n.1, p.374-382, 2018.

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

ZUÑIGA, O. P.; RAMÍREZ, M. F. M.; FRANCO, J. M.; SAAVEDRA, O. L. H.; OCHOA, G. C. Epoxidation of Neral/Geraniol Using a Jacobsen-Katsuki Mn catalyst by Chemical and Electrochemical Methods. **Journal of Mexican Chemical Society**, v.60, n.1, p.3-12, 2016.