

NEIDE PALOMA GONÇALVES LOPES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE  
CATALISADORES SAIS HETEROPOLIÁCIDOS DE CÉSIO EM REAÇÕES DE  
ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2019

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

T

L864s  
2019

Lopes, Neide Paloma Gonçalves, 1994-  
Síntese, caracterização e avaliação da atividade de catalisadores sais heteropoliácidos de céσιο em reações de eterificação de monoterpenos / Neide Paloma Gonçalves Lopes. – Viçosa, MG, 2019.  
xiv, 77 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Márcio José da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 74-77.

1. Heteropolissal de céσιο. 2. Catálise heterogênea.  
3. Eterificação. 4. Monoterpenos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 546.385

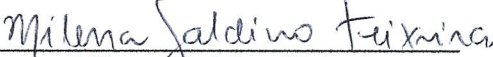
NEIDE PALOMA GONÇALVES LOPES

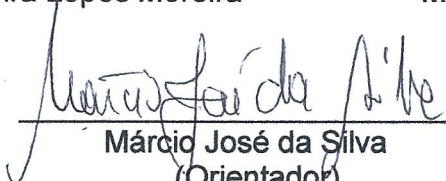
**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE  
CATALISADORES SAIS HETEROPOLIÁCIDOS DE CÉSIO EM  
REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS**

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

APROVADA: 19 de julho de 2019.

  
\_\_\_\_\_  
Renata Pereira Lopes Moreira

  
\_\_\_\_\_  
Milena Galdino Teixeira

  
\_\_\_\_\_  
Márcio José da Silva  
(Orientador)

Dedico este trabalho a minha família,  
amigos e a todos que se empenham na  
construção de uma sociedade melhor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar e dar sabedoria para realizar este trabalho e por todas as coisas boas em minha vida.

A minha família, em especial minha mãe, por todo apoio, amor e compreensão a mim dedicados, não só durante a realização deste trabalho, mas durante toda minha vida.

Ao meu orientador Márcio José, pelos ensinamentos, desafios, discussões, paciência e compreensão no decorrer deste trabalho.

À banca examinadora, composta pelas professoras Renata e Milena, pela disponibilidade em avaliar este trabalho, pelo carinho e pelas excelentes contribuições. Em especial, à Milena, pela amizade, pelas discussões e colaborações ao longo do mestrado.

A todos os amigos do Labcat, Alana, Armanda, Castelo, Diêgo, Felipe, Giovanna, Lorena, Milena, Pedro, Rafael e ao técnico Ricardo pela amizade, aprendizados, companheirismo e incentivo ao longo destes anos.

Aos amigos da UFV, especialmente Andressa, Camila, Danielle, João, Juan Diego, Júnio, Kaíque, Lorrayne, Mayara, Stefania, Welligton, Javier e Wilson, por sempre me ouvirem e pelas palavras de motivação e todas as contribuições neste trabalho. Em especial, aos professores Emilio e Daniele, pela amizade, sabedoria e inspiração.

Àqueles que me acompanharam no café, necessário ao bom andamento dos estudos, ou na cerveja, necessária ao bom andamento da saúde mental. Companheiros de curso ou de noites em claro na biblioteca, obrigada pelo carinho, amizade e motivação.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pelas oportunidades concedidas e apoio durante este trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Enfim, agradeço imensamente a todos aqueles que, embora não foram citados nominalmente, contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído.

*“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são.”  
(Aristóteles)*

## SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT .....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xii
LISTA DE TABELAS .....	xiv
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO .....	2
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Heteropolíácidos.....	3
2.2 Sais de polioxometalatos.....	6
2.3. Síntese dos heteropolissais.....	7
2.4 Técnicas de caracterização.....	8
2.4.1 Análise das propriedades texturais .....	8
3. OBJETIVOS .....	9
3.1. Objetivo geral .....	9
3.2. Objetivos específicos.....	10
4. METODOLOGIA E PARTE EXPERIMENTAL.....	10
4.1. Reagentes .....	10
4.2. Metodologia utilizada na síntese dos heteropolissais de céσιο.....	10
4.3. Caracterização .....	11
4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).....	11
4.3.2. Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG- DTG).....	11
4.3.3. Titulação potenciométrica .....	11
4.3.4. Difração de raios-X .....	12
4.3.5. Análise das propriedades texturais.....	12

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
5.1. Avaliação da solubilidade dos catalisadores .....	13
5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	14
5.3. Difração de raios-X .....	16
5.4. Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	23
5.5. Análise das propriedades texturais .....	28
5.6. Titulação potenciométrica.....	32
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	37
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>39</b>
1. INTRODUÇÃO .....	40
1.1 Reações de eterificação catalisada por heteropoliácidos e seus sais .....	41
2. OBJETIVOS.....	42
2.1. Objetivo geral.....	42
2.2. Objetivos específicos .....	43
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
3.1. Reagentes .....	43
3.2. Equipamentos utilizados.....	43
3.3. Cálculos de conversão e seletividade dos produtos.....	44
3.4. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação dos monoterpenos ...	45
3.5. Avaliação da lixiviação do catalisador .....	46
3.6. Avaliação da reutilização do catalisador .....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Efeito da natureza do catalisador .....	48
4.2. Efeito da carga do catalisador $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ .....	54
4.3. Efeito do nível de substituição: o teor de $Cs^+$ .....	57
4.4. Efeito da temperatura .....	60

4.5. Efeito da estrutura do monoterpene .....	62
4.6. Efeito da natureza do álcool .....	65
4.7. Avaliação da lixiviação do catalisador .....	68
4.8. Avaliação da reutilização do catalisador .....	71
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	73
REFERÊNCIAS .....	74

## RESUMO

LOPES, Neide Paloma Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2019. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade de catalisadores sais heteropoliácidos de céσιο em reações de eterificação de monoterpenos.**

Orientador: Márcio José da Silva.

Os monoterpenos são matérias-primas renováveis de baixo custo, as quais é possível agregar valor via reações de funcionalização, em especial, para obtenção de seus derivados oxigenados. Dentre tais derivados, os éteres de monoterpenos, como o  $\alpha$ -terpinil metil éter, são amplamente utilizados na fabricação de cosméticos e produtos de perfumaria, além de medicamentos, agroquímicos e aditivos de sabor, devido as suas propriedades organolépticas interessantes. Assim, eles desempenham um papel importante na indústria de química fina. Neste trabalho, realizou-se a síntese de sais de céσιο parcialmente substituídos de heteropoliácidos do tipo Keggin, que foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise de fisiossorção de nitrogênio, difração de raios-X, análise termogravimétrica e titulação potenciométrica com n-butilamina. A avaliação desses sais como catalisadores em reações de eterificação de monoterpenos com alquil álcoois foi realizada e  $\beta$ -pineno e álcool metílico foram escolhidos como moléculas-modelo. A utilização de condições brandas como pressão ambiente e temperaturas baixas (50°C) quando comparadas a outros processos, além da não toxicidade dos reagentes e produtos, representam as principais vantagens desse processo. Os produtos obtidos foram identificados por cromatografia gasosa com co-injeção com amostras autênticas e por análises de cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas. O heteropolissal de céσιο substituído  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  foi o mais efetivo, apresentando uma conversão praticamente total e uma seletividade de 72% para os éteres, sendo 57% de  $\alpha$ -terpinil metil éter.

## ABSTRACT

LOPES, Neide Paloma Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2019. **Synthesis, characterization and evaluation of cesium salts of heteropolyacid in etherification reactions of monoterpenes.** Adviser: Márcio José da Silva.

Monoterpenes are renewable raw materials of low cost to which it is possible to add value via functionalization, in particular, to obtain their oxygenated derivatives. Monoterpene ethers such as  $\alpha$ -terpinyl methyl ether are widely used in the manufacture of cosmetics and perfumery products, as well as medicaments, agrochemicals and as flavor additives because of their interesting organoleptic properties. Thus, they play an important function in the fine chemicals industry. In this work, we performed the synthesis of partially substituted cesium salts of Keggin HPA that were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nitrogen physisorption analysis, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and potentiometric titration with n- butylamine. The evaluation of these salts as catalysts in etherification reactions of monoterpenes with alkyl alcohols was also performed with  $\beta$ -pinene and methyl alcohol chosen as template molecules. The use of mild conditions such as ambient pressure and low temperatures (50°C) when compared to other processes, besides the non-toxicity of the reagents and products, represent the main advantages of this process. The products obtained were identified by gas chromatography with co-injection with authentic samples and by gas chromatographic analysis with mass spectrometer detector. Substituted cesium heteropolysal Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> was the most effective, showing almost total conversion and 72% selectivity for ethers, which 57% was  $\alpha$ -terpinyl methyl ether.

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HPA = heteropoliácido

HPW = ácido fosfotúngstico

HPMo = ácido fosfomolibdico

HPW = ácido Silicotúngstico

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

CG-DIC = Cromatógrafo à gás equipado com detector de ionização por chama  $m/z$  = razão carga/massa

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

TG-DTG = Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada

IV-TF = Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

DRX = difração de raios-x

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

DLS = Espalhamento Dinâmico de Luz

NSA = número de sítios ácidos

$v_{as}$  = estiramento assimétrico

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diferentes tipos de ânions polioxometalatos. Adaptado de Omwoma et al. (2015).	4
<b>Figura 2:</b> Tríades $W_3O_3$ . Adaptado de Alves et al. (2008).	5
<b>Figura 3:</b> Diferentes posições dos átomos de oxigênio na estrutura do heteropoliânion. Adaptado de Misono (2001).	6
<b>Figura 4:</b> Estruturas primária (A), secundária (B) e terciária (C) para o $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ . Adaptado de Toshio Okuhara, Mizuno e Misono (1996).	7
<b>Figura 5:</b> Classificação de isotermas de adsorção/dessorção de acordo com a IUPAC. Adaptado de Thommes et al. (2015).	9
<b>Figura 6:</b> Espectros no IV dos heteropolissais de céσιο com diferentes ânions contendo 0,5 mol de $H^+$ e seus precursores heteropoliácidos.	14
<b>Figura 7:</b> Espectros no IV dos heteropolissais de céσιο provenientes do $H_3PW_{12}O_{40}$ com diferentes quantidades de $H^+$ .	15
<b>Figura 8:</b> Difractogramas dos heteropolissais de céσιο com diferentes ânions contendo 0,5 mol de $H^+$ e seus precursores heteropoliácidos.	17
<b>Figura 9:</b> Difractogramas dos heteropolissais de céσιο provenientes do $H_3PW_{12}O_{40}$ com diferentes quantidades de $H^+$ .	18
<b>Figura 10:</b> Gráfico obtido por Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês DLS) para o $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ em metanol e em água.	19
<b>Figura 11:</b> Efeito do nível de substituição no tamanho de cristalito.	23
<b>Figura 12:</b> Curvas de TG-DTG e TG-DSC dos heteropolissais de céσιο com 0,5 mol em $H^+$ .	25
<b>Figura 13:</b> Curvas de TG-DTG e TG-DSC para o $H_3PW_{12}O_{40}$ e seus heteropolissais de céσιο com menores níveis de substituição.	26
<b>Figura 14:</b> Curvas de TG-DTG e TG-DSC para o $H_3PW_{12}O_{40}$ e seus heteropolissais de céσιο com menores níveis de substituição.	27
<b>Figura 15:</b> Efeito do heteropoliânion nas isotermas de adsorção/dessorção dos heteropolissais de céσιο contendo 0,5 mol de $H^+$ e curvas de distribuição de diâmetro e volume de poros.	29
<b>Figura 16:</b> Efeito do teor de céσιο nas isotermas de adsorção/dessorção dos heteropolissais de céσιο do ácido $H_3PW_{12}O_{40}$ e curvas de distribuição de diâmetro e volume de poros.	30
<b>Figura 17</b> — Área superficial como uma função do nível de substituição do $Cs^+$ . Adaptado de Toshio Okuhara et al. (1996).	31
<b>Figura 18</b> — Curvas de titulação potenciométrica dos HPAs e seus sais de céσιο contendo 0,5 mol de $H^+$ .	33
<b>Figura 19</b> — Curvas de titulação potenciométrica dos heteropolissais de céσιο com diferentes níveis de substituição.	34
<b>Figura 20</b> — Número de sítios ácidos experimentais como função do teor de $Cs^+$ .	37
<b>Figura 21</b> — Principais monoterpênos.	40

<b>Figura 22</b> — Eterificação do $\beta$ -pineno com metanol utilizando $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ como catalisador. ....	42
<b>Figura 23</b> — Curva analítica construída para análise quantitativa por cromatografia gasosa. ....	44
<b>Figura 24</b> — Sistema utilizado nas reações. ....	46
<b>Figura 25</b> — Efeito do heteropoliânion na conversão da reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	49
<b>Figura 26</b> — Efeito do heteropoliânion na seletividade da reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	50
<b>Figura 27</b> — Possíveis rotas para eterificação e isomerização do $\beta$ -pineno. Adaptado de: Harvey et al. (2010) e Polo et al. (2019). ....	51
<b>Figura 28</b> — Efeito da presença do catalisador $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ na reação de eterificação de $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	55
<b>Figura 29</b> — Efeito da carga do catalisador na conversão da reação de eterificação de $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	56
<b>Figura 30</b> — Efeito da carga do catalisador na seletividade da reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	57
<b>Figura 31</b> — Efeito do nível de substituição do catalisador na conversão da reação de eterificação de $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	58
<b>Figura 32</b> — Efeito do nível de substituição do catalisador na seletividade da reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	59
<b>Figura 33</b> — Efeito da estrutura da temperatura na conversão da reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol catalisada pelo $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ . ....	61
<b>Figura 34</b> — Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	61
<b>Figura 35</b> — Efeito da estrutura do substrato terpênico na conversão da reação de eterificação com metanol catalisada pelo $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ <sup>a</sup> . ....	63
<b>Figura 36</b> — Efeito do substrato terpênico na conversão e seletividade da reação de eterificação com metanol <sup>a</sup> . ....	64
<b>Figura 37</b> — Efeito da estrutura do álcool na conversão da reação de eterificação do $\beta$ -pineno catalisada pelo $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ <sup>a</sup> . ....	67
<b>Figura 38</b> — Efeito da estrutura do álcool na conversão e seletividade da reação de eterificação do $\beta$ -pineno catalisada pelo $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ <sup>a</sup> . ....	68
<b>Figura 39</b> — Testes de lixiviação do catalisador $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ na reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a,b</sup> . ....	69
<b>Figura 40</b> — Conversão e seletividade obtidas nos testes de lixiviação do catalisador $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ na reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a,b</sup> . ....	70
<b>Figura 41</b> — Ciclos de recuperação e reuso do catalisador $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ na reação de eterificação do $\beta$ -pineno com metanol <sup>a</sup> . ....	71
<b>Figura 42</b> — Gráficos de conversão, seletividade, % de conversão e % de reutilização da reação de eterificação do $\beta$ -pineno catalisada por $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ . <sup>a,b</sup> ....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> — Constantes de dissociação ácidas em ácido acético e acetona a 25°C para os heteropoliácidos e ácidos convencionais (KOZHEVNIKOV, 1998; MEIRELES, 2017).....	3
<b>Tabela 2</b> — Solubilidade dos heteropolissais de céσιο em água e diferentes álcoois. ....	13
<b>Tabela 3</b> — Medidas de tamanho de cristalito (D) dos heteropoliácidos e seus sais de céσιο contendo 0,5 mol de ions H <sup>+</sup> .....	21
<b>Tabela 4</b> — Efeito do teor de ions Cs <sup>+</sup> no tamanho de cristalito (D) dos heteropolissais de céσιο do ácido fosfotúngstico.....	21
<b>Tabela 5</b> — Eventos térmicos sofridos obtidos por curvas de TG/DTG dos HPAs e seus sais de céσιο. ....	24
<b>Tabela 6</b> — Características superficiais e texturais dos heteropoliácidos de Keggin e seus sais de céσιο sintetizados. ....	28
<b>Tabela 7</b> — Dados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos HPAs e seus sais.....	34
<b>Tabela 8</b> — Efeito do nível de substituição na força dos sítios ácidos dos sais fostungstatos de céσιο.....	35
<b>Tabela 9</b> — Dados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos HPAs e seus sais.....	36
<b>Tabela 10</b> — Efeito da natureza do catalisador na conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de eterificação do β-pineno em álcool metílico <sup>a</sup> .....	52
<b>Tabela 11</b> — Efeito da carga do catalisador Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> na conversão e seletividade da reação de eterificação do β-pineno em álcool metílico <sup>a</sup> .....	54
<b>Tabela 12</b> — Efeito da estrutura do álcool na seletividade da reação de eterificação do β-pineno catalisada por Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>a</sup> .....	66

## **CAPÍTULO I**

### **Síntese e caracterização dos sais de céσιο dos heteropoliácidos de Keggin**

## 1. INTRODUÇÃO

Os heteropoliácidos (HPAs) do tipo Keggin são sólidos com baixa área superficial, portanto, são suportados em matriz sólida e usados em reações de alcoxilação de monoterpenos (CAIADO et al., 2013). Todavia, catalisadores suportados em sólidos tendem a lixiviar devido à alta polaridade do meio reacional, sendo esse um inconveniente para seu uso.

De modo a contornar esse desafio, os catalisadores HPA podem ser facilmente convertidos em seus sais insolúveis. Isso resulta em eficientes catalisadores ácidos sólidos quando submetidos a um ajuste adequado do nível de prótons (CORONEL e SILVA, 2018). Esses catalisadores possuem um arranjo muito bem estruturado que implica em propriedades catalíticas ajustáveis, uma vez que, modificando sua forma, carga e composição química, é possível adequá-los a uma infinidade de sistemas (SRILAKSHMI et al., 2005; LIU et al., 2015; ODYAKOV et al., 2015).

Devido a tais propriedades, eles ganharam destaque como catalisadores ácidos ambientalmente benignos para várias transformações orgânicas (HAN et al., 2014; SILVA e LIBERTO, 2015). Além disso, a substituição dos íons  $H^+$  por  $Cs^+$  leva a um aumento da área superficial e formação de poros dependente do grau de substituição. Tal elevação de área superficial é proporcionada pela formação de mesoporos nos sais que não estão presentes no precursor ácido. Esses poros surgem, em grande parte, devido à marcante diferença de tamanho entre  $H^+$  e  $Cs^+$  (IWASE et al., 2014).

A estrutura mesoporosa do sal  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ , um heteropolissal resultante da substituição parcial de íons  $H^+$  por íons  $Cs^+$ , é um aspecto que pode explicar sua elevada atividade em reações líquido-sólido. Essa característica permite uma rápida difusão dos reagentes nos poros desse catalisador (TOSHIO OKUHARA et al., 2000).

Esses catalisadores possuem acidez de Brønsted puramente forte, sendo superior à apresentada pelos ácidos minerais. Com isso, eles tornam-se superácidos como pode ser observado na Tabela 1. O ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), por exemplo, é um catalisador eficaz em várias reações orgânicas, devido a essa característica ácida (KOZHEVNIKOV, et al., 1996; DA SILVA e TEIXEIRA, 2017).

**Tabela 1** — Constantes de dissociação ácidas em ácido acético e acetona a 25°C para os heteropoliácidos e ácidos convencionais (KOZHEVNIKOV, 1998; MEIRELES, 2017).

Ácido	CH <sub>3</sub> COOH		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	
	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	4,70	1,60	3,00	4,00
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	4,87	2,00	3,60	5,30
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	4,97	2,00	3,62	5,90
HClO <sub>4</sub>	4,87	-	-	-
HBr	5,60	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,00	6,60	-	-
HCl	8,4	4,30	-	-

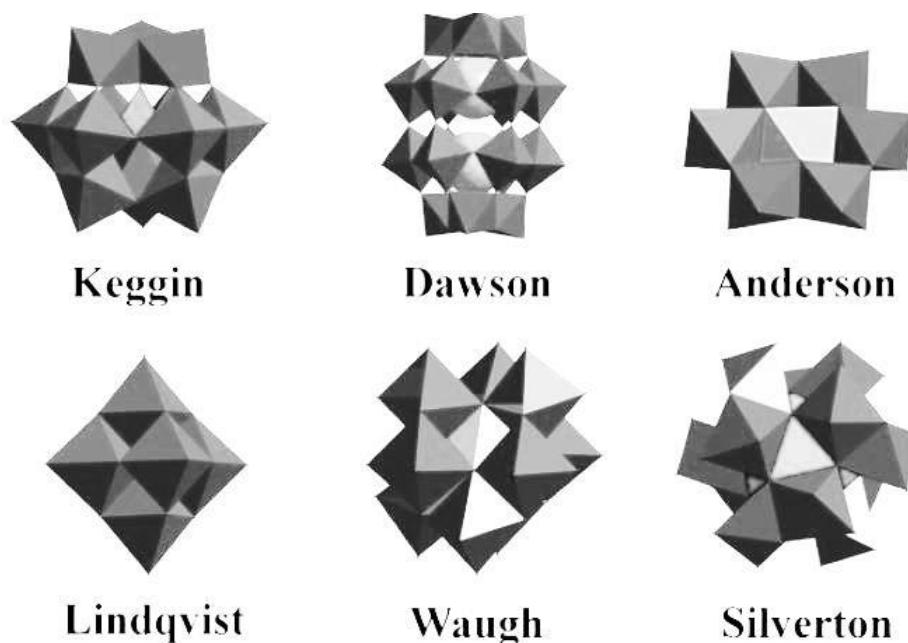
## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são compostos da classe dos polioxometalatos e se caracterizam por possuírem estruturas na forma de clusters aniônicos de óxidos metálicos. Os HPAs representam as formas protonadas dos polioxometalatos. De uma forma geral, a estrutura aniônica pode ser representada como  $[X_aM_bO_c]^{q-}$ , na qual X representa um heteroátomo, como P<sup>5+</sup> ou Si<sup>4+</sup>, que pode estar presente ou não na estrutura. M é um metal de transição, como Mo<sup>6+</sup> ou W<sup>6+</sup>, em seus estados de oxidação mais elevados, que representa a carga do ânion, enquanto a, b e c representam as proporções molares dos elementos. A presença do heteroátomo faz com que a estrutura seja classificada como um heteropoliânion. Quando o heteroátomo está ausente, ela corresponde a um isopoliânion (KOZHEVNIKOV,

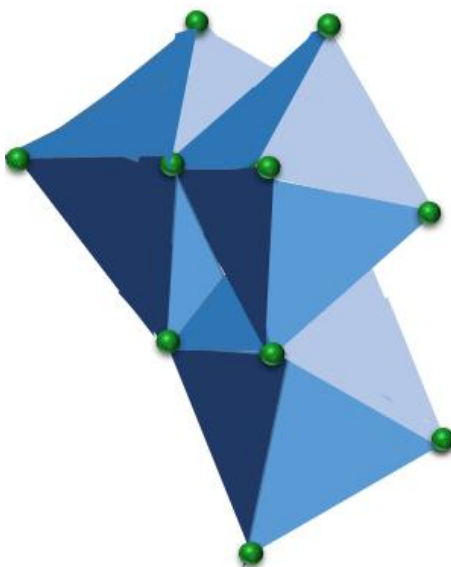
1998; ARANTES et al., 2013; WANG et al., 2015; HAN et al., 2017).

A organização dos clusters óxidos metálicos ao redor do heteropoliânion gera outro tipo de classificação para os polioxometalatos e seus principais representantes, como pode ser visto na Figura 1.



**Figura 1:** Diferentes tipos de ânions polioxometalatos. Adaptado de Omwoma et al. (2015).

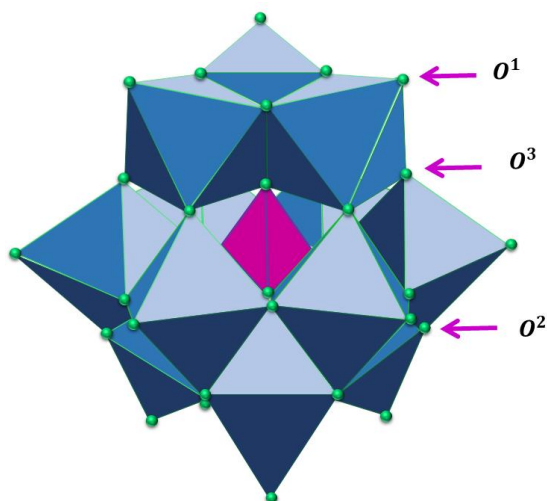
A estrutura mais amplamente utilizada é a do tipo Keggin, uma vez que possui fácil síntese e alta estabilidade térmica. Ela pode ser expressa em termos da seguinte fórmula:  $[XM_{12}O_{40}]^{q-}$  (KOZHEVNIKOV, 1998; KIM et al., 2012; WANG et al., 2015; HAN et al., 2017). Um exemplo de tal estrutura é o  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , que apresenta um heteroátomo (P) ligado a 4 oxigênios, formando um tetraedro central ( $PO_4$ ). Esse tetraedro é cercado por 12 octaedros ( $WO_6$ ) ligados por compartilhamento de vértices e arestas. Esses 12 octaedros compõem 4 grupos de três octaedros partilhados e são denominados tríades ( $M_3O_{13}$ ) que possuem um átomo comum de oxigênio ligado ao átomo central (Figura 2) (TIMOFEEVA, 2003; KOURASI et al., 2014; NARKHEDE et al., 2015).



**Figura 2:** Tríades  $W_3O_3$ . Adaptado de Alves et al. (2008).

Os heteropoliácidos apresentam estrutura primária, secundária e terciária. O tetraedro  $XO_4$  circundado pelos 12 octaédros ( $MO_6$ ) constitui a estrutura primária do heteropoliânion. Já a estrutura secundária resulta do arranjo de diversas estruturas primárias e seus contra-íons e águas de hidratação. Essa estrutura dá origem a uma estrutura tridimensional que pode assumir arranjos geométricos bem definidos como, por exemplo, os cúbicos. A forma de organização da estrutura secundária culmina na estrutura terciária que é responsável pela dimensão das partículas e suas propriedades texturais (MIZUNO et al., 1998; ARANTES et al., 2013).

Devido aos átomos de oxigênio ocuparem posições distintas no heteropoliânion, os polioxometalatos do tipo Keggin possuem três sítios passíveis de serem protonados devido a átomos de oxigênio terminal  $M=O$  ( $O^1$ ) e outros dois átomos de oxigênios em ponte ( $M-O-M$ ), com um compartilhando uma aresta ( $O^2$ ) e outro compartilhando um vértice ( $O^3$ ) (Figura 3).



**Figura 3:** Diferentes posições dos átomos de oxigênio na estrutura do heteropoliânion. Adaptado de Misono (2001).

## 2.2 Sais de polioxometalatos

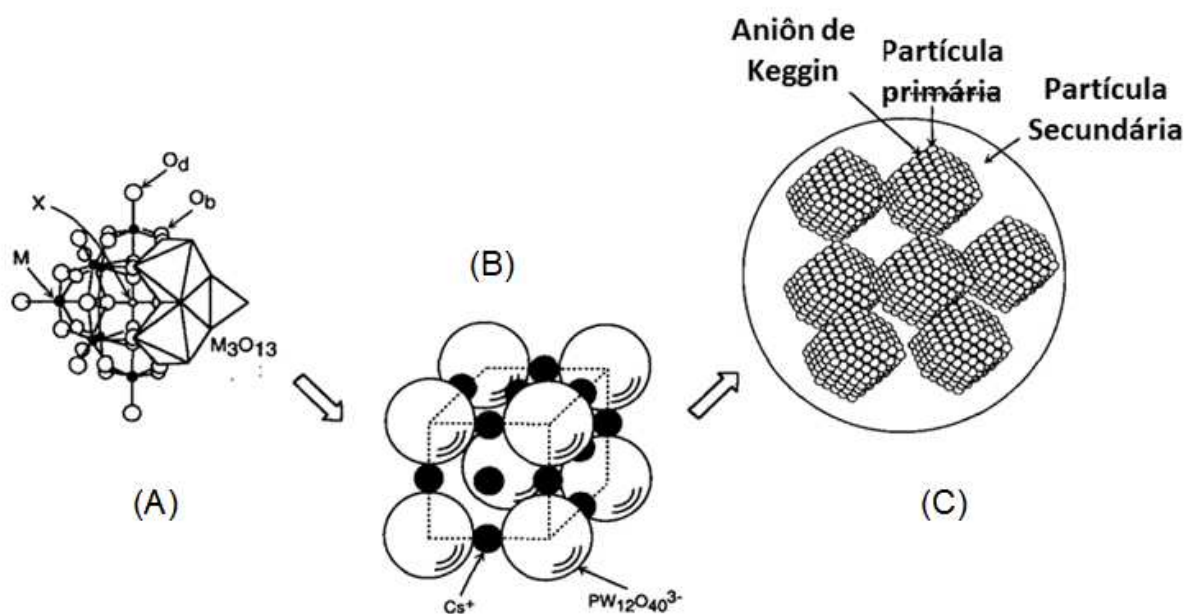
A literatura relata que a substituição total ou parcial dos prótons dos heteropoliácidos ocorre com a manutenção das propriedades da estrutura primária como, por exemplo, sua forte acidez. Dessa forma, os sais de polioxometalatos total ou parcialmente substituídos por outros cátions podem ser obtidos sem danos a tal estrutura, ou seja, o de Keggin é preservado (ZHAO et al., 2012; PATEL et al., 2016).

Assim, existe uma gama de trabalhos onde eles foram substituídos por uma grande variedade de cátions, desde espécies orgânicas, como para formação do sal de amônio, a metais, tanto alcalinos e alcalinos terrosos quanto os de transição, modificando vias catalíticas (homogênea/heterogênea) e melhorando fatores como área superficial (OKAMOTO et al., 2007; PATEL et al., 2016; HAN et al., 2017). É necessário ressaltar a elevada acidez de Brønsted dos HPAs como um fator atraente para suas aplicações enquanto catalisadores, porém, eles possuem pequena área superficial e seu mecanismo catalítico é homogêneo.

É justamente nesse contexto que a formação de sais parcialmente substituídos desses compostos com cátions grandes como  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{K}^+$  contorna a desvantagem ao proporcionarem aumento acentuado da área superficial. Com

isso, a acidez diminui. No entanto, os compostos permanecem com uma força ácida considerada muito forte. Além disso, dependendo do cátion, é possível conferir heterogeneidade ao catalisador (PIZZIO et al., 2003).

Pode-se observar na Figura 4 as estruturas primária, secundária e terciária para o  $C_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ . Ela ilustra a composição do catalisador e auxilia na visualização, em especial, da posição do substituinte metálico (no caso, o  $Cs^+$ ) que é fundamental para a compreensão das modificações por ele ocasionadas.



**Figura 4:** Estruturas primária (A), secundária (B) e terciária (C) para o  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ . Adaptado de Toshio Okuhara, Mizuno e Misono (1996).

### 2.3. Síntese dos heteropolissais

De acordo com a literatura da área, a obtenção desses sais pode ocorrer por meio de dois caminhos. Um deles parte do heteropoliácido e seus prótons serem total ou parcialmente substituídos. Uma segunda metodologia consiste em partir de outros sais como fontes de MO que constituirão os octaedros  $MO_6$  e o tetraedro central contendo o heteroátomo (TÉAZÉA et al., 2007).

Ademais, a síntese partindo do heteropoliácido é mais simples, possuindo menos etapas, o que implica em menor tempo de preparo e não necessitando de

controle de pH. No entanto, vale ressaltar que a segunda metodologia, citada no parágrafo anterior, representa uma rota alternativa para obtenção desses compostos como, por exemplo, no caso de não se ter disponível o heteropoliácido comercial.

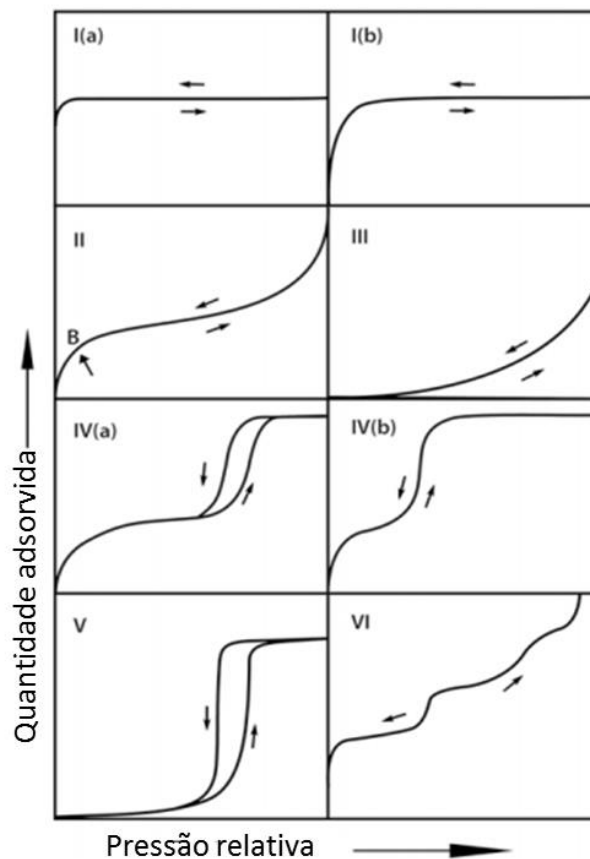
## **2.4 Técnicas de caracterização**

A compreensão e elucidação de mecanismos de um catalisador podem ser explicados por suas propriedades físico-químicas. Dessa forma, a etapa de caracterização torna-se imprescindível. Algumas técnicas utilizadas para caracterização desses materiais são: análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raios-X pelo método do pó (MP-DRX), análise superficial, tamanho dos poros e volume dos poros pelo modelo BET e titulação potenciométrica.

### **2.4.1 Análise das propriedades texturais**

As medidas de área superficial, volume e tamanho de poro, assim como sua distribuição fornecem informações sobre a porosidade dos materiais. Essas informações são obtidas através da medida da área que uma quantidade de moléculas de gás adsorvidas ocupa na superfície do material. O processo se caracteriza pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso sobre a superfície do material (SING, 1982).

A recomendação da IUPAC (SING, 1982) quanto à classificação em termos de tamanho de poro para os materiais os dividem em macroporosos ( $> 50$  nm), mesoporosos (2 a 50 nm) e microporosos ( $< 2$  nm) (THOMMES et al., 2015). Estes perfis podem ser úteis para classificar a porosidade dos materiais comparando os dados obtidos com aqueles típicos fornecidos pela IUPAC (Figura 5).



**Figura 5:** Classificação de isothermas de adsorção/dessorção de acordo com a IUPAC. Adaptado de Thommes et al. (2015).

As curvas IV e V apresentam um fenômeno chamado de histerese, o que significa que as curvas de adsorção e dessorção não coincidem devido ao fato de apresentarem dessorção em uma pressão menor do que a de adsorção e são características de materiais mesoporosos com preenchimento em multicamadas. Além disso, essas histereses podem variar, sendo mais ou menos acentuadas de acordo com a geometria do poro (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938; SING, 1985).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste capítulo consiste em descrever os resultados obtidos na síntese e caracterização dos sais heteropoliácidos de céσιο do tipo Keggin.

### 3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os sais de céσιο do heteropoliácido fosfotúngstico para obtenção de catalisadores heterogêneos com potencial atividade em reações de eterificação;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados através de análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), análise termogravimétrica (ATG), difração de raios-x pelo método do pó (DRX), análise superficial BET (medidas de porosidade, volume dos poros e área superficial) e titulação potenciométrica.

## 4. METODOLOGIA E PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes

Todos os reagentes possuem grau de pureza analítico, foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional. Os heteropoliácidos hidratados ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  - 99% m/m) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e o carbonato de céσιο foi comprado da Merck (99% m/m).

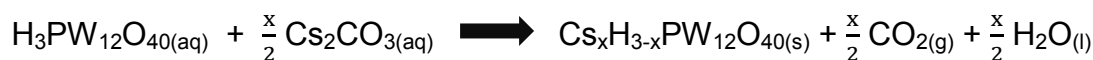
### 4.2. Metodologia utilizada na síntese dos heteropolissais de céσιο

Em geral, preparou-se uma solução aquosa do  $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$  e uma do sal metálico precursor  $Cs_2CO_3$ . A solução do heteropoliácido foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente e a ela adicionou-se então a solução de  $Cs_2CO_3$  a uma vazão de  $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Com o término das adições, a solução foi mantida sob agitação durante 3 horas, à temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ). Posteriormente, foi evaporada até a total secura em agitador magnético com aquecimento a  $90^\circ\text{C}$ .

A síntese do heteropolissal aqui tratada ocorre a partir do heteropoliácido que tem seus prótons totais e parcialmente substituídos, uma vez que a proposta consiste em avaliar o efeito da substituição. O enfoque é dado aos sais obtidos a partir do  $H_3PW_{12}O_{40}$ , utilizando procedimentos já descritos pela literatura ( TAKAI,

2018).

A expressão geral da reação é dada por:



### 4.3. Caracterização

#### 4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Para a análise, foram utilizados 2 mg de cada catalisador e os espectros no infravermelho foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando a técnica de reflexão total atenuada em um equipamento Varian 660 IV-TF com acessório GladATR produzido pela empresa PIKE.

#### 4.3.2. Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG- DTG)

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

#### 4.3.3. Titulação potenciométrica

A avaliação da acidez dos catalisadores foi realizada por meio de titulação potenciométrica com n-butilamina, de acordo com o método, descrito na literatura, modificado (PIZZIO et al., 2003). A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida em um potenciômetro Bel, modelo W3B.

Em um béquer, foram pesados 50 mg do catalisador e a ele foram adicionados 30 mL de acetonitrila. A suspensão formada foi coberta para evitar

evaporação do solvente e permaneceu sob agitação por 3 horas antes da titulação. Posteriormente, a titulação foi realizada com uma solução de n-butilamina (0,025 mol L<sup>-1</sup>) em acetonitrila, com um incremento de 100 µL. O potencial medido (mV) era registrado quando o valor se mantinha estável.

Através dos dados obtidos, foi possível avaliar a força ácida por meio do potencial inicial do eletrodo e determinar o número de prótons substituídos no HPA.

O número de H<sup>+</sup> foi obtido pela Equação 1:

$$n^{\circ} \text{ de H}^{+} = \frac{[\text{n-butilamina}] * V_{\text{n-butilamina}} * M}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: [n-butilamina] é a concentração de n-butilamina;

$V_{\text{n-butilamina}}$  é o volume de n-butilamina consumido na titulação (em L);

M é a massa molar do catalisador;

m é a massa pesada (50 mg) do mesmo.

A Equação 1 expressa o número de sítios ácidos teóricos. Já o número de sítios ácidos determinado (experimental) foi obtido através da plotagem de um gráfico em termos de mEq n-butilamina / g de sólido x Potencial e realizou-se a primeira derivada para obter o valor.

#### 4.3.4. Difração de raios-X

Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos por meio de difração de raios-X em um difratômetro Bruker, modelo D8 Discovery, utilizando radiação de Cu, operando a 40 kV e 40 mA pelo método de difração em pó. As medidas foram realizadas a cada variação de 0,05°, em uma faixa de 5-80° (2θ).

#### 4.3.5. Análise das propriedades texturais

Para análises de área superficial, volume de poro, diâmetro e tipo de porosidade, foi utilizando um equipamento Quantachrome NOVA 1200e. A técnica é baseada na fisiossorção de N<sub>2</sub> a uma temperatura de 77 K. A área superficial foi obtida pelo modelo de BET. Já os diâmetros de poro e volume de poro foram obtidos

utilizando o modelo DFT. A análise consistiu em uma desgaseificação de 150 mg de amostra por 5 horas a uma temperatura de 150 °C a uma pressão relativa de 0,01 a 1,00 (P/P0).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Avaliação da solubilidade dos catalisadores

Os heteropolissais de céσιο foram sintetizados para posterior utilização em reações de eterificação de monoterpenos com alquil álcoois, as quais serão descritas no Capítulo II deste trabalho. Nesse sentido, fez-se necessário verificar sua solubilidade nos diferentes solventes nas condições de reação. Os resultados obtidos encontram-se expressos na Tabela 2.

**Tabela 2** — Solubilidade dos heteropolissais de céσιο em água e diferentes álcoois.

Catalisador	Água	Álcoois <sup>a</sup>
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Insolúvel	Insolúvel
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Insolúvel	Insolúvel
Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Insolúvel	Insolúvel
Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Insolúvel	Insolúvel
Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel
Cs <sub>0,5</sub> H <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel

<sup>a</sup>Álcoois: metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, *t*-butanol.

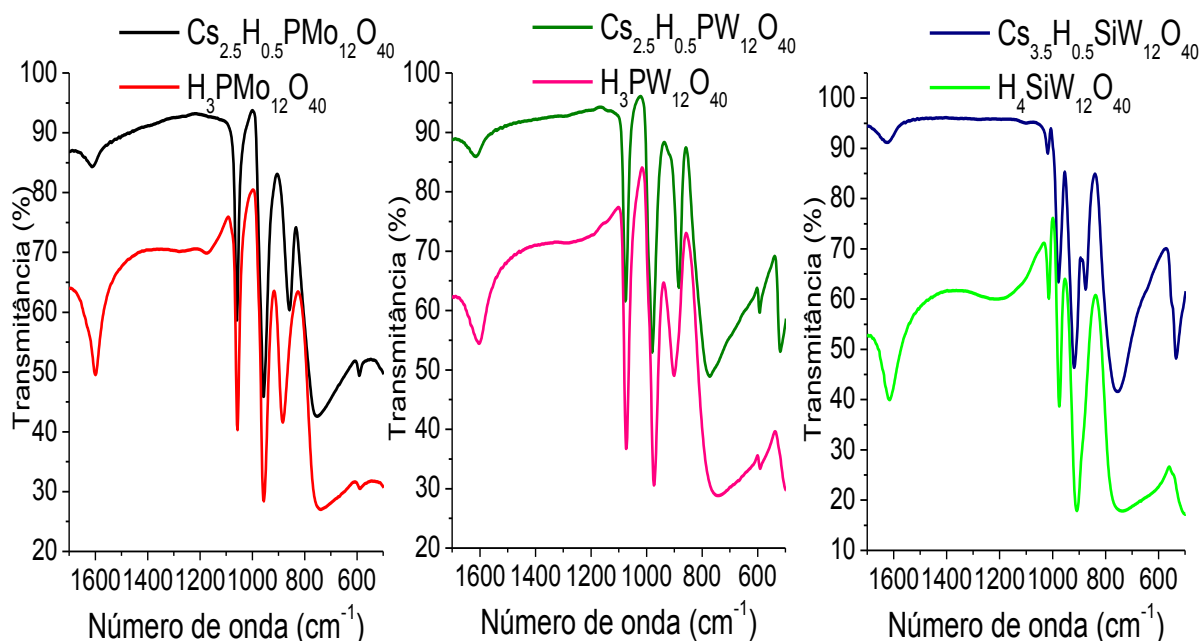
O nível de substituição dos hidrogênios por céσιο afetou a solubilidade dos catalisadores. Foi possível notar que, para os menores níveis de substituição, uma solubilidade parcial foi observada. Isso é explicado, pois o heteropoliácido não substituído é completamente solúvel nos solventes utilizados e como os menores níveis de substituição guardam uma maior semelhança estrutural com o precursor do que os maiores níveis, é de se esperar que os sais menos substituídos

apresentem comportamentos mais próximos ao do heteropoliácido.

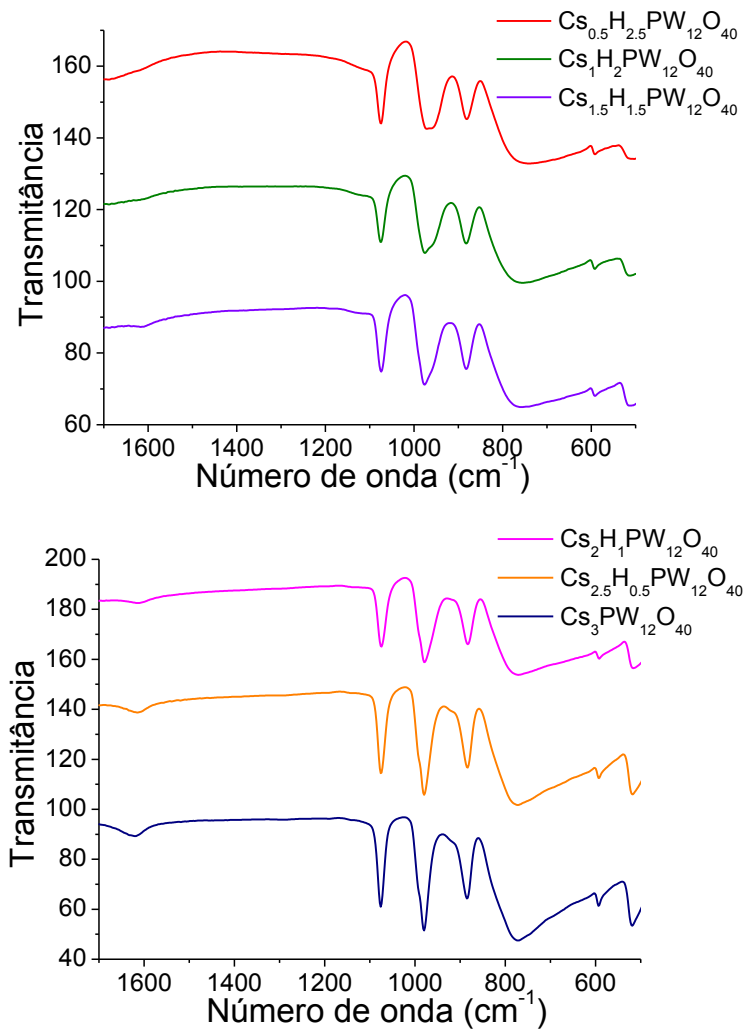
## 5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros obtidos na região do IV fornecem informações sobre a estrutura primária ou seja, as ligações presentes no heteropoliânion dos catalisadores. Pode-se observar na Figura 6 os espectros de IV dos heteropoliácidos precursores e seus respectivos sais ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ).

Já os espectros de IV dos sais de célio com diferentes níveis de substituição obtidos do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  podem ser observados na Figura 7, subsequente. As bandas de absorção características das vibrações de estiramentos das ligações presentes no ânion de Keggin foram observadas indicando que sua estrutura foi preservada.



**Figura 6:** Espectros no IV dos heteropolissais de célio com diferentes ânions contendo 0,5 mol de H<sup>+</sup> e seus precursores heteropoliácidos.



**Figura 7:** Espectros no IV dos heteropolissais de césio provenientes do H3PW12O40 com diferentes quantidades de H+.

A estrutura do heteropoliânion de Keggin tem quatro tipos de átomos de oxigênio, cujas ligações geram bandas de absorção típicas na região entre 1200 e 700  $\text{cm}^{-1}$ . Para o heteropoliânion de Keggin  $\text{O}_a$ , refere-se ao átomo de oxigênio comum ao tetraedro  $\text{PO}_4$  e um grupo  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ ; por outro lado,  $\text{O}_b$  refere-se ao oxigênio que liga dois grupos  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ ;  $\text{O}_c$  refere-se ao oxigênio que conecta dois  $\text{WO}_6$  octaédricos dentro de um grupo  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  e  $\text{O}_d$  é o oxigênio terminal do ânion Keggin. As bandas podem variar em relação às posições base de acordo com o grau de hidratação do composto. As bandas características de absorção para o HPW são:  $\nu_{\text{as}}$  (P- $\text{O}_a$ ) a 1080  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}$  (W =  $\text{O}_d$ ) a 960  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{as}}$  (W –  $\text{O}_b$  – W inter octaédrico) em 886  $\text{cm}^{-1}$  e a intra-octaédrica  $\nu_{\text{as}}$  (W – O – W) próximo a 800  $\text{cm}^{-1}$  (Choi, Wang,

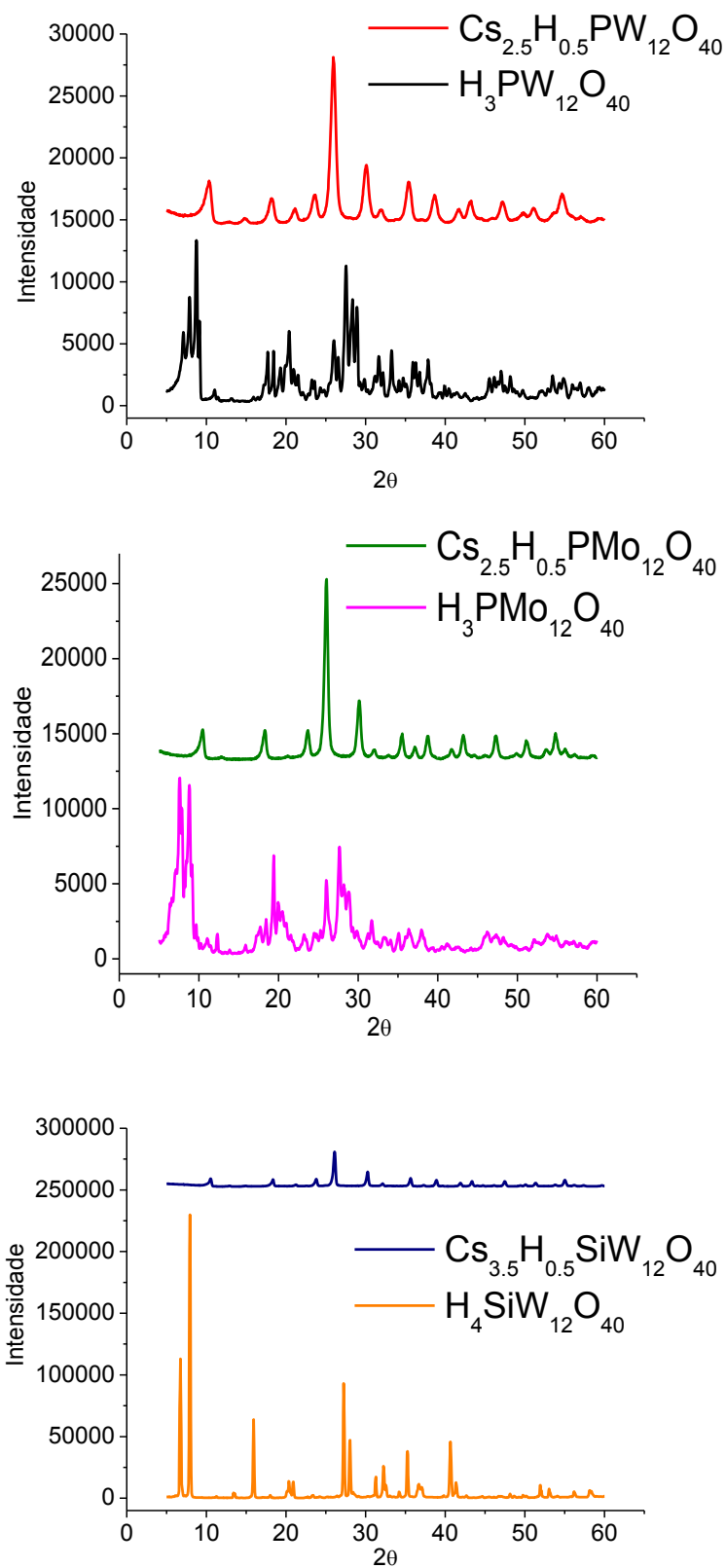
NIE, LIU e PEDEN, 2000). É possível observar tanto na Figura 6 quanto na Figura 7 que a presença das bandas de absorção são características do heteropoliânion de Keggin.

Além disso, a banda de absorção na região próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , também presente nos espectros das Figuras 6 e 7, evidencia a presença do íon di-aqua hidrônio ( $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ), devido aos estiramentos simétricos e assimétricos e deformações angulares. Também pode ser atribuída a prótons restantes das águas de hidratação remanescentes da etapa de síntese (MIZUNO et al., 1998; SILVA et al., 2018; CORONEL et al., 2019). Essa informação é condizente com os resultados obtidos por análises termogravimétricas (seção 5.4) que mostraram que os sais são, substancialmente, menos hidratados que os ácidos precursores. Isso pode ser explicado pela secagem sofrida pelos sais na última etapa da síntese. Outra evidência é a diminuição da banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  observada nos espectros de IV dos sais.

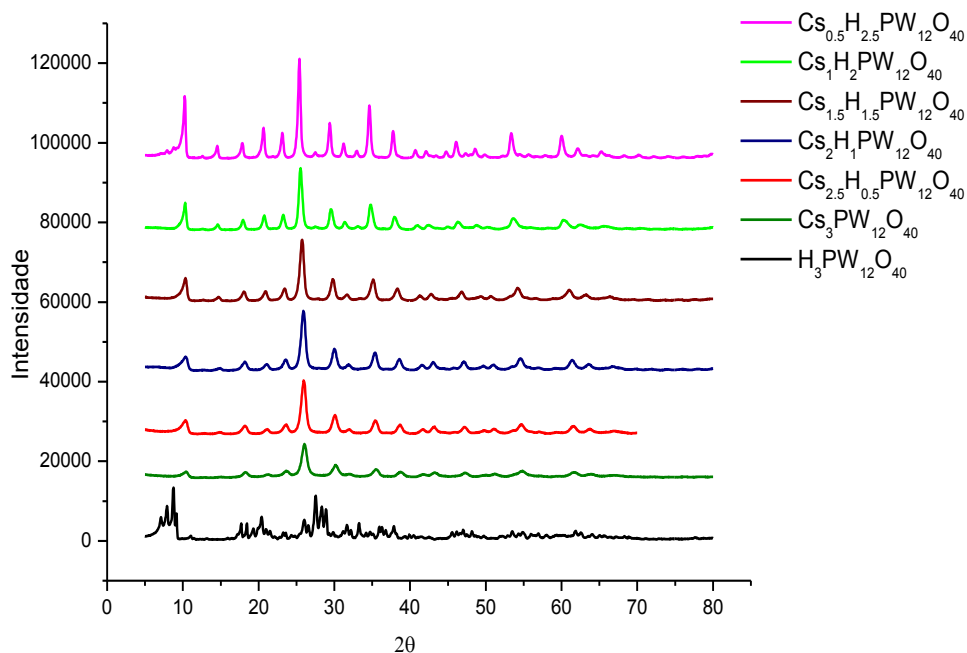
### 5.3. Difração de raios-X

Através da técnica de difração de raios-X, é possível avaliar o grau de cristalinidade e a estrutura cristalográfica dos catalisadores. A análise de raios-X fornece informações sobre a estrutura secundária desses compostos e mostra sua dependência com o grau de hidratação (CORMA et al., 1996). A adição de cátions como o  $\text{Cs}^+$  na estrutura do heteropoliácido gera modificações no padrão de difração. Esse aspecto fica evidente ao se observar os difratogramas obtidos para os heteropoliácidos precursores e seus respectivos sais exibidos posteriormente na Figura 8 e para os sais de HPW com diferentes níveis de substituição na Figura 9.

Um efeito visual interessante que pode indicar um possível aumento da cristalinidade do material é o fato do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  apresentar-se na forma de um pó branco opaco. Contudo, seus sais de césio substituídos, à medida que o teor de  $\text{Cs}^+$  aumenta, adquirem um leve brilho.



**Figura 8:** Difratomogramas dos heteropolissais de césio com diferentes ânions contendo 0,5 mol de  $\text{H}^+$  e seus precursores heteropoliácidos.



**Figura 9:** Difratogramas dos heteropolissais de céσιο provenientes do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com diferentes quantidades de  $\text{H}^+$ .

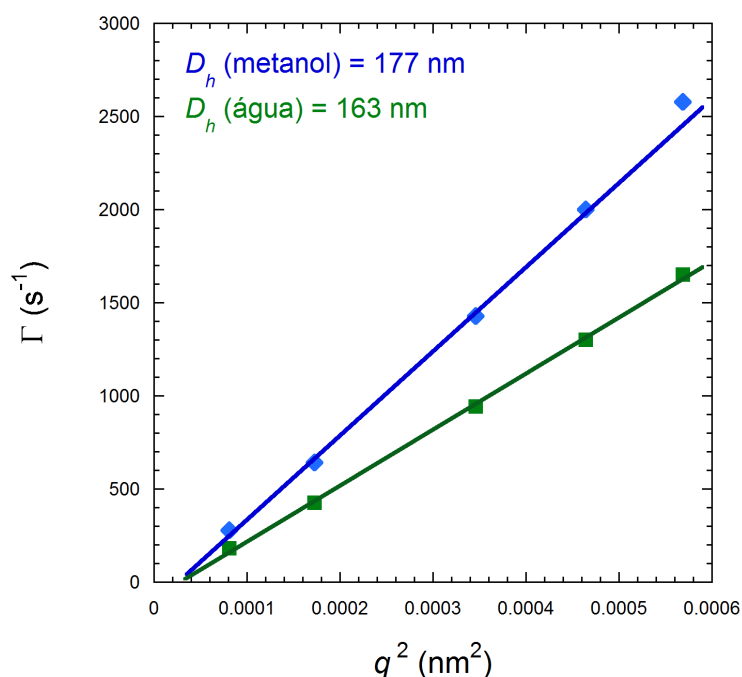
Nota-se que os picos característicos do HPA ( $2\theta$  em torno de  $8^\circ$ - $10^\circ$ ,  $27^\circ$  e  $35^\circ$ ) são levemente deslocados pela presença do  $\text{Cs}^+$  na estrutura. Esse resultado está em conformidade com a literatura, que aponta esse perfil como sendo um sistema cúbico de corpo centrado característico (TOSHIO OKUHARA et al., 2000; DIAS, J. A; CALIMAN e DIAS, S. C.L, 2004).

É necessário ressaltar que o método de síntese dos sais como, por exemplo, o volume de solução de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  adicionado à solução de HPA, o intervalo de tempo das adições e presença ou não de uma etapa posterior de tratamento térmico dos sais obtidos, além do grau de hidratação, faz com que esses deslocamentos sejam mais ou menos acentuados.

Além disso, os heteropolissais, quando comparados aos seus precursores, apresentaram difratogramas com picos mais bem resolvidos e estreitas linhas de difração, o que são indícios de estruturas cristalinas cúbicas de sais alcalinos hidratados ( TAKAI, 2018). No caso deste trabalho, os deslocamentos foram sutis, assim como os obtidos por Takai (2018), em decorrência do método sintético utilizado.

Um resultado interessante pode ser observado no que diz respeito à hidratação desses catalisadores, quando avaliamos que HPW, HPMo (contidos em frascos já utilizados) e HSiW (contido em frasco novo – pouco utilizado), apresentaram diferenças marcantes por causa da presença de água, uma vez que esses materiais são higroscópicos e absorvem umidade do ar.

O tamanho médio das partículas foi avaliado pela técnica de espalhamento dinâmico de Luz (DLS) para o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e pode ser observado na Figura 10. Porém, testes adicionais são ainda necessários, como por exemplo, a realização da análise dos outros sais. Além disso, análises na temperatura da reação poderiam também ser úteis para se compreender melhor como o material se comporta no meio reacional no que diz respeito à organização das partículas e agregados. Então, esse ainda é um resultado inicial que deve ser melhor explorado futuramente.



**Figura 10:** Gráfico obtido por Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês DLS) para o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  em metanol e em água.

Os testes iniciais se mostraram coerentes com resultados reportados na literatura obtidos por outras técnicas além dessa. Segundo Takai (2018), o tamanho

das partículas dispersas em água varia de 40 a 450 nm, sendo o tamanho médio 124 e 112 nm, dependendo do método de síntese do sal.

Como resultados da análise dos sais em metanol (solvente utilizado nas reações) e água, pode-se concluir que o tamanho médio das partículas possui uma pequena variação de acordo com o solvente utilizado devido à interação das partículas com os solventes.

Os valores obtidos (177 nm e 163 nm) indicam a presença de agregados esféricos formados por cristais finos com tamanho médio de 10 nm. Os espaços intercrystalinos possuem comportamento mesoporoso. O tamanho desses agregados varia de acordo com a temperatura de síntese, mostrando que o aumento da temperatura é diretamente proporcional ao aumento do tamanho dos agregados (OKAMOTO et al., 2007).

Também foram calculados os tamanhos de cristalito para os catalisadores através da equação de Scherrer (Equação 2), utilizando os resultados obtidos por DRX. Na Equação 2,  $D$  é o tamanho de cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda de radiação (1,5418 Å),  $\beta$  é a largura total da metade do pico de maior intensidade (FWHM - ou largura a meia altura desse pico),  $\theta$  é o ângulo de difração do pico e  $k = 0,90$  com a consideração de partícula esférica.

A equação de Scherrer é apresentada a seguir:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

Em geral, o pico utilizado para a realização dos cálculos foi o de maior intensidade ( $\approx 26^\circ$ ). A FWHM foi obtida com o auxílio do programa OriginPro 8.5, visto que o modelo se mostrou bem ajustado devido à boa resolução dos picos de difração. Como no caso dos heteropoliácidos, os picos não apresentaram uma boa resolução, exceto para o HSiW. Os valores de  $\beta$  também foram calculados por meios manuais com o suporte do visualizador de coordenadas do programa.

Para os sais, as diferenças entre utilizar um método ou outro na obtenção de  $\beta$  foram insignificantes. Já no caso dos heteropoliácidos, não foi possível a utilização da FWHM gerada pelo programa OriginPro 8.5, devido à falta de ajuste do modelo

tanto para HPW quanto para HPMo. Contudo, o HSiW pode ser avaliado por ambos os métodos devido à boa resolução obtida em seu difratograma. Os resultados dos cálculos encontram-se descritos nas Tabelas 3 e 4 presentes na página 21.

**Tabela 3** — Medidas de tamanho de cristalito (D) dos heteropoliácidos e seus sais de céσιο contendo 0,5 mol de ions H<sup>+</sup>

Heteropoliácidos	D (nm)	Heteropolissais	D (nm)
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30	Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	9
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	12	Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	15
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	45	Cs <sub>3,5</sub> H <sub>0,5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	21

**Tabela 4** — Efeito do teor de ions Cs<sup>+</sup> no tamanho de cristalito (D) dos heteropolissais de céσιο do ácido fosfotúngstico.

Heteropoliácidos	D (nm)	Heteropolissais	D (nm)
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	9	Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	11
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	9	Cs <sub>1,0</sub> H <sub>2,0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	11
Cs <sub>2,0</sub> H <sub>1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	12	Cs <sub>0,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	23

Os resultados mostraram que a diferença na utilização dos métodos não era significativa, visto que as variações ocorreram apenas nas casas decimais para as quais o método não possui precisão. Tais resultados são resumidos nas Tabelas 3 e 4 e são similares aos descritos pela literatura (TOSHIO OKUHARA et al., 2000; OKAMOTO et al., 2007; EOM et al., 2014; TAKAI, 2018).

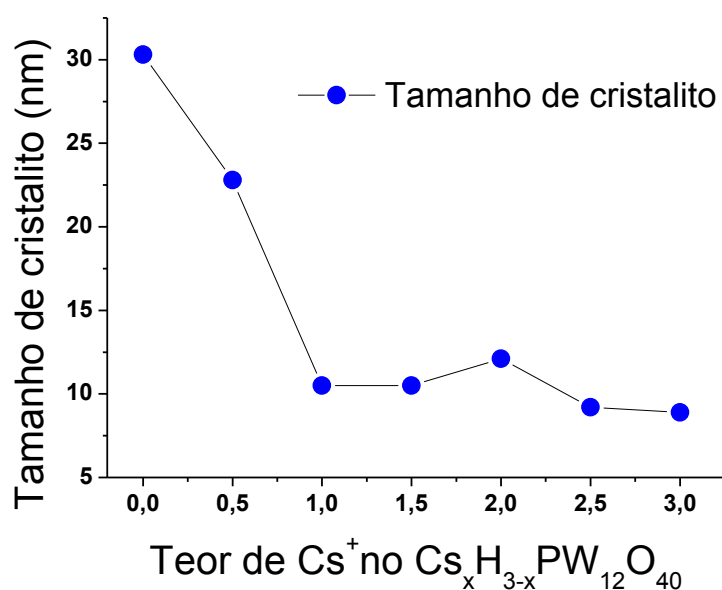
É possível perceber que substituir H<sup>+</sup> por Cs<sup>+</sup> leva a uma diminuição do

tamanho de cristalito. Isso se deve em parte ao aumento da área superficial provocada pela substituição. Quando observamos o sal de molibdênio, é possível inferir que ou o método utilizado para o seu cálculo se mostrou não adequado e cálculos mais precisos seriam necessários ou os sais de tungstênio são mais sensíveis a esse tipo de variação estrutural.

O efeito do teor de cério no tamanho de cristalito (D) dos heteropolissais do ácido tungstístico foram avaliados e os resultados estão mostrados na Tabela 4.

A Tabela 4 mostra que a diminuição do tamanho do cristalito de 30 nm para 11 nm ocorre quando o teor de  $\text{Cs}^+$  varia de 0 para 1,5. Essa tendência também foi obtida em trabalhos anteriores que mostram a influência do nível de substituição no tamanho dos cristalitos. Para níveis de substituição nos quais o teor de  $\text{Cs}^+$  vai de 0 a 1,5, os autores observaram uma diminuição dos tamanhos dos cristalitos de 30,3 nm para 10,5 nm (EOM et al., 2014).

Já quando o nível de substituição torna-se igual a 2, o tamanho aumenta, o que sugere uma elevação na quantidade de agregados que pode ocorrer em amostras com níveis mais altos de substituição. Tal aspecto não ocorreu para os níveis 2,5 e 3, visto que para esses ocorreu uma ligeira diminuição até 9 nm em concordância com os resultados da literatura, sendo o mesmo valor (TOSHIO OKUHARA et al., 2000; OKAMOTO et al., 2007; EOM et al., 2014; TAKAI, 2018). O gráfico da Figura 11 foi obtido utilizando os dados da Tabela 4 e esboça a tendência encontrada para o efeito do teor de  $\text{Cs}^+$  (nível de substituição).



**Figura 11:** Efeito do nível de substituição no tamanho de cristalito.

#### 5.4. Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A análise consiste na determinação da diminuição de massa do catalisador quando submetido a um aquecimento gradual. As águas de hidratação foram determinadas por análise termogravimétrica, o que possibilitou a determinação do grau de hidratação do catalisador.

A expressão abaixo resume o raciocínio de que, inicialmente, o percentual em massa corresponde à massa do catalisador e da água. Como essa grandeza pode ser relacionada em termos de massas molares para as quais os valores são conhecidos, então, 100 % corresponde a  $(M_{\text{cat}} + 18.n)$  g mol<sup>-1</sup>. Assim, para uma diminuição de % m em massa corresponderia a  $(18.n)$  g mol<sup>-1</sup>.

$$n = \frac{\%m \cdot M_{\text{cat}}}{1800 \text{ g mol}^{-1} - (18 \text{ g mol}^{-1} \cdot \%m)} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo que % m é o percentual de massa perdida,  $M_{\text{cat}}$  é a massa molar do catalisador desconsiderando a massa de água e n é o número de moléculas de água considerando que a massa molar da água é igual a 18 g mol<sup>-1</sup>. As Figuras 12, 13 e

14 apresentam as curvas obtidas pela análise e os resultados para o número de moléculas de água são exibidos na Tabela 5 a seguir.

**Tabela 5** — Eventos térmicos sofridos obtidos por curvas de TG/DTG dos HPAs e seus sais de céσιο.

Catalisador	E1	N H <sub>2</sub> O	E2	N H <sub>2</sub> O	N H <sub>2</sub> O total	E3
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	30-145	7	145-209	1	8	294-449
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-123	1	128-275	2	3	298-463
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	30-100	17	100-240	5	22	422-528
Cs <sub>3,5</sub> H <sub>0,5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	30-100	2	185-334	2	4	450-507
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-88	1	88-244	7	8	412-505
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-122	1	122-244	1	2	244-401
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-182	1	82-304	1	3	304-468
Cs <sub>2,0</sub> H <sub>1,0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-257	5	-	-	5	351-423
Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-190	4	208-282	1	5	354-432
Cs <sub>1,0</sub> H <sub>2,0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30-241	5	355-449	2	7	4749-574
Cs <sub>0,5</sub> H <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	50-226	5	354-454	3	8	479-576

E1=Faixa de temperatura (°C) primeiro evento

E2= Faixa de temperatura (°C) segundo evento

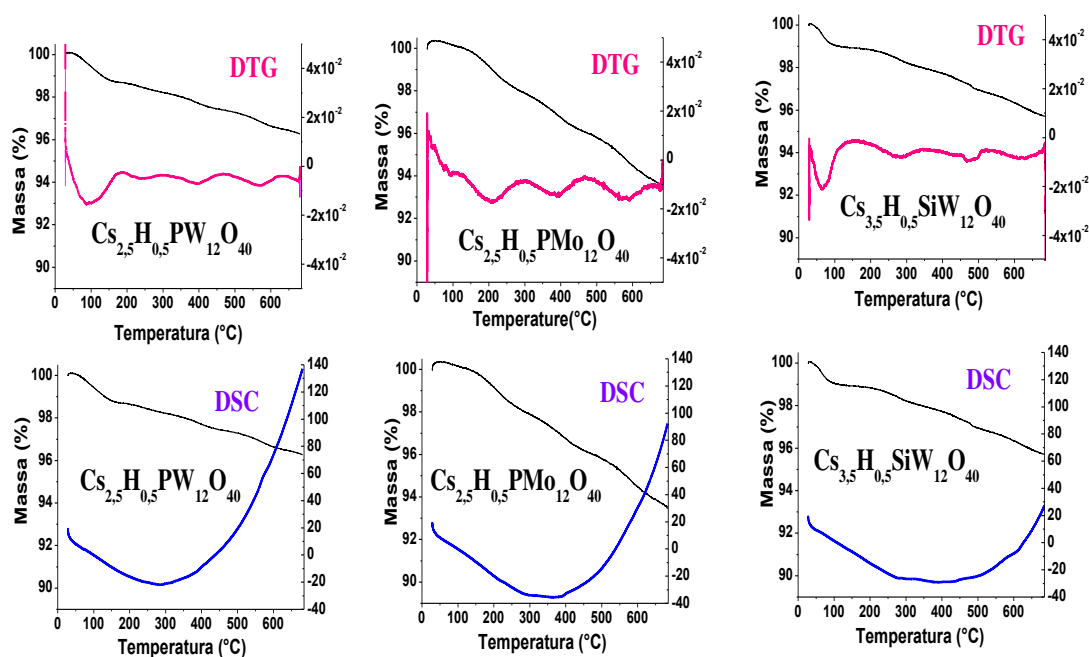
E3= Faixa de temperatura (°C) terceiro evento

N H<sub>2</sub>O= Número de águas perdidas

Os heteropoliácidos (HPW, HPMo e HSiW) apresentam três faixas características de perda de massa. A região compreendida entre 30°C e 200°C é atribuída à perda de águas de adsorção do ânion de Keggin. A perda de moléculas de água devido aos prótons presentes na estrutura cristalina e aos oxigênios da rede do heteropoliânion encontra-se por volta de 200°C e 400°C (MAROSI et al., 2000).

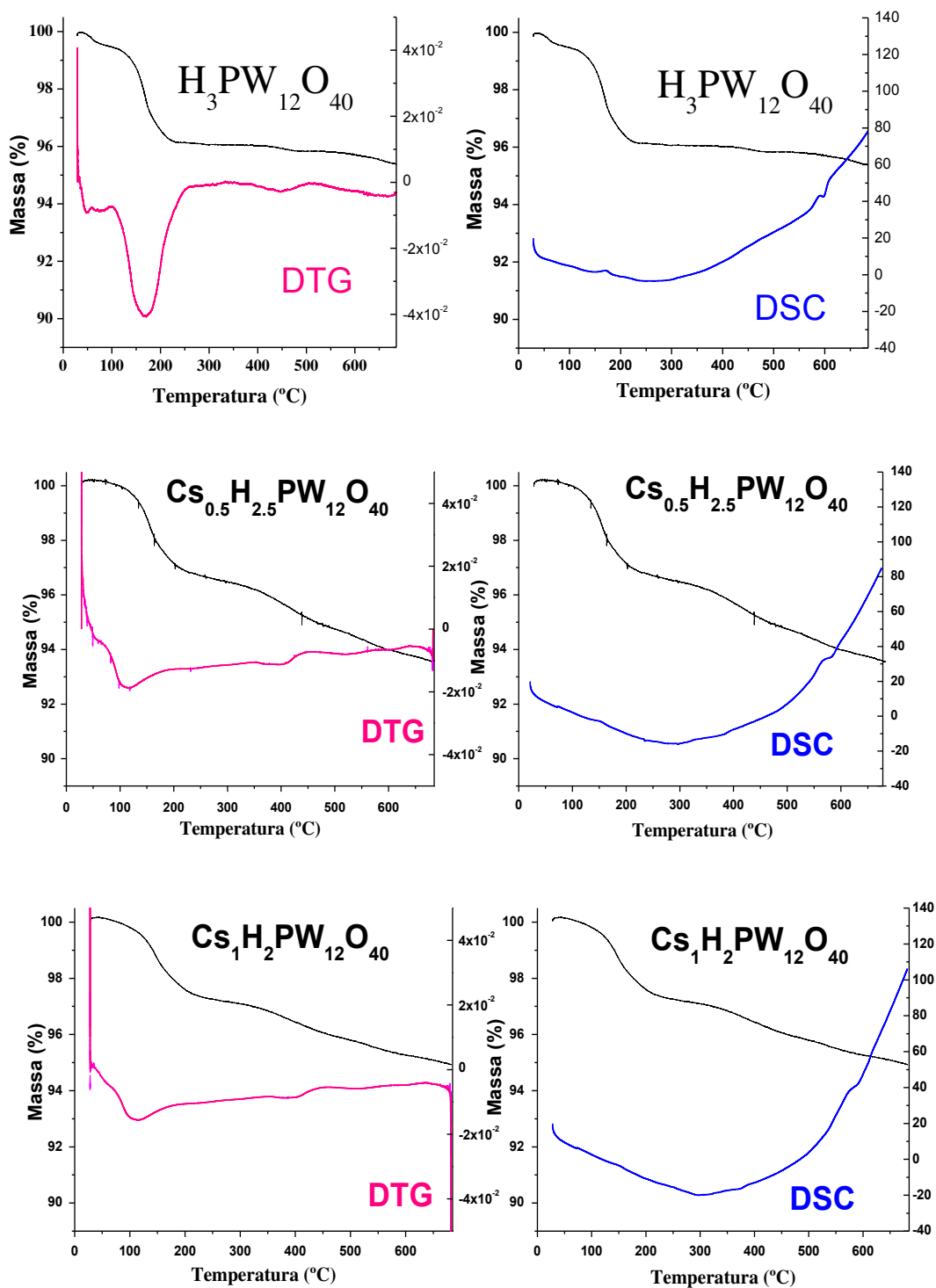
A literatura relata que, para heteropolissais de céσιο, os principais eventos térmicos consistem em: eliminação das águas de cristalização em diversas etapas e decomposição da estrutura do heteropoliânion que ocorre na faixa de 450°C a 650°C. Isso demonstra que esses materiais apresentam alta estabilidade térmica

(POPA; SASCA e HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, 2012).

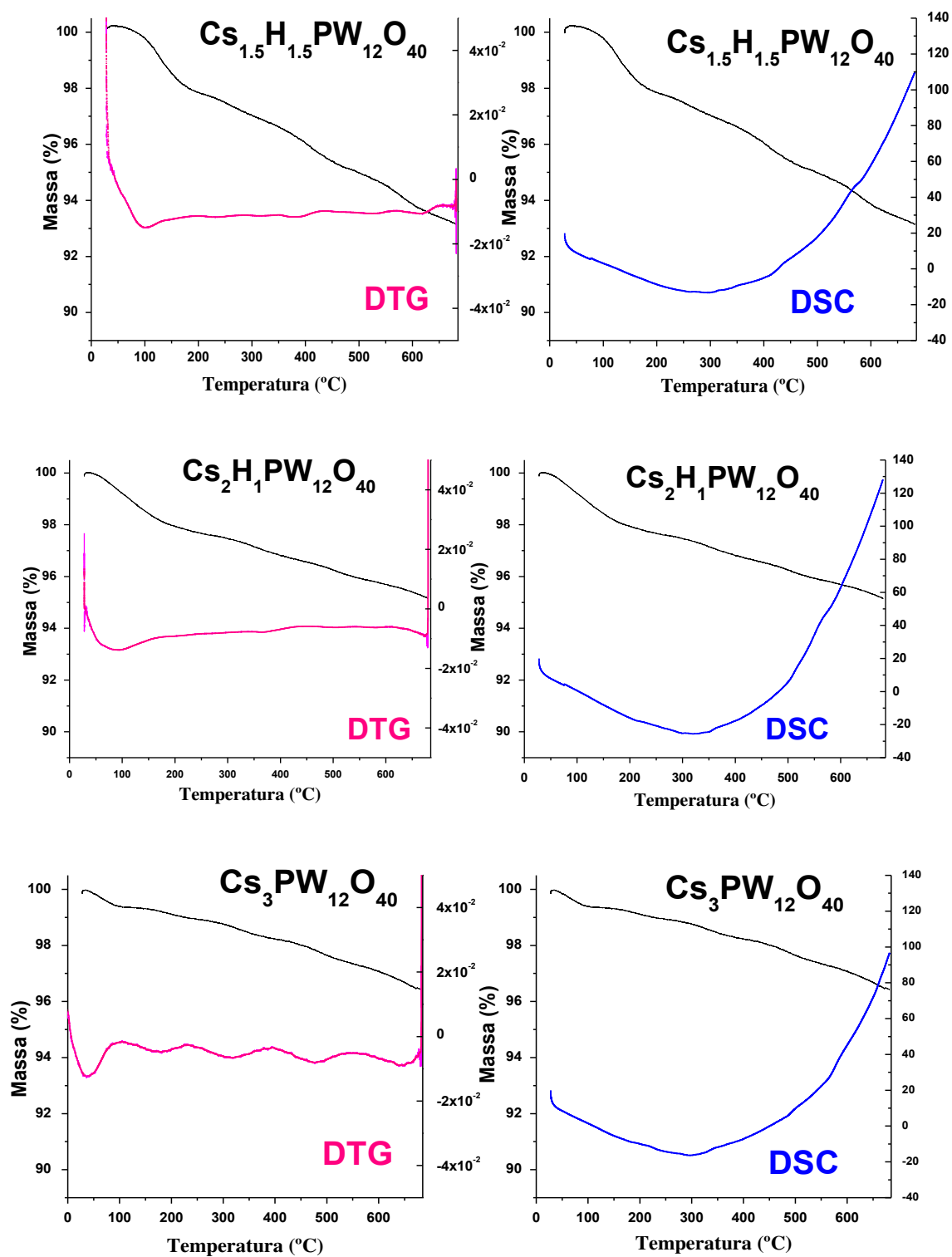


**Figura 12:** Curvas de TG-DTG e TG-DSC dos heteropolissais de césio com 0,5 mol em H<sup>+</sup>.

Em geral, a natureza do heteropolianion não afetou significativamente a estabilidade térmica dos sais de césio. Todos eles sofreram eventos de degradação térmica em faixas de temperatura elevadas, sendo a unidade adicional de Cs<sup>+</sup> no  $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  responsável por lhe conferir uma maior estabilidade perante os demais sais. Pode-se observar que para ânions diferentes com mesmo teor de Cs<sup>+</sup>, como no caso do  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (304 a 468 °C) e do  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (298 a 463 °C), as faixas de temperatura dos eventos de degradação foram próximas, como mostram as curvas de DTG e DSC.



**Figura 13:** Curvas de TG-DTG e TG-DSC para o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e seus heteropolissais de césio com menores níveis de substituição.



**Figura 14:** Curvas de TG-DTG e TG-DSC para o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e seus heteropolissais de césio com menores níveis de substituição.

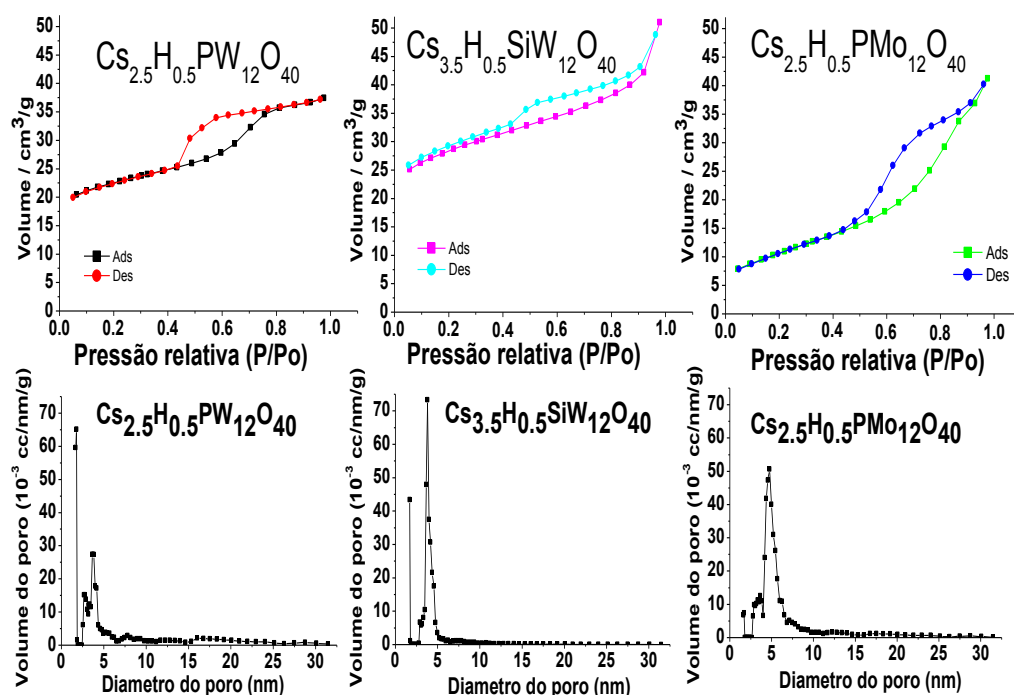
Normalmente, a temperaturas mais elevadas, a decomposição do heteropoliânion é percebida pelo aparecimento de um pico endotérmico na curva de DSC na região próxima a 600°C. Para o precursor ácido (HPW) e para os sais menos substituídos (Figura 13) o pico foi mais evidente do que para os sais com maiores níveis de substituição (Figura 14) nos quais o sinal apresentou-se atenuado sendo quase imperceptível nos sais de céσιο com 0,5 mol em H<sup>+</sup> (Figura 12).

### 5.5. Análise das propriedades texturais

Os resultados obtidos para os heteropolissais são apresentados na Tabela 6 e as isotermas de adsorção/dessorção assim como a distribuição de poros são exibidas nas Figuras 15 e 16.

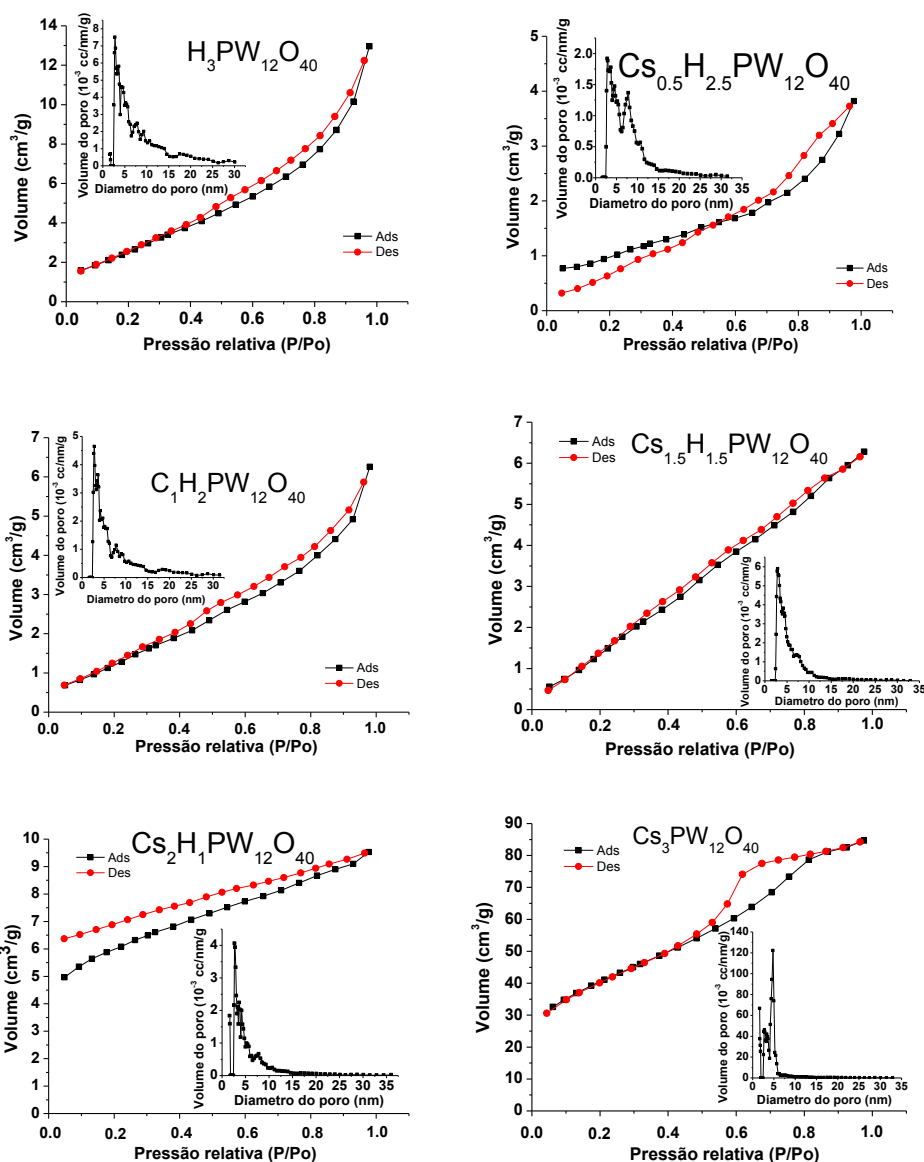
**Tabela 6** — Características superficiais e texturais dos heteropoliácidos de Keggin e seus sais de céσιο sintetizados.

Catalisador	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g) *BET	Volume de Poro (x10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> /g) *Método DFT	Tamanho de Poro
			(nm) *Método DFT
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	13,7	1,7	3,8
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	32,5	5,9	4,8
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	4,1	1,5	3,6
Cs <sub>3,5</sub> H <sub>0,5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	106,9	6,9	1,8
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	6,4	1,8	2,8
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	127,4	12,1	4,8
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	82,5	5,9	3,8
Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	26,4	1,3	2,6
Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1,9	0,9	2,9
Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2,9	0,9	2,8
Cs <sub>0,5</sub> H <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1,3	0,5	2,8



**Figura 15:** Efeito do heteropoliânion nas isotermas de adsorção/dessorção dos heteropolissais de céσιο contendo 0,5 mol de H<sup>+</sup> e curvas de distribuição de diâmetro e volume de poros.

A literatura demonstra que a área de superfície específica aumenta com o aumento o teor de Cs<sup>+</sup> no catalisador (EOM et al., 2014). Além disso, Misono (2001) atribuiu ao Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> uma distribuição de tamanho de poro bimodal que contém microporos na faixa de 0,5 a 1 nm e mesoporos na faixa de 3 a 5 nm. O surgimento de microporos provém de espaços entre nano cristalitos (10-20 nm) em agregados e os mesoporos soltos se distribuem aleatoriamente em espaços entre nano cristais e agregados (100-500 nm).

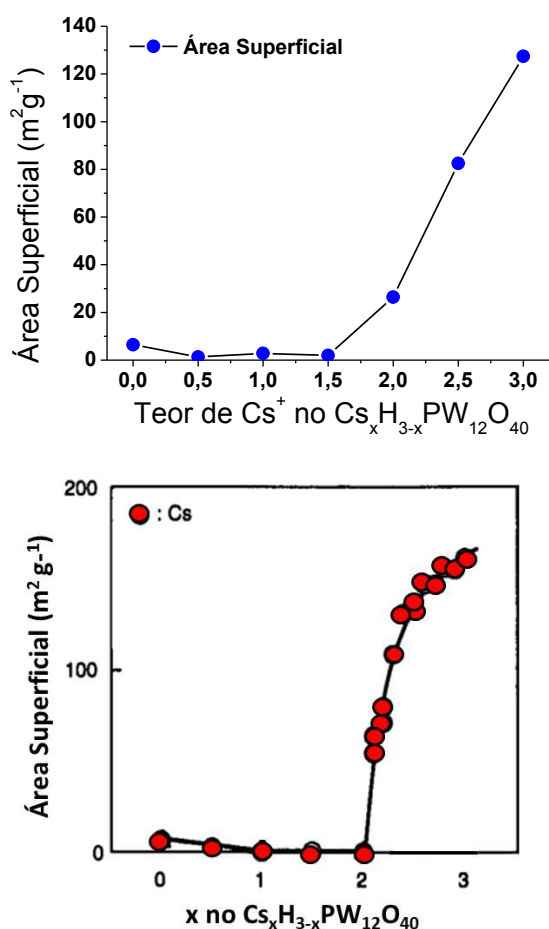


**Figura 16:** Efeito do teor de césio nas isotermas de adsorção/dessorção dos heteropolissais de césio do ácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  e curvas de distribuição de diâmetro e volume de poros.

Os resultados obtidos por meio da análise de área superficial dos catalisadores foram similares aos obtidos por Toshio Okuhara et al., (1996), Misono (2001) e Eom et al. (2014). Uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho, ilustrados em azul, e os obtidos por Misono (1996), em vermelho, são apresentados na Figura 17. O aumento de área superficial para o  $Cs_3PW_{12}O_{40}$  (comparável ao  $Cs_{2,9}H_{0,1}PW_{12}O_{40}$ ) e para o  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  (comparável ao

$\text{Cs}_{2,6}\text{H}_{0,4}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) foi cerca de 20 e 13 vezes, respectivamente, em relação ao  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Outros estudos obtiveram valores superiores, porém, a tendência permanece a mesma em todos eles (ESSAYEM et al., 1995). Vale lembrar que os valores para área superficial dependem do método de síntese, fonte de céσιο e tempo de envelhecimento do catalisador. A Figura 17 esboça de maneira simplificada tal tendência.



**Figura 17** — Área superficial como uma função do nível de substituição do Cs<sup>+</sup>. Adaptado de Toshio Okuhara et al. (1996).

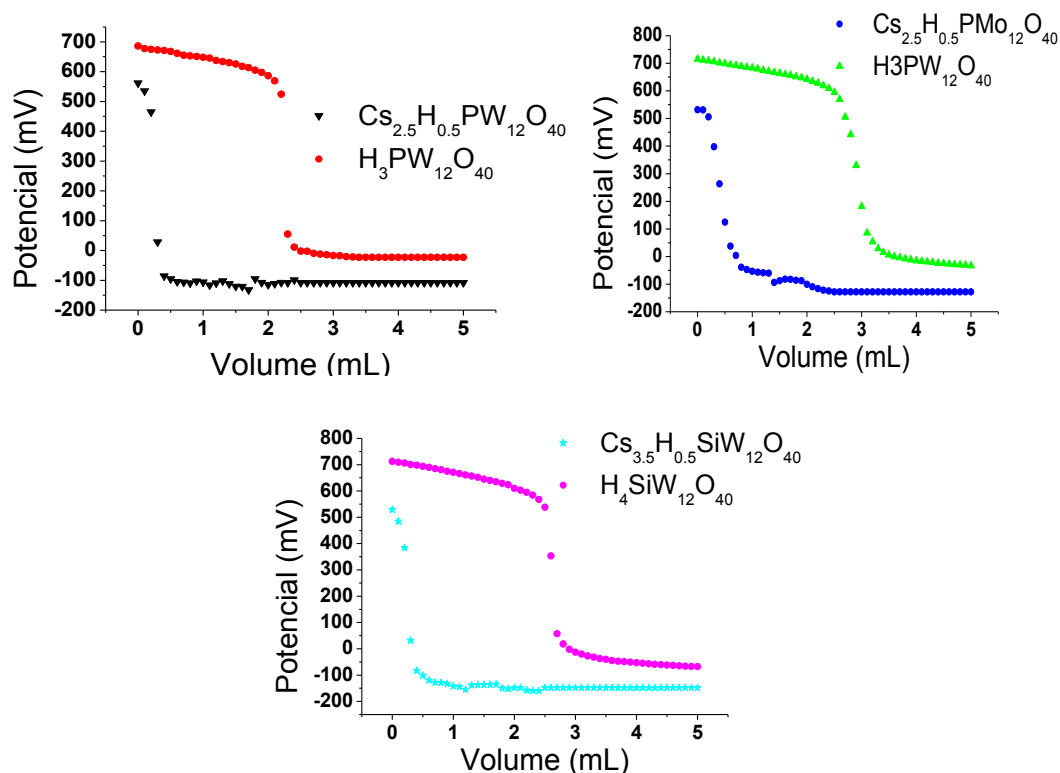
Todos os heteropolissais, exceto o  $\text{Cs}_{3,5}\text{H}_{0,5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , são mesoporosos, correspondendo a isoterma tipo IV (Figura 5) com diferentes padrões de histerese. Além disso, sal de silício é classificado como microporoso em função do seu tamanho de poro, o que explica sua maior área superficial além da unidade adicional de Cs<sup>+</sup> quando comparado aos demais com mesmo conteúdo de H<sup>+</sup>. O

$\text{Cs}_{3,5}\text{H}_{0,5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  possui o padrão de isoterma que se encaixa no tipo V (Figura 5, p.9), que é observada em adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos. Já com base na informação sobre seu tamanho de poro, ele pode ser classificado como microporoso (THOMMES et al., 2015).

Dentre os heteropoliácidos, não houve grande diferença em termos de área superficial quando comparado aos demais ânions. Deve-se também levar em consideração que a unidade adicional de  $\text{Cs}^+$  (no  $\text{Cs}_4\text{SiW}$  em relação aos  $\text{Cs}_3$ ) proporciona um aumento maior, visto que o íon  $\text{Cs}^+$  é muito maior que o íon  $\text{H}^+$ . A literatura sugere que para o HPW tem-se apenas microporos (LETTERS et al., 1987; (ESSAYEM et al., 1995).

## 5.6. Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica permite estimar a quantidade de prótons substituídos nos HPAs e a força ácida desses sais. De acordo com a literatura, eles podem ser assim classificados da seguinte maneira:  $E_i > 100$  mV (sítios muito fortes);  $0 < E_i < 100$  mV (sítios fortes);  $-100 < E_i < 0$  (sítios fracos) e  $E_i < -100$  mV (sítios muito fracos (PIZZIO et al., 2003)). As curvas de titulação são mostradas nas Figuras 18 e 19 nas páginas 31 e 32 respectivamente. As informações fornecidas pela análise encontram-se resumidas nas Tabelas 7 e 8 (páginas 32 e 33 respectivamente), que mostram a maior resistência dos sítios ácidos indicados pelo potencial inicial do eletrodo ( $E_i$ ).



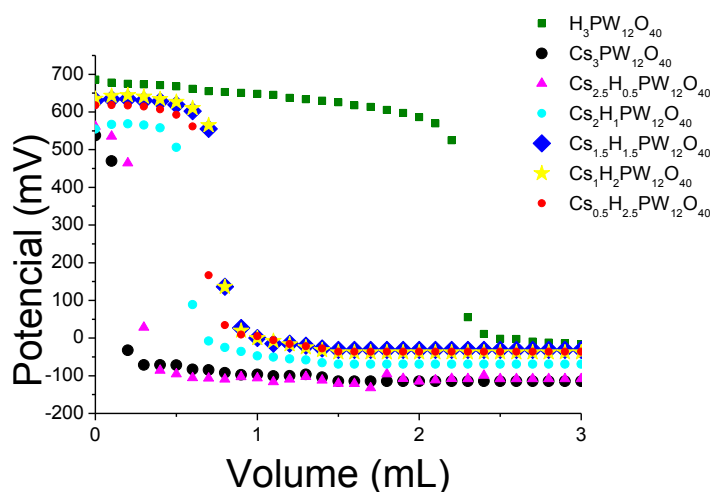
**Figura 18** — Curvas de titulação potenciométrica dos HPAs e seus sais de céσιο contendo 0,5 mol de  $\text{H}^+$ .

Os catalisadores ácidos de Brønsted titulados aqui com *n*-butilamina mostraram ser todos ácidos considerados muito fortes, como foi avaliado através da medição do potencial inicial do eletrodo. Entretanto, para os sais de céσιο, houve um mínimo consumo de titulante, o que indicou que houve uma redução significativa no teor de íons  $\text{H}^+$ .

**Tabela 7** — Dados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos HPAs e seus sais.

Catalisador	$E_i^1$ (mV)	Força ácida <sup>2</sup>
$H_3PW_{12}O_{40}$	686	muito forte
$Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$	562	muito forte
$H_3PMo_{12}O_{40}$	715	muito forte
$Cs_{2,5}H_{0,5}PMo_{12}O_{40}$	532	muito forte
$H_4SiW_{12}O_{40}$	713	muito forte
$Cs_{3,5}H_{0,5}SiW_{12}O_{40}$	529	muito forte

Pode ser observado que independentemente do heteropoliânion, a substituição parcial dos prótons por céσιο diminuiu a força dos sítios ácidos. O efeito do teor de céσιο na acidez dos heteropolissais fosfotungstatos foi avaliado e as curvas estão mostradas na Figura 19.



**Figura 19** — Curvas de titulação potenciométrica dos heteropolissais de céσιο com diferentes níveis de substituição.

Independente do grau de substituição, todos os heteropolissais de céσιο continuaram a ter sítios ácidos muito fortes, como mostram as curvas de titulação na

Figura 19. A Tabela 8 resume os resultados obtidos.

**Tabela 8** — Efeito do nível de substituição na força dos sítios ácidos dos sais fostungstatos de céσιο.

<b>Catalisador</b>	<b><math>E_i^1</math> (mV)</b>	<b>Força ácida<sup>2</sup></b>
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	686	muito forte
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	538	muito forte
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	562	muito forte
Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	554	muito forte
Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	630	muito forte
Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	635	muito forte
Cs <sub>0,5</sub> H <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	618	muito forte

Todos esses catalisadores são ácidos muito fortes tendo seus prótons totalmente titulados por n-butilamina. A força ácida para os heteropolíácidos apresentou a seguinte sequência: HPMo  $\approx$  HSiW > HPW.

De acordo com a literatura, a força ácida desses heteropolissais se expressa na seguinte tendência: HPW > Cs<sub>1</sub>PW > Cs<sub>2</sub>PW > Cs<sub>2,5</sub>PW (RAFIEE et al., 2011). Todavia, medidas obtidas pelo método Cal-ad, que combina titulação calorimétrica e isoterma de adsorção utilizado para sólidos ácidos, exibem uma sequência diferente explicada em termos de entalpia (DIAS et al., 2004).

Os autores observaram uma sequência distinta dada por: HPW > Cs<sub>2</sub>PW  $\approx$  Cs<sub>2,5</sub>PW > Cs<sub>1</sub>PW > Cs<sub>3</sub>PW. Essa última sequência explica melhor os resultados obtidos neste trabalho, visto que, ao se observar a fórmula calculada, é possível perceber que os sais Cs<sub>0,5</sub>PW, Cs<sub>1</sub>PW e Cs<sub>1,5</sub>PW são muito próximos do Cs<sub>2</sub>PW.

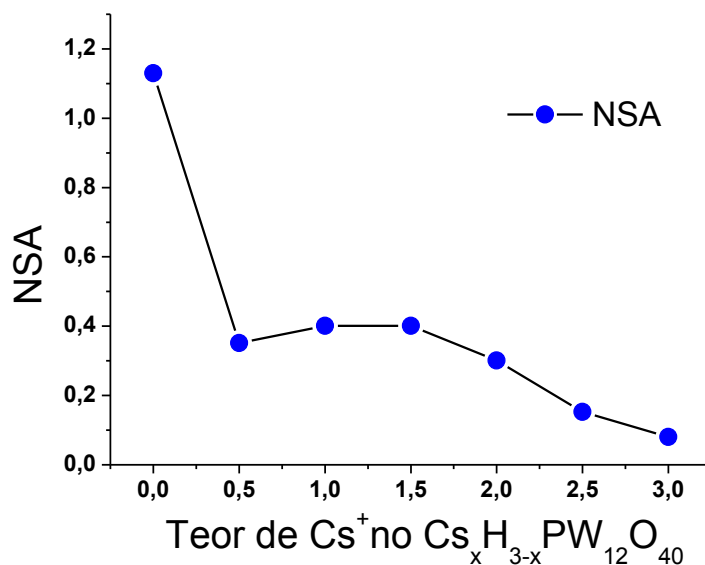
O número de sítios ácidos foi determinado através do valor obtido para neutralização quando tal volume é expresso em termos de meq n-butilamina / g catalisador.

Além da força dos sítios, a presença de céσιο também altera a sua quantidade e conseqüentemente a composição do heteropolissal. A Tabela 9 (página 34) compara resultados esperados e obtidos após a síntese dos sais para o número de

sítios ácidos. A Figura 20 (página 34) ilustra os resultados experimentais para o número de sítios ácidos para a variação do teor de Cs<sup>+</sup>.

**Tabela 9** — Dados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos HPAs e seus sais.

<b>Fórmula Teórica</b>	<b>N SA (Teórico)</b>	<b>NSA (Experimental)</b>	<b>Fórmula calculada a partir do NSA Experimental</b>	<b>NSA teórico da fórmula calculada</b>
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O	1,52	1,47	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O	1,52
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,22	0,20	Cs <sub>2,6</sub> H <sub>0,4</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,18
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .22H <sub>2</sub> O	1,22	1,31	H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .22H <sub>2</sub> O	1,22
Cs <sub>3,5</sub> H <sub>0,5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,15	0,15	Cs <sub>3,5</sub> H <sub>0,5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,15
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,99	1,13	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,99
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .2H <sub>2</sub> O	0	0,08	Cs <sub>2,8</sub> H <sub>0,2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,06
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,15	0,15	Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,15
Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,31	0,30	Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,30
Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,47	0,40	Cs <sub>1,7</sub> H <sub>1,3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,42
Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,63	0,40	Cs <sub>1,7</sub> H <sub>1,3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,42
Cs <sub>0,5</sub> H <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,80	0,35	Cs <sub>1,9</sub> H <sub>1,1</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,35



**Figura 20** — Número de sítios ácidos experimentais como função do teor de Cs<sup>+</sup>.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este capítulo tratou das nuances da síntese e caracterização dos heteropolissais de césio dos ácidos H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, e do H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> contendo 0,5 mol de íons H<sup>+</sup> / mol de catalisador, dos sais fosfotungstatos de césio com teores variando de 0,5 a 3,0 mol de Cs<sup>+</sup> / mol de catalisador. A metodologia é simples de fácil realização, visto que não necessita de muitas etapas e utiliza apenas dois reagentes precursores.

Os espectros no infravermelho mostraram que a estrutura do ânion de Keggin não foi alterada pela substituição total ou parcial de seus prótons, uma vez que suas bandas típicas foram observadas. Os espectros de difração de raios-X também apresentaram os picos de difração característicos dos heteropoliácidos de Keggin precursores. Foi demonstrado que a substituição dos prótons pelos cátions Cs<sup>+</sup> levou a um aumento da cristalinidade com linhas de difração mais bem definidas e picos mais bem resolvidos para os sais, quando comparados aos ácidos precursores. Além disso, mesmo que sutil, o deslocamento das linhas difração ocorre, confirmando a mudança na estrutura.

As análises referentes às propriedades de textura dos catalisadores mostraram como o método de síntese influencia, principalmente, a área superficial,

visto que os valores obtidos foram menores que alguns descritos na literatura, ao utilizar outros métodos. Além disso, foi possível observar que o nível de substituição afeta de forma significativa esse parâmetro. Já os volumes e tamanhos de poro assim como tamanhos de agregados foram condizentes com os descritos pela literatura e também possuem relação com o grau de substituição.

A troca de prótons por cátions de cézio reduziu a quantidade de sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores sintetizados, entretanto, todos continuaram a apresentar sítios ácidos classificados como muito fortes, o que mostra que a substituição ocasiona aumento da área superficial sem prejuízo à acidez de Brønsted.

A análise termogravimétrica, através da determinação da quantidade de águas de hidratação junto com a titulação potenciométrica, tornou possível determinar a composição dos sais sintetizados, que ficaram de acordo com os valores teóricos esperados.

Como perspectivas de trabalhos futuros, encontram-se a realização de análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espalhamento dinâmico de luz (do inglês, DLS), que já estão em andamento para melhor caracterizar esses materiais e compreender suas aplicações.

## **CAPÍTULO II**

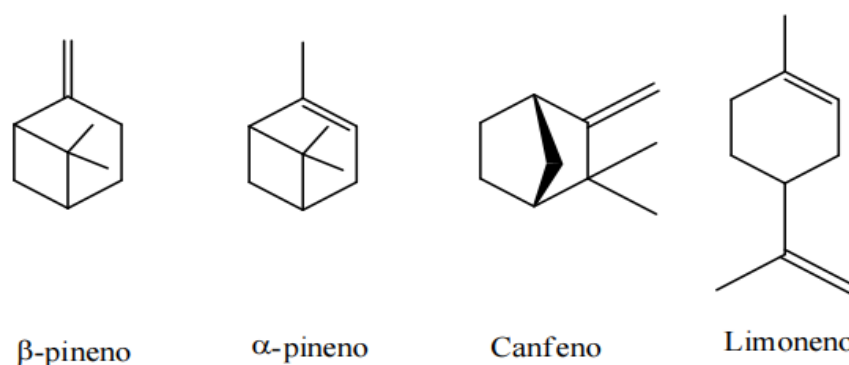
### **Avaliação da atividade catalítica de heteropolissais de Keggin substituídos com céσιο em reações de eterificação de monoterpenos**

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de química fina se destaca por abranger diversos setores, o que faz com que possua uma vasta demanda de matérias-primas. Dentre as matérias-primas renováveis por ela utilizadas encontram-se os monoterpenos, que são utilizados nas indústrias de fragâncias, farmacêutica e de alimentos (BESSION, GALLEZOT e PINEL, 2014). Um exemplo de produto muito utilizado como aditivo de sabor na indústria alimentícia é o  $\alpha$ -terpinil metil éter, que apresenta aroma de toranja e também possui aplicação na indústria de fragâncias. Tal composto pode ser obtido pela esterificação de monoterpenos (DA SILVA, M. J.; CARARI e DA SILVA, M., 2015).

Os monoterpenos são hidrocarbonetos presentes em matrizes vegetais como, por exemplo, árvores coníferas que produzem uma resina chamada terebentina. Também são constituintes dos óleos essenciais dessas resinas e podem ser obtidos através deles ou como subproduto do processo Kraft (principal forma de obtenção de celulose - etapa do processo produtivo do papel) (BESSION et al., 2014; PINHEIRO et al., 2015).

As indústrias de fármacos, agroquímicos, produtos de perfumaria, cosméticos e alimentícia (onde é utilizado como aditivo de sabor) são as principais responsáveis pela demanda por produtos obtidos via funcionalização de monoterpenos (Figura 21). Dentre os substratos mais utilizados encontram-se o limoneno,  $\alpha$  e  $\beta$ -pineno, que são moléculas plataformas para os processos de sínteses industriais desses setores na formação de cetonas, ésteres e álcoois através de reações de esterificação, oxidação, hidroxilação e epoxidação (DA SILVA e GUSEVSKAYA, 2001; CASTANHEIRO et al., 2005; DA SILVA e AYALA, 2016; ).



**Figura 21** — Principais monoterpenos.

No contexto econômico e ambiental, esforços são realizados no desenvolvimento de processos catalíticos sustentáveis que levem à obtenção de derivados de maior valor agregado como, por exemplo, produtos oxifuncionalizados obtidos a partir dos monoterpenos. Tais processos podem ocorrer via catálise ácida com a utilização de sólidos ácidos (ANASTAS et al., 2000; CATRINESCU et al., 2013).

Um catalisador pode afetar tanto a conversão quanto a seletividade de uma reação. Nesse sentido, são desejáveis maiores valores de conversão sem que haja prejuízo para a seletividade, utilizando menores quantidades de catalisador. Os processos cujos rendimentos são maiores e os custos mais baixos despontam no setor industrial e possuem como principais representantes os processos catalíticos (SHRIVER et al., 2006). A catálise pode ocorrer por duas vias: homogênea e heterogênea. Na primeira, tanto catalisador quanto reagentes se encontram na mesma fase. Já na segunda, eles estão em fases diferentes. (GIUSTRA et al., 2015).

Alguns catalisadores como os sólidos ácidos, quando operam via catálise heterogênea, são capazes de contornar alguns obstáculos da catálise homogênea como a grande geração de efluentes e resíduos de neutralização, problemas de corrosão de reatores além da impossibilidade de reutilização em muitos casos (LI e LIANG, 2017).

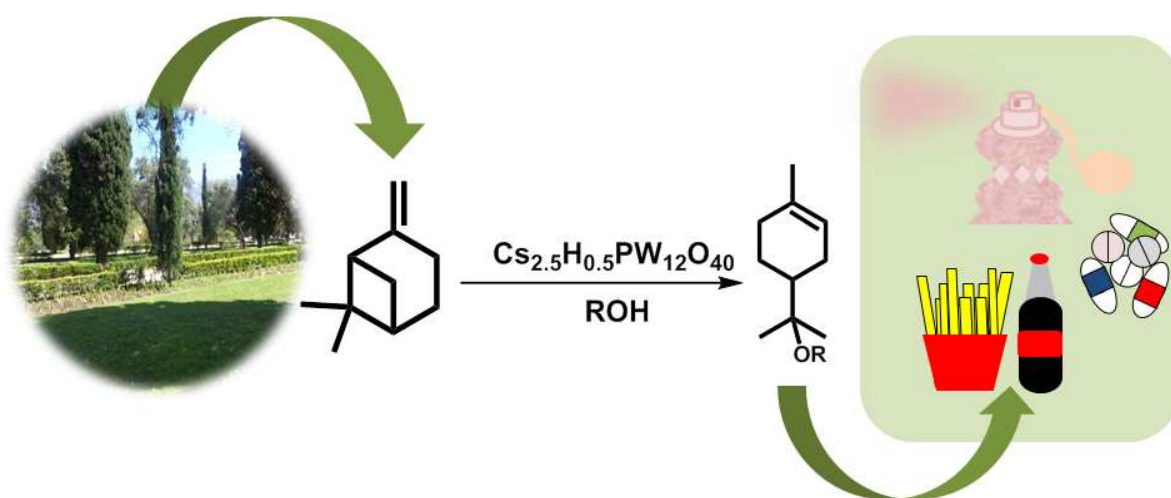
A oxifuncionalização de monoterpenos tem sido amplamente estudada, utilizando catalisadores sólidos ácidos como zeólitas, argilas, resinas, sílica mesoporosa e resinas sulfônicas (HENSEN, MAHAIM, & HÖLDERICH, 1997; CASTANHEIRO et al., 2008; PITO et al. 2009; CATRINESCU et al., 2013; CATRINESCU et al., 2015).

### **1.1 Reações de esterificação catalisada por heteropoliácidos e seus sais**

Heteropoliácidos e seus sais representam catalisadores com grande potencial e vêm sendo alvo de diversos estudos em uma série de reações como cetalização do glicerol, oxidação de monoterpenos, epoxidação de olefinas e esterificação de ácidos graxos (MIZUNO et al., 2005; CARDOSO et al., 2008; SILVA et al. 2015).

A reação de eterificação tem sido avaliada com interessantes resultados utilizando catalisadores heteropoliácidos. Uma conversão de 96% foi obtida ao se utilizar o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com uma seletividade de 61% para o  $\alpha$ -terpinil alquil éter na eterificação do  $\beta$ -pineno. No entanto, o mecanismo de catálise é homogêneo. Por isso, mecanismos que atuam via catálise heterogênea são alvo de estudos para esse tipo de reação (POLO et al., 2019).

Heteropolissais de césio tem sido utilizados em diversas reações. Um dos nomes que desenvolvem um amplo trabalho com esses catalisadores é Okuhara (1994, 1996, 2000), que investigou a acilação de xilenos com  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ , hidratação do dimetilbutano com  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e também utilizou  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  em reações de adição de Michael (MISONO, 2001). Pode-se ver na Figura 22 um esquema da eterificação do  $\beta$ -pineno em seu contexto comercial.



**Figura 22** — Eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol utilizando  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  como catalisador.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste capítulo foi avaliar a atividade de catalisadores heteropolissais de Keggin substituídos com césio em reações de eterificação de monoterpenos.

## 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da natureza do heteropoliânion;
- Avaliar o efeito do teor de Cs<sup>+</sup> no heteropolissal na atividade do catalisador;
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação (temperatura, carga de catalisador, estrutura do terpeno e estrutura do álcool) na conversão e seletividade em fase heterogênea;
- Avaliar a lixiviação e reutilização do catalisador.

## 3 . PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Reagentes

Todos os álcoois (álcool metílico, álcool etílico, propano-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, butan-2-ol e *t*-butanol) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e possuem pureza entre 99,5 e 99,8% (m/m). Também foram comprados da Sigma-Aldrich os monoterpenos ( $\alpha$  e  $\beta$ -pineno, limoneno e canfeno) com pureza de 99% (m/m) e o tolueno 99% (m/m) utilizado como padrão interno.

### 3.2. Equipamentos utilizados

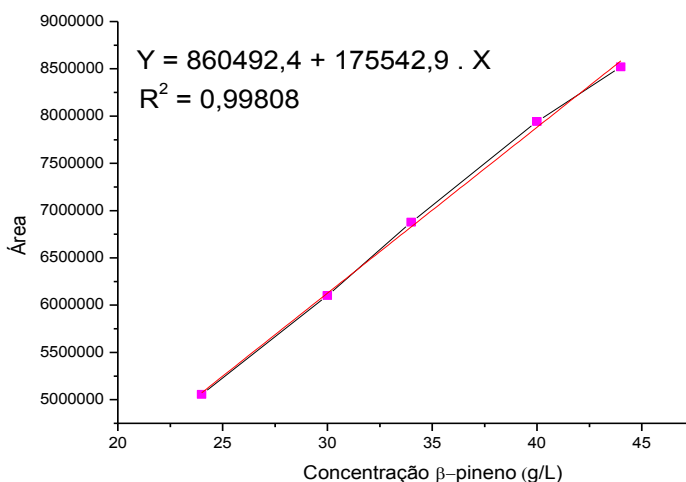
As análises de cromatografia foram realizadas com a utilização de um Cromatógrafo a gás SHIMADZU modelo CG-2010, equipado com auto injetor AOC-20i, coluna Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) e detector de ionização em chama (DIC). A programação de temperatura utilizada foi 80°C (3 min.), seguido de uma rampa de aquecimento de taxa igual a 10°C min<sup>-1</sup> até 200°C permanecendo nessa temperatura por 17 min. A temperatura do injetor e do detector era de 250°C e o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio.

Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas. O aparelho utilizado foi um SHIMADZU modelo CGMS-QP2010 Ultra. As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram 260 e 270°C, respectivamente, as quais operaram no modo impacto de elétrons a 70 eV.

Para pesagem dos reagentes, foi utilizada uma balança analítica da marca BEL ENGINEERING, modelo M 214A. Uma centrífuga de bancada da marca HERMLE, modelo Z 300, também foi utilizada.

### 3.3. Cálculos de conversão e seletividade dos produtos

As análises via cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (DIC) foram utilizadas para a quantificação dos produtos obtidos após a reação. A partir da área do pico cromatográfico do substrato, foi possível avaliar sua conversão. Para maior confiabilidade uma curva analítica foi preparada e analisada (Figura 23).



**Figura 23** — Curva analítica construída para análise quantitativa por cromatografia gasosa.

Para o tratamento dos dados adquiridos e obtenção dos gráficos foram utilizados os softwares Microsoft Excel®2010 e Origin® 8. A conversão do substrato

foi calculada por meio da diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente do substrato (dado pelo modelo fornecido pela curva analítica) em cada cromatograma, de acordo com a equação a seguir:

$$\text{conversão (\%)} = 100 \cdot (C_i - C_f) / C_i$$

$C_i$  = concentração inicial do substrato no sistema.

$C_f$  = concentração presente na alíquota analisada.

A seletividade dos produtos foi obtida por meio da relação área consumida do substrato: área formada para o produto de acordo com a Equação 2:

$$\text{seletividade (\%)} = (A_{pi} / (\sum A_p)) \cdot 100$$

Onde:  $A_{pi}$  = Área do produto na alíquota analisada.

$\sum A_p$  = Somatório da área de todos os produtos.

Por sua vez, as análises via cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas foram utilizadas para identificar os produtos obtidos.

### **3.4. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação dos monoterpenos**

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



**Figura 24** — Sistema utilizado nas reações.

Para as reações de eterificação, adicionou-se ao reator 14,3 mL do álcool (metanol, etanol, prop-1-ol, prop-2-ol, but-1-ol, but-2-ol e *t*-butanol), 3,74 mmol do substrato ( $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno e canfeno), 100  $\mu$ L de tolueno como padrão interno e a quantidade necessária de catalisador ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). O reator foi então acoplado ao condensador e colocado no banho (50°C).

Cinco alíquotas de 1,5 mL foram recolhidas ao longo das reações após 30, 60, 90, 120 e 180 minutos e foram armazenadas em *vials* e levadas ao freezer. Posteriormente foram centrifugadas a 3500 rpm por 5 min. Por fim, as alíquotas foram transferidas para novos *vials* e armazenadas em freezer até que fossem submetidas à análise por cromatografia gasosa.

Os parâmetros iniciais de quantidade de substrato (3,74 mmol) e catalisadores (1 mol % de cátions  $\text{H}^+$ ), quantidade do álcool (14,3 mL) e temperatura (50 °C) foram obtidos com testes prévios e com base em experimentos já realizados pelo grupo de pesquisa.

### 3.5. Avaliação da lixiviação do catalisador

Os experimentos foram realizados de duas maneiras distintas. Em primeiro lugar, em um reator tritubulado, foram adicionados 14,3 mL de metanol, 150 mg do catalisador ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e 0,1 mL de tolueno. A mistura foi mantida sob

agitação por 30 minutos (50°C). Após esse tempo, o balão foi levado para uma centrífuga e o catalisador retirado. O sobrenadante foi colocado em outro balão, adicionou-se 0,6mL de  $\beta$ -pineno e a reação prosseguiu por 3h). Esse teste foi denominado LX1.

Já o segundo experimento, denominado LX2, foi realizado pela adição de 14,3 mL de metanol, 150 mg do catalisador ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e 0,1 mL de tolueno. Em seguida, o sistema foi colocado para reagir a 50°C e uma alíquota foi retirada O sistema foi colocado para reagir (50°C). Retiraram-se alíquotas (para medir a conversão) após 30 minutos. O balão foi levado para a centrífuga e o catalisador foi retirado e o sobrenadante foi colocado em outro balão e a reação prosseguiu por 2,5 h. Ambos os experimentos totalizaram 3h de reação cada.

### **3.6. Avaliação da reutilização do catalisador**

A reação usual, denominada PL015, foi realizada como descrito no procedimento geral (seção 3.4). O substrato foi o  $\beta$ -pineno (3,74 mmol), 14,3 mL de metanol, 150 mg do catalisador ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e 0,1 mL de tolueno a 50°C com o balão de 3 vias acoplado ao condensador de refluxo por 3h. Alíquotas foram retiradas periodicamente.

A reação RR-1, foi realizada nas mesmas condições da reação PL015, porém, em um balão de 1 via e sem retiradas de alíquotas periódicas sendo retirada apenas uma alíquota após as 3h de reação. Tal reação foi realizada para avaliar se os resultados seriam reprodutíveis.

O balão de 1 via utilizado nos experimentos de reutilização foi lavado, seco na estufa e, após ser retirado dela, esperou-se um tempo de 5 minutos para ser levado à balança. na balança previamente tarada, o balão foi pesado vazio e essa massa foi anotada. Nele, foi adicionado 150 mg do catalisador. Posteriormente, os demais componentes para a reação foram adicionados e o balão foi acoplado ao condensador para dar início à reação. Após a realização da reação RR-1 (3h), o balão foi resfriado por 5 minutos no freezer e levado à centrífuga por 30 minutos. Após esse tempo, uma alíquota do sobrenadante foi retirada para análise.

Posteriormente, retirou-se o máximo possível de sobrenadante com o devido

cuidado para que não fosse carregado o catalisador junto. O catalisador restante foi seco em um banho a 80°C e adicionou-se propanol, deixando por 5 minutos sob agitação. O balão foi novamente levado à centrífuga e, depois de centrifugado, o sobrenadante foi dispensado e outra vez o balão foi levado ao banho de glicerina para evaporação do solvente. No total, foram realizadas 3 lavagens com propanol.

Após evaporação do solvente da última lavagem, a parte externa do balão foi limpa e seca e ele seguiu para o dessecador onde permaneceu até o dia seguinte quando foi retirado para pesagem.

O balão foi pesado e a massa de catalisador recuperada foi obtida pela diferença entre a massa do balão cheio pela massa do balão vazio. Com o resultado obtido, os componentes da reação foram recalculados para manter a mesma proporção e a nova reação foi chamada de RR-2.

Ao fim de RR-2, o mesmo procedimento foi utilizado para se obter a massa recuperada. Ademais, os parâmetros reacionais foram recalculados para realização de RR-3. Dessa maneira, tem-se 2 ciclos: RR-1 (primeiro uso). RR-2 (primeira reutilização) e RR-3 (segunda reutilização).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

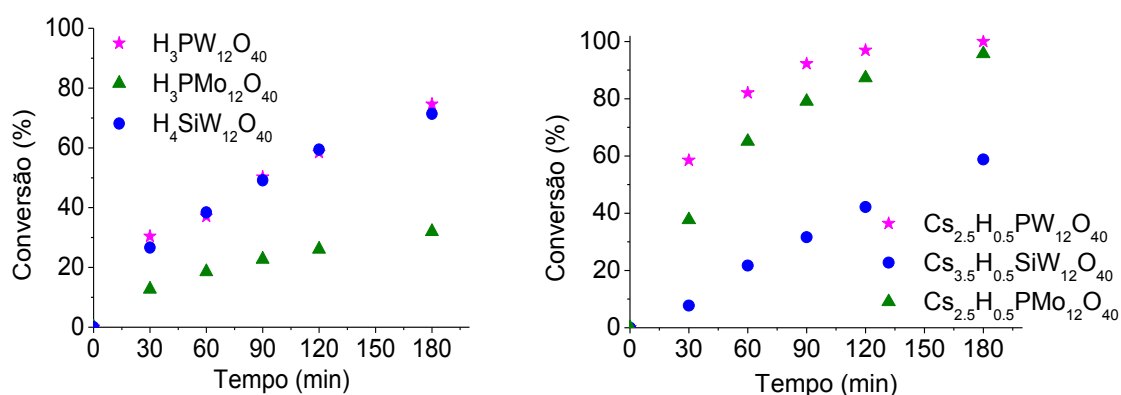
### **4.1. Efeito da natureza do catalisador**

Inicialmente, foram realizados ensaios para avaliação da natureza do heteropoliânion na atividade do catalisador na reação de eterificação do  $\beta$ -pineno em metanol. Os heteropoliácidos do tipo Keggin HPW, HPMo e HSiW foram submetidos às mesmas condições reacionais. Os heteropolissais de césio parcialmente substituídos também foram testados e todos foram insolúveis no meio reacional, sendo esse um fator atrativo no contexto de catálise heterogênea. Os parâmetros iniciais (substrato 3,74 mmol, álcool 14,3 mL, tolueno 0,1 mL, temperatura 50°C, tempo de reação 3h, carga de catalisador 0,59 mol % em íons H<sup>+</sup>) foram pautados em estudos anteriores (POLO et al., 2019).

O nível de substituição contendo 0,5 em mol de H<sup>+</sup> restante (Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e Cs<sub>3,5</sub>H<sub>0,5</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) foi escolhido para um estudo inicial devido a sua já conhecida atividade catalítica em outras reações de

catálise ácida heterogênea (OKUHARA et al., 1994; ESSAYEM et al., 1995; DIAS et al., 2004; RAFIEE et al., 2011; DEMEIRELES et al., 2014; EOM et al., 2014).

A reação de eterificação do  $\beta$ -pineno foi realizada à pressão ambiente e em temperatura inferior ao ponto de ebulição do metanol, sendo essas condições mais brandas do que outras descritas na literatura, geralmente utilizando temperaturas por volta dos 100°C ou altas pressões, além da utilização de ácidos minerais que apresentam riscos ao serem manuseados. A Figura 25 apresenta as curvas cinéticas obtidas nestes testes catalíticos.



**Figura 25** — Efeito do heteropoliânion na conversão da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

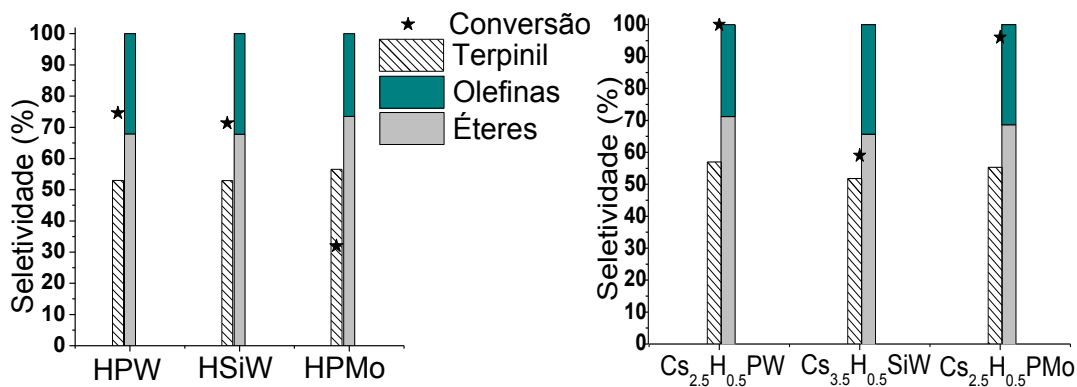
<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno: metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions  $H^+$  em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50°C); tempo de reação (3 h)

Os catalisadores fosfotungstatos foram sempre os mais efetivos, tanto na forma ácida (catálise homogênea) quanto na forma de sal de céσιο (catálise heterogênea). Além disso, um interessante resultado foi observado: mesmo sob condições heterogêneas, o sal fosfotungstato de céσιο contendo 0,5 mol de íons  $H^+$ / mol de catalisador foi mais eficiente do que o heteropoliácido precursor. Comparando os resultados obtidos com os dados de acidez dos catalisadores, percebe-se que a atividade catalítica dos sais obedeceu à força ácida dos mesmos.

Isso significa que o sal com sítios ácidos mais forte foi o mais efetivo e o mais fraco ou menos ativo.

Todavia, a mesma tendência não foi seguida em condições homogêneas. A força ácida desses catalisadores seguiu a sequência: HPMo  $\approx$  HSiW > HPW. Porém, quando se comparam com os valores obtidos para conversão, onde a sequência de atividade obtida foi HPW  $\approx$  HSiW > HPMo, é possível perceber que a acidez não foi o único fator responsável pelos resultados, visto que o HPW foi o catalisador mais ativo. Isso sugere que as reações de eterificação são afetadas por outros fatores além da força ácida do catalisador. Certamente, área superficial, porosidade e mesmo nível de hidratação pode afetar a eficiência dos catalisadores nestas reações.

A Figura 26 apresenta os dados de seletividade obtidos ao término dessas reações. Para uma melhor visualização, a seletividade dos produtos foi agrupada em três grupos:  $\alpha$ -terpinil metil éter (principal produto de interesse), olefinas (resultantes de rearranjos e isomerização) e éteres (resultantes de rearranjo e eterificação). Neste último, também incluiu-se o  $\alpha$ -terpinil éter, pois éteres são os alvos destas reações.



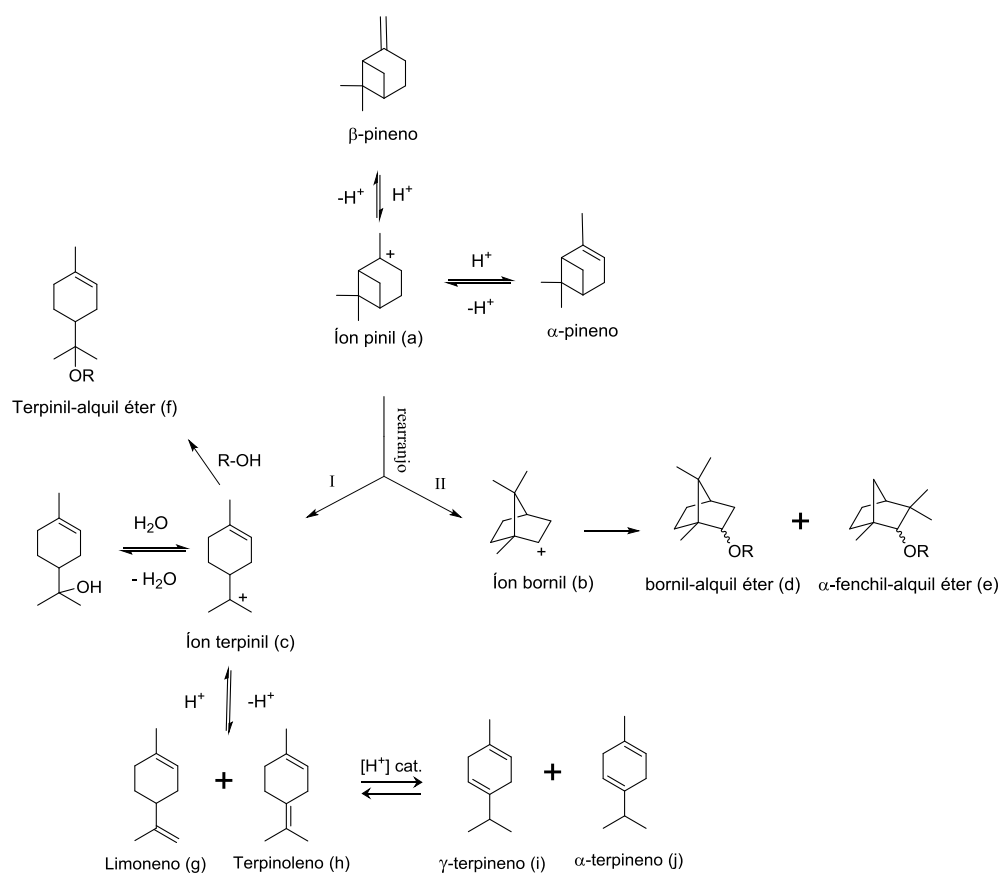
**Figura 26** — Efeito do heteropoliânion na seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno: metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions H<sup>+</sup> em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50°C); tempo de reação (3 h).

Esses resultados mostraram-se semelhantes aos reportados pela literatura (CASTANHEIRO et al. 2003; POLO et al., 2019), embora Castanheiro et al. (2003) tenham utilizado um substrato diferente ( $\alpha$ -pineno) e catalisadores fosfotungstato ou heteropoliácidos suportados.

É possível observar que para a carga de catalisador utilizada (0,59 mol % em cátions  $H^+$ ), os valores de conversão obtidos para o HPW e HSiW foram semelhantes. No entanto, Polo et al. (2019) observaram uma nítida diferença para esses catalisadores ao utilizar uma carga de 1,5 mol % de cátions  $H^+$  nas mesmas condições.

A seletividade destas reações também pode ser um ponto chave. Além dos esperados éteres, é possível obter produtos de isomerização e rearranjo do esqueleto carbônico. O esquema da Figura 27 mostra possíveis rotas para a formação dos produtos de eterificação e isomerização do  $\beta$ -pineno.



**Figura 27**— Possíveis rotas para eterificação e isomerização do  $\beta$ -pineno. Adaptado de: Harvey et al. (2010) e Polo et al. (2019)

Dessa forma, o HPW foi considerado como o precursor mais ativo, o que está em concordância com os resultados obtidos para seu heteropolissal correspondente. A Tabela 10 contém os dados adquiridos para os experimentos realizados com os heteropoliácidos e seus sais parcialmente substituídos.

**Tabela 10** — Efeito da natureza do catalisador na conversão e seletividade dos produtos obtidos na reação de eterificação do  $\beta$ -pineno em álcool metílico<sup>a</sup>

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%) <sup>b</sup>					
			I	II	III	IV	V	VI
1	H <sub>3</sub> PWO <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	75	53	5	10	16	13	3
2	Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	100	57	3	12	8	6	14
3	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	32	57	5	12	14	12	0
4	Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	96	55	3	11	13	7	11
5	H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	71	53	4	11	14	13	5
6	Cs <sub>3.5</sub> H <sub>0.5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	59	52	3	11	10	6	18

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (353,04 mmol); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions H<sup>+</sup> em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

<sup>b</sup>Identificação fornecida pelo CG-EM:  $\alpha$ -terpinil metil éter (I); metil bornil éter (II); fenchil metil éter (III); limoneno (IV);  $\alpha$ -terpinoleno (V); canfeno (VI).

Por outro lado, para os heteropolissais de céσιο, o sal mais ácido (Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) foi o mais ativo, fornecendo os maiores valores de conversão e seletividade. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, é possível perceber que a seletividade dos produtos é similar para todos os catalisadores. A conversão, no entanto, foi maior para os heteropolissais, com exceção do Cs<sub>3.5</sub>H<sub>0.5</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, tendo o Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> atingido a conversão máxima. Além disso, a seletividade média para os éteres encontra-se por volta de 70% com o  $\alpha$ -terpinil metil éter sendo responsável por 80% desse valor.

A estabilidade do carbocátion terciário formado (íon terpinil) em comparação ao secundário (íon bornil) pode explicar o porquê de uma maior seletividade para o

$\alpha$ -terpinil metil éter em comparação aos demais produtos. As diferenças apresentadas em termos de reatividade para os catalisadores devem-se às suas características morfológicas distintas. Como descrito anteriormente pela etapa de caracterização, a acidez dos sais foi observada na seguinte sequência:  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \approx \text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Dessa forma, as taxas de conversão mostram-se regidas pela força ácida dos heteropolissais. Outro ponto que corrobora para a utilização dos sais é o fato de operarem via catálise heterogênea, o que facilita a etapa de recuperação desses catalisadores. Após os resultados experimentais apresentarem uma maior atividade do heteropoliânion do tipo PW, tanto para o heteropoliácido quanto para o heteropolissal, os estudos prosseguiram tomando o  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  como catalisador modelo, visto que os melhores resultados foram obtidos com sua utilização.

Os produtos obtidos nas reações estão de acordo com a literatura (POLO et al., 2019). Entretanto,  $\alpha$ -pineno não foi considerado, pois a quantidade formada era quase indistinguível do ruído presente na linha de base do cromatograma.

O canfeno, por sua vez, foi identificado como um produto da isomerização do  $\beta$ -pineno, de acordo com resultados já existentes na literatura (HARVEY et al., 2010). Os autores reportaram que para minimizar as reações de isomerização e as de dimerização, é necessário utilizar de atmosfera inerte e uma temperatura de 0°C. Em baixas temperaturas, a reação de isomerização torna-se lenta e a formação dos produtos dela proveniente é mínima.

Além disso, vale ressaltar que a estabilidade dos carbocátions formados governa a seletividade dessas reações. Estudos mostraram que, por meio de catálise ácida, o  $\beta$ -pineno pode formar um carbocátion terciário que, posteriormente, se rearranja em diversas posições gerando dois carbocátions diferentes (íon-terpinil e íon bornil).

Esses carbocátions são formados via protonação da ligação dupla do  $\beta$ -pineno e, em seguida, por etapas de rearranjos. Os íons formados são suscetíveis a ataques nucleofílicos de álcoois alquílicos, formando os éteres  $\alpha$ -terpinil (f), bornil (d) e fenchil (e) éteres como descrito no Esquema da Figura 26.

Após esse processo, esses intermediários podem liberar íons  $\text{H}^+$  formando os monoterpenos (limoneno,  $\alpha$ -terpinoleno ou canfeno - Figura 26). Ainda existe a possibilidade de um ataque nucleofílico pelo grupo hidroxila do álcool, levando à

formação de éteres ( $\alpha$ -terpinil alquil éter e éteres bornílicos e fenchílicos, Esquema – Figura 26).

Os principais produtos formados nas reações de  $\beta$ -pineno com álcool metílico na presença dos catalisadores são apresentados no Esquema da Figura 26. Esses resultados estão em concordância com estudos já relatados por Polo et al. (2019)

#### 4.2. Efeito da carga do catalisador $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$

O efeito da carga de  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  na eterificação do  $\beta$ -pineno encontra-se organizado na Tabela 11 na qual podem ser observados os valores de conversão e seletividade para diferentes cargas do catalisador.

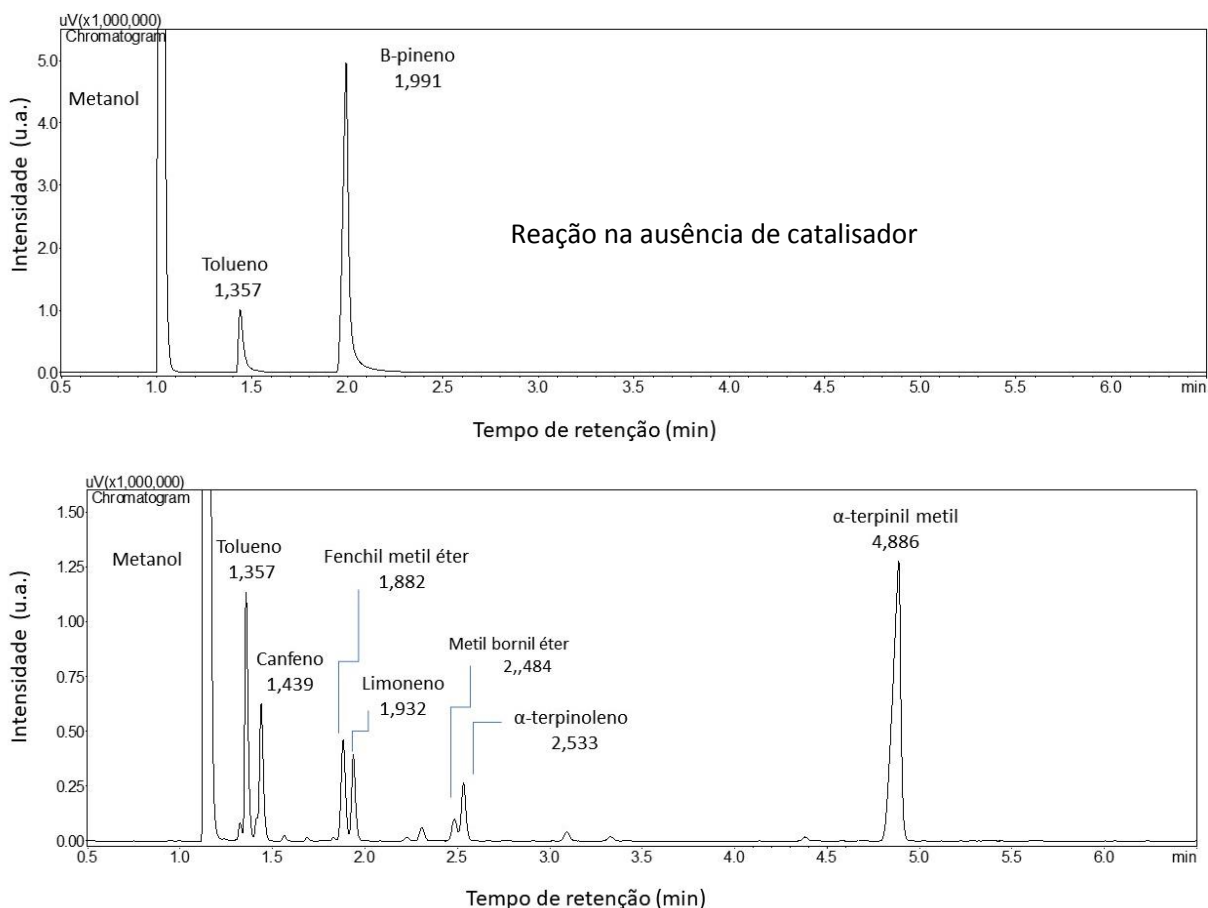
**Tabela 11** — Efeito da carga do catalisador  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  na conversão e seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno em álcool metílico<sup>a</sup>

Carga de $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (mmol $H^+$ )	Conversão (%)	Seletividade (%)		
		$\alpha$ -Terpinil	Éteres	Olefinas
0	0	0	0	0
0,0074	81	57	70	30
0,0101	90	55	69	31
0,0146	95	56	70	30
0,0183	99	56	70	30
0,0220	100	57	71	29

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno: metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,0074 – 0,0220 mmol de cátions  $H^+$ ); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

Os resultados obtidos mostram que ao utilizar maiores quantidades de catalisador, a conversão aumenta, mas a seletividade se mantém quase inalterada. É interessante observar que a presença do catalisador é imprescindível para que a

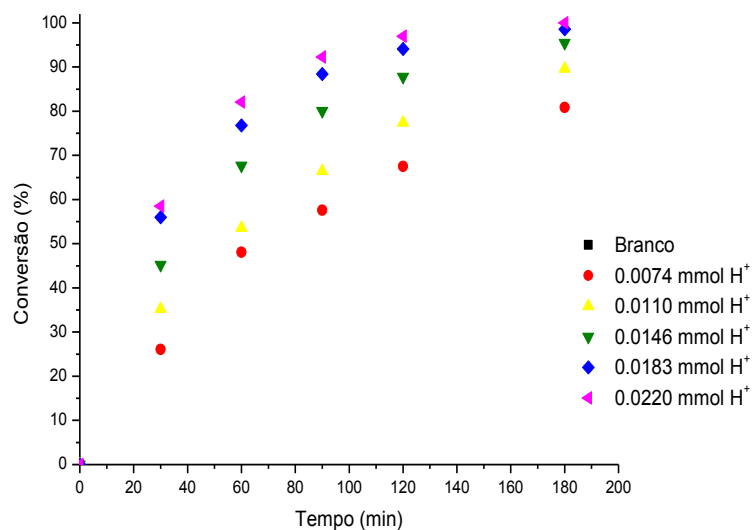
reação ocorra, visto que, mesmo com um grande excesso de metanol, na sua ausência nenhuma conversão foi observada (Tabela 11). A seguir cromatogramas para a reação sem catalisador e com catalisador são apresentados (Figura 28).



**Figura 28** — Efeito da presença do catalisador  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  na reação de eterificação de  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,0220 mmol de  $H^+$  = 0,5888 mol %  $H^+$ ); temperatura (50°C); tempo de reação (3 h).

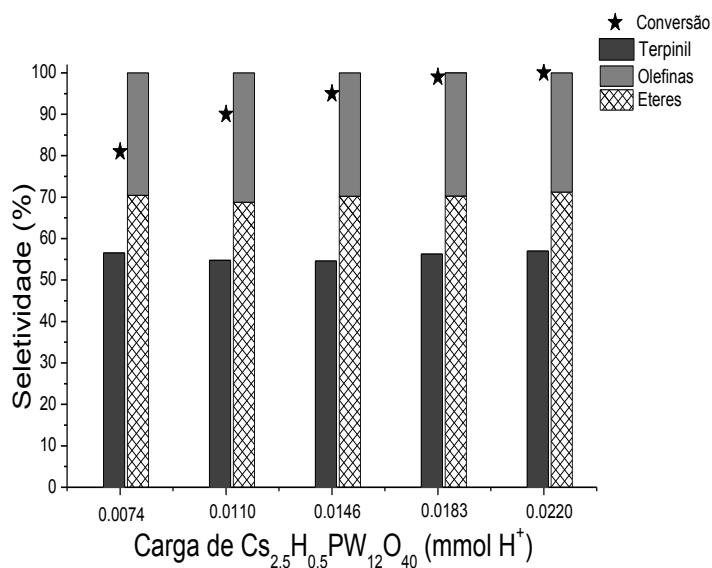
Os efeitos cinéticos da variação da carga de  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  podem ser vistos na Figura 29.



**Figura 29** — Efeito da carga do catalisador na conversão da reação de eterificação de  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,0074 mmol de H<sup>+</sup> = 0,198 mol % H<sup>+</sup>), (0,0110 mmol de H<sup>+</sup> = 0,294 mol % H<sup>+</sup>), (0,0146 mmol de H<sup>+</sup> = 0,390 mol % H<sup>+</sup>), (0,0183 mmol de H<sup>+</sup> = 0,489 mol % H<sup>+</sup>) e (0,0220 mmol de H<sup>+</sup> = 0,5888 mol % H<sup>+</sup>); temperatura (50°C); tempo de reação (3 h).

Por um lado, pode-se perceber que um aumento na carga de Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> resultou tanto em um aumento da velocidade da reação quanto em um aumento da conversão final, embora para os três últimos níveis, as conversões finais tenham sido próximas. Por outro lado, em termos de seletividade os efeitos não foram significativos (Figura 30).



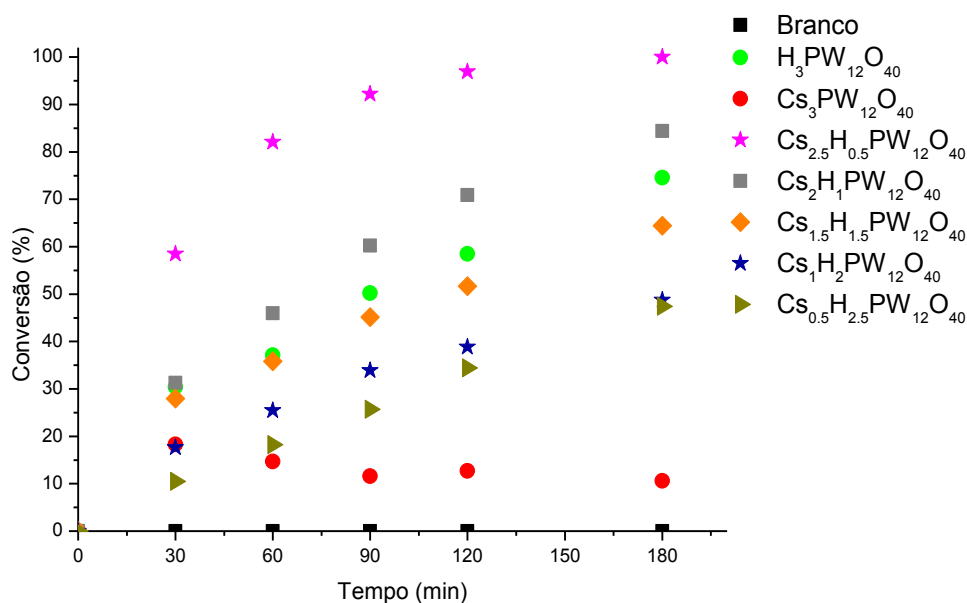
**Figura 30** — Efeito da carga do catalisador na seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (mmol de cátions  $H^+$  variável); temperatura (50°C); tempo de reação (3h).

Desse modo, a quantidade de catalisador escolhida para a realização dos demais efeitos foi a de 0,0220 mmol de  $H^+$  para garantir a máxima conversão. Vale mencionar que esse valor corresponde a aproximadamente 1 mol% de catalisador e a 0,59 mol % em cátions  $H^+$ .

#### 4.3. Efeito do nível de substituição: o teor de $Cs^+$

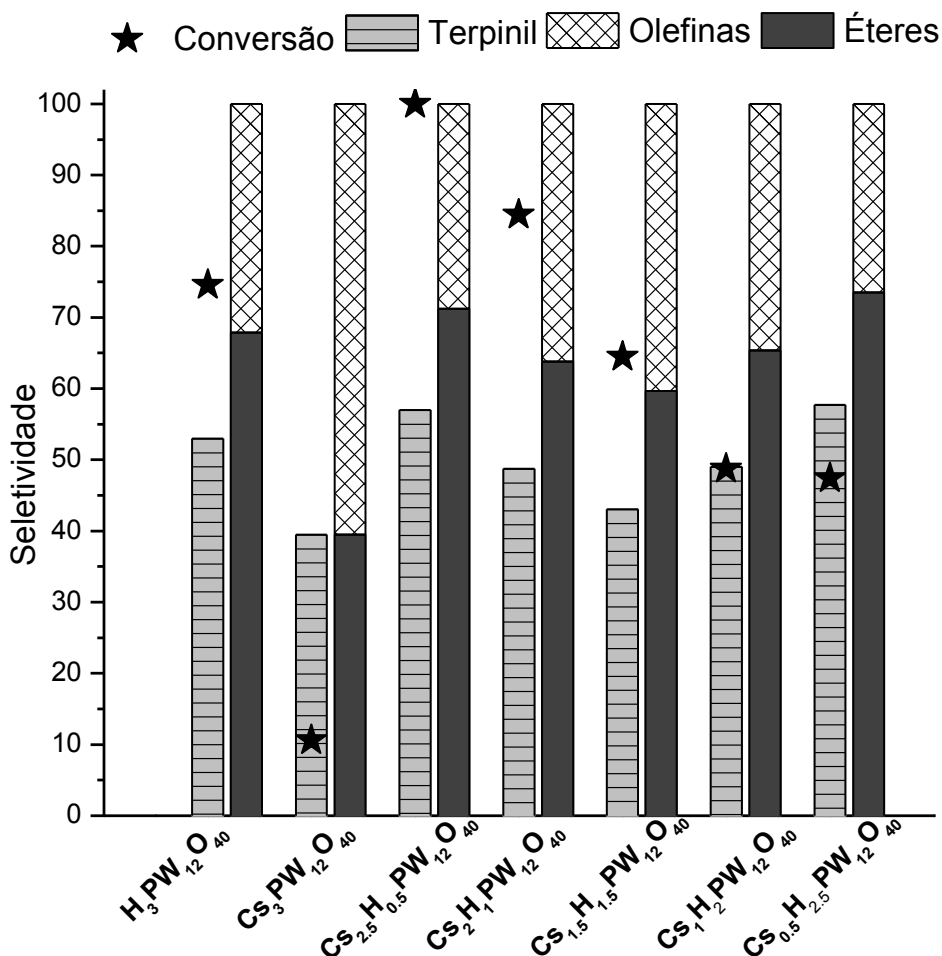
É possível observar, na Figura 31, as curvas de conversão para os sais com diferentes níveis de substituição e evidenciar que o catalisador, independente do seu nível de substituição, é determinante para a ocorrência da reação, já que não ocorreu conversão nas condições estudadas.



**Figura 31** — Efeito do nível de substituição do catalisador na conversão da reação de eterificação de  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol% de cátions H<sup>+</sup> em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

Em geral uma variação no teor de céσιο de 0, 5 a 2,5 mol / mol de catalisador aumentou a velocidade das reações. Entretanto o sal menos ativo foi aquele totalmente substituído, onde o teor foi 3 mol Cs<sup>+</sup>/ mol de catalisador. Isto demonstra que esta reação depende de uma mínima acidez de Brønsted para ocorrer. Por outro lado, quando vemos que o Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> foi mais ativo do que o ácido não substituído (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), podemos concluir que este processo parece ser mais favorável em fase heterogênea, onde outros fatores atuam, do que em fase homogênea.



**Figura 32** — Efeito do nível de substituição do catalisador na seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,588 mol% de cátions H<sup>+</sup> em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50°C); tempo de reação (3 h).

O teor de Cs<sup>+</sup> no sal faz com que suas propriedades sejam significativamente alteradas. Isso é perceptível em termos de acidez, solubilidade (em metanol todos são insolúveis, porém, a heterogeneidade também é elevada com o aumento do teor de Cs<sup>+</sup>), e área superficial (aumenta quanto maior o teor de Cs<sup>+</sup>).

Dessa forma, como consideramos que quem catalisa a reação é o H<sup>+</sup>, ao manter sua quantidade fixa para os catalisadores, podemos avaliar como o nível de substituição interfere na conversão e seletividade da reação.

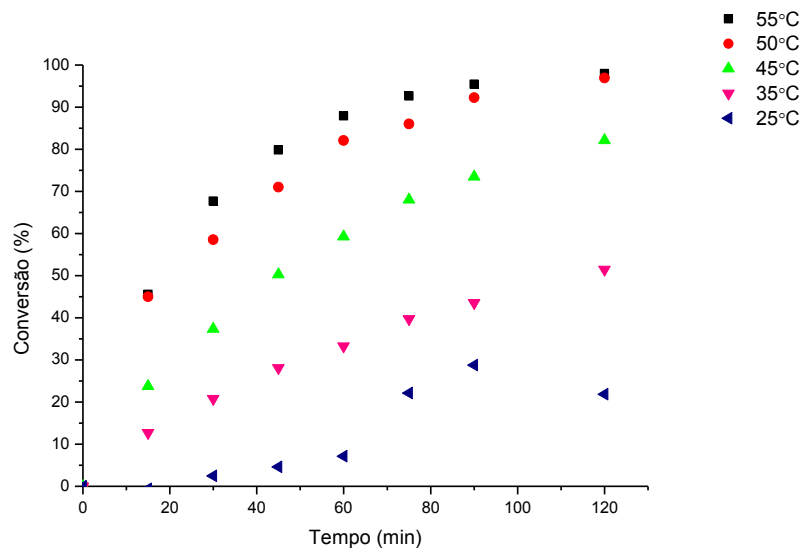
De acordo com a Figura 32, é notável que com o aumento do teor de  $\text{Cs}^+$  a conversão aumenta significativamente e a seletividade apresenta uma melhora. Isso ocorre até o teor de 2,5 em  $\text{Cs}^+$  e decai para o nível 3. Essa tendência se justifica devido à presença de  $\text{H}^+$  na estrutura do  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  lhe conferindo maior acidez e, juntamente com sua elevada área superficial, maior atividade. Apesar de possuir elevada área superficial, o  $\text{Cs}_3\text{PW}$  é o menos ácido dos catalisadores estudados. Sua conversão baixa e favorecimento de reações de isomerização comprovam a dependência de  $\text{H}^+$  tanto na conversão quanto na seletividade da reação.

Pode-se pensar que quanto menor o teor de  $\text{Cs}^+$ , mais similar ao heteropoliácido será o catalisador. Isso explica as seletividades próximas às fornecidas pelo HPW obtida pelos sais com menores níveis de substituição e suas menores conversões por sua menor acidez e pelo fato de que a área superficial é ligeiramente menor que a do heteropoliácido. Essa sequência em termos de atividade está de acordo com a literatura, como já mencionado no capítulo anterior deste trabalho (TOSHIO OKUHARA et al., 1996). Assim, por ter apresentado maior atividade, o catalisador cujo teor de  $\text{Cs}^+$  é de 2,5 representa o foco deste trabalho.

#### **4.4. Efeito da temperatura**

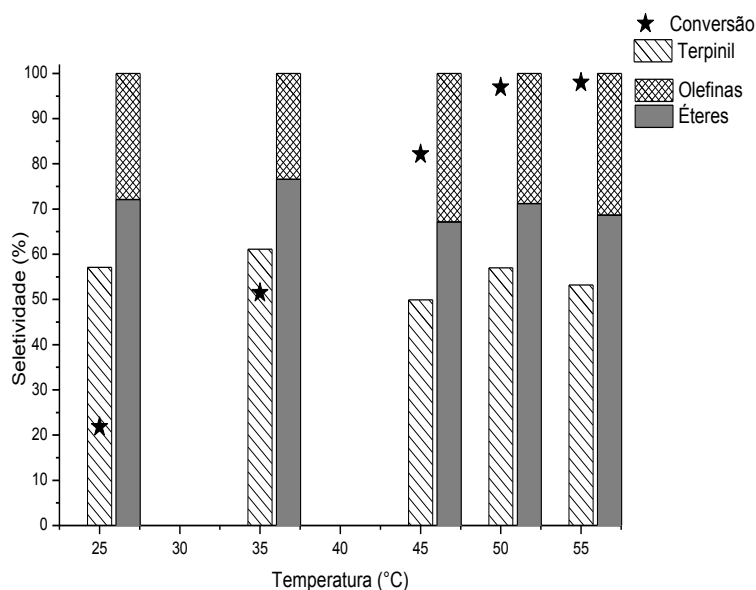
A velocidade de reações em fase líquida tende a ser aumentada quando há um aumento na temperatura. Isso ocorre devido ao aumento da energia cinética média das moléculas, o que diminui seu livre caminho médio. Dessa maneira, a probabilidade de choques entre elas serem efetivos é aumentada e, portanto, a transformação de reagentes em produtos é facilitada.

Contudo, somente reações endotérmicas tendem a atingir maiores conversões com a elevação da temperatura. Para verificar estes aspectos nestas reações, uma série de testes catalíticos, onde somente a temperatura foi variada, foram realizados (Figura 33).



**Figura 33** — Efeito da estrutura da temperatura na conversão da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol catalisada pelo  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ .

O estudo da temperatura mostrou grande influência em termos de conversão mostrando que ocorre aumento da conversão à medida que a temperatura aumenta. A seletividade, no entanto, sofreu variações bem sutis apresentando uma diminuição com o aumento de temperatura. A Figura 34, a seguir, ilustra esses resultados para as seguintes temperaturas estudadas: 25°C, 35°C, 45°C, 50°C e 55°C.



**Figura 34** — Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

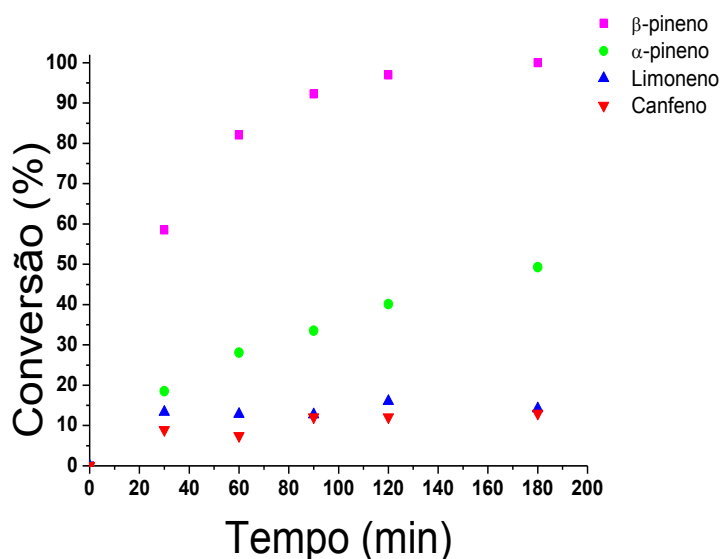
<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions H<sup>+</sup> em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (variável); tempo de reação (2 h).

Como pode ser observado, ao se elevar a temperatura ocorreu um favorecimento tanto para a reação de eterificação quanto para as isomerizações. No entanto, os produtos da eterificação ainda foram obtidos com maior seletividade. Dessa forma, a temperatura de 50°C foi escolhida, visto que apresentou boa seletividade e conversão alta.

A temperatura de 55°C não foi priorizada, uma vez que, em termos de conversão, foi igual à de 50°C, porém com a seletividade para os éteres um pouco menor. Além disso, encontra-se mais próxima do ponto de ebulição do metanol (64°C).

#### **4.5. Efeito da estrutura do monoterpeno**

O substrato desempenha um papel importante na reação de eterificação, pois a natureza do monoterpeno afeta tanto a conversão quanto a seletividade na obtenção dos produtos da reação. Utilizando os valores de melhor resultado das etapas anteriores na reação e variando o substrato terpênico ( $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -pineno, limoneno e canfeno), foi possível avaliar seu efeito na formação dos produtos de interesse. A Figura 35 mostra as curvas cinéticas obtidas.

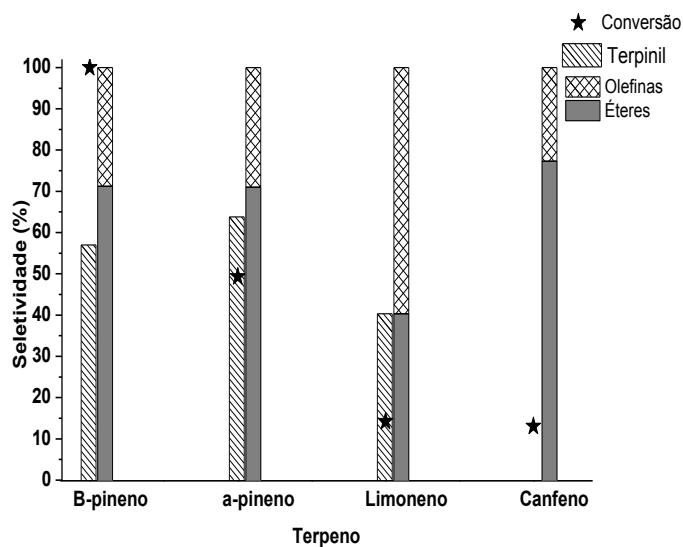


**Figura 35** — Efeito da estrutura do substrato terpênico na conversão da reação de eterificação com metanol catalisada pelo  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação: Terpeno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar Terpeno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions  $\text{H}^+$  em relação ao terpeno); temperatura ( $50^\circ\text{C}$ ); tempo de reação (3 h).

Uma comparação de reatividade dos terpenos mostra que enquanto β-pineno e α-pineno foram mais rapidamente consumidos, limoneno e canfeno foram praticamente inertes, sendo uma pobre conversão atingida em ambas as reações.

De fato, a reatividade dos monoterpênicos é influenciada pela presença das ligações duplas, o esqueleto carbônico e ao impedimento ou acesso aos hidrogênios vinílicos e alílicos, fazendo com que reações paralelas como a isomerização ocorram em maior ou menor proporção, conforme a estabilidade dos intermediários formados. Os resultados obtidos para essas reações são apresentados em sua forma gráfica na Figura 36.



**Figura 36** — Efeito do substrato terpênico na conversão e seletividade da reação de eterificação com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação: Terpeno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL; 353,04 mmol); razão molar Terpeno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions H<sup>+</sup> em relação ao terpeno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

Como esperado, o β-pineno se mostrou o substrato mais reativo com máxima conversão e seletividade de 71% dos éteres, da qual 57% é proveniente do α-terpinil metil éter. Isso se deve ao fato de sua dupla exocíclica não apresentar impedimento espacial e sua protonação levar à formação de um intermediário carbocátion terciário.

A reação com o α-pineno, embora tenha apresentado uma seletividade para o α-terpinil metil éter levemente maior que o β-pineno (cerca de 7% maior), obteve uma conversão de 49% praticamente sem alteração da seletividade total para os éteres. Os produtos formados foram os mesmos obtidos pela reação com β-pineno. Esse resultado sugere que para ambos a reação ocorre pela mesma rota.

Uma seletividade próxima a 40% foi observada tanto para o metil bornil éter quanto para o linalol metil éter na reação com o canfeno. Além disso, uma seletividade em torno de 20% foi obtida para o α-pineno. Todavia, sua conversão foi baixa (13%). Esse valor baixo, em termos de conversão, é justificado pela dupla ligação impedida pelas metilas adjacentes que compõem o esqueleto carbônico da molécula do canfeno.

O limoneno, por sua vez, apresentou uma conversão de 14% sendo similar à obtida para a reação com o canfeno. No entanto, no caso da reação com limoneno, o  $\alpha$ -terpinil metil éter foi formado com uma seletividade de aproximadamente 40%. Isso se deve à presença da dupla ligação exocíclica que pode ser protonada, levando à formação do carbocátion terciário que origina o esqueleto carbônico de tal éter.

A baixa conversão observada para o limoneno é explicada com base em sua conformação espacial pseudo-cadeira, na qual a dupla ligação interna encontra-se impedida espacialmente pelos grupos metílicos (ROBLES-DUTENHEFNER et al., 2001).

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

Os resultados de conversão e seletividade para o efeito da variação do álcool são apresentados em termos de seus valores numéricos pela Tabela 12 (página 61) e graficamente pelas Figuras 37 e 38 (páginas 61 e 62 respectivamente).

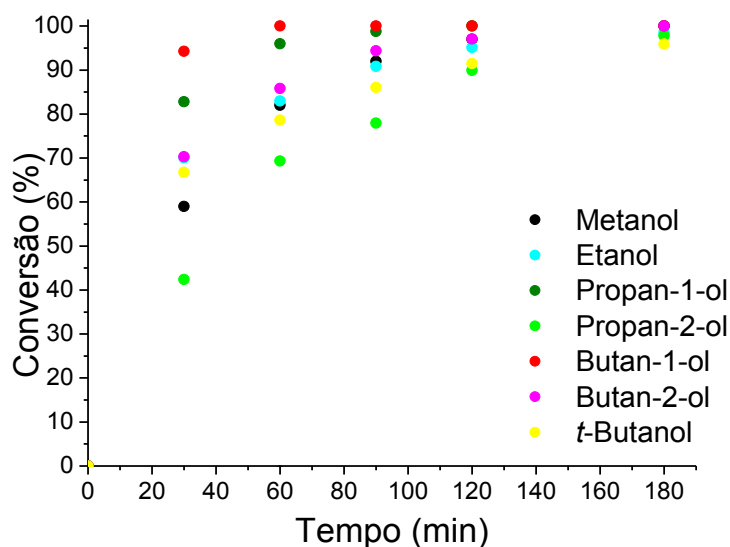
A reatividade dos álcoois pode ser afetada pelo impedimento estereoquímico na hidroxila, assim como pelo comprimento da cadeia carbônica. Visando avaliar esses efeitos, na reação de eterificação do  $\beta$ -pineno, vários álcoois foram testados e as curvas cinéticas estão ilustradas na Figura 37. Esse efeito foi avaliado empregando, além do metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, butan-2-ol e *t*-Butanol.

**Tabela 12** — Efeito da estrutura do álcool na seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno catalisada por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>

	Seletividade dos produtos (%) para álcoois					
	Etanol	Propan-1- ol	Propan-2- ol	Butan-1- ol	Butan-2- ol	<i>t</i> - Butanol
Conversão (%)	98	100	98	100	100	96
canfeno	19	21	37	24	34	37
$\alpha$ -terpineno	5	2	-	-	-	-
fenchil alquil éter	11	13	13	13	12	-
limoneno	22	13	18	19	21	24
$\gamma$ -terpineno	3	2	-	-	-	-
bornil alquil éter	3	5	-	6	4	11
$\alpha$ -terpinoleno	11	8	11	9	11	11
$\alpha$ -terpinilalquil éter	26	35	14	21	8	-
produtos minoritários <sup>b</sup>	-	1	7	8	10	17

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol), álcool (14,3 mL),  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (0.59 mol% de cátions H<sup>+</sup>), temperatura (50 °C), volume de reação (15 mL), 3 h de reação.

<sup>b</sup> Mistura complexa.

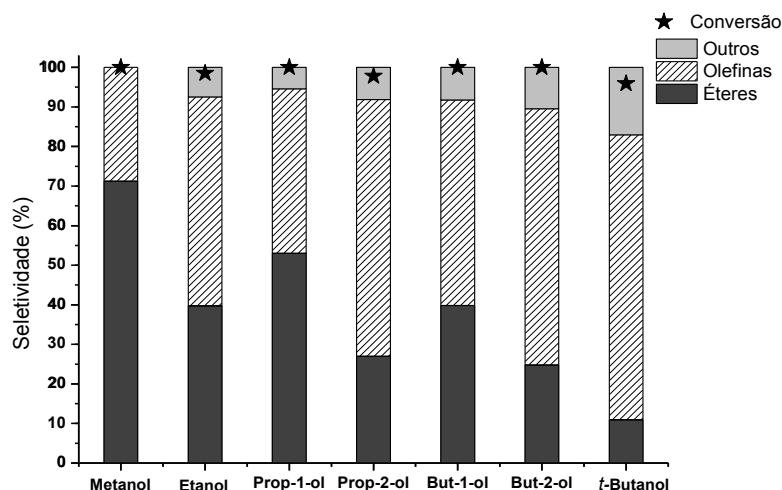


**Figura 37** — Efeito da estrutura do álcool na conversão da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno catalisada pelo  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); álcool (14,3 mL); razão molar  $\beta$ -pineno:álcool (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions  $\text{H}^+$  em relação ao terpeno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

A análise dos dados obtidos indica que, nas condições estudadas, todos os álcoois apresentaram valores muito próximos de conversão; mesmo o *t*-Butanol que é um álcool terciário que foi pouco menos reativo que os demais em termos de conversão. Isso mostra que o aumento da cadeia carbônica não provocou diminuição da reatividade dos álcoois.

A seletividade das reações também pode ter sido afetada quando diferentes álcoois são eterificados com o mesmo monoterpene. A Figura 38 apresenta os resultados obtidos nas reações anteriores com diferentes álcoois.



**Figura 38** — Efeito da estrutura do álcool na conversão e seletividade da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno catalisada pelo  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); álcool (14,3 mL); razão molar  $\beta$ -pineno:álcool (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL); catalisador (0,59 mol % de cátions  $\text{H}^+$  em relação ao terpeno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h). outros: mistura complexa de produtos minoritários.

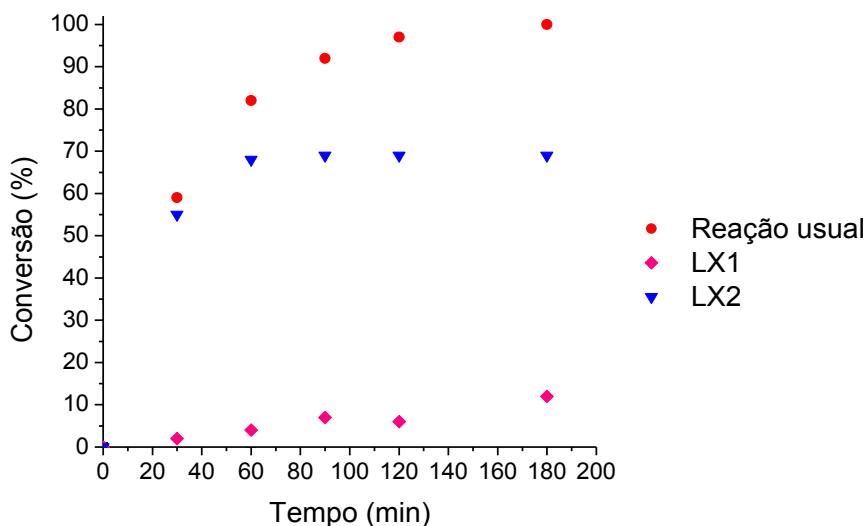
No entanto, os valores de seletividade mostraram que para todos os álcoois estudados, com exceção do metanol, foram formadas misturas complexas de produtos minoritários que, em sua maioria, correspondem a outros álcoois e olefinas. Além disso, o aumento da cadeia carbônica provocou a diminuição da seletividade para  $\alpha$ -terpinil- alquil -éter e favoreceu a formação de isômeros como limoneno. Resultados semelhantes foram obtidos por Polo e colaboradores (2019).

Dessa forma o metanol foi o álcool com melhor desempenho não só em termos de conversão e seletividade como também apresentou a vantagem de não formar produtos de reações paralelas na presença do catalisador heteropolissal  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

#### 4.7. Avaliação da lixiviação do catalisador

Para avaliar de forma quantitativa a solubilidade do  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  no meio reacional, foram realizados testes de lixiviação do catalisador. Os ensaios foram

efetuados como descrito na parte experimental deste capítulo. Os resultados obtidos em termos de conversão e seletividade são expressos nas Figuras 39 e 40 respectivamente.



**Figura 39** — Testes de lixiviação do catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  na reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL);  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (0,59 mol% de cátions  $\text{H}^+$  em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

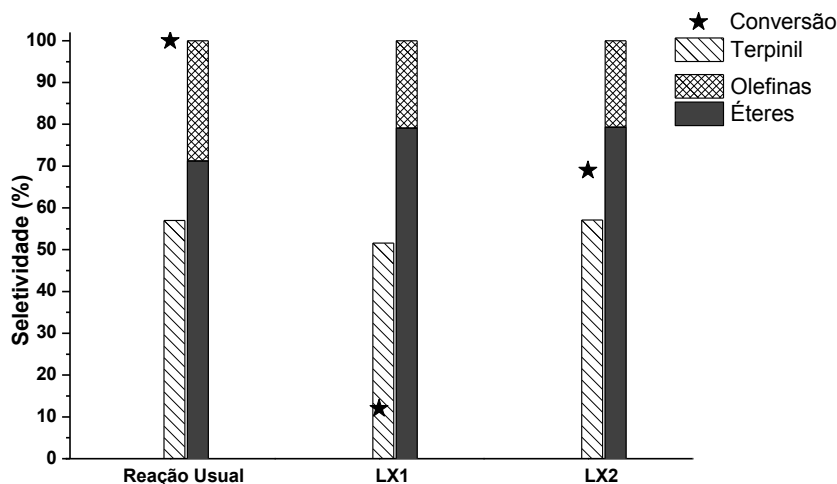
<sup>b</sup>Reação usual: catalisador presente durante toda a reação

LX1: reação realizada com solvente obtido após centrifugação do catalisador.

LX2: reação realizada com o catalisador presente nos 30 primeiros minutos e retirado após obtenção da primeira alíquota para análise.

O ensaio realizado em LX1 testa a resistência do catalisador ao solvente e, como a reação praticamente não prossegue após a retirada do catalisador, conclui-se que este demonstra boa resistência ao possível lixiviamento causado pelo solvente. A conversão pode ser atribuída a resquícios de catalisador que foram transferidos de forma não intencional juntamente com o sobrenadante visto que o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  apresenta partículas muito finas e pode ter sido arrastado.

Por sua vez, LX2 buscou avaliar se ocorreria mudança na conversão após a retirada do catalisador, ou seja, se a reação continuaria a ocorrer sem a ausência do sal. Como a conversão se manteve em um patamar sem variação, foi considerado que não ocorre lixiviação e o mecanismo de ação do catalisador é, de fato, heterogêneo. Vale observar que a seletividade se manteve inalterada.



**Figura 40** — Conversão e seletividade obtidas nos testes de lixiviação do catalisador  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  na reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL);  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  (0,59 mol% de cátions  $H^+$  em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

<sup>b</sup>Reação usual: catalisador presente durante toda a reação

LX1: reação realizada com solvente obtido após centrifugação do catalisador.

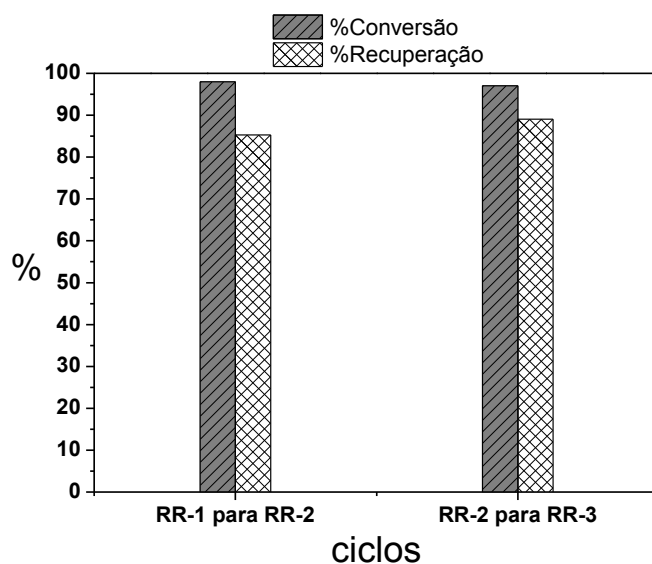
LX2: reação realizada com o catalisador presente nos 30 primeiros minutos e retirado após obtenção da primeira alíquota para análise.

Em termos de seletividade, nenhuma mudança significativa foi observada em quaisquer dos testes.

#### 4.8. Avaliação da reutilização do catalisador

O estudo da reutilização de catalisadores é imprescindível em diversos aspectos, principalmente, do ponto de vista industrial. Nesse contexto, tem-se que ciclos correspondem à quantidade de vezes que um catalisador pode ser utilizado, apresentando rendimentos viáveis. Catalisadores que apresentam fácil recuperação e manutenção de suas propriedades diminuem os custos de um processo produtivo.

Dois ciclos foram realizados para o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  de acordo com o procedimento experimental descrito neste capítulo. Foram utilizados 150 mg do catalisador e, após sua primeira utilização (primeiro ciclo), uma recuperação de 85% dessa massa foi obtida.

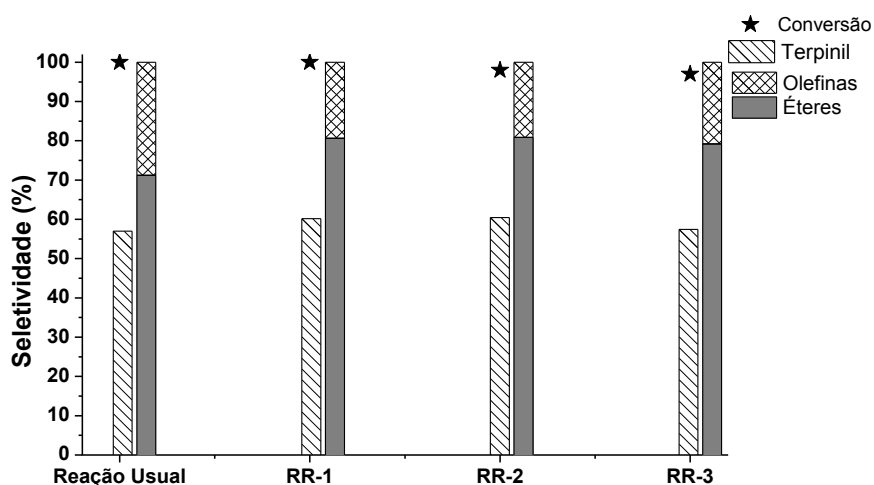


**Figura 41** — Ciclos de recuperação e reuso do catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  na reação de eterificação do  $\beta$ -pineno com metanol<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL);  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (0,59 mol% de cátions  $\text{H}^+$  em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

Após os procedimentos descritos na Parte Experimental, o catalisador foi submetido a uma segunda reação (segundo ciclo) e foi observada uma recuperação de 89,1%. Esse valor, superior ao obtido para o primeiro ciclo, deve-se ao fato de

um cuidado maior ter sido empregado ao se dispensar o sobrenadante após a etapa de centrifugação, devido ao pressuposto risco de arraste de partículas do catalisador. A Figura 42 apresenta uma análise visual desse estudo e mostra que a conversão se manteve praticamente inalterada. A seletividade, apesar de possuir valores próximos aos da reação usual, demonstrou um leve aumento para o  $\alpha$ -terpinil metil éter, o que acarretou um aumento da seletividade para os éteres. Esse efeito é justificado pelo fato de que reações em que alíquotas periódicas não são retiradas apresentam uma menor interferência no sistema reacional.



**Figura 42** — Gráficos de conversão, seletividade, % de conversão e % de reutilização da reação de eterificação do  $\beta$ -pineno catalisada por  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -pineno (3,74 mmol); metanol (14,3 mL); razão molar  $\beta$ -pineno:metanol (1:94); padrão interno tolueno (0,1 mL); volume de reação (15 mL);  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (0,59 mol % de cátions  $\text{H}^+$  em relação ao  $\beta$ -pineno); temperatura (50 °C); tempo de reação (3 h).

<sup>b</sup>Reação usual (para comparação realizada no balão de 3 vias com retirada periódica de alíquotas). RR-1 (mesmas condições da Reação usual, mas realizada em um balão de 1 via e uma única alíquota foi retirada ao final da reação com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade da reação usual). RR-2: Primeiro reuso. RR-3: Segundo reuso.

Pode-se concluir que o catalisador pode ser reutilizado sem perda de atividade e seletividade na reação.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo, foi avaliada a atividade catalítica dos heteropolissais de Keggin contendo 2,5: 0,5 em proporção de césio para  $H^+$ . Além disso, o efeito do nível de substituição na atividade dos sais de césio do ácido fosfotúngstico foi também avaliado. Diferentes monoterpenos e álcoois foram avaliados nas reações catalisadas pelo sal mais ativo ( $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ ). Foi constatado que, nessa reação, esse catalisador ácido sólido heterogêneo apresentou resultados promissores. Dessa forma, o teor de  $Cs^+$  se mostrou como um parâmetro crucial para a escolha do catalisador, já que altera suas propriedades catalíticas. De forma geral, foram investigados os efeitos dos principais parâmetros de reação e seu impacto na conversão e seletividade. Além disso, os efeitos do teor de  $Cs^+$  no catalisador, tipo de monoterpeno e a natureza do álcool utilizado revelaram-se como cruciais para a seletividade do processo. O catalisador foi facilmente recuperado e reutilizado sem perda da atividade catalítica.

Como perspectivas de trabalhos futuros, pretende-se ampliar a utilização do  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  em catálise heterogênea para reações de acetalização do furfural.

## REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T. et al. The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry. *Catalysis Today*, v. 55, n.1–2, p.11-22, 2000
- BESSION, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 3, p. 1827–1870, 2014.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- CAIADO, M. et al. Alkoxylation of camphene over silica-occluded tungstophosphoric acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 451, p. 36-42, 2013.
- CASTANHEIRO, J. E. et al. Hydration of  $\alpha$ -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes. *Catalysis Today*, v. 104, n. 2-4, p. 296-304, 2005.
- CASTANHEIRO, J. E. et al. The acid-catalysed reaction of  $\alpha$ -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes. *Catalysis Today*, v. 82, n. 1-4, p.187-193, 2003.
- CASTANHEIRO, J. E. et al. Mesoporous silica containing sulfonic acid groups as catalysts for the alpha-pinene methoxylation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 174(B), p. 1319-1322, 2008.
- CATRINESCU, C. et al. Selective methoxylation of  $\alpha$ -pinene to  $\alpha$ -terpinyl methyl ether over Al<sup>3+</sup> ion-exchanged clays. *Applied Catalysis A: General*, v. 489, n.1, p.171-179, 2015.
- CATRINESCU, C. et al. Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays. *Applied Catalysis A: General*, v. 467, p. 38-46, 2013.
- CHOI, S. et al. Cs-substituted tungstophosphoric acid salt supported on mesoporous silica. *Catalysis Today*, v. 55, n. 1-2, p. 117–124, 2000.
- CORONEL, N. C.; DA SILVA, M. J. Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Soluble, Solid and Solid-Supported Catalysts. *Journal of Cluster Science*, v. 29, n. 2, p. 95-205, 2018.
- DA SILVA, M. J.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: Novel tandem oxidative coupling-oxidation of camphene by dioxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 176, n. 1-2, 23-27, 2001.
- DA SILVA, M. J.; LIBERTO, A. N. Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *Current Organic Chemistry*, v. 20, n. 12, p.1263-1283, 2015.
- DA SILVA, M. J. ; CARARI, D. M.; DA SILVA, M. Fe(III)-catalyzed  $\alpha$ -terpinyl derivatives synthesis from  $\beta$ -pinene via reactions with hydrogen peroxide in alcoholic

solutions. *RSC Advances*, v. 5, n. 14, p. 10529-10536, 2015.

DA SILVA, M. J.; AYALA, D. A. M. Unravelling transition metal-catalyzed terpenic alcohol esterification: A straightforward process for the synthesis of fragrances. *Catalysis Science and Technology*, v. 6, n. 9, p. 3197-3207, 2016.

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. An unexpected behavior of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid catalyst on the biphasic hydrolysis of vegetable oils. *RSC Advances*, v.7, n. 14, p. 8192-8199, 2017.

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

DIAS, J. A.; CALIMAN, E.; DIAS, S. C. L. Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, n. 1-3, p. 221-232, 2004.

EOM, H. J. et al. Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid (CsxH<sub>3</sub>-xPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, x = 1-3) catalysts. *Fuel*, v. 126, p. 263-270, 2014.

ESSAYEM, N. et al. Acidic and catalytic properties of CsxH<sub>3</sub>-xPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid compounds. *Catalysis Letters*, v. 34, n. 1-2, p. 223-235, 1995.

GOMES JÚNIOR, W.A. *Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas*. 2008. 160 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, 2008

HAN, X. et al. Transition-metal incorporated heteropolyacid-ionic liquid composite catalysts with tunable Brønsted/Lewis acidity for acetalization of benzaldehyde with ethylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, v. 543, 2017.

HAN, X. et al. Heteropolyacid-based ionic liquids as effective catalysts for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal. *Applied Catalysis A: General*, v. 485, p. 149-156, 2014.

HARVEY, B. G.; WRIGHT, M. E.; QUINTANA, R. L. High-density renewable fuels based on the selective dimerization of pinenes. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 1, p. 267-273, 2010.

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

IWASE, Y. et al. Bimodal cesium hydrogen salts of 12-tungstosilicic acid, Cs xH<sub>4</sub>-xSiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, as highly active solid acid catalysts for transesterification of glycerol tributyrates with methanol. *Journal of Catalysis*, v. 318, p. 34-42, 2014

KIM, J. K. et al. Etherification of n-butanol to di-n-butyl ether over H<sub>n</sub>XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

(XCo 2+, B 3+, Si 4+, and P 5+) Keggin heteropolyacid catalysts. *Catalysis Communications*, v. 27, p. 5-8, 2012.

KOZHEVNIKOV, I. V. et al. Study of catalysts comprising heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 114, n.1-3, p. 287-298, 1996.

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

LETTERS, C., Society, T. C., Chemistry, M., Bunkyo-ku, M. F., & Hongo, T. (1987). No Title. 967–970.

LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 126–132, 2017.

LIU, L. et al. Supported H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein: Evolution of catalyst structure and performance with calcination temperature. *Applied Catalysis A: General*, v. 489, p. 32-41, 2015.

MAROSI, L. et al. Thermal dehydration of H<sub>3</sub> + xPVxM<sub>12</sub> – xO<sub>40</sub>·yH<sub>2</sub>O Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids H<sub>3</sub>PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, of the corresponding anhydrides PM<sub>12</sub>O<sub>38.5</sub> and of a novel trihydrate H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·3H<sub>2</sub>O. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, p. 1949–1955, 2000.

MATOS, I. *Mesoporous AC as catalyst for fine chemistry*. (C), 50–53.

MEIRELES, A. L. P. Valorização dos compostos terpênicos via catálise por heteropoliácidos : Isomerização de compostos terpênicos e síntese do Florol. 2017.

MISONO, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*, v.1, n. 13, p. 1141–1153, 2001

ODYAKOV, V. F. et al. Mo-V-Phosphoric Heteropoly Acids and Their Salts: Aqueous Solution Preparation - Challenges and Perspectives. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v, 22, p. 3618–3631, 2015.

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

OKUHARA, T. et al. Novel Catalysis of Cesium Salt of Heteropoly Acid and its Characterization by Solid-state NMR. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 90(C), p. 419-428, 1994.

OKUHARA, T; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advances in Catalysis*, v. 41(C), p. 113–252, 1996.

OKUHARA, T. et al. Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 8, p. 2230–2238, 2000.

PATEL, A. et al. Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 58, n. 3, p. 337–370, 2016.

PINHEIRO, O. S. (n.d.). Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal 1.

PITO, D. S. et al. Methoxylation of  $\alpha$ -pinene over poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. *Chemical Engineering Journal*, v. 147, n. 2–3, p. 302–306, 2009.

POLO, H. P.; LOPES, N. P. G.; DA SILVA, M. J. Exploring the Keggin-Type Heteropolyacid-Catalyzed Reaction Pathways of the  $\beta$ -Pinene with Alkyl Alcohols. *Catalysis Letters*, 2019.

POPA, A.; SASCA, V.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, I. The influence of surface coverage on textural, structural and catalytic properties of cesium salts of 12-molybdophosphoric acid supported on SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 156, p. 127–137, 2012.

PURE, U. O. F. Provisional International Union Of Pure And Applied Chemistry Commission On Colloid And Surface Chemistry Subcommittee On Reporting Gas Adsorption Data \* *Reporting Physisorption Data For Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of S*. v. 54, n. 11, 1982.

RAFIEE, E.; NEJAD, F. K.; JOSHAGHANI, M. CsxH3-xPW12O40 heteropoly salts catalyzed quinoline synthesis via Friedländer reaction. *Chinese Chemical Letters*, v. 22, n. 3, p. 288–291, 2011.

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

SRILAKSHMI, C. et al. In situ synthesis of ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid on iron phosphate and the ammoxidation functionality of the catalyst in the transformation of 2-methylpyrazine to 2-cyanopyrazine. *Applied Catalysis A: General*, v. 296, n. 1, p. 54–62, 2005.

TAKAI, Z.I. *Journal of Asian Journal of Chemistry*, v. 30, n. 18, p. 2424–2430, 2018.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.