

NELSON CONTRERAS CORONEL

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE
CATALISADORES SAIS DE POTÁSSIO DE
HETEROPOLIÁCIDOS LACUNARES SUBSTITUÍDOS COM
METAIS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS E
ALDEÍDOS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2018

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

T

Coronel, Nelson Contreras, 1973-
C822s Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores sais de
2018 potássio de heteropoliácidos lacunares substituídos com metais
em reações de oxidação de álcoois e aldeídos / Nelson
Contreras Coronel. – Viçosa, MG, 2018.
xx,113f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Marcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Heteropoliácidos lacunares. 2. Oxidação. 3. Álcoois e
aldeídos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Doutorado em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.2

NELSON CONTRERAS CORONEL

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE
CATALISADORES SAIS DE POTÁSSIO DE
HETEROPOLIÁCIDOS LACUNARES SUBSTITUÍDOS COM
METAIS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS E
ALDEÍDOS**

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

APROVADA: 20 de fevereiro de 2018.

Marcelo Speziali

Sukarno Olavo Ferreira

André Gustavo Sato

Cesar Reis

Márcio José da Silva
(Orientador)

*Deus não escolhe os capacitados,
capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer
algo só depende de nossa vontade e
perseverança.*

Albert Einstein.

Dedico

*A Deus por me dar vida, saúde e
encorajamento para levar a cabo
este maravilhoso desafio.*

*Aos meus pais Rodrigo e Mariela,
aos meus irmãos Ludwing e JR.
Para vocês todas as minhas
vitórias.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Márcio pela orientação, pela oportunidade no seu grupo de pesquisa e por me apresentar o mundo da Catálise. Tudo meu respeito e gratidão para você.

À CAPES pela bolsa concedida. Ao CNPq e FAPEMIG, pelo financiamento de projetos.

Aos professores, Marcelo, Sukarno, Sato e César, pelo tempo, disponibilidade e contribuições, importantes para a organização e finalização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela oportunidade que me deu para fazer meus estudos de doutorado.

Aos técnicos e funcionários do DEQ, em especial Xuxú, Gabriel e Márcio, sempre dispostos a ajudar.

À minha família pelo carinho e apoio, e porque com suas orações sempre me fizeram sentir perto de casa.

Aos meus companheiros do laboratório de catálise que se tornaram em meus amigos: Armanda, Lorena, Milena, Diêgo, Lilian, Luna, Leticia, Giovanna, Jesús, Castelo, Keneddy, Pedro, Fernanda, César, Tallis, Thallyta, Daniel, Paloma, Abiney e Ligia. Obrigado por compartilhar seus conhecimentos, pelos cafés, bolos, churrascos e bons momentos vividos nesses 4 anos.

À Diego e Darío pela amizade que construímos longe do nosso país, porque foi demonstrado que a qualquer momento, Deus nos abençoa com amigos verdadeiros.

Aos amigos estrangeiros que ganhei nessa jornada: Natália, Sandra, Estefanía Dahiana, Liss, Anyela, Juliana, Álvaro, Adriana, Luisa F, Luisa O, Manuela, Natalia E, Ara, Erika, Silvana, Daniel, Ana, Paulina, Lisbetd, Jaderzon e Ana Claudia. Muito obrigado por me fazer sentir em casa e pelo intercâmbio cultural.

Aos integrantes da Pelada Extranjeros Viçosa: Diego, Darío, Naín, Henry, Manuel, Manuel IX, Cristian, Álvaro, Eduardo, Juan Camilo, Alex, Paúl, Demetrio, Pedro, Ricardo, Walter, Gustavo, Williams, Ronal e Marco pelo bom

futebol exibido, boas cervejas e boas conversas depois do jogo. Obrigado mesmo.

Aos integrantes da Pelada da Violeira, por me aceitar e porque com eles aprendi que o futebol não tem barreiras de idioma.

Agradeço a todos os professores que contribuíram com minha formação pessoal e profissional.

A Brasil, país maravilhoso com gente incrível, de longe este doutorado é a melhor experiência que já tive na minha vida.

Obrigado, muito obrigado!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ESQUEMAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xx
REVISÃO DA LITERATURA.....	1
Catálise	1
Oxidação de terpenos, álcoois e aldeídos.....	1
O oxidante peróxido de hidrogênio.....	3
Catalisadores em reações de oxidação	4
Reações de oxidação catalítica por transferência de oxigênio	4
Polioxometalatos (POMs).....	5
Definição e estrutura.....	5
Propriedades dos POMs	7
Acidez dos POMs	8
Estruturas lacunares	9
Aplicações	10
Referências.....	12
1. CAPÍTULO 1	17
Síntese e Caracterização de Catalisadores Sais de Potássio de Heteropoliácidos Lacunares Substituídos com Metais.....	17
1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
1.3.1 Reagentes e solventes	21
1.3.2 Síntese de catalisadores	21
1.3.3 Caracterização de catalisadores.....	23

1.3.3.1	Análise por espectroscopia no IV	23
1.3.3.2	Análise por Difração de raios X	24
1.3.3.3	Análise da força ácida dos catalisadores	26
1.3.3.4	Análise da superfície específica e da estrutura dos poros	26
1.3.3.5	Análise Termogravimétrica.....	28
1.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
1.4.1	Análise por espectroscopia no IV	30
1.4.1.1	Sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$	30
1.4.1.2	Sais Lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$	33
1.4.2	Análise por Difração de raios X	37
1.4.2.1	Sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$	37
1.4.2.2	Sais Lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$	39
1.4.3	Análise da força ácida dos catalisadores.....	41
1.4.3.1	Sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$	41
1.4.4	Análise da superfície específica e da estrutura dos poros.....	43
1.4.4.1	Sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$	43
1.4.5	Análise Termogravimétrica	46
1.4.5.1	Sais lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$	46
1.4.5.2	Sais Lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$	49
1.5	CONCLUSÕES	51
1.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
2	CAPÍTULO 2	56
	Reações de Oxidação de Benzaldeído por H_2O_2 Catalisadas por Sais de Potássio de Acido Silicotungstístico Lacunar Substituídos com Metais ...	56
2.1	INTRODUÇÃO	57
2.2	OBJETIVOS	59
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60

2.3.1	Reagentes e solventes	60
2.3.2	Reações de oxidação	60
2.3.3	Monitoramento cinético das reações e identificação dos produtos	62
2.3.4	Conversão e seletividade	62
2.3.5	Reuso e reciclo do catalisador nos testes catalíticos.....	64
2.3.6	Teste de Heterogeneidade	64
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
2.4.1	Oxidação de diferentes substratos catalisada por sais de HPA silicotungsticos de Keggin substituídos com cátions metálicos.....	65
2.4.1.1	Efeito da natureza do catalisador na oxidação do benzaldeído	66
2.4.1.2	Efeito dos diferentes sais HPA de cobalto e seus precursores	68
2.4.1.3	Efeito dos precursores de $K_6SiW_{11}CoO_{39}$	70
2.4.1.3.1	<i>Efeito da concentração do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ na oxidação do benzaldeído</i>	<i>71</i>
2.4.1.3.2	<i>Efeito da temperatura na oxidação do benzaldeído catalisada por $K_6SiW_{11}CoO_{39}$</i>	<i>73</i>
2.4.1.3.3	<i>Efeito do peróxido de hidrogênio nas reações de oxidação do benzaldeído catalisadas por $K_6SiW_{11}CoO_{39}$.....</i>	<i>75</i>
2.4.1.4	Mecanismo de reação proposto para a oxidação do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $K_6SiW_{11}CoO_{39}$	77
2.4.1.5	Estudo da reciclagem, reuso e do teste de heterogeneidade do $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ nas reações de oxidação do benzaldeído.....	78
2.4.1.6	Teste de Heterogeneidade	78
2.5	CONCLUSÕES	80
2.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
3	CAPÍTULO 3	83
	Reações de Oxidação de Álcool Benzílico por H_2O_2 Catalisadas por Sais de Potássio de HPAs Lacunares Substituídos com Metais	83
3.1	INTRODUÇÃO	84

3.2 OBJETIVOS	86
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
3.3.1 Reagentes e solventes	87
3.3.2 Reações de oxidação	87
3.3.3 Monitoramento cinético das reações e identificação dos produtos.....	88
3.3.4 Conversão e seletividade	88
3.3.5 Reuso e reciclo do catalisador nos testes catalíticos.....	90
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.4.1 Efeito da natureza do catalisador na oxidação de álcool benzílico por peróxido de hidrogênio	91
3.4.1.1 Efeito do heteropoliânion na oxidação do álcool benzílico por peróxido de hidrogênio	95
3.4.1.2 Efeito do solvente na oxidação do álcool benzílico por peróxido de hidrogênio catalisada por $K_5PW_{11}NiO_{39}$	97
3.4.1.3 Efeito dos precursores de $K_5PW_{11}NiO_{39}$ nas reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2	99
3.4.1.3.1 Efeito da concentração do catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ na oxidação do álcool benzílico.....	101
3.4.1.3.2 Efeito da temperatura na oxidação do álcool benzílico catalisada por $K_5PW_{11}NiO_{39}$	102
3.4.1.3.3 Efeito do peróxido de hidrogênio na reação de oxidação do álcool benzílico catalisado por $K_5PW_{11}NiO_{39}$	104
3.4.1.4 Mecanismo de reação proposto para a oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por $K_5PW_{11}NiO_{39}$	106
3.4.1.5 Estudo do reciclo e reuso do catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ nas reações de oxidação do álcool benzílico	107
3.5 CONCLUSÕES	109
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXOS.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas POM clássicas em representações poliédricas (Omwoma <i>et al.</i> , 2015).....	5
Figura 2. Estrutura básica de Keggin (Narkhede, Singh e Patel, 2015).	6
Figura 3. Representação das estruturas dos POMs: XM_{11} lacunar (superior esquerdo), $XM_{11}Y$ mono-substituído (inferior esquerdo) e sanduíche $Y_4(XM_9)_2$ (lado direito) (Walsh <i>et al.</i> , 2016).	9
Figura 4. Formação de POM mono-lacunar (Narkhede, Singh e Patel, 2015).	23
Figura 5. Os seis tipos de isotermas de adsorção (fisorção) de acordo com a classificação da IUPAC (Brunauer <i>et al.</i> , 1940).	27
Figura 6. Espectros IV-TF de ácido silicotungústico e sal de potássio (a) e sais de potássio lacunar e cobalto (b).	30
Figura 7. Espectros IV-TF dos HPAs de silício e fósforo (a) e dos sais de HPA de silício e fósforo trocado por metal (b).	32
Figura 8. Espectros IV-TF de sais de heteropoliácido de potássio lacunar de tungstênio e silício trocado por metal.	33
Figura 9. Espectros IV-TF de ácido fosfotungústico (a), sal de potássio lacunar (b) e heteropolisal lacunar de níquel (II) (c).	34
Figura 10. Espectros IV-TF de heteropoliácidos fosfotungústico, silicotungústico e fosfomolibdico (a) e seus respectivos sais de potássio lacunar de níquel (b)	35
Figura 11. Espectros IV-TF de sais de potássio de HPA fosfotungústico com troca de metal Co^{2+} e Cu^{2+} (a), Al^{3+} e Fe^{3+} (b)	37
Figura 12. Padrões de DRX de ácido $H_4SiW_{12}O_{40}$, sais intermediários K^+ e sal lacunar K^+ trocado por $Co(II)$	38

Figura 13. Espectros de DRX de cátions de metal (III) (a) e de metal (II) (b) trocados nas sais de potássio de ácido silicotunguístico.	39
Figura 14. Padrões de DRX de $H_3PW_{12}O_{40}$, sal lacunar de potássio e sal lacunar substituído com Ni(II)	40
Figura 15. Espectros de DRX de sais de potássio de ácido fosfotunguístico substituído com metal: cátions M^{2+} (a) e M^{3+} (b).	41
Figura 16. Curvas potenciométricas de titulação com <i>n</i> -butilamina de sais de potássio do ácido silicotunguístico substituídos com metais.	42
Figura 17. Curvas potenciométricas de titulação com <i>n</i> -butilamina de sais de potássio do ácido fosfotunguístico substituídos com metais.	42
Figura 18. Isotermas de adsorção dos sais de potássio do ácido silicotunguístico substituídos com metais.	44
Figura 19. Isotermas de adsorção dos sais de potássio do ácido fosfotunguístico substituídos com metais.	45
Figura 20. Curvas TG dos sais de potássio do ácido silicotunguístico substituídos com metais	47
Figura 21. Curvas TG dos sais lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$	49
Figura 22. Substratos utilizados em reações de oxidação	61
Figura 23. Sistema de refluxo com banho para as reações de oxidação.	61
Figura 24. Cromatograma representativo das reações de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 , antes de usar os catalisadores de sais de HPAs silicotunguísticos lacunares com troca de metal (a), e depois de usar os catalisadores (b)	63
Figura 25. Testes de sais de HPA silicotunguísticos de Keggin trocados por metal catalisando reações de oxidação de benzaldeído com $H_2O_2^a$	66

Figura 26. Testes das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por HPAs ou seus respectivos sais lacunares de potássio substituídos com Co(II)^a	68
Figura 27. Testes da reação de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co(NO}_3)_2$, sais intermediários de potássio ou sal lacunar de potássio substituído com cobalto ^a	70
Figura 28. Curvas cinéticas das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}^a$	72
Figura 29. Efeito da temperatura nas reações de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}^a$	74
Figura 30. Efeito da concentração do H_2O_2 na conversão e na seletividade das reações de oxidação de benzaldeído ^a	76
Figura 31. Curvas cinéticas com e sem a remoção do catalisador $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ (cerca de 30 min) na oxidação do benzaldeído com peróxido de hidrogênio.	79
Figura 32. Cromatogramas representativos das reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 , na ausência (a) e na presença de catalisador $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ (b)	89
Figura 33. Cromatograma da trifenilfosfina ($\text{P(Ph}_3)_3$).....	94
Figura 34. Cromatograma de uma alíquota, sem adição de $\text{P(Ph}_3)_3$, da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2	94
Figura 35. Cromatograma de uma alíquota, com adição de $\text{P(Ph}_3)_3$, da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2	95
Figura 36. Reações de oxidação de álcool benzílico por H_2O_2 na presença de HPAs ou seus sais de potássio substituídos com níquel ^a	96

Figura 37. Curvas cinéticas da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por sal de potássio substituído com níquel e seus precursores ^a .	99
Figura 38. Conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por sal de potássio substituído com níquel e seus precursores ^a .	100
Figura 39. Curvas cinéticas da oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a .	101
Figura 40. Porcentagem de seletividade da oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a .	102
Figura 41. Efeito da temperatura na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a .	103
Figura 42. Conversão e seletividade das reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a .	104
Figura 43. Efeito da concentração do H_2O_2 nas reações de oxidação do álcool benzílico catalisadas por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a .	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades de textura dos sais de potássio do ácido silicotungstístico substituídos com metais.	46
Tabela 2. Propriedades de textura dos sais de potássio do ácido fosfotungstístico substituídos com metais.	46
Tabela 3. Determinação do número de moléculas de água a partir das curvas TG para os sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$	48
Tabela 4. Determinação do número de moléculas de água a partir dos termogramas para os sais Lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$	50
Tabela 5: Resultados das reações de oxidação dos diferentes substratos catalisadas pelos sais de HPAs silicotungstísticos de Keggin substituídos com cátions metálicos ^a	65
Tabela 6. Conversão e seletividade de heteropoliácidos ou sais de heteropoliácidos lacunares de cobalto ^a	67
Tabela 7. Conversão e seletividade de HPAs e suas respectivas sais lacunares de potássio trocados por $Co(II)$ ^a	69
Tabela 8. Conversão e seletividade dos precursores de $K_6SiW_{11}CoO_{39}$	71
Tabela 9. Conversão e seletividade das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ usados em diferentes concentrações (mol %)	73
Tabela 10. Conversão e seletividade das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ a diferentes temperaturas	75
Tabela 11. Reciclagem e reuso do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ na oxidação do benzaldeído com peróxido de hidrogênio ^a	78

Tabela 12. Propriedades catalíticas dos catalisadores $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$, $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ e $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M^n = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) em reações de oxidação de álcool benzílico por peróxido de hidrogênio ^{a,b}	92
Tabela 13. Conversão e seletividade das reações de oxidação de álcool benzílico com H_2O_2 catalisadas por precursores ($Ni(NO_3)_2$ ou HPAs) ou sais de potássio substituídos com níquel ^a	97
Tabela 14. Efeito do solvente nas reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 ^a	98
Tabela 15. Reuso e reciclo do catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ na reação de oxidação do álcool benzílico com H_2O_2 ^a	108

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estructura do pirofosfato de isopentenilo	2
Esquema 2. Reações de oxidação catalítica por transferência de oxigênio.	4
Esquema 3. Síntese dos catalisadores $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M(n) = Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III)$).	22
Esquema 4. Síntese dos catalisadores $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ ($M(n) = Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III)$).	22
Esquema 5. Síntese dos catalisadores $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M(n) = Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III)$).	23
Esquema 6. Melhores condições das variáveis de reação na oxidação de benzaldeído para ácido benzóico	76
Esquema 7. Mecanismo sugerido para oxidação dos aldeídos por H_2O_2 catalisada por $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ (Adaptado de Karimi, 2015).	77
Esquema 8. Oxidação de álcool benzílico por peróxido de hidrogênio	93
Esquema 9. Melhores condições das variáveis de reação na oxidação de álcool benzílico para benzaldeído e ácido benzóico	106
Esquema 10. Mecanismo sugerido para oxidação do álcoois por H_2O_2 catalisada por $K_5PW_{11}NiO_{39}$ (Adaptado de Karimi, 2015).	107

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmet and Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CG	Cromatógrafo a Gás
CG-EM	Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas
DMA	Dimetilacetamida
DRX	Difração de raios-X
E_i	Potencial inicial do eletrodo
EECL	Energia de estabilização do campo ligante
EIV-TF	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HPA	Heteropoliácido
<i>IUPAC</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>LFSE</i>	<i>Ligand Field Stabilization Energy</i>
m/z	Razão massa carga
PD	Produtos detectados
PND	Produtos não detectados
POMs	Polioxometalatos
TG	Termogravimetria

RESUMO

CONTRERAS, Nelson, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores sais de potássio de heteropoliácidos lacunares substituídos com metais em reações de oxidação de álcoois e aldeídos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Reações de oxidação de álcoois, aldeídos e monoterpenos são de interesse tanto acadêmico, econômico, ambiental e industrial. Tradicionalmente, estas reações são realizadas por oxidantes estequiométricos (i.e., sais de Cr, Mn, Os) tóxicos que geram resíduos e podem causar danos ao meio ambiente. Na tentativa de superar estas desvantagens, o uso de oxidantes ambientalmente benignos e de baixo custo, associado com catalisadores sólidos recicláveis pode tornar a oxidação destes compostos mais atrativa do ponto de vista econômico e ambiental. Neste trabalho, os heteropoliácidos (HPAs) de Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) foram convertidos nos seus respectivos sais de potássio. Em seguida, os átomos de tungstênio e molibdênio foram trocados por cátions de metais de transição (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+}) ou Al^{3+} gerando catalisadores sólidos potencialmente ativos em reações de oxidação. Estes catalisadores foram caracterizados (difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), titulação potenciométrica, análise termogravimétrica (TGA) e análises de fisissorção de nitrogênio. Então, estes sais de HPAs foram avaliados como catalisadores na oxidação de diferentes substratos usando H_2O_2 como oxidante estequiométrico. Benzaldeído e álcool benzílico foram usados como moléculas-modelo. O efeito dos principais parâmetros de reação tais como tipo do catalisador, concentração dos reagentes e dos catalisadores, tempo e temperatura de reação foram avaliados. Além disso, foi realizado um estudo da estabilidade e do reuso dos catalisadores mais ativos e seletivos. Dentre os heteropolissais investigados, o $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ foi o mais eficaz na reação de oxidação do benzaldeído a ácido benzóico e o $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ foi o mais eficaz na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e ácido benzóico. Foram obtidas elevadas conversões (acima de 90%) e seletividades (perto de 100%) para os

produtos de oxidação. Outro resultado importante é que a atividade dos catalisadores sólidos permaneceu inalterada após sucessivos ciclos de reutilização.

ABSTRACT

CONTRERAS, Nelson, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018.
Synthesis, characterization and evaluation of potassium salt catalysts of lacunar heteropolyacids substituted with metals in oxidation reactions of alcohols and aldehydes. Adviser: Márcio José da Silva.

Oxidation reactions of alcohols, aldehydes and monoterpenes are of interest academic, economic, environmental and industrial. Traditionally, these reactions are carried out by toxic stoichiometric oxidants (i.e., Cr, Mn, Os salts) that generate waste and can cause damage to the environment. To overcome these drawbacks, the use of environmentally benign and low cost oxidizers together with recyclable solid catalysts can yield oxidation of these compounds more economical and benign for the environment. In the present study, Keggin heteropolyacids (i.e. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) were converted to their potassium salts and, afterward, their tungsten and molybdenum addenda atoms were exchanged by transition metal cations (i.e. Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} and Mn^{2+}) or Al^{3+} cations. These catalysts were characterized (X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, potentiometry, thermogravimetric analysis (TG) and nitrogen physisorption) and assessed on oxidation of different substrates by H_2O_2 . Benzaldehyde and benzyl alcohol were used as model molecules. In the development of the catalytic systems, key parameters reactions were optimized: type of the catalyst, concentration of the reactants, oxidant and catalysts, and reaction temperature. In addition, a study of reuse and recycling for the most active and selective catalysts were carried out. Remarkably, among heteropoly salts investigated, the $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ was the most active catalyst on the oxidation of the benzaldehyde to benzoic acid and the $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ was the most active on the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and benzoic acid. High conversions (above 90%) and selectivities (close of 100 %) were achieved. Another important result is that the activity of solid catalyst remained unaltered after successive cycles of reuse.

REVISÃO DA LITERATURA

Catálise

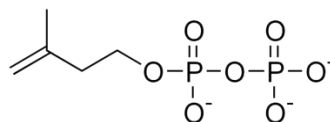
O conceito de catálise foi introduzido há mais de 180 anos atrás, pelo químico suíço Jöns Jacob Berzelius e é definido como o processo químico para aumentar a velocidade de reação (Fechete, Wang, Védrine, 2012). Um catalisador é definido como uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, oferecendo uma rota de menor energia de ativação, sem, no entanto, ser consumido. O aumento observado na velocidade é muitas vezes significativo do ponto de vista prático, por isso, muitas reações químicas somente são cineticamente viáveis se realizadas na presença de um catalisador.

As principais vantagens dos processos catalíticos são a diminuição da energia necessária para realizar a reação, a redução do impacto ambiental e a redução dos custos pela separação do catalisador (no caso de catálise heterogênea). Não é nenhuma surpresa que a catálise heterogênea tornou-se importante nos processos industriais atuais; mais de 90% dos processos químicos comuns envolvem transformações catalíticas (Armor, 2009).

Existem muitos tipos de catalisadores, incluindo enzimas e moléculas orgânicas, mas os mais estudados e comumente utilizados são aqueles derivados de metais de transição. O predomínio destes metais em catálise é em grande parte resultado de sua eficiência, de suas diferentes reatividades e do fácil controle de sua atividade e seletividade (Ludwig e Schindler, 2017).

Oxidação de terpenos, álcoois e aldeídos.

Os terpenos são uma classe numerosa e diversificada de compostos orgânicos cuja biossíntese pode ser racionalizada a partir do pirofosfato de isopentenilo (Esquema 1). Terpenos podem ser encontrados em recursos da biomassa lignocelulósica, plantas e óleos essenciais e são considerados recursos renováveis e abundantes.



Esquema 1. Estrutura do pirofosfato de isopentenilo

Os terpenos oxigenados servem como matérias-primas na indústria farmacêutica (i.e. empregados na síntese de compostos com atividades anti-inflamatória e antialérgica), fragrâncias, química fina e são utilizados na síntese orgânica como blocos de construção de compostos quirais (Michel, Cokoja e Kühn, 2013; Silva e Nascimento, 2012).. Contudo, oxidantes tóxicos e caros são geralmente utilizados em reações de oxidação de olefinas (Coelho *et al.*, 2012). Assim, o desenvolvimento de processos baseados em oxidantes limpos, como H₂O₂, são economicamente e ambientalmente bem-vindos. (Ramos da Silva e da Graça Nascimento, 2012).

Por outro lado, a oxidação seletiva de álcoois aromáticos a aldeídos é uma reação fundamental tanto em escala laboratorial quanto comercial. Os aldeídos são valiosos como intermediários e como compostos de alto valor na indústria de perfumes, farmacêuticos e agroquímicos. Após a vanilina, o benzaldeído é a segunda molécula aromática mais importante utilizada nas indústrias de perfumaria e alimentos (Ndolomingo e Meijboom, 2017). As sínteses tradicionais de benzaldeído por oxidação do tolueno além de produzir um co-produto, o bromobenzeno usando brometo de sódio como catalisador, também envolve reagentes tóxicos ou corrosivos, como Na₂Cr₂O₇, NaClO, MnO₂, KMnO₄ dentre outros, dificultando a produção em grande escala (Farsani e Jalilian, 2014; Zheng *et al.*, 2017).

A oxidação de aldeídos a ácidos carboxílicos é uma etapa-chave para a síntese de vários produtos químicos finos úteis para indústrias farmacêuticas e de fragrâncias, ciência de materiais ou química bioorgânica. Essa reação tem sido tradicionalmente realizada por oxidantes fortes e tóxicos de metais que são prejudiciais ao meio ambiente (Dash, Patel e Mishra, 2009; Mukhopadhyay e Datta, 2008; Yuan, Chen e Zhao, 2011).

Os ácidos aromáticos têm sido também amplamente utilizados como matéria-prima para a produção industrial de cosméticos, fibras, plastificantes,

corantes, dentre outros (Chumbhale, V. *et al.*, 2005). Em uma escala industrial, o ácido benzóico tem sido produzido através da oxidação do tolueno em fase líquida ou em fase vapor, num processo que envolve um oxidante estequiométrico de alto valor e uma temperatura de reação elevada, contudo, apenas baixos rendimentos têm sido alcançados (Ilyas e Sadiq, 2009).

O oxidante peróxido de hidrogênio

Para superar as desvantagens dos processos de oxidação estequiométrica, o uso de oxidantes verdes juntamente com catalisadores sólidos recicláveis pode tornar efetivamente a produção de ácido benzóico a partir de benzaldeído mais econômica e benigna para o ambiente. De fato, nas últimas décadas os catalisadores homogêneos ou heterogêneos (além dos oxidantes limpos), substituíram gradualmente os reagentes de oxidação estequiométricos metálicos e tóxicos.

Diferente do oxigênio molecular, o peróxido de hidrogênio é líquido e não inflamável, além de ser barato e um oxidante verde aceitável, porque produz apenas água como subproduto, tendo uma elevada eficiência atômica (47% de oxigênio ativo por 100 % de H_2O_2) (Muzart, 2003).

Outra característica que o torna atraente é a sua segurança durante o armazenamento e transporte. Em particular, ele tem sido utilizado com sucesso na oxidação de aldeídos, mas requer sempre a presença de catalisadores para permitir que as reações de transferência de oxigênio possam prosseguir (Bernini *et al.*, 2005; Sato *et al.*, 2000; Tandon *et al.*, 2005). Além disso, alguns dos métodos baseados em peróxido exigem aditivos para um rigoroso controle de pH, agentes de transferência de fase ou mesmo solventes tóxicos (Cong *et al.*, 2006).

Recentemente a oxidação de compostos orgânicos com H_2O_2 e catalisada por metais de transição chamaram a atenção como uma alternativa viável ao uso de oxidantes ambientalmente agressivos (Alba-Rubio *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2017; Lü *et al.*, 2017).

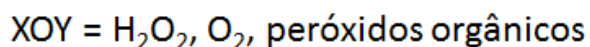
Catalisadores em reações de oxidação

O peróxido de hidrogênio, devido ao seu baixo potencial padrão de redução (+1,77 V), é um oxidante usado em diferentes reações de oxidação (Rana *et al.*, 2015). A maioria destes processos requer o uso de catalisadores que contém em sua estrutura algum metal de transição, normalmente metais nobres e caros (rutênio, paládio, irídio, ródio, etc.). Embora menos poluentes, o custo destes processos os torna de difícil aplicação na indústria química. Por conseguinte, parece ser desejável a possibilidade de realizar metodologias alternativas "verdes", também caracterizadas por uma fácil separação e reciclagem do catalisador (Villano, Acocella e Scettri, 2014).

Os catalisadores com metais de transição nobres podem ser potencialmente substituídos por polioxometalatos que contém em sua estrutura um metal com estado de oxidação elevado (W^{+6} , Mo^{+6}), capazes de ativar o peróxido de hidrogênio e oxidar o substrato desejado (Jahier *et al.*, 2016; Khenkin e Neumann, 2015; Li *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.*, 2016).

Reações de oxidação catalítica por transferência de oxigênio

A reação descrita no Esquema 2 pode ser chamada de oxidação catalítica por transferência de oxigênio. Neste tipo de reação, uma molécula doadora de oxigênio (XOY), na presença de um catalisador, transfere este elemento para o substrato (S). Vários metais representativos e de transição podem ser usados em combinação com oxigênio e peróxidos para efetuar incontáveis transformações químicas. Estes tipos de reações são as mais utilizadas industrialmente (Sheldon, 1993).



Esquema 2. Reações de oxidação catalítica por transferência de oxigênio.

Polioxometalatos (POMs)

Definição e estrutura

Heteropoliácidos (HPAs) são formas ácidas dos POMs. Os POMs são ânions de clusters discretos de óxido de metal de transição e compreendem uma classe de complexos inorgânicos de incomparável versatilidade e variação estrutural em simetria e tamanho, com aplicações em muitos campos da ciência.

Os POMs têm a fórmula geral $[X_xM_mO_y]^{q-}$, em que X^n é o heteroátomo, geralmente, um elemento do grupo 14 e 15 (por exemplo, Si^{4+} , Ge^{5+} , P^{5+} , As^{5+}), M representa um átomo de um metal (denominado de “átomo adenda”), normalmente do bloco *d* da Tabela Periódica com um alto número de oxidação (por exemplo $V^{+4, +5}$, Mo^{+6} ou W^{+6}) e o fator q , representa a carga do ânion, onde $q = 8-n$, sendo n a valência do heteroátomo X . Estes compostos sempre são carregados negativamente, mas esta densidade é altamente variável dependendo da composição elementar e estrutura molecular dos heteropoliânions (Figura 1).

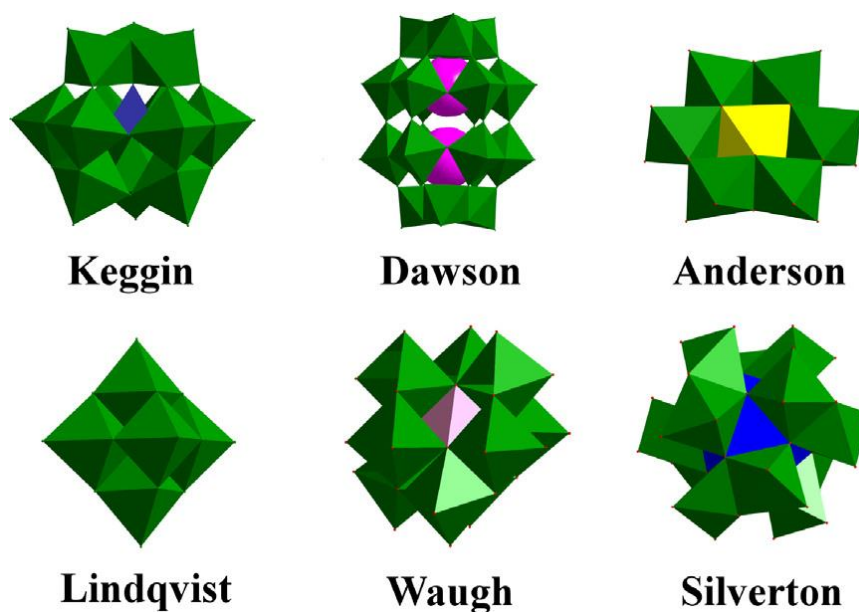


Figura 1. Estruturas POM clássicas em representações poliédricas (Omwoma *et al.*, 2015)

Os POMs são conhecidos desde o trabalho de Berzelius com o 12-molibdofosfato de amônio em 1826. Com o desenvolvimento da química dos POMs, vários tipos de estruturas (Keggin, Dawson, Anderson, Lindqvist, Waugn, Silverton) foram descobertas, incluindo o POM tipo Keggin, que são mais estáveis e ácidos (Omwoma *et al.*, 2014). Estes ânions de Keggin são os alvos deste trabalho.

A estrutura básica de Keggin (Figura 2) é constituída por um tetraedro XO_4 rodeado por uma rede compacta de doze octaedros MO_6 .

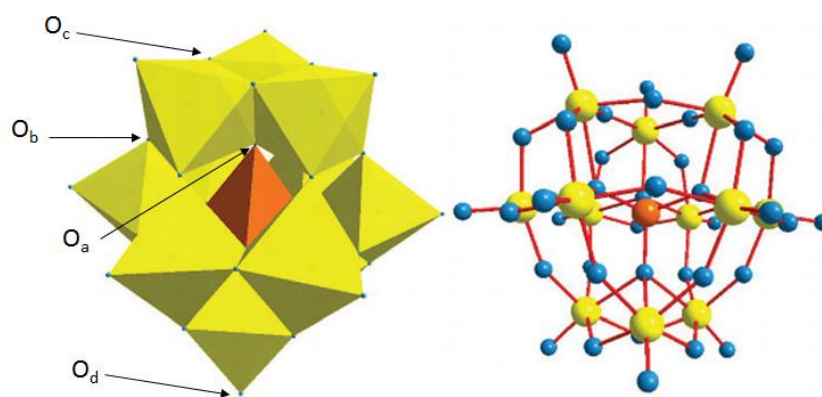


Figura 2. Estrutura básica de Keggin (Narkhede, Singh e Patel, 2015).

Estes octaedros estão dispostos em quatro grupos M_3O_{13} formados por três dos octaedros unidos por arestas com um vértice comum que é também o vértice do tetraedro central (Narkhede, Singh e Patel, 2015). Os átomos de oxigênio que constituem o heteropoliânion de Keggin podem ser classificados em quatro classes, e têm simetria equivalente:

- Oxigênios internos (O_a) ligados ao tetraedro central com quatro tríades de octaedros MO_6 ;
- Oxigênios (O_b) ligando os grupos M_3O_{13} através dos vértices;
- Oxigênios (O_c) ligando os octaedros através das arestas para formar tríades;
- Oxigênios (O_d) terminais.

Os POMs sólidos têm uma estrutura iônica discreta, que inclui cátions e prótons relativamente móveis como H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$ e água de hidratação, ao

contrário das estruturas empacotadas tais como zeólitas ou óxidos. A estrutura do cristal depende fundamentalmente do número de águas de hidratação.

A estrutura primária do POM (o ânion de Keggin) é conservada depois de uma substituição ou um processo de oxidação/redução e tem uma elevada mobilidade de prótons (Micek-Ilnicka, 2009; Wang *et al.*, 2016). Por outro lado, a estrutura secundária relacionada ao empacotamento dos ânions pode ser mudada, principalmente se forem introduzidos novos cátions ou alterados o número de águas de hidratação.

Propriedades dos POMs

Há várias décadas os POMs têm recebido muita atenção por suas diversas vantagens em catálise. Eles exibem uma acidez muito forte do tipo Brønsted, adequada para várias reações catalisadas por ácidos, tais como esterificação, transesterificação, hidrólise, alquilação e acilação de Friedel-Crafts e rearranjo de Beckmann (Kaur *et al.*, 2014; Rafiee e Khodayari, 2015; Shimizu e Satsuma, 2011; Singh e Patel, 2015; Singh, Patel e Prakashan, 2015).

Outra vantagem é que os POMs também têm propriedades redox interessantes, as quais permitem um controle rápido e reversível do número de oxidação dos metais sob condições de reação brandas, o que os torna catalisadores promissores para a oxidação de alcanos, aromáticos, olefinas, álcoois, etc. (Farsani e Yadollahi, 2014; Song *et al.*, 2016)

Mais importante do que as suas propriedades químicas (força ácido-base, potencial redox e solubilidade em meios aquosos ou orgânicos), os POMs podem ter sua estrutura e composição modificadas facilmente gerando uma gama de catalisadores. Além disso, se comparados com complexos organometálicos comuns, POMs são termicamente e oxidativamente estáveis em relação aos doadores de oxigênio (Zhou *et al.*, 2013)

Outras propriedades estruturais, tais como o seu tamanho (com valores que variam entre 10 e 12 Å), elevado peso molecular (1000-10000 Daltons) e carga iônica elevada também merecem destaque. Eles são eletrólitos fortes,

termicamente estáveis ao ar e têm baixa volatilidade em determinadas condições de reação. Outra característica dos POMs é ter uma estrutura molecular semelhante tanto em fase sólida quanto líquida, sendo que na sua forma ácida pode ser facilmente dissolvida em água e em solventes polares. Além disso, a sua síntese é simples e de baixo custo (Walsh *et al.*, 2016).

Acidez dos POMs

HPAs são os ácidos formados pela combinação dos heteropoliânions com os prótons. HPAs apresentam uma baixa densidade de carga na superfície das moléculas esféricas, porque a carga negativa do heteropoliânion é distribuída sob o grande número de átomos que o constitui. Assim, a carga negativa não está totalmente localizada sobre a superfície exterior do ânion, devido à presença da dupla ligação $M=O$, polarizando a carga negativa do oxigênio para os átomos de metal positivos no interior da estrutura. Devido a esta deslocalização de carga nos heteropoliânions, os heteropoliácidos tem uma elevada acidez de Brønsted (i.e., cem vezes maior do que o ácido sulfúrico), mesmo quando em meio não aquoso. Quando usados na forma sólida sua acidez é maior do que os ácidos sólidos clássicos, tais como aluminas, sílicas e zeólitas (Romanelli *et al.*, 2005).

Além disso, os HPAs têm uma alta condutividade protônica à temperatura ambiente comparável à dos ácidos minerais comuns, seja quando este se encontra em solução ou no estado cristalino (condutividade de prótons depende do número de moléculas de água da estrutura).

Os HPAs em solução aquosa são completamente dissociados; em solventes não aquosos a acidez depende da sua composição. Assim, a tendência de força ácida segue a ordem $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40}$.

Estruturas lacunares

Poliânions (XM_{12}) têm a capacidade de formar blocos, especialmente estruturas lacunares, resultante da remoção de um dos octaedros constituintes (XM_{11}). Estas estruturas lacunares mostradas na Figura 3 podem atuar como ligantes inorgânicos multidentados para acomodar cátions de metais de transição ou lantanídeos de terras raras (XM_{11}Y), incluindo estruturas em sanduíche ($\text{Y}_4(\text{XM}_9)_2$) (Balula *et al.*, 2013).

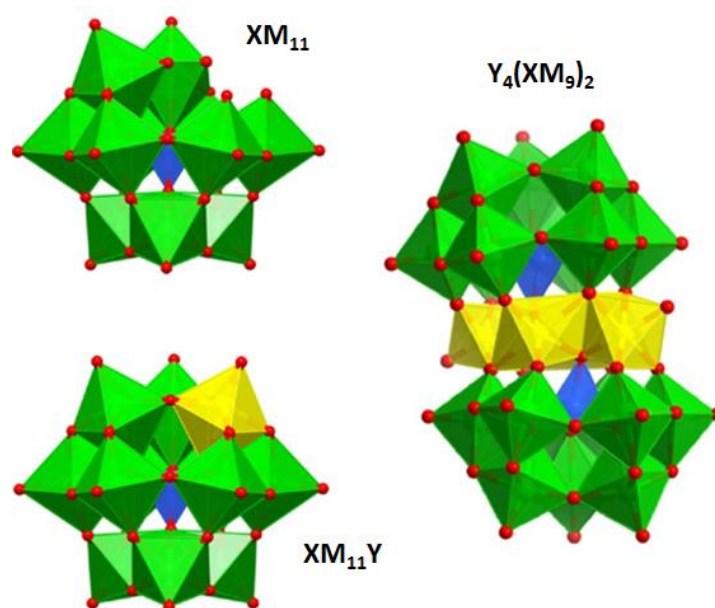


Figura 3. Representação das estruturas dos POMs: XM_{11} lacunar (superior esquerdo), XM_{11}Y mono-substituído (inferior esquerdo) e sanduíche $\text{Y}_4(\text{XM}_9)_2$ (lado direito) (Walsh *et al.*, 2016).

A importância destas estruturas de Keggin, juntamente com a demanda por novos materiais para uso de tecnologias em nanoescala, tem estimulado o desenvolvimento de novos sistemas de fases com múltiplos componentes complexos. O principal desafio consiste em controlar suas propriedades. Um dos procedimentos mais eficazes para controlar e melhorar as suas propriedades é variar o entorno dos complexos formados com metais de transição e a substituição do heteroátomo central, ou átomos metálicos

constituintes, sem causar mudanças fundamentais nas suas estruturas (Dong *et al.*, 2017).

Aplicações

Os POMs são estudados em diversas áreas, na medicina, por exemplo, são usados como antitumorais e agentes antivirais (Bai *et al.*, 2017; Qi *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2016).

Um campo onde o crescimento tem aumentado continuamente é a catálise. Nessa área, tanto a sua natureza ácida como o seu poder de oxidação tem sido usado em reações em fase homogênea e heterogênea. Os POMs são interessantes do ponto de vista econômico e ambiental tanto a nível acadêmico quanto industrial, porque podem ser usados junto com agentes oxidantes permitidos pela química verde, como o oxigênio molecular e o peróxido de hidrogênio (Omwoma *et al.*, 2014).

Os POMs podem ser utilizados para substituir os ácidos convencionais, orgânicos e inorgânicos, em muitas reações em fase líquida (Lü *et al.*, 2017). Ao contrário de catalisadores convencionais, POMs sólidos não são corrosivos e são mais fáceis de manipular. Outras vantagens seriam a simplificação do isolamento do produto a partir de misturas de reação, a reutilização, e de acordo com as condições de reação, altamente seletivos, minimizando a ocorrência de reações secundárias (Dong *et al.*, 2017).

Um passo importante no desenvolvimento de processos químicos ambientalmente benignos é substituir os atuais processos em fase homogênea por processos heterogêneos. Os processos promovidos por catalisadores suportados têm vantagens como a simplicidade de separação e o isolamento do produto e reutilização do catalisador (Afrasiabi, Farsani e Yadollahi, 2014).

Indústrias relacionadas com a química fina são as de maior crescimento nas últimas décadas. No entanto, a aplicação de catalisadores nestas indústrias é relativamente nova. O uso de catalisadores é essencial para processos controlados, uma vez que pode substituir os processos

estequiométricos por catalíticos podendo reduzir os custos (Jiang e Liu, 2017; Wu *et al.*, 2014).

Catalisadores suportados sólidos com uma área superficial elevada são capazes de ativar peróxido de hidrogênio em solução, tendo tornado-se uma opção atraente para a oxidação de álcoois e aldeídos (Dong *et al.*, 2013; Farsani e Yadollahi, 2014; Zhou *et al.*, 2013). Entre os diferentes catalisadores suportados utilizados para ativar o peróxido de hidrogênio, os POMs do tipo Keggin recebem atenção significativa devido à sua versatilidade e diversidade estrutural, sendo usados ancorados ou impregnados em uma variedade de suportes como zeólitas e sílicas mesoporosas (Chen *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2012; Sousa *et al.*, 2011).

Embora a imobilização de um catalisador homogêneo sobre suporte sólido continue sendo uma área amplamente explorada, ainda há algumas desvantagens que tem motivado a busca de novas alternativas. Recentemente, Hübner e colaboradores (2016) destacaram que vários dopantes comumente suportados em sólidos são instáveis sob as condições de reação e podem sofrer lixiviação ou desativação.

Em segundo lugar, em alguns casos, ocorre uma diminuição na taxa de conversão e seletividade das reações catalisadas por suportes sólidos, se for comparada com as reações com o catalisador homogêneo. O último e mais importante é que o processo de imobilização gera um custo extra que é adicionado ao processo, além do tempo gasto para sintetizar tanto o suporte como o catalisador suportado.

Uma alternativa ainda pouco explorada é a utilização de heteropolissais lacunares insolúveis como catalisadores sólidos (Balula *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2010). Em especial, quando o metal de transição é incluído na estrutura destes sais lacunares, a atividade do polioxometalatos de tipo Keggin pode ser significativamente melhorada, resultando em catalisadores sólidos ativos e seletivos, que podem ser efetivamente recuperados e reutilizados (Pathan e Patel, 2013).

Referências

- AFRASIABI, R., FARSANI, M. R., YADOLLAHI, B. *Tetrahedron Letters*, 55, 3923–3925, **2014**.
- ALBA-RUBIO, A. C.; FIERRO, J. L. G.; LEÓN-REINA, L.; MARISCAL, J. A.; DUMESIC, M.; LOPEZ, M. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 269–280, **2017**.
- ARMOR, J. N. *Catalysis Today*, 163, 3–9, **2009**.
- BAI, Z., ZHOU, C., XU, H., WANG, G., PANG, H., MA, H. *Sensors and Actuators B*, 243, 361–371, **2017**.
- BALULA, S. S., SANTOS, I. C. M. S., CUNHA-SILVA, L., CARVALHO, A. P., PIRES, J., FREIRE, C., CAVALEIRO, A. M. V. *Catalysis Today*, 203, 95–102, **2013**.
- BERNINI, R., CORATTI, A., PROVENZANO, G., FABRIZI, G., TOFANI, D. *Tetrahedron*, 61(7), 1821–1825, **2005**.
- CHEN, Y., CAO, Y., ZHENG, G. P., DONG, B. B., ZHENG, X. C. *Advanced Powder Technology*, 25(4), 1351–1356, **2014**.
- CHUMBHALE, V. R., PARADHY, S. a, ANILKUMAR, M., KADAM, S. T., BOKADE, V. V. *Chemical Engineering Research & Design*, 83(A1), 75–80, **2005**.
- COELHO, J.V., OLIVEIRA, L., MOURA, F., De SOUZA, P., SILVA, C., BATISTA, K., Da SILVA, M. *Applied Catalysis A: General*, 419, 215–220, **2015**.
- CONG, Z.-Q., WANG, C.-I., CHEN, T., YIN, B.-Z. *Synthesis Communication*, 36(5), 679–683, **2006**.
- DASH, S., PATEL, S., MISHRA, B. K. *Tetrahedron*, 65(4), 707–739, **2009**.

- DONG, B. B., ZHANG, B. B., WU, H. Y., LI, S. D., ZHANG, K., ZHENG, X. C. *(Microporous and Mesoporous Materials, 176, 186–193, 2013.*
- DONG, X., YU, C., WANG, D., ZHANG, Y., WU, P., HU, H., XUE, G. *Material Research Bulletin, 85, 152-160, 2017.*
- FARSANI, M. R., JALILIAN, F., YADOLLAHI, B., RUDBARI, H.A. *Polyhedron, 76, 103-107, 2014.*
- FARSANI, M. R., YADOLLAHI, B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 392, 8–15, 2014.*
- FECHETE, I., WANG, Y., VÉDRINE, J. C. *Catalysis Today, 189, 2–27, 2012.*
- HÜBNER, S., De VRIES, J. G., FARINA, V. *Advanced Synthesis and Catalysis, 358(1), 3–25, 2016.*
- ILYAS, M., SADIQ, M. *Catalysis Letters, 128(3–4), 337–342, 2009.*
- JAHER, C., TOUZANI, R., KADIRI, S. EL, NLATE, S. *Inorganica Chimica Acta, 450, 81-86, 2016.*
- JIANG, M.-X., LIU, C.-G. *Journal of Molecular Graphics and Modelling, 73, 8–17, 2017.*
- KAUR, G., KAUR, J., ARORA, P., DEVI, N. *Tetrahedron Letters, 55, 1136–1140, 2014.*
- KHENKIN, A. M., NEUMANN, R. *Journal of Organometallic Chemistry, 793, 134–138, 2015.*
- LI, B., MA, W., HAN, C., LIU, J., PANG, X., GAO, X. *Microporous and Mesoporous Materials, 156, 73–79, 2012.*
- LI, J., ZHANG, C., JIANG, P., LENG, Y. *Catalysis Communications, 94, 13-17, 2017.*

- LIU, S., CHEN, L., WANG, G., LIU, J., GAO, Y., LI, C., SHAN, H. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 85–92, **2015**.
- LÜ, H., LI, P., LIU, Y., HAO, L., REN, W., ZHU, W., YANG, F. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1004–1009, **2017**.
- LUDWIG, J. R., SCHINDLER, C. S. *Chem*, 2, 313–316, **2017**.
- MA, B., ZHANG, Y., DING, Y., ZHAO, W. *Catalysis Communications*, 11(9), 853–857, **2010**.
- MICEK-ILNICKA, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308, 1–14, **2009**.
- MICHEL, T., COKOJA, M., KÜHN, F. E. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 368, 145–151, **2013**.
- MUKHOPADHYAY, C., DATTA, A. *Catalysis Communications*, 9(15), 2588–2592, **2008**.
- MUZART, J. *Tetrahedron*, 59(31), 5789–5816, **2003**.
- NARKHEDE, N., SINGH, S., PATEL, A. *Green Chemistry*, 17(1), 89–107, **2015**.
- NDOLOMINGO, M. J., MEIJBOOM, R. *Applied Surface Science*, 398, 19–32, **2017**.
- OMWOMA, S., GORE, C. T., JI, Y., HU, C., SONG, Y. F. *Coordination Chemistry Reviews*, 286, 17–29, **2014**.
- PATHAN, S., PATEL, A. *Applied Catalysis A: General*, 459, 59–64, **2013**.
- QI, Y., XIANG, Y., WANG, J., QI, Y., LI, J., NIU, J., ZHONG, J. *Antiviral Research*, 100, 392–398, **2013**.
- RAFIEE, E., KHODAYARI, M. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 398, 336–343, **2015**.

- RAMOS da SILVA, J. M., da GRAÇA NASCIMENTO, M. *Process Biochemistry*, 47, 517–522, **2012**.
- RANA, S., MADDILA, S., PAGADALA, R., PARIDA, K. M., JONNALAGADDA, S. B. *Catalysis Communications*, 59, 73–77, **2015**.
- RIBEIRO, S. O., JULIÃO, D., CUNHA-SILVA, L., DOMINGUES, V. F., VALENÇA, R., RIBEIRO, J. C., BALULA, S. S. *Fuel*, 166, 268–275, **2016**.
- ROMANELLI, G. P., AUTINO, J. C., BLANCO, M. N., PIZZIO, L. R., RONCO, J. J. *Applied Catalysis A: General*, 295, 209–215, **2005**.
- SATO, K., HYODO, M., TAKAGI, J., AOKI, M., NOYORI, R. *Tetrahedron Letters*, 41(9), 1439–1442, **2000**.
- SHELDON, R. A. *Topics in Current Chemistry*, 164, 21–43, **1993**.
- SHIMIZU, K., SATSUMA, A. *Energy Environmental Science*, 4, 3140–3153, **2011**.
- SILVA, J.M.R., NASCIMENTO, M.G. *Process Biochemistry*, 47, 517–522, **2012**.
- SINGH, S., PATEL, A. *Fuel*, 159, 720–727, **2015**.
- SINGH, S., PATEL, A., PRAKASHAN, P. *Applied Catalysis A: General*, 505, 131–140, **2015**.
- SONG, X., ZHU, W., LI, K., WANG, J., NIU, H., GAO, H., JIA, M. *Catalysis Today*, 259, 59–65, **2016**.
- SOUSA, J. L. C., SANTOS, I. C. M. S., SIMÕES, M. M. Q., CAVALEIRO, J. A. S., NOGUEIRA, H. I. S., CAVALEIRO, A. M. V. *Catalysis Communications*, 12(6), 459–463, **2011**.
- TANDON, P. K., BABOO, R., SINGH, A. K., GAYATRI, PURWAR, M. *Applied Organometallic Chemistry*, 19(10), 1079–1082, **2005**.

- VILLANO, R., ACOCELLA, M. R., SCETTRI, A. *Tetrahedron Letters*, 55(15), 2442–2445, **2014**.
- WALSH, J. J., BOND, A. M., FORSTER, R. J., KEYES, T. E. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 217–234, **2016**.
- WANG, R. Q., SUO, L., ZHENG, D. M., DU, Y., WU, L. X., Bi, L. H. *Inorganica Chimica Acta*, 443, 218–223, **2016**.
- WU, N., LI, B., MA, W., HAN, C. *Microporous And Mesoporous Materials*, 186, 155–162, **2014**.
- YUAN, Z., CHEN, B., ZHAO, J. *Chemical Engineering Science*, 66(21), 5137–5147, **2011**.
- ZHANG, D.-D., HU, L.-L., CHEN, Q., CHEN, X.-W., WANG, J.-H. *Talanta*, 159, 23–28, **2016**.
- ZHENG, C., HE, G., XIAO, X., LU, M., ZHONG, H., ZUO, X., NAN, J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 201–210, **2017**.
- ZHOU, L., DONG, B., TANG, S., MA, H., CHEN, C., YANG, X., XU, J. *Journal of Energy Chemistry*, 22(4), 659–664, **2013**.

1. CAPÍTULO 1

Síntese e Caracterização de Catalisadores Sais de Potássio de Heteropoliácidos Lacunares Substituídos com Metais

1.1 INTRODUÇÃO

Heteropoliácidos de Keggin (HPAs) são uma classe versátil de catalisadores úteis em uma infinidade de reações atraentes do ponto de vista sintético e industrial (Misono *et al.*, 2000). HPAs de Keggin são clusters de óxidos metálicos com uma estrutura cristalina bem definida, cuja composição pode ser facilmente modificada pela remoção ou introdução de cátions metálicos (Omwoma *et al.*, 2015). Os prótons têm alta força ácida devido ao tamanho e à labilidade dos heteropoliânions (Timofeeva, 2003). Embora os HPAs puros sejam compostos sólidos, os ácidos fosfotungstínicos e fosfomolibdicos volumosos apresentam baixa atividade catalítica em algumas reações ácidas, devido à sua baixa área de superfície específica (Kozhevnikov, 1998).

Além das propriedades ácidas, esta classe de polioxometalatos tem potencial redox que os torna ativos em reações de oxidação de álcoois e olefinas (Ritchie *et al.*, 2008). No entanto, a maioria das HPAs são solúveis em solventes orgânicos, que dificultam seu uso como catalisadores recicláveis. Uma estratégia comumente explorada é suportar os HPAs de Keggin em um material sólido com alta área superficial (Da Silva e Liberto, 2016; Nandiyanto *et al.*, 2009; Pathan e Patel, 2011; Sousa *et al.*, 2011). Embora existam vários exemplos que descrevem o uso dos HPAs suportados de forma sólida, os problemas de lixiviação e a síntese laboriosa são algumas desvantagens desses catalisadores sólidos (Narkhede, Sukriti e Patel, 2015).

Uma abordagem alternativa é substituir os prótons da estrutura HPA por cátions de raio grande (cerca de 1,30 Å), com o objetivo de torná-los catalisadores insolúveis (Pizzio, Cáceres e Blanco, 1998). Cátions metálicos como K^+ , Cs^+ , ou cátions orgânicos como os alquil amônio têm sido os mais usados (Kaur e Kozhevnikov, 2002; Pizzio e Blanco, 2007). Embora ativos em algumas reações catalisadas por ácido (isto é, sais HPA de Cs^+), estes catalisadores foram mal utilizados, principalmente porque a remoção total de prótons reduz a força ácida dos HPA (Pizzio e Blanco, 2003). Os sais HPA de Césio têm alta área superficial (cerca de $130\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), no entanto, apresentam

alguns problemas de separação do meio de reação, fazendo com que eles devam ser suportados em sílica ou outras matrizes sólidas (Kozhevnikov, 1995).

Por outro lado, a substituição total de prótons por cátions metálicos ácidos de Lewis resultou em catalisadores ativos em reações catalisadas por ácido, como a acilação e a esterificação (Da Silva, Liberto e Leles, 2016; Mendez *et al.*, 2011). Além disso, o potencial redox dos HPAs pode ser melhorado pela troca de um ou mais átomos adenda (i.e., tungstênio ou molibdênio), gerando lacunas que podem ser preenchidas com cátions metálicos (Maksimchuk *et al.*, 2007). Estes catalisadores de HPAs lacunares substituídos com metais são potenciais candidatos para substituir os HPAs suportados, pois além de conterem cátions metálicos na estrutura dos ânions de Keggin, durante sua síntese eles tem seus prótons totalmente trocados por cátions de grande raio, resultando em sais insolúveis e com alta área superficial (Pathan e Patel, 2013).

Neste capítulo, vamos descrever a síntese e caracterização dos sais de potássio lacunares de HPAs silicotunguístico, fosfotunguístico e fosfomolibdico e dos sais gerados pela introdução de diferentes cátions metálicos (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) nas suas lacunas.

1.2 OBJETIVOS

- Sintetizar heteropolissais lacunares $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) a partir do heteropoliácido $H_4SiW_{12}O_{40}$;
- Caracterizar os heteropolissais lacunares $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) por técnicas instrumentais como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), potenciometria, análise termogravimétrica (TG) e fisissorção de nitrogênio;
- Sintetizar heteropolissais lacunares $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) a partir do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$;
- Caracterizar os heteropolissais lacunares $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) por técnicas instrumentais como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), potenciometria e fisissorção de nitrogênio;
- Sintetizar heteropolissais lacunares $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) a partir do heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$;
- Caracterizar os heteropolissais lacunares $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) por técnicas instrumentais como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), potenciometria e fisissorção de nitrogênio;

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Reagentes e solventes

$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 99 %

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 99 %

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 99 %

KCl (Sigma-Aldrich), 99 %

KHCO_3 (Sigma-Aldrich), 99,5 %

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo científica), 99 %

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), 98 %

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), 98 %

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), 99 %

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 99 %

Metanol (Sigma-Aldrich), 99 %

Etanol (Sigma-Aldrich), 99 %

n-butilamina (Vetec), 99 %

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

1.3.2 Síntese de catalisadores

Os sais de HPA de $\text{K}_{8-n}\text{SiW}_{11}\text{M}^n\text{O}_{39}$, $\text{K}_{(7-n)}\text{PW}_{11}\text{M}^n\text{O}_{39}$ e $\text{K}_{(7-n)}\text{PMo}_{11}\text{M}^n\text{O}_{39}$ ($\text{M}(\text{X}) = \text{Cu}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Al}(\text{III})$) foram preparados de acordo com o método modificado descrito na literatura (Jonnevijlle, Tourné C.M. e Tourné, G.F, 1982; Khenkin e Neumann, 2002).

A uma solução aquosa contendo $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.29 mmol; 100 mL), adicionou-se KCl (13,4 mmol) com agitação vigorosa. Em seguida, uma solução aquosa de KHCO_3 (1 mol L^{-1}) foi lentamente adicionada, e o pH da solução foi ajustado em torno de 5.5. A solução obtida foi filtrada para retirar material insolúvel (se necessário) e depois concentrada em um rotaevaporador

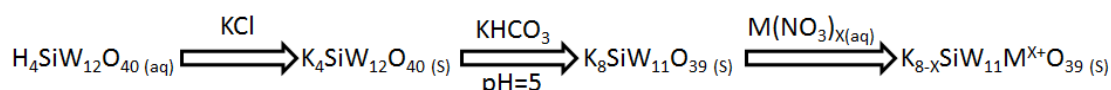
a 40 °C para dar um precipitado branco. O sólido branco ($K_8SiW_{11}O_{39} \cdot n H_2O$) foi separado por filtração e depois foi seco a 25 °C (Miura e Kamiya, 2012).

O cátion metálico foi diretamente incorporado na estrutura do heteropoliânion do sal de HPA lacunar (por exemplo, $SiW_{11}O_{39}^{8-}$). Para fazê-lo, dissolveu-se 5 g de sal $K_8SiW_{11}O_{39}$ em 30 mL de água destilada (80 °C). Uma quantidade apropriada de solução aquosa contendo precursor de metal foi dissolvida separadamente em 20 mL de água destilada. As duas soluções foram misturadas à mesma temperatura (80 °C) e agitadas vigorosamente durante 1 h. A solução transparente resultante foi esfriada até temperatura ambiente e foram adicionados 100 mL de mistura de metanol-etanol (razão de volume 1:1), formando-se imediatamente um precipitado. O produto sólido foi filtrado, lavado com metanol e seco em estufa por 12 horas a 80 °C para obter o catalisador $K_{8-x}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M(n) = Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)$ e $Al(III)$).

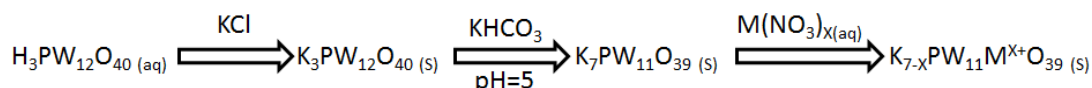
Todos os catalisadores foram tratados termicamente a 100 °C por 3 horas no ar antes das etapas de caracterização e testes catalíticos.

O mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar catalisadores lacunares $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ e $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$.

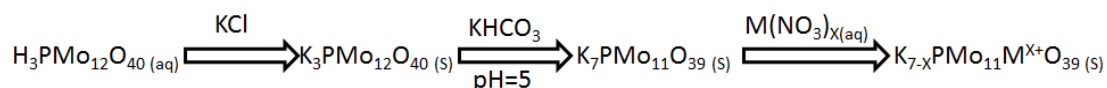
Nos Esquemas 3-5 estão representados os processos das sínteses dos sais lacunares trocados por um cátion metálico a partir do sal metálico de nitrato precursor e do ácido silicotungústico, fosfotungústico e fosfomolibdico.



Esquema 3. Síntese dos catalisadores $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M(n) = Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III)$).



Esquema 4. Síntese dos catalisadores $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ ($M(n) = Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III)$).



Esquema 5. Síntese dos catalisadores $\text{K}_{(7-n)}\text{PMo}_{11}\text{M}^n\text{O}_{39}$ ($\text{M}(n) = \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Al}(\text{III})$).

Como foi mencionado, a remoção de um óxido de metal (MO) em pH adequado a partir de POMs originais conduz à formação de POMs mono-lacunares (Figura 4) (Narkhede, Singh e Patel, 2015).

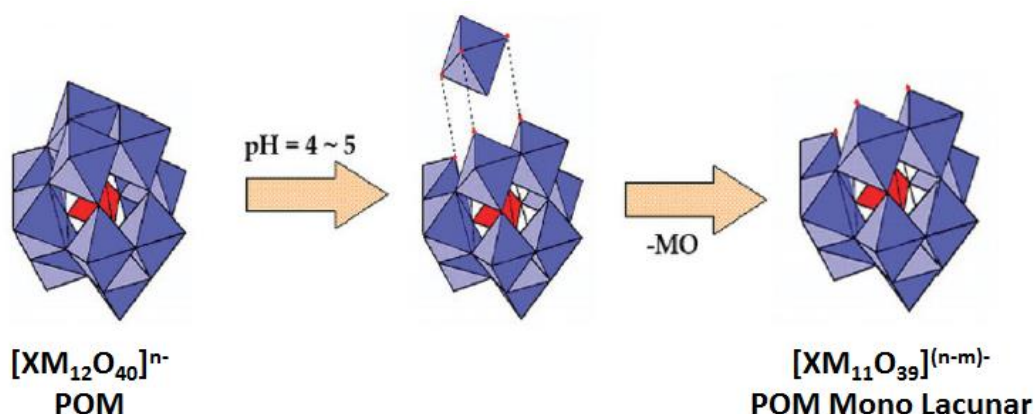


Figura 4. Formação de POM mono-lacunar (Narkhede, Singh e Patel, 2015).

1.3.3 Caracterização de catalisadores

Foram sintetizados 15 catalisadores lacunares derivados dos HPAs $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Os melhores resultados nos processos de oxidação estudados foram com os catalisadores lacunares derivados dos HPAs $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, portanto, a caracterização se focará nesses 10 catalisadores $\text{K}_{(8-n)}\text{SiW}_{11}\text{M}^n\text{O}_{39}$ e $\text{K}_{(7-n)}\text{PW}_{11}\text{M}^n\text{O}_{39}$ ($\text{M}^n = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) e seus precursores.

1.3.3.1 Análise por espectroscopia no IV

A região do espectro eletromagnético mais utilizado para análise no IV está entre 4000 e 400 cm^{-1} , onde ocorrem as ressonâncias para as frequências de vibração molecular. O movimento vibracional associado a uma determinada

freqüência é geralmente dominado pelo movimento de alguns átomos ou um grupo de átomos, resultando na chamada freqüência de vibração. Essas freqüências são características de um grupo de átomos, mais ou menos independentes, da estrutura do resto da molécula (Barbosa, 2007).

Em princípio, para apreciar os efeitos das interações representadas no espectro IV, decidiu-se seguir o método de identificação por similaridade de banda. Isso nos permite verificar a pureza dos compostos e avaliar nos sólidos a influência das modificações introduzidas na estrutura de Keggin.

As medições da espectroscopia IV-TF foram realizadas para verificar se a estrutura do ânion de Keggin foi mantida ou não após a remoção do átomo de tungstênio e a introdução do cátion metálico no heteropoliânion lacunar. As bandas de absorção típicas do anion de Keggin em bandas entre 1700 e 400 cm^{-1} .

Os espectros IV-TF dos catalisadores obtidos a partir de HPAs foram registados num espectrômetro IV-TF Varian 660 com acessório de refletância utilizando placas de KBr sob condições ambientes.

1.3.3.2 Análise por Difração de raios X

A difração de raios X em pó é uma técnica analítica não-destrutiva utilizada para a caracterização de materiais cristalinos. Os materiais micro e nano-cristalinos podem ser caracterizados por esta técnica (incluindo inorgânicos, orgânicos, minerais, zeólitos, catalisadores, metais e cerâmicas). Para a maioria das aplicações, é possível obter informações dependendo da natureza da microestrutura da amostra (cristalinidade, imperfeições estruturais, tamanho cristalino, textura), a complexidade da estrutura cristalina (número de átomos na célula unitária assimétrica, volume da célula unitária) e a qualidade dos dados experimentais. Os perfis das linhas de difração observadas em um diagrama de difração de pó são distribuições de I (intensidade) vs 2θ (ângulo) definidas por vários parâmetros:

- a posição do ângulo de reflexão $2\theta_0$ na máxima intensidade (referido ao espaçamento da rede d do plano de difração hkl e o comprimento de onda λ de acordo com a lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$);
- a dispersão da distribuição;
- o fator de forma da linha;
- a intensidade integrada (proporcional ao quadrado da amplitude do fator estrutural).

Uma rede cristalina é uma distribuição regular tridimensional de átomos no espaço. Estes são organizados gerando planos paralelos separados um do outro pela distância d , que varia de acordo com a natureza do material. Em um cristal, os planos existem em várias orientações diferentes, cada uma com seu espaçamento d específico. Quando um feixe de raios X monocromático com um comprimento de onda, λ , age sob os planos de uma rede em um cristal em um ângulo θ , a difração ocorre apenas quando a distância percorrida pelos raios refletidos a partir dos planos sucessivos difere por um número inteiro n de comprimentos de onda. Variando o ângulo θ , as condições da lei de Bragg são atendidas para diferentes espaçamentos d em materiais policristalinos (Guinier, 1963).

A representação gráfica das posições angulares e as intensidades dos picos de difração resultantes produzem um diagrama característico da amostra. Quando uma mistura de diferentes fases está presente, o difractograma é formado pela soma dos diagramas individuais. Assim, uma das principais aplicações desta técnica é a identificação de fases presentes em uma amostra sólida em pó. Em catálise a difração de raios X pode estabelecer a conservação ou perda de cristalinidade após a adição dos cátions metálicos na estrutura lacunar dos sais de heteropoliácidos de Keggin (Corma e Martínez, 1996).

O padrão de DRX dos catalisadores em pó foi registrado com um difratômetro de raios X modelo Bruker D8 Discovery utilizando radiação de Cu filtrada com Ni, operando a 40 kV e 40 mA. As medições foram realizadas no passo de $0,04^\circ$ com um tempo de contagem de 0,5 s na gama 2θ de 5-80 graus.

1.3.3.3 Análise da força ácida dos catalisadores

A titulação potenciométrica em solventes não aquosos é um método potenciométrico utilizado para determinar a acidez dos catalisadores. O sistema físico consiste num sólido disperso num solvente não aquoso, que é titulado com uma solução de uma amina (*n*-butilamina) no mesmo solvente não aquoso.

O potencial do eletrodo varia em função do ambiente em que o eletrodo é imerso. O benzeno, isooctano e acetonitrila foram utilizados como solventes. A acetonitrila é um solvente polar aprótico, e evita o problema da adsorção irreversível dos prótons. Neste método, a medição do potencial do eletrodo é determinada principalmente pelo ambiente ácido imposto nos arredores da membrana do eletrodo de vidro por imersão nas partículas ácidas.

A curva de titulação é construída ao traçar o potencial de eletrodo medido como uma função dos miliequivalentes de base (meq_{base}) adicionados por grama de sólido ($\text{g}_{\text{sólido}}$). Como critério para a interpretação dos resultados de acidez superficial por titulação com *n*-butilamina, sugere-se que o potencial inicial do eletrodo (E_i) indica a força máxima de sítios ácidos da superfície e o intervalo em que o patamar é atingido ($\text{meq}_{\text{base}} / \text{g}_{\text{catalisador}}$) mostra o número total de sítios ácidos. A força pode ser definida de acordo com os seguintes intervalos: sítio muito forte, $E_i > 100 \text{ mV}$; sítio forte, $0 < E_i < 100 \text{ mV}$; sítio fraco, $-100 < E_i < 0 \text{ mV}$; e sítio muito fraco, $E_i < -100 \text{ mV}$ (Kuzminska *et al.*, 2014).

A acidez dos catalisadores foi medida por titulação potenciométrica em um potenciômetro Bel, modelo W3B, com *n*-butilamina de acordo com o procedimento relatado na literatura (Pizzio *et al.*, 2003b).

1.3.3.4 Análise da superfície específica e da estrutura dos poros

A análise textural de um sólido estuda as características de sua porosidade (tamanho e volume de poro) e sua área superficial. A técnica de fisissorção de gases é a mais utilizada para esses propósitos e consiste em colocar um gás (N_2) em contato com a superfície de um sólido (no nosso caso,

um catalisador) produzindo um equilíbrio entre as moléculas adsorvidas e as moléculas em fase gasosa, que depende da pressão e temperatura do gás.

A relação entre o volume das moléculas adsorvidas e a pressão a temperatura constante é mostrada em uma isoterma de adsorção que geralmente pertence a um dos seis tipos (denominados I a VI) de acordo com a classificação IUPAC (Figura 5). A forma de cada isoterma está relacionada a diferenças na energia de interação entre o adsorvente e o adsorvato, e com a porosidade do material.

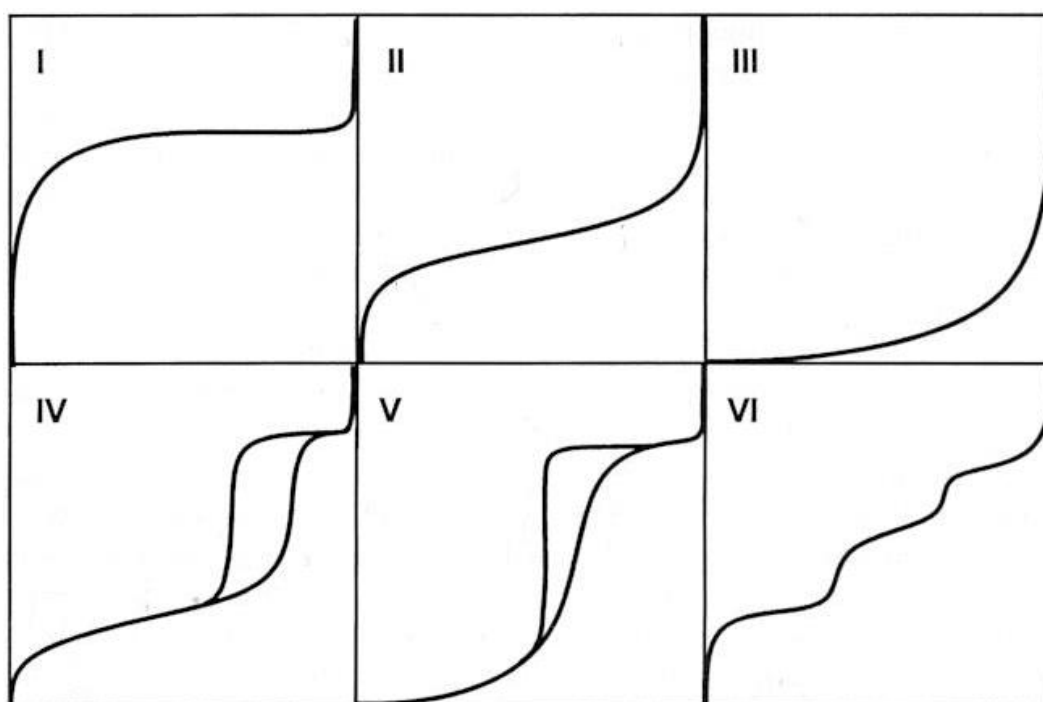


Figura 5. Os seis tipos de isotermas de adsorção (fisisorção) de acordo com a classificação da IUPAC (Brunauer *et al.*, 1940).

Para medir a área superficial e a distribuição dos poros, utilizou-se o método BET (Brunauer *et al.*, 1940), que consiste em medir a quantidade de gás adsorvido necessário para cobrir a superfície livre do adsorvato, com uma camada de espessura de uma molécula (volume monocamada (V_m)). A área superficial é igual à V_m vezes a área coberta pelo volume unitário do gás. Usando N_2 , a área de superfície é obtida pela equação:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 V_m (\text{cm}^3 (\text{CNTP})/\text{g})$$

onde: 4,35 é uma constante que envolve a área coberta por uma molécula de N₂.

Embora o modelo BET tenha sofrido várias críticas porque as superfícies reais dos sólidos não seguem todas as aproximações do modelo, é o método mais utilizado para determinar a área superficial de sólidos. No intervalo de pressões relativas 0.05-0.35 é capaz de interpolar os dados experimentais para a maioria dos sólidos (Moffat, 1989).

Os catalisadores sintetizados neste estudo foram caracterizados por fisissorção de N₂ a 77 K para determinação da área específica pelo método BET. O diâmetro de poros foi determinado pelo método BJH. Foi utilizado um aparelho volumétrico NOVA 1200e, analisador de área de superfície e tamanho de poro Quantachrome. Para cada experiência foi desgaseificado cerca de 150 mg de catalisador durante 5 h a 200 °C a uma pressão relativa na faixa de 0,01 a 1,00 (P/P₀).

1.3.3.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica quantitativa e baseia-se na variação de massa que uma amostra sofre à medida que a temperatura aumenta, em uma atmosfera controlada. As mudanças na amostra produzem variações de massa que são registradas por uma curva termogravimétrica que expressa a porcentagem de massa em função da temperatura e fornece informações sobre a estabilidade térmica da amostra, bem como sua pureza e grau de hidratação.

Esta técnica é utilizada para estudar a estabilidade térmica dos heteropoliânions, um fator importante em catálise, especialmente quando as temperaturas da reação são altas. Por outro lado, por meio de TGA é possível estabelecer o grau de hidratação do catalisador, no nosso caso, dos sais HPA com troca de metal (Micek, 2009).

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

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Análise por espectroscopia no IV

1.4.1.1 Sais Lacunares derivados do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

O sal de cobalto foi o mais ativo na reação de oxidação de benzaldeído (ver Capítulo 2) por isso foi selecionado para discutir este tópico. Os espectros IV-TF do HPA silicotungústico de Keggin, sais intermediários e heteropolissal lacunar trocado por cobalto (II) são apresentados na Figura 6.

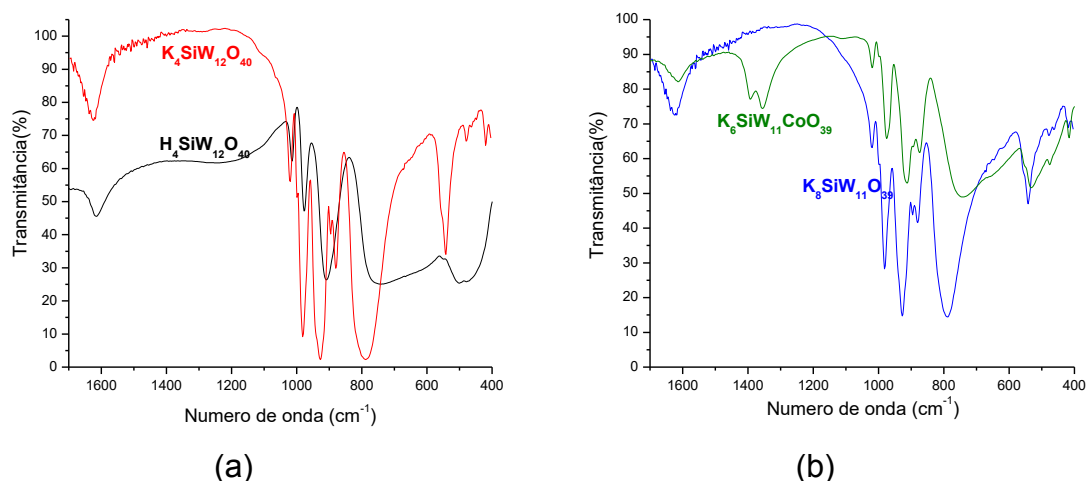


Figura 6. Espectros IV-TF de ácido silicotungústico e sal de potássio (a) e sais de potássio lacunar e cobalto (b).

A região da impressão digital do espectro IV-TF do precursor $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ apresenta quatro bandas principais em números de onda 1010, 980, 900 e 800 cm^{-1} conforme descrito na literatura (Rocchiccioli-Deltcheff, *et al.* 1983).

Para o ânion de Keggin do ácido silicotungústico utilizado nesse trabalho, estão presentes quatro bandas de absorção características: 981, 928, 880 e 785 cm^{-1} (Bajuk-Bogdanovic *et al.*, 2008); que são atribuídas às seguintes vibrações: ν_{as} ($\text{W}=\text{O}_d$), ν_{as} ($\text{Si}-\text{O}_a$), ν_{as} ($\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$) e ν_{as} ($\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$), respectivamente. Possivelmente, essa diferença em relação a literatura ocorreu

pelo fato da fonte do reagente ser comercial e porque os autores do trabalho citado recrystalizaram o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ antes do uso.

É importante ressaltar que os índices distinguem os átomos de oxigênio em função do lugar ocupado; (Moffat, 1989): O_a refere-se aos átomos de oxigênio ligados ao átomo de fósforo, O_b são os átomos de oxigênio ligando os grupos M_3O_{13} através dos vértices, O_c refere-se aos átomos de oxigênio ligando os octaedros através das arestas para formar tríades e O_d são os oxigênios terminais ligados ao átomo de tungstênio.

O primeiro intermediário ($\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) apresenta estas bandas no mesmo número de onda. No entanto, como se pode observar na Figura 5(a), além da ligeira mudança para a região de maior energia, houve uma pequena divisão da banda em 900 cm^{-1} , que gerou duas novas bandas: uma mais intensa em 920 cm^{-1} e outra em 890 cm^{-1} . Isto é indicativo que o sal de potássio foi convertido em um sal lacunar.

Quando o pH foi ajustado para 5,5, uma unidade de WO foi removido do ânion de Keggin, e o sal lacunar tornou-se maioria no equilíbrio. Assim, a divisão da banda em 900 cm^{-1} tornou-se mais visível. O espectro no IV-TF sugere que havia uma divisão da banda correspondente ao alongamento assimétrico da ligação Si-O, que confirma a formação de sal lacunar.

Quando os sais lacunares são sintetizados a partir de HPAs fosfotungstínicos ou fosfomolibdicos, uma divisão semelhante ocorre para a banda de absorção correspondente à vibração da ligação P-O em torno de 1050 cm^{-1} (Choi *et al.*, 2013).

Na literatura foram encontradas as seguintes vibrações para o ânion de Keggin lacunar ($\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$): 952, 885, 870, 797 e 725 cm^{-1} (Bajuk-Bogdanovic *et al.*, 2008). Quando se comparam esses dados ao espectro mostrado na Figura 5(b), é verificado mais uma vez que os dados estão deslocados para número de ondas maiores (isto é, igualmente no espectro do precursor HPA); estas cinco bandas estão presentes no sal de potássio lacunar sintetizado neste trabalho.

Após a inserção do cátion Co(II) na estrutura do ânion de Keggin, é percebido um deslocamento das bandas de absorção a números de onda

inferiores em relação ao precursor sal de potássio lacunar. Este deslocamento é atribuído à introdução do metal de transição na lacuna octaédrica (Pathan e Patel, 2013b). Da mesma forma, esses autores consideraram a banda no número de onda abaixo de 500 cm^{-1} uma evidência da presença de cobalto na estrutura do HPA. Aqui, como não calcinamos os sais (isto é, apenas secamos a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), a presença dos ânions nitrato pode também ser confirmada, por bandas de absorção característica deste ânion em torno de 1350 cm^{-1} (Da Silva *et al.*, 2016). Assim, os espectros IV-TF mostram claramente a incorporação de Co(II) na estrutura de Keggin.

Os resultados de HPAs trocados com cobalto ($\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}$, $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$), bem como os seus precursores heteropoliácidos, são mostrados na Figura 7. Os dados espectrais de $\text{K}_5\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{39}$ foram semelhantes ao $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}$ e foram omitidos por simplificação.

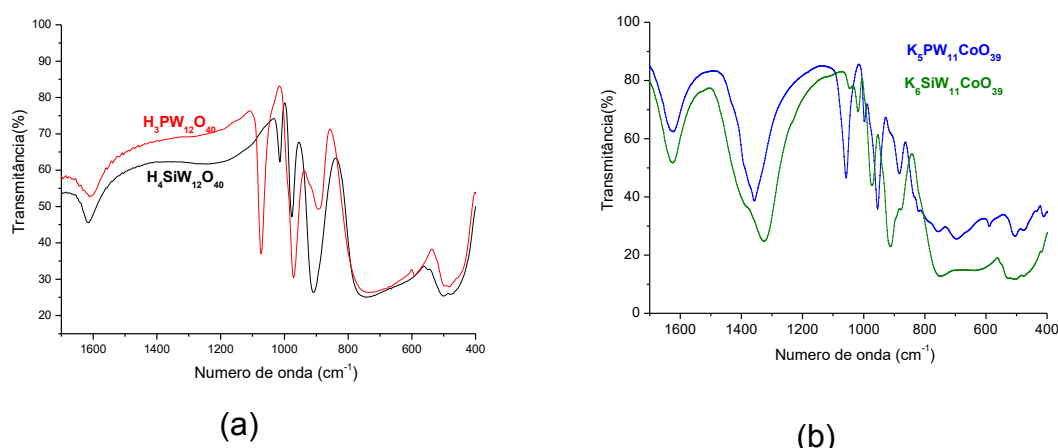


Figura 7. Espectros IV-TF dos HPAs de silício e fósforo (a) e dos sais de HPA de silício e fósforo trocado por metal (b).

A separação (“*split*”) das bandas de absorção correspondentes ao estiramento das ligações em torno de P-O e Si-O foi observado em frequências de 900 e 1050 cm^{-1} , respectivamente, confirmando assim a formação de sais lacunares de potássio (Choi *et al.*, 2013). Da mesma forma, a presença de bandas com número de onda inferior a 500 cm^{-1} e em torno de 1350 cm^{-1} indica a presença de Co^{2+} e íon nitrato, respectivamente.

A Figura 8 apresenta os espectros no IV dos heteropolissais de K^+ com troca de metal. Os espectros no infravermelho dos sais Al^{3+} e Cu^{2+} não apresentaram as bandas de absorção características para os ânions NO_3^- . Além disso, a divisão da banda a 900 cm^{-1} é menos acentuada para sais dos cátions Fe^{3+} e Cu^{2+} .

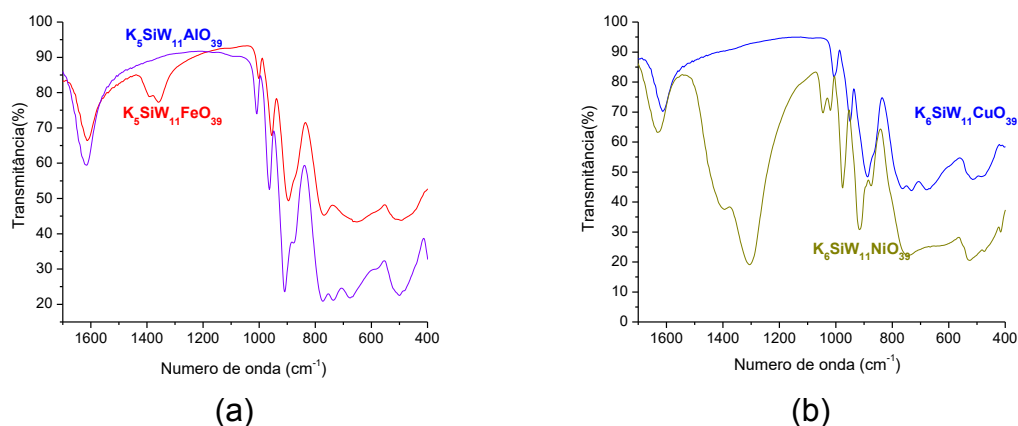


Figura 8. Espectros IV-TF de sais de heteropoliácido de potássio lacunar de tungstênio e silício trocado por metal.

1.4.1.2 Sais Lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$

Os espectros no IV-FT do ácido fosfotungstístico, sais intermediários e heteropolissal lacunar de níquel (II) são mostrados na Figura 9. Como o sal de níquel foi o mais ativo na reação de oxidação de álcool benzílico (ver Capítulo 3) foi selecionado para discutir este tópico.

A região de impressão digital dos espectros IV-TF dos sais $K_7PW_{11}O_{39}$ e $K_5PW_{11}NiO_{39}$ submetidos a uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}C$ por 3 horas foram comparados ao espectro do ácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (Figura 9). O $H_3PW_{12}O_{40}$ exibiu bandas de absorção nos números de onda 1081 , 982 , 920 , 888 e 790 cm^{-1} , que concordam com os dados da literatura (Kholdeeva *et al.*, 2004). Essas bandas foram atribuídas aos estiramentos das ligações $P-O_a$, $W-O_d$, $W-O_b-W$ e $W-O_c-W$.

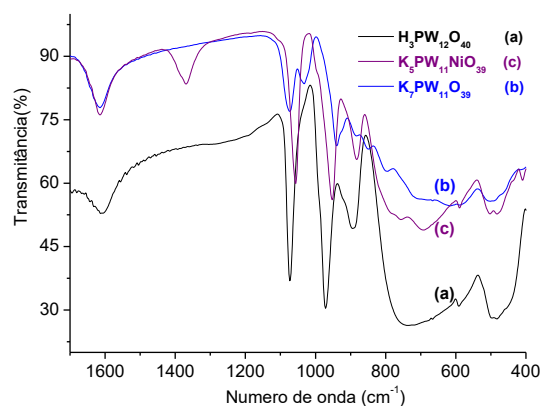


Figura 9. Espectros IV-TF de ácido fosfotungstúico (a), sal de potássio lacunar (b) e heteropolisal lacunar de níquel (II) (c).

A banda de absorção típica da ligação P-O_a aparece na região de 1110-1040 cm⁻¹ é a banda mais informativa no espectro do tungstofosfatos (Mansouri *et al.*, 2013) A vibração das ligações P-O do tetraedro PO₄ central dá origem a apenas uma banda, em 1080 cm⁻¹, no espectro do ânion Keggin principal (PW₁₂O₄₀)³⁻. Esta banda é dividida em duas bandas (1085 e 1040 cm⁻¹) nos espectros do PW₁₁ lacunar e de muitos ânions PW₁₁M, devido à redução de simetria do tetraedro PO₄.

O heteropoliânion lacunar teve a sua formação confirmada devido à divisão da banda de absorção de ligação de P-O_a a um número de onda de 1080 cm⁻¹, o que resultou em duas novas bandas (cerca de 1020 e 1060 cm⁻¹). Esta divisão não ocorre nos espectros de sal de tungstênio substituído com níquel (Figura 9) (Choi *et al.*, 2000; Romanelli *et al.*, 2005). Além disso, observou-se que as bandas de absorção sofrem um leve deslocamento em relação aos números de onda inferiores no espectro infravermelho de sais HPA de potássio.

Os espectros IV-FT de todos os catalisadores de tungstênio exibiram uma forte banda de absorção no número de onda perto de. 1600 cm⁻¹, que foi atribuído às moléculas de água de hidratação e ou cátions H₅O₂⁺ (Hida e Nogusa, 2009).

Após a inserção do cátion Ni (II) na estrutura do heteropoliânion de Keggin, as principais bandas de absorção foram deslocadas a números de onda inferiores em relação às bandas de absorção do sal de potássio lacunar precursor. Patel *et al.* (2013) atribuíram esse deslocamento à presença de cátions de metal de transição na lacuna octaédrica (Pathan e Patel, 2013). A presença de ânions nitratos residuais foi confirmada por bandas de absorção características deste ânion em torno de 1350 cm^{-1} no espectro IV-TF do sal de potássio lacunar substituído com níquel (Da Silva, Liberto e Leles, 2016).

Para efeito de comparação, os espectros infravermelhos de sais HPA substituídos com níquel ($\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$, $\text{K}_5\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{39}$ e $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}$), bem como seus ácidos precursores, eles são mostrados na Figura 10.

A comparação das bandas de absorção típicas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ com as de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mostram que as bandas atribuídas ao alongamento das ligações P-O_a, Mo-O_d, Mo-O_b-Mo e Mo-O_c-Mo foram deslocadas para números de onda inferiores às das vibrações das ligações P-O_a, W-O_d, W-O_b-W and W-O_c-W (Figura 10a). Isso significa que as ligações envolvendo átomos de tungstênio são mais fortes do que os que envolvem molibdênio. Este efeito foi menos pronunciado nos espectros IV-TF de sais de níquel destes HPAs (Figura 10b).

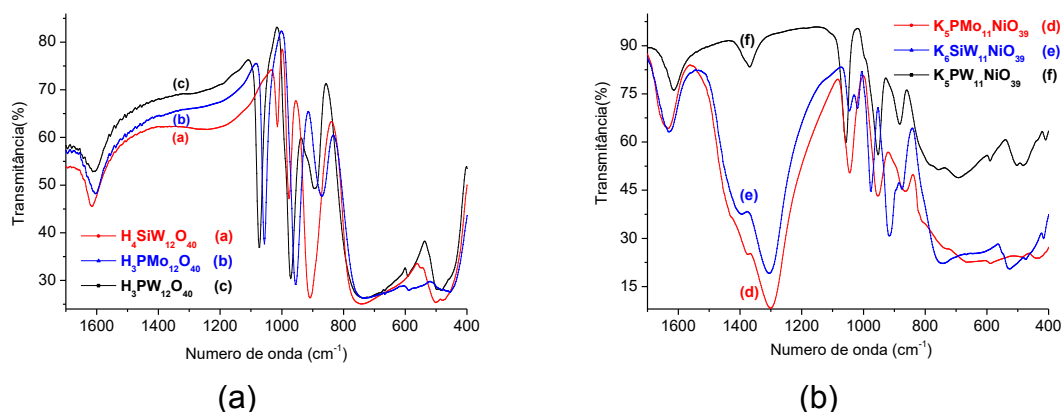


Figura 10. Espectros IV-TF de heteropoliácidos fosfotunguístico, silicotunguístico e fosfomolibdico (a) e seus respectivos sais de potássio lacunar de níquel (b)

Quando os sais lacunares são sintetizados a partir de HPA fosfotunguístico ou fosfomolibdico, ocorre uma divisão para a banda de

absorção correspondente à vibração da ligação P-O, gerando bandas de absorção no número de onda perto de 1080 e 1030 cm^{-1} (Choi *et al.*, 2013). Esta divisão foi atribuída à diminuição da simetria do grupo PO_4 , resultante da remoção da unidade MO (isto é, $M = \text{W}$ ou Mo) (Berry, Derrick e Mortimer, 2014).

Esta divisão notável da banda atribuída à vibração da ligação de P-O_a foi observada nos espectros IV de sal de potássio lacunar não substituído (Figura 9, espectro (c)), no entanto, foram suprimidos pela introdução do cátion Ni^{2+} em ambos, sais lacunares de HPA de tungstênio e molibdênio (Figura 10b, espectros (d) e (f)). Estes dados concordam com os descritos por Choi *et al.* (2013); que descreveram a diferença entre os cátions metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} , a separação da banda atribuída à vibração da ligação P-O_a está ausente quando o Ni^{2+} foi incluído no metal. Os autores afirmaram que, como relatado na literatura, o valor da divisão aumentou com a diminuição da energia de estabilização do campo ligante (EECL), calculada para a coordenação octaédrica pelo ligando do campo fraco. Além disso, eles concluíram que o Ni preenche o buraco da lacuna octaédrica e restaura a simetria do tetraedro central, devido à interação entre o Ni e o oxigênio disponível do grupo PO_4 central (O_a). Isto foi uma evidência da incorporação com sucesso do cátion de metal de transição na estrutura do heteropoliânion mono-lacunar (Berry, Derrick e Mortimer, 2014; Gamelas *et al.*, 1999).

As bandas de absorção características do ácido silicotungstístico estão presentes a 1010, 980, 880 e 790 cm^{-1} ; essas frequências são muito próximas das encontradas por Bajuk-Bogdanovic *et al.* (2008). Esses autores atribuíram essas bandas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_d)$, $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_a)$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$, respectivamente. Aqui, no espectro infravermelho de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, a banda de 790 cm^{-1} não foi observada (Figura 10a, espectro (a)).

Por outro lado, quando o cátion Ni^{2+} foi introduzido no heteropoliânion (Figura 10b, espectro (e)), as bandas a 790 e 1010 cm^{-1} (ou seja, $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_d)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$, respectivamente) apresentaram um ligeiro alargamento e um ombro cada. Pizzio *et al.* (2007b) também observaram um efeito semelhante ao

sintetizar os sais de ácido silicotungústico de cobre e atribuiu essas mudanças à interação entre o heteropoliânion e o cátion metálico.

A Figura 11 mostra que todos os espectros IV-TF de sais de potássio substituídos com metal apresentaram as bandas de absorção características dos ânions NO_3^- . Além disso, da mesma forma que observado nos espectros IV-TF de sais de cobalto, a presença de bandas à frequência abaixo dos 500 cm^{-1} sugere que o cátion metálico foi incluído no ânion de Keggin (Dong *et al.*, 2017).

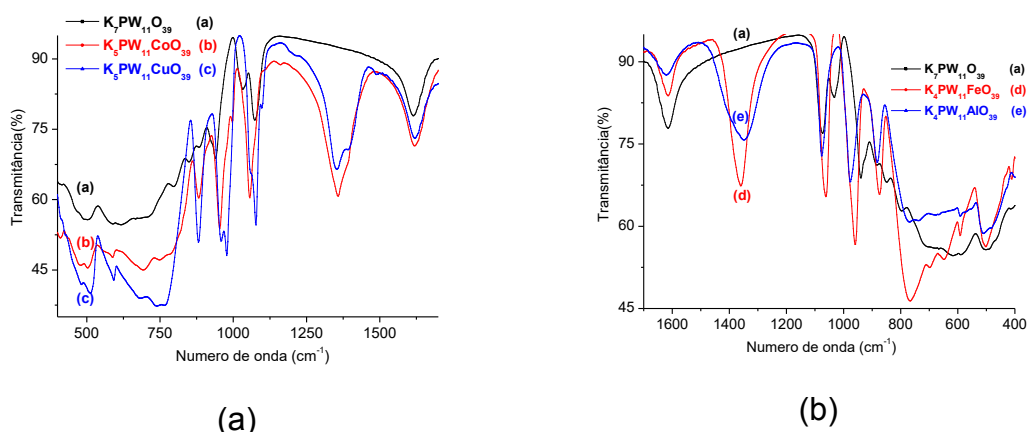


Figura 11. Espectros IV-TF de sais de potássio de HPA fosfotungústico com troca de metal Co^{2+} e Cu^{2+} (a), Al^{3+} e Fe^{3+} (b)

1.4.2 Análise por Difração de raios X

1.4.2.1 Sais Lacunares derivados do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Os padrões de difração de raios X em pó de $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ e $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ mostram que os sais sintetizados são de natureza cristalina (Figura 12). Heteropoliácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ mostra picos de difração na região de $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ correspondentes ao ânion de Keggin (Li *et al.*, 2015).

A partir da Figura 12, se pode observar que os três materiais sintetizados apresentam padrões de picos semelhantes ao $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Isto sugere a presença de ânion de Keggin na sua estrutura. No entanto, a introdução de cátions de potássio em substituição aos prótons do HPA, fez aparecer novas linhas de difração ao longo de todos os espectros para o

ângulo de 60° . Os sais de potássio lacunares derivados também exibiram um número de picos de difração maiores do que o ácido precursor e o sal de potássio.

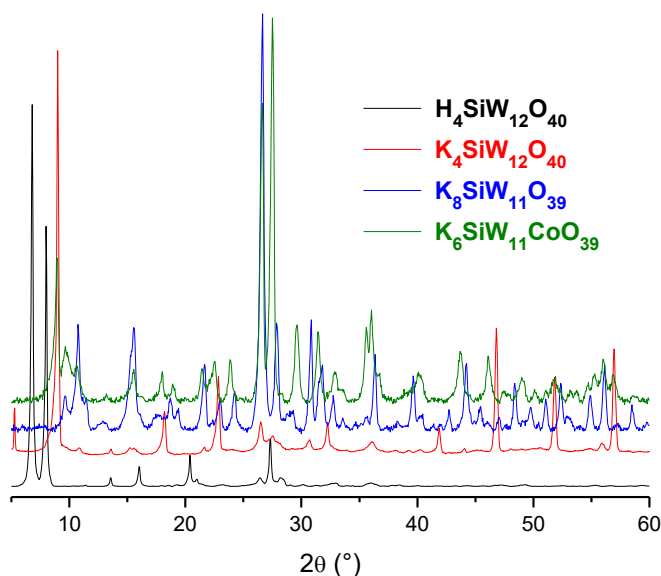


Figura 12. Padrões de DRX de ácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, sais intermediários K^+ e sal lacunar K^+ trocado por Co (II).

O deslocamento no valor 2θ para o sal lacunar trocado com Co (II) em comparação com os outros sais e o aparecimento de picos intensos de difração a 2θ igual a 28° pode ser devido à introdução do cátion cobalto na lacuna.

As Figuras 13(a) e 13(b) apresentam os padrões DRX em pó de sais de potássio do ácido silicotungstístico antes e depois da introdução de cátions metálicos (III) (a) ou metal (II) (b), respectivamente. As duas figuras também mostram espectros de DRX dos precursores $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$.

Independentemente do cátion metálico introduzido na estrutura do ânion de Keggin, todos os sais lacunares sintetizados foram altamente cristalinos e apresentaram os picos característicos do ânion silicotungstístico de Keggin. O número de picos de difração foi maior do que o observado para os ácidos ou sais de potássio não lacunares.

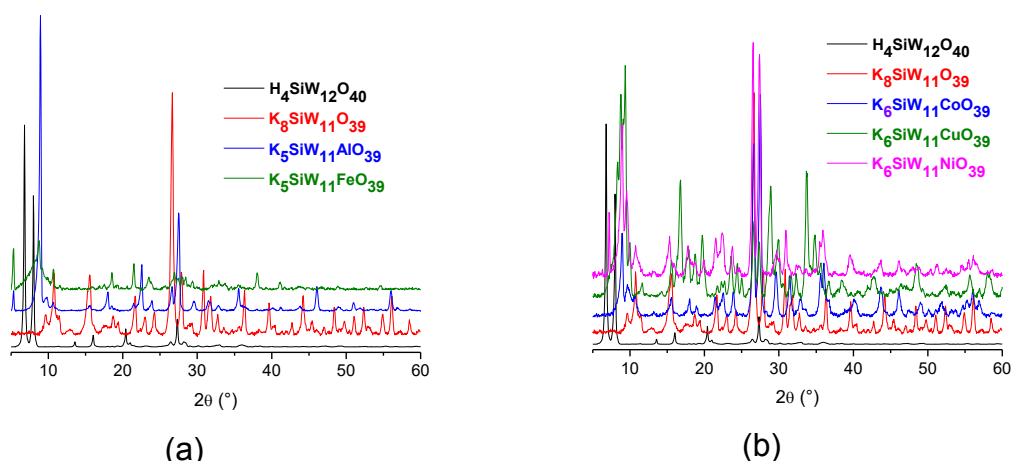


Figura 13. Espectros de DRX de cátions de metal (III) (a) e de metal (II) (b) trocados nas sais de potássio de ácido silicotungstístico.

Dependendo do tipo de cátion metálico introduzido, novos sinais de difração foram surgindo, principalmente em valores de 2θ maiores de 25° . Os espectros de sais trocados com M^{2+} apresentaram um maior número de picos de difração do que dos cátions M^{3+} .

1.4.2.2 Sais Lacunares derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$

Os padrões de difração de raios X pelo método do pó do HPA fosfotungstístico e seus sais foram fortemente afetados pelo número de moléculas de água por célula unitária. Isto foi confirmado experimentalmente por Berry *et al.* (2014), que registraram dados do ácido silicotungstístico e mostraram a existência de fases estáveis com a composição $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$ onde $n = 24, 14, 6$ e 0 .

Foi preparado o $H_3PW_{12}O_{40}$ a temperatura de $100^\circ C$ e, através da comparação direta do espectro DRX, concluímos que nossos dados se encaixam bem com os registrados por esses autores. Então, quando foi aquecido o $H_4SiW_{12}O_{40}$ a $100^\circ C$, não ocorreram alterações significativas na sua estrutura.

Os padrões de difração de raios X pelo método do pó de $H_3PW_{12}O_{40}$, $K_7PW_{11}O_{39}$ e $K_5PW_{11}NiO_{39}$ sugerem que os sais sintetizados são de natureza

cristalina (Figura 14). Os principais picos DRX na região de $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ correspondentes ao ânion de Keggin. A Figura 13 mostra claramente que os sais sintetizados apresentam padrões de picos semelhantes ao $H_3PW_{12}O_{40}$. No entanto, ambos, o sal de potássio lacunar não substituído ($K_7PW_{11}O_{39}$) como o sal substituído com níquel ($K_5PW_{11}NiO_{39}$), tem um alto nível de cristalinidade, com picos mais intensos e em maior quantidade que o heteropoliácido precursor (Li *et al.*, 2015).

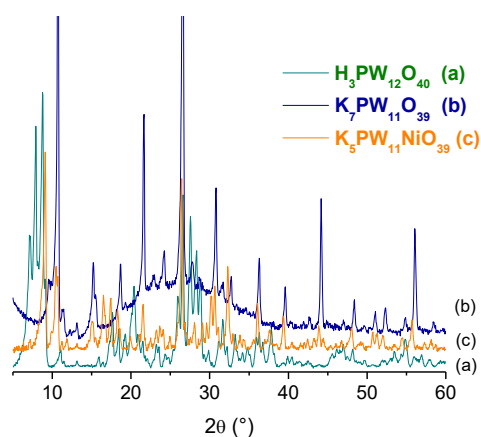


Figura 14. Padrões de DRX de $H_3PW_{12}O_{40}$, sal lacunar de potássio e sal lacunar substituído com Ni(II)

As Figuras 15(a) e 15(b) apresentam os padrões DRX em pó dos sais de potássio lacunar de ácido fosfotúngstico antes e após a introdução de cátions M^{2+} (a) ou M^{3+} (b), respectivamente.

Independentemente da carga e da natureza dos metais, os difratogramas de raios X de sais lacunares substituídos com metal apresentou o mesmo padrão de difração que o seu precursor não substituído. Na verdade, todos os sais HPA eram altamente cristalinos. Dependendo do tipo de cátion metálico introduzido no heteropoliânion, observaram-se novos sinais de difração. Este efeito pode ter sido atribuído à mudança no arranjo da estrutura da célula unitária provocada pelo cátion.

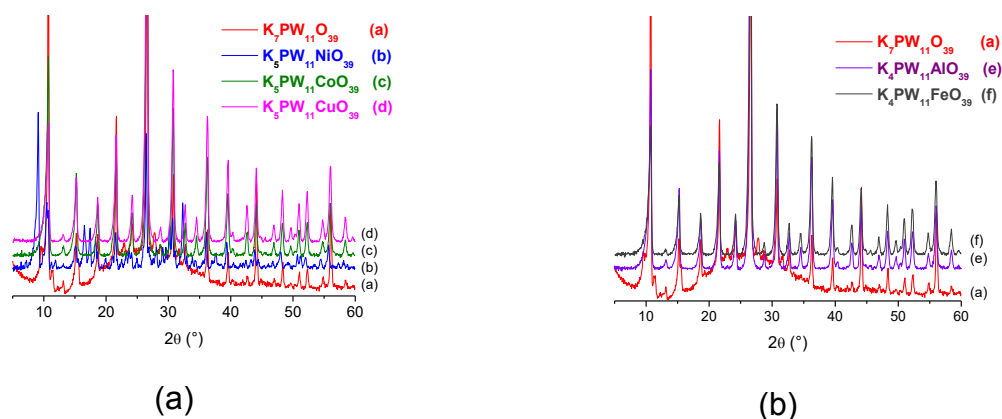


Figura 15. Espectros de DRX de sais de potássio de ácido fosfotungstístico substituído com metal: cátions M^{2+} (a) e M^{3+} (b)

1.4.3 Análise da força ácida dos catalisadores

1.4.3.1 Sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$

As curvas potenciométricas dos sais de $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$ de Keggin com troca de metal são exibidas nas Figuras 16 e 17.

As curvas de titulação dos sais de HPA de Keggin com troca de metal indicam que todos os catalisadores preparados têm sítios ácidos fortes ($E_i > 100$ mV) e apresentam um comportamento semelhante na titulação potenciométrica.

Pode-se observar uma forte diminuição no valor inicial do potencial de eletrodo, imediatamente após o início da titulação, indicando que os prótons foram praticamente todos removidos. Além disso, após este período inicial, o potencial fica praticamente constante. Este comportamento é completamente distinto no respectivo heteropolíácido (Figuras 16 e 17).

Este fato é útil para entender porque os espectros IV-TF dos heteropolissais de potássio apresentaram uma banda de absorção em 1620 cm^{-1} , que é atribuída ao cátion di-hidrônio ($H_5O_2^+$). Significa que, mesmo após a tentativa de substituição dos prótons, parte da acidez ainda persiste, no entanto, a acidez é muito pequena quando comparada com o $H_4SiW_{12}O_{40}$ e

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Por esta razão, um volume mínimo de *n*-butilamina é suficiente para neutralizá-lo.

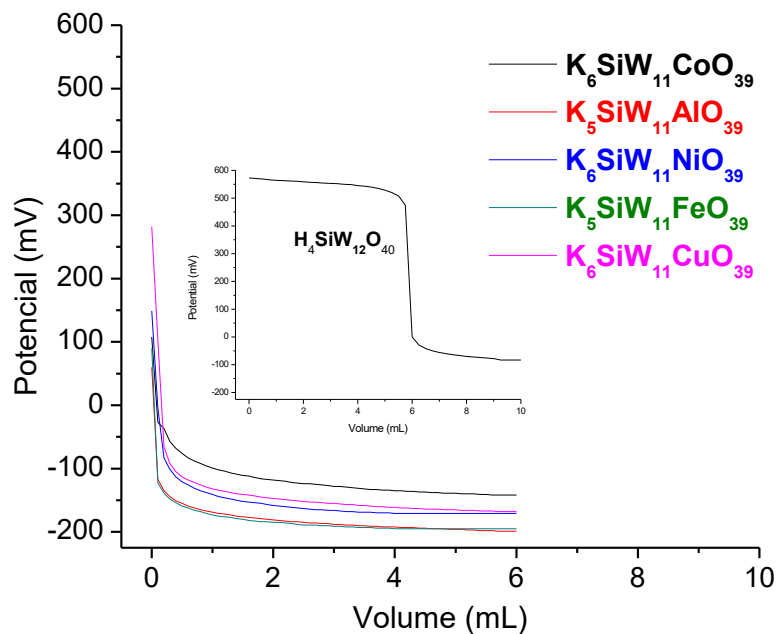


Figura 16. Curvas potenciométricas de titulação com *n*-butilamina de sais de potássio do ácido silicotungstístico substituídos com metais.

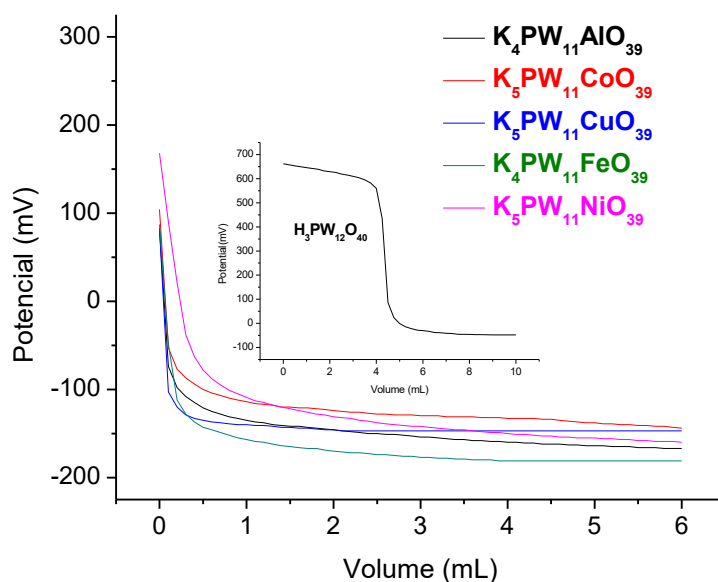


Figura 17. Curvas potenciométricas de titulação com *n*-butilamina de sais de potássio do ácido fosfotungstístico substituídos com metais.

1.4.4 Análise da superfície específica e da estrutura dos poros

1.4.4.1 Sais Lacunares derivados do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

As isotermas de adsorção são mostradas nas Figuras 18 e 19. Todos têm o mesmo perfil, indicando que o tipo de porosidade é a mesma para todos os catalisadores sintetizados. As isotermas refletem características do Tipo II (de acordo com a classificação IUPAC) o que indica que os sólidos não são porosos. Este tipo de isoterma é indicativo de uma adsorção física multicamada.

O rápido aumento inicial corresponde à formação da primeira camada, um aumento da pressão forma a segunda camada de moléculas adsorvidas, seguido de mais uma camada. Observou-se a reversibilidade total da isoterma de adsorção-dessorção (ausência de ciclo de Histerese) para todos os catalisadores, uma condição que se apresenta nestes sistemas.

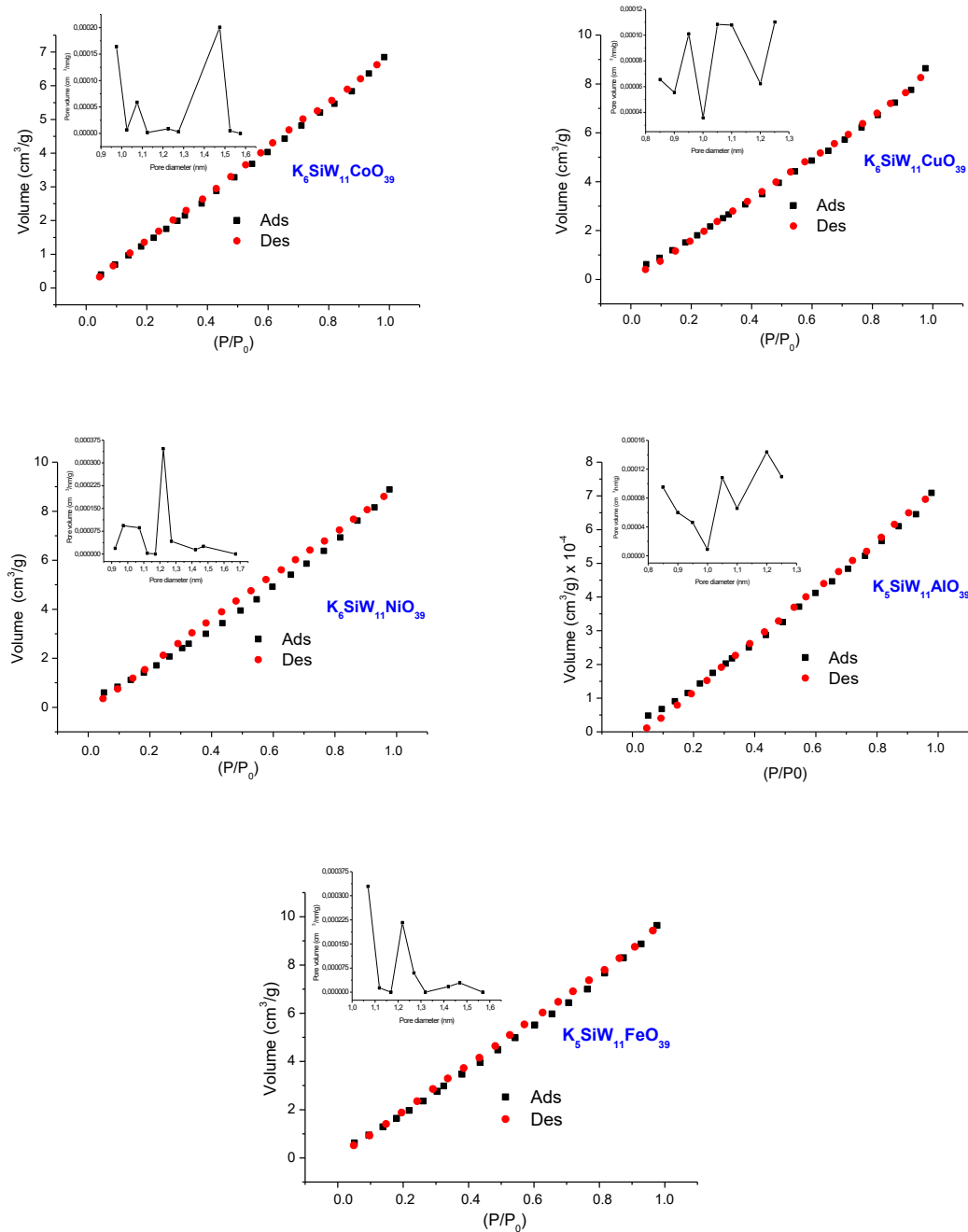


Figura 18. Isotermas de adsorção dos sais de potássio do ácido silicotungstístico substituídos com metais.

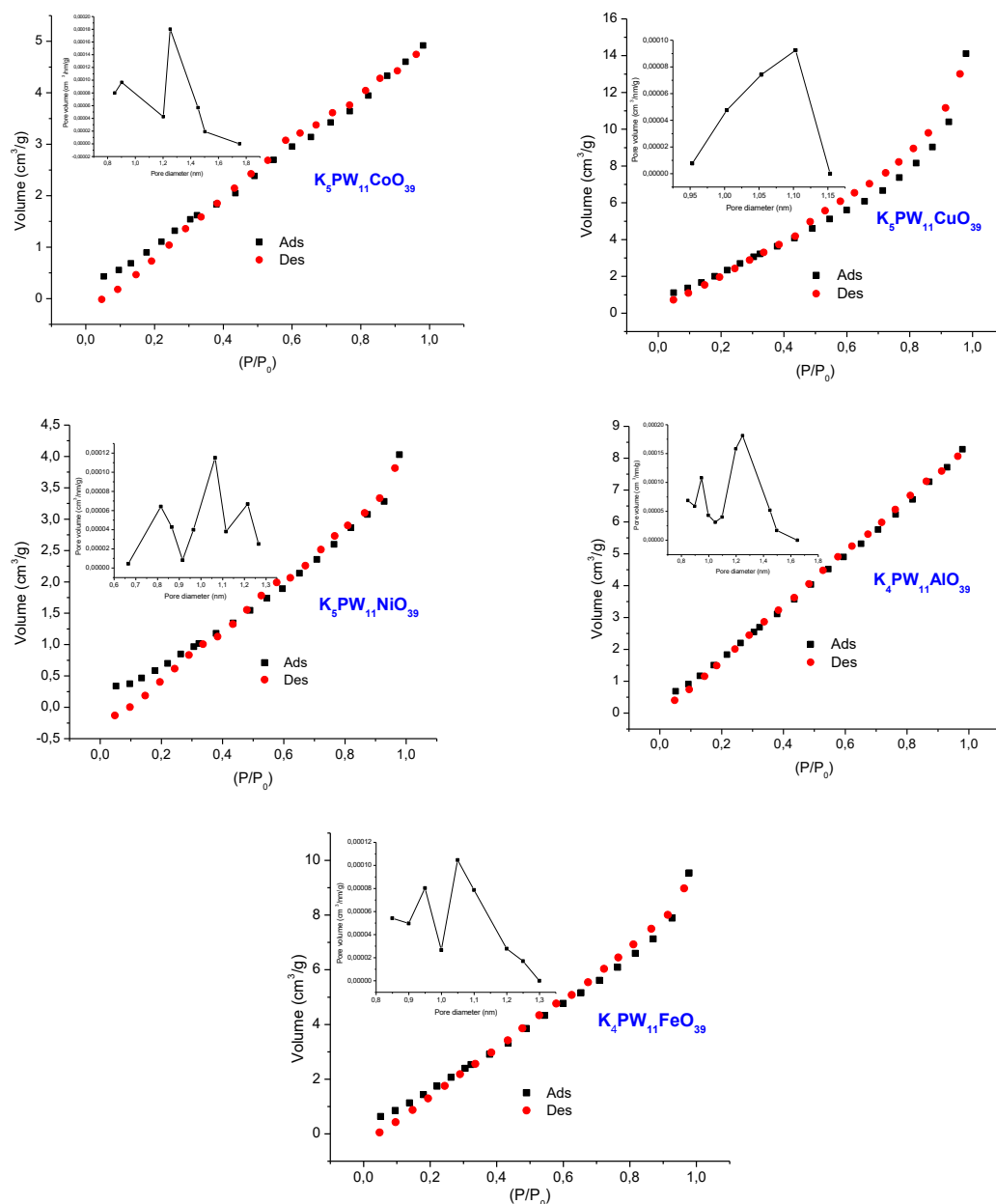


Figura 19. Isothermas de adsorção dos sais de potássio do ácido fosfotungstístico substituídos com metais.

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados dos parâmetros de textura dos sais de HPA silicotungstísticos de Keggin substituídos com cátions metálicos. Os valores da área superficial BET dos catalisadores (média de 10 m²/g), do volume de poro (< 0,022 cm³/g) assim como os tamanhos de poros mostrando valores na região entre 1,10 e 1,85 nm confirmam que todos os catalisadores são microporosos (sólidos microporosos < 2 nm, sólidos mesoporosos entre 2 e

50 nm, sólidos macroporosos > 50 nm). Estas características de porosidade e isotérmicas de adsorção para os heteropolissais coincidem com os relatados na literatura (Moffat, 1989).

Tabela 1. Propriedades de textura dos sais de potássio do ácido silicotungstístico substituídos com metais.

Catalisador	Area Sup. S_{BET} (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
K ₅ SiW ₁₁ AlO ₃₉	9,10	0,0101	1,20
K ₅ SiW ₁₁ FeO ₃₉	12,50	0,0138	1,23
K ₆ SiW ₁₁ CuO ₃₉	10,74	0,0121	1,10
K ₆ SiW ₁₁ NiO ₃₉	10,31	0,0126	1,22
K ₆ SiW ₁₁ CoO ₃₉	9,66	0,0096	1,47

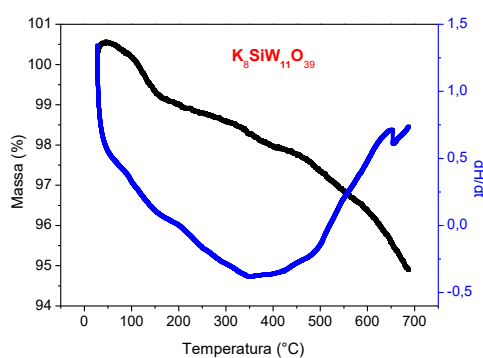
Tabela 2. Propriedades de textura dos sais de potássio do ácido fosfotungstístico substituídos com metais.

Catalisador	Area Sup. S_{BET} (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
K ₄ PW ₁₁ AlO ₃₉	10,54	0,0115	1,84
K ₄ PW ₁₁ FeO ₃₉	9,97	0,0142	1,64
K ₅ PW ₁₁ CuO ₃₉	10,93	0,0215	1,85
K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	3,63	0,0060	1,83
K ₅ PW ₁₁ CoO ₃₉	6,39	0,0073	1,64

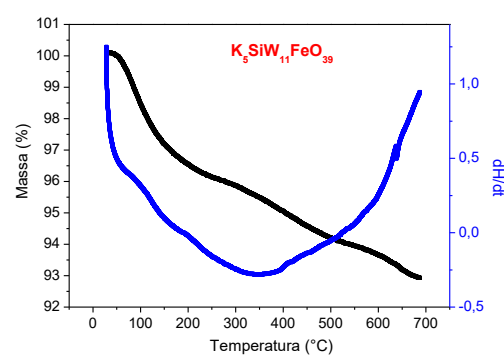
1.4.5 Análise Termogravimétrica

1.4.5.1 Sais lacunares derivados do H₄SiW₁₂O₄₀

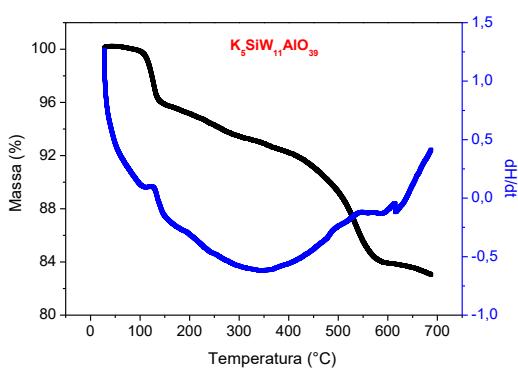
Curvas TG dos sais lacunares derivados do H₄SiW₁₂O₄₀ antes do tratamento térmico mostram duas regiões de perda de massa; a primeira antes de 200 °C atribuída à perda de todas as moléculas de água (Figura 20). A segunda, atribuída à decomposição da estrutura de Si-O-W. Os produtos finais são mistura de óxidos.



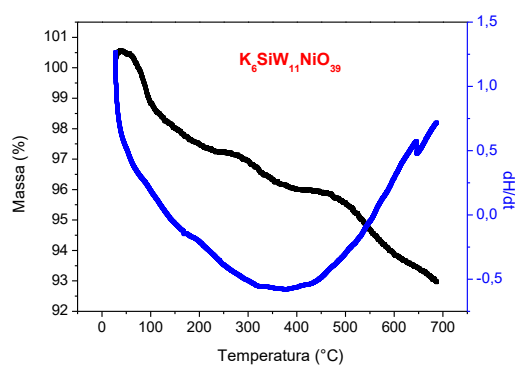
(a)



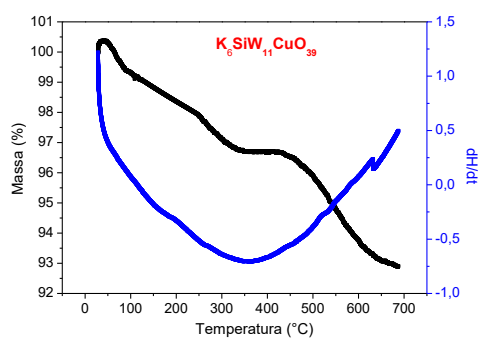
(b)



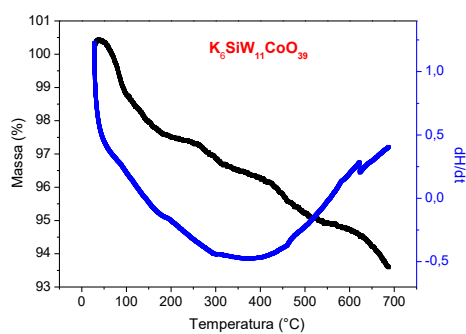
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 20. Curvas TG dos sais de potássio do ácido silicotungstístico substituídos com metais

A determinação do nível de hidratação para estes catalisadores foi feita a partir da perda de massa observada nos termogramas. A determinação do número de moléculas de H_2O para os catalisadores foi calculada como segue,

tomando como base o sal lacunario $K_8SiW_{11}O_{39}.nH_2O$. Pela análise da curva TG, a perda de massa até 200°C foi de 4%, onde a massa inicial é considerada como 100%. Sendo a massa molar do $K_8SiW_{11}O_{39}$ 2986 g mol⁻¹, a massa molar inicial do catalisador é (2986 + (18* nH₂O)) g mol⁻¹. Logo,

$$\begin{array}{lcl} 100\% & \longrightarrow & (2986 + 18.n) \text{ g mol}^{-1} \\ 4\% & \longrightarrow & (18*n) \text{ g mol}^{-1} \end{array}$$

$$n = \frac{4\% \times 2986 \text{ g mol}^{-1}}{(100\% \times 18 \text{ g mol}^{-1}) - (4\% \times 18 \text{ g mol}^{-1})} \cong 7$$

concluindo-se que a fórmula molecular do catalisador lacunario é $K_8SiW_{11}O_{39}.7H_2O$.

A partir dos dados obtidos para cada um dos compostos sintetizados, foi possível estabelecer sua fórmula molecular. Na Tabela 3 se apresentam as fórmulas moleculares dos catalisadores sintetizados e as respectivas perdas de água.

A introdução do metal no ânion de Keggin resultou em uma diminuição da temperatura relacionada com a decomposição da estrutura de sal lacunar, provavelmente consequência da perda de simetria resultante da troca de átomos de tungstênio por um cátion de metal de raio menor.

Tabela 3. Determinação do número de moléculas de água a partir das curvas TG para os sais Lacunares derivados do $H_4SiW_{12}O_{40}$

Catalisador	Perda de massa (%)	n (moles de H ₂ O)	Fórmula molecular
$K_8SiW_{11}O_{39}$	4	7	$K_8SiW_{11}O_{39}.7H_2O$
$K_5SiW_{11}O_{39}Al$	5	8	$K_5SiW_{11}O_{39}Al.8H_2O$
$K_6SiW_{11}O_{39}Co$	2,5	4	$K_6SiW_{11}O_{39}Co.4H_2O$
$K_6SiW_{11}O_{39}Cu$	2	3	$K_6SiW_{11}O_{39}Cu.3H_2O$
$K_5SiW_{11}O_{39}Fe$	3,5	6	$K_5SiW_{11}O_{39}Fe.6H_2O$
$K_6SiW_{11}O_{39}Ni$	2,5	4	$K_6SiW_{11}O_{39}Ni.4H_2O$

1.4.5.2 Sais Lacunares derivados do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Na Figura 21 são mostradas as curvas TG dos sais lacunares derivados do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ antes do tratamento térmico. O comportamento dos termogramas é semelhante aos catalisadores derivados do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

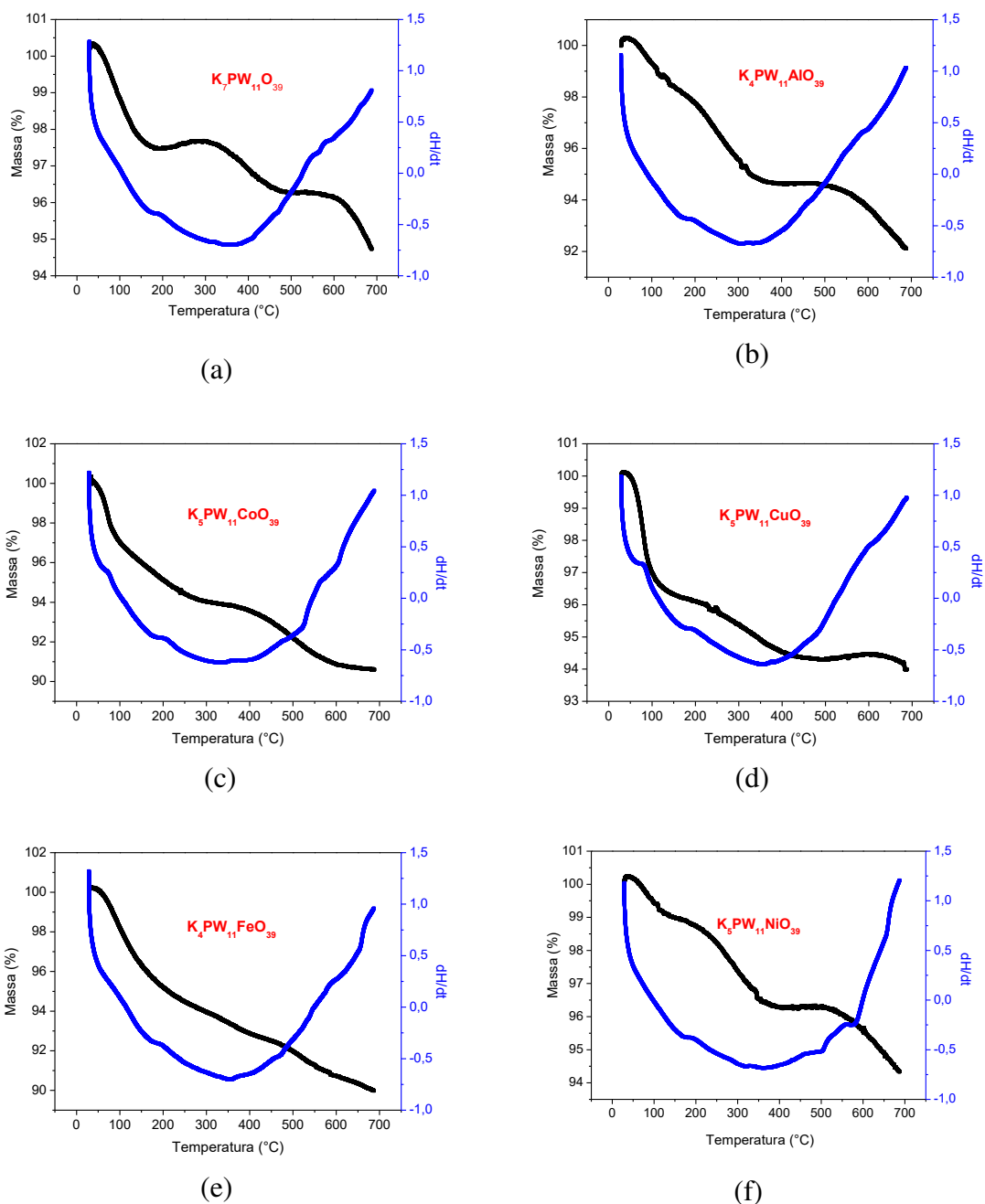


Figura 21. Curvas TG dos sais lacunares derivados do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

A determinação do nível de hidratação para estes catalisadores foi feita a partir da perda de massa observada nas curvas TG. O número de moléculas de H₂O para os catalisadores foi calculado do mesmo jeito que para os sais lacunares derivados do H₄SiW₁₂O₄₀ (ver numeral 1.4.5.1). Na Tabela 4 se apresentam as fórmulas moleculares dos catalisadores sintetizados e as respectivas perdas de água.

Tabela 4. Determinação do número de moléculas de água a partir dos termogramas para os sais Lacunares derivados do H₃PW₁₂O₄₀

Catalisador	Perda de massa (%)	n (moles de H ₂ O)	Fórmula molecular
K ₇ PW ₁₁ O ₃₉	2,5	4	K ₇ PW ₁₁ O ₃₉ .4H ₂ O
K ₄ PW ₁₁ AlO ₃₉	2,5	4	K ₄ PW ₁₁ AlO ₃₉ .4H ₂ O
K ₅ PW ₁₁ CoO ₃₉	5	9	K ₅ PW ₁₁ CoO ₃₉ .9H ₂ O
K ₅ PW ₁₁ CuO ₃₉	4	7	K ₅ PW ₁₁ CuO ₃₉ .7H ₂ O
K ₄ PW ₁₁ FeO ₃₉	5	8	K ₄ PW ₁₁ FeO ₃₉ .8H ₂ O
K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	1,5	3	K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉ .3H ₂ O

Conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4, o número de águas de hidratação dos sais de HPA com troca de metal determinado por TG (entre 3 e 9 unidades de H₂O) são muito inferiores aos encontrados para os seus HPAs precursores (H₄SiW₁₂O₄₀.24H₂O, H₃PW₁₂O₄₀.24H₂O, H₃PMo₁₂O₄₀.13H₂O) relatado na literatura (Micek-Ilnika, 2009). Essa diferença no número de águas de hidratação pode ser um fator importante nas reações de oxidação, uma vez que um grande número de águas na estrutura pode diminuir a eficiência dos HPAs neste tipo de processos. Em catalisadores lacunares com troca de metal, ter esta menor quantidade de água de hidratação na sua estrutura (3-9 unidades de H₂O) pode fazer que o metal adicionado à estrutura estivesse mais disponível para formar o intermediário M-H₂O₂, aumentando assim a sua eficiência nos processos de oxidação.

1.5 CONCLUSÕES

Neste capítulo, foram sintetizados os sais de potássio lacunares baseados nos HPAs silicotunguístico, fosfotunguístico e fosfomolibdico, que foram dopados com diferentes elementos metálicos como um átomo *addenda*, para sua aplicação como catalisadores na oxidação seletiva de álcoois, aldeídos e monoterpenos. Os elementos escolhidos para incorporar na estrutura de Keggin foram Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} .

Os sais de potássio lacunar com troca de metal sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais. A estrutura de Keggin foi verificada por espectroscopia IV-TF, embora pequenas modificações fossem encontradas devido à presença de um elemento dopante na estrutura. Através da técnica de difração de raios X em pó, foram obtidos resultados relacionados à estrutura modificada dos HPAs silicotunguístico, fosfotunguístico e fosfomolibdico. Outras técnicas, como TGA, titulação potenciométrica e propriedades de textura permitiram conhecer propriedades relacionadas à estabilidade térmica dos catalisadores obtidos e sua relação com o número de moléculas de águas de hidratação, o comportamento ácido dos materiais preparados e a área superficial, tamanho e seu volume de poro.

1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAJUK-BOGDANOVIC, D., HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I., TODOROVIC, M., MIOC, U. B., ZAKRZEWSKA, J. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73(2), 197–209, **2008**.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: Ed. UFV, **2007**.
- BERRY, F.J., DERRICK, G.R., MORTIMER M. *Polyhedron*, 68, 17-22, **2014**.
- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S., TELLER, E. *Journal of American Chemical Society*, 62, 1732-1746, **1940**.
- CHOI, J. H., KIM, J. K., PARK, D. R., KANG, T. H., SONG, J. H., SONG, I. K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 111–117, **2013**.
- CHOI, S., WANG, Y., NIE, Z., LIU, J., PEDEN, C.H.F. *Catalysis Today*, 55, 117-124, **2000**.
- CORMA, A., MARTÍNEZ, A; MARTÍNEZ, C. *Journal of Catalysis*, 164, 422-432, **1996**.
- Da SILVA, M.J., LIBERTO, N. *Current Organic Chemistry*, 20, 1263-1283, **2016**.
- Da SILVA, M.J., LIBERTO, N.A., LELES, L.C.A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422, 69-83, **2016**.
- DONG, X., YU, C., WANG, D., ZHANG, Y., WU, P., HU, H., XUE, G. *Material Research Bulletin*, 85, 152-160, **2017**.
- GAMELAS, J.A., COUTO, F.A.S., TROVÃO, M.C.N., CAVALEIRO, A.M.V., CAVALEIRO, J.A.S., De JESUS, J.D.P. *Thermochimica Acta*, 326, 165-173, **1999**.

GUINIER, A. X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963.

HIDA, T., NOGUSA, H. *Tetrahedron*, **65**, 270-274, **2009**.

JONNEVILLÉ, F., TOURNÉ, C.M., TOURNÉ, G.F. *Inorganic Chemistry*, **21**(7), 2751-2757, **1982**.

KAUR, J., KOZHEVNIKOV, I.V. *Chemical Communications*, **21**, 2508-2509, **2002**.

KHENKIN, A., NEUMANN, R. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **344**, 1017-1021, **2002**.

KHOLDEEVA, O.A., VANINA, M.P., TIMOFEEVA, M.N., MAKSIMOVSKAYA, R.I., TRUBITSINA, T.A., MELGUNOV, M.S., BURGINA, E.B., MROWIEC-BIALON, J., JARZEBSKI A.B., HILL, C.L. *Journal of Catalysis*, **226**, 363-371, **2004**.

KOZHEVNIKOV, I.V. *Catalysis Letters*, **30**, 241-252, **1995**.

KOZHEVNIKOV, I.V. *Chemical Reviews*, **98**, 171-198, **1998**.

KUZMINSKA, M., KOVALCHUK, T., BACKOV, R., GAIGEAUX, E. *Journal of Catalysis*, **320**, 1–8, **2014**.

LI, L., LIU, B., WU, Z., YUAN, X., LUO, H. *Chemical Engineering Journal*, **280**, 670–676, **2015**.

MANSOURI, S., BENLOUNES, O., RABIA, C., THOUVENOT, R., BETTAHAR, M.M., HOUNE, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **379**, 255-262, **2013**.

MAKSIMCHUK, N.V., MELGUNOV, M.S., CHESALOV, Y., MROWIEC-BIAŁON, J., JARZEBSKI, A.B., KHOLDEEVA, O.A. *Journal of Catalysis*, **246**, 241-248, **2007**.

- MENDEZ, L., TORVISO, R., PIZZIO, L.R., BLANCO, M.N. *Catalysis Today*, 173, 32-37, **2011**.
- MICEK-ILNIKA, A. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, 308, 1-14, **2009**.
- MISONO, M., ONO, I., KOYANO, G., AOSHIMA, A. *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1305-1311, **2000**.
- MIURA, Y., KAMIYA, Y. *Chemistry Letters*, 41(3), 331-333, **2012**.
- MOFFAT, J. B., *Journal of Molecular Catalysis*, 52, 169–191, **1989**.
- NANDIYANTO, A.B.D., KIM, S.G., ISKANDAR, F., OKUYAMA, K. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 447-453, **2009**.
- NARKHEDE, N., SINGH, S., PATEL, A. *Green Chemistry*, 17(1), 89–107, **2015**.
- OMWOMA, S., GORE, C. T., JI, Y., HU, C., SONG, Y. F. *Coordination Chemistry Reviews*, 286, 17–29, **2014**.
- PATHAN, S., PATEL, A. *Applied Catalysis A: General*, 459, 59–64, **2013**.
- PATHAN, S., PATEL, A. *Dalton Transactions*, 40, 348-355, **2011**.
- PATHAN, S., PATEL, A. *Dalton Transactions*, 42(32), 11600–11606, **2013**.
- PIZZIO, L.R., BLANCO, M.N. *Applied Catalysis A: General*, 255, 265-277, **2003**.
- PIZZIO, L.R., BLANCO, M.N. *Materials Letters*, 61, 719-724, **2007**.
- PIZZIO, L.R., BLANCO, M.N. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 40-47, **2007**.
- PIZZIO, L.R., CÁCERES, C.V., BLANCO, M.N. *Applied Catalysis*, 167, 283-294, **1998**.
- PIZZIO, L. R., VÁZQUEZ, P. G., CÁCERES, C. V., BLANCO, M. N. *Applied Catalysis A: General*, 256(1–2), 125–139, **2003**.

RITCHIE, C., STREB, C., THIEL, J., MITCHELL, S., MIRAS, H., LONG, D., BOYD, T., PEACOCK, R., McGLONE, T., CRONIN, L. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 681-688, **2008**.

ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF, C., FOURNIER, M., FRANCK, R., THOUVENOT, R. *Inorganic Chemistry*, 22, 207-216, **1983**.

ROMANELLI, G.P., AUTINO, J.C., BLANCO, M.N., PIZZIO, L.R. *Applied Catalysis A: General*, 295, 209-215, **2005**.

SOUSA, J., SANTOS, I., SIMÕES, M., CAVALEIRO, J., NOGUEIRA, H., CAVALEIRO, A. *Catalysis Communications*, 12, 459-463, **2011**.

TIMOFEEVA, M.N. *Applied Catalysis A: General*, 256, 19-35, **2003**.

2 CAPÍTULO 2

Reações de Oxidação de Benzaldeído por H_2O_2 Catalisadas por Sais de Potássio de Ácido Silicotungstístico Lacunar Substituídos com Metais

2.1 INTRODUÇÃO

O ácido benzóico tem sido amplamente utilizado como matéria-prima para a produção industrial de cosméticos, alimentos, preparações de resinas, fibras sintéticas, plastificantes, corantes e intermediários entre outros (Dong *et al.*, 2013). Industrialmente, ele tem sido produzido através da oxidação do tolueno em fase líquida ou vapor, num processo que envolve oxidantes estequiométricos tóxicos e elevadas temperaturas; embora seja um processo tipo “*one-pot*”, somente baixos rendimentos são alcançados (Ilyas e Sadiq, 2009).

Convencionalmente a oxidação de aldeídos em ácidos carboxílicos tem sido realizada por oxidantes estequiométricos metálicos tóxicos (sais de Cr e Mn) (Dash, Pathel e Mishra, 2009). O uso de oxidantes verdes juntamente com catalisadores sólidos recicláveis pode tornar a produção de ácido benzóico a partir de benzaldeído mais econômica e menos tóxica ao ambiente. Nas últimas décadas, processos catalíticos homogêneos e heterogêneos juntamente com oxidantes verdes têm substituído gradualmente os processos com oxidantes estequiométricos (Dong *et al.*, 2017; Villano, Acocella e Scettri, 2014; Yuan; Chen e Zhao, 2011, Wu *et al.*, 2014).

Diferente do oxigênio molecular, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é líquido, não inflamável e mais átomo-eficiente (Muzart, 2003), sendo também de baixo custo e aceito pela química-verde, porque produz apenas água como subproduto. Sua utilização na oxidação de aldeídos requer sempre a presença de sais ou óxidos metálicos para permitir a transferência de um de seus átomos de oxigênio para o substrato (Bernini; *et al.*, 2005). Porém, alguns dos métodos exigem aditivos para controlar o pH, catalisadores de transferência de fase ou solventes tóxicos (Kim *et al.*, 2014).

No presente estudo, utilizamos os heteropolissais lacunares do tipo Keggin contendo diferentes metais em sua estrutura nas reações de oxidação de benzaldeído para ácido benzóico com H_2O_2 . A característica principal deste capítulo é correlacionar a atividade de heteropolíácidos (HPAs) com os átomos adenda parcialmente substituídos com diferentes cátions metálicos com suas

propriedades estruturais, e avaliar os efeitos dos principais parâmetros de reação e a recuperação/reuso do catalisador sólido.

2.2 OBJETIVOS

- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M^n = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) em reações de oxidação de aldeídos, álcoois e terpenos;
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação (i.e., natureza e concentração do catalisador, concentração do peróxido e temperatura) na conversão e na seletividade das reações de oxidação dos substratos em fase heterogênea;
- Realizar testes catalíticos (recuperação, reuso e heterogeneidade) para os catalisadores com os melhores resultados nas reações de oxidação;
- Identificar os principais produtos obtidos nas reações de oxidação, utilizando técnicas instrumentais (cromatografia de fase gasosa e cromatografia de fase gasosa/espectrometria de massas).

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Reagentes e solventes

H₂O₂ (Sigma Aldrich), 34 %
Acetonitrila (Dinâmica), 99 %
β-pineno (Sigma Aldrich), 98 %
Canfeno (Sigma Aldrich), 95 %
Álcool benzílico (Sigma Aldrich), 99,7 %
Benzaldeído (Sigma Aldrich), 97 %
Furfural (Sigma Aldrich), 99 %
Glutardialdeído (Sigma Aldrich), 50 %
Metanol (Alphatec), 99 %

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

2.3.2 Reações de oxidação

Inicialmente foram feitos testes catalíticos de oxidação com H₂O₂ de diferentes substratos, tais como terpenos (β-pineno, canfeno e β-citronelol), álcool benzílico e aldeídos (benzaldeído, furfural e glutardialdeído) usando os sais sintetizados (Figura 22). Estes substratos foram escolhidos porque são fontes renováveis de produtos derivados de biomassa, e podem gerar produtos de interesse em aplicações industriais e farmacêuticas (Alba-Rubio *et al.*, 2017; Coelho *et al.*, 2012; Li, Lan e Wang, 2016; Michel, Cokoja e Kühn, 2013).

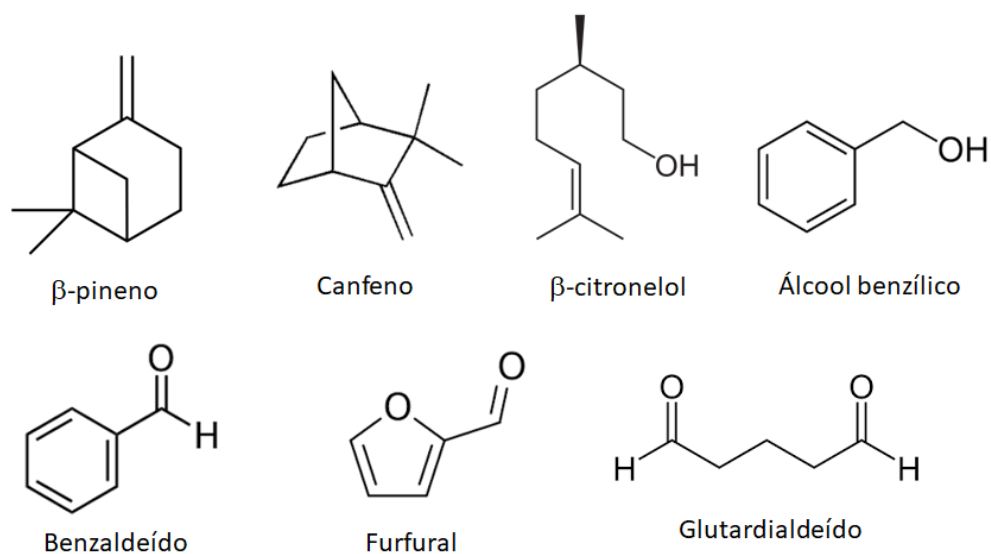


Figura 22. Substratos utilizados em reações de oxidação

As reações foram realizadas em um reator tritubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, em banho termostatizado com agitação magnética, preparadas de forma padrão, dissolvendo o substrato no solvente determinado e, em seguida, adicionando o catalisador. O oxidante H_2O_2 foi adicionado por último. Logo depois o balão foi acoplado ao sistema de refluxo com banho já na temperatura adequada (Figura 23).

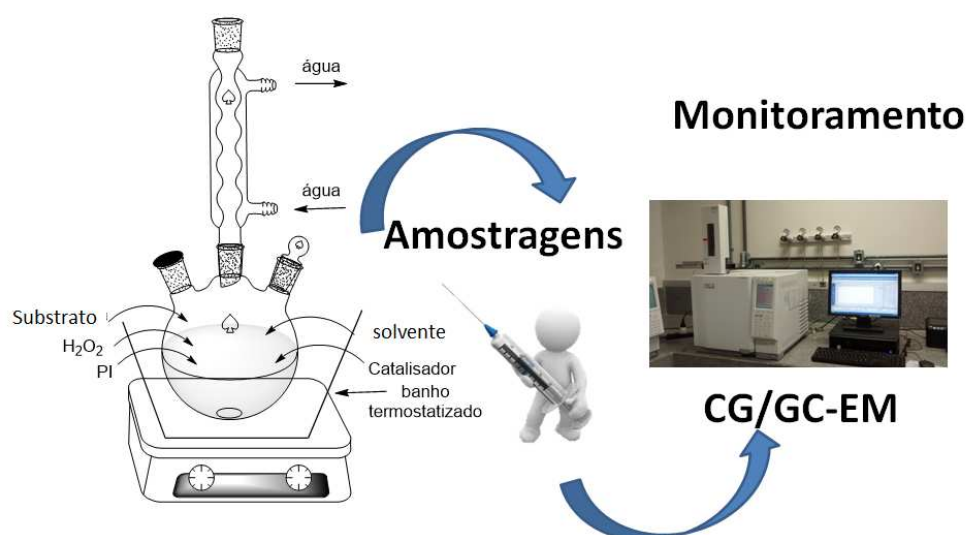


Figura 23. Sistema de refluxo com banho para as reações de oxidação.

Os estudos catalíticos foram conduzidos variando-se a fonte e a concentração de catalisador, a concentração de H_2O_2 , e a temperatura reacional.

2.3.3 Monitoramento cinético das reações e identificação dos produtos

As reações foram monitoradas durante períodos de até 6 horas, analisando alíquotas, retiradas periodicamente por meio de uma seringa, por cromatografia gasosa (cromatógrafo a gás modelo Shimadzu GC-2010 plus), equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). As condições de análise foram: 80 °C (1 min), taxa de aquecimento de 20 °C/min; temperatura final de 250 °C (1 min); temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 250 °C.

De forma geral, a identificação prévia dos produtos foi feita por análises de CG-EM comparando com padrões e com resultados encontrados na literatura. O espectrômetro de massa utilizado foi o modelo Shimadzu MS-QP 2010 *plus* operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 2010.

2.3.4 Conversão e seletividade

A taxa de conversão refere-se à quantidade de substrato consumida em determinado intervalo de tempo com relação à quantidade de substrato inicial. Para determinar a conversão foi feita a curva analítica com concentrações diferentes de substrato. A regressão linear da curva forneceu a equação utilizada para o cálculo da conversão.

A fração de substrato convertido em um produto desejado denota a seletividade da reação em relação a esse produto (Figura 24). A seletividade foi calculada com base na área do pico de CG do produto dividido pela área do pico de CG referente ao substrato consumido (Młodzik *et al.*, 2016).

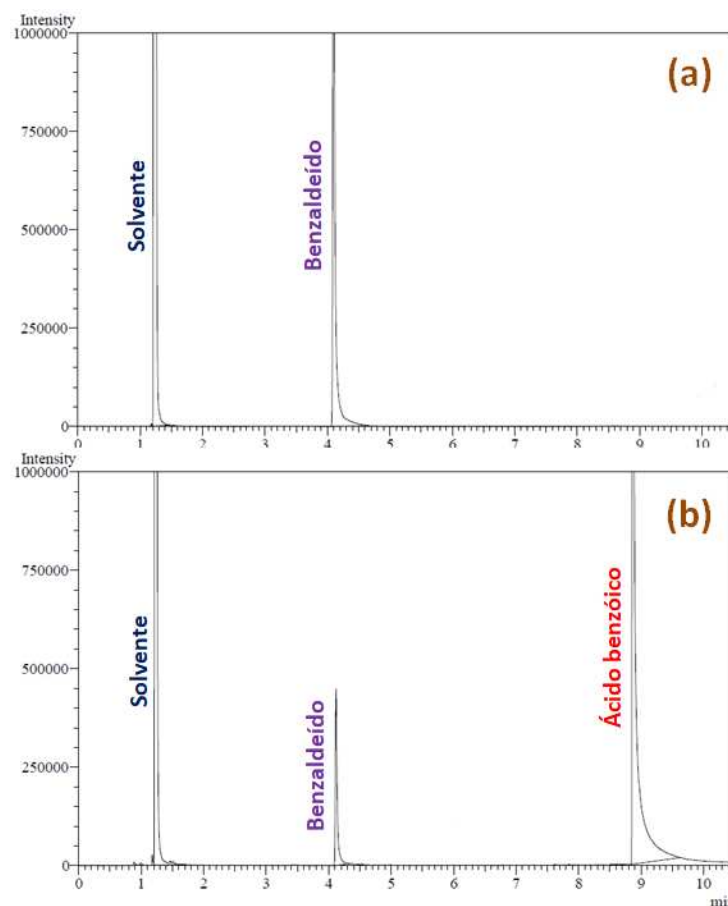


Figura 24. Cromatograma representativo das reações de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 , antes de usar os catalisadores de sais de HPAs silicotunguísticos lacunares com troca de metal (a), e depois de usar os catalisadores (b)

As equações abaixo expressam estas informações já convertidas para numero de mol.

$$\text{Convers\~ao (\%)} = \frac{(n \text{ mol inicial}) - (n \text{ mol final})}{(n \text{ mol inicial})} \cdot 100\%$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n \text{ mol de produto formado}}{n \text{ mol de substrato consumido}} \cdot 100\%$$

2.3.5 Reuso e reciclo do catalisador nos testes catalíticos

Para reciclar o catalisador, após o final da reação, centrifugou-se a suspensão e removeu-se o sólido por filtração, lavou-se três vezes com metanol, secou-se num forno a 100°C e reutilizou-se numa outra reação catalítica (Wang *et al.*, 2016).

2.3.6 Teste de Heterogeneidade

Para assegurar a heterogeneidade da reação, foi feito um teste no qual a reação foi processada durante 30 minutos; em seguida o catalisador foi filtrado e lavado com CH₃CN aquecido. Após remoção do catalisador, monitorou-se o progresso da reação até completar 4 horas. (Sheldon *et al.*, 1998).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Oxidação de diferentes substratos catalisada por sais de HPA silicotungísticos de Keggin substituídos com cátions metálicos

Foram feitos testes de oxidação preliminares com β -pineno, canfeno, β -citronelol, álcool benzílico, benzaldeído, furfural e glutaraldeído. O objetivo nestes testes foi observar o comportamento de diferentes sais lacunares de HPA silicotungísticos ($K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$)) na conversão dos substratos durante reações de oxidação. Na Tabela 5 são mostrados os resultados das reações de oxidação com o catalisador que apresentou as maiores conversões para cada substrato.

Os melhores resultados de conversão e seletividade foram da reação de oxidação do benzaldeído a ácido benzóico com o catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ (Tabela 5).

Tabela 5: Resultados das reações de oxidação dos diferentes substratos catalisadas pelos sais de HPAs silicotungísticos de Keggin substituídos com cátions metálicos^a

Substrato	Catalisador	Conversão (%) ^b
β -pineno	$K_6SiW_{11}CuO_{39}$	69
Canfeno	$K_5SiW_{11}FeO_{39}$	37
β -citronelol	$K_5SiW_{11}AlO_{39}$	47
Álcool benzílico	$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	57
Benzaldeído	$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	91
Furfural	$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	41
Glutaraldeído	$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	61

^aCondições de reação: carga de catalisador (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar substrato: H_2O_2 (1: 2), CH_3CN (10 mL), 4 horas

^bConversão determinada por análise por CG

Com base nestes resultados, a reação do benzaldeído foi escolhida para estudar os efeitos das variáveis de reação na conversão e seletividade, tais como natureza e concentração do catalisador, concentração do peróxido de hidrogênio, temperatura de reação, além de testes catalíticos para estabelecer a heterogeneidade do catalisador.

2.4.1.1 Efeito da natureza do catalisador na oxidação do benzaldeído

Para selecionar o catalisador mais ativo, foi feito um teste inicial com os sais de potássio lacunares sintetizados; os testes são mostrados na Figura 25.

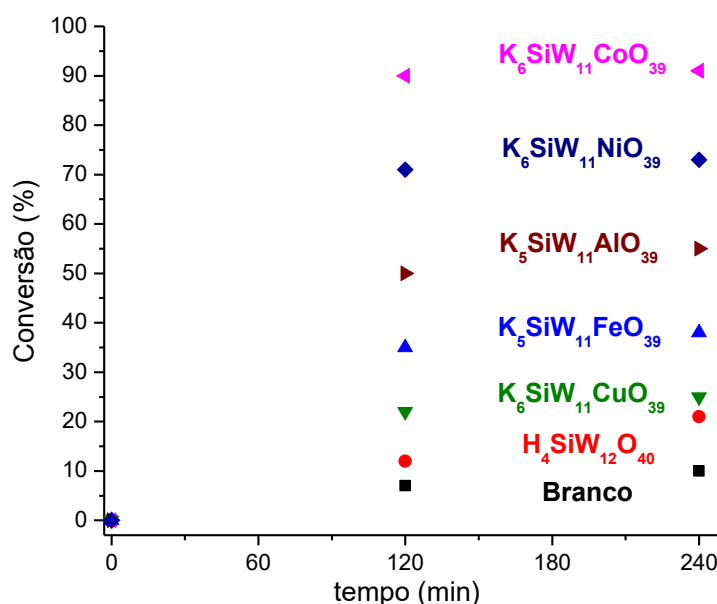


Figura 25. Testes de sais de HPA silicotungústicos de Keggin trocados por metal catalisando reações de oxidação de benzaldeído com H_2O_2 ^a.

^aCondições de reação: carga de catalisador (2 mol %), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), temperatura (60 °C), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

Na presença apenas do oxidante, as reações-branco tiveram uma pobre conversão (~10 %). Porém, as reações catalisadas por sais de potássio lacunares com troca de metal alcançaram uma conversão maior. Um teste com o precursor HPA mostrou ser este menos ativo que seus sais.

Significativamente, as conversões dependiam do cátion metálico presente no sal lacunar de potássio. Além disso, todos os catalisadores de sais de potássio foram insolúveis no meio reacional, o que não ocorreu para o heteropoliácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Além dos testes das reações, é importante conhecer a relação entre conversão e a seletividade. A Tabela 6 resume estas características com foco no ácido benzóico.

É importante destacar a importância dos sais de potássio lacunares com troca de metal como catalisadores neste estudo, pois sua ausência na reação de oxidação do benzaldeído provoca baixas porcentagens de conversão observadas no alvo analítico (10 %) e até apresentam melhores conversões do que o respectivo HPA (i.e. $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) precursor que estabelece condições homogêneas (19 %), tornando estes sais vantajosos para este tipo de processo.

Entre os sais de HPAs avaliados, o $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ foi o mais ativo e seletivo (Tabela 6, Figura 25). Na literatura já está descrita a atividade de complexos de cobalto na oxidação de álcool (Das e Punniyamurthy, 2003).

Tabela 6. Conversão e seletividade de heteropoliácidos ou sais de heteropoliácidos lacunares de cobalto^a

Exp	Catalisador	Solubilidade	Conversão ^b (%)	Seletividade ^b (%) Ácido benzóico
1	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	solúvel	19	98
2	$\text{K}_5\text{SiW}_{11}\text{AlO}_{39}$	insolúvel	51	51
3	$\text{K}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{39}$	insolúvel	36	54
4	$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CuO}_{39}$	insolúvel	21	51
5	$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}$	insolúvel	72	80
6	$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$	insolúvel	91	100

^aCondições de reação: carga de catalisador (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise de CG.

Recentemente, Pathan e Patel (2013) avaliaram a atividade de sais lacunares de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ substituídos (Co, Mn ou Ni) na oxidação de álcool benzílico com peróxido de hidrogênio. Esses autores verificaram que o sal de cobalto era o catalisador mais ativo, no entanto, para alcançar conversões em torno de 74 %, um longo tempo de reação foi necessário (24 h), em reações à temperatura de 110 °C e razão molar 1:3 álcool: peróxido de hidrogênio.

2.4.1.2 Efeito dos diferentes sais HPA de cobalto e seus precursores

De acordo com os resultados obtidos, foi investigada a atividade catalítica dos diferentes sais HPA de cobalto e seus respectivos heteropoliácidos precursores (Figura 26)

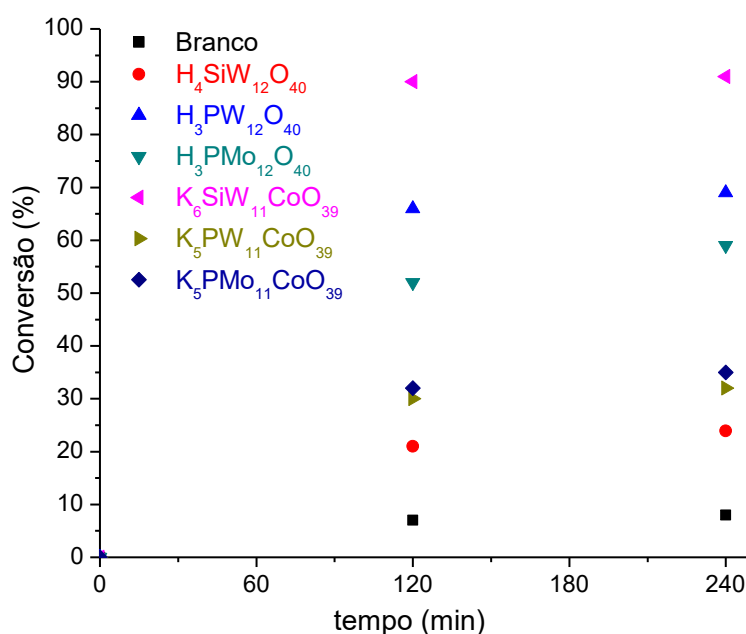


Figura 26. Testes das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por HPAs ou seus respectivos sais lacunares de potássio substituídos com Co(II) ^a.

^aCondições de reação: carga de catalisador (2 mol %), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), temperatura (60 °C), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

Quando observamos os dados da Figura 26, percebe-se que o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o menos ativo se comparado aos outros HPAs. De fato, embora

as reações catalisadas por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tivessem alcançado conversões mais elevadas do que na presença de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, esta última foi a mais seletiva para o ácido benzóico (Tabela 7).

Por outro lado, o sal de cobalto de ânion silicotungstístico de Keggin ($\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$) foi o mais ativo entre os sais de cobalto sintetizados a partir dos três HPAs (Figura 26). Assim, com base nos resultados da Tabela 7 (experimento 7), que descrevem as conversões e seletividades das reações com o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e o sal de cobalto, pode-se concluir que existe um sinergismo entre o ânion de Keggin e o cátion cobalto (II), que resultou num catalisador muito ativo.

Tabela 7. Conversão e seletividade de HPAs e suas respectivas sais lacunares de potássio trocados por Co(II) ^a.

Exp	Catalisador	Solubilidade	Conversão ^b (%)	Seletividade ^b (%) Ácido benzóico
1	Branco	solúvel	9	98
2	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	solúvel	69	57
3	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	solúvel	59	54
4	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	solúvel	29	98
5	$\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}$	insolúvel	32	56
6	$\text{K}_5\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{39}$	insolúvel	35	63
7	$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$	insolúvel	91	100

^aCondições de reação: carga de catalisador (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise CG.

De acordo com os resultados da Tabela 7, o $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ foi o catalisador que mostrou os melhores resultados de conversão e seletividade na reação de oxidação de benzaldeído a ácido benzóico.

2.4.1.3 Efeito dos precursores de $K_6SiW_{11}CoO_{39}$

Para avaliar o efeito da introdução de cátions $Co(II)$ na estrutura do sal lacunar de potássio, foram feitas reações com $H_4SiW_{12}O_{40}$, $Co(NO_3)_2$, sais intermediários de potássio e sal lacunar de potássio substituído com cobalto. A Figura 27 mostra claramente que a introdução do cátion $Co(II)$ na estrutura do ânion lacunar de Keggin melhorou notavelmente a atividade do sal de potássio lacunar precursor. No entanto, é importante notar que a sal $Co(NO_3)_2$ e o catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ atingiram a conversão mais baixa e a mais elevada, simultaneamente, e apenas eles atingiram 100% de seletividade para o ácido benzóico (Tabela 8).

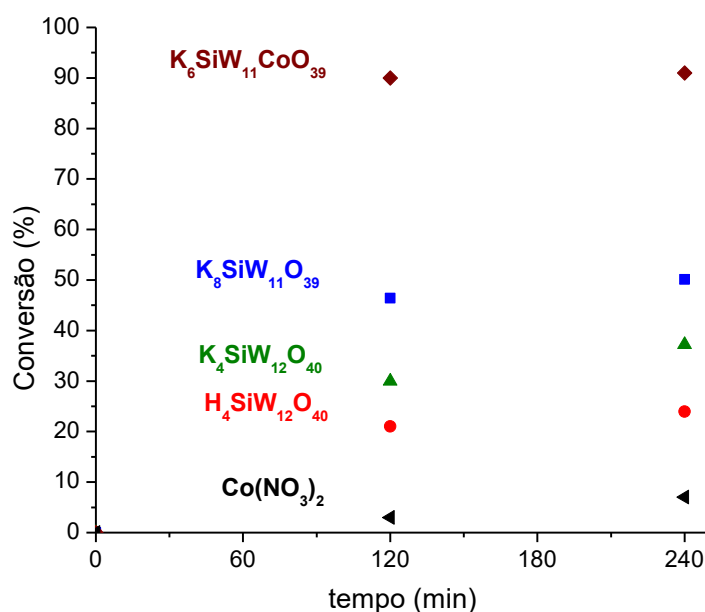


Figura 27. Testes da reação de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$, $Co(NO_3)_2$, sais intermediários de potássio ou sal lacunar de potássio substituído com cobalto^a.

^aCondições de reação: carga de catalisador (2 mol %), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), temperatura (60 °C), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

Tabela 8. Conversão e seletividade dos precursores de $K_6SiW_{11}CoO_{39}$.

Exp	Precursor	Conversão ^b (%)	Seletividade ^b (%) Ácido benzóico
1	$Co(NO_3)_2$	7	100
2	$H_4SiW_{12}O_{40}$	24	57
3	$K_4SiW_{12}O_{40}$	37	54
4	$K_8SiW_{11}O_{39}$	50	98
5	$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	91	100

^aCondições de reação: carga do precursor (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise CG.

Rafiee (2007) mostrou que a introdução de Co^{2+} na estrutura do catalisador $K_5CoW_{12}O_{40}$ conduz a reações seletivas de condensação de aldeídos, cetonas e aminas, além disso, este íon é reduzido a uma temperatura mais baixa do que outros íons metálicos, o que faz que ele seja promissor para realizar reações catalíticas sob condições mais brandas.

Balula *et al.* (2013), trabalharam em reações de oxidação de monoterpenos com catalisadores monolacunares $(SiW_{11}MO_{39})^{n-}$, $M = Co^{+2}$, Fe^{+3} , Mn^{+3}) e concluíram que uma alta eficiência do oxidante H_2O_2 é atingida pela presença de Co^{2+} na estrutura do catalisador.

Como o catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ foi o mais ativo e seletivo, foi selecionado para investigar os efeitos dos principais parâmetros de reação.

2.4.1.3.1 Efeito da concentração do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ na oxidação do benzaldeído

Foi investigado o efeito da concentração do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ na reação de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 . A Figura 28 mostra curvas cinéticas de reações com diferentes concentrações de catalisador.

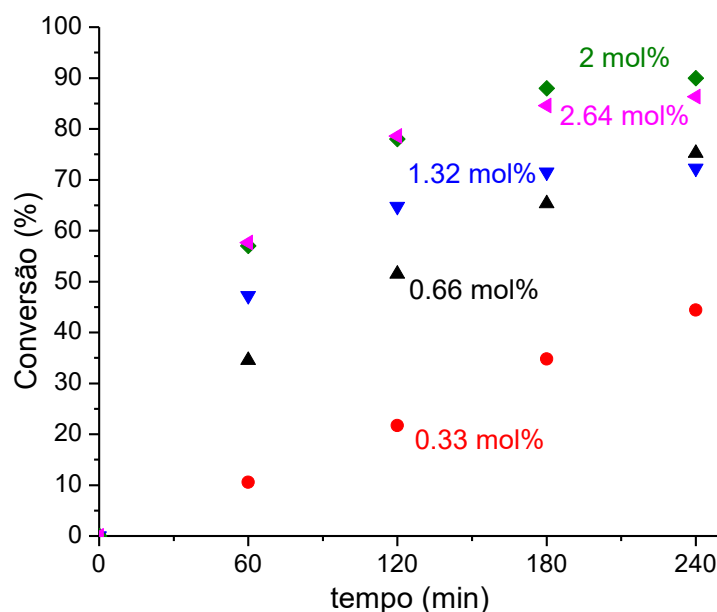


Figura 28. Curvas cinéticas das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ ^a.

^aCondições de reação: razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), temperatura (60 °C), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

No geral, um aumento na quantidade de catalisador resultou num aumento tanto na taxa inicial como na conversão final das reações (Tabela 9), o que seria uma indicação de que o processo não atingiu o equilíbrio termodinâmico.

É importante destacar a maior eficiência catalítica do $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$, o qual atingiu resultados de conversão e seletividade elevados (75 e 99 %, respectivamente), com uma concentração de apenas 0,66 mol%, foi bem melhor do que os resultados obtidos em condições homogêneas para os HPAs como observado na seção 2.4.1.2.

Os melhores resultados de conversão e seletividade foram obtidos com uma concentração de 2 mol %; logo, este foi selecionado como concentração ótima para continuarmos investigando outros parâmetros

Tabela 9. Conversão e seletividade das reações de oxidação de benzaldeído por H₂O₂ catalisadas por K₆SiW₁₁CoO₃₉ usados em diferentes concentrações (mol %)

Exp	K ₆ SiW ₁₁ CoO ₃₉ (mol%)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^b (%) Ácido benzóico
1	Branco	8	35
2	0,33	44	95
3	0,66	75	99
4	1,32	72	85
5	2,00	91	100
6	2,64	86	93

^aCondições de reação: temperatura (60 °C), CH₃CN (10 mL), razão molar benzaldeído: H₂O₂ (1: 2), 4 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise CG.

2.4.1.3.2 Efeito da temperatura na oxidação do benzaldeído catalisada por K₆SiW₁₁CoO₃₉

Foi investigado o efeito da temperatura nas reações de oxidação do benzaldeído por H₂O₂ catalisado por K₆SiW₁₁CoO₃₉.

Um aumento da temperatura aumentou a taxa inicial das reações, sendo o mesmo observado para a conversão final (Figura 29). A seletividade da reação em relação ao ácido benzóico variou de 32 a 93% para duas horas de reação (Tabela 10).

O aumento na conversão pode ser atribuído ao aumento da energia cinética das espécies no meio da reação, o que leva a um maior número de colisões moleculares eficientes e, portanto, a um aumento da formação de produtos.

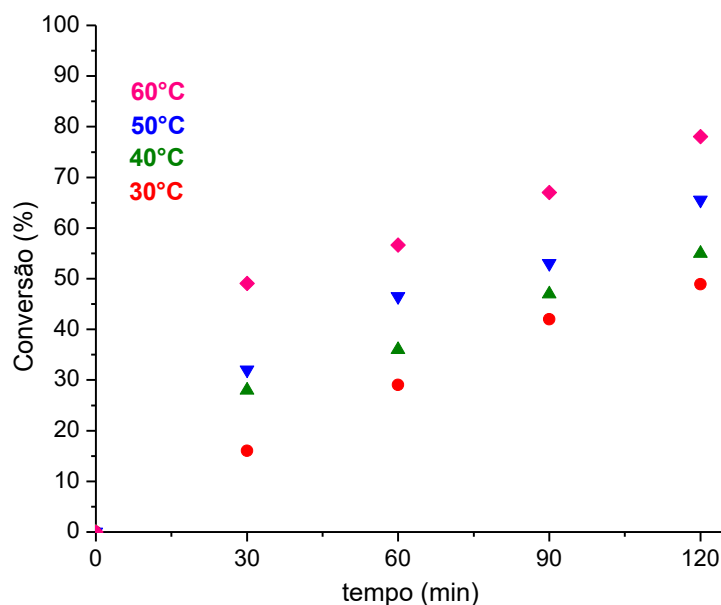


Figura 29. Efeito da temperatura nas reações de oxidação do benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ ^a.

^aCondições de reação: $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ (2 mol %), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1:2), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

Na literatura (Salavati, 2003) foi descrito que a atividade de catalisadores com metais de transição podem incrementar suas conversões de acordo com a temperatura de reação entre 50 e 70 °C. Além disso, reações de oxidação conduzidas a temperaturas acima de 80 °C mostraram que o H_2O_2 acelera a sua decomposição, por isso este estudo foi feito na faixa de 30-60 °C de temperatura (Tabela 10).

De acordo com os resultados da Tabela 10 foi selecionada a temperatura de 60 °C, como a mais adequada para realizar esta reação porque nela foi obtida a maior conversão e seletividade.

Tabela 10. Conversão e seletividade das reações de oxidação de benzaldeído por H_2O_2 catalisadas por $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ a diferentes temperaturas

Exp	Temperatura (°C)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^b (%) Ácido benzóico
1	30	49	32
2	40	51	76
3	50	66	92
4	60	78	93

^aCondições de reação: $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ (2 mol %), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1:2), CH_3CN (10 mL), 2 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise CG.

2.4.1.3.3 Efeito do peróxido de hidrogênio nas reações de oxidação do benzaldeído catalisadas por $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$

Como foi indicado na introdução, o H_2O_2 é um oxidante ambientalmente limpo (só gera H_2O como subproduto) e econômico. Para avaliar o efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na conversão e na seletividade das reações de oxidação de benzaldeído, foram feitos vários experimentos (Figura 30).

Enquanto o uso de concentração mais elevada de oxidante não afetou a seletividade do ácido benzóico, o contrário aconteceu com a conversão. Uma proporção de benzaldeído: H_2O_2 superior a 1:8 desencadeou uma forte diminuição na conversão. Possivelmente, uma solubilização da espécie ativa devido à elevada quantidade de água presente no peróxido de hidrogênio aquoso pode provocar esta diminuição.

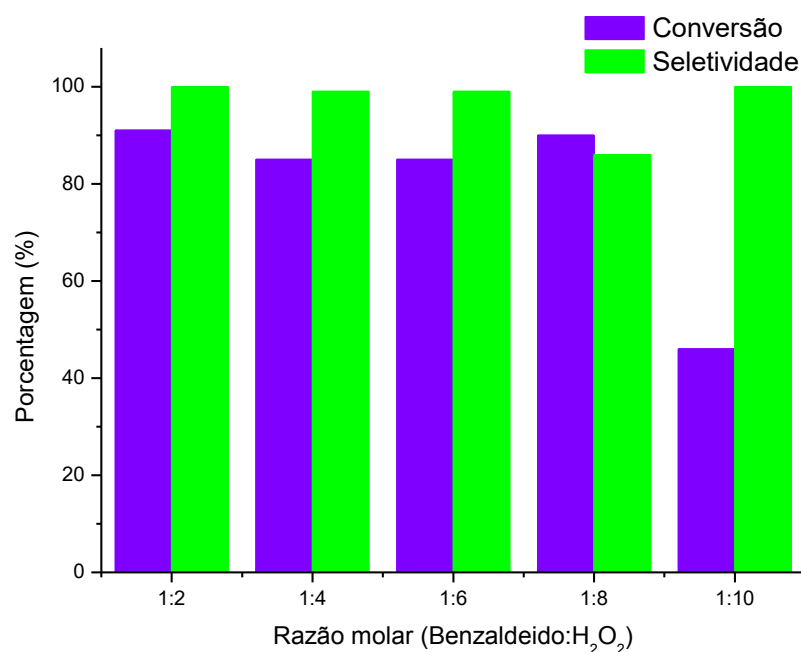
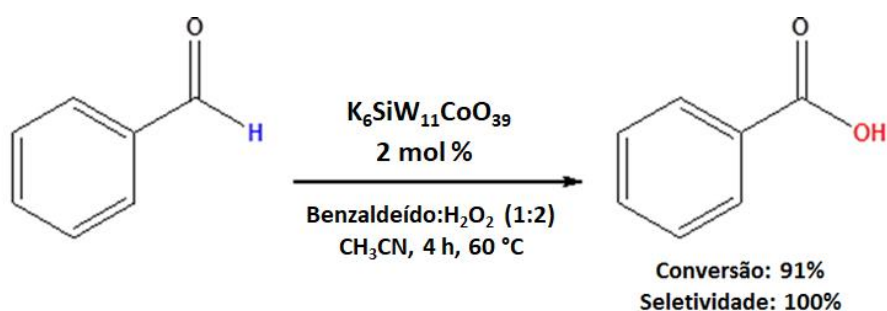


Figura 30. Efeito da concentração do H₂O₂ na conversão e na seletividade das reações de oxidação de benzaldeído^a.

^aCondições de reação: K₆SiW₁₁CoO₃₉ (2 mol %), temperatura (60 °C), CH₃CN (10 mL), 4 horas.

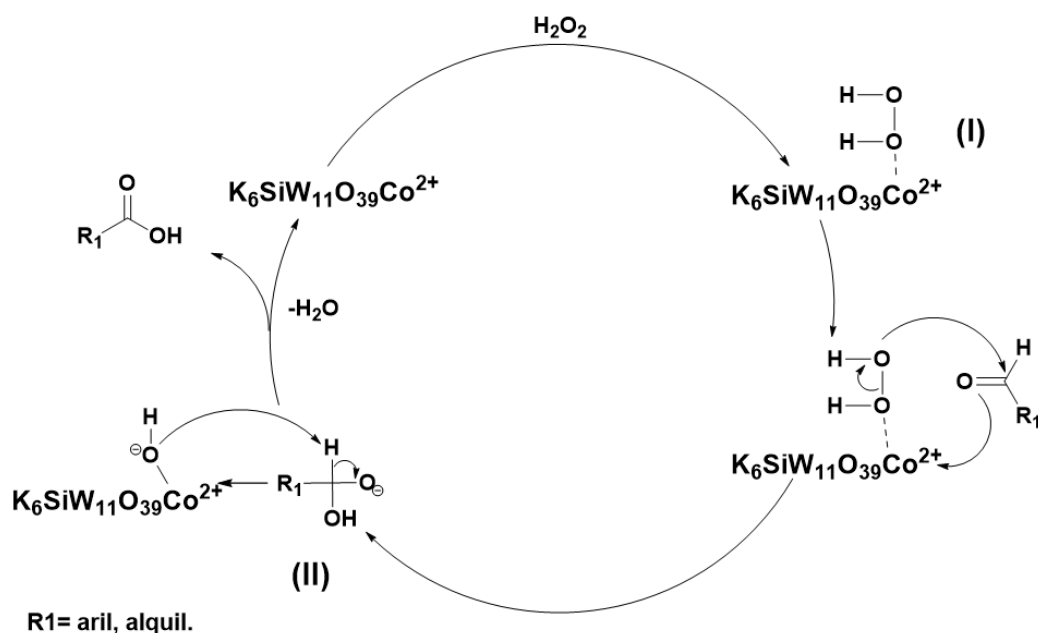
No Esquema 6 são mostradas as melhores condições das variáveis de reação (natureza e concentração do catalisador, concentração do H₂O₂ e temperatura) avaliadas neste estudo.



Esquema 6. Melhores condições das variáveis de reação na oxidação de benzaldeído para ácido benzóico

2.4.1.4 Mecanismo de reação proposto para a oxidação do benzaldeído por H₂O₂ catalisada por K₆SiW₁₁CoO₃₉.

O mecanismo sugerido para oxidação de aldeídos com H₂O₂ catalisada por K₆SiW₁₁CoO₃₉ é mostrado no Esquema 7.



Esquema 7. Mecanismo sugerido para oxidação dos aldeídos por H₂O₂ catalisada por K₆SiW₁₁CoO₃₉ (Adaptado de Karimi, 2015).

Inicialmente o sítio ácido de Lewis, Co²⁺ (na superfície do catalisador K₆SiW₁₁CoO₃₉) interage com H₂O₂ para formar o intermediário (I), que reage com o aldeído formando o intermediário (II) e produzindo o ácido correspondente. A regeneração dos locais ativos do catalisador ocorre a partir de uma etapa de desidratação.

2.4.1.5 Estudo da reciclagem, reuso e do teste de heterogeneidade do $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ nas reações de oxidação do benzaldeído

Foi feito o estudo da recuperação e reuso do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ (Tabela 11). O catalisador foi recuperado com sucesso e reutilizado durante três vezes sem perda de atividade ou seletividade.

Tabela 11. Reciclagem e reuso do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ na oxidação do benzaldeído com peróxido de hidrogênio^a.

Exp	Ciclo (t)	Conversão ^b (%)	Recuperação (%)	Seletividade ^b (%) Ácido benzóico
1	-	92	-	98
2	Primeiro	94	98	77
3	Segundo	93	94	100
4	Terceiro	94	95	98

^aCondições de reação: $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

^bSeletividade e conversão determinadas por análise CG.

2.4.1.6 Teste de Heterogeneidade

Tendo obtido sucesso na taxa de recuperação do catalisador, foi feito outro experimento para assegurar a heterogeneidade da reação. A Figura 31 representa os resultados do teste.

Após a remoção do catalisador foram tomadas aliquotas a cada 60 minutos e não foi observado qualquer aumento significativo na conversão do substrato, isto indica que o catalisador utilizado é responsável pela oxidação do benzaldeído a ácido benzóico, o que conclui que é uma reação verdadeiramente heterogênea.

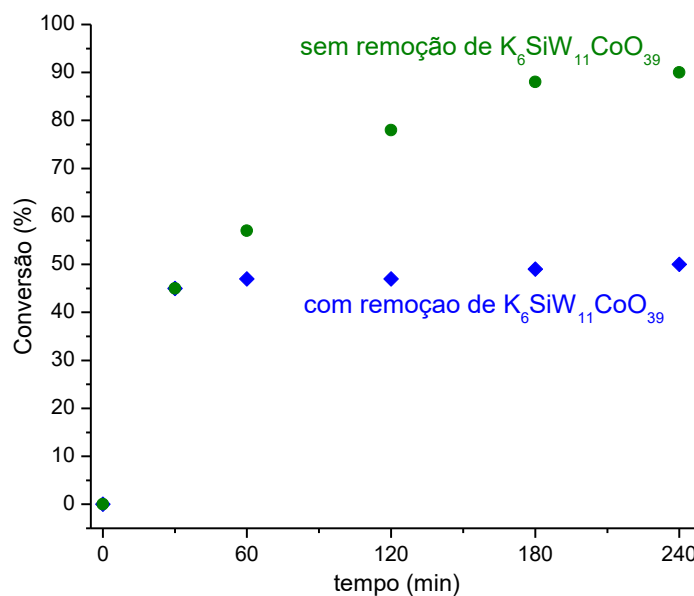


Figura 31. Curvas cinéticas com e sem a remoção do catalisador $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ (cerca de 30 min) na oxidação do benzaldeído com peróxido de hidrogênio.

^aCondições de reação: $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar benzaldeído: H_2O_2 (1: 2), CH_3CN (10 mL), 4 horas.

^bConversão determinada por análise por CG.

2.5 CONCLUSÕES

Neste capítulo, a oxidação do benzaldeído por peróxido de hidrogênio foi realizada na presença de uma classe de catalisadores sólidos ainda pouco explorados: sal de potássio de HPA silicotungústico lacunar trocado por cobalto (II). Nesta reação catalisada pelo ácido de Lewis sólido $K_6SiW_{11}CoO_{39}$, o benzaldeído foi convertido seletivamente em ácido benzóico (100%) com alta conversão (91%), em reações mais rápidas do que as promovidas por catalisadores sólidos suportados. Este processo seletivo é uma alternativa atraente para o processo sólido catalisado por suporte, porque evita a laboriosa síntese de suporte e de suporte dopado com catalisador de metal.

Entre os sais lacunares de HPA trocados com metal avaliados, o $K_6SiW_{11}CoO_{39}$ foi o mais ativo e seletivo, além de ser insolúvel no meio reacional (catalisador heterogêneo). Os catalisadores lacunares contendo cátions metálicos foram sintetizados através de reação estequiométrica entre o heteropoliácido precursor e o nitrato metálico. Estes catalisadores têm vantagens adicionais de serem sólidos e reutilizáveis (recuperação > 94%) sem perda de atividade.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBA-RUBIO, A. C.; FIERRO, J. L. G.; LEÓN-REINA, L.; MARISCAL, J. A.; DUMESIC, M.; LOPEZ, M. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 269–280, **2017**.
- BALULA, S. S., SANTOS, I. C. M. S., CUNHA-SILVA, L., CARVALHO, A. P., PIRES, J., FREIRE, C., CAVALEIRO, A. M. V. *Catalysis Today*, 203, 95–102, **2013**.
- BERNINI, R., CORATTI, A., PROVENZANO, G., FABRIZI, G., TOFANI, D. *Tetrahedron*, 61(7), 1821–1825, **2005**.
- COELHO, J., OLIVEIRA, L., MOURA, F., De SOUZA, P., SILVA, C., BATISTA, K., Da SILVA, M. *Applies Catalysis A: General*, 419-420, 215-220, **2012**.
- DASH, S., PATEL, S., MISHRA, B. K. *Tetrahedron*, 65(4), 707–739, **2009**.
- DONG, B. B., ZHANG, B. B., WU, H. Y., LI, S. D., ZHANG, K., ZHENG, X. C. (*Microporous and Mesoporous Materials*, 176, 186–193, **2013**.
- DONG, X., YU, C., WANG, D., ZHANG, Y., WU, P., HU, H., XUE, G. *Material Research Bulletin*, 85, 152-160, **2017**.
- ILYAS, M., SADIQ, M. *Catalysis Letters*, 128(3–4), 337–342, **2009**.
- KARIMI, H. *Journal of the Chinese Chemical*, 62, 604-613, **2015**.
- KIM, M., JEON, J., BAEK, J. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, 345–346, **2014**.
- LI, X., LAN, X., WANG, T. *Catalysis Today*, 276, 97-104, **2016**.
- MICHEL, T., COKOJA, M., KÜHN, F. E. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 368, 145–151, **2013**.

- MŁODZIK, J., WRÓBLEWSKA, A., MAKUCH, E., WRÓBEL, R. J., MICHALKIEWICZ, B. *Catalysis Today*, 268, 111–120, **2016**.
- MUZART, J. *Tetrahedron*, 59(31), 5789–5816, **2003**.
- PATHAN, S., PATEL, A. *Dalton Transactions*, 42(32), 11600–11606, **2013**.
- RAFIEE, E., AZAD, A., JOSHAGHANI, M. *Letters in Organic Chemistry*, 4, 60–63, **2007**.
- SALAVATI, M. BANITABA, S. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 201, 43–54, **2003**.
- SHELDON, A., WALAU, M., ARENDS, IWCE., SCHUCHURDT, U. *Accounts of Chemical Research*, 31, 485–493, **1998**.
- VILLANO, R., ACOCELLA, M. R., SCETTRI, A. *Tetrahedron Letters*, 55(15), 2442–2445, **2014**.
- WANG, H., FANG, L., YANG, Y., HU, R., WANG, Y. *Applied Catalysis A: General*, 520, 35–43, 2016.
- WU, N., LI, B., MA, W., HAN, C. *Microporous And Mesoporous Materials*, 186, 155–162, **2014**.
- YUAN, Z., CHEN, B., ZHAO, J. *Chemical Engineering Science*, 66(21), 5137–5147, **2011**.

3 CAPÍTULO 3

Reações de Oxidação de Álcool Benzílico por H₂O₂ Catalisadas por Sais de Potássio de HPAs Lacunares Substituídos com Metais

3.1 INTRODUÇÃO

A oxidação seletiva de álcoois a seus aldeídos correspondentes é uma reação fundamental para a síntese direta de compostos carbonílicos (Dos Santos *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2017; Silva e Nascimento, 2012; Yue *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2017). Os aldeídos são importantes na indústria farmacêutica, perfumaria e agroquímica como intermediários e como subprodutos de alto valor comercial (Choudhary, Dumbre e Bhargava, 2009; Pillai e Sahle-Demessie, 2003).

Nesta perspectiva, os processos catalíticos que permitem a obtenção de benzaldeído de alto grau de pureza são particularmente atraentes para a sua aplicação na indústria de aromas e cosméticos; sua produção comercial é principalmente através da hidrólise do cloreto de benzila e como subproduto durante a oxidação do tolueno ao ácido benzóico, mas nestes dois processos a presença de cloretos orgânicos ou ácido benzóico como contaminantes são fatores limitantes (Ndolomingo e Meijboom, 2017). A oxidação catalítica em fase líquida de álcool benzílico em benzaldeído é uma reação investigada de forma notável, uma vez que fornece benzaldeído livre de cloretos necessários na indústria e evita a formação de óxidos de carbono (Caravati, Grunwaldt e Alfons Baiker, 2004; Kumar *et al.*, 2016; Pina, Falletta e Rossi, 2003).

Estes processos de oxidação de álcool benzílico são realizados na presença de oxidantes tais como oxigênio molecular (Choudhary, Zha e Jana, 2007), peróxido de hidrogênio (Xiao *et al.*, 2015) ou hidroperóxido de *tert*-butila (Choudhary, Dumbre e Bhargava, 2009)

Neste capítulo, foram sintetizados uma série de heteropolissais lacunares do tipo Keggin contendo diferentes metais em sua estrutura e foi investigada sua atividade catalítica na oxidação de álcool benzílico pelo peróxido de hidrogênio em condições homogêneas (CH₃CN) e bifásicas (tolueno / água).

O efeito dos principais parâmetros de reação foi avaliado, como temperatura, solvente, estequiometria de reagentes, concentração e natureza dos catalisadores. O curso da reação foi sensível à natureza do catalisador,

bem como ao solvente. Neste trabalho desenvolvemos um catalisador capaz de promover a oxidação do álcool benzílico por peróxido de hidrogênio em condições bifásicas ($K_5PW_{11}NiO_{39}$) na ausência de agente de transferência de fase. O benzaldeído e o ácido benzóico foram os principais produtos. Além disso, foi avaliada a recuperação/reuso do catalisador sólido.

3.2 OBJETIVOS

- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$, $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ e $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M^n = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) em reações de oxidação de álcool benzílico;
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação (i.e., natureza e concentração do catalisador, concentração do peróxido, natureza do solvente e temperatura) na conversão e na seletividade das reações de oxidação do álcool benzílico;
- Realizar testes catalíticos (reuso e reciclo) para os catalisadores com os melhores resultados nas reações de oxidação;
- Identificar os principais produtos obtidos nas reações de oxidação, utilizando técnicas instrumentais (cromatografia a gás e cromatografia a gás com detector espectrômetro de massas).

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Reagentes e solventes

H₂O₂ (Sigma Aldrich), 34 %
Acetonitrila (Dinâmica), 99 %
Alcool benzílico (Sigma Aldrich), 99,7 %
Metanol (Alphatec), 99 %
Tolueno (Sigma-Aldrich), 99 %
Dimetilacetamida (Sigma-Aldrich), 99 %

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

3.3.2 Reações de oxidação

Inicialmente foram feitos testes catalíticos de oxidação com H₂O₂ de álcool benzílico com todos os catalisadores sintetizados do Capítulo 1, K_(8-n)SiW₁₁MⁿO₃₉, K_(7-n)PW₁₁MⁿO₃₉ e K_(7-n)PMo₁₁MⁿO₃₉ (Mⁿ= Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Al³⁺) para de estabelecer o catalisador com os melhores resultados de conversão e seletividade.

As reações foram realizadas em um reator tritubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, em banho termostatizado com agitação magnética, preparadas de forma padrão, dissolvendo o substrato no solvente determinado e, em seguida, adicionando o catalisador. O oxidante H₂O₂ foi adicionado por último. Logo depois o balão foi acoplado ao sistema de refluxo com banho na temperatura adequada como já foi mostrado na Figura 22, item 2.3.2.

Os estudos catalíticos foram conduzidos variando-se a fonte e a concentração de catalisador, o solvente, a concentração de H₂O₂, e a temperatura reacional.

3.3.3 Monitoramento cinético das reações e identificação dos produtos

As reações foram monitoradas durante períodos de até 6 horas, analisando alíquotas, retiradas periodicamente por meio de uma seringa, por cromatografia a gás (cromatógrafo a gás modelo Shimadzu GC-2010 plus), equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). As condições de análise foram: 80 °C (1 min), taxa de aquecimento de 20 °C/min; temperatura final de 250 °C (1 min); temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 250 °C.

A identificação prévia dos produtos foi feita por análises de CG-EM comparando com padrões e com resultados encontrados na literatura. O espectrômetro de massa utilizado foi o modelo Shimadzu MS-QP 2010 *plus* operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 2010.

3.3.4 Conversão e seletividade

Para determinar a conversão foi feita a curva analítica com concentrações diferentes do substrato. A regressão linear da curva forneceu a equação utilizada para o cálculo da conversão.

A fração de substrato convertido em um produto desejado denota a seletividade da reação em relação a esse produto (Figura 32).

A seletividade foi calculada com base na área do pico de CG do produto dividido pela área do pico de CG referente ao substrato consumido (Młodzik *et al.*, 2016).

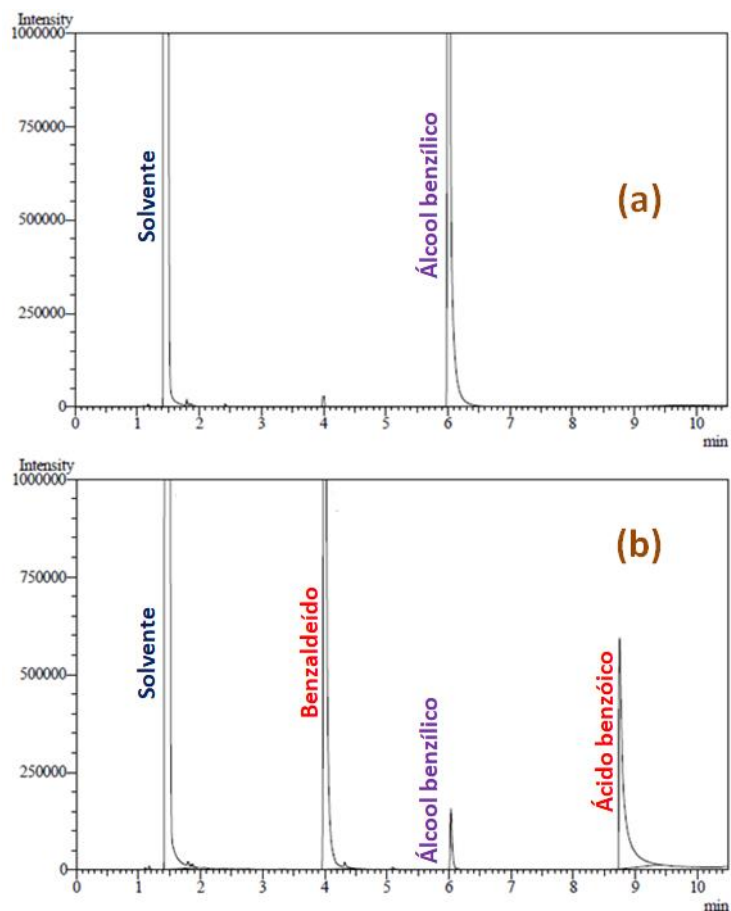


Figura 32. Cromatogramas representativos das reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 , na ausência (a) e na presença de catalisador $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ (b)

As equações abaixo expressam a conversão e a seletividade já convertidas para número de mol.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(n \text{ mol inicial}) - (n \text{ mol final})}{(n \text{ mol inicial})} \cdot 100\%$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n \text{ mol de produto formado}}{n \text{ mol de substrato consumido}} \cdot 100\%$$

3.3.5 Reuso e reciclo do catalisador nos testes catalíticos

Para a reciclagem do catalisador, após o final da reação, a fase orgânica sobrenadante foi removida e a fase aquosa remanescente foi seca a 90°C. O sólido resultante foi lavado três vezes com CH₃OH, seco num forno a 200°C por 2h e reutilizado em outra reação (Dong *et al.*, 2017).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Efeito da natureza do catalisador na oxidação de álcool benzílico por peróxido de hidrogênio

Foram feitos testes de oxidação com álcool benzílico. O objetivo foi observar o comportamento de diferentes sais lacunares de HPA $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$, $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ e $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M^n = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) na conversão da reação de oxidação. Na Tabela 12 são mostrados os resultados da reação de oxidação com os catalisadores.

Na solução de reação (i.e., acetonitrila e peróxido de hidrogênio aquoso), todos os catalisadores foram solúveis, portanto, as reações ocorreram em condições bifásicas. Embora o excesso de oxidante, as reações em branco tiveram uma conversão fraca (cerca de 24%). Por outro lado, na presença de catalisadores de sal de HPA substituído, a conversão e a seletividade das reações dependem do tipo de cátion metálico.

Apesar da maior quantidade de produto detectado (PD) nas reações catalisadas por vários dos sais de potássio lacunar com troca de metal, estas alcançaram conversões quase iguais à reação em branco. Por outro lado, na presença de $K_4PW_{11}FeO_{39}$ ou principalmente $K_5PW_{11}NiO_{39}$, as reações atingiram as maiores conversões e porcentagens de produto detectado (benzaldeído), aproximadamente 55 e 69 % de conversões e 37 e 41 %, de PD respectivamente.

Como observado, as taxas de produto não detectado (PND) em todas as reações foram acima de 50 %, considerados valores altos de PND. Cálculos de balanço de massa sugerem que o álcool benzílico foi convertido em maior parte em produtos que não foram detectados no cromatógrafo. Sugere-se que estes produtos sejam intermediários alquilperóxidos, não detectáveis isoladamente, possíveis de serem formados em reações de oxidação por H_2O_2 catalisadas por metais de transição (Shul'Pin *et al.*, 2009).

Em soluções de acetonitrila, a oxidação do álcool benzílico forneceu principalmente dois produtos: benzaldeído e hidroperóxido de benzila

(Esquema 8), este último produto não foi detectado por análise CG e sua formação foi confirmada pelo teste proposto por Shul'Pin *et al.* e adaptado no laboratório.

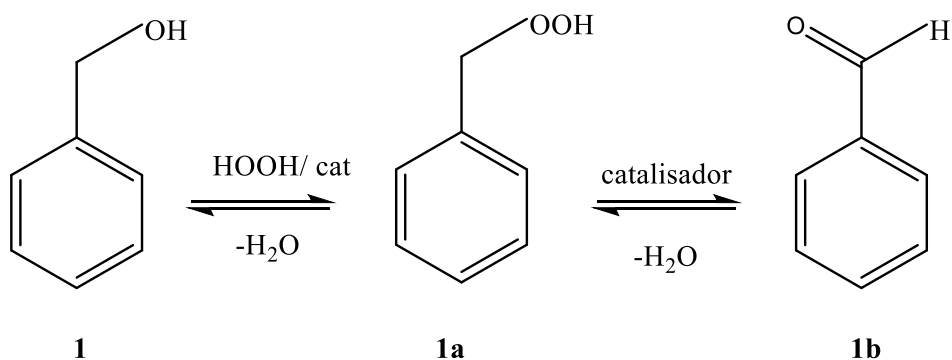
Tabela 12. Propriedades catalíticas dos catalisadores $K_{(8-n)}SiW_{11}M^nO_{39}$, $K_{(7-n)}PW_{11}M^nO_{39}$ e $K_{(7-n)}PMo_{11}M^nO_{39}$ ($M^n = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) em reações de oxidação de álcool benzílico por peróxido de hidrogênio^{a,b}.

Catalisador	Conversão (%) ^b	PD ^c (%)	PND ^c (%)
Branco	24	9	91
$K_5SiW_{11}FeO_{39}$	50	13	87
$K_6SiW_{11}CuO_{39}$	47	5	95
$K_5SiW_{11}AlO_{39}$	24	0	100
$K_6SiW_{11}CoO_{39}$	57	33	67
$K_6SiW_{11}NiO_{39}$	45	12	88
$K_4PW_{11}FeO_{39}$	55	37	63
$K_5PW_{11}CuO_{39}$	23	25	75
$K_4PW_{11}AlO_{39}$	28	49	51
$K_5PW_{11}CoO_{39}$	20	18	82
$K_5PW_{11}NiO_{39}$	69	41	59
$K_4PMo_{11}FeO_{39}$	57	16	84
$K_5PMo_{11}CuO_{39}$	25	38	62
$K_4PMo_{11}AlO_{39}$	49	20	80
$K_5PMo_{11}CoO_{39}$	46	25	75
$K_5PMo_{11}NiO_{39}$	44	24	76

^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar substrato: H_2O_2 (1:10), CH_3CN (10 mL), 4 horas

^bConversão determinada por análise por CG

^cPD: Produto detectado; PND: Produto não detectado



Esquema 8. Oxidação de álcool benzílico por peróxido de hidrogênio

Basicamente, para calcular a conversão do álcool benzílico através da análise por CG, verificou-se se a área do pico de CG do substrato consumido (1, Esquema 8) era igual à soma das áreas corrigidas dos picos de CG dos produtos (1a + 1b, Esquema 8). No entanto, como o produto 1a não é detectável pelo CG, se este estiver presente, essa igualdade não é satisfeita e o balanço de massa da reação não foi alcançado.

Na figura 33 é mostrado um cromatograma da trifenilfosfina em acetonitrila. Com base no método de Shul'Pin, realizamos a análise CG de duas alíquotas coletadas simultaneamente da reação de oxidação do álcool benzílico em H_2O_2 feita com o catalisador $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$. Para apenas uma delas, adicionamos trifenilfosfina e aquecemos por 5 minutos; então, as duas alíquotas foram analisadas por CG. Comparamos as áreas de pico do CG presentes nas duas amostras e verificou-se que enquanto a amostra sem trifenilfosfina (Figura 34) tinha valores de 69 % de conversão e 59 % de produto não detectado, o qual foi calculado através do balanço de massa (isto é, produto 1a, Esquema 8), a amostra com trifenilfosfina (Figura 35) tinha seu balanço de massa satisfeito com valores de conversão de 48 % e 4 % de produto não detectado; isto é evidência do que o produto 1a está ausente. No entanto, a conversão nesta amostra é menor.

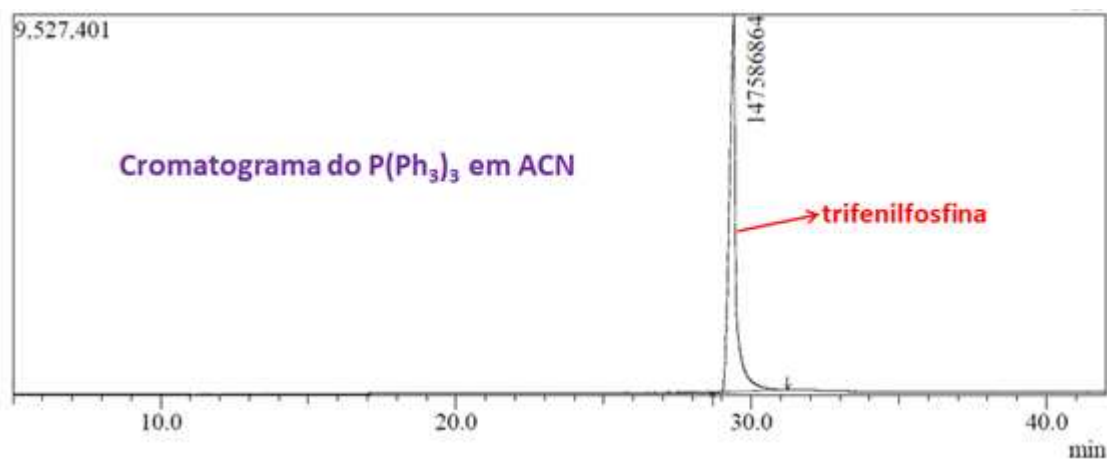


Figura 33. Cromatograma da trifenilfosfina ($P(Ph_3)_3$)

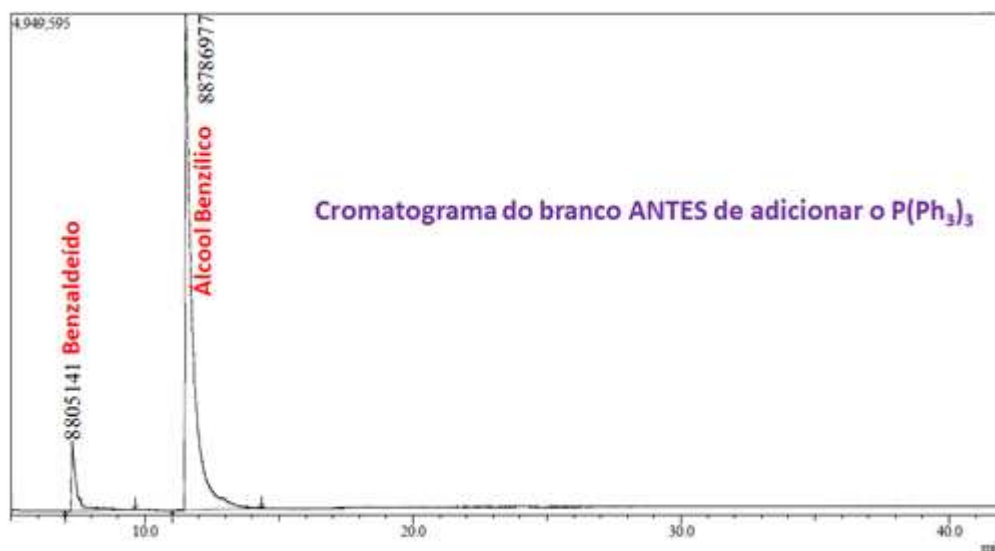


Figura 34. Cromatograma de uma alíquota, sem adição de $P(Ph_3)_3$, da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2

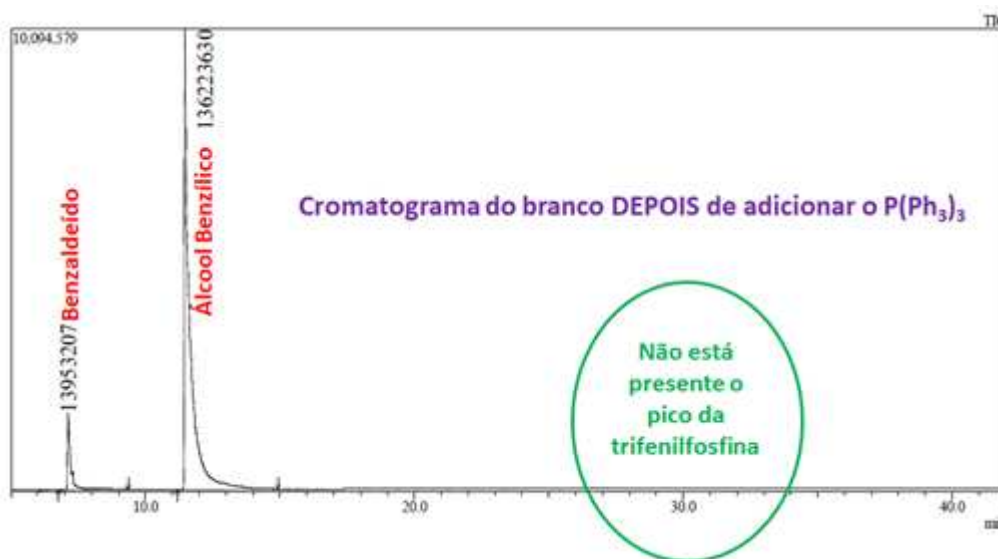


Figura 35. Cromatograma de uma alíquota, com adição de $P(Ph_3)_3$, da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2

Estes resultados demonstram que a trifenilfosfina reage com os intermediários hidroperóxidos formados (produtos não detectados no cromatograma da reação) de modo a convertê-los novamente em álcool benzílico, o que implica na redução da conversão do substrato.

Como observado na Tabela 12, a reação com os melhores resultados de conversão foi a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído com o catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$.

3.4.1.1 Efeito do heteropoliânion na oxidação do álcool benzílico por peróxido de hidrogênio

Devido à maior eficiência do sal de potássio substituído com níquel, foi investigado o efeito do heteropoliânion na atividade desses catalisadores. Assim, foram realizadas reações na presença de sais de potássio substituídos com níquel contendo diferentes heteropoliânions. As curvas cinéticas das reações na presença de sais Ni^{2+} ou seus respectivos HPAs precursores são apresentadas na Figura 36. Todos os sais lacunares de níquel mostraram melhores porcentagens de conversão do que os seus respectivos HPAs

precursores o que indica que o níquel na estrutura do catalisador pode ativar o peróxido de hidrogênio e oxidar o substrato desejado.

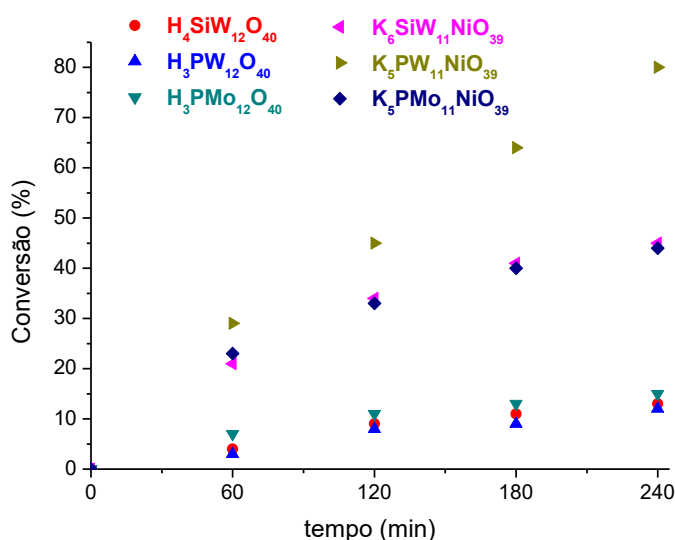


Figura 36. Reações de oxidação de álcool benzílico por H_2O_2 na presença de HPAs ou seus sais de potássio substituídos com níquel^a

^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), CH_3CN (10 mL).

Entre os sais HPA substituídos com Ni^{2+} , o $K_5PW_{11}NiO_{39}$ foi o mais ativo e seletivo (Entrada 5, Tabela 13). Os dados apresentados na Tabela 13 sugerem que houve sinergia entre os cátions Ni^{2+} e o ânion de Keggin ($PW_{12}O_{40}$)³⁻. Enquanto a reação catalisada por $Ni(NO_3)_2$ foi a mais seletiva em relação ao benzaldeído, embora tenha alcançado a menor conversão, a reação catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ atingiu uma alta conversão, no entanto, com baixa seletividade de benzaldeído. Por outro lado, quando $K_5PW_{11}NiO_{39}$ foi o catalisador, a reação alcançou o melhor resultado; uma alta conversão e seletividade de benzaldeído (entrada 5, Tabela 13).

Em geral, a introdução de cátions Ni^{2+} no ânion de Keggin melhorou a seletividade do benzaldeído (entradas 5-7, Tabela 13). Assumimos que a presença de cátions Ni^{2+} melhora a decomposição de intermediários hidroperóxido, resultando em maior formação de benzaldeído.

Tabela 13. Conversão e seletividade das reações de oxidação de álcool benzílico com H₂O₂ catalisadas por precursores (Ni(NO₃)₂ ou HPAs) ou sais de potássio substituídos com níquel^a

Exp	Catalisador	Solubilidade	Conversão (%) ^b	Seletividade ^b	
				Benzaldeído	BzOOH
1	Ni(NO ₃) ₂	solúvel	3	58	42
2	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	solúvel	52	11	89
3	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	solúvel	46	20	80
4	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	solúvel	28	28	72
5	K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	solúvel	80	45	55
6	K ₅ PMo ₁₁ NiO ₃₉	solúvel	44	28	72
7	K ₆ SiW ₁₁ NiO ₃₉	solúvel	45	30	70

^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), temperatura (60 °C), razão molar álcool benzílico: H₂O₂ (1: 6), CH₃CN (10 mL), 4 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise CG.

Farsani *et al.* (2014) descreveram a atividade de sais substituídos com metal de transição na oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio em acetonitrila. Embora esses autores sintetizassem os sais de n-butilamônio do tipo sanduíche, eles descobriram que os sais de Ni (II) eram altamente ativos, sendo superados apenas pelos sais dos catalisadores de Zn²⁺.

3.4.1.2 Efeito do solvente na oxidação do álcool benzílico por peróxido de hidrogênio catalisada por K₅PW₁₁NiO₃₉

A grande desvantagem do sistema catalítico descrito até agora é que ele funciona em condições homogêneas, dificultando a reutilização do sal de potássio substituído com níquel. Portanto, buscamos um solvente que supere essa desvantagem. Diferente de outros sais lacunares descritos na literatura, estes sais de potássio substituídos com níquel são solúveis em água; portanto, este solvente não foi usado aqui.

Ao investigar o efeito do solvente (Tabela 14), ocorreram duas mudanças importantes. O primeiro é que, no tolueno, o sistema tornou-se bifásico, sem comprometer a eficiência dos catalisadores de níquel. Então, a partir de agora, nos concentraremos em reações realizadas em soluções de tolueno.

Tabela 14. Efeito do solvente nas reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 ^a

Solvente	Temperatura (°C)	Catalisador	Conv. (%) ^b	Seletividade ^b		
				Benzaldeído	BzOOH	Ácido Benzoico
CH ₃ CN	60	Branco	24	4	96	0
		K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	80	45	55	0
	80	Branco	10	63	37	0
		K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	86	16	34	50
DMA	60	Branco	8	95	5	0
		K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	34	59	41	0
	80	Branco	9	99	1	0
		K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	92	40	24	36
Tolueno	60	Branco	23	4	96	0
		K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	36	90	0	10
	80	Branco	8	31	69	0
		K ₅ PW ₁₁ NiO ₃₉	93	75	0	25

^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), 4 horas.

^bConversão e seletividade determinadas por análise CG.

Outro resultado importante descrito na Tabela 14 é que quando realizado em outros solventes tais como DMA (dimetilacetamida) ou tolueno, a oxidação do benzaldeído a ácido benzoico foi mais favorável. Consequentemente, a quantidade de hidróperóxido foi reduzida. Além disso, nessas reações, um aumento de temperatura também favoreceu a reação.

3.4.1.3 Efeito dos precursores de $K_5PW_{11}NiO_{39}$ nas reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2

Para compreender melhor os efeitos da modificação na estrutura do catalisador HPA, foram feitas reações com todos os precursores do sal lacunar de níquel no tolueno (Figura 37). A eficiência do sal de potássio não substituído e substituído com Ni^{2+} foi claramente notada na Figura 37.

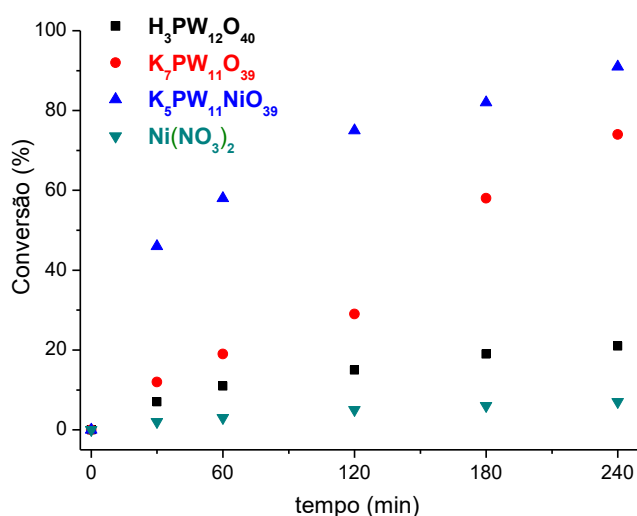


Figura 37. Curvas cinéticas da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por sal de potássio substituído com níquel e seus precursores^a.
^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), temperatura (80 °C), Tolueno (10 mL), 4 horas.

A conversão de ácido fosfotungstístico em sal de potássio lacunar ($K_7PW_{11}O_{39}$), seguida da conversão deste até o sal de potássio de Ni^{2+} substituído ($K_5PW_{11}NiO_{39}$) melhorou a conversão e seletividade em direção a benzaldeído e principalmente ácido benzóico (Figura 38).

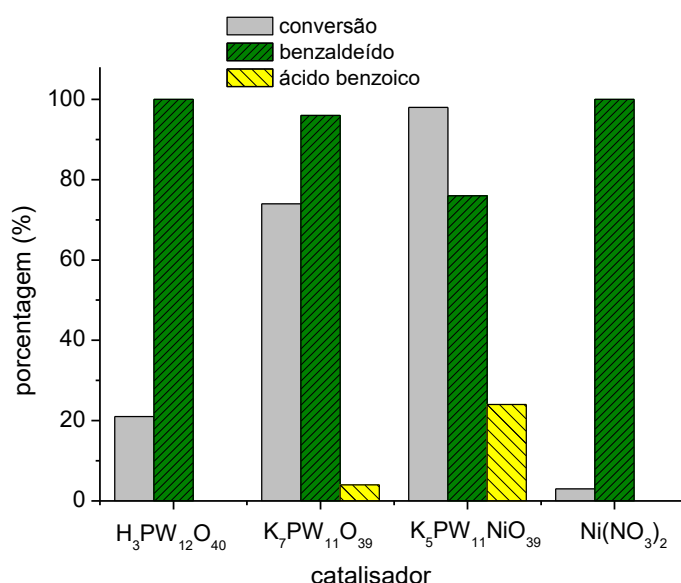


Figura 38. Conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por sal de potássio substituído com níquel e seus precursores^a.

^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), temperatura (80 °C), Tolueno (10 mL), 4 horas.

Os catalisadores heteropoliácidos ou derivados com tungstênio têm sido eficientes em reações de oxidação com peróxido de hidrogênio, onde os intermediários "peroxotungstato" são responsáveis pela remoção do próton e/ou incorporação do átomo de oxigênio em substratos (Dong *et al.*, 2013). Assim, parece razoável supor que a abertura de uma lacuna na estrutura do heteropoliânion favorece a atividade do catalisador lacunar se comparado ao precursor ácido.

Como o catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ foi o mais ativo e seletivo, foi selecionado para investigar o efeito dos principais parâmetros de reação.

3.4.1.3.1 Efeito da concentração do catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ na oxidação do álcool benzílico

Foi investigado o efeito da concentração do catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 . A Figura 39 mostra curvas cinéticas de reações com diferentes concentrações de catalisador.

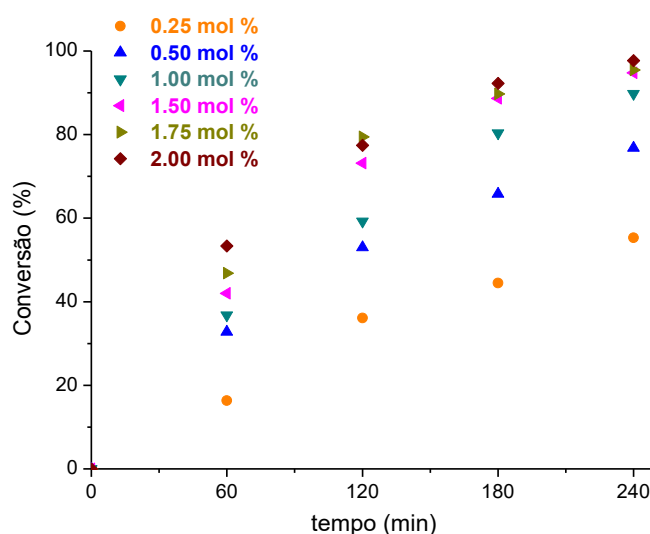


Figura 39. Curvas cinéticas da oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por $K_5PW_{11}NiO_{39}$ ^a

^aCondições de reação: razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), temperatura (80 °C), Tolueno (10 mL), 4 horas.

Um aumento na carga de catalisador de 0,25 a 1% molar resultou em uma melhoria na taxa inicial e na conversão final das reações. No entanto, acima desta carga, nenhum efeito benéfico foi observado (Figura 39).

A Figura 40 mostra a seletividade da reação, e foi claramente demonstrado que um aumento na carga de catalisador favorece a obtenção do benzaldeído em relação ao ácido benzóico, bem como diminui a formação de hidroperóxidos.

Os melhores resultados de conversão e seletividade foram obtidos com uma concentração de 2 mol%; logo, este foi selecionado como concentração ótima para continuarmos investigando outros parâmetros

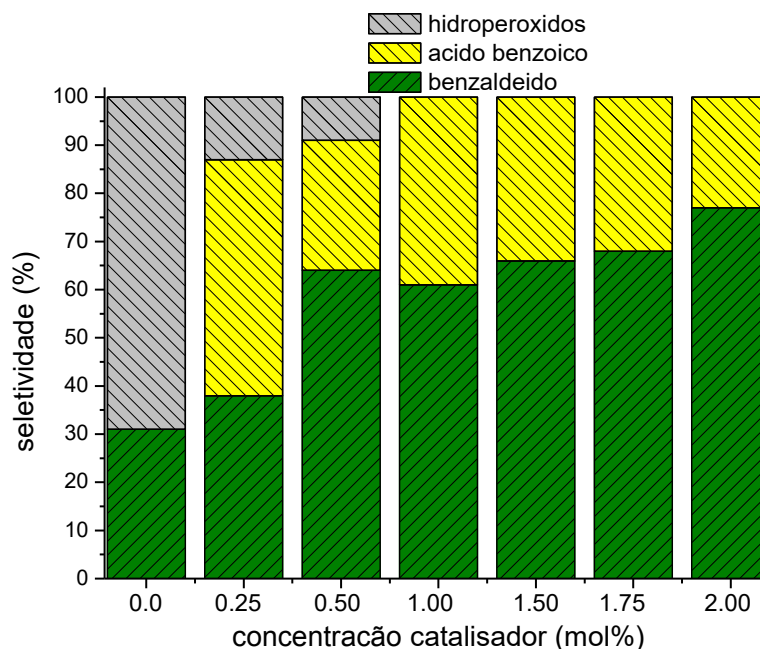


Figura 40. Porcentagem de seletividade da oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a

^aCondições de reação: razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), temperatura (80 °C), Tolueno (10 mL), 4 horas.

3.4.1.3.2 Efeito da temperatura na oxidação do álcool benzílico catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$

Foi investigado o efeito da temperatura nas reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$.

O efeito de temperatura na reação é apresentado na Figura 41. A taxa inicial de reação foi aumentada pelo aumento da temperatura. O benzaldeído sempre foi o principal produto; por outro lado, o ácido benzóico foi formado apenas a uma temperatura de 60 °C.

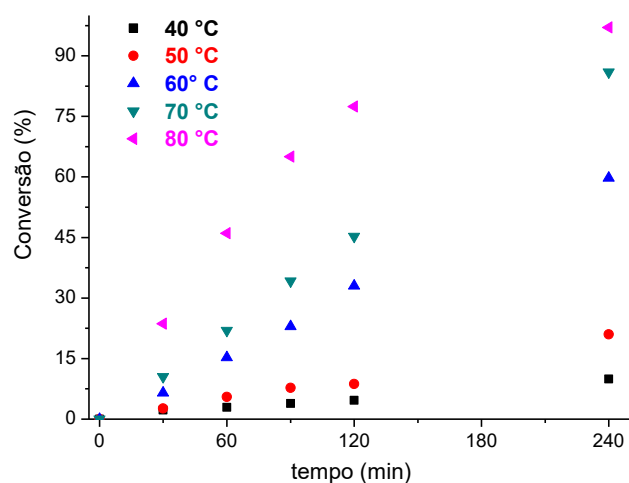


Figura 41. Efeito da temperatura na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a

^aCondições de reação: catalisador (2 mol%), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), Tolueno (10 mL), 4 horas.

A taxa de conversão e seletividade da reação é apresentada na Figura 42. Um aumento da temperatura aumentou a conversão final.

A seletividade da reação em relação ao benzaldeído variou de 70 a 95 % para quatro horas de reação, e depois de 70 °C é observada a formação de ácido benzóico (Figura 42).

Os melhores resultados de conversão e seletividade foram obtidos com uma temperatura de 80 °C; logo, esta foi selecionada como temperatura ótima para continuarmos investigando outros parâmetros.

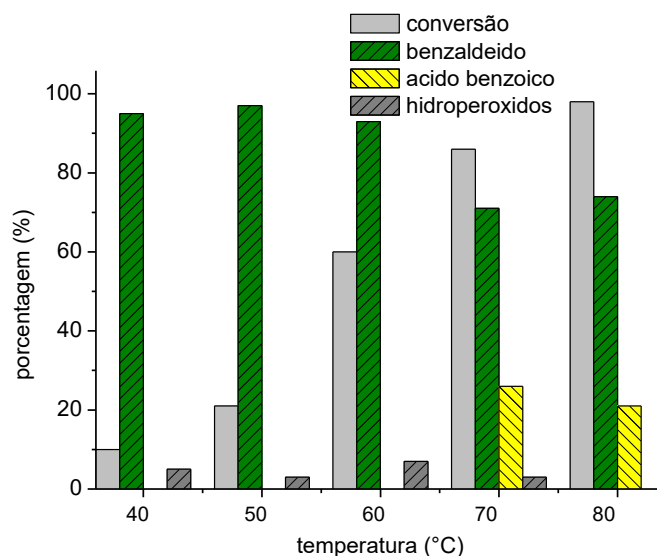


Figura 42. Conversão e seletividade das reações de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a

^aCondições de reação: catalisador (2 mol %), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), Tolueno (10 mL), 4 horas.

3.4.1.3.3 Efeito do peróxido de hidrogênio na reação de oxidação do álcool benzílico catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$

Como foi indicado na introdução, o H_2O_2 é um oxidante ambientalmente limpo (só gera H_2O como subproduto) e econômico. Para avaliar o efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na conversão e na seletividade das reações de oxidação de álcool benzílico catalisado por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$, foram feitas várias reações (Figura 43).

Enquanto usamos uma alta proporção de oxidante: substrato, a formação de ácido benzoico foi visivelmente favorecida (Figura 43). Um aumento nesta proporção também favoreceu a conversão de álcool benzílico em relação a produtos de oxidação tais como benzaldeído e hidroperóxidos, no entanto, acima da razão molar 1: 4, a conversão máxima foi alcançada.

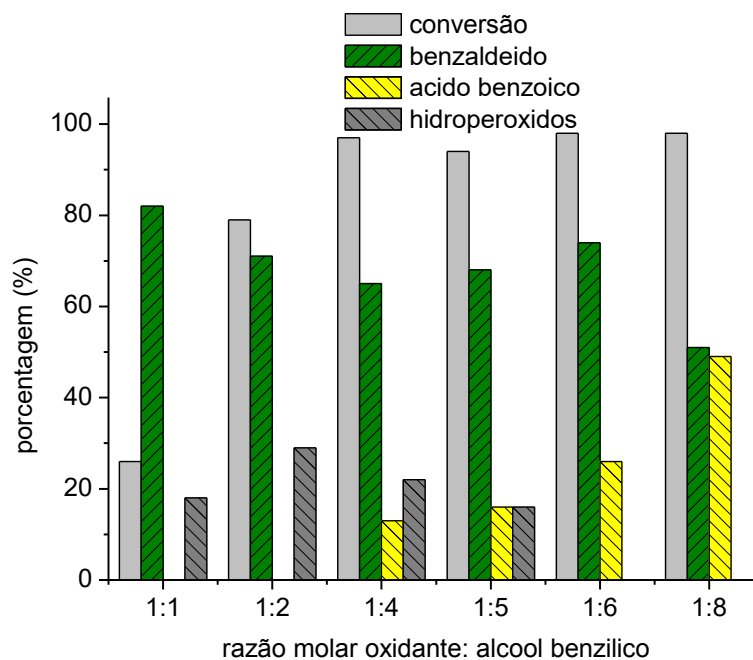
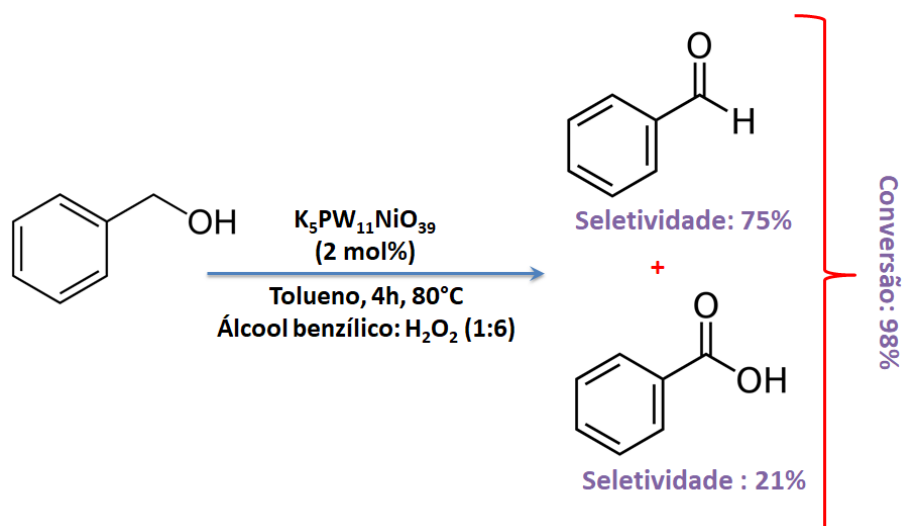


Figura 43. Efeito da concentração do H_2O_2 nas reações de oxidação do álcool benzílico catalisadas por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ ^a

^aCondições de reação: $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ (2 mol %), temperatura (80 °C), Tolueno (10 mL), 4 horas.

Os melhores resultados de conversão e seletividade foram obtidos para uma razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6); logo, esta foi selecionada como razão molar neste processo de oxidação.

No Esquema 9 são mostradas as melhores condições das variáveis de reação (natureza e concentração do catalisador, concentração do H_2O_2 e temperatura) avaliadas neste estudo.

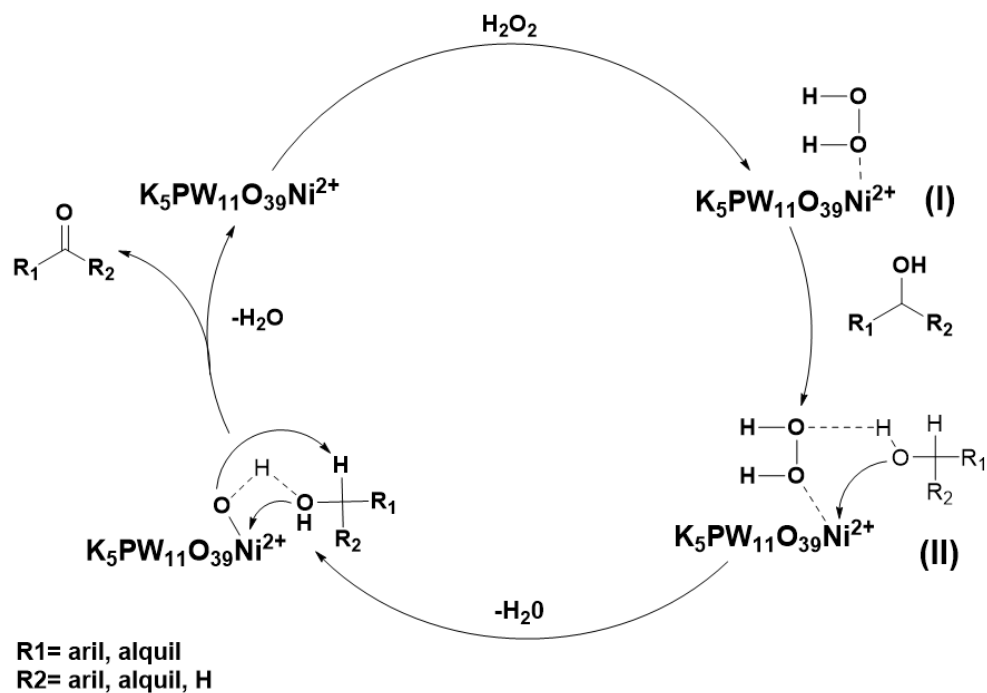


Esquema 9. Melhores condições das variáveis de reação na oxidação de álcool benzílico para benzaldeído e ácido benzóico

3.4.1.4 Mecanismo de reação proposto para a oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$

O mecanismo sugerido para oxidação de álcoois com H_2O_2 catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ é mostrado no Esquema 10.

Inicialmente, o sítio ácido de Lewis, Ni^{2+} (na superfície do catalisador $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$) interage com H_2O_2 para formar (I) e então (I) reage com o álcool para formar o intermediário (II) produzindo o aldeído correspondente e os locais ativos de regeneração por dois passos de desidratação. A passagem do aldeído para o ácido carboxílico correspondente nesta reação encontra-se no esquema 7, (ver item 2.4.1.4).



Esquema 10. Mecanismo sugerido para oxidação do álcoois por H_2O_2 catalisada por $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ (Adaptado de Karimi, 2015).

3.4.1.5 Estudo do reciclo e reuso do catalisador $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ nas reações de oxidação do álcool benzílico

Foi feito o estudo da reciclagem e reuso do catalisador $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ (Tabela 15). O catalisador foi recuperado com sucesso e reutilizado durante três vezes sem perda de atividade ou seletividade.

Tabela 15. Reuso e reciclo do catalisador $K_5PW_{11}NiO_{39}$ na reação de oxidação do álcool benzílico com H_2O_2 ^a

Exp.	Ciclo (t)	Conversão ^b (%) ^b	Recuperação (%)	Seletividade ^b (%)	
				Benzaldeído	Ácido benzóico
1	-	98	-	75	21
2	Primeiro	95	98	78	22
3	Segundo	93	97	75	22
4	Terceiro	93	97	76	21

^aCondições de reação: $K_5PW_{11}NiO_{39}$ (2 mol%), , temperatura (80 °C), Tolueno (10 mL), razão molar álcool benzílico: H_2O_2 (1: 6), 4 horas.

^bSeletividade e conversão determinadas por análise por CG.

3.5 CONCLUSÕES

Neste capítulo, a oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio foi realizada na presença de uma classe de catalisadores pouco explorados: sais de potássio lacunares de heteropoliácidos substituídos com metal. Uma série de cátions de metal (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}) foram introduzidos na lacuna de sais de HPA de potássio lacunar.

Entre os catalisadores avaliados, o $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}$ foi o mais ativo (98% de conversão) e seletivo (96% de seletividade). Este catalisador promoveu a oxidação do álcool benzílico no sistema bifásico (peróxido de hidrogênio/tolueno) gerando principalmente benzaldeído e ácido benzóico.

Este processo seletivo é uma alternativa atraente para o processo catalítico de suporte sólido, pois evita a síntese laboriosa do suporte e do catalisador de metal suportado. O catalisador foi recuperado com sucesso (recuperação > 97%) e reusado sem perda de atividade.

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARAVATI, M, GRUNWALDT, J.D., ALFONS BAIKER, A. *Catalysis Today*, 91-92, 1-5, **2004**.
- CHOUDHARY, V.R., DUMBRE, K.D., BHARGAVA, K.S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 9471-9478, **2009**.
- CHOUDHARY, V.R., ZHA, R., JANA, P. *Green Chemistry*, 9, 267-272, **2007**.
- DONG, B. B., ZHANG, B. B., WU, H. Y., LI, S. D., ZHANG, K., ZHENG, X. C. (*Microporous and Mesoporous Materials*, 176, 186–193, **2013**.
- DONG, X., YU, C., WANG, D., ZHANG, Y., WU, P., HU, H., XUE, G. *Material Research Bulletin*, 85, 152-160, **2017**.
- Dos SANTOS, E., MAIA, C., FONTES, E., MELOC, A., PINHEIRO, B., MAIA, J. *Journal of Ethnopharmacology*, 212, 43–49, **2018**.
- FARSANI, M. R., YADOLLAHI, B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 8–15, **2014**.
- KARIMI, H. *Journal of the Chinese Chemical*, 62, 604-613, **2015**.
- KUMAR, A., KUMAR, V.P., SRIKANTH, A., VISHWANATHAN, V., CHARY, K.V.R. *Catalysis Letters*, 146, 35-46, **2016**.
- LI, G., ZHAO, H., HONG, J., QUAN, K., YUAN, Q., WANG, X. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 160, 220–227, **2017**.
- MŁODZIK, J., WRÓBLEWSKA, A., MAKUCH, E., WRÓBEL, R. J., MICHALKIEWICZ, B. *Catalysis Today*, 268, 111–120, **2016**.
- NDOLOMINGO, M. J., MEIJBOOM, R. *Applied Surface Science*, 398, 19–32, **2017**.

- PILLAI, U.R., SAHLE-DEMESSIE, E. *Applied Catalysis A: General*, 245, 103-109, **2003**.
- PINA, C.D., FALLETTA, E., ROSSI, M. *Journal of Catalysis*, 260, 384-386, **2008**.
- SHUL'PIN, G. B., KOZLOV, Y. N., SHUL'PINA, L. S., KUDINOV, A. R., MANDELLI, D. *Inorganic Chemistry*, 48, 10480-10482, **2009**.
- SILVA, J. M. R., NASCIMENTO, M.G. *Process Biochemistry*, 47, 517-522, **2012**.
- XIAO, S., ZHANG, C., CHENA, R., NEW, C.F. *Journal of Chemistry*, 39, 4924-4932, **2015**.
- YUE, L., LI, J., CHEN, W., LIU, X., JIANG, Q., XIA, W. *Carbohydrate Polymers*, 176, 356-364, **2017**.
- ZHENG, C., HE, G., XIAO, X., LU, M., ZHONG, H., ZUO, X., NAN, J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 201-210, **2017**.

ANEXOS

➤ Trabalho publicado em periódico

Journal of Cluster Science
<https://doi.org/10.1007/s10876-018-1343-0>

REVIEW PAPER



Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Soluble, Solid and Solid-Supported Catalysts

Nelson Contreras Coronel¹ • Marcio Jose da Silva²

Received: 27 November 2017
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018



Journal of Cluster Science, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1343-0>.

➤ Trabalho aceito para publicação em periódico

Márcio José da Silva, Lorena Cristina de Andrade Leles, Ricardo Natalino, Sukarno Olavo Ferreira, Nelson Contreras Coronel.

An efficient benzaldehyde oxidation by hydrogen peroxide over metal substituted lacunary heteropolyacid potassium salts.

Catalysis Letters.

Data: 5 de fevereiro de 2018.

➤ Trabalho submetido em periódico

Márcio José da Silva, Sukarno O Ferreira; Rene C da Silva, Nelson C Coronel.

Metal substituted lacunar Keggin heteropolyacid salts: efficient catalysts for oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide.

Molecular Catalysis

➤ Trabalhos em Congressos

19° Congresso Brasileiro de Catálise IX Congresso Mercosul de Catálise – Ouro Preto – MG, 2017.

Oxidação “verde” do benzaldeído por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropoliácidos lacunares sólidos. Marcio José da Silva, Nelson Contreras Coronel, Lorena. C. De Andrade Leles, Kennedy Vieira. Apresentação na forma de painel.

19° Congresso Brasileiro de Catálise IX Congresso Mercosul de Catálise – Ouro Preto – MG, 2017.

Alcólise da ureia com álcoois terpênicos catalisada por SnCl_2 . Diêgo Moraes Chaves, Márcio José da Silva, Nelson C. Coronel. Apresentação oral.