

**RAQUEL DA SILVA XAVIER**

**REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS E  
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS  
CATALISADAS PELO ÁCIDO  
DODECAFOSFOMOLÍBDICO**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2012**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

X3r  
2012

Xavier, Raquel da Silva, 1983-  
Reações de oxidação de monoterpenos e esterificação de  
ácidos graxos catalisadas pelo ácido dodecafosfomolibdico  
/ Raquel da Silva Xavier. – Viçosa, MG, 2012.  
xiii, 74f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Catálise. 2. Catálise heterogênea. 3. Oxidação.  
4. Esterificação. I. Universidade Federal de Viçosa.  
II. Título.

CDD 22. ed. 541.395

RAQUEL DA SILVA XAVIER


**REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS E  
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADAS  
PELO ÁCIDO DODECAFOSFOMOLÍBDICO**

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

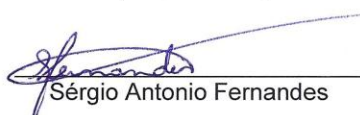
APROVADA: 27 de junho de 2012.



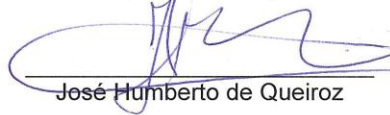
José Roberto da Silveira Maia  
(Coorientador)



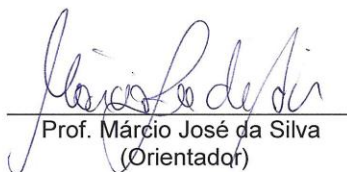
Robson Ricardo Teixeira  
(Coorientador)



Sérgio Antonio Fernandes



José Humberto de Queiroz



Prof. Márcio José da Silva  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, sem Ele eu não teria forças para chegar até aqui. Foram muitas batalhas, momentos de desespero e Ele foi misericordioso comigo.

À minha família, por ter compreendido as minhas ausências e me apoiar.

Aos amigos que conquistei em Viçosa, foram poucos, mas o bastante para serem guardados para sempre.

Aos amigos do laboratório LABOCAT e demais companheiros do laboratório 309.

A amiga Juliana, que conheci desde o dia da matrícula e nos tornamos amigas e companheiras de apartamento. Foram muitas conversas, momentos felizes, e alguns momentos tristes também, mas estivemos juntas.

Aos amigos Abiney, Ligia e Lílian pelo companheirismo, pelas várias conversas principalmente as de apoio. Pelos momentos que vocês me proporcionaram os quais ficaram marcados na minha memória e coração.

As amigas Luciana, Betina e Fernanda pelos momentos de descontração e estudos.

A coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por ter aceitado a minha matrícula mesmo sabendo que seria difícil manter uma aluna com vínculo empregatício.

Ao professor Márcio José pela paciência e compreensão em TODAS as situações em que eu passei durante o mestrado, e não foram poucas. Pelas discussões e pelo exemplo de vida.

Aos meus coorientadores José Roberto e Robson, e aos professores convidados para a banca Sérgio e José Humberto.

Ao José Luiz pelas análises de espectrometria de massas.

Muito Obrigada!

***“E a tua vida mais clara se levantará do que o meio-dia; ainda que haja trevas, será como a manhã.”***

JÓ 11:17

# Sumário

Lista de abreviaturas e símbolos: .....	viii
Lista de figuras.....	ix
Lista de tabelas.....	xii
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
Capítulo 1.....	
OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR ÁCIDO DODECAFOSFOMOLIBDICO ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) .....	
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Catálise .....	1
1.2. Heteropoliácidos .....	4
1.3. Monoterpenos .....	6
1.3.1. <i>Oxidação de monoterpenos</i> .....	7
1.3.2. <i>Reações de oxidação de monoterpenos catalisadas por heteropoliácidos</i> .....	8
2. Objetivos .....	11
2.1. Objetivo geral .....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3. Parte experimental .....	12
2.3. Reagentes .....	12
3.1. Instrumental.....	12
3.1.1. <i>Cromatografia Gasosa</i> .....	12
3.1.2. <i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)</i> .....	13
3.2. Reações de oxidação de monoterpenos .....	13

3.2.1.	<i>Testes catalíticos</i> .....	13
3.2.2.	<i>Monitoramento das reações</i> .....	13
4.	Resultados e discussões.....	15
4.1.	Reações de oxidação do canfeno por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	15
4.1.1.	<i>Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio</i> .....	17
4.1.2.	<i>Efeito da concentração do catalisador H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></i> .....	18
4.2.	Reações de oxidação do limoneno por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	21
4.2.1.	<i>Efeito da variação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	21
4.2.2.	<i>Efeito da variação da concentração de catalisador</i> .....	23
5.	Conclusão.....	26
6.	Referências bibliográficas.....	27
	Capítulo 2.....	
	ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR ÁCIDO DODECAFOSFOMOLIBDICO (H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ).....	31
1.	Introdução.....	32
1.1.	Biodiesel.....	32
1.2.	Reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por heteropoliácidos para a produção de biodiesel.....	34
2.	OBJETIVOS.....	36
2.1.	Objetivo geral.....	36
2.2.	Objetivos específicos.....	36
3.	EXPERIMENTAL.....	38
3.1.	Reagentes.....	38
3.2.	Instrumental.....	38
3.2.1.	<i>Cromatografia Gasosa</i> .....	38
3.2.2.	<i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)</i> .....	39
3.2.3.	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....	39

3.2.4.	<i>Espectroscopia de absorção atômica</i> .....	39
3.3.	Síntese dos catalisadores heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ suportado em diferentes matrizes sólidas ( $SiO_2$ , $ZrO_2$ , $Nb_2O_5$ ). .....	39
3.4.	Reações de esterificação de ácidos graxos.....	42
3.4.1.	<i>Testes catalíticos e monitoramento cinético</i> .....	43
3.4.2.	<i>Recuperação e reutilização dos catalisadores suportados</i> .....	44
3.4.3.	<i>Testes de lixiviação</i> .....	44
4.	Resultados e discussões.....	45
4.1.	Testes catalíticos esterificação em fase homogênea .....	45
4.1.1	<i>Avaliação da atividade catalítica do heteropoliácido ácido dodecamolibdosfosfórico (<math>H_3PMo_{12}O_{40}</math>) nas reações de esterificação de ácidos graxos com diferentes álcoois</i> .....	45
4.1.2.	<i>Efeito da concentração do catalisador</i> .....	47
4.1.3.	<i>Efeito da natureza do álcool</i> .....	48
4.1.4.	<i>Efeito da natureza do ácido graxo</i> .....	51
4.2.	Reações de esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$ em fase heterogênea.....	52
4.2.1.	<i>Uma breve introdução</i> .....	52
4.2.2.	<i>Caracterização dos <math>H_3PMo_{12}O_{40}</math> suportados em sílica, zircônia e nióbia</i> .....	53
4.2.3.	<i>Efeito da natureza do suporte e da temperatura de tratamento térmico na atividade de catalisadores sólidos suportados</i> .....	57
4.2.4.	<i>Efeito da concentração do catalisador</i> .....	59
4.2.5.	<i>Comparação entre a catálise homogênea e heterogênea</i> .....	60
4.3.	Testes de lixiviação do catalisador .....	61
4.3.1.	<i>Recuperação e reutilização do catalisador</i> .....	64
5.	CONCLUSÃO .....	66
6.	Referências bibliográficas .....	67
	ANEXOS.....	

## **Lista de abreviaturas e símbolos:**

HPA – heteropoliácido

HPMo – heteropoliácido de molibdênio

CG – cromatografia gasosa

CG/EM – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

IV – espectroscopia no infravermelho

m/m – porcentagem em massa

AGL – ácidos graxos livres

FTIR- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

## Lista de figuras

Figura 1 - Esquema de caminho reacional de reações químicas na presença e ausência de catalisador.

Figura 2 - Forma estrutural do heteropoliácido.

Figura 3 - Reação de oxidação do canfeno catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 4 - Estrutura do borneol.

Figura 5 - Curva cinética das reações de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 6 - Efeito da variação da  $[\text{HPMo}]$  na conversão do canfeno.

Figura 7 - Principais produtos obtidos na reação do limoneno pelo peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em acetonitrila.

Figura 8 - Curvas cinéticas das reações de oxidação do limoneno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 9 - Efeito da concentração de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  na reação de oxidação do limoneno.

Figura 10 - Reação de transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel.

Figura 11 - Reação de esterificação de ácidos graxos livres para a produção de biodiesel.

Figura 12 - Preparação do HPMo suportado em diferentes matrizes sólidas.

Figura 13 - Catalisadores HPMo 30% (m/m) suportados em diferentes matrizes.

Figura 14 - Catalisadores HPMo 50% (m/m) suportados em diferentes matrizes.

Figura 15 - Cromatograma obtido nas reações de esterificação do ácido oleico.

Figura 16 – Reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 17 – Curvas cinéticas para a reação de esterificação do ácido oleico catalisada pelo  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e para a reação não catalisada.

Figura 18 – Curvas cinéticas comparando o efeito da concentração de catalisador na reação de esterificação do ácido oleico.

Figura 19 - Curvas cinéticas comparando o efeito da concentração de catalisador na reação de esterificação do ácido oleico.

Figura 20 – Efeito da natureza do álcool na reação de esterificação do ácido oleico razão 1:0,014.

Figura 21 - Efeito da natureza do álcool na reação de esterificação do ácido oleico razão 1:0,008.

Figura 22 – Estrutura do ânion de Keggin do  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 23 – Espectro de IV: a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; c)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  100°C; d)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  200°C; e)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  300°C.

Figura 24 - Espectro de IV: a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; b)  $\text{SiO}_2$ ; c)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{SiO}_2$  100°C; d)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{SiO}_2$  200°C; e)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{SiO}_2$  300°C.

Figura 25 - Espectro de IV: a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; b)  $\text{ZrO}_2$ ; c)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{ZrO}_2$  100°C; d)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{ZrO}_2$  200°C; e)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{ZrO}_2$  300°C.

Figura 26 – Curvas cinéticas obtidas a partir da esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  30% (m/m) suportado nas matrizes sílica, zircônia e nióbia tratado a 100°C.

Figura 27 – Curvas cinéticas dos catalisadores de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  30% (m/m) puro e suportado em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Figura 28 – Testes de lixiviação para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{SiO}_2$  a  $100^\circ\text{C}$  e (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{SiO}_2$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Figura 29 – Testes de lixiviação para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{ZrO}_2$  a  $100^\circ\text{C}$  e (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{ZrO}_2$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Figura 30 – Testes de lixiviação para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $100^\circ\text{C}$  e (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $300^\circ\text{C}$ .

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparação entre a catálise homogênea e a heterogênea

Tabela 2 – Algumas fontes naturais de monoterpenos.

Tabela 3 – Conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do canfeno por  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Tabela 4 – Efeito da concentração do catalisador  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  na conversão e seletividade dos produtos da oxidação do canfeno por  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Tabela 5 – Conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em solução de acetonitrila.

Tabela 6 – Conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do limoneno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em solução de acetonitrila.

Tabela 7 – Conversões da esterificação do ácido oleico catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  suportado.

Tabela 8 – Conversões da esterificação do ácido oleico catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  suportado em diferentes concentrações.

Tabela 9 – Taxa de recuperação do catalisador heterogêneo utilizado na reação de etanolise do ácido oleico.

## RESUMO

XAVIER, Raquel da Silva M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2012. **Reações de oxidação de monoterpenos e esterificação de ácidos graxos catalisadas pelo ácido dodecafomolibdico.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientadores: José Roberto da Silveira Maia e Róbson Ricardo Teixeira.

Aspectos econômicos e principalmente ambientais têm motivado a indústria química a substituir processos clássicos tanto de oxidação, e mais recentemente de esterificação, por processos benéficos ao meio ambiente, que reduzam custos e gerem a menor quantidade de sub-produtos. Nesse sentido, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes se faz necessário. O objetivo principal deste trabalho foi aplicar o catalisador  $H_3PMo_{12}O_{40}$  nas reações de oxidação de monoterpenos e em reações de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel. Foram realizadas as reações de oxidação do canfeno e do limoneno. Para ambos os substratos os parâmetros reacionais estudados foram o efeito da concentração do peróxido de hidrogênio e do catalisador, bem como o tempo de reação. As conversões encontradas foram acima de 50%. Os produtos identificados para o canfeno foram canfeno-glicol, ácido hidróxi-canfênico e aldeído canfeno. Já para o limoneno, os produtos foram epoxilimoneno, carveol e limoneno-glicol. Para a esterificação de ácidos graxos realizou-se testes catalíticos em fase homogênea e heterogênea. Efeitos como a natureza do ácido graxo, da cadeia carbônica do álcool e da concentração de catalisador foram avaliados em fase homogênea. Em todos os ensaios, o catalisador se mostrou eficiente e as conversões nos ésteres correspondentes foram elevadas (i.e. 100%). O heteropoliácido foi impregnado nas matrizes sílica, nióbia e zircônia e aplicados na esterificação do ácido oleico. As conversões apresentaram valores acima de 85%.

## ABSTRACT

XAVIER, Raquel da Silva M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2012. **Oxidation reactions of monoterpenes and esterification of fatty acids catalyzed by dodecamolybdic acid.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-Advisers: José Roberto da Silveira Maia and Robson Ricardo Teixeira.

Economics and environmental aspects have motivated mainly in the chemical industry to replace both the classic methods of oxidation and more recently esterification by processes environmentally benign and to reduce costs and to generate the least amount of by-products. Within this context, the development of more efficient catalysts is a necessity. The main objective of this work was to apply the catalyst  $H_3PMo_{12}O_{40}$  in oxidation reactions of monoterpenes and esterification reactions of fatty acids for the production of biodiesel. Were performed oxidation reactions of camphene and limonene. For both reactions reaction parameters were studied the effect of concentration of hydrogen peroxide and the catalyst and the reaction time. The conversions were found above 50%. The products were identified for camphene was camphene glycol, hydroxy-acid camphene and aldehyde camphene, as for the products are epoxilimonene limonene, and limonene carveol glycol. For the esterification of fatty acids catalytic tests were carried out either homogeneous and heterogeneous phase. Effects such as the nature of the fatty acid carbon chain alcohol and catalyst concentration are made in homogeneous phase. In all tests the catalyst was efficient and conversions were high in the corresponding esters. The heteropolyacid was impregnated in matrices silica, zirconia, and niobia and applied ethanolsis of oleic acid. Conversions had values above 85%.

# ***Capítulo 1***

***OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS  
POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO  
CATALISADA POR ÁCIDO  
DODECAFOSFOMOLIBDICO  
( $H_3PMo_{12}O_{40}$ )***

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Catálise

O termo “catálise” foi introduzido no século XIX por John Jacobs Berzelius para explicar o aumento da velocidade de uma reação química quando adicionado a ela certas substâncias, que por ele foram denominadas de “catalisadores” (GATES, 1992). Catalisador é uma substância que aumenta a velocidade com que uma reação atinge o estado de equilíbrio, sendo, geralmente, uma espécie formada no meio reacional. O catalisador se combina com os reagentes para gerar espécies intermediárias; estes intermediários reativos podem vir a se transformar em produtos diferentes daqueles que seriam gerados caso a reação não fosse catalisada, facilitando a formação de produtos em um ciclo catalítico (ORO, 2000). O efeito do catalisador é cinético e não afeta as constantes termodinâmicas da reação. Ele pode afetar a distribuição dos produtos, pois pode catalisar novas rotas de reação e estas possuem energia de ativação menor comparativamente àquelas rotas não catalíticas, conforme a figura 1 (GATES, 1992; ORO, 2000; DA SILVA, 2004).

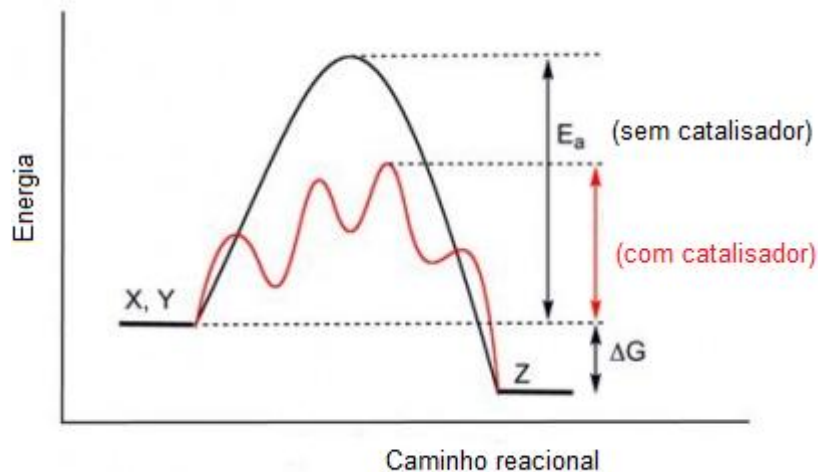


Figura 1 – Esquema do caminho reacional de reações químicas na presença e ausência de catalisador. (ORO, 2000)

Duas propriedades dos catalisadores são importantes: a atividade e a seletividade. A atividade pode ser expressa pelo número de repetições (*turnover number*) ou pela frequência de repetição do ciclo catalítico. Já a seletividade se refere à capacidade em produzir um produto desejado, gerando uma menor quantidade de produtos secundários. Outro aspecto relevante a respeito da seletividade é a forma em que ela pode se apresentar sendo quimio, régio e/ou enantioseletiva (ORO, 2000; COMILS, 1996; DE FARIAS, 2009).

A catálise pode ser classificada em homogênea, na qual o catalisador está na mesma fase dos reagentes, ou em heterogênea, se ele estiver em outra fase. Na Tabela 1 é feita uma comparação entre os dois tipos de catálise alvos desta dissertação.

Tabela 1 – Comparação entre a catálise homogênea e a heterogênea (ORO, 2000)

<b><i>Parâmetros</i></b>	<b><i>Catálise homogênea</i></b>	<b><i>Catálise heterogênea</i></b>
Condições de reação	Suaves	Severas
Separação de produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Caro	Não requer
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Alto
Atividade	Alta	Variável
Seletividade	Alta	Menor
Sensibilidade ao envenenamento	Baixa	Alta
Determinação das propriedades estéricas e eletrônicas do catalisador	Possível	Muito difícil
Determinação do mecanismo	Frequente	Muito difícil

A utilização de catalisadores contendo centros metálicos aumentou consideravelmente a partir de 1960 com o desenvolvimento de três processos industriais importantes (processo Oxo, Wacker e Ziegler-Natta) e possibilitou o desenvolvimento da química organometálica (DUPONT, 2000). A partir de então o número de investigações de processos catalíticos cresceu, pois as vantagens são grandes quando comparadas aos processos não catalisados, destacando-se a redução de custos devido às condições mais brandas de reação, a maior rapidez e seletividade, além da utilização mais racional da matéria-prima.

## 1.2. Heteropoliácidos

A classe de compostos inorgânicos conhecidos por polioxometalatos, ou seja, clusters de ânions metal-oxigênio de metais de transição têm sido usada em diferentes áreas da química, especialmente na catálise.

A grande versatilidade desta classe de compostos os tornam eficientes em processos ácidos ou redox e a sua estabilidade, sob condições de reação drásticas, a possibilidade de serem usados em condições homogêneas ou heterogêneas (KOZHEVNIKOV, 2007).

A forma ácida dessas espécies é chamada de heteropoliácidos (HPAs), cuja fórmula geral é  $[X_xM_mO_y]^q$  ( $x \leq m$ ), onde X pode ser um dentre os elementos dos grupos I a VII (usualmente P, Si, As e Sb) e M normalmente é o molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio, tântalo ou uma mistura desses elementos em seus mais altos estados de oxidação (POPE, 1983; HILL, 1998).

A unidade básica de construção desses HPAs é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênios ( $MO_6$ ); três desses octaedros se unem de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária  $M_3O_{13}$ , na qual um átomo de oxigênio é compartilhado por três átomos metálicos; é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo. Quatro grupos de  $M_3O_{13}$  circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica, e cada um deles compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com os outros três, formando assim o HPA, cuja estrutura está mostrada na figura 2 (POPE, 2004).

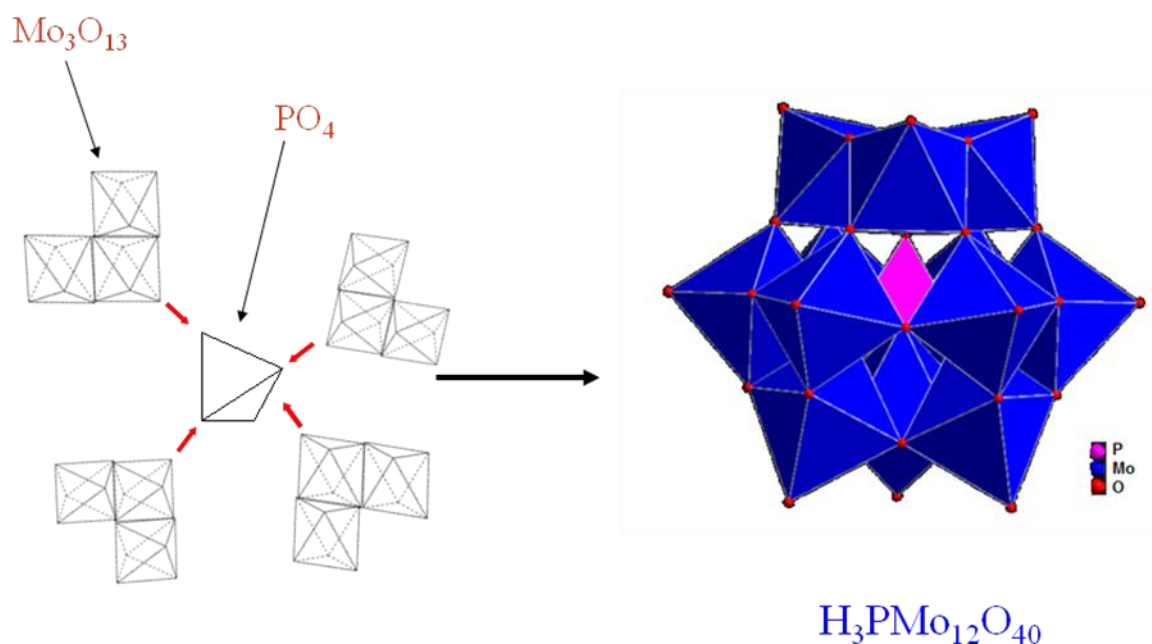


Figura 2 – Forma estrutural do heteropoliácido (POPE, 2004; CARDOSO, 2011)

Existem várias estruturas para os HPAs, dentre elas as de Keggin, Dawson e Anderson (MISONO, 1993). Cada uma delas tem propriedades diferentes devido ao heteroátomo e/ou o átomo “adenda” (na fórmula geral do polioxometalatos é representado por X). Porém, de forma geral, os HPAs apresentam as seguintes propriedades gerais:

- Geralmente apresentam elevada massa molar (ca.  $1000\text{-}4000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );
- Os ácidos livres são extraordinariamente solúveis em água e bastante solúveis em solventes orgânicos polares;
- Formam sais com baixa solubilidade, principalmente com  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e aminas orgânicas;
- A forma ácida ou seus sais apresentam alto grau de hidratação;
- São poderosos agentes oxidantes e sofrem reduções múltiplas reversíveis levando à formação de espécies coloridas de valências múltiplas (POPE, 1983).

Os HPAs da série de Keggin são os mais estudados e com grande aplicação em catálise tanto homogênea quanto heterogênea (KOZHEVNIKOV, 2002; TIMOFEEVA, 2003) .

### 1.3. Monoterpenos

Uma das classes mais importantes dos compostos constituintes dos óleos essenciais é aquela formada por terpenos ou terpenóides. Esta classe de compostos é classificada de acordo com o seu número de átomos de carbonos, sendo assim nomeadas de monoterpreno, sesquiterpreno, diterpreno ou tripterpeno para 10,15, 20 ou 30 carbonos, respectivamente (SOLOMONS, 2004). Os monoterprenos podem ser encontrados em quase todas as plantas, o que lhe conferem ampla distribuição na natureza. Algumas fontes são mostradas na Tabela 2 (DA SILVA, 2004).

Tabela 2 – Algumas fontes naturais de monoterprenos.

<b>Composto</b>	<b>Fonte</b>
Mirceno	Óleo de loureiro
$\beta$ -pineno	Óleo de terebentina
Limoneno	Óleo de limão ou laranja
Mentol	Hortelã-pimenta
Canfeno	Óleo de alecrim
Eugenol	Óleo de canela
$\alpha$ -pineno	Óleo de pinus

As principais aplicações desses compostos estão na indústria de química fina e alimentícia, na produção de fármacos, defensivos agrícolas e na síntese orgânica, dentre outras (GALLEZOT, 2007; PYBUS, 2001). Para as indústrias químicas em geral, os derivados de monoterprenos, especialmente os oxigenados, têm maior valor agregado, visto que apresentam propriedades organolépticas interessantes além de serem usados como blocos de construção quiral. Por exemplo, a carvona, a

verbenona e a pinocarvona, as quais podem ser sintetizadas a partir da oxidação do limoneno,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, respectivamente, são largamente utilizadas na indústria de alimentos, cosmética e de perfumaria. Entretanto a produção industrial desses derivados ainda não emprega processos catalíticos sendo, então, importante o desenvolvimento de processos nos quais obtenham melhores conversões e seletividade na formação do produto desejado e que sejam ambientalmente seguros. Avanços significativos foram alcançados utilizando-se catalisadores que continham metais de transição como o paládio e cobalto (McDONALS, 2011; DA SILVA, 2009-b; GUSEVSKAYA, 2003).

### **1.3.1. Oxidação de monoterpenos**

A oxidação de monoterpenos é um importante método de agregar maior valor econômico a estas olefinas naturais (MURPHY, 2000). Entretanto, sua produção via reações oxidativas não-catalíticas apresentam baixas conversões e seletividades, além de utilizarem oxidantes em quantidades estequiométricas de alto valor financeiro quando comparado aos demais e tóxicos. O desenvolvimento de processos catalíticos baseados em oxidantes não tóxicos, como o peróxido de hidrogênio, tornou-se uma estratégia necessária e interessante visto que este oxidante gera água como sub-produto, o que reduz o impacto ambiental, e além disso reduz os custos do processo de produção (ROBLES, 2009).

Complexos porfirínicos com metais de transição como Mn e Co foram aplicados como catalisadores em reações de oxidação de monoterpenos utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante (SIMÕES, 2001; SANTOS, 2003). Porém esses catalisadores apresentam desvantagens tais como: menor seletividade, sua síntese requer sucessivas etapas e necessitam de um co-catalisador o qual deve agir como iniciador, tendo em vista que tais processos são radicalares.

Dentre os vários catalisadores já empregados nas reações de oxidação de olefinas, o de maior destaque é o catalisador denominado "Wacker". Originalmente o catalisador Wacker (i.e.  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ ) emprega dioxigênio como oxidante final e é

industrialmente utilizado na oxidação de etileno a acetaldeído (OLIVEIRA, 2009). Contudo esse processo apresenta muitas desvantagens sendo a alta acidez de Lewis dos íons Cu (II) e também a necessidade da elevada concentração de íons cloreto no meio reacional. Assim esse catalisador mostra-se ineficiente para reações de oxidação de olefinas como os monoterpenos, os quais normalmente têm ligações duplas com diferentes reatividades e esqueletos que favorecem reações de rearranjo de carbocátion e adição nucleofílica (VIEIRA, 2012).

Uma alternativa ao sistema Wacker é substituir o dioxigênio por peróxido de hidrogênio, sendo este capaz de oxidar diretamente o paládio na ausência de um reoxidante metálico auxiliar como o  $\text{CuCl}_2$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (DA SILVA, 2009b). Mimoun e colaboradores descreveram um dos primeiros trabalhos empregando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante final em reações de oxidação de olefinas catalisadas por Pd(II). Entretanto, comparativamente ao oxidante oxigênio molecular, há ainda poucas informações disponíveis na literatura sobre a utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante do paládio em processos do tipo Wacker (GOMES, 2006; GUSEVSKAYA, 1997; ALLAL, 2003).

Uma das metas atuais do Grupo de Pesquisa em Catálise Homogênea e Heterogênea, o qual participou deste trabalho, é desenvolver catalisadores que possam ativar efetivamente oxidantes “verdes” como o peróxido de hidrogênio e oxidar substratos renováveis como os monoterpenos, em condições moderadas de reação com alta eficiência e seletividade. Neste trabalho empregou-se o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  nas reações de oxidação de canfeno e limoneno por peróxido de hidrogênio.

### ***1.3.2. Reações de oxidação de monoterpenos catalisadas por heteropoliácidos***

Atualmente, muitos trabalhos têm descrito novas aplicações catalíticas de heteropoliácidos em reações orgânicas (FERREIRA, 2011). Algumas das mais relevantes propriedades para aplicação tecnológica destes compostos são a sua solubilidade, acidez e seu potencial redox (HILL, 1988; POPE, 2004). Em especial, esta última é mais evidente quando o átomo adenda é o molibdênio (i.e.

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) visto que esse catalisador tem menor potencial de oxidação (MIZUNO, 2010).

Processos catalíticos oxidativos tornam-se métodos mais atrativos quando utilizam “oxidantes verdes”, ou seja, que causam menor impacto ambiental, além de terem baixo custo. Os oxidantes verdes de maior destaque são o peróxido de hidrogênio e o oxigênio molecular (puro ou no ar).

Entre os agentes oxidantes estequiométricos possíveis utilizados em reações de oxidação catalisadas por heteropoliácidos, o peróxido de hidrogênio tem se tornado uma alternativa interessante devido algumas de suas propriedades tais como a maior eficiência atômica, alto teor de oxigênio ativo e pelo fato de gerar como subproduto a água (ANASTAS, 2000).

Além disso, esses oxidantes podem ser utilizados não apenas empregando os HPAs como único catalisador, mas também quando estes estão combinados com outros catalisadores metálicos. Por exemplo, sistemas catalíticos multicomponentes combinando HPAs e sais de paládio, têm sido usados eficientemente com o oxigênio molecular como oxidante. Uma modificação do sistema catalítico Wacker, baseada no uso combinado de Pd(II)/Cu(II)/HPA foi eficaz na oxidação do cicloexeno a cicloexanona (KIM, 1997). Vários substituintes metálicos nos polioxometalatos foram sintetizados e usados nos processos de oxidação seletiva, tais como em reações de oxidação de alcinos (KAMATA, 2008).

Na verdade, a literatura traz relatos do uso destes sistemas há aproximadamente 30 anos atrás. Matveev e Kozhevnikov demonstraram que H<sub>3</sub>PV<sub>x</sub>Mo<sub>12-x</sub>O<sub>40</sub> (x = 1-6) fosfovanadomolibdato (HPAs do tipo de Keggin) podem ser usados como co-catalisador ao invés de sais de cobre (II) em reações oxidativas catalisadas por paládio (KOZHEVNIKOV, 1983). Desde então, os polioxometalatos mais utilizados nessas reações são os que contem dois átomos de vanádio (H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> or H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>), os quais apresentam a estrutura  $\alpha$ -Keggin; todavia, estes são ativos somente com oxigênio como oxidante final (NEUMANN, 2010). Por outro lado, complexos de heteropoliácidos contendo Mo ou W como átomo central e ligante cloreto de acetilpiridina foram usados como catalisadores em

processos bifásicos de epoxidação de olefinas e de alcoóis alílicos com peróxido de hidrogênio (ISHII, 1988). Apesar de serem versáteis catalisadores, os HPAs de Mo falharam quando foram usados nas reações de oxidação de alcanos, como constatado por Mizuno e colaboradores, tendo assim seu uso não recomendado comercialmente em tais reações (MIZUNO, 2010). No entanto, neste trabalho será mostrado que o emprego do  $H_3PMo_{12}O_{40}$  em reações de oxidação de olefinas por  $H_2O_2$  mostrou-se eficaz e extremamente atrativo.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo geral

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a atividade e seletividade do catalisador ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) em reações de oxidação de olefinas naturais, monoterpenos, por peróxido de hidrogênio, um oxidante de baixo impacto ambiental, visando obter seus derivados oxigenados de modo mais seletivo.

### 2.2. Objetivos específicos

- Empregar o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em reações de oxidação de monoterpenos em fase homogênea utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio.
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na atividade do catalisador e na seletividade de formação dos produtos, tais como o efeito da natureza do substrato, da concentração do oxidante peróxido de hidrogênio e da concentração do monoterpeno;
- Acompanhar as reações de oxidação dos monoterpenos catalisadas por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  por métodos cinéticos, como o monitoramento por cromatografia gasosa.

### **3. Parte experimental**

#### **2.3. Reagentes**

Todos os reagentes foram adquiridos a partir de fontes comerciais. O solvente acetonitrila (grau HPLC) foi adquirido junto a Sigma e utilizado sem tratamento prévio. O heteropoliácido ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ; 99% m/m) foi também adquirido junto a Sigma-Aldrich.

O peróxido de hidrogênio aquoso (mín 34% v/v, Vetec) foi o oxidante empregado nas reações e sua concentração foi determinada por titulação com solução de permanganato de potássio.

Nas reações de oxidação de monoterpenos foram utilizados os substratos terpênicos canfeno (95% m/m) e limoneno (98% m/m) (Sigma-Aldrich) e empregados sem pré-tratamento.

As amostras utilizadas como padrões cromatográficos foram adquiridas de fontes comerciais (Aldrich) e utilizadas como recebidas.

#### **3.1. Instrumental**

##### **3.1.1. Cromatografia Gasosa**

Foi utilizado um cromatógrafo a gás Varian 450-GC, equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). As condições de análise foram as seguintes: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min; temperatura final de 230 °C; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 280 °C.

### **3.1.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)**

Foi utilizado espectrômetro de massas Shimadzu MS-QP 5050A operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 17A e comparado com amostras autênticas.

## **3.2. Reações de oxidação de monoterpenos**

As reações foram realizadas em um reator de vidro tritubulado (50 mL) contendo septo para amostragem, conectado a um condensador de refluxo, mantido sobre agitação magnética constante e em banho termostaticado sob pressão atmosférica.

### **3.2.1. Testes catalíticos**

Em uma típica reação, o substrato terpênico (3,75 mmol) e o catalisador  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (adicionado em quantidades de 0,075 a 0,015 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de acetonitrila. O sistema foi mantido sob agitação constante a 60 °C. Em seguida foi adicionada uma quantidade apropriada (3,75 a 11,25 mmol) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (34% m/m) e a reação iniciada.

Reações branco foram realizadas nas mesmas condições, porém na ausência do catalisador. Também foram feitas reações sem adição do oxidante, este substituído por  $\text{H}_2\text{O}$  para a determinação de prováveis produtos de adição nucleofílica.

### **3.2.2. Monitoramento das reações**

Foram retiradas periodicamente alíquotas para monitoramento da reação e feitas análises de CG de cada uma delas. As porcentagens dos produtos principais de reação (identificados por análises e CG-EM) nas amostras analisadas foram estimadas a partir da área dos correspondentes picos cromatográficos, usando dodecano (1,0 mmol) como padrão interno e via curvas de calibração construídas com padrões cromatográficos. As conversões foram calculadas com base no substrato convertido, via curva CG construída com os substratos puros em diferentes concentrações.

Foram selecionados para estudo os seguintes parâmetros de reação:

- efeito da concentração de  $H_2O_2$ ;
- efeito da concentração do catalisador;
- efeito do tempo de reação.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Reações de oxidação do canfeno por $\text{H}_2\text{O}_2$ catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Alguns trabalhos já descreveram a utilização de catalisadores de paládio e também de cobalto para reações de oxidação de monoterpenos como o canfeno por oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio (DA SILVA, 2009).

Neste trabalho a reação de oxidação deste monoterpeno bicíclico foi realizada a  $60^\circ\text{C}$  e em solvente aprótico ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), utilizando como catalisador o heteropoliácido de molibdênio ácido dodecafosfomolibdico  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e peróxido de hidrogênio, como oxidante.

Foi observado que a seletividade e a conversão variaram conforme a concentração do  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Também foi notado um grande efeito da estrutura do substrato na seletividade da reação (DA SILVA, 2005). Diferentemente dos monoterpenos que têm em sua estrutura hidrogênios alílicos facilmente removíveis e, conseqüentemente, sofrem oxidação alílica, o canfeno foi preferencialmente oxidado em produtos de oxidação vinílica (epóxi-derivados; produtos 1a e 1b; figura 3.).

O único hidrogênio alílico do canfeno ocupa uma posição de ponte e não é facilmente deslocado (OLIVEIRA, 2009). Por isso não se esperava obter produtos de oxidação alílicos. De fato, foi constatada uma formação preferencial de epóxidos ou seus derivados como produtos (DA SILVA, 2004).

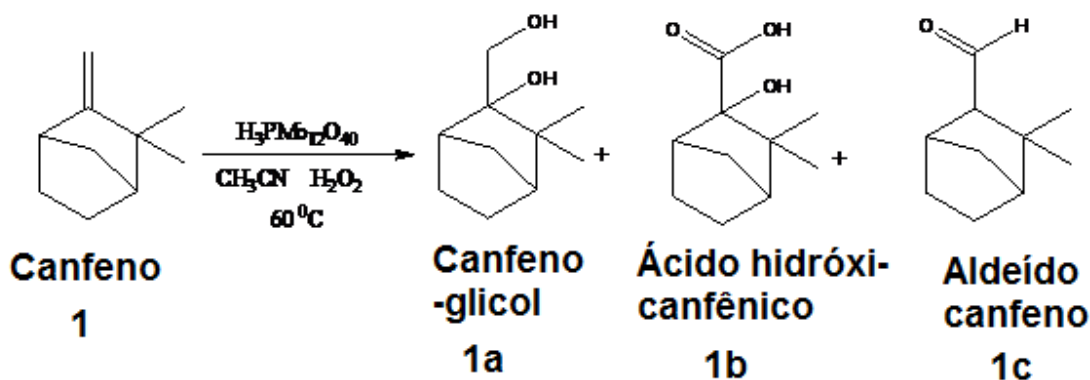


Figura 3 - Reação de oxidação do canfeno catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Na figura 3 é mostrada a reação de oxidação do canfeno (1) em seus principais produtos, a saber, canfeno-glicol (1a), ácido hidróxi-canfênico (1b) e aldeído canfeno (1c). A formação dos produtos 1a e 1b pode ser explicada pela peroxidação da dupla ligação exocíclica do canfeno, a qual é resultante do epóxi-canfeno (detectado no período inicial da reação). Provavelmente o canfeno glicol é formado a partir desse epóxido, via a adição de água (presente na solução de peróxido de hidrogênio) ao anel epóxido. Esta etapa provavelmente é catalisada pelo HPMo, já que na ausência deste, o canfeno glicol (1a) não foi formado. Experimentos realizados na ausência do catalisador e somente na presença de peróxido forneceram base para estas observações. Por outro lado, a hidroxila terminal do 1a pode ser oxidada e resultar no ácido hidróxi-canfênico (1b).

A detecção do produto 1c corrobora com os resultados de Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA, 2009). Estes autores propuseram um mecanismo para a formação do aldeído canfeno, segundo o qual após a eliminação de uma molécula de água do canfeno-glicol, ocorreria a formação de um álcool vinílico instável, uma posterior etapa de tautomerização aldo-enólica resultaria no produto 1c.

#### 4.1.1. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Foram realizados ensaios catalíticos variando-se a concentração do agente oxidante na oxidação do canfeno para avaliar como esta variável afeta a conversão e seletividade desta reação (tabela 3).

A razão molar entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o substrato variou de 1:1, 1:2 e 1:3. Apesar da acidez do catalisador H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, os produtos de oxidação do canfeno foram obtidos com alta seletividade em todos os testes catalíticos (tabela 3). Em todos eles o produto majoritário foi o ácido hidróxi-canfênico (**1b**). Entretanto, o uso de uma maior concentração de peróxido de hidrogênio favoreceu a formação de produtos minoritários resultantes de reações de isomerização, rearranjos ou reações de adição nucleofílicas, os quais foram identificados por análises de CG-EM.

Tabela 3 – Conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do canfeno por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em CH<sub>3</sub>CN.<sup>a</sup>

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmols)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos <sup>d</sup> (%)					
			1a	1b	1c	Σoxid	Borneol	Outros <sup>b</sup>
1 <sup>c</sup>	11,3	25						25
2	3,8	90	14	50	8	72	4	24
3	7,5	97	21	37	11	69	7	25
4	11,3	99	22	25	10	57	11	32

<sup>a</sup>Condições de reação: canfeno (3,75 mmols); H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (0,075 mmol); 60°C; CH<sub>3</sub>CN (15 mL); 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG-EM por curva de calibração.

<sup>b</sup>Complexa mistura de produtos minoritários resultantes de isomerização, rearranjos e adição nucleofílica, além do epóxi-canfeno.

<sup>c</sup>Formação do epóxi-canfeno foi predominante

O aumento de concentração do  $H_2O_2$  favorece a competição entre as reações de oxidação e rearranjo seguido de adição nucleofílica, pois há um decréscimo na porcentagem dos produtos provenientes da oxidação. Há, ainda, um ligeiro aumento da formação de produtos como o borneol (fórmula estrutural representada na figura 4), que são formados pela isomerização do substrato seguida de reação de adição de água.

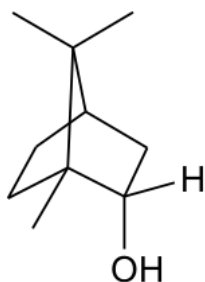


Figura 4 – Estrutura do borneol

#### 4.1.2. Efeito da concentração do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$

Para se verificar o efeito da variação de concentração do catalisador, inicialmente foram analisadas as curvas cinéticas das reações de oxidação do canfeno variando-se as concentrações de peróxido de hidrogênio (figura 5).

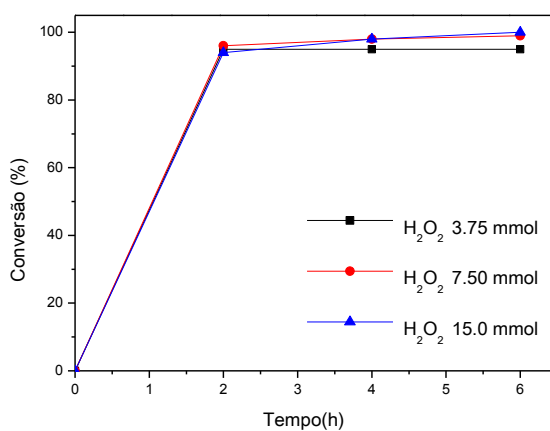


Figura 5 – Curva cinética das reações de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

As curvas cinéticas mostradas na figura 5 revelam que a reação atinge o máximo de conversão após duas horas, independente da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregada (faixa de 3,75 a 11,25 mmol). Assim, o estudo do efeito da concentração do catalisador foi feito para esse tempo de reação (figura 06).

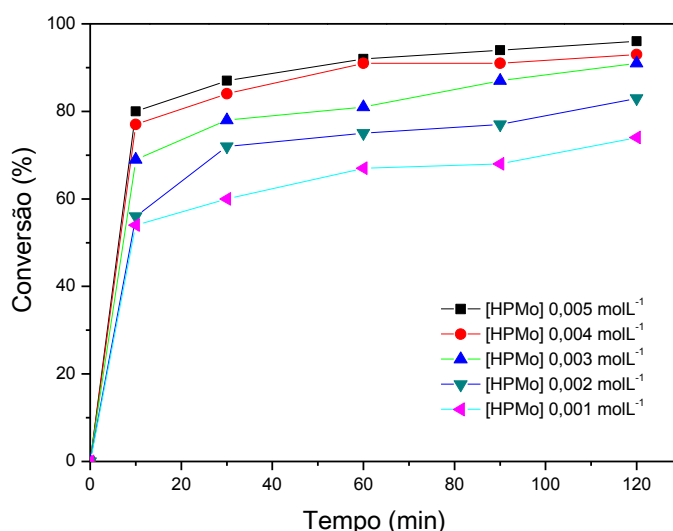


Figura 6 - Efeito da variação da [HPMo] na conversão do canfeno.

Um aumento na concentração do catalisador HPMo provocou o aumento na conversão final obtida da reação. Para as maiores concentrações de catalisador estudadas, o efeito é similar após 120 minutos de reação. Para as demais concentrações, o valor de conversão reduz sensivelmente, porém ainda são ativas para a oxidação do canfeno.

Ainda avaliando-se o efeito da concentração de catalisador, foi verificada como esta afeta a seletividade da reação (tabela 4).

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

Exp	[HPMo] mol.L <sup>-1</sup>	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%)					
			1a	1b	1c	Σoxid	Borneol	Outros <sup>b</sup>
1	0,005	97	38	26	9	73	7	20
2	0,004	93	49	24	7	80	7	13
3	0,003	91	48	23	3	74	6	20
4	0,002	83	61	21	1	83	6	11
5	0,001	74	59	12	0	71	5	24

<sup>a</sup>Condições de reação: canfeno (3,75 mmols; 0,25 mol.L<sup>-1</sup>);  $H_2O_2$  (7,5 mmols; 0,5 mol.L<sup>-1</sup>); 60°C;  $CH_3CN$  (15 mL); 2 horas; A conversão foi determinada por análises de CG usando uma curva de calibração. Os produtos foram identificados por CG-EM.

<sup>b</sup>Complexa mistura de produtos minoritários resultantes de isomerização, rearranjos e adição nucleofílica.

O aumento na concentração do catalisador não afetou a distribuição dos produtos em termos de seletividade da reação. O ácido hidróxi-canfênico é o produto majoritário em todos os testes catalíticos. Entretanto, as maiores conversões para **1a** foram obtidas quando o catalisador foi usado nas concentrações 0,001 e 0,002 mol.L<sup>-1</sup>. Levando-se em conta os resultados descritos na literatura usando o sistema  $Pd(OAc)_2/H_2O_2/HOAc$  os resultados aqui descritos são bastantes superiores. O sistema  $H_3PMo_{12}O_{40}/H_2O_2/CH_3CN$  mostrou-se altamente eficiente na oxidação do canfeno, pois em solventes ácidos (HOAc), o canfeno sofre uma rápida isomerização e adição nucleofílica, o que compromete significativamente a seletividade da reação de oxidação.

#### 4.2. Reações de oxidação do limoneno por $H_2O_2$ catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$

A reação de oxidação do limoneno (2) catalisada pelo heteropoliácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$  ocorreu principalmente na dupla ligação C-C endocíclica. Os produtos de oxidação majoritários foram: epóxi-limoneno (2a), carveol (2b) e limoneno glicol (2c) (figura 7). Semelhantemente ao ocorrido com o canfeno, foi detectado em quantidades significativas um produto de adição de água: alfa terpinol (2d).

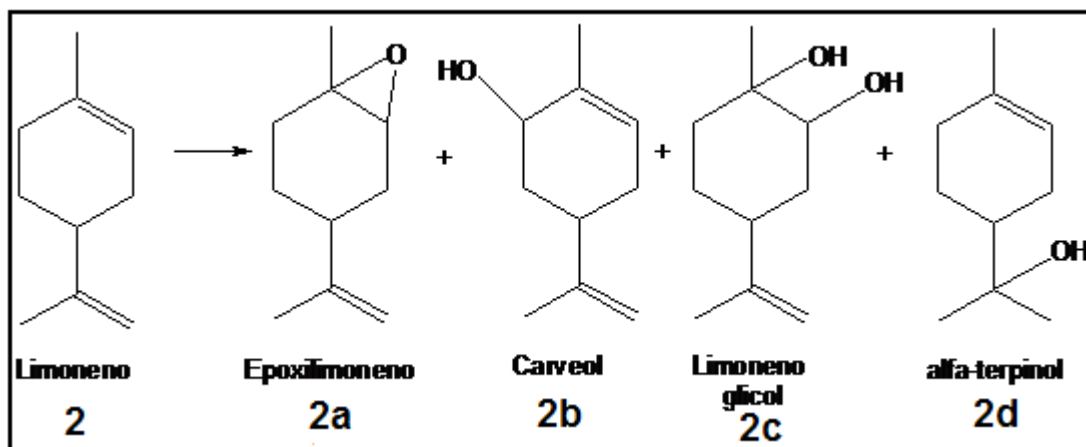


Figura 7 – Principais produtos obtidos na reação do limoneno pelo peróxido de hidrogênio catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$  em acetonitrila.

##### 4.2.1. Efeito da variação da concentração de $H_2O_2$

Visando avaliar os efeitos provocados por alterações na concentração de peróxido de hidrogênio na conversão e seletividade da reação de oxidação do limoneno, foram realizados ensaios catalíticos com as proporções substrato/ $H_2O_2$  de 1:1; 1:2 e 1:3. Os resultados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em solução de acetonitrila.<sup>a</sup>

Exp	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol)	Conversão (%)	Seletividade (%)					
			2a	2b	2c	$\Sigma$ oxid	2d	Outros <sup>b</sup>
1	11,25	24	45			45		55
2	3,75	55	36	11	30	77	3	20
3	7,50	100	16	16	45	77	2	21
4	11,25	100	4	16	63	83	0	17

<sup>a</sup> Condições de reação: limoneno (3,75 mmol);  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,075 mmol); 60°C;  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 mL); 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG-EM por curva de calibração.

<sup>b</sup>Complexa mistura de produtos minoritários resultantes de isomerização, rearranjos e adição nucleofílica. O balanço de massa também indicou a formação de oligômeros.

Para as maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (experimentos 3 e 4) foram obtidos excelentes resultados de conversão, sendo que quando utilizado 11,25 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a reação apresentou alta seletividade para o produto **2c**. A oxidação vinílica resultou na formação do epóxido e do limoneno-glicol, podendo este ser formado também pela ruptura do anel do epóxido-limoneno (hipótese provável visto que com a menor concentração do agente oxidante a seletividade para **2a** é maior). Entretanto, produtos de oxidação alílica como o carveol foram também seletivamente obtidos.

O monitoramento cinético da reação de oxidação do limoneno é mostrado na figura 8. Após seis horas de reação, uma conversão total do limoneno foi atingida usando as maiores concentrações de peróxido.

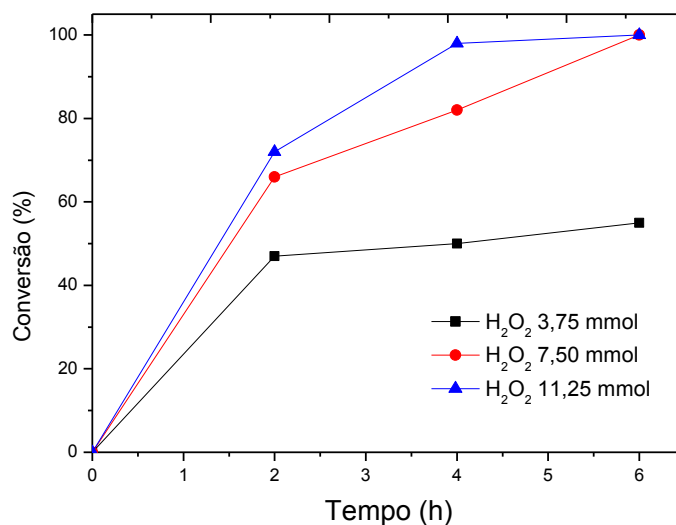


Figura 08 - Curvas cinéticas das reações de oxidação do limoneno por peróxido de hidrogênio catalisada por H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Diferentemente do canfeno, na reação de oxidação do limoneno foi observada a formação de produtos de oligomerização do substrato, além dos produtos de oxidação e também de adição. Isto foi experimentalmente comprovado analisando-se o balanço de massa da reação via análises cromatográficas (CG).

#### 4.2.2. Efeito da variação da concentração de catalisador

Para o estudo do efeito da concentração do catalisador heteropoliácido H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> na reação de oxidação do limoneno foi escolhida a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 11,25 mmol devido a sua alta conversão e seletividade.

Dentre as cinco concentrações estudadas, nas três maiores (0,003 a 0,005 mol.L<sup>-1</sup>) não se observou mudanças na conversão da reação (figura 9). Por outro lado, a menor delas apresentou o menor valor de conversão ao fim de 6 horas de reação (figura 9).

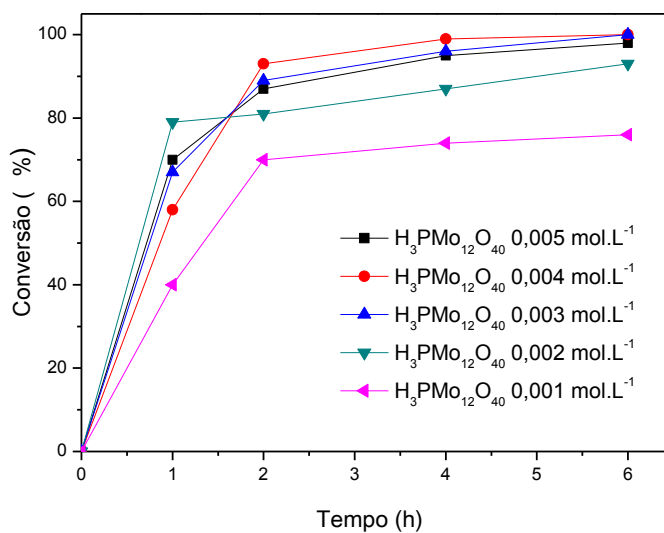


Figura 9 – Efeito da concentração de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  na reação de oxidação do limoneno.

A investigação da seletividade da reação igualmente foi realizada para os ensaios catalíticos descritos acima. Conforme os resultados obtidos (tabela 6), a maior seletividade para o limoneno-glicol ocorreu no experimento 1, no qual utilizou-se a concentração de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  de catalisador. Mesmo com menores quantidades de HPMo, não foi detectado a formação do produto de adição **2d**.

Tabela 6 – Conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação do limoneno por peróxido de hidrogênio catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$  em solução de acetonitrila.<sup>a</sup>

Exp.	HPMo Mol.L <sup>-1</sup>	Conversão (%)	Seletividade					
			1a	1b	1c	Σoxid	1d	Outros <sup>b</sup>
1	0,005	98	0	20	71	91	0	9
2	0,004	100	0	14	63	77	0	23
3	0,003	100	11	13	55	79	0	21
4	0,002	93	14	16	55	85	0	15
5	0,001	76	20	16	50	86	0	14

<sup>a</sup> Condições de reação: limoneno (3,75 mmol);  $H_2O_2$  (11,25 mmol); 60°C;  $CH_3CN$  (15 mL); 6 horas; A conversão e seletividade foram determinadas por análises de CG-EM por curva de calibração.

<sup>b</sup> Complexa mistura de produtos minoritários resultantes de isomerização, rearranjos e adição nucleofílica.

## 5. Conclusão

O catalisador  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  utilizado nas reações de oxidação do canfeno e do limoneno foi eficiente e bastante promissor visto que altas conversões foram alcançadas. Além disso, a utilização do peróxido de hidrogênio é também interessante, pois este é um oxidante com menor impacto ambiental.

Em todos os ensaios catalíticos houve favorecimento para a formação dos produtos de oxidação, embora em alguns testes fosse formado, mesmo que minoritariamente, produto de adição e na reação do limoneno formou-se, também, produtos de oligomerização.

Os efeitos concentração de peróxido de hidrogênio, concentração do catalisador e o tempo de reação afetaram tanto a conversão quanto a seletividade das reações, independente do substrato usado.

## 6. Referências bibliográficas

ALLAL, B.A.; FIRDOUSSI, L.E.; ALLAOU, S.; KARIM, A.; CASTANET, Y.; MORTREUX, A. *J. Mol. Catal.*, 200, **2003**, 177-184.

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

COMILS, B.; HERRMANN, W. A.; *A. Homo. Catal. with Organomet. Compounds*, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **1996**.

DA SILVA, M.J.; Teixeira, R.R.; Carari, D.M.; *J. Organomet. Chem.*, 694, **2009**, 3254.  
(a)

DA SILVA, M.J.; DE OLIVEIRA, A.A.; DA SILVA, M.L. *Catal. Lett.*, 130, **2009**, 424.  
(b)

DA SILVA, M.J. *Tese de Doutorado*, UFMG, Belo Horizonte, **2004**.

DE FARIAS, R.F. *Química de Coordenação-fundamentos e atualidades*, Ed. Átomo, Campinas, **2009**.

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

FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; JAFARI, A. A. *J. Mol. Catal. A.*, 227, **2005**, 97-100.

GALLEZOT, P. *Catal. Today*, 121, **2007**, 76.

GATES, B. *Catal. Chem.*, Wiley, New York, **1992**.

GOMES, M.F.T.; ANTUNES, O.A.C. *J. Mol. Catal. A*, 121, **1997**, 145-155.

GUSEVSKAYA, E. V.; GONÇALVES, J. A. *J. Mol. Catal.*, 121, **1997**, 131-137.

GUSEVSKAYA, E.V; ROBLES-DUTENHEFNER, P.A.; FERREIRA, V.M.S. *Appl. Catal. A.*, **1998**, 174-177.

GUSEVSKAYA, E.V. *Catálise organometálica: algumas contribuições para a síntese orgânica*, **Química Nova**, 26(2), **2003**, 242.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. *Appl. Catal. A.*, **2009**, 363, 1-10.

ISHII, Y.; YAMAWAKI, K.; URA, T.; YAMADA, H.; YOSHIDA, T.; OGAWA, M. *J. Org. Chem.*, 53, **1988**, 3581-3593.

KAMATA, K.; YAMAGUCHI, S.; KOTANI, M.; YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 47, **2008**, 2407-2410.

KIM, Y.; KIM, H.; LEE, J.; SIM, K.; HAN, Y.; PAIK, H. *Appl. Catal. A.* , 155, **1997**, 15-26.

KOZHEVNIKOV, I. V. *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, vol 2, Wiley & Sons, Chichester, **2002**.

KOZHEVNIKOV, I.V.; *J. of Mol. Catal. A.: Chemical* 262, **2007**.

KOZHEVNIKOV, V.; MATVEEV, K. I.; *App. Catal.* , 5, **1983**, 135-150.

KULKARNI, M. G.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; *Green Chem.*,8, **2006**, 1056-1062.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARAN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*,44, **2005**, 5353-5363.

LOU, W.-Y.; ZONG, M.-;DUAN, Z.-Q. *Bioresour. Technol* , 99,. **2008**, 8752-8758.

McDONALD, R.I.; LIU, G.; STAHL, S.S. *Chem. Rev.*, 111, **2011**, 2981.

MINAMI, E.; SAKA, S. *fuel.*, 85, **2006**, 2479-2483.

MISONO, M. *Catal Today* , 100, **2005**, 95-100.

MISONO, M., *Chem Commun* **2001**, 1141-1152.

- MISONO, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**
- MIZUNO, N.; KAMATA, K.; YAMAGUCHI, K. *Top. Catal.* , 53, **2010**, 876-893.
- MURPHY, E.F.; MALLAT, T.; BAIKER, A. *Catal. Today*, 57, **2000**, 115-126.
- NEUMANN, R. *Inorg. Chem.* , 49, **2010**, 3594-3601.
- OLIVEIRA, C. F.; DEZANETI, L. M.; GARCIA, F. A. C.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; ALVIN, K. S. P. *Appl. Catal. A.*, 372, **2010**, 153-161.
- ORO, L. A.; SOLA, Eduardo; *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, CYTED, Zaragoza, **2000**.
- PATIL, P. D.; DENG, S. *Fuel*, 88, **2009**, 1302-1306.
- POPE M. T. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Vol. 4 (Wedd, A.G. Ed.) Elsevier: Oxford, U.K., **2004**; pp. 635-640.
- POPE, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- PYBUS, D.H.; Sell, C.S.; *The Chemistry of fragrances*, Paperbacks RSC, Cambridge, **2001**.
- ROBLES-D, P.A.; ROCHA K.A.S.; SOUSA E.M.B.; GUSEVSKAYA, E.V. *J. Catal.* , 265, **2009**, 72-79.
- ROUSSEL, M., MIMOUN, H., *J Org Chem*, 45, **1980**, 5387-5390.
- SANTOS, I. C. M. S., SIMÕES M. M. Q., PEREIRA, M. M. M. S., MARTINS, R. R. L., NEVES, M. G. P. M. S, CAVALEIRO, J. A. S., CAVALEIRO, A. M. V., *J. Mol. Catal. A.*, 195, **2003**, 253-262.
- SIMÕES, M. M. Q.; SILVA, A. M. S.; TOMÉ, A. C.; CAVALEIRO, J. A. S.; TAGLIATESTA, P.; CRISTINI, C. *J. Mol. Catal. A.*, 172, **2001**, 33-42.
- SMITH, G.V.; NOTHEISZ, F. *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*. Academic Press. New York:, **1999**.
- SOLOMONS, T.W.G.; *Química Orgânica*, Vol.1, 6ª ed., LTC:Rio de Janeiro, **2004**.

TIMOFEEVA, M. N. *Appl. Catal. A* , 256, **2003**, 19-35.

VIEIRA, L.M.M., *Tese de Doutorado*, UFV, **2012**.

# ***Capítulo 2***

***ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS  
GRAXOS PARA A PRODUÇÃO  
DE BIODIESEL CATALISADA  
POR ÁCIDO  
DODECAFOSFOMOLIBDICO  
( $H_3PMo_{12}O_{40}$ )***

# 1. Introdução

## 1.1. Biodiesel

A biomassa é considerada como uma das principais fontes de energia renovável para a nossa sociedade devido ao seu elevado potencial, viabilidade econômica e de vários benefícios sociais e ambientais. Além disso, o esgotamento das reservas de petróleo em todo o mundo tem estimulado a busca por fontes alternativas de energia renovável. Dentre as diferentes alternativas atualmente exploradas, destaca-se o uso de biodiesel (MINAMI, 2006).

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e menos poluente que o óleo diesel de origem fóssil. É obtido a partir da reação de transesterificação de triacilgliceróis (figura 3) ou da reação de esterificação de ácidos graxos livres (figura 4) com um álcool de cadeia curta (i.e. metanol ou etanol) (DEMYRBAS, 2008).

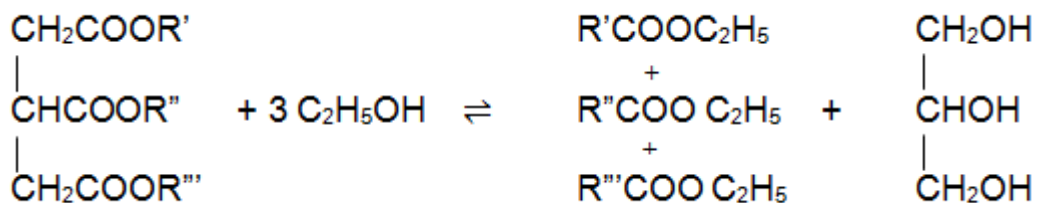


Figura 10 - Reação de transesterificação de triacilgliceróis para a produção de biodiesel.

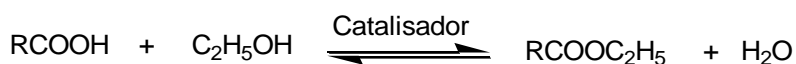


Figura 11 - Reação de esterificação de ácidos graxos livres para a produção de biodiesel.

Atualmente, a maior parte do biodiesel consumido é produzida pela transesterificação de óleos vegetais de uso alimentício (SMITH, 1999) aplicando-se

catalisadores alcalinos homogêneos. Entretanto, o uso de óleos comestíveis como matéria prima para produção de biocombustíveis é bastante polêmico. Além disso, será necessário uma enorme faixa de solo para cultivar oleaginosas visando atender a demanda cada vez mais crescente de biodiesel em todo o mundo.

Uma alternativa seria usar rejeitos lipídicos domésticos e da indústria alimentícia como matéria prima. Além disso, o uso de óleos não alimentícios e gorduras ou sebos de origem animal também poderiam expandir o escopo da matéria prima usada na produção de biodiesel. Todas as três alternativas citadas têm em comum uma característica fundamental: todas estas matérias primas têm alto teor de ácidos graxos livres e por este motivo são incompatíveis com os tradicionais processos alcalinos homogêneos de produção de biodiesel. Estes processos geram uma grande quantidade de efluentes e resíduos sendo, portanto, agressivos ao meio ambiente (HAAS, 2004).

Para minimizar os danos ambientais causados pelo método convencional de produção do biodiesel e aumentar o escopo de matérias primas utilizáveis pode-se empregar catalisadores ácidos, sendo que esta opção é aplicada tanto para reações de esterificação de ácidos graxos quanto para a transesterificação de óleos com grande teor de ácidos graxos livres. Normalmente os ácidos minerais como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  ou ácidos orgânicos como  $CH_3SO_2OH$  e seus derivados são os catalisadores empregados. Entretanto o uso de catalisadores ácidos na produção de biodiesel via reações de transesterificação requer altas temperaturas de trabalho (maiores que  $140\text{ }^{\circ}C$ ) e conseqüentemente, um maior consumo de energia. Além disso, semelhante aos catalisadores homogêneos, eles apresentam um alto poder de corrosão e devem ser neutralizados e separados dos produtos ao término da reação. Isto resulta numa grande quantidade de efluentes e resíduos, os quais são freqüentemente descartados no meio ambiente, gerando problemas ambientais consideráveis (CARDOSO, 2011).

Por este motivo, é cada vez mais necessário que se desenvolvam catalisadores alternativos, como sólidos ácidos os quais sejam eficazes nas reações de esterificação e transesterificação. Idealmente, estes devem ser estáveis e reutilizáveis, sem perda de atividade catalítica. Desta forma, pode-se minimizar a

geração de efluentes e resíduos e reduzir contaminação dos produtos, além de reduzir tanto o custo quanto o impacto ambiental dos processos.

## **1.2. Reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por heteropoliácidos para a produção de biodiesel**

Uma alternativa de baixo custo para a produção de biodiesel é utilizar como matéria-prima os resíduos de óleos domésticos ou, ainda, resíduos provenientes da indústria de alimentos (PATIL, 2009). No entanto, esses resíduos são ricos em ácidos graxos livres (LOU, 2009) e, como já mencionado, requerem catalisadores ácidos para sua esterificação.

Assim, o desenvolvimento de catalisadores ácidos alternativos para a esterificação de ácidos graxos livres presente nessas matérias-primas é uma opção estratégica e importante econômica e ambientalmente, além de poder contribuir para tornar o preço do biodiesel mais competitivo no mercado (DASH, 2007).

Em reações de transesterificação catalisada por sólidos ácidos, o HPA mais utilizado tem sido o ácido fosfotungstístico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ). A atividade catalítica do  $H_3PW_{12}O_{40}$  suportado em matrizes sólidas (i.e. sílica, zircônia hidratada, alumina e carvão ativado) foi avaliada em reações de transesterificação de óleo de canola com metanol e altas conversões foram obtidas à 200 °C (LOTTERO, 2005). Kulkarni e colaboradores corroboraram com esses resultados utilizando  $H_3PW_{12}O_{40}$  suportado em zircônia para a transesterificação com metanol (KULKARNI, 2006).

Por outro lado, há utilização do  $H_3PW_{12}O_{40}$  suportado em sólidos nas reações de esterificação de ácidos graxos ainda é escassa. De fato, os grandes desafios são a lixiviação do catalisador causada pelo meio altamente polar e pela água gerada na reação, o que diminui a eficiência do catalisador quando reutilizado, além de contaminar os produtos.

Por outro lado, o uso do  $H_3PW_{12}O_{40}$  como catalisador homogêneo foi investigado (DA SILVA, 2009). Por exemplo, recentemente foi publicado pelo nosso grupo de pesquisa que  $H_3PW_{12}O_{40}$  obteve maior atividade que outros catalisadores

em reações de esterificação de AGLs com diferentes alcoóis à temperatura ambiente (CARDOSO, 2011). Conversões elevadas foram alcançadas em quatro horas de reação em condições reacionais brandas (temperatura de 298 k e pressão de 1 atmosfera). Entretanto, a literatura recente não traz referência ao uso do  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , especialmente em reações de esterificação de AGLs.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade e a seletividade do catalisador ácido mosfomolíbico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) em reações de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel em fases homogênea e heterogênea.

### 2.2. Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos da natureza do ácido graxo, da cadeia do álcool, da temperatura de trabalho também da concentração do catalisador nas reações de esterificação de ácidos graxos em condições de catálise homogênea;
- Identificar os principais produtos obtidos nas reações por CG-EM e co-injeção com produtos puros;
- Sintetizar catalisadores heterogêneos de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  nos suportes sílica, zircônia e nióbia, usando o método de impregnação;
- Caracterizar os catalisadores heterogêneos de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  nos suportes sílica, zircônia e nióbia por espectroscopia de absorção atômica, ultravioleta e por espectroscopia na região do infravermelho;
- Avaliar atividade catalítica dos compósitos obtidos por impregnação ( $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ ;  $H_3PMo_{12}O_{40}/ZrO_2$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ ) nas reações de esterificação de ácidos graxos com etanol;
- Avaliar a estabilidade e atividade após sucessivos reutilizações dos compósitos  $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ ;  $H_3PMo_{12}O_{40}/ZrO_2$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}/Nb_2O_5$  nas reações de esterificação de ácidos graxos com etanol;

- Comparar a atividade do catalisador  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  nas reações de esterificação de ácidos graxos em fase homogênea e heterogênea com os outros catalisadores descritos na literatura.

### **3. EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Reagentes**

Todos os reagentes foram obtidos de fontes comerciais e usadas sem previa purificação. O óxido de nióbio (II) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), o óxido de silício (IV) ( $\text{SiO}_2$ ), o óxido cloreto de zircônio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) e também o heteropoliácido de molibdênio ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  99% m/m) foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich.

Os solventes etanol (99,9% v/v), acetonitrila, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol (Sigma-Aldrich) e metanol (Merck) foram utilizados sem tratamento prévio. O ácido oleico foi obtido da Química Moderna (São Paulo, SP, Brasil).

#### **3.2. Instrumental**

##### **3.2.1. Cromatografia Gasosa**

Foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Varian 450-GC, equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). As condições de análise foram as seguintes: 150 °C (1 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min; temperatura final de 240 °C (3 min); temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 280 °C. Um padrão de ésteres graxos foi usado como referência (SUPELCO;  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ ).

### **3.2.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)**

Foi utilizado um espectrômetro de massas modelo Shimadzu MS-QP 5050A operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 17A e comparado com amostras autênticas.

### **3.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores sólidos sintetizados foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas em um equipamento FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconsfield Bucks, Inglaterra) em pastilhas de KBr (2,0 mg de amostra para 98 mg de KBr).

### **3.2.4. Espectroscopia de absorção atômica**

A concentração de Mo foi determinada por espectrofotômetro de absorção atômica (Varian Spectra modelo A-200) equipado com corretor de absorção de substância. As amostras foram bombeadas diretamente na chama: acetileno-óxido nítrico (2700°C). A curva analítica foi de 1 to 200  $\mu\text{g/mL}$  e é linear na faixa de trabalho. Uma curva de calibração foi construída com base em solução padrão feita com  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  com concentração de  $1\text{g.L}^{-1}$ .

### **3.3. Síntese dos catalisadores heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ suportado em diferentes matrizes sólidas ( $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).**

As matrizes escolhidas como suporte foram usadas como obtidas comercialmente, exceto a matriz de  $\text{ZrO}_2$ , que foi obtido pela reação de  $\text{ZrClO}_3$  com  $\text{NH}_3$  (10 mol/L) conforme descrito por Devassy e Halligudi (DEVASSY, 2005).

Os catalisadores  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  suportados (HPMo) foram preparados pelo método de impregnação como descrito por Caliman (CALIMAN, 2005).

Foram preparadas soluções aquosas de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em HCl 0,1 mol/L (para evitar a hidrólise dos HPMo). Para cada um grama de HPMo adicionou-se 10 mL de solução aquosa de HCl 0,1 mol/L.

Paralelamente foi feita a solubilização dos suportes em água. A proporção entre eles foi de cada 1,5 grama de matriz sólida adicionou-se 15 mL de água. A esta solução foi acrescentada a solução preparada anteriormente contendo HPMo. Os catalisadores sintetizados continham dopante nas proporções 30% e 50% m/m de HPMo.

À suspensão contendo o suporte ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ) foi adicionado a solução de HPMo. A suspensão foi mantida sob agitação constante e evaporada a  $80^\circ\text{C}$  até que o material ficou totalmente seco. Posteriormente o sólido obtido foi pulverizado e levado à estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas. Cada amostra foi separada em três partes. Uma delas não sofreu tratamento térmico subsequente, porém, as outras duas foram calcinadas em mufla por quatro horas à  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , respectivamente.

O processo resumidamente está esquematizado na figura 12 (DE OLIVEIRA, 2007).

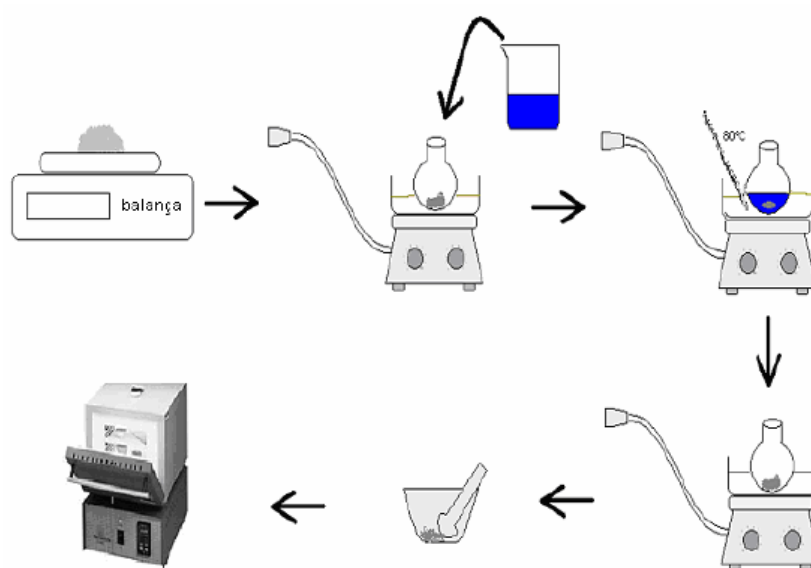


Figura 12 - Preparação do HPMo suportado em diferentes matrizes sólidas.

Cada catalisador suportado sintetizado foi caracterizado por FTIR e são mostrados nas figuras 13 e 14, respectivamente ao HPMo 30% (m/m) e 50% (m/m).



Figura 13 - Catalisadores HPMo 30% (m/m) suportados em diferentes matrizes.



Figura 14 - Catalisadores HPMo 50% (m/m) suportados em diferentes matrizes.

### 3.4. Reações de esterificação de ácidos graxos

As reações foram conduzidas em um frasco de vidro tritubulado de 50 mL equipado com septo para amostragem e condensador de refluxo. Todas elas foram realizadas em banho termostaticado a pressão atmosférica e agitação magnética constante.

Um excesso molar do etanol (155mmol) em relação ao ácido graxo foi usado para deslocar o equilíbrio para a formação do éster correspondente.

### 3.4.1. Testes catalíticos e monitoramento cinético

Em um procedimento padrão, o álcool –etanol ou metanol- (15 mL, 155 mmol) e o ácido graxo (1 mmol) foram aquecidos a temperatura adequada. Em seguida foi adicionado o catalisador ( $H_3PMo_{12}O_{40}$  ou HPMo suportado) em quantidade adequadas (0,008 e 0,014 mmol homogêneo; 25 ou 50 mg HPMo suportado). Foram realizadas reações sem a adição do catalisador, mas nas mesmas condições reacionais. Foram realizadas reações com os suportes sem a presença do dopante HPMo.

A reação foi continuamente monitorado retirando-se alíquotas em intervalos regulares e analisando-as por CG. As conversões das reações foram calculada pela área referente ao pico do éster no cromatograma comparando-a com a área da curva de calibração.

Na Figura 15 é mostrado um típico cromatograma obtido nas análises de CG de alíquotas retiradas das reações de esterificação do ácido oleico.

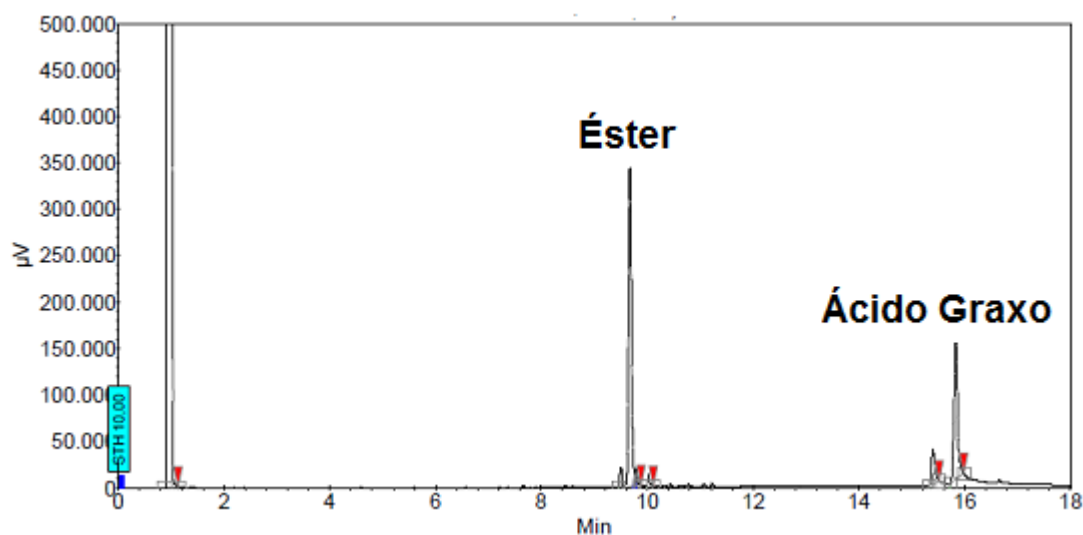


Figura 15 - Cromatograma obtido nas reações de esterificação do ácido oleico.

### **3.4.2. Recuperação e reutilização dos catalisadores suportados**

Para a recuperação dos catalisadores de HPMo suportados, após o primeiro teste catalítico, foi feita a decantação do catalisador. Em seguida foi retirado o sobrenadante e lavado o sólido com hexano. Posteriormente o catalisador foi seco e empregado em mais um teste catalítico.

### **3.4.3. Testes de lixiviação**

Foram realizadas as reações como descritas anteriormente, porém com o tempo de 30 minutos. Neste instante foi retirada uma alíquota e o reator foi resfriado e a reação interrompida. Após separar-se o sobrenadante do catalisador, foi dada continuidade a reação apenas com o sobrenadante por mais 7,5 horas.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Testes catalíticos esterificação em fase homogênea

#### 4.1.1 Avaliação da atividade catalítica do heteropoliácido ácido dodecamolibdosfosfórico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) nas reações de esterificação de ácidos graxos com diferentes álcoois

A esterificação de ácidos graxos é uma típica reação reversível catalisada por ácido que produz éster e água como subproduto.

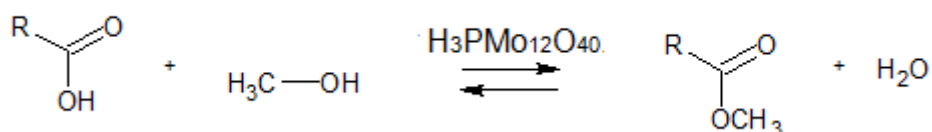


Figura 16 – Reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

Frequentemente o catalisador utilizado é o ácido sulfúrico, entretanto, este é um catalisador líquido não reciclável, extremamente corrosivo e provoca reações concorrentes como a reação de desidratação do álcool.

O  $H_3PMo_{12}O_{40}$  além de menos corrosivo, é um sólido que tem a vantagem de poder ser usado suportado em matrizes sólidas de maior área superficial, como será mostrado na seção 4.2. Inicialmente, foi avaliada a atividade deste catalisador na esterificação do ácido oleico, o qual foi escolhido como substrato para esta serie de reações porque ele é o ácido graxo majoritariamente presente na maioria dos óleos vegetais e em gorduras animais usados como matéria prima na produção de biodiesel. Foram efetuados testes preliminares para avaliar a atividade catalítica do  $H_3PMo_{12}O_{40}$  na reação de esterificação do ácido oleico com etanol (figura 18).

Os heteropoliácidos são uma boa alternativa aos tradicionais catalisadores ácidos (HCl; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) porque eles podem ser recicláveis mesmo em fase homogênea;

Normalmente, nos processos de esterificação o excesso de álcool usado é separado e reutilizado nas reações; por isto, aqui foi usado um excesso do álcool para deslocar o equilíbrio para a formação do éster. Normalmente, a razão molar entre o ácido oleico e o etanol foi de 1:155. Entretanto, mesmo com o excesso de álcool, a reação não catalisada atingiu uma conversão máxima de 10% após oito horas. Por outro lado, na presença do catalisador por H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> uma conversão máxima próxima de 100 % (figura 17) foi atingida com quatro horas de reação.

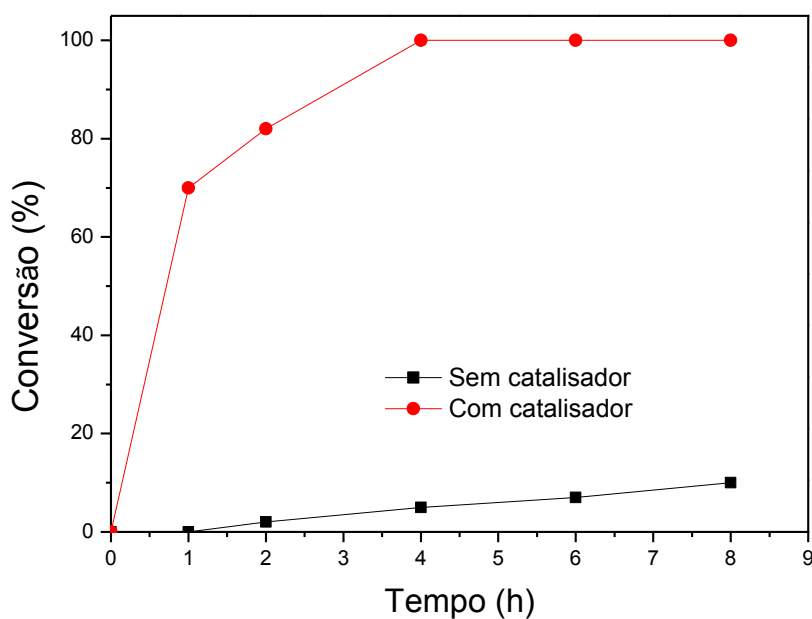


Figura 17 – Curvas cinéticas para a reação de esterificação do ácido oleico catalisada pelo H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e para a reação não catalisada.

#### 4.1.2. Efeito da concentração do catalisador

Um parâmetro de reação importante é a quantidade de catalisador que deve ser empregada na reação de esterificação para que esta alcance a máxima conversão e em menor tempo. Aqui este parâmetro foi avaliado na faixa de concentração de 0,008 e 0,014 mmol de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $95,3 \times 10^{-4}$  e  $9,3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  respectivamente).

Na figura 18 são apresentados os valores de conversão para cada teste catalítico na reação de esterificação do ácido oleico. Conversões satisfatórias foram atingidas nas concentrações estudadas. Do ponto de vista econômico, o teste catalítico com 0,008 mmol de HPMo, ou seja, com a menor concentração de catalisador, chega a conversão excelente porém com um tempo superior ao teste quando é empregado 0,014 mmol (maior concentração do catalisador).

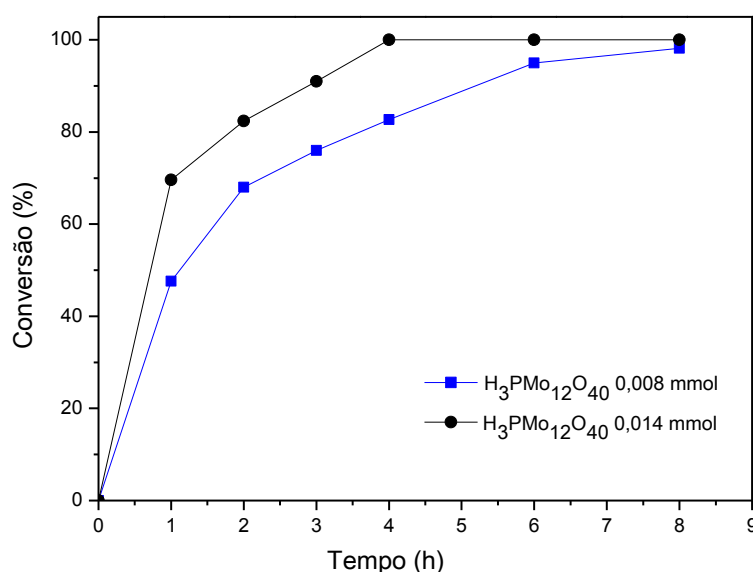


Figura 18 – Curvas cinéticas comparando o efeito da concentração de catalisador na reação de esterificação do ácido oleico.

Os mesmos testes foram efetuados para a esterificação do ácido oleico com metanol. A figura 19 apresenta as conversões para os dois ensaios catalíticos.

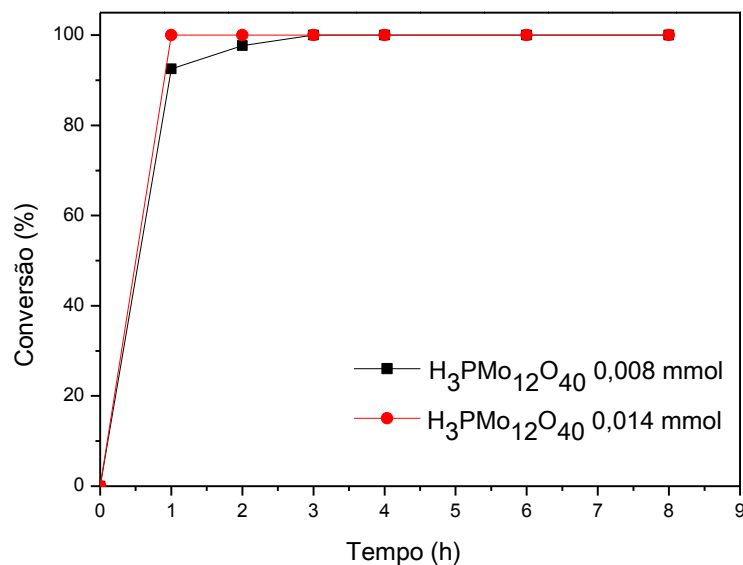


Figura 19 - Curvas cinéticas comparando o efeito da concentração de catalisador na reação de metanólise do ácido oleico.

Quando se comparam os dois alcoóis é possível inferir que a reação de metanólise seja mais rápida que a etanólise uma vez que, para uma dada concentração de catalisador, por exemplo 0,008 mmol, a primeira chega a aproximadamente 100% de conversão em 3 horas enquanto que a segunda atinge este valor somente após 8 horas. A literatura recente descreve resultado semelhante, onde as reações de esterificação de alcoóis de cadeia menor ocorrem uma com maior velocidade (CARDOSO, 2009).

#### **4.1.3. Efeito da natureza do álcool**

O efeito da cadeia do álcool na atividade catalítica do  $H_3PMo_{12}O_{40}$  na reação de esterificação do ácido oleico foi investigado usando-se uma razão molar ácido graxo:catalisador de 1:0,014. Nas curvas cinéticas mostradas na figura 20, é possível notar que um aumento na cadeia do álcool provocou uma redução da conversão do ácido oleico em seu respectivo éster. Na primeira hora de reação

houve a conversão completa do metanol. Para o etanol o máximo de conversão foi atingido com quatro horas de reação. Os alcoóis propan-1-ol e butanol apresentaram comportamento similar. Neste caso, a maior conversão foi após oito horas de reação.

Estes resultados indicam que não só a conversão como também a velocidade da reação são drasticamente dependentes da natureza do álcool. Este fato pode ser atribuído ao aumento do impedimento estereoquímico na hidroxila do álcool, o que dificulta seu ataque a carbonila do ácido graxo.

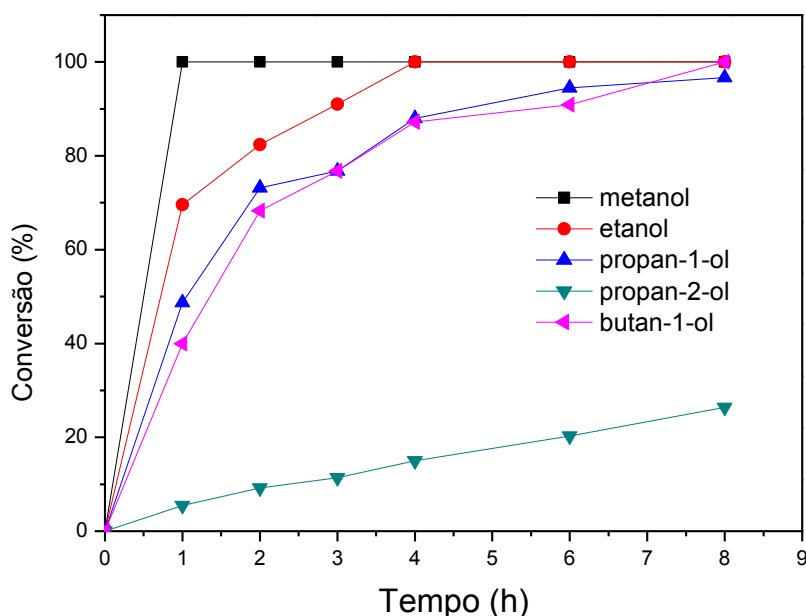


Figura 20 – Efeito da natureza do álcool na reação de esterificação do ácido oleico razão 1:0,014.

Em geral, o desempenho do catalisador  $H_3PMo_{12}O_{40}$  foi satisfatório nas reações de esterificação do ácido oleico. Somente a reação do propan-1-ol (isopropanol) com o ácido oleico foi menos efetiva. Apenas baixas a isopropanato de etila foram alcançadas ao fim da reação. Este efeito provavelmente ocorre pelo

maior impedimento estearico do carbono secundário frente ao ataque da carboxila do ácido graxo, diminuindo, assim, a formação do éster.

Este efeito foi também investigado nas reações com a razão molar ácido graxo:catalisador de 1:0,008. A figura 21 apresenta as curvas cinéticas da reação de cada álcool com o ácido oleico.

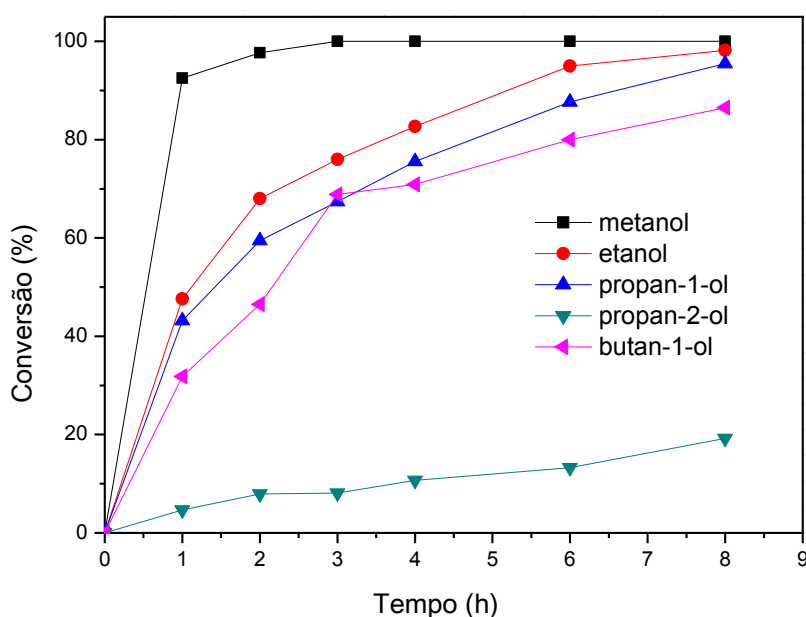


Figura 21 - Efeito da natureza do álcool na reação de esterificação do ácido oleico razão 1:0,008.

As reações de esterificação do metanol, etanol e propan-1-ol atingiram a conversão máxima da reação, porém com tempos distintos, isto é, três, oito e oito horas respectivamente. Butanol ao fim da reação, produz cerca de 80% de oleato de butila. Mais uma vez, a menor conversão foi obtida na esterificação do isopropanol.

#### 4.1.4. Efeito da natureza do ácido graxo

O efeito da natureza do ácido graxo (tamanho da cadeia carbônica e a presença de ligações duplas) na esterificação catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  foi investigado e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando-se a razão molar ácido graxo/catalisador de 1:0,014.

Nos testes em que não se empregou o catalisador (reações de branco) a conversão foi baixa, isto é, após oito horas de reação a conversão não ultrapassou 10% (estes resultados foram omitidos da Tabela 7 por simplificação). Em geral, o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  catalisou eficientemente a esterificação de diferentes ácidos independentemente do tamanho da cadeia e da presença de insaturações. Este fato é comprovado quando se compara a esterificação do ácido láurico ( $\text{C}_{12:0}$ ) e do ácido esteárico ( $\text{C}_{18:0}$ ), ambos com cadeia carbônica saturada.

Tabela 7 - Conversão e seletividade de ésteres etílicos obtidos pela esterificação de ácidos graxos catalisada pelo heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>.

Exp	Ácido graxo	NC:LD <sup>b</sup>	Conversão (%)	Seletividade (%)
1	Láurico	12:0	96	98
2	Mirístico	14:0	99	99
3	Palmítico	16:0	95	98
3	Esteárico	18:0	91	98
4	Oleico	18:1	99	98
5	Linoleico	18:2	92	97

<sup>a</sup>Condições reacionais: ácido graxo (1 mmol);  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,014 mmol); etanol (155 mmol); 70°C; 8 horas. A conversão e seletividade foram determinadas pro análises de CG.

<sup>b</sup>NC:LD: número de carbonos: ligações duplas.

Similarmente, a presença de ligações duplas C-C não afetou a conversão e a seletividade da reação; alta conversão foi alcançada para as reações de esterificação do ácido esteárico (saturado) e ácido oleico (monoinsaturado), ambos com 18 carbonos. Esse resultado corrobora com a investigação desse mesmo efeito realizado por Cardoso e colaboradores no qual se empregou o catalisador  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

## **4.2. Reações de esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$ em fase heterogênea**

### **4.2.1. Uma breve introdução**

Em geral, o heteropoliácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$  tem baixa área superficial ( $1-10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (KOZHEVNIKOV, 2002); isto sugere que sob condições não ionizáveis, há uma quantidade pequena de íons  $H^+$  disponíveis na superfície para a catálise ácida. Entretanto quando este é impregnado em um suporte com maior área superficial a catálise pode ser mais eficiente. Por isso, foram escolhidos três tipos de suportes para a impregnação do HPMo, são eles:  $ZrO_2$  ( $60\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (OLIVEIRA, 2010);  $SiO_2$  ( $392\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (DOS SANTOS, 2010) e  $Nb_2O_5$  ( $30\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (OLIVEIRA, 2010).

Para a síntese dos catalisadores heterogêneos alguns aspectos relevantes devem ser observados, tais como, o método de síntese, a natureza do suporte, o tratamento térmico e a quantidade do catalisador ativo (HIDESHI, 2010).

A quantidade de moléculas de água no suporte é outro aspecto que deve ser ressaltado, pois pode diminuir a eficiência catalítica do composto. Assim, todos os suportes, antes de serem utilizados na síntese, foram secos a  $100^\circ\text{C}$ . O tratamento térmico foi o mesmo para todos os suportes empregados e também para os catalisadores.

#### **4.2.2. Caracterização dos $H_3PMo_{12}O_{40}$ suportados em sílica, zircônia e nióbia**

O catalisador heteropoliácido  $H_3PMo_{12}O_{40}$  é um sólido solúvel nas condições de reação de esterificação; então, visando seu uso em fase heterogênea ele foi suportado em matrizes sólidas de maior área superficial:  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $Nb_2O_5$ . A caracterização destes compósitos sólidos requer diferentes técnicas (área superficial BET, DSC-DTG, EAA, Difração de Raios-X, etc.). Estas se encontram em andamento em laboratórios da UFMG e UFOP. Nesta etapa do trabalho, os dados obtidos por análises de espectroscopia no IV são apresentados e discutidos. Esta é uma técnica importante para detectar a presença do ânion de Keggin nas matrizes sólidas sintetizadas.

A estrutura do heteropoliânion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  é bem conhecida. Esta apresenta um tetraedro central com o ânion  $PO_4^{3-}$  circundado por quatro grupos  $Mo_3O_{13}$ . Esses grupos são unidos por compartilhamento recíproco de vértice e têm um oxigênio em comum com o vértice do heteroátomo central (BRAHMKHATRI, 2011).

Nesta estrutura há quatro tipos de átomos de oxigênio os quais são distinguidos por análises de espectroscopia no IV. Eles são responsáveis pelo aparecimento de bandas características na região de impressão digital ( $1200 - 700\text{cm}^{-1}$ ). Mesmo em amostras suportadas essas bandas características se mantêm e podem confirmar a presença do ânion.

As bandas de absorção características para os ânions de Keggin são  $\nu$  (P-O) e  $\nu$  (Mo-O). Para o  $H_3PMo_{12}O_{40}$  estas bandas são  $\nu_{as}$  (P-O) =  $1056\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}$  (Mo - O<sub>b</sub>) =  $955\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}$  (Mo - O<sub>c</sub> - Mo) =  $880\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}$  (Mo - O<sub>e</sub> - Mo) =  $732\text{ cm}^{-1}$ .

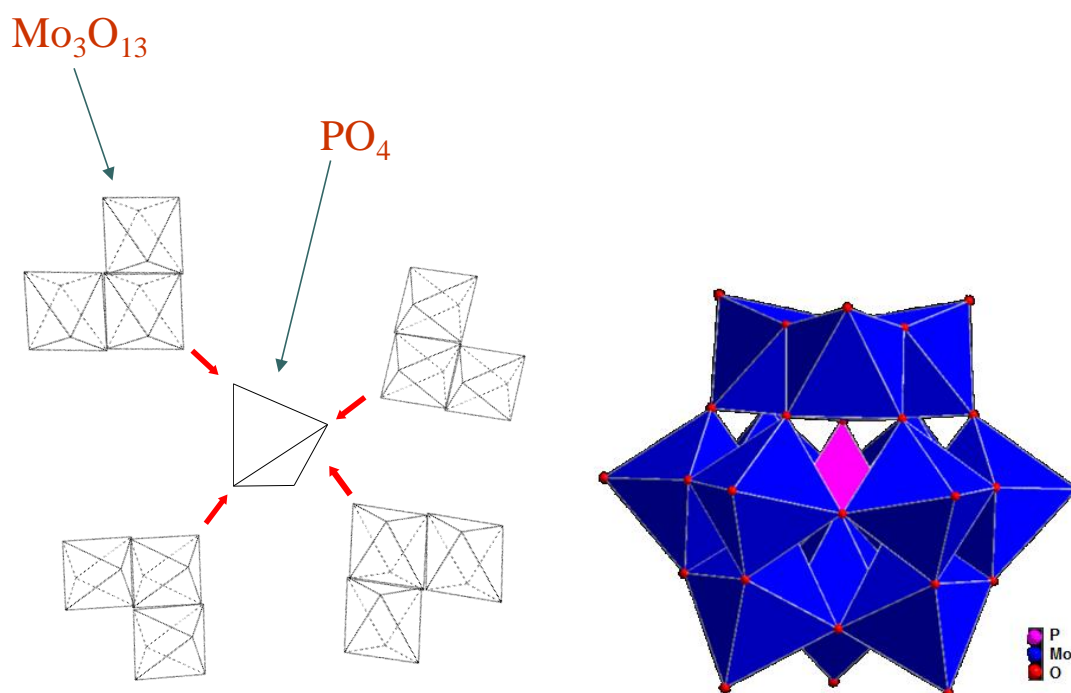


Figura 22 – Estrutura do ânion de Keggin do  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (CARDOSO, 2011).

Para os compósitos sintetizados com o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  30% (m/m) foi possível verificar a presença da banda  $\nu$  (P-O) em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  e também a banda  $\nu$  (Mo-O) em  $955\text{ cm}^{-1}$ . Para essas bandas a intensidade da deformação diminui e os materiais calcinados a  $100$  e a  $300^\circ\text{C}$  apresentaram comportamento similar, indicando a presença do ânion no suporte. Entretanto, o espectro de IV para as amostras de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) confirmou a presença de todas as bandas características quando comparado com as bandas do  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  puro (figura 23).

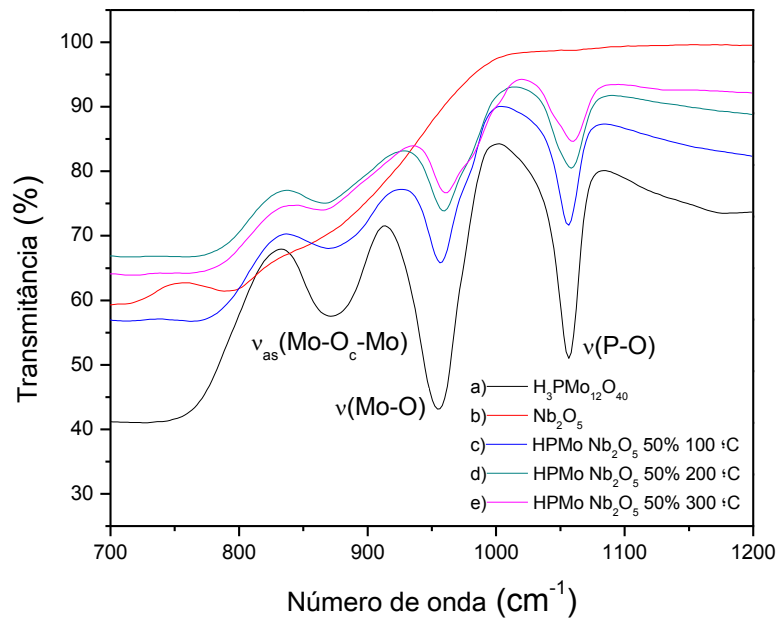


Figura 23 – Espectro de IV: a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; c)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  100°C; d)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  200°C; e)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  300°C.

A análise dos espectros no IV para os catalisadores de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  30% (m/m) e 50% (m/m) suportados em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) apresentaram comportamento semelhante. A sílica tem uma banda intensa e alargada na região de 1000 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  e esta se sobrepõe a banda de estiramento  $\nu$  (P-O) nos compósitos sintetizados. As outras bandas parecem ser preservadas, porém, em com menor intensidade (figura 24).

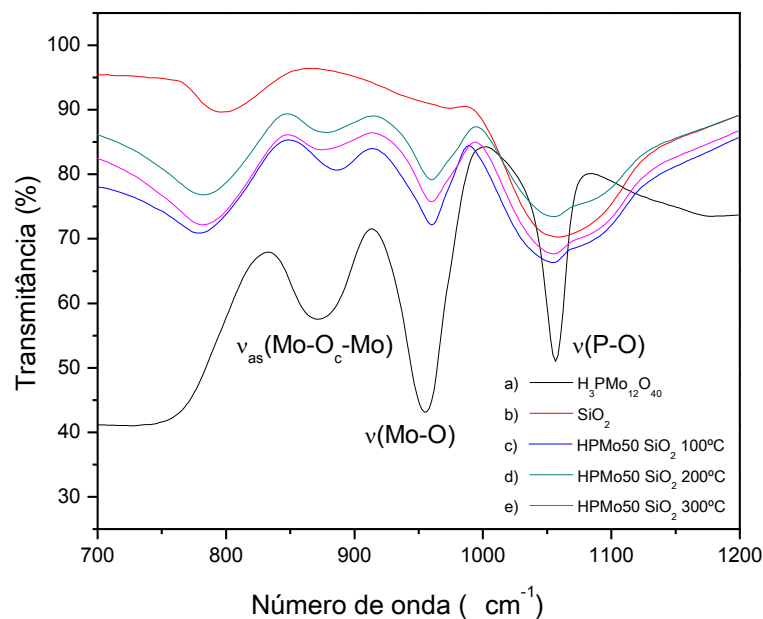


Figura 24 - Espectro de IV: a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; b)  $\text{SiO}_2$ ; c)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{SiO}_2$  100°C; d)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{SiO}_2$  200°C; e)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{SiO}_2$  300°C.

Para os catalisadores preparados com o suporte zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) também usando  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  nas concentrações 30 e 50 % (m/m) houve a preservação das bandas características do heteropoliácido de molibdênio. A partir deste resultado, além daqueles obtidos para os materiais suportados com sílica e nióbia, é possível inferir que o método de preparação empregado (impregnação em meio ácido) mantém a estrutura de Keggin. Outro fator que pode ser destacado é que a máxima temperatura de calcinação a que os materiais foram submetidos não destruiu a estrutura de Keggin (para o heteropoliácido de molibdênio a temperatura é de 495°C) (KOZHEVNIKOV, 2002).

A figura 25 mostra o espectro de IV para os compósitos sintetizados com  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em zircônia. Para as temperaturas de calcinação estudadas os materiais apresentaram comportamentos similares.

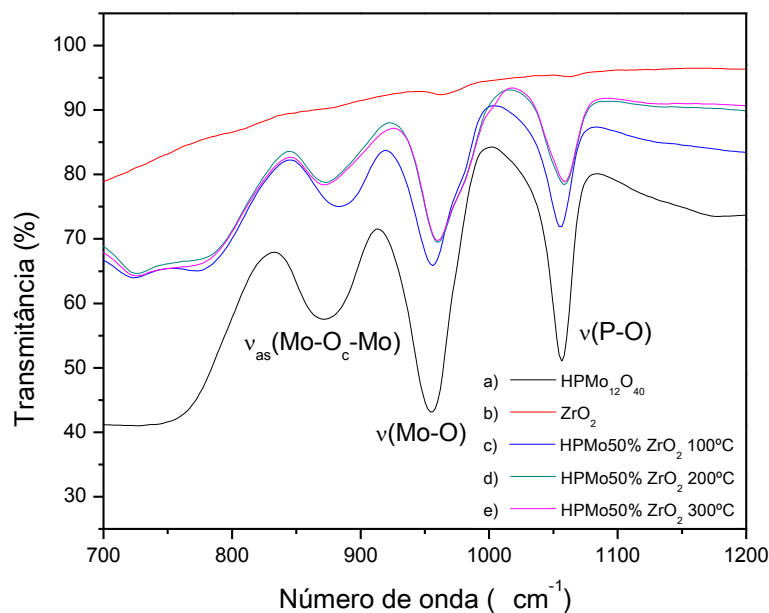


Figura 25 - Espectro de IV: a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; b)  $\text{ZrO}_2$ ; c)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{ZrO}_2$  100°C; d)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{ZrO}_2$  200°C; e)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50%/  $\text{ZrO}_2$  300°C.

#### 4.2.3. Efeito da natureza do suporte e da temperatura de tratamento térmico na atividade de catalisadores sólidos suportados

A tabela 7 mostra os resultados referentes aos ensaios catalíticos onde o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  suportado foi empregado. Foi constatado que os catalisadores sintetizados foram eficientes na produção do oleato de etila e não houve influência da natureza do suporte usado ou, ainda, da temperatura de tratamento térmico.

Quanto à natureza do suporte, embora apresente certa acidez de Bronsted, todos eles contribuíram levemente para aumentar a atividade catalítica do catalisador  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e não conseguiram sozinhos promover a esterificação do ácido oléico em grande extensão (tabela 7). A sílica e a zircônia são excelentes transportadores para apoiar o heteropoliácido de molibdênio preservando o ânion de Keggin (SCROCCARO, 2009).

Uma das hipóteses prováveis para que a temperatura de tratamento térmico não tenha influenciada a atividade catalítica dos materiais empregados é que a estrutura do ânion de Keggin foi preservada em todos os catalisadores sintetizados como confirmada pelos espectros de IV.

Tabela 7 – Conversões da esterificação do ácido oleico catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$  suportado.

Ensaio	Conversão <sup>a</sup> (%)		
	100°C	200°C	300°C
SiO <sub>2</sub>	5	7	8
ZrO <sub>2</sub>	12	14	14
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	17	15
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 30% (m/m) SiO <sub>2</sub>	89	95	100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 30% (m/m) ZrO <sub>2</sub>	100	100	100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 30% (m/m) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	100	100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 50% (m/m) SiO <sub>2</sub>	100	100	100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 50% (m/m) ZrO <sub>2</sub>	100	100	100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 50% (m/m) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	100	100

<sup>a</sup>Condições de reação: 1 mmol de ácido oleico; 155 mmols de etanol; 50 mg de catalisador suportado; 73° C; 8 horas. Padrão interno: Tolueno.

Na figura 26 são mostradas as curvas cinéticas obtidas a partir da esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$  30% nos diferentes suportes e tratamentos térmicos.

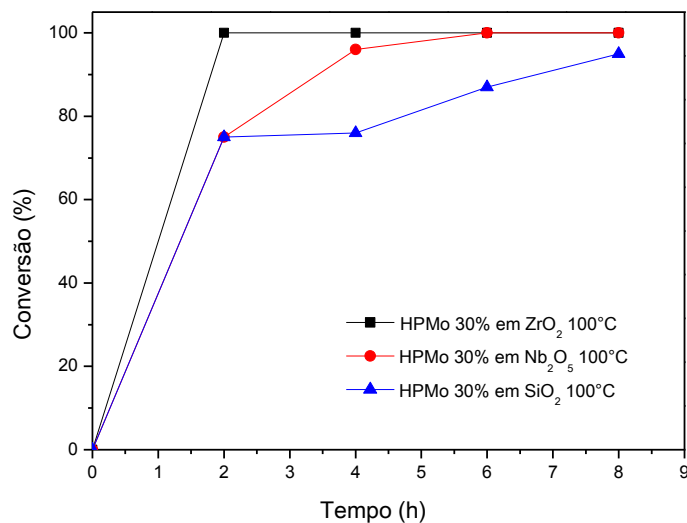


Figura 26 – Curvas cinéticas obtidas a partir da esterificação do ácido oleico com etanol catalisada por  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  30% (m/m) suportado nas matrizes sílica, zircônia e nióbia tratado a 100°C.

Apesar de terem atingido conversões similares após 8 horas de reação, a velocidade inicial das reações em presença de suportes mais ácidos foram mais elevadas.

#### 4.2.4. Efeito da concentração do catalisador

Para avaliar como a concentração do catalisador afeta a conversão da reação de esterificação do ácido oleico foram realizados ensaios catalíticos com o  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ , nas matrizes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nas concentrações 30 e 50 % m/m.

Tabela 8 – Conversões da esterificação do ácido oleico catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$  suportado em diferentes concentrações.

Suporte	Concentração (m/m) (%)	Conversão <sup>a</sup> (%)		
		100°C	200°C	300°C
SiO <sub>2</sub>	30	89	95	100
	50	100	100	100
ZrO <sub>2</sub>	30	100	100	100
	50	100	100	100
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30	100	100	100
	50	100	100	100

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1 mmol de ácido oleico; 155 mmols de etanol; 50 mg de catalisador suportado; 75° C; 8 horas. Padrão interno: Tolueno.

Independente da quantidade de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  empregada, altas conversões do ácido oléico foram atingidas. A sílica, na menor concentração do heteropoliácido, foi o único teste catalítico em que não se obteve a conversão total (tabela 8).

#### **4.2.5. Comparação entre a catálise homogênea e heterogênea**

A fim de se estabelecer uma comparação entre a catálise homogênea e heterogênea para a reação de esterificação do ácido oleico com etanol foram efetuados ensaios catalíticos com o  $H_3PMo_{12}O_{40}$  puro e na mesma quantidade em massa quando este foi suportado em diferentes matrizes sólidas.

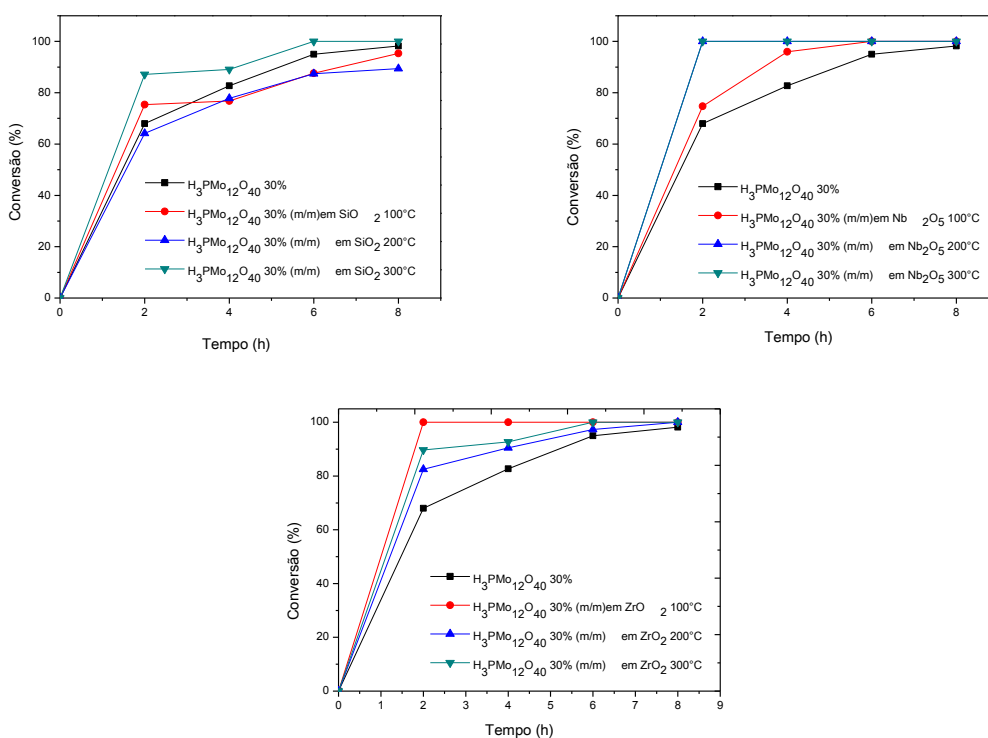


Figura 27 – Curvas cinéticas dos catalisadores de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  30% (m/m) puro e suportado em  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $Nb_2O_5$ .

Dentre  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $Nb_2O_5$ , apenas o catalisador suportado em sílica, a 30% (m/m) e tratado a 100 e 200°C apresentou atividade catalítica menor que o  $H_3PMo_{12}O_{40}$  em fase homogênea (figura 27). Por outro lado, quando a quantidade de dopante suportado foi de 50% (m/m) o catalisador em sílica a 200°C necessitou de um tempo maior para alcançar a conversão máxima.

#### 4.3. Testes de lixiviação do catalisador

A lixiviação de um catalisador está associada a mudança de fase que este pode sofrer. Na catálise sólida ácida, por exemplo, o componente ativo pode lixiviar, por algum mecanismo que provavelmente envolva a quebra de ligações, para a fase

na qual se encontram os reagentes e/ou produtos. Este fenômeno afeta a reutilização do catalisador, além de sua aplicação industrial (DI SERIO, 2010).

Um processo eficiente para mensurar se um catalisador sólido está lixiviando é a retirada deste do meio reacional e a continuação da reação em sua ausência. Assim é possível verificar se o catalisador ativo migrou para outra fase.

Para os testes de lixiviação do catalisador foram selecionados HPMo 50% (m/m) a 100 e a 300°C nas três matrizes sólidas. Nas figuras 28, 29 e 30 estão as curvas cinéticas de cada um dos testes comparando-se o ensaio catalítico com e sem a remoção do catalisador.

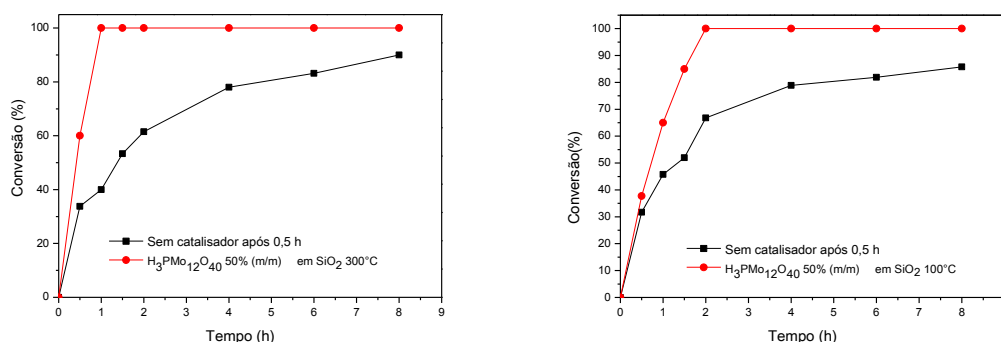


Figura 28 – Testes de lixiviação para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{SiO}_2$  a 100°C e (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{SiO}_2$  a 300°C. Condições reacionais: 1mmol de ácido oleico; 155 mmol de etanol; 50 mg de catalisador suportado; 73° C; 8 horas. Padrão interno: Tolueno.

Os testes efetuados para os catalisadores de HPMo suportados em sílica apontam para a lixiviação do composto ativo, pois as conversões continuaram aumentando mesmo com a retirada do catalisador sólido. O mesmo efeito foi encontrado para os demais suportes, ou seja, óxido de zircônio e óxido de nióbio, e estão nas figuras 30 e 31 respectivamente.

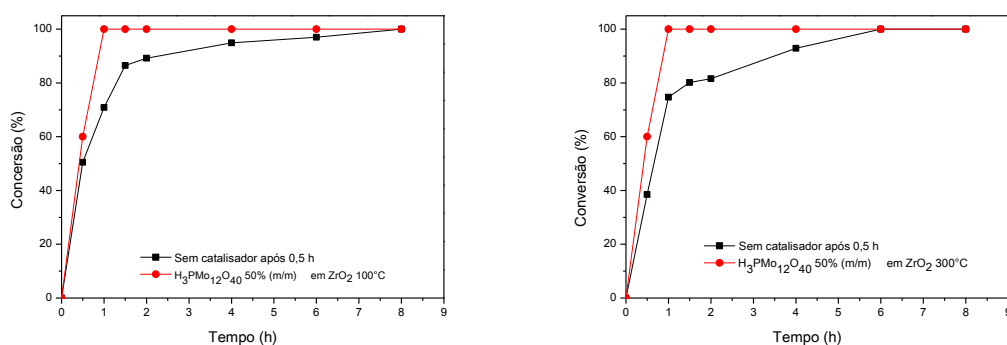


Figura 29 – Testes de lixiviação para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{ZrO}_2$  a  $100^\circ\text{C}$  e (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{ZrO}_2$  a  $300^\circ\text{C}$ . Condições de reação: 1mmol de ácido oleico; 155 mmol de etanol; 50 mg de catalisador suportado;  $73^\circ\text{C}$ ; 8 horas. Padrão interno: Tolueno.

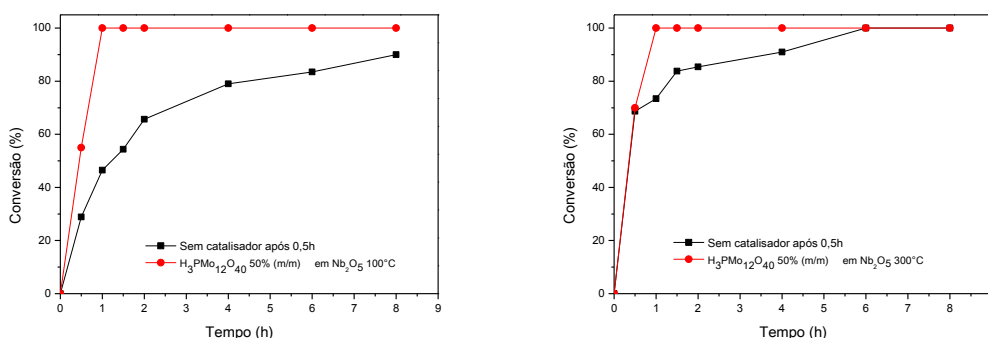


Figura 30 – Testes de lixiviação para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $100^\circ\text{C}$  e (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  50% (m/m) em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $300^\circ\text{C}$ . Condições reacionais: 1mmol de ácido oleico; 155 mmol de etanol; 50 mg de catalisador suportado;  $73^\circ\text{C}$ ; 8 horas. Padrão interno: Tolueno.

Dos suportes estudados, a sílica apresentou a maior resistência a lixiviação. Este fato pode estar associado a maior interação que o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  pode ter na superfície desta matriz, principalmente pelos agrupamentos  $\text{OH}^-$ . Assim, os grupos prótons da sílica são transferidos gerando uma superfície ácida devido às propriedades redox do heteropoliácido (HABER, 2003).

Outro aspecto relevante é a homogeneização do catalisador heterogêneo que não dependeu do suporte utilizado e do tratamento térmico. Em todos os casos, mesmo sem o HPMo suportado, a reação continuou em curso e a produção do oleato de etila aumentou.

#### **4.3.1. Recuperação e reutilização do catalisador**

Mesmo com o catalisador  $H_3PMo_{12}O_{40}$  suportado sofrendo lixiviação, foram feitos testes de recuperação e reutilização do catalisador sólido para confirmar que o  $H_3PMo_{12}O_{40}$  migra para a solução.

Os ensaios de recuperação do catalisador ocorreram para os mesmos compósitos testados na lixiviação. Os resultados são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Taxa de recuperação do catalisador heterogêneo utilizado na reação de etanólise do ácido oleico.

Catalisador	Recuperação (%)
$H_3PMo_{12}O_{40}$ 50% (m/m) $SiO_2$ 100°C	42
$H_3PMo_{12}O_{40}$ 50% (m/m) $SiO_2$ 300°C	45
$H_3PMo_{12}O_{40}$ 50% (m/m) $ZrO_2$ 100°C	30
$H_3PMo_{12}O_{40}$ 50% (m/m) $ZrO_2$ 300°C	24
$H_3PMo_{12}O_{40}$ 50% (m/m) $Nb_2O_5$ 100°C	40
$H_3PMo_{12}O_{40}$ 50% (m/m) $Nb_2O_5$ 300°C	39

As taxas de recuperação foram abaixo de 50% e alguns eventos devem ter contribuído para isto. Em destaque está o fato de o heteropoliácido ter lixiviado para

o meio reacional, logo há a perda da massa deste composto. Além disso, durante o procedimento de filtração e lavagem do sólido pode haver perdas devido às várias etapas destes processos.

Como esperado, a reutilização da massa de catalisador recuperada nos teste catalíticos não foi eficiente para a conversão do ácido oleico no seu éster de etila. As conversões não ultrapassaram 10% e por isso não houve a realização de novos ciclos catalíticos. Testes realizados com menor razão molar álcool/ácido graxo mostraram que a lixiviação diminui com esta razão; entretanto, a velocidade da reação se torna muito lenta. O uso de um co-solvente apolar nestas reações mostrou-se bastante promissor e encontra-se em fase de otimização. Além disso, outras técnicas de preparação de catalisadores sólidos encontram-se em desenvolvimento no Laboratório de Catálise.

## 5. CONCLUSÃO

O método de impregnação utilizado foi eficiente para a impregnação dos heteropoliácidos nos diferentes suportes, pois foram mantidas as características básicas dos HPMo, como confirmado pelas análises por espectroscopia no infravermelho. Os resultados de esterificação obtidos nas reações em fase homogênea foram altamente positivos. O HPMo catalisou eficientemente a esterificação de uma série de ácidos graxos de diferentes cadeias além de uma série de alcoóis.

Os resultados de esterificação obtidos nas reações em fase heterogênea mostraram que independentemente do suporte, embora altamente eficiente no primeiro uso, os catalisadores foram comprometidos pelos problemas de lixiviação. De fato, quanto se trata da impregnação do HPMo e seu uso em excesso de álcool, não se pode concluir que a impregnação é o método mais eficiente. São necessários experimentos com menores quantidades de etanol ou mesmo usando outras técnicas de preparação de catalisadores sólidos (método sol-gel, co-precipitação, etc.).

## 6. Referências bibliográficas

BOZBAS, K. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2008**, 12, 542-552.

HILL, C. L. *Chem Rev* **1998**

CALIMAN, E. *Tese de doutorado*. UNB, Brasília, **2005**.

CARDOSO, A. L.. *Dissertação de Mestrado*. UFV, Viçosa, **2008**.

CARDOSO, A. L.. *Tese de Doutorado*. UFV, Viçosa, **2011**.

CARDOSO, A.L.; AUGUSTI, R.; DA SILVA, M. J. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* , 85, **2008**, 555-560.

COMILS, B.; HERRMANN, W. A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds*, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **1996**.

DA SILVA, M.J.; De Oliveira, A.A.; Da Silva, M.L.; *Catal. Lett.*, 130, **2009**, 424. (b)

DA SILVA, M.J.; Teixeira, R.R.; Carari, D.M.; *J. Organomet. Chem.*, 694, **2009**, 3254. (a)

DA SILVA, M.J.; *Tese de Doutorado*, UFMG, Belo Horizonte, **2004**

DASH, S. S., PARIDA, S.S., PARIDA, K.M. *J. Mol. Catal. A*, 266, **2007**, 88-92.

DE FARIAS, R.F.; *Química de Coordenação - fundamentos e atualidades*, Ed. Átomo, Campinas, **2009**.

DEMYRBAS A. *Energ. Convers. Manage.* **2008**, 49:125-130.

DEMYRBAS A., *Energ. Convers. Manage.* , 49, **2008**, 125-130.

DOS SANTOS, G.L.G.; SILVA, C.S.; CARDOSO, L.A.M. *Química nova*. 33, **2010**, 57-64.

FERREIRA, P.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. *Catal. Commum*, 12, **2011**, 573-576.

FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; JAFARI, A. A.; *J. Mol. Catal. A.*, 227, **2005**, 97-100.

GALLEZOT, P. *Catal.. Today*, 121, **2007**, 76.

GATES, B. *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. *Appl. Catal. A.*, **2009**, 363, 1-10.

ISHII, Y.; YAMAWAKI, K.; URA, T.; YAMADA, H.; YOSHIDA, T.; OGAWA, M. *J. Org. Chem.*, 53, **1988**, 3581-3593.

KAMATA, K.; YAMAGUCHI, S.; KOTANI, M.; YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N., *Angew. Chem. Int.* , 47, **2008**, 2407-2410.

KIM, Y.; KIM, H.; LEE, J.; SIM K.; HAN, Y.; PAIK, H. *Appl. Catal. A.* , 155, **1997**, 15-26.

KOZHEVNIKOV, I. V. *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, vol 2, Wiley & Sons, Chichester, **2002**.

KOZHEVNIKOV, I.V. *J. of Mol. Catalysis A: Chemical* 262, **2007**.

KOZHEVNIKOV, V.; MATVEEV, K. I. *Appl. Catal.* , 5, **1983**, 135-150.

KULKARNI, M. G; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. *Green Chemistry*, 8, **2006**, 1056-1062.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARAN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*,44, **2005**, 5353-5363.

LOU, W.-Y; ZONG, M.-H; DUAN, Z.-Q. *Bioresour. Technol* , 99,. **2008**, 8752-8758.

McDONALD, R.I.; LIU, G.; STAHL, S.S. *Chem. Rev.*, 111, **2011**, 2981.

MINAMI, E.; SAKA, S. *fuel*, 85, **2006**, 2479-2483.

- MISONO, M. *Catal. Today* , 100, **2005**, 95-100.
- MISONO, M. *Chem. Commun* **2001**, 1141-1152.
- MISONO, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**
- MIZUNO, N.; KAMATA, K.; YAMAGUCHI, K.. *Top. Catal.* , 53, **2010**, 876-893.
- MURPHY, E.F.; MALLAT, T.; BAIKER, A. *Catal. Today*, 57, **2000**, 115-126.
- NEUMANN, R. *Inorg. Chem.* , 49, **2010**, 3594-3601.
- OLIVEIRA, C. F.; DEZANETI, L. M.; GARCIA, F. A. C.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; ALVIN, K. S. P. *Appl. Catal. A.*, 372, **2010**, 153-161.
- ORO, L. A.; SOLA, E. *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, CYTED, Zaragoza, **2000**.
- PATIL, P. D.; DENG, S. *Fuel* , 88, **2009**, 1302-1306.
- POPE M.T. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Vol. 4 (Wedd, A.G. Ed.) Elsevier: Oxford, U.K., **2004**; pp. 635-640.
- POPE, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- PYBUS, D.H.; SELL, C.S.; *The Chemistry of fragrances*, Paperbacks RSC, Cambridge, **2001**.
- SCROCCARO, I. K. *Dissertação de mestrado*. UFP, Curitiba. **2009**.

***ANEXOS***

# **H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> HETEROPOLYACID: A VERSATILE AND EFFICIENT BIFUNCTIONAL CATALYST FOR THE OXIDATION AND ESTERIFICATION REACTIONS**

Márcio José da Silva<sup>a</sup>, Raquel da Silva Xavier, Lidiane Faria dos Santos  
Federal University of Viçosa, Chemistry Department, Avenue P.H. Rolfs, Viçosa, Minas  
Gerais 3670-000, Brazil  
*silvamj2003@ufv.br*

## **Abstract**

This work summarizes our recent developments for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based green oxidation reactions, and the results obtained in esterification reactions, both catalyzed by H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> or their salts. We have found that those catalysts are versatile bifunctional catalysts highly active in esterification reactions as well as oxidation reactions. Herein, their performance was assessed in three different kind reactions: natural olefines oxidation, gasoline oxidative desulfurization reactions and acid-catalyzed esterification fatty acids reactions. The H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst has two key features important which allows that it may acts efficiently in all these reactions: Brønsted and Lewis acid sites and redox sites. At first, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-catalyzed oxidation reaction of dibenzothiophene (DBT) into dibenzosulphone (DBTO) by hydrogen peroxide was investigated in a biphasic system (i.e. isooctane/acetonitrile). The DBT is soluble only in the non-polar layer (isooctane); thus, after their oxidation into DBTO, this later migrates to polar layer (acetonitrile). This is very useful process for remove of sulphur compounds usually found in gasoline samples. Surprisingly, the AlPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid salt was much more efficient than H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst in DBT oxidation reactions. To the best of our knowledge, this is the first application of AlPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst for these oxidation reactions. Another important poin desrves highlights: this process avoids the use phase transfer agent, that circumvents limitations related to mass transference rates. High remove rates (higher than 90%) were achieved using AlPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> as catalyst and hydrogen peroxide as oxidant. On the other hand, studying the second oxidative process, we have found that H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system was also highly effective in oxidation reactions of monoterpenes. Monoterpenes are abundant and renewable raw materials and were converted into oxygenates products which are valuable ingredient for fragrance, agrochemicals and pharmaceutical industries. Camphene was selectively oxidized into epoxy and allylic products with conversion rates on the range 80-90%. Hydrogen peroxide, an environmentally benign reactant was employed as oxidant in the camphene oxidation reactions. Finally, we also have described novel results of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-catalyzed fatty acids esterification reactions with different alcohols. High yields fatty esters were achieved in all reaction sudied, as excepted isopropanol esterification.

**Keywords:** dodecamolybdophosphoric acid, natural olefin oxidation, fatty acid esterification, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide.

## H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: Um eficiente catalisador para reações de esterificação

Raquel da Silva Xavier<sup>1,2\*</sup> y Márcio José da Silva<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais (Brasil)

<sup>2</sup> Instituto Federal do Espírito Santo, Venda Nova do Imigrante, Espírito Santo (Brasil)

Grupo de Catalise Homogênea e Heterogênea – Laboratório de Catalise (Laborcat)

\*rsxavier@ifes.edu.br; \*silvamj2003@yahoo.com.br

### Introdução

Recentemente muitos trabalhos têm descrito novas aplicações catalíticas de heteropoliácidos em reações orgânicas, em especial as reações de esterificação. Algumas das mais relevantes propriedades para aplicação tecnológica destes compostos são a solubilidade, a acidez e o potencial redox. Heteropoliácidos (HPAs) são clusters moleculares bem definidos e são reconhecidos por sua diversificada estrutura molecular e eletrônica, os quais têm sido usados em catálise homogênea e heterogênea [1]. Entre vários HPAs estudados, aqueles da Série de Keggin são os de maior destaque. Em comparação com catalisadores ácidos líquidos convencionais, como, por exemplo, o ácido sulfúrico, os HPAs podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos com a vantagem de serem menos corrosivos e, ainda, serem ambientalmente bem-vindos, pois seu descarte gera menor quantidade de efluentes devido à eliminação de etapas de neutralização [2]. A elevada acidez de Brønsted dos heteropoliácidos da série de Keggin é responsável pela sua grande atividade catalítica em reações de esterificação [3]. Apesar da grande parte da produção de biodiesel ser proveniente de reações de transesterificação de óleos vegetais, sua produção a partir de reações de esterificação é também potencialmente atraente.

Neste trabalho, foi investigada a atividade catalítica do heteropoliácido H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em reações de esterificação de ácidos graxos com diferentes álcoois.

### Experimental

Os testes catalíticos foram realizados em reator tritubulado, com aquecimento, agitação magnética e septo para amostragem e condensador de refluxo. Em todas as reações, os álcoois foram usados em excesso molar relativamente ao ácido graxo para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do éster. Tipicamente, o álcool (15,0 mL, 155 mmols) e o ácido graxo (1 mmols) foram aquecidos a 70°C e após adicionado o H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (0,014 mmols) e então iniciou-se a reação. Reações-branco foram realizadas (sem catalisador) nas mesmas condições reacionais. As reações foram monitoradas por análises de CG de alíquotas retiradas periodicamente (CG Varian 450, FID, coluna capilar Carbowax 20M).

Os principais produtos da reação foram identificados por análises de CG/EM (CG Shimadzu 17 A, MS 5050 Shimadzu, i.e. 70 eV.). As conversões foram calculadas via curvas de calibração (CG) construídas com os substratos e os ésteres.

### Resultados y Discussão

A esterificação de ácidos graxos é uma típica reação reversível catalisada na qual é produzido éster e água como subproduto (figura 1).

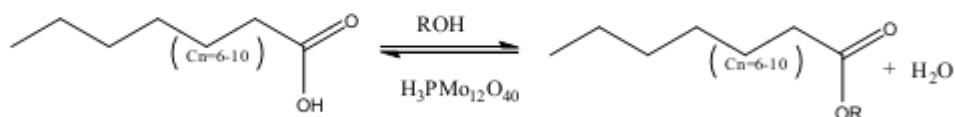


Figura 1: Reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

Inicialmente foi avaliada a eficiência do catalisador H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> na esterificação com etanol de ácidos graxos saturados e insaturados com diferentes tamanhos de cadeia carbônica (Tabela 1).

Embora tenha sido usado excesso de etanol, reações branco conduzidas com os diferentes ácidos graxos não apresentaram conversões maiores que 10% após 8 horas de reação nas condições estudadas.



## Oxidação do limoneno por peróxido de hidrogênio catalisada pelo heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

\*Raquel da Silva Xavier (PG)<sup>1,2</sup>, Marcio José da Silva (PQ)<sup>1</sup>.

\*rsxavier@ifes.edu.br

<sup>1</sup> Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo Campus Venda Nova do Imigrante

### Introdução

A transformação catalítica de monoterpenos é de grande interesse industrial, pois seus produtos oxigenados além de serem intermediários de sínteses de fármacos e agroquímicos, apresentam propriedades organolépticas interessantes, sendo então estes produtos de grande valor agregado<sup>1</sup>. Logo o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficazes e com menor impacto ambiental tem se tornado alvo de diversos pesquisadores.

Alguns catalisadores já foram descritos na literatura para a oxidação destes compostos, como por exemplo, o sistema catalítico Wacker ( $PdCl_2/CuCl_2$ ), onde o dióxigênio é o oxidante, entretanto, a acidez de Lewis do Cu(II) e as altas concentrações de ions cloreto reduzem sua eficiência. Uma potencial alternativa seria o uso de heteropoliácidos como catalisadores e de  $H_2O_2$  como oxidante final, que é também um oxidante não poluente<sup>2</sup>.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi investigar a utilização do ácido molibdicofosfórico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) como catalisador na reação de oxidação do limoneno, um abundante substrato, em diferentes concentrações de  $H_2O_2$ .

### Experimental

As reações foram realizadas em reator tritubulado, com aquecimento, agitação magnética e septo para amostragem. Tipicamente, o  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (0,005 mol/L) foi dissolvido em  $CH_3CN$  (10mL), aquecido a 60°C e então após a adição de limoneno (0,25 mol/L) iniciou-se a reação. As reações foram monitoradas por análises de CG de alíquotas retiradas periodicamente (CG Varian 450, FID, coluna capilar Carbowax 20M).

Os principais produtos da reação de oxidação do limoneno (Figura 1) foram identificados por análises de CG/EM (CG Shimadzu 17 A, MS 5050 Shimadzu, i.e. 70 eV.).

## Oxidação de canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

\*Raquel da Silva Xavier (PG)<sup>1,2</sup>, Márcio José da Silva (PQ)<sup>1</sup>, Lígia Maria M. Vieira (PG)<sup>1</sup>.

\*rsxavier@ifes.edu.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa

<sup>2</sup>Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo Campus Venda Nova do Imigrante

Palavras Chave: heteropoliácido, oxidação, canfeno.

### Introdução

Os monoterpêneos e seus derivados oxigenados são alvo de interesse da indústria de química fina. Por isso a necessidade de se desenvolver sistemas catalíticos que melhore o rendimento destas reações de oxidação e que sejam menos agressivos ao meio ambiente<sup>1-3</sup>.

Diversos catalisadores têm sido empregados na oxidação de monoterpêneos, tais como complexos metálicos e substâncias ácidas. Dentre estas se destacam os heteropoliácidos (HPAs), pois apresentam vantagens sobre outros catalisadores convencionais, como maior acidez e menor corrosividade<sup>3</sup>.

Os HPAs mais estudados na catálise ácida e nas reações oxidativas são classificados como pertencentes à série de Keggin. Desta série destacam-se  $H_3PW_{12}O_{40}$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}$ <sup>3</sup>.

Neste trabalho foi investigada a utilização do heteropoliácido de molibdênio ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) nas reações de oxidação do canfeno em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

### Resultados e Discussão

As reações foram realizadas a temperatura de 60°C, com duração de 6 horas e sob agitação constante. O solvente utilizado foi  $CH_3CN$ , a concentração do substrato de 0,25 mol/L e de catalisador de 0,005 mol/L. O desenvolvimento das reações foi acompanhado por análises de cromatografia gasosa (Varian 450, FID, coluna capilar Carbowax 20M).

As concentrações de peróxido de hidrogênio e os valores de conversão para cada experimento estão mostrados na Tabela 1. À medida que a concentração de agente oxidante aumentou, os valores de conversão apontam para rendimentos excelentes.

Os principais produtos da reação de oxidação do canfeno (Figura 1) foram identificados por análises de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG Shimadzu 17 A, MS 5050 Shimadzu), operando no modo i.e. a 70eV.

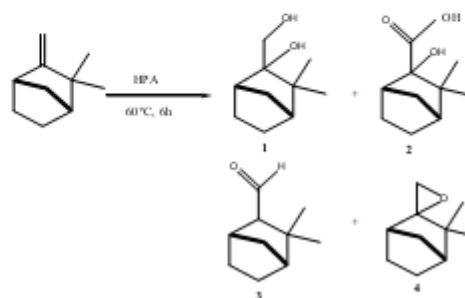


Figura 1. Produtos da reação de oxidação do canfeno catalisada por  $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

Tabela 1. Conversão do canfeno.

Exp.	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] Mol/L	Conversão(%)		
		2h	4h	6h
01	0	2,3	4,0	8,5
02	1,0	4,3	15,4	19,7
03	2,0	21,0	41,9	62,2
04	3,0	76,7	91,7	98,7

### Conclusões

A utilização do heteropoliácido de molibdênio na catálise das reações de oxidação do canfeno se mostrou altamente eficiente, visto os altos valores de conversão. Experimentos visando avaliar o efeito de outros parâmetros de reação encontram-se em realização no Lab de Catálise.

### Agradecimentos

Ao CNPq, FAPEMIG, FUNARBE, CAPES e ao LASA pelas análises de CG-EM.

<sup>1</sup> Silva, M. J.; Oliveira, A. A.; Silva, M.L. Catal.Lett. 2009, 130, 424-431.

<sup>2</sup> Silva, M. J.; Gusevskaya, E. V. J. Mol. Catal. 2001, 176, 23-27.

<sup>3</sup> Timofeeva, M.N. Appl. Catal. A. 2003, 256, 19-35