

Ana Elisa Barreto Matias

**SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM
POLIOXOMETALATOS: ESTUDO DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS**

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

BRASÍLIA – DF

2014

SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM POLIOXOMETALATOS: ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS

Ana Elisa Barreto Matias

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília - DF

2014

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Ana Elisa Barreto Matias**, matrícula nº **10/0071643**, intitulada *“Síntese de materiais híbridos baseados em polioxometalatos: estudo das propriedades estruturais e catalíticas”*, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 5 de dezembro de 2014.

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Alves Dias
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof^a Dr^a Patrícia Regina Sobral Braga
Membro Titular (FGQ / UnB)

Dr^a Daniela Atta Schlemmer
Membro Titular (EMBRAPA Agroenergia)

Prof^a Dr^a Patrícia Moreira Lima
Membro Titular (UFSCAR)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 5 de dezembro de 2014.

*"É preciso força pra sonhar e perceber
que a estrada vai além do que se vê"*

Além Do Que Se Vê

Marcelo Camelo

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por colocar em meu caminho tantas pessoas incríveis, que vêm tornando mais leve a minha jornada.

Aos meus pais, Eliane e Max, por quem tenho um agradecimento profundo. Vocês tornam meus dias mais felizes pelo simples fato de existirem na minha vida e, mesmo de longe, se fazem sempre presentes. Meu paizinho tem o dom de transbordar carinho e tornar minha vida mais alegre. Minha mãe é minha companheira nessa vida e a ela agradeço as inúmeras trocas de impressões, sentimentos, opiniões e inseguranças acadêmicas de duas doutorandas.

Minhas irmãs, Rafaela e Isabela, com quem compartilhei sonhos de uma vida inteira, obrigada por me apoiarem e principalmente por sempre estarem torcendo por mim.

Aos meus queridos avós José Barreto, Dársia e Miriam (em memória), tudo isso só é possível graças a vocês, que sempre me apoiaram e me ensinaram a lutar para conquistar o que se deseja, com sabedoria, humildade e fé. Vocês são os meus exemplos de vida!

Aos meus tios e tias, primos e primas, que estão sempre vibrando com as minhas conquistas. Obrigada Klebinho e Marcília, Luizinho, Luís, Pitão, Athila e Mônica, Joana, Fabiana, Marciano e Elenice, Apolo e a saudosa tia Conceição. Cris e Katia muito obrigada, vocês sempre foram dessas tias meio mães, que me dão puxões de orelha e principalmente me enchem de carinho.

As “primas”, Dani, Marina e Rachel, pois a convivência com vocês me tornou o que sou hoje. Obrigada por todos os momentos!

Ao Professor Julio Lemos de Macedo, meu orientador, pela competência científica e acompanhamento, pela generosidade ao longo destes anos de trabalho, assim como pelas críticas, correções e contribuições fundamentais para esta tese.

Aos professores Sílvia Cláudia Loureiro Dias e José Alves Dias, pelo carinho e apoio com que me acolheram no LabCat.

Não posso deixar de agradecer também um grande incentivador da minha jornada acadêmica, o professor Sergio Botelho de Oliveira, um exemplo de mestre que me ensinou a cultivar a generosidade.

Aos amigos do LabCat, principalmente, Lili, Lu, Elon e Julia, um muito obrigada pela amizade, apoio e incontáveis ajudas, determinantes na realização desta Tese.

Ao Branquinho, pelo companheirismo, pela enorme paciência, pelas palavras doces e pela força, teria sido muito mais difícil sem você. Obrigada por tudo!

As queridas amigas Andressa e Dri, por tornarem meus finais de semana mais alegres, pela amizade, companhia e carinho de sempre. A Pati por tantas trocas, desabafos e incontáveis caronas pra UnB. Valeu meninas!

Aos queridos amigos e “colegas de profissão”, Thalita, Japão e Eula, Lorena e Carol Porto, por estarem presentes na minha jornada desde a graduação.

Aos companheiros de aventuras Lu, Rila, Kaloni, Roberta, Sara, Paiça, Ina, VVs, Lucas e Nancy, por fazerem parte dos momentos mais divertidos dessa história.

Ao Castanha, Janaina e sua trupe pela amizade de sempre!

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Brasília, novembro de 2014.

Ana Elisa Barreto Matias

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo descrever a síntese e caracterização de materiais híbridos com base na interação dos heteropoliácidos $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) e $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) com o cátion cetiltrimetilamônio (CTA). Os materiais foram estudados em diferentes proporções molares heteropoliácido:surfactante (HPA:CTA), determinados experimentalmente por análise elementar (CHN e FRX/EDX) e análise térmica (TG/DTG/DTA). Medidas de FT-IR evidenciaram que a estrutura primária dos heteropoliácidos (ânion de Keggin) foi mantida e que as interações ânion-ânion foram consideravelmente reduzidas. A análise estrutural e morfológica dos catalisadores por FT-IR, DRX e MEV/MET indicou que as moléculas de CTA estão empacotadas em camadas organizadas e que os ânions de Keggin apresentaram uma morfologia hexagonal. Estudos de análise térmica mostraram que a interação HPW/CTA aumentou significativamente a estabilidade do surfactante, mas a capacidade oxidativa dos materiais da série $CTA_xH_{3-x}PMo$ provocou uma decomposição exotérmica em temperaturas mais baixas. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico e na reação de oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio. Dentre os catalisadores testados, os materiais $CTA_{1,9}H_{1,1}PW$ (58,3% de conversão) e $CTA_{2,3}H_{0,7}PMo$ (88,8% de conversão) apresentaram os melhores resultados na reação de esterificação, enquanto na reação de oxidação os catalisadores mais ativos foram aqueles com maior conteúdo de CTA, isto é, as amostras $CTA_{28,0}PW$ (63,25% de conversão e 98,89% de seletividade) e $CTA_{10,8}PMo$ (69,08% de conversão e 82,88% de seletividade).

Abstract

This work aims to describe the synthesis and characterization of hybrid materials based on the interaction of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo) heteropolyacids with cetyltrimethylammonium cation (CTA). The materials were studied at different heteropolyacid:surfactant (HPA:CTA) molar ratios, experimentally determined by elemental analysis (CHN and XRF/EDX) and thermal analysis (TG/DTG/DTA). FT-IR measurements showed that the heteropolyacid primary structure (Keggin anions) was maintained and that the anion-anion interactions were considerably reduced. Structural and morphological analyses of the catalysts by FT-IR, XRD and SEM/TEM indicate that the CTA molecules are packed into organized layers and that Keggin anions are arranged in a hexagonal morphology. Thermal analysis studies showed that the HPW/CTA interaction increased significantly the surfactant stability, but the oxidation capacity of the $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ materials caused an exothermic decomposition at lower temperatures. The catalytic activity of the materials was evaluated in the esterification reaction of acetic acid with benzyl alcohol and in the oxidation reaction of benzyl alcohol with hydrogen peroxide. Among the tested catalysts, $\text{CTA}_{1.9}\text{H}_{1.1}\text{PW}$ (conversion of 58.3%) and $\text{CTA}_{2.3}\text{H}_{0.7}\text{PMo}$ (conversion of 88.8%) materials showed the best results in the esterification reaction. For the oxidation reaction, the materials with the highest content of CTA were the most active catalysts, i. e., $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$ (conversion of 63.25% and selectivity of 98.89%) and $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ (conversion of 69.08% and selectivity of 82.88%) materials.

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
SUMÁRIO.....	ix
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. Polioxometalatos.....	3
1.1.1. Desenvolvimento Histórico	3
1.1.2. Estrutura dos Heteropoliácidos.....	6
1.1.3. Ânions de Keggin.....	9
1.1.4. Propriedades	11
1.1.5. Heteropolissais	14
1.1.6. Aplicações	16
1.1.7. Síntese dos POMs.....	18
1.1.8. Tipos de Processos Catalíticos.....	19
1.2. Híbridos Orgânico-Inorgânicos.....	21
1.2.1. Surfactantes.....	24
1.2.2. Cátions Quaternários de Amônio.....	25
1.3. Novos Materiais Híbridos Para Aplicação em Catálise	27
1.3.1. Esterificação de Ácidos Carboxílicos.....	28
1.3.2. Oxidação de Alcoóis	31
1.4. Objetivos	33
2. EXPERIMENTAL	36
2.1. Materiais (ordem alfabética).....	36
2.2. Preparação dos Catalisadores	37
2.3. Caracterização dos Catalisadores	39
2.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	40
2.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 40	

2.3.3.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ³¹ P.....	41
2.3.4.	Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)	41
2.3.5.	Análise Elementar (CHN e FRX/EDX)	41
2.3.6.	Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-VIS).....	42
2.3.7.	Sistema para Adsorção Gasosa de Piridina	42
2.3.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
2.3.9.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
2.4.	Ensaio Catalítico.....	44
2.4.1.	Reações de Esterificação	44
2.4.2.	Reações de Oxidação	45
2.4.3.	Análise por Cromatografia Gasosa (CG-FID)	46
3.	RESULTADOS & DISCUSSÃO	48
3.1.	Caracterização da Série CTA _x H _{3-x} PW	48
3.1.1.	Caracterização Quantitativa	48
3.1.2.	Caracterização Estrutural dos Catalisadores.....	52
3.1.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
3.1.2.2.	Difração de Raios X (DRX).....	61
3.1.2.3.	Análise Térmica (TG/DTG/DTA).....	68
3.1.2.4.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	80
3.1.3.	Caracterização Morfológica dos catalisadores	83
3.1.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)	83
3.2.	Caracterização da Série CTA _x H _{3-x} PMo.....	86
3.2.1.	Caracterização Quantitativa	86
3.2.2.	Caracterização Estrutural dos Catalisadores.....	88
3.2.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	88
3.2.2.2.	Difração de Raios X (DRX).....	93
3.2.2.3.	Análise Térmica (TG/DTG/DTA).....	98
3.2.2.4.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P....	103
3.2.3.	Caracterização Morfológica dos Catalisadores.....	105

3.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)	105
3.3. Estudo da Atividade Catalítica	107
3.3.1. Esterificação do Álcool Benzílico com Ácido Acético.....	107
3.3.2. Oxidação do Álcool Benzílico com Peróxido de Hidrogênio	112
4. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	124
5. REFERÊNCIAS	126
ANEXO A.....	135

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

BzOH – álcool benzílico.

CG – cromatografia gasosa.

CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

CTA – cátion de cetiltrimetilamônio.

CTAB – brometo de cetiltrimetilamônio.

CTAC – cloreto de cetiltrimetilamônio.

DEDMA – dietildimetilamônio.

DFT – teoria do funcional de densidade.

DRIFTS – espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier.

DRX – difração de raios X.

DS – dodecilsulfato.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

FID – detector de ionização de chama.

FRX/EDX – fluorescência de raios X por energia dispersiva.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

HAc – ácido acético.

HPA – heteropoliácido.

H₃PMo ou HPMo – H₃PMo₁₂O₄₀ (ácido 12-molibdofosfórico).

H₃PW ou HPW – H₃PW₁₂O₄₀ (ácido 12-tungstofosfórico).

H₄SiW ou HSiW – H₄SiW₁₂O₄₀ (ácido 12-tungstosilícico).

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

POM – polioxometalato.

Py – piridina.

RMN – ressonância magnética nuclear.

TBA – tetrabutilamônio.

TEA – tetraetilamônio.

TEMA – trietilmetilamônio.

TMA – tetrametilamônio.

TG – termogravimetria.

TMEA – trimetiletilamônio.

TMPA – trimetilpropilamônio.

TOF – frequência de rotação (turnover frequency).

TPD – dessorção a temperatura programada.

UV-VIS – ultravioleta-visível.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Processos industriais catalisados por polioxometalatos. ^{2,4}	2
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos heteropolissais. ³	15
Tabela 3. Composição da série $CTA_xH_{3-x}PW$ determinada por CHN e TG.....	48
Tabela 4. Espaço interlamelar (d) dos catalisadores determinado pela equação de Bragg.....	68
Tabela 5. Conteúdo de H_2O e WO_3 nos materiais da série $CTA_xH_{3-x}PW$ determinado por TG/DTG.....	80
Tabela 6. Composição da série $CTA_xH_{3-x}PMo$ determinada por CHN e TG..	87
Tabela 7. Espaço interlamelar dos catalisadores determinado pela equação de Bragg.....	97
Tabela 8. Conteúdo de H_2O e MoO_3 nos materiais da série $CTA_xH_{3-x}PMo$ determinado por TG/DTG.....	98
Tabela 9. Cálculos de seletividade obtidos na oxidação do álcool benzílico em benzaldeído para alguns catalisadores após 2 h de reação, a 60 °C, na proporção 1:1 (H_2O_2 :BzOH).	120

Lista de Figuras

Figura 1. Representação gráfica do número de citações desde 1990, usando as palavras-chave “ <i>polyoxometalate or heteropolyacid</i> ” no <i>Web of Knowledge</i> . ¹⁷	5
Figura 2. Diferentes formas de união entre duas unidades octaédricas em um HPA: (a) vértice, (b) aresta ou (c) face. ¹⁵	7
Figura 3. Representação das diferentes estruturas dos HPAs: (a) primária, (b) secundária e (c) terciária. ⁴	8
Figura 4. Interação entre poliânions e prótons de compensação no HPW. ^{23,24}	8
Figura 5. Representação atômica da estrutura de α -Keggin. ²⁶	9
Figura 6. Tipos de oxigênio presentes em um ânion de Keggin. ²⁷	10
Figura 7. Isômeros geométricos da estrutura de Keggin, representando a rotação de cada grupo M_3O_{13} . ²⁸	11
Figura 8. Derivados lacunares da estrutura de Keggin: (a) α -PW ₁₁ O ₃₉ ⁷⁻ e (b) α -PW ₉ O ₃₄ ⁹⁻ . ⁴⁵	17
Figura 9. Três tipos de processos catalíticos para heteropolíácidos: catálise de superfície (a), catálise do tipo mássica I (b) e catálise do tipo mássica II (c). ³²	20
Figura 10. Tipos de interações em materiais híbridos e sua força relativa. ⁵³	22
Figura 11. Exemplos de cátions quaternários de amônio: tetraetilamônio (TEA), tetrabutilamônio (TBA), trietilmetilamônio (TEMA), dietildimetilamônio (DEDMA), trimetilpropilamônio (TMPA), trimetiletilamônio (TMEA) e cetiltrimetilamônio (CTA).	26
Figura 12. Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido. ⁷¹	29
Figura 13. Representação da síntese dos catalisadores da série CTA _x H _{3-x} PW	38
Figura 14. Representação da síntese dos catalisadores da série CTA _x H _{3-x} PMo	39
Figura 15. Acessório de DRIFTS (a) e cela de aquecimento (b). ⁸⁷	42
Figura 16. Esquema simplificado do sistema de adsorção de piridina gasosa.	43
Figura 17. Sistema de refluxo para reação de esterificação.	45
Figura 18. Diagrama de fase binário em solução aquosa em função da concentração de CTAB e temperatura. ⁹⁴	51
Figura 19 Espectros de FTIR do CTAH ₂ PW; CTA _{1,7} H _{1,3} PW; CTA _{1,9} H _{1,1} PW na faixa de 3200 a 1200 cm ⁻¹ .	53
Figura 20 Espectros de FTIR do CTA _{2,5} H _{0,5} PW; CTA _{2,9} H _{0,1} PW; CTA _{3,0} PW na faixa de 3100 a 1200 cm ⁻¹ .	54
Figura 21 Espectros de FTIR do CTA _{3,2} PW; CTA _{4,0} PW; CTA _{7,1} PW na faixa de 3200 a 1200 cm ⁻¹ .	55
Figura 22 Espectros de FTIR do CTA _{7,9} PW; CTA _{10,2} PW; CTA _{28,0} PW na faixa de 3200 a 1200 cm ⁻¹ .	56

Figura 23. Representação do mecanismo de formação dos materiais sintetizados: (a) micelas interagindo com ânions de Keggin; (b) interação entre micelas vizinhas; (c) formação de uma estrutura lamelar idealizada; e (d) representação de uma camada de ânions $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, onde os pontos verdes indicam os cátions CTA. ¹⁰⁶	60
Figura 24 DRX das amostras CTAH_2PW , $\text{CTA}_{1,7}\text{H}_{1,3}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PW}$ entre 1,5 e 8,0°	62
Figura 25 DRX das amostras $\text{CTA}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $\text{CTA}_{2,9}\text{H}_{0,1}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$ entre 1,5 e 8,0°	63
Figura 26 DRX das amostras $\text{CTA}_{3,2}\text{PW}$, $\text{CTA}_{4,0}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{7,1}\text{PW}$ entre 1,5 e 8,0°	64
Figura 27 DRX das amostras $\text{CTA}_{7,9}\text{PW}$, $\text{CTA}_{10,2}\text{PW}$ e CTA_{28}PW entre 1,5 e 8,0°	65
Figura 28. DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTAB.	69
Figura 29. DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do HPW.....	70
Figura 30. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTAH_2PW	71
Figura 31. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) $\text{CTA}_{1,7}\text{H}_{1,3}\text{PW}$	71
Figura 32. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PW}$	72
Figura 33. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) $\text{CTA}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	72
Figura 34. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{2,9}\text{H}_{0,1}\text{PW}$	73
Figura 35. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$	73
Figura 36. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{3,2}\text{PW}$	74
Figura 37. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{4,0}\text{PW}$	74
Figura 38. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{7,1}\text{PW}$	75
Figura 39. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{7,9}\text{PW}$	75
Figura 40. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{10,2}\text{PW}$	76
Figura 41. Curvas de DTG e DTA do $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$	76
Figura 42. Esquema de decomposição do CTA em temperaturas elevadas, modificado da referência [116].	79
Figura 43. Esquema de decomposição do CTA em temperaturas mais baixas. ¹¹⁶	79

Figura 44. Espectros de RMN de ^{31}P do CTAH_2PW , $\text{CTA}_{1,7}\text{H}_{1,1}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	81
Figura 45. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{2,9}\text{H}_{0,1}\text{PW}$, $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$, $\text{CTA}_{3,2}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{4,0}\text{PW}$	81
Figura 46. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{7,1}\text{PW}$, $\text{CTA}_{7,9}\text{PW}$, $\text{CTA}_{10,2}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$	82
Figura 57. Formação de uma micela reversa a partir de uma estrutura lamelar. ¹²⁴	82
Figura 48. Imagens de MEV para as amostras CTAH_2PW (a) e $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$ (b).	83
Figura 49. Imagens de MEV para as amostras CTAH_2PW (a), $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PW}$ (b), $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$ (c) e $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$ (d).....	84
Figura 50. Imagens de MET para as amostras CTAH_2PW (a), $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PW}$ (b), $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$ (c) e $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$ (d).....	85
Figura 51. Arranjo hexagonal e hexagonal distorcido dos ânions de Keggin entre as camadas formadas pelas moléculas de CTA. ¹⁰⁶	86
Figura 52 Espectros de FTIR do CTAH_2PMo e $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$ na faixa de 3200 a 1200 cm^{-1}	90
Figura 53 Espectros de FTIR do $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{4,6}\text{PMo}$ na faixa de 3200 a 1200 cm^{-1}	91
Figura 54 Espectros de FTIR do $\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$; $\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ na faixa de 3200 a 1200 cm^{-1}	92
Figura 55 DRX do CTAH_2PMo e $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$ entre 8,0 e 50 °.	94
Figura 56 DRX do $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{4,6}\text{PMo}$ entre 8,0 e 50°.	95
Figura 57 DRX do $\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$, $\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ entre 8,0 e 50°.	96
Figura 58. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTAH_2PMo	99
Figura 59. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$	100
Figura 60. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$	100
Figura 61. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{4,6}\text{PMo}$	101
Figura 62. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$	101
Figura 63. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$	102
Figura 64. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$	102
Figura 65. Espectro de RMN de ^{31}P do CTAH_2PMo	103
Figura 66. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{4,6}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$	104
Figura 67. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$	104

Figura 68. Imagens de MEV para as amostras CTAH ₂ PMo (a), CTA _{2,3} H _{0,7} PMo (b), CTA _{3,0} PMo (c) e CTA _{10,8} PMo (d).	105
Figura 69. Imagens de MET para as amostras CTAH ₂ PMo (a), CTA _{1,9} H _{1,1} PMo (b), CTA _{3,0} PMo (c) e CTA _{10,8} PMo (d).	106
Figura 70. Mecanismo proposto para a reação de esterificação de Fischer do ácido acético com álcool benzílico via catálise ácida.	107
Figura 71. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores HPW e CTA _{2,9} H _{0,1} PW a 60 °C por 2 h.	108
Figura 72. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores HPMo e CTA _{3,0} PMo a 60 °C por 2 h.	108
Figura 73. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores da série CTA _x H _{3-x} PW a 60 °C por 2 h.	110
Figura 74. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores da série CTA _x H _{3-x} Mo a 60 °C por 2 h.	110
Figura 75. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando HPW e CTAH ₂ PW como catalisadores, a 60 °C, por 2 horas.	113
Figura 76. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando HPMo e CTAH ₂ PMo como catalisadores.	114
Figura 77. Mecanismo da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído. ¹⁴⁰ ...	117
Figura 78. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando a série CTA ₃ H _{3-x} PW como catalisador.	117
Figura 79. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando a série CTA ₃ H _{3-x} PMo como catalisador.	118
Figura 80. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 1:1 (H ₂ O ₂ :BzOH), em reação livre de solvente, a 60°C por 2 h, usando 22,9 μmol (10%) e 11,5 μmol (5%) de CTAH ₂ PW como catalisador.	119
Figura 81. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 1:1 (H ₂ O ₂ :BzOH), em reação livre de solvente, a 60 °C por 2 h, usando 32,4 μmol (10%) e 16,2 μmol (5%) de CTAH ₂ PMo como catalisador.	120
Figura 82. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 0,5:1 (H ₂ O ₂ :BzOH), em reação livre de solvente, a 60 °C por 2 h, usando 5% de catalisador.	121
Figura 83. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 0,5:1 (H ₂ O ₂ :BzOH), em reação livre de solvente, a 60 °C por 12 h, usando 5% de catalisador.	122

CAPÍTULO

1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais ocupa um papel central na área de catálise, tanto por interesses econômicos como ambientais. A utilização de catalisadores na indústria moderna é extremamente importante na economia mundial, devido à grande quantidade de processos comerciais que utilizam a catálise em algum estágio da produção de produtos químicos especializados.¹

Dentre os inúmeros catalisadores reportados na literatura, a aplicação dos polioxometalatos (POMs) em catálise tem se destacado nas últimas décadas. O potencial de aplicação desses materiais na indústria química foi observado no início da década de 1970, quando sua utilização foi comercializada em diversos processos de produção. Como exemplo, é possível citar a oxidação de metacroleína a ácido metacrílico, a hidratação seletiva de isobuteno para separação de misturas entre isobuteno e n-buteno, a polimerização de tetrahidrofurano (THF), entre outros.²⁻⁴ A Tabela 1 resume os principais processos industriais catalisados por POMs.

Tabela 1. Processos industriais catalisados por polioxometalatos.^{2,4}

Processo Industrial	Catalisador	Tipo de Catálise	Início do Processo
hidratação do propeno	$H_4SiW_{12}O_{40}$	homogênea	1972
oxidação de metacroleína	Mo-V-P-HPA ^a	heterogênea	1982
hidratação do isobuteno	$H_3PMo_{12}O_{40}$	homogênea	1984
polimerização do THF	$H_3PW_{12}O_{40}$	bifásica	1985
hidratação do buteno	$H_3PMo_{12}O_{40}$	homogênea	1989
aminação de cetonas	HPA suportado	heterogênea	1996
oxidação de etileno	$Pd-H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$	heterogênea	1997

^aHPA = heteropoliácido.

Nessa classe de materiais, destaca-se a aplicação dos heteropoliácidos (HPAs) como catalisadores, pois além de serem ácidos fortes de Brønsted, apresentam baixa corrosividade em relação a outros ácidos comuns, como ácido sulfúrico e ácido nítrico, alta estabilidade térmica e baixa redutibilidade.^{1,2} Em decorrência da sua alta solubilidade em solventes polares, os HPAs atuam normalmente como catalisadores homogêneos e podem ser utilizados tanto em reações de oxirredução como em reações ácido-base.^{4,5}

Diversos métodos vêm sendo empregados para a heterogeneização desses materiais. Dentre eles, os mais utilizados são a impregnação dos HPAs em suportes de alta área superficial (sílica gel, MCM-41, *etc.*) e a troca iônica dos prótons por cátions metálicos (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , entre outros).⁶⁻⁸ No entanto, outras metodologias têm sido propostas para a síntese de novos materiais heterogêneos derivados de HPAs, como híbridos orgânico-inorgânicos, com importância tanto para a área acadêmica quanto para a indústria.⁹

1.1. Polioxometalatos

1.1.1. Desenvolvimento Histórico

A descoberta do primeiro POM foi proposta por Jöns Jakob Berzelius, que em 1826 descreveu a formação de um precipitado amarelo obtido a partir da mistura de molibdato de amônio e ácido fosfórico. O 12-molibdofosfato de amônio, $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$, obtido por Berzelius só teve sua composição analítica determinada depois que Jean Charles Galissard de Marignac reportou a

descoberta e composição do $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ em 1862.^{5,10,11} Embora diversos POMs tenham sido sintetizados nos 50 anos seguintes, pouco progresso foi realizado para a determinação de sua estrutura.^{5,10,11}

As primeiras tentativas para determinar a estrutura de um POM foram baseadas na teoria de coordenação de Werner.¹¹ Em 1908, Arturo Miolati e R. Pizzighelli desenvolveram uma interpretação estrutural para esses materiais fundamentada na teoria de coordenação, a qual foi posteriormente desenvolvida pelos estudos de Arthur Rosenheim e deu origem à teoria conhecida como Miolati-Rosenheim.^{5,11} Rosenheim foi provavelmente o maior pesquisador no campo dos POMs no início do século XX. Em suas pesquisas empregou técnicas de caracterização como espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS), espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear (RMN) e técnicas eletroquímicas. Na teoria de Miolati-Rosenheim, um heteropoliácido fundamentava-se em heteroátomos hexacoordenados, cujos átomos ligantes eram substituídos por grupos $M_2O_7^{2-}$, por exemplo, para o ácido 12-molibdofosfórico, originando um composto de fórmula $H_7P(Mo_2O_7)_6$.^{5,10}

Em 1929, Linus Pauling propôs estruturas de basicidade correta baseadas em uma unidade tetraédrica central XO_4 , rodeada por doze grupos octaédricos MO_6 unidos entre si por oxigênios localizados nos vértices.¹¹⁻¹³ No entanto, Pauling não imaginou a possibilidade de compartilhamento entre arestas pelos grupos MO_6 e sua composição, $H_3PO_4W_{12}O_{18}(OH)_{36}$, estava incorreta.¹¹ Em 1933, com o advento da técnica de difração de raios X, James

Fargher Keggin solucionou a estrutura octaédrica do ânion $[X(M_3O_{10})_4]^{n-}$, o atual $XM_{12}O_{40}^{n-}$, que compartilhavam entre si vértices e também arestas.^{10,13}

Em 1948, H. T. Evans Jr. elucidou a estrutura do poliânion $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$, sugerida anteriormente por J. S. Anderson, sendo desde então referida como estrutura de Anderson-Evans.¹⁴ No início da década de 1950 mais técnicas foram aplicadas ao estudo dos POMs e outras estruturas foram reportadas, como a estrutura de Linqvist, $[M_6O_{19}]^{n-}$, e a de Wells-Dawson, $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$.^{15,16} Entretanto, as pesquisas nesse período ainda eram restritas a alguns poucos centros de estudo. Entre 1965 e 1980 o número de grupos de pesquisa devotados ao campo de POMs praticamente triplicou e em 1995 cerca de 180 POMs diferentes já eram conhecidos.¹⁶ A Figura 1 exibe o aumento progressivo de estudos na literatura envolvendo esses materiais singulares.

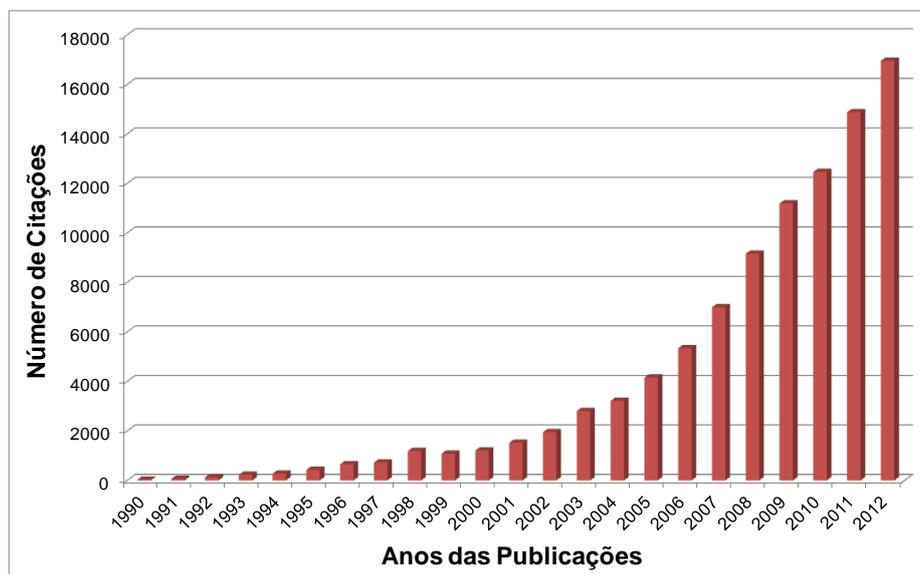


Figura 1. Representação gráfica do número de citações desde 1990, usando as palavras-chave “polyoxometalate or heteropolyacid” no *Web of Knowledge*.¹⁷

1.1.2. Estrutura dos Heteropoliácidos

Os POMs se dividem em duas famílias segundo a sua composição química: os isopoliânions, $[M_mO_y]^{n-}$, e os heteropoliânions, $[X_xM_mO_y]^{n-}$ ($x \leq m$). Os isopoliânions apresentam, além do oxigênio, um metal do grupo 5 ou 6 da tabela periódica, tais como, Mo, W, V, Nb, Ta, Re ou Ir, conhecido por átomo adenda. Os heteropoliânions possuem um terceiro elemento X, o heteroátomo, também chamado de átomo central quando localizado no centro do poliânion. Esse heteroátomo pode corresponder a praticamente todos os elementos da tabela periódica, com exceção dos gases nobres.^{11,18} Quando os heteropoliânions têm prótons como cátions de compensação são chamados de heteropoliácidos (HPAs), que são ácidos de Brønsted fortes.^{3,18}

Os HPAs são oxoânions formados a partir da condensação de poliedros metal-oxigênio (MO_x), sendo M um elemento do bloco d com alto estado de oxidação, tal como, V^{IV} , V^V , Mo^{VI} e W^{VI} . Suas estruturas são dependentes da razão entre seus heteroátomos e poliátomos, sendo que as estruturas mais comuns são as do tipo Keggin.^{5,19}

Atualmente sabe-se que as estruturas dos poliedros admitidas para os HPAs são: octaédrica, mais comum, e bipirâmide pentagonal.^{9,19} Esses poliedros unem-se através do compartilhamento de arestas, vértices ou, menos frequentemente, faces (Figura 2).⁵

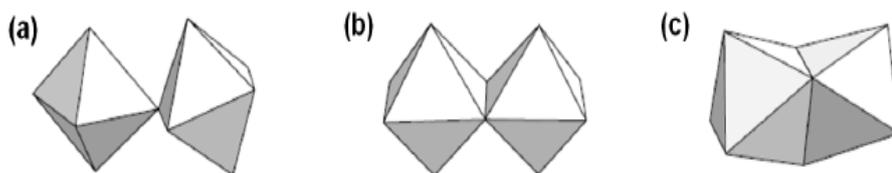


Figura 2. Diferentes formas de união entre duas unidades octaédricas em um HPA: (a) vértice, (b) aresta ou (c) face.¹⁵

A conexão por faces promove uma proximidade entre os centros metálicos e, neste caso, a repulsão eletrostática não é balanceada pela estabilização promovida pela interação $d\pi-p\pi$ entre o metal e o oxigênio tornando o compartilhamento por faces uma forma menos comum.¹⁵

Os HPAs sólidos podem ser classificados de acordo com o arranjo do material em estrutura primária, secundária e terciária. Como dentre as diversas estruturas dos HPAs a do tipo Keggin é a mais adotada e a mais importante, esta será utilizada para descrever as estruturas primária, secundária e terciária destes materiais, sendo que um maior detalhamento dessa estrutura será realizado no tópico seguinte (item 1.1.3). A estrutura primária consiste em um único HPA, ou seja, uma unidade tetraédrica central XO_4 , rodeada por unidades octaédricas MO_6 , unidas entre si por oxigênios localizados nos vértices (Figura 3a).⁴

A estrutura secundária compõe-se de poliânions, cátions e moléculas adicionais, como água de cristalização, que se arranjam tridimensionalmente em redes cristalinas, sendo que para o HPW hexahidratado ($HPW \cdot 6H_2O$), este arranjo é do tipo Cúbico de Corpo Centrado (CCC) (Figura 3b).⁴

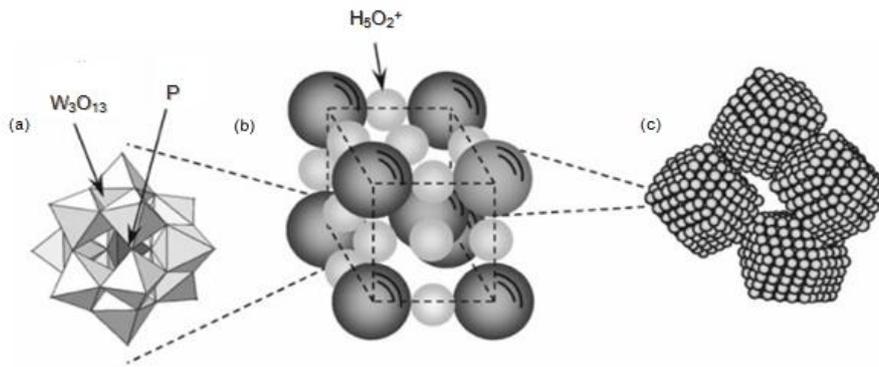


Figura 3. Representação das diferentes estruturas dos HPAs: (a) primária, (b) secundária e (c) terciária.⁴

Em HPAs sólidos os cátions normalmente são prótons hidratados, que fazem parte do arranjo cristalino ligando heteropoliânions vizinhos.²¹ No ácido 12-tungstofosfórico (HPW) hexahidratado os sítios protônicos desse sólido são representados como íons $H_5O_2^+$, que são espécies quase planares unidas por interações de hidrogênio [$H_2O \cdots H^+ \cdots OH_2$] ao oxigênio terminal de quatro ânions (Figura 4).²⁰⁻²⁴

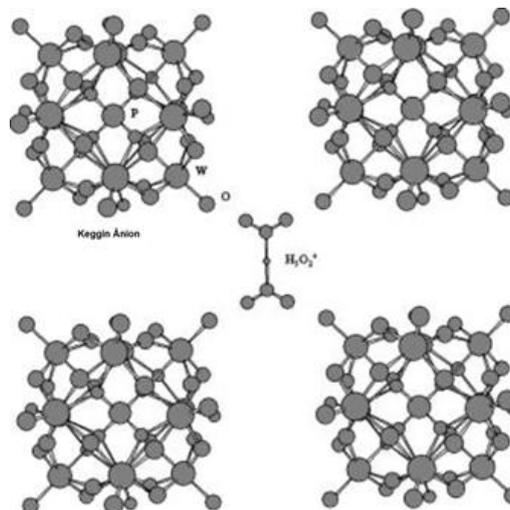


Figura 4. Interação entre poliânions e prótons de compensação no HPW.^{23,24}

A estrutura do sólido, tamanho das partículas, área superficial e distribuição de poros são determinadas pela estrutura terciária (Figura 3c).

Esse arranjo é bastante influenciado pelos cátions de compensação, uma vez que o tipo de contração pode conferir um aumento da solubilidade em compostos apolares e o tamanho do cátion altera significativamente a área superficial desses materiais.^{4,8}

1.1.3. Ânions de Keggin

Entre as estruturas mais conhecidas dos HPAs, destacam-se as do tipo Keggin, em decorrência de sua estabilidade.²⁵ A estrutura de Keggin é representada pela fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$, onde X é o heteroátomo central (Ge⁴⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺, As⁵⁺, etc.), x é o respectivo estado de oxidação e M é o íon metálico, normalmente Mo⁶⁺ ou W⁶⁺.^{7,12} Sua estrutura é formada pela união de quatro tríades M₃O₁₃ que se organizam tetraedricamente em torno do heteroátomo e apresentam os três octaedros MO₆ ligados através das arestas.^{17,20} As tríades são unidas entre si pelos oxigênios localizados nos vértices (Figura 5), formando uma estrutura com diâmetro de aproximadamente 1,2 nm.²⁴

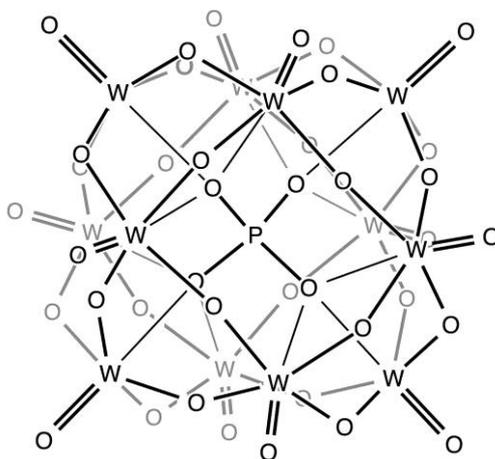


Figura 5. Representação atômica da estrutura de α -Keggin.²⁶

Os 40 átomos de oxigênio presentes em um ânion de Keggin são classificados em quatro grupos, de acordo com a posição que ocupam na estrutura (Figura 6): 4 átomos de oxigênio ligados ao heteroátomo (O_a); 12 átomos compartilhados no vértice (O_b); 12 átomos compartilhados na aresta (O_c); e 12 átomos não compartilhados, oxigênios terminais (O_d).^{5,27}

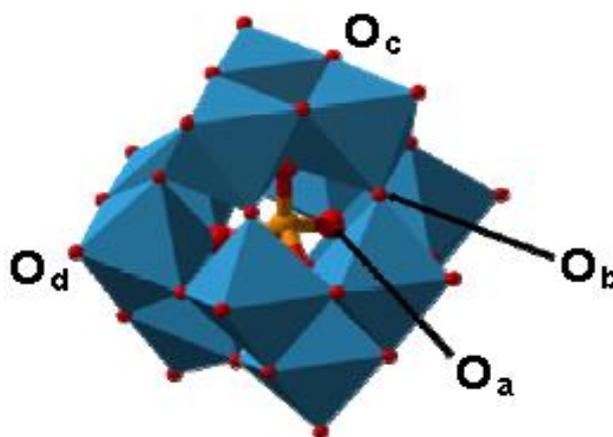


Figura 6. Tipos de oxigênio presentes em um ânion de Keggin.²⁷

O ânion de Keggin corresponde a polioxoânions do tipo I, ou seja, cada átomo M se liga a apenas um átomo de oxigênio terminal. A estrutura de Keggin apresenta os isômeros geométricos α , β , γ , δ e ϵ , sendo o isômero α o mais comum, fato este relacionado à equivalência de todos os centros metálicos. Assim cinco isômeros de Keggin são teoricamente possíveis, mas apenas os três primeiros (α , β e γ) foram sintetizados, isolados e identificados com sucesso.^{12,20} Os seus quatro isômeros são derivados da rotação de 60° de um, dois, três ou quatro grupos M_3O_{13} do isômero α , respectivamente (Figura 7).^{12,20,28}

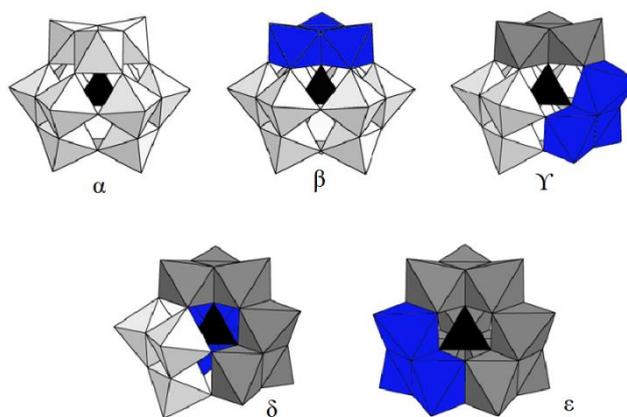


Figura 7. Isômeros geométricos da estrutura de Keggin, representando a rotação de cada grupo M_3O_{13} .²⁸

1.1.4. Propriedades

A extensa variedade de tamanho, estruturas e composição dos POMs leva a uma gama de propriedades diferentes.^{18,28} Estruturas como as de Keggin e Wells-Dawson possuem capacidade de aceitar ou doar elétrons sem comprometer suas redes cristalinas, e a elevada afinidade eletrônica é decorrente dos seus átomos metálicos centrais com estados de oxidação elevados.²⁹

Nos POMs a estabilidade térmica e hidrolítica em solução variam bastante com a sua constituição. A termogravimetria (TG) demonstra que inicialmente ocorrem perdas de água de cristalização e posteriormente perde-se água constitucional, desconfigurando a estrutura. No entanto, os HPAs apresentam estabilidade térmica, embora sejam menos estáveis que aluminossilicatos de uma maneira geral.^{14,28}

A força ácida dos POMs apresenta grandes variações, dependendo da estrutura do poliânion, de seus elementos constituintes, dos cátions de compensação, da extensão da hidratação e do estado de oxidação.^{29,30} Alguns POMs, como os derivados do ânion de Keggin, são ácidos de Brønsted fortes. Sua força ácida é maior do que a maioria dos sólidos ácidos tradicionais, como sílica-alumina e algumas zeólitas.²⁹

Vários métodos têm sido utilizados para determinar a acidez de sólidos, mas nenhuma técnica isolada provou ser totalmente confiável. Os métodos mais comuns para a caracterização de sólidos ácidos incluem titulação com indicadores de Hammett, dessorção à temperatura programada (DTP), adsorção microcalorimétrica, reações catalíticas com moléculas sonda e RMN.³⁰ Cálculos quânticos também têm sido empregados a fim de elucidar a natureza dos sítios ácidos de sólidos.³¹

O HPA sólido apresenta várias espécies protônicas (H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, etc.) e a acidez do cristal está diretamente relacionada com quantidade de água de cristalização.³ Estudos na literatura mostram que, dentre os diversos polioxometalatos, o HPW apresenta a maior acidez.³² O tamanho do ânion de Keggin (1,1-1,2 nm), sua baixa densidade de carga e distribuição deslocalizada conferem uma fraca interação entre o ânion e os prótons.^{25,32,33} Cálculos quânticos recentes indicam que, em solução, os HPAs contendo tungstênio são mais ácidos do que os que apresentam molibdênio. O efeito na acidez do átomo central não é tão significativo como o dos átomos adendas, no entanto,

os HPAs cujo fósforo é o átomo central são ligeiramente mais ácidos do que aqueles com silício.^{25,32}

A natureza dos sítios ácidos em HPAs é unicamente de Brønsted. Uma vez que a unidade de Keggin possui uma carga global negativa, prótons ou cátions devem estar presentes para eletroneutralidade do ânion.²⁵ Dois tipos de prótons são encontrados nos HPAs: os prótons hidratados ($[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) e os prótons não hidratados.^{3,25} Os prótons hidratados possuem alta mobilidade e são responsáveis pela boa condutividade dos HPAs hidratados. Os prótons não hidratados são bem menos móveis, sugerindo que estão localizados nos oxigênios periféricos.³

A localização dos prótons é determinada pela basicidade dos oxigênios externos e pela energia do retículo cristalino.^{4,21} Os HPAs apresentam dois sítios possíveis de protonação, os oxigênios em ponte (M-O-M) e os oxigênios terminais (M=O). Nos cálculos iniciais por DFT (teoria do funcional de densidade) para o HPW anidro, em solução e no estado gasoso, observa-se que o sítio de protonação mais favorável energeticamente é identificado nos átomos de oxigênios ponte, posteriormente confirmado por RMN de ^{17}O e IR.^{25,32,33}

Os HPAs são muito solúveis em solventes polares e em solução aquosa os três prótons estão totalmente dissociados.³⁴ Em solventes de polaridade moderada como o etanol e a acetona, os primeiros dois prótons do HPW estão completamente dissociados, enquanto o terceiro próton só se dissocia parcialmente. Em ácido acético observa-se um comportamento de ácido monoprótico.³

1.1.5. Heteropolissais

Os HPAs apresentam muitas características que possibilitam seu emprego como catalisador, porém possuem baixa área superficial no estado sólido ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).³⁵ Assim, a substituição dos prótons por cátions de compensação, formando sais de heteropoliácidos (heteropolissais), tem se mostrado uma alternativa promissora para um melhor desempenho catalítico.^{4,35}

A natureza dos cátions de compensação nos heteropolissais é determinante para controlar a acidez, solubilidade, estabilidade térmica e porosidade.³ Os heteropolissais apresentam propriedades muito particulares, com estruturas de micro e mesoporos.³⁵ A presença de cátions com grandes raios atômicos, como NH_4^+ , Cs^+ , K^+ e Rb^+ , conferem um aumento considerável da área superficial ($60\text{-}200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), estabilidade térmica e hidrofobicidade.^{4,7,35,36} O raio iônico dos principais íons metálicos e algumas propriedades (solubilidade e área superficial) dos respectivos heteropolissais, estão listados na Tabela 2.

Os sais cujos cátions de compensação apresentam raios iônicos menores do que $1,33 \text{ \AA}$ exibem um comportamento semelhante ao do HPA que lhe deu origem.³ Os sais de cério ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$) tem se destacado em decorrência da elevada acidez, seletividade de forma e hidrofobicidade.^{4,7,23,35-39} Esses materiais têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos, uma vez que exibem solubilidade limitada tanto

em água como em solventes orgânicos e área superficial de cerca de $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^{37,39}

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos heteropolissais.³

Cátion	Raio Iônico (Å)	Solubilidade ^a	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Li ⁺	0,68	S	< 10
Na ⁺	0,97	S	< 10
Ag ⁺	1,26	S	< 10
K ⁺	1,33	N	> 100
Rb ⁺	1,47	N	> 100
Cs ⁺	1,67	N	> 100
NH ₄ ⁺	1,43	N	> 100
Mg ²⁺	0,66	S	< 10
Ca ²⁺	0,99	S	< 10
Cu ²⁺	0,72	S	< 10
Zn ²⁺	0,74	S	< 10
La ³⁺	1,02	S	< 10
Ce ³⁺	1,03	S	< 10
Fe ³⁺	0,64	S	< 10
Al ³⁺	0,51	S	< 10

^aSolubilidade em água: S (solúvel) e N (insolúvel).

Os poros dos sais de $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ podem ser controlados pelo conteúdo de céσιο.³⁹ Estudos de adsorção com diferentes moléculas provas indicam que os sais $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ e $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ apresentam tamanho de poros de 6,2 a 7,5 Å e 8,5 Å, respectivamente.^{35,37}

Os sais $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ são cristalitos, com tamanho estimado em torno de 10 nm, que agregados formam uma estrutura secundária cujos interstícios

entre as partículas primárias correspondem a mesoporos, com larguras entre 2 e 50 nm.^{40,41}

Okuhara e colaboradores⁴⁰ determinaram através de experimentos de TPD de NH₃ a quantidade de sítios ácidos na superfície do HPW, estimada em 8-16 μmol g⁻¹, e do sal Cs_{2,5}H_{0,5}PW, determinada em 161 μmol g⁻¹. Segundo os autores, as moléculas de amônia também podem ter sido adsorvidas no interior do sal de céσιο e os sítios ácidos medidos não são necessariamente apenas os da superfície.

A alta atividade dos sais de céσιο não pode ser explicada apenas pela quantidade de sítios ácidos que, embora apresentem um número menor de sítios ácidos do que o SO₄²⁻/ZrO₂, tem uma atividade até vinte vezes maior para reações de alquilação. As zeólitas H-Y e H-ZSM-5 também apresentam atividades bem mais baixas, apesar de possuírem um número maior de sítios ácidos. A natureza hidrofóbica da superfície desses heteropolissais, assim como a basicidade parecem ser fatores determinantes para essa alta atividade.^{40,41}

1.1.6. Aplicações

Os POMs são utilizados em numerosas aplicações como catalisadores ácidos, porquanto podem substituir os ácidos minerais comuns de forma mais eficiente e com menores prejuízos ambientais, vide Tabela 1.^{3,5} Seu emprego também é observado em reações de oxidação, principalmente de desidrogenação, uma vez que a estabilidade térmica desses materiais é uma

característica essencial para sua aplicação nessas reações, cujas temperaturas ocorrem entre 300 a 350 °C.⁴²

HPAs catalisam uma série de reações homogêneas em fase líquida, apresentando atividade catalítica de 100 a 1000 vezes maior que o ácido sulfúrico.³ Uma alternativa ao uso tradicional dos HPAs como catalisadores homogêneos é a sua imobilização em suportes com alta área superficial, como sílica, alumina, peneiras moleculares mesoporosas, carvão ativado, entre outros.^{16,34} A utilização de HPAs suportados amplia sua aplicação em catálise, permitindo seu emprego como materiais heterogêneos em diversas reações.⁴³

Estudos recentes têm reportado o uso dos POMs como fotocatalisadores na decomposição de substratos orgânicos carcinogênicos e tóxicos.¹⁵ Essa característica se deve às estruturas lacunares que podem ser formadas pelos polioxometalatos, análoga a clusters de semicondutores de óxidos metálicos. Ambas apresentam bandas de condução, possibilitando o seu emprego na fotocatalise.^{15,44} Estruturas lacunárias do ânion de Keggin são formadas à partir da remoção de uma ou mais unidades MO_6 , normalmente através de uma reação química, para formar espécies como $\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ e $\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}^{9-}$ (Figura 8).⁴⁵

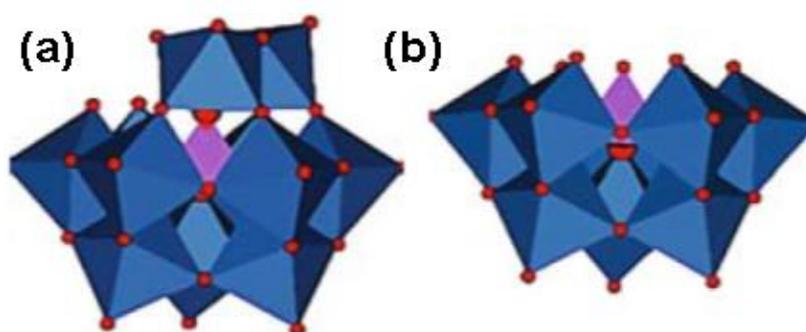


Figura 8. Derivados lacunares da estrutura de Keggin: (a) $\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ e (b) $\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}^{9-}$.⁴⁵

Os POMs lacunares têm potencial para a formação de materiais híbridos devido à superfície nucleofílica dos átomos de oxigênio no local da vacância, permitindo a funcionalização com grupos eletrofílicos. Materiais híbridos envolvendo POMs podem ser incorporados em polímeros para interagir com superfícies metálicas ou nanopartículas e sua aplicação depende diretamente dos componentes envolvidos.^{16,46}

Entre as diversas características dos POMs, destaca-se a possibilidade de se alterar algumas propriedades moleculares, a fim de aumentar o reconhecimento e reatividade de POMs com macromoléculas biológicas. Essas propriedades incluem a polaridade, potencial redox, distribuição de carga superficial e acidez.⁴⁷ Outras aplicações importantes ocorrem em química analítica, onde são empregados em métodos colorimétricos e gravimétricos para separação e determinação de elementos como Cu, P, As, Si e Ge, com formação de complexos amarelos ou azuis.⁴⁸ O ácido 12-tungstofosfórico é empregado como reagente analítico para proteínas, alcaloides e purinas.⁴⁶

Os POMs são usados ainda em revestimento de superfícies metálicas resistentes a corrosão, no tratamento de soluções radioativas e como pigmentos para tintas.^{5,15-17,48}

1.1.7. Síntese dos POMs

Os POMs são usualmente formados em soluções aquosas ácidas, como ilustrado na Equação 1, no entanto, a sua síntese também pode ocorrer em meios não aquosos ou mesmo no estado sólido. Normalmente a síntese é realizada pela adição de ácidos minerais aos oxoânions necessários para a

formação do produto, ou ainda em solventes orgânicos, através de uma reação de condensação.^{6,15}



As metodologias de síntese variam consideravelmente dependendo do tipo de POM.³ Em muitos casos, quando o equilíbrio é favorecido, os POMs são preparados com bons rendimentos em temperatura ambiente.^{3,5} Eles podem ser isolados no estado sólido, com relativa facilidade pela adição de um íon metálico apropriado, tal como um metal alcalino ou íon amônio, e recristalizados pela adição de solventes, como acetonitrila e acetona.^{3,4,6,15}

Os fatores que interferem na obtenção desses compostos são: o pH; a temperatura; e a relação estequiométrica entre os ânions e os cátions de compensação. Estes fatores são importantes na síntese, pois impedem a formação de outros produtos mistos e aumentam a reprodutibilidade.¹⁶

1.1.8. Tipos de Processos Catalíticos

Três tipos de catálise envolvendo HPAs sólidos podem ocorrer: a de superfície; a mássica I; e a mássica II.³² A catálise de superfície ocorre na superfície externa e nos poros do catalisador, de forma bidimensional (Figura 9a).^{2,4} Neste caso a taxa de reação é proporcional a área superficial do HPA. Normalmente, ocorrem com sais cujos cátions de compensação apresentam grandes raios, tais como NH_4^+ e Cs^+ .^{2,29,32}

A catálise do tipo mássica I e II (do inglês *bulk*) ocorrem de forma tridimensional, com difusão no sólido.²⁹ Na catálise do tipo mássica I ou

pseudolíquida (Figura 9b), as moléculas polares dos reagentes penetram entre os poliânions e, por vezes, expandem a distância entre eles, reagindo no interior da estrutura tridimensional do sólido. Esse processo catalítico ocorre em heteropolissais com íons metálicos pequenos hidrofílicos, como Na^+ e K^+ , e os produtos formados são liberados para a superfície nas fases líquida e gasosa.^{3,29,32}

Na catálise do tipo mássica II (Figura 9c) há difusão apenas de prótons e elétrons para o interior do sólido, reagentes e produtos permanecem na superfície. Em decorrência da alta mobilidade dos prótons e elétrons, esse tipo de catálise ocorre em reações de oxirredução em altas temperaturas.^{29,32}

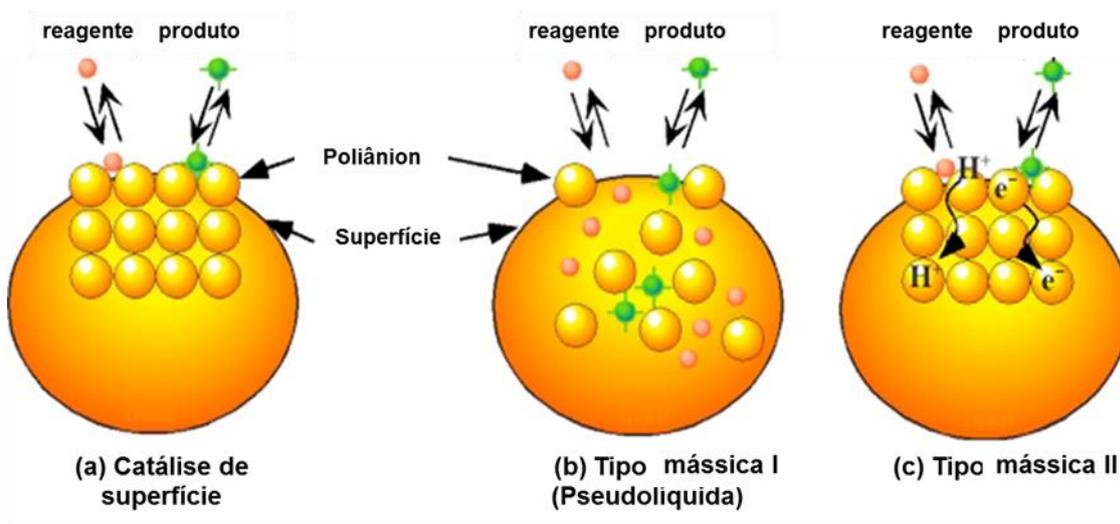


Figura 9. Três tipos de processos catalíticos para heteropolissais: catálise de superfície (a), catálise do tipo mássica I (b) e catálise do tipo mássica II (c).³²

1.2. Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Híbridos orgânico-inorgânicos representam uma classe de materiais existente há mais de doze séculos, com o desenvolvimento da indústria de tintas e pigmentos, porém só recebeu ampla atenção a partir da década de 1980.⁴⁹⁻⁵¹

Os híbridos são formados a partir da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, produzindo, por cuidadoso controle da interface, estruturas com porosidade e textura controlada.⁴⁹ Trata-se de materiais homogêneos, visto que a mistura de componentes apresenta-se em dimensões moleculares. Usualmente esses componentes encontram-se numa escala que varia de nanométrica até micrométrica.⁴⁹⁻⁵²

Esses materiais desenvolveram-se a partir da necessidade de se buscar compostos com novas características, estruturas diversificadas e propriedades químicas multifuncionais.^{49,50} A combinação de um componente orgânico e um inorgânico, com tamanho reduzido dos domínios que os compõem, promove um sinergismo que confere novas características que não são encontradas nos seus respectivos homólogos. Por exemplo, maior estabilidade, maior resistência mecânica, maior porosidade, transparência óptica e eletroatividade, tornando-os bons materiais para uso como sensores, membranas e catalisadores.^{49,50,52}

Os materiais híbridos distinguem-se em classe I e classe II. No primeiro caso, as interações entre os dois componentes são mais fracas em termos de sobreposição de orbitais, sendo dominadas por interações de caráter

eletrostático, como forças de van der Waals, ligações hidrogênio, entre outras. Na classe II as interações químicas são mais fortes entre os seus componentes, tais como, ligação covalente e ligação iônica (Figura 10).⁵³

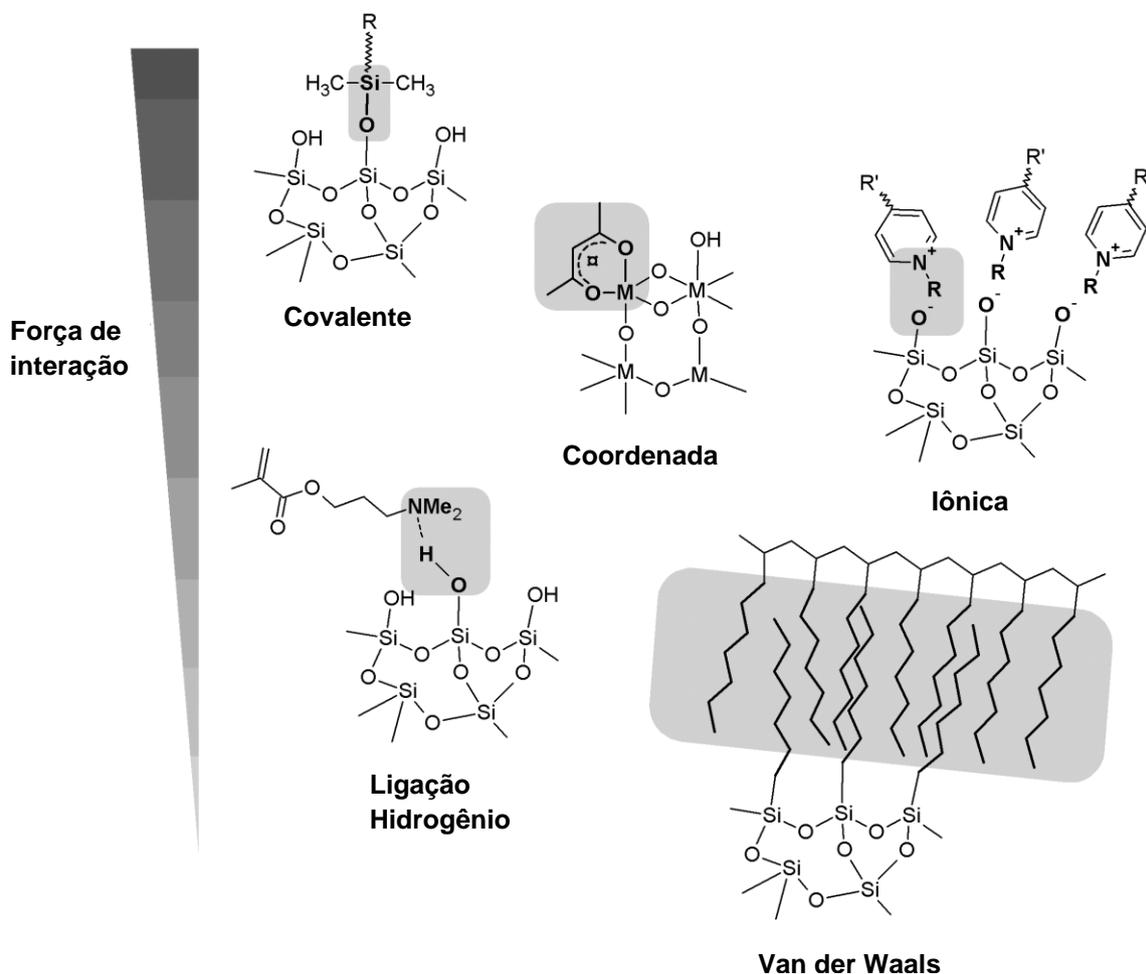


Figura 10. Tipos de interações em materiais híbridos e sua força relativa.⁵³

Alguns autores ainda subdividem esses materiais em uma classe III, que se baseia na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II, tal como a interação entre um polímero orgânico contendo grupos alcóxidos e grupos receptores de hidrogênio como carbonila, amina, imida, entre outras.^{53,54} As classes I e II dividem-se ainda em diferentes subgrupos,

dependentes do tipo de abordagem sintética adequada para a sua preparação.⁴⁹

Diversos materiais híbridos são resultantes de reações sol-gel empregando organoalcoxissilanos via reações de hidrólise ou condensação.⁵¹ Esse processo é semelhante a uma polimerização orgânica, resultando em um material que apresenta uma sinergia entre propriedades físicas, estabilidade fotoquímica e térmica, tanto em solução aquosa quanto em solventes orgânicos.^{51,52}

Outro método de síntese bastante explorado desde a década de 1990 é a chamada síntese *template*, que origina materiais híbridos com estrutura de poros controlada. Os *templates*, também chamados direcionadores de estrutura, podem preencher o espaço ou direcionar a formação de estruturas específicas, sejam elas matrizes inorgânicas, orgânicas ou organometálicas.^{49,51} Nesse processo, diversos tensoativos orgânicos são empregados como direcionadores e incorporados na matriz, originando a estrutura desejada. Posteriormente, o direcionador pode ser retirado, normalmente via calcinação a temperaturas elevadas. O sucesso desse método está relacionado à possibilidade de se controlar e ajustar as interfaces híbridas. Os materiais formados são dependentes de diversos parâmetros, tais como, a concentração dos *templates* no solvente, a temperatura e o pH.^{49,51,54}

A síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos, de uma maneira geral, se resume em quatro rotas: (i) adsorção das espécies orgânicas nos poros do suporte inorgânico; (ii) encapsulação da molécula orgânica, camada por

camada, dentro da cavidade do suporte inorgânico; (iii) formação de uma ligação covalente entre os componentes; e (iv) síntese direta do material final. Os tipos de sólidos utilizados podem ser orgânicos (polímeros) e inorgânicos (sílica, zeólitas e POMs).⁵⁵⁻⁵⁷

1.2.1. Surfactantes

Surfactantes ou tensoativos representam uma classe de substâncias extremamente versátil, sendo empregados há mais de dois mil anos, com aplicações em medicamentos, cosméticos e óleo de motor, entre outros, mas principalmente como detergente.^{58,59} Mais de 35 tipos diferentes de agentes tensoativos são produzidos e utilizados comercialmente para diversas aplicações.⁵⁹

Surfactantes são compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico, isto é, possuem duas regiões, uma hidrofóbica e outra hidrofílica, sendo solúvel tanto em compostos polares como apolares.^{59,60} Os surfactantes são classificados segundo a carga da cabeça hidrofílica, existindo quatro tipos, os aniônicos, os catiônicos, os neutros e os anfóteros.⁵⁹⁻⁶¹

Em decorrência dos tensoativos apresentarem duas regiões com características diferentes, ocorre um fenômeno de autoconstrução (do inglês *self-assembly*) das moléculas em soluções aquosas diluídas, de forma a blindar a porção hidrofóbica da água, ao mesmo tempo em que orienta a porção polar hidrofílica ao meio aquoso, formando pequenas estruturas globulares, que se

associam em solução aquosa a partir de certa concentração crítica, denominados micelas.^{58,62,63}

Um agente tensoativo, quando presente em baixa concentração em um sistema, tem a propriedade de adsorver as superfícies ou interfaces desse sistema e de reduzir a energia interfacial livre, quantidade mínima de trabalho necessário para criar a interface. O termo interface indica uma fronteira entre duas fases não miscíveis, enquanto o termo superfície refere-se a uma interface em que uma fase é um gás, normalmente ar.^{58,59}

A tensão interfacial (ou superficial) é também uma medida da diferença da natureza dos dois componentes da interface, quanto maior for a disparidade entre suas naturezas, maior a tensão interfacial entre elas.^{58,59} A medida da tensão superficial de um líquido representa a energia livre interfacial por unidade de área da fronteira entre o líquido e o ar acima dele. Surfactantes normalmente agem para reduzir a energia interfacial livre, embora haja ocasiões em que são usados para aumentá-la.⁵⁸

1.2.2. Cátions Quaternários de Amônio

Os cátions quaternários de amônio são moléculas poliatômicas de estrutura NR_4^+ , onde R é um radical alquila ligado a um átomo de nitrogênio tetraedricamente coordenado (Figura 11). Esses sais são comumente utilizados como agentes tensoativos catiônicos e podem apresentar um ou mais grupos alquil de cadeia longa.^{58,59}

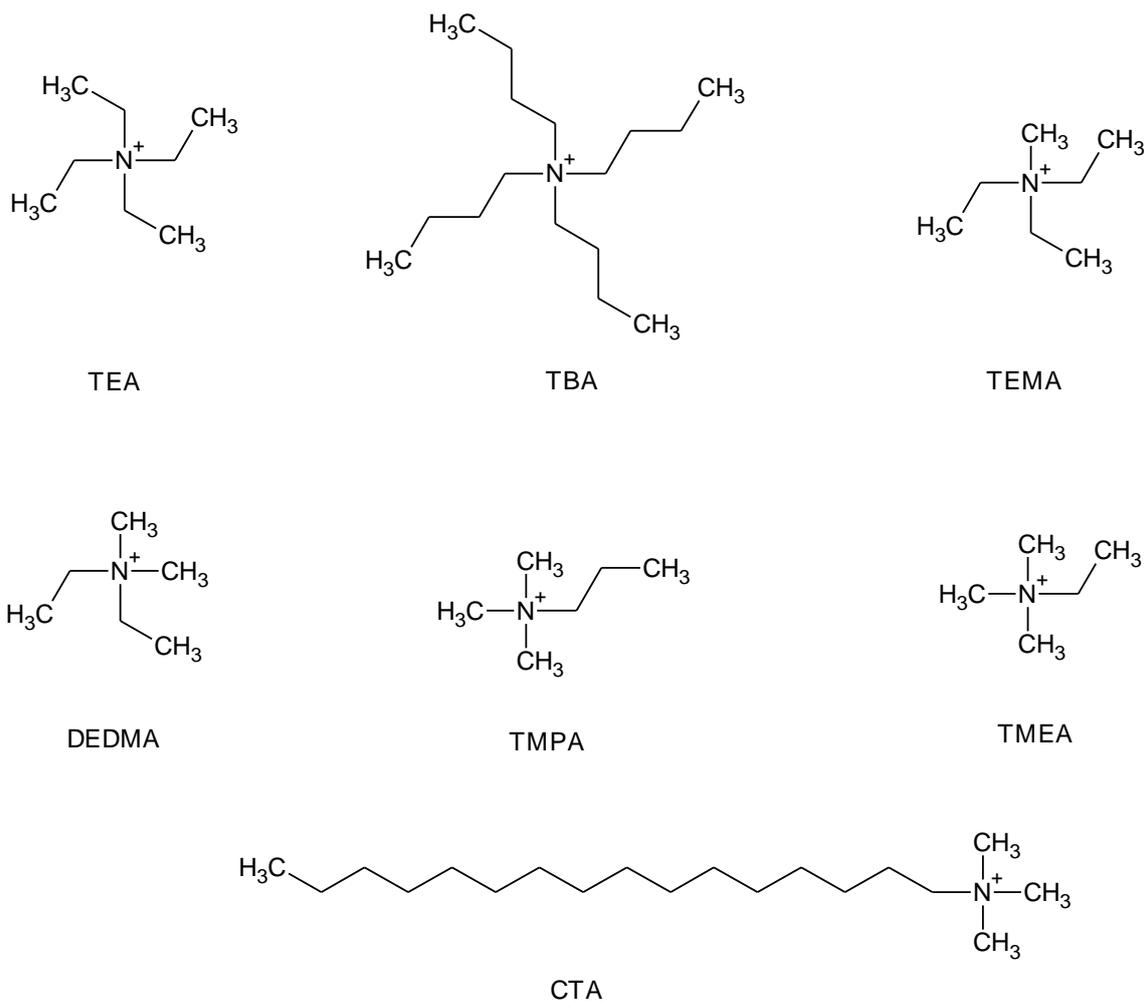


Figura 11. Exemplos de cátions quaternários de amônio: tetraetilamônio (TEA), tetrabutilamônio (TBA), trietilmetilamônio (TEMA), dietildimetilamônio (DEDMA), trimetilpropilamônio (TMPA), trimetiletilamônio (TMEA) e cetiltrimetilamônio (CTA).

Os tensoativos catiônicos mais importantes são obtidos através da reação de aminas terciárias com reagentes de alquilação (Equação 2), como cloreto de metila, dimetil sulfato, cloreto de benzila, e, raramente, trimetil fosfato. Essas reações ocorrem em temperaturas que variam de 80 a 100°C.⁵⁹



As aminas primárias ou secundárias também são empregadas como matérias-primas nesse processo, contudo devem ser convertidas em aminas terciárias por meio de reações de alquilação, seguidos pela reação de quaternização.⁵⁹

A principal característica dos cátions quaternários de amônio é a considerável atração com quase todas as superfícies que são carregadas negativamente. Porém, as características desses sais podem variar dependendo do comprimento das cadeias alquila e do tipo de ânion atuando como contração em sua estrutura (sais quaternários de amônio).⁵⁹ Estes sais normalmente são estáveis a temperatura ambiente e se decompõem acima de 100 °C. A carga elétrica da molécula não é afetada por mudanças de pH e portanto a carga positiva permanece em meio ácido, neutro ou básico.^{58,59}

1.3. Novos Materiais Híbridos Para Aplicação em Catálise

A associação de HPAs com surfactantes em solução resulta em nanoestruturas auto-organizadas com propriedades singulares e tem sido utilizada para a preparação de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos para diversas aplicações.⁶⁴⁻⁶⁷ Badawy e colaboradores⁶⁴ reportaram o desenvolvimento de uma membrana eletrodo contendo o material CTA₃PW para a determinação seletiva de CTA em água. Zhao e colaboradores⁶⁵ utilizaram o catalisador Cr[(DS)H₂PW₁₂O₄₀]₃ (DS = dodecilsulfato) para a transformação de celulose em 5-hidroximetilfurfural. Outros catalisadores derivados de surfactantes e heteropoliácidos, como o CTAH₄TiPW₁₁O₄₀ e o

CTAH₂PW, foram aplicados na reação de produção de biodiesel e na hidrólise de celulose para produzir glicose, respectivamente.^{66,67}

Catalisadores baseados em heteropoliácidos têm se mostrado promissores para uma série de reações de importância industrial.^{3,68} No texto abaixo serão relatadas algumas dessas reações para justificar a aplicação dos catalisadores derivados de surfactantes e HPAs que serão preparados neste trabalho.

1.3.1. Esterificação de Ácidos Carboxílicos

A reação de esterificação consiste na formação de ésteres a partir de ácidos carboxílicos e alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto.⁶⁹ Trata-se de uma reação de condensação, em que o grupo hidroxila (-OH) do ácido carboxílico é substituído por um grupo alcóxido (-OR) do álcool para a formação de água e éster. Medidas com o átomo de oxigênio do metanol marcado (isótopo ¹⁸O) confirmaram a substituição do grupo -OH pelo grupo -OR.⁷⁰

A Figura 12 apresenta o mecanismo da reação de esterificação na presença de um catalisador ácido, conhecida como esterificação de Fischer. A primeira etapa dessa reação consiste na formação de um carbocátion através da protonação do ácido carboxílico pelo sítio de Brønsted. Posteriormente, ocorre um ataque nucleofílico ao carbocátion pelo oxigênio do álcool. Após a abstração de um próton pelo grupo hidroxila, ocorre a eliminação de uma molécula de água do composto formado na etapa anterior. Na última etapa ocorre a eliminação do próton, regenerando o catalisador.⁷¹

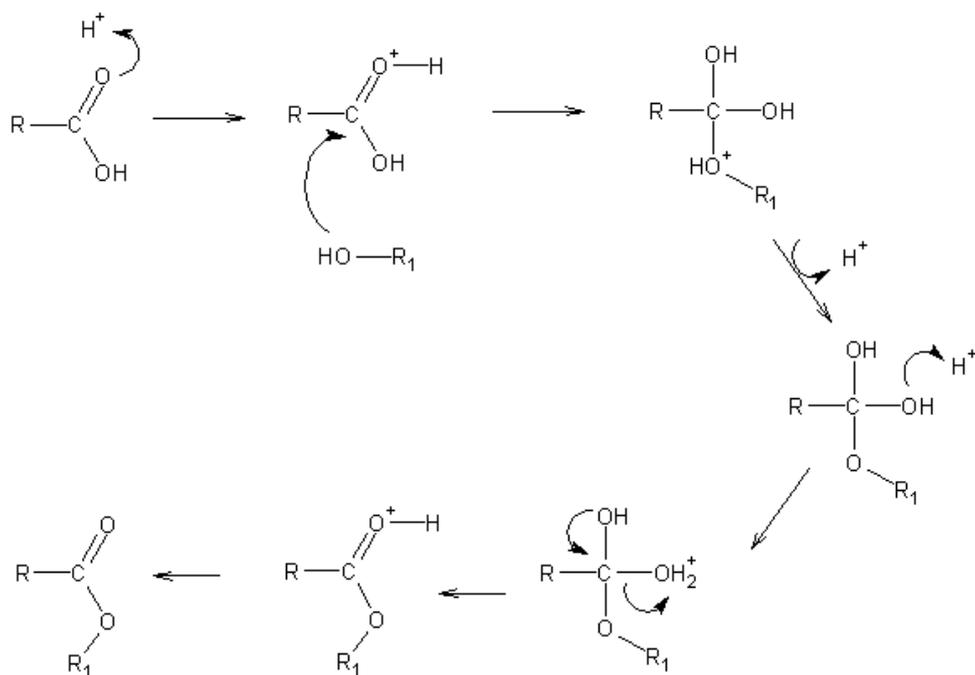


Figura 12. Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.⁷¹

A taxa de conversão do ácido carboxílico em ésteres é dependente das condições do processo. Como a reação de esterificação é reversível, o sítio ácido catalisa tanto a reação direta quanto a reação inversa.⁶⁸ Para a reação ser mais eficiente deve-se deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos através da remoção de água por adsorção ou pelo dispositivo Dean-Starck.^{68,70} Deve-se ainda controlar variáveis como acidez do ácido carboxílico, temperatura, concentração de catalisador e quantidade de reagentes.⁶⁸

Em reações de esterificação, a reatividade dos alcoóis e ácidos carboxílicos depende, principalmente, do impedimento estérico de ambos os reagentes. Segundo Hoydonckx e colaboradores,⁶⁸ as esterificações com ácidos ou alcoóis terciários são lentas e as taxas diminuem na seguinte ordem:

$\text{HCO}_2\text{H} > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} > \text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H} > \text{R}_2\text{CHCO}_2\text{H} > \text{R}_3\text{CCO}_2\text{H}$ e $\text{CH}_3\text{OH} >$
alcoóis primários > alcoóis secundários > alcoóis terciários.

As reações de esterificação têm elevado interesse comercial, pois podem ser empregados em uma série de aplicações: solventes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências, fragrâncias, biocombustível e como intermediário químico para as indústrias farmacêuticas, de herbicidas e de pesticidas.⁶⁸ As reações de esterificação ocorrem mediante a utilização de catalisadores de Brønsted, como resinas de troca iônica ácidas, ácido sulfúrico, ácido p-tolueno sulfônico, ácido clorídrico, entre outros.^{72,73} No entanto, resinas de troca iônica ácidas possuem baixa estabilidade térmica, de modo que só podem ser utilizadas em reações abaixo de 100 °C. Já os ácidos homogêneos são muito corrosivos e difíceis de serem removidos do meio reacional, tendo de ser neutralizados após a reação para minimizar o impacto ambiental.^{3,72}

Esses problemas podem ser superados pelo uso de catalisadores sólidos,⁷³⁻⁷⁵ pois oferecem fácil separação do meio reacional, reuso do catalisador, redução da corrosão de equipamentos e menor impacto ambiental.^{74,75} Porém os sistemas heterogêneos apresentam menores rendimentos, necessitando de maiores tempos de reação e maiores temperaturas.^{74,76}

Caetano e colaboradores⁶⁹ sintetizaram o palmitato de metila utilizando como catalisador os ácidos HPW, HPMo e HSiW imobilizados em sílica pela técnica de sol-gel. Observou-se que a atividade catalítica para a reação entre o ácido palmítico e metanol apresentou a seguinte ordem: HPW/sílica >

HSiW/sílica > HPMo/sílica. A esterificação do ácido oleico com etanol foi estudada por Oliveira e colaboradores⁷⁷ usando como catalisador o HPW suportado em zircônia (ZrO₂) em diferentes proporções (5, 10, 15, 20, 25, 40 e 60% m/m). Os resultados mostraram uma conversão de 88% de ácido oleico com o catalisador 20%HPW/ZrO₂. Após a reutilização do catalisador ainda foram obtidas conversões da ordem de 70%.

Alsame e colaboradores⁷⁸ realizaram reações de esterificação do ácido hexanóico com metanol utilizando diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos. A atividade catalítica dos HPAs foi significativamente mais elevada do que as reações com catalisadores ácidos convencionais. Dentre eles, o heteropolissal Cs_{2,5}H_{0,5}PW apresentou alta atividade catalítica e elevada estabilidade à lixiviação.

1.3.2. Oxidação de Alcoóis

A oxidação de compostos orgânicos tem elevada importância, com aplicações na indústria farmacêutica, petroquímica, agroquímica e de polímeros.⁷⁹ Na presença de agentes oxidantes, os alcoóis primários reagem formando inicialmente um aldeído e então, com o aldeído sendo oxidado, um ácido carboxílico. Os alcoóis secundários, diferentemente dos primários, são oxidados apenas à cetona, enquanto os alcoóis terciários não sofrem oxidação.^{80,81}

A oxidação em fase líquida emprega uma série de oxidantes, tais como, oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio, alquil peróxidos, entre outros. A escolha do oxidante deve considerar a seletividade, cinética da reação, custo e

impacto ambiental.⁸² A catálise oxidativa envolve três tipos distintos de processo: (i) no primeiro, a catálise auto-oxidativa, o catalisador acelera a formação de radicais e favorece a reação do substrato com o oxigênio; (ii) no segundo tipo, o substrato se coordena ao metal; e (iii) no terceiro, os átomos de oxigênio são transferidos para o substrato.⁸³

Os POMs têm sido empregados em diversas reações de oxidação, tanto na catálise homogênea, quanto na heterogênea. Seu sucesso se deve a características análogas as das metaloporfirinas, como elevada estabilidade e resistência a oxidação, o que originou a denominação “porfirinas inorgânicas”.⁸¹ Reações de oxidação em presença de peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas empregando ânions de Keggin como catalisador são descritas pelo sistema Ishii-Venturello.⁸⁴⁻⁸⁶ Ishii e colaboradores⁸⁴ procederam a epoxidação do 1-octeno em sistema bifásico, obtendo alta seletividade, e realizaram a epoxidação de alcoóis alílicos em presença de H₂O₂ com elevados rendimentos. Venturello e colaboradores⁸⁵ realizaram a epoxidação de olefinas em sistemas bifásicos utilizando agentes de transferência de fase na presença de peróxido de hidrogênio diluído e em meio ácido. Foi demonstrado que o ânion PW₁₂O₄₀³⁻ é inicialmente degradado por peróxido para formar PO₄[WO(O₂)₂]₄³⁻, sendo este último a espécie ativa nos sistemas catalíticos de Ishii-Venturello.⁸⁴⁻⁸⁸

Kanjina e Trakarnpruk⁸³ descreveram a oxidação seletiva de ciclohexanol e álcool benzílico utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e diferentes POMs como catalisadores. Os resultados mostraram que

a atividade catalítica é dependente do tipo de cátion de compensação e do metal que compõe o ânion. Para a série de polioxotungstatos, de fórmula $\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ (sendo M um metal de transição), a reatividade varia na seguinte ordem: Ni > Co > Mn. Para a série de polioxovanadatos, de fórmula $\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_{3+x}[\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]$, a atividade catalítica diminuiu com o aumento do número de átomos de vanádio no catalisador. Usando o $\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ como catalisador, o ciclohexanol foi oxidado para ciclohexanona com rendimento de 98% e seletividade de 100 %. Já para a oxidação do álcool benzílico à benzaldeído obteve-se um rendimento de 96 % e seletividade de 37 %.

1.4. Objetivos

O emprego de materiais híbridos orgânico-inorgânicos como catalisadores vem sendo objeto de um número crescente de pesquisas em função de sua diversidade de aplicações.^{49,50} No entanto, os estudos com materiais híbridos envolvendo polioxometalatos não têm mostrado a correlação entre o teor de substituição dos prótons do HPA por surfactante e as propriedades destes materiais. Desse modo, o objetivo principal do presente trabalho foi desenvolver catalisadores heterogêneos baseados na interação de HPAs com diferentes teores do surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) e estudar suas propriedades e aplicações na catálise ácida e oxidativa.

As propriedades estruturais e morfológicas dos catalisadores obtidos, com diferentes teores de H₃PW ou H₃PMo e o sal quaternário de amônio, serão analisadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do

infravermelho (FTIR), análise térmica (TG/DTG/DTA), ressonância magnética nuclear de ^{31}P (RMN), análise elementar por CHN e fluorescência de raios X (FRX/EDX), análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

A atividade dos catalisadores será avaliada em reações ácido-base e de oxirredução. Na primeira, o estudo da atividade e estabilidade dos catalisadores será realizado através da conversão do ácido acético com álcool benzílico, em reações de esterificação de Fisher. Já as reações de oxidação serão avaliadas com álcool benzílico na presença de peróxido de hidrogênio. Em ambas as reações serão feitos estudos da relação entre o teor de substituição dos prótons do HPA por surfactante com a atividade catalítica. As taxas de conversão serão analisadas por cromatografia gasosa (CG-FID).

EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados para preparação, caracterização e aplicação dos catalisadores nas reações de oxidação e esterificação estão descritos abaixo.

2.1. Materiais (ordem alfabética)

- Acetonitrila, CH_3CN , pureza $\geq 99,8\%$, Vetec;
- Ácido acético, CH_3COOH , pureza $\geq 99,7\%$, Vetec;
- Ácido clorídrico, HCl , solução 37% (m/m) em água, Vetec;
- Ácido 12-molibdofosfórico hidratado, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich;
- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich;
- Álcool benzílico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, pureza $\geq 99,7\%$, Quimex;
- α -Alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pureza $\geq 99\%$, Sigma–Aldrich;
- Ar sintético 5.0, $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ($80 \pm 0,5\%$ e $20 \pm 0,5\%$, respectivamente), pureza $\geq 99,999\%$, White Martins.
- Brometo de potássio, KBr , pureza $\geq 99,5\%$, Merck;
- Cicloexano, C_6H_{12} , pureza $\geq 99\%$, Vetec;
- Cloreto de cetiltrimetilamônio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, solução 25% (m/m) em água, Sigma–Aldrich;
- Clorofórmio deuterado, CDCl_3 , pureza $\geq 98\%$, Sigma–Aldrich;
- Etanol (EtOH), pureza $\geq 99,8\%$, Vetec;
- Hélio 5.0, He , pureza $\geq 99,999\%$, White Martins;

- Hidrogênio 5.0, H₂, pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Nitrato de prata, AgNO₃, pureza = 99,5%, Fluka;
- Nitrogênio 5.0, N₂, pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Papel Filtro de microfibra de vidro, GF/F, 125 mm, Whatman;
- Peróxido de Hidrogênio, pureza ≥ 99%, Synth;
- Piridina, C₅H₅N, pureza ≥ 99,5%, Vetec.

2.2. Preparação dos Catalisadores

Os HPAs modificados com surfactantes foram obtidos adicionando-se uma solução aquosa 25% de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) a um balão de fundo redondo contendo uma solução (0,1 g mL⁻¹) de ácido 12-tungstofosfórico (HPW) ou ácido 12-molibdofosfórico (HPMo). A quantidade adicionada da solução de CTAC foi determinada segundo o grau de substituição que se deseja encontrar.

Na síntese I, adotada no presente trabalho como condição padrão, os materiais híbridos foram obtidos por titulação gota a gota de diferentes quantidades de ácido 12-tungstofosfórico (HPW) ou ácido 12-molibdofosfórico (HPMo) em 12,5 mL de uma solução 25% de cloreto de cetiltrimetilamônio, objetivando-se preparar catalisadores com excesso de surfactante. Esta solução foi mantida sob agitação constante em recipientes fechados à temperatura ambiente durante 24 h. Os sólidos obtidos foram filtrados a vácuo e lavados com água destilada até estarem livres de íons cloretos. Esse teste foi

realizado empregando-se uma solução 0,2 mol L⁻¹ de AgNO₃ na água de lavagem. Os materiais lavados foram secos em um forno a vácuo a 100 °C.

Uma vez que se observou uma precipitação inicial desses catalisadores, realizou-se as sínteses II e III com tempo de agitação de apenas 1 hora. Com o objetivo de se obter catalisadores com uma, duas ou três substituições, uma quantidade previamente determinada da solução de CTAC foi adicionada a solução de HPW ou HPMo (Figura 12 e Figura 13, respectivamente). Na síntese II os materiais foram lavados até a ausência total de ânions cloreto e foram secos em um forno a vácuo a 100 °C e na síntese III os catalisadores não foram lavados e foram secos por evaporação lenta do solvente em dessecadores.

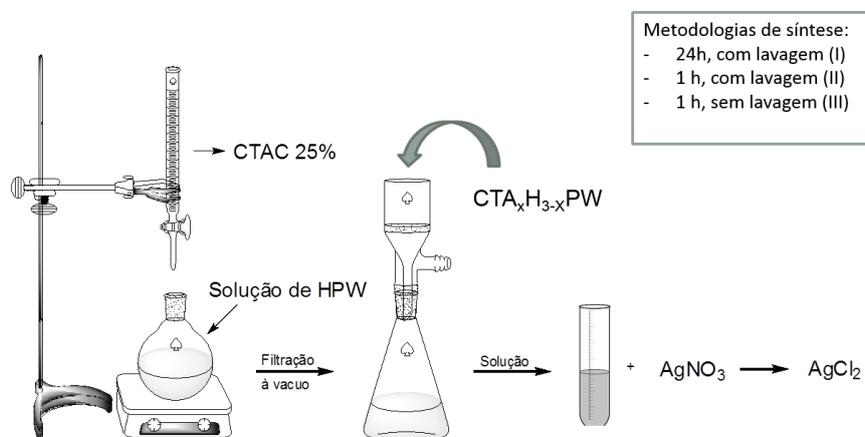


Figura 13. Representação da síntese dos catalisadores da série CTA_xH_{3-x}PW

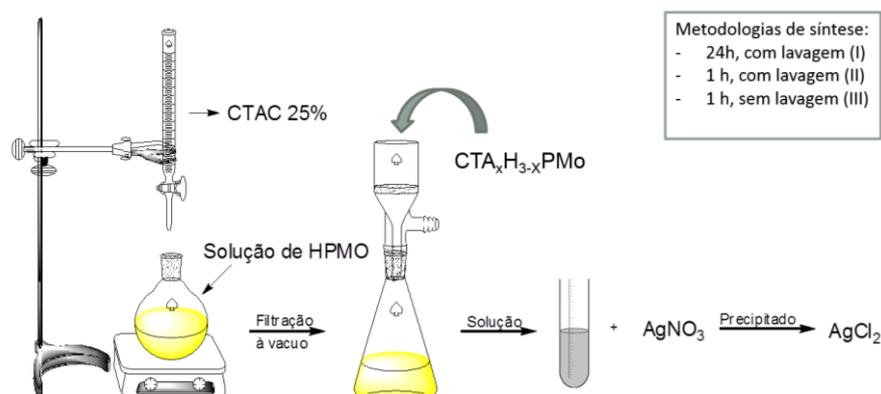


Figura 14. Representação da síntese dos catalisadores da série $CTA_xH_{3-x}PMo$

Com o objetivo de investigar o processo de síntese, os seguintes parâmetros foram alterados: (i) pH, o HPA foi solubilizado em água ou em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl antes da adição de CTAC; (ii) tempo, a síntese foi realizada durante 24h ou 1 h; (iii) lavagem, neste caso as amostras não foram lavadas e o solvente foi removido por evaporação lenta à temperatura ambiente; e (iv) secagem, utilizou-se um dessecador ou forno a vácuo.

2.3. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram submetidos a estudos de DRX para verificação da sua cristalinidade, FTIR, RMN, análises térmicas (TG/DTG/DTA) para determinação das condições de estabilidade térmica dos materiais e análises de CHN e FRX/EDX para obtenção da composição química das amostras. A solubilidade foi avaliada por UV-VIS. Experimentos de adsorção gasosa de piridina foram realizados a fim de se estudar a acidez dos materiais.

Análises morfológicas e estudos das dimensões das partículas foram realizadas por MEV e MET.

Os programas computacionais utilizados para a análise dos dados de RMN, FTIR e DRX foram os programas OMNIC 8.0 da Thermo Scientific, OPUS-NT 3.1 da Brüker, OriginPro 8.0 da OriginLab e SpecManager 10.0 da ACD Labs. Para o tratamento dos dados de análise térmica foi também utilizado o programa Universal Analysis 3.1E da TA Instruments. Os ensaios catalíticos foram avaliados em um cromatógrafo gasoso e analisados no *software* GC solution 2.31 da Shimadzu.

2.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram coletados em um difratômetro de pó D8 FOCUS da Brüker, com radiação Cu-K α = 1,5418 Å, 40 kV e 30 mA. A varredura foi realizada a 2° min⁻¹ e os valores de 2 θ foram analisados na região entre 1,5 e 50°.

2.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific, equipado com detector DTGS, utilizando-se uma mistura de 1% da amostra diluída em KBr. Os espectros foram adquiridos a 4 cm⁻¹ de resolução após o acúmulo de 128 varreduras, abrangendo a região de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{31}P

Os espectros de RMN foram realizados em solução de acetonitrila deuterada/acetonitrila (1:1, v/v), empregando como referência um capilar com ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 , 85%, $\delta = 0$ ppm), como padrão externo. Os espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos em um espectrômetro Avance III HD 600 da Brüker, equipado com um probe PABBO de 5 mm, com tempo de aquisição de 0,34 s, duração do pulso de 12 μs , intervalo entre pulsos de 2 s e 128 varreduras foram adquiridas para cada espectro.

2.3.4. Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas a partir de um analisador térmico modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. As análises foram obtidas da temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de 100 mL min^{-1} . A referência utilizada nas análises foi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.3.5. Análise Elementar (CHN e FRX/EDX)

A análise elementar dos materiais foi realizada utilizando um analisador de C, H e N da Perkin Elmer (modelo 2400 série II) em cadinhos de estanho, e um espectrômetro de fluorescência de Raios X da Shimadzu (modelo EDX 720) sob vácuo (45 Pa) e com fonte de raios X de ródio a 15 (Na-Sc) e 50 (Ti-U) kV.

2.3.6. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-VIS)

O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro UV-VIS da Varian (modelo Cary 5). As análises foram realizadas no modo *dual-beam*, onde a amostra a ser analisada foi transferida para uma cubeta de quartzo (caminho ótico de 1 cm) e em outra cubeta de quartzo idêntica foi colocado o respectivo solvente a ser empregado como branco. As varreduras foram executadas no intervalo de 400 a 175 nm.

2.3.7. Sistema para Adsorção Gasosa de Piridina

Os experimentos de adsorção gasosa de piridina foram realizados por DRIFTS (espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier) em um acessório de reflectância difusa da Spectra-Tech (Collector™ II) contendo uma cela de aquecimento, Figura 15.



Figura 15. Acessório de DRIFTS (a) e cela de aquecimento (b).⁸⁷

A este acessório foram adaptadas conexões que permitiam a passagem direta de N₂ anidro ou a passagem de N₂ sobre a piridina líquida antes de entrar em contato com a amostra. À saída do tubo foi adicionado um sistema

contendo uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl para neutralizar o excesso de base, como mostrado na Figura 16. As amostras foram colocadas diretamente na cela de aquecimento e secas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min sob fluxo de N_2 . A temperatura foi então reduzida para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e iniciou-se a passagem de piridina diluída em N_2 por 30 min. Após esta etapa, a amostra foi mantida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de N_2 por 15 min para remoção de piridina fisicamente adsorvida. Por fim, o acessório foi resfriado até $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para aquisição dos espectros no FTIR em um espectrômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific (8 cm^{-1} de resolução e 128 varreduras).

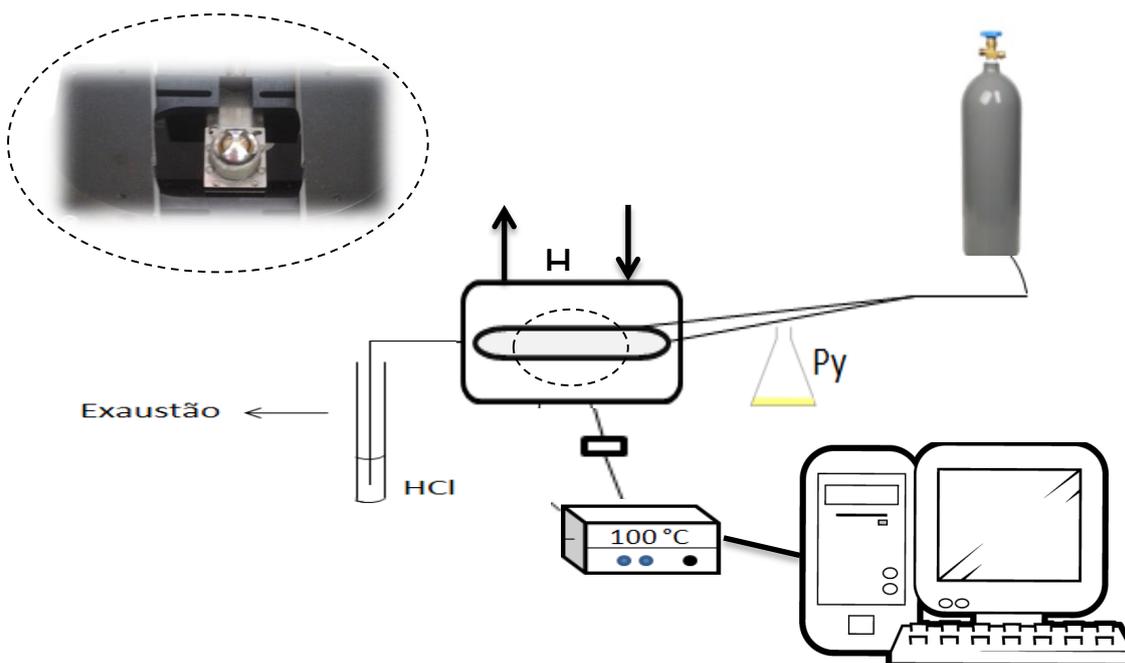


Figura 16. Esquema simplificado do sistema de adsorção de piridina gasosa.

2.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para obtenção das imagens de MEV, os materiais foram depositados em uma fita de carbono dupla face sob os *stubs*. As amostras foram revestidas

com platina, em um revestidor de metalização (do inglês, *sputter coater*) SCD 500 (modelo Leica). Posteriormente, as imagens foram obtidas em um microscópio de varredura JSM 7001F da JEOL.

2.3.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para obtenção das imagens de MET, preparou-se uma suspensão de aproximadamente 1 mg do material em cerca de 1 mL de álcool etílico comercial. Posteriormente, a suspensão foi colocada em um ultrassom para garantir melhor dispersão do sólido. Cerca de 1 μ L dessa amostra foi adicionada a uma tela de cobre e, após 24 h de secagem, procedeu-se a análise em um MET 1011 da JEOL.

2.4. Ensaio Catalíticos

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi avaliada nas reações de esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH) e na oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio. Dessa forma, foi possível avaliar a atividade dos materiais em ambos os tipos de catálise, ácido-base e oxirredução.

2.4.1. Reações de Esterificação

Para avaliar a atividade dos novos materiais, os ensaios catalíticos das reações de esterificação foram realizados em fase líquida e em condições de refluxo (Figura 17). A variação da proporção molar de ácido acético e álcool benzílico nas reações foi de 2:1 e 1:1 (HAc:BzOH), utilizando-se 5 ou 10% de catalisador em massa. As reações se procederam variando-se a temperatura,

entre 60 °C a 120 °C, por 2 h e com agitação constante. A atividade máxima do catalisador foi avaliada nas condições ótimas de reação, porém com um tempo reacional de 12 h.

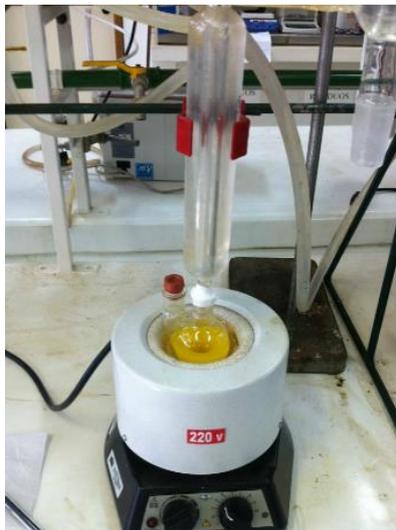


Figura 17. Sistema de refluxo para reação de esterificação.

Alíquotas foram retiradas da reação a cada 30 min, solubilizadas em acetona e analisadas em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG-FID). A conversão da reação foi calculada a partir do quociente da intensidade do produto principal (acetato de benzila) sobre a soma das intensidades do acetato de benzila mais álcool benzílico.

2.4.2. Reações de Oxidação

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um sistema equivalente ao descrito no item 2.4.1. Para avaliar o efeito dos materiais na catálise oxidativa, procedeu-se a reação de oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio nas proporções 0,5:1 e 1:1 (H_2O_2 :BzOH) a 60 °C. Os produtos das

reações foram analisados utilizando o mesmo procedimento descrito no item 2.4.1. A conversão da reação foi calculada a partir do quociente da intensidade dos produtos sobre a soma das intensidades dos produtos e álcool benzílico.

2.4.3. Análise por Cromatografia Gasosa (CG-FID)

Os ensaios catalíticos foram avaliados em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG-FID), modelo GC-17A da Shimadzu. A coluna utilizada foi a Elite-WAX da PerkinElmer (30 m x 0,32 mm x 0,5 μ m), cuja fase estacionária é de polietileno glicol. Em cada análise, 0,1 μ L da amostra foram injetados na coluna e a programação de temperatura do forno apresentou as seguintes condições: início a 35 °C por 2,5 min, seguido de rampa de 50 °C min⁻¹ até 140 °C. O tempo total de corrida para cada amostra foi de 7,6 min. A temperatura do injetor e a temperatura do detector foram ambas de 250 °C. O gás de arraste empregado foi o hélio (He). As intensidades dos picos foram geradas no *software* GC solution 2.31 da Shimadzu.

RESULTADOS & DISCUSSÃO

3. RESULTADOS & DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Série CTA_xH_{3-x}PW

3.1.1. Caracterização Quantitativa

A determinação quantitativa dos materiais foi realizada através de análises elementares de CHN e TG, para definir o conteúdo de carbono, nitrogênio, hidrogênio, água e [PW₁₂O₄₀]³⁻. Na maioria dos casos, os valores encontrados confirmaram as proporções molares de heteropolíaco: surfactante (HPA:CTA) utilizadas nos procedimentos de síntese, vide Tabela 3.

Tabela 3. Composição da série CTA_xH_{3-x}PW determinada por CHN e TG.

Amostra	%PA ^{a,b}	%C ^a	%H ^a	%N ^a	%H ₂ O ^a
CTAH ₂ PW ^e	87,8 (88,2)	7,0 (7,0)	1,6 (1,6)	0,4 (0,4)	3,1 (3,0)
CTA _{1,7} H _{1,3} PW ^c	84,2 (84,5)	11,3 (11,4)	2,7 (2,3)	0,7 (0,7)	1,1 (1,1)
CTA _{1,9} H _{1,1} PW ^d	76,6 (76,8)	18,7 (18,3)	3,2 (3,4)	1,1 (1,1)	0,4 (0,4)
CTA _{2,5} H _{0,5} PW ^c	79,2 (79,3)	15,9 (15,7)	2,9 (3,0)	1,0 (1,0)	1,0 (1,0)
CTA _{2,9} H _{0,1} PW ^e	68,3 (68,6)	25,1 (24,9)	4,7 (4,7)	1,5 (1,5)	0,4 (0,4)
CTA _{3,0} PW ^c	67,4 (67,5)	25,7 (25,5)	4,8 (4,8)	1,6 (1,6)	0,6 (0,6)
CTA _{3,2} PW ^c	75,3 (75,2)	19,6 (19,1)	3,0 (3,7)	1,2 (1,2)	0,9 (0,9)
CTA _{4,0} PW ^c	71,6 (71,3)	22,6 (23,8)	4,2 (3,3)	0,5 (0,5)	1,1 (1,1)
CTA _{7,1} PW ^c	58,3 (58,4)	33,3 (33,9)	5,8 (6,2)	2,1 (2,0)	0,5 (0,6)
CTA _{7,9} PW ^c	57,7 (58,0)	35,2 (34,5)	6,2 (6,5)	0,4 (0,4)	0,6 (0,6)
CTA _{10,2} PW ^c	47,3 (47,2)	38,9 (38,2)	6,8 (7,7)	2,4 (2,3)	4,6 (4,6)
CTA _{28,0} PW ^c	26,2 (26,2)	58,5 (58,2)	10,6 (10,9)	3,6 (3,6)	1,1 (1,1)

^aValor teórico entre parênteses. ^bDeterminado pela equação %PA = 100 - %C - %H - %N - %O, onde PA = [PW₁₂O₄₀]³⁻. ^cAmostras obtidas nas condições padrão. ^dAmostras obtidas com tempo de síntese de 1 h. ^eAmostras obtidas sem lavagem e seca por evaporação à temperatura ambiente.

Para os heteropolissais mono (CTAH₂PW) e dissubstituídos (CTA₂HPW) obteve-se uma quantidade maior de cátions do que o esperado, amostras CTA_{1,7}H_{1,3}PW e CTA_{2,5}H_{0,5}PW na Tabela 3, respectivamente. O heteropolissal

trissubstituído ($\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$) correspondeu ao grau de troca esperado. As variações de composição para condições subestequiométricas estão em concordância com trabalhos anteriores.^{7,35}

As discrepâncias observadas entre a proporção molar de síntese e a composição química para as amostras mono e dissustituídas, também foram relatadas por Essayem e colaboradores para a série $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$. Neste caso, a composição do sal de céσιο monossustituído (CsH_2PW) foi determinada experimentalmente como sendo $\text{Cs}_{1,8}\text{H}_{1,2}\text{PW}$.³⁵ Estas diferenças podem ser atribuídas, pelo menos em parte, ao número de prótons que permaneceram no sal sólido após sua preparação e ao procedimento de lavagem utilizado após precipitação para remover moléculas de surfactante e ânions $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ que não reagiram.⁷

Os catalisadores preparados em meio ácido ou sob aquecimento a 75 °C apresentaram as mesmas proporções molares de heteropoliácido:surfactante dos materiais sintetizados em meio neutro ou em temperatura ambiente, os heteropolissais dissustituídos também apresentaram uma quantidade maior de cátions do que o esperado, correspondente a $\text{CTA}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, para ambos os casos. Dessa forma, apenas os catalisadores cuja a síntese foi realizada em meio neutro e em temperatura ambiente foram apresentados.

De acordo com Misono, o sal CsH_2PW sintetizado sem a etapa de lavagem é uma mistura de Cs_2HPW e H_3PW , indicando a precipitação preferencial dos sais di e trissustituídos.⁸⁹ Dessa forma, a obtenção das amostras de sais mono e dissustituídos da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ só foi possível através da

modificação dos parâmetros de síntese. A síntese do CTAH₂PW foi repetida sem a etapa de lavagem e o sólido foi obtido por um processo de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente. Já a amostra CTA₂HPW foi obtida reduzindo-se o tempo de síntese para 1 h. A análise elementar destas amostras apresentou boa concordância, com as composições CTAH₂PW e CTA_{1,9}H_{1,1}PW, respectivamente (Tabela 3). Para comparação, o sal trissubstituído também foi preparado sem a etapa de lavagem e por evaporação do solvente, obtendo-se a amostra CTA_{2,9}H_{0,1}PW.

Em solução aquosa é de se esperar que o HPW esteja totalmente dissociado em água e a faixa de concentração de CTA (30 - 430 mmol L⁻¹) usado no procedimento de síntese está acima da sua concentração micelar crítica (CMC) (1,58 mmol L⁻¹).⁹⁰ Nesta condição, as moléculas de surfactantes não estão dissociadas como íons e a agregação é significativa.⁹¹ Desse modo, a síntese da série CTA_xH_{3-x}PW não deve seguir o mecanismo relatado na literatura para cátions inorgânicos (como, Cs⁺, NH₄⁺ e Ag⁺)^{37,39,92,93} e o caráter anfifílico das espécies CTA deve desempenhar um papel importante na formação dos materiais. De fato, a adição de excesso de CTAC (*i.e.*, uma quantidade maior que a proporção estequiométrica de 3 moléculas de CTA para uma de HPW), resultou na precipitação de materiais com composições singulares do tipo CTA_xPW, onde $x > 3,0$ (Tabela 3). Vale ressaltar que a análise elementar destas amostras por FRX/EDX não revelou a presença de íons cloreto, de modo que estes foram corretamente removidos durante a etapa de lavagem e não estão atuando como contra-íons dos cátions CTA.

Acima da CMC, moléculas surfactantes se auto-organizam (*self-assembly*) em uma variedade de estruturas (e.g., micelas, nanotubos, etc.), de modo que os domínios hidrofílicos da molécula fiquem expostos em solução aquosa, enquanto os domínios hidrofóbicos ficam protegidos no interior da micela. Estas estruturas variam de acordo com a temperatura, o tipo de surfactante e sua concentração. A Figura 18 exibe um diagrama de fase binário em solução aquosa em função da concentração do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e da temperatura.⁹⁴ As fases descritas na Figura 18 foram exemplificadas na Figura A1 (Anexo A).

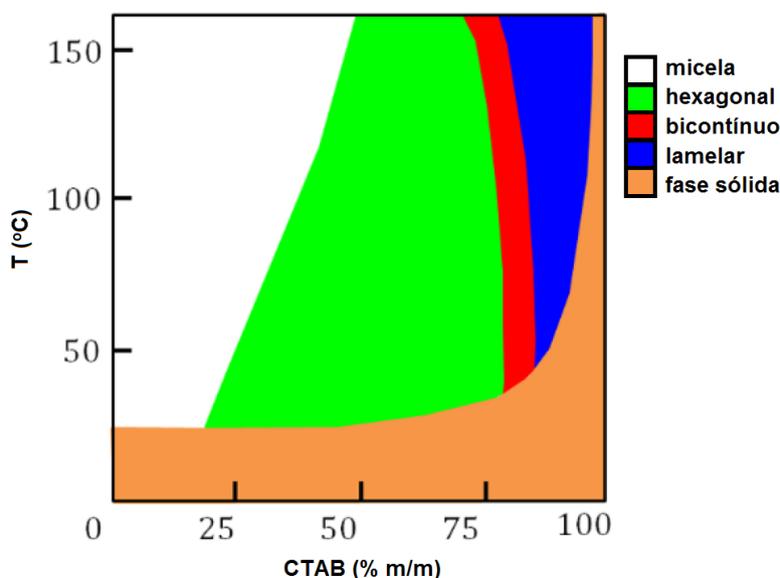


Figura 18. Diagrama de fase binário em solução aquosa em função da concentração de CTAB e temperatura.⁹⁴

Assumindo um comportamento similar para o CTAC em solução aquosa, pode-se observar que entre a temperatura ambiente e 150 °C, dentro da faixa de concentração utilizada nos procedimentos de síntese (30 - 430 mmol L⁻¹ ou 1,0 - 12,2 % m/m), as moléculas do surfactante estão preferencialmente na forma de micelas. De fato, o aumento da temperatura no procedimento de

síntese para 75 °C não alterou consideravelmente a composição das amostras da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ ($x \leq 3$) obtidas na Tabela 3.

A precipitação imediata dos materiais preparados com a adição de surfactante indica a formação de aglomerados de cátions surfactantes em volta dos ânions de Keggin. O aumento da concentração local de moléculas surfactante pode levar à formação de uma fase mais complexa, como hexagonal ou lamelar (Figura 18), ou a uma mistura de fases. As análises seguintes, de caracterização estrutural, tiveram como objetivo principal elucidar as questões levantadas pela análise elementar.

3.1.2. Caracterização Estrutural dos Catalisadores

3.1.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A manutenção da estrutura de Keggin nos materiais sintetizados foi verificada por FTIR. As bandas de impressão digital do HPW, presentes entre 1100 e 500 cm^{-1} , estão relacionadas com os seis tipos de ligações dos oxigênios existentes no ânion, sendo observadas em 1080 (ν_{as} P-O); 982 (ν_{as} W=O_{terminal}); 892 (ν_{as} W-O_{vértice}-W); 797 (ν_{as} W-O_{aresta}-W); 595 (δ O-P-O) e 525 cm^{-1} (ν_{s} W-O-W).⁸⁹ Muito embora, a posição exata dessas bandas seja influenciada pelo grau de hidratação do ânion de Keggin e o tipo de cátion de compensação.³⁷

A influência dos contra íons nos espectros vibracionais de ânions complexos no estado sólido tem sido amplamente estudada, com vários tipos

de abordagens. Uma delas considera as interações cátion-ânion como perturbações sobre a distribuição da densidade de carga, sobre a geometria do ânion e, conseqüentemente, sobre os espectros vibracionais.⁹⁵

As Figuras 19 a 22 exibem os espectros de FTIR das amostras derivadas da interação entre moléculas de CTA e o HPW hidratado.

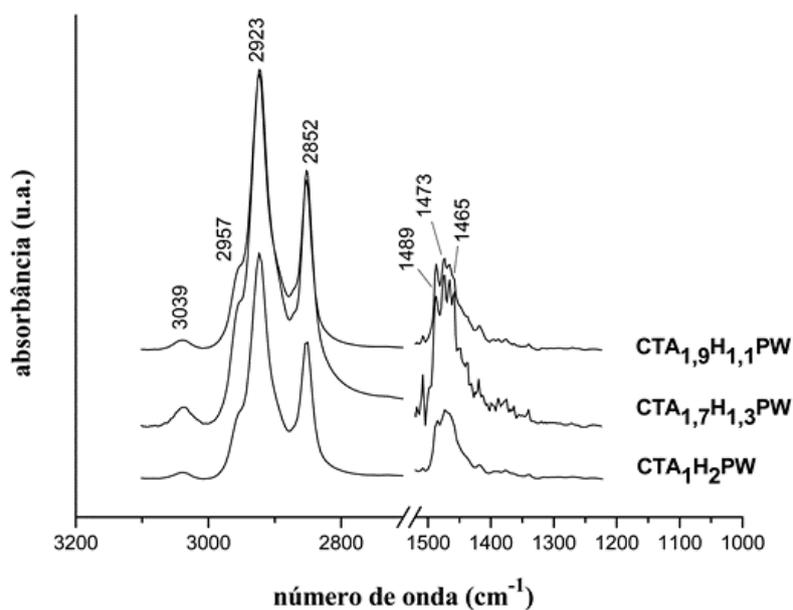


Figura 19 a. Espectros de FTIR do CTAH₂PW; CTA_{1,7}H_{1,3}PW; CTA_{1,9}H_{1,1}PW na faixa de 3200 a 1200 cm⁻¹.

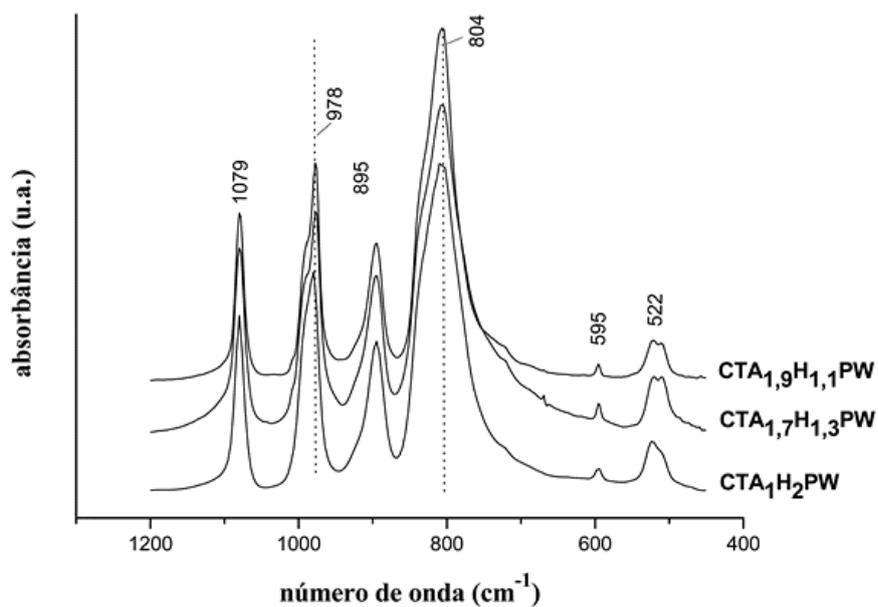


Figura 19 b. Espectros de FTIR do CTA₁H₂PW; CTA_{1,7}H_{1,3}PW; CTA_{1,9}H_{1,1}PW na faixa de 1200 a 400 cm⁻¹.

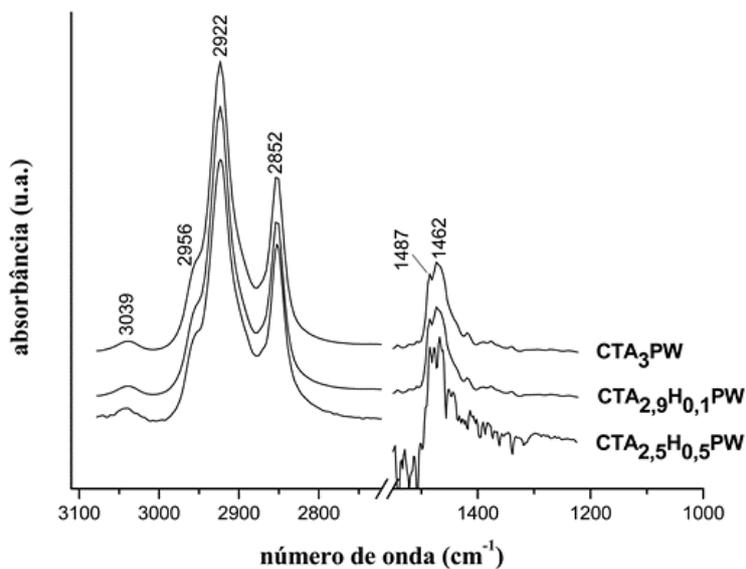


Figura 20 a. Espectros de FTIR do CTA_{2,5}H_{0,5}PW; CTA_{2,9}H_{0,1}PW; CTA_{3,0}PW na faixa de 3100 a 1200 cm⁻¹.

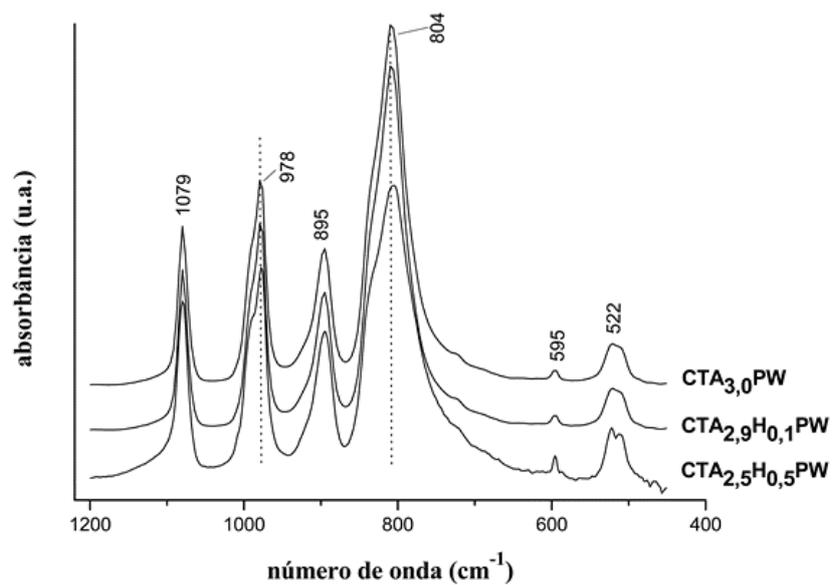


Figura 20 b. Espectros de FTIR do CTA_{2,5}H_{0,5}PW; CTA_{2,9}H_{0,1}PW; CTA_{3,0}PW na faixa de 1200 a 400 cm⁻¹.

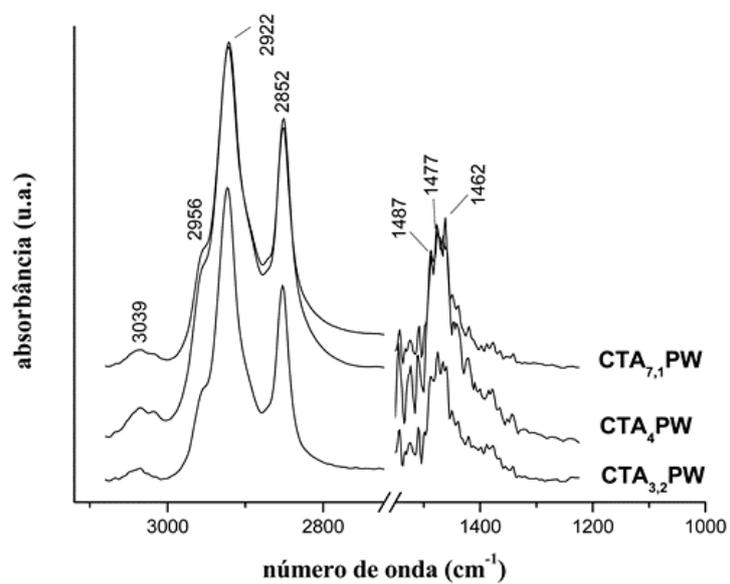


Figura 21 a. Espectros de FTIR do CTA_{3,2}PW; CTA_{4,0}PW; CTA_{7,1}PW na faixa de 3200 a 1200 cm⁻¹.

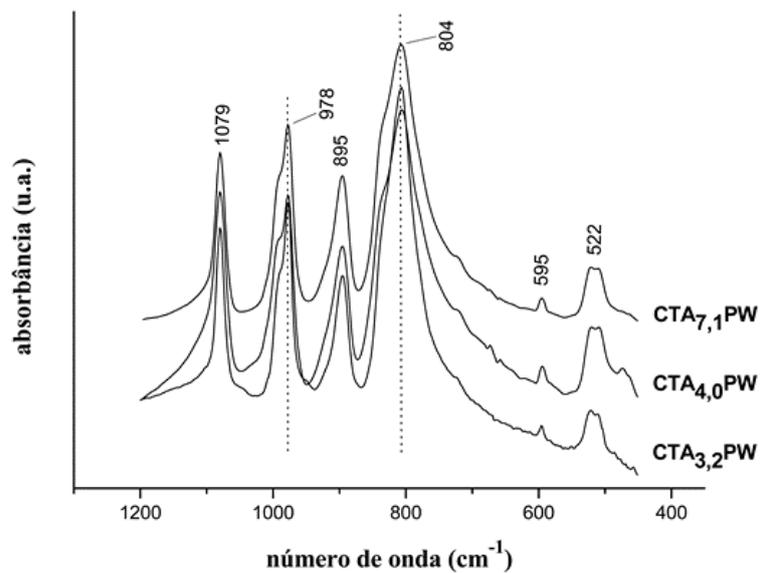


Figura 21 b. Espectros de FTIR do CTA_{3,2}PW; CTA_{4,0}PW; CTA_{7,1}PW na faixa de 1200 a 400 cm⁻¹.

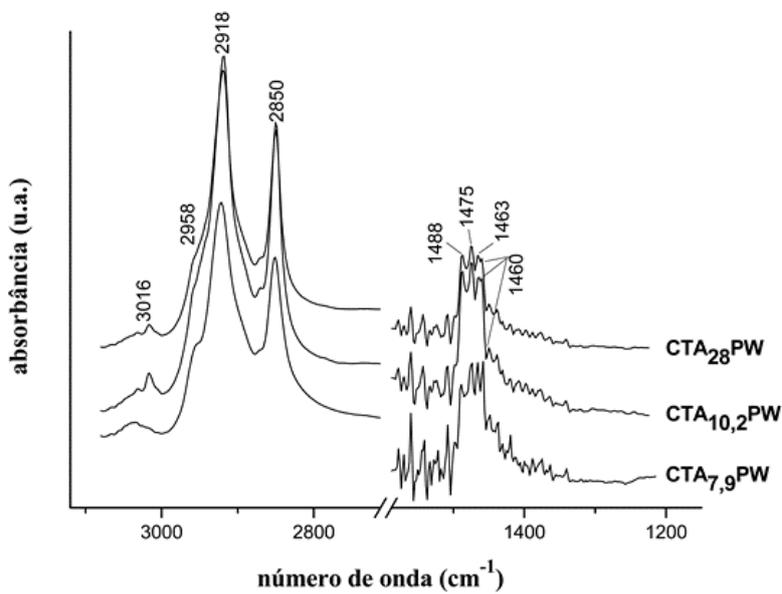


Figura 22 a. Espectros de FTIR do CTA_{7,9}PW; CTA_{10,2}PW; CTA_{28,0}PW na faixa de 3200 a 1200 cm⁻¹.

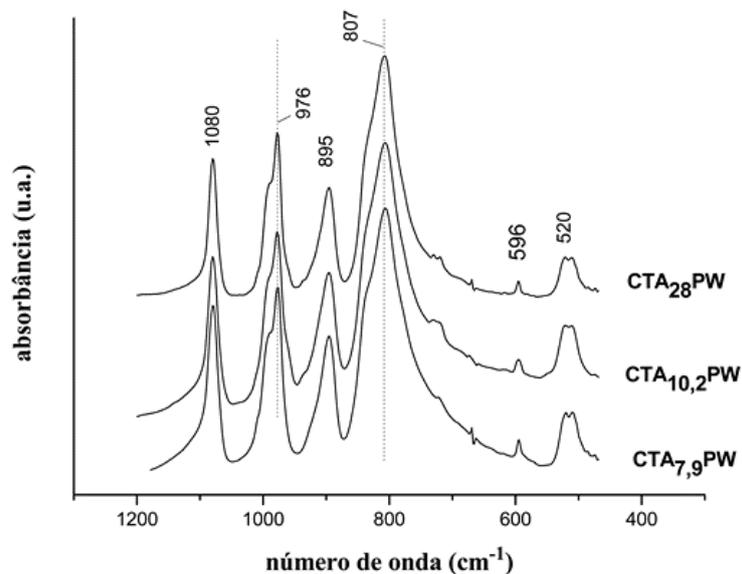


Figura 22 b. Espectros de FTIR do CTA_{7,9}PW; CTA_{10,2}PW; CTA_{28,0}PW na faixa de 1200 a 400 cm⁻¹.

Os espectros das Figuras 19 b., 20 b., 21 b. e 22 b. mostram a região de impressão digital (*fingerprint*) do ânion de Keggin para as amostras sintetizadas. As bandas que apresentaram maiores mudanças foram aquelas associadas com átomos de oxigênio terminais ($\nu_{as}W=O_{terminal}$) em 982 cm⁻¹ e átomos de oxigênio localizados nas arestas ($\nu_{as}W-O_{aresta-W}$) em 797 cm⁻¹. Nos espectros, a banda $\nu_{as}W-O_{aresta-W}$ deslocou para números de onda mais elevados (804-807 cm⁻¹), quando comparado ao espectro do HPW (Figura A2 do Anexo A), à medida que prótons foram substituídos por moléculas de CTA. Em adição, a banda se tornou mais estreita e sua intensidade relativa, em relação às outras bandas da região de impressão digital, aumentou consideravelmente. Já a banda $\nu_{as}W=O_{terminal}$ deslocou para números de onda mais baixos. Rocchicciolo-Deltcheff e colaboradores⁹⁵ mostraram que interações ânion-ânion são reduzidas por cátions orgânicos grandes usados

como contra-íons de poliânions, resultando em deslocamentos das bandas $\nu_{as}W-O_{aresta}-W$ e $\nu_{as}W=O_{terminal}$ para números de onda mais elevados e mais baixos, respectivamente. A banda larga e de baixa intensidade relativa observada no espectro do HPW para a banda $\nu_{as}W-O_{aresta}-W$ pode estar relacionada com a presença de átomos de oxigênio protonados nas arestas (número de onda mais baixo) e não protonados (número de onda mais alto).⁹⁶ Os resultados de FTIR são consistentes com a hipótese de formação de unidades de Keggin isoladas com o aumento do conteúdo de CTA. Além disso, o deslocamento da banda $\nu W=O_{terminal}$ para menores números de onda pode também estar associada com uma menor interação entre os átomos de oxigênio terminais e as moléculas de CTA, quando comparados com a interação com o heteropoliácido substituído por próton.^{37,97,98}

No estado sólido, a estrutura secundária dos HPAs apresenta oxigênios terminais de poliânions vizinhos fazendo ligação hidrogênio com prótons hidratados, $[H(H_2O)_n]^+$.⁹⁹ Dessa forma, mesmo quando altamente hidratados, os poliânions estão próximos um do outro e ambos os efeitos, *i.e.*, ligação hidrogênio (induzindo um deslocamento para números de onda menores) e interação ânion-ânion (induzindo um deslocamento para números de onda maiores), modificam o modo vibracional $\nu_{as}W=O_{terminal}$ do ânion.¹⁰⁰ De acordo com Fournier e colaboradores,¹⁰⁰ as interações ânion-ânion são dominantes e anulam os efeitos da ligação hidrogênio, de modo que a associação dos deslocamentos do referido modo vibracional com a força da interação cátion-ânion se torna complexa.

É possível observar ainda os modos vibracionais da cadeia alquila e do grupo catiônico das moléculas de surfactante em 3038 e 3016 ($\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{CH}_3$ degenerado); 2956 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ e $\nu_{\text{s}}\text{N}-\text{CH}_3$ ombro); 2923 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2852 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1487 ($\delta_{\text{as}}\text{N}-\text{CH}_3$); 1475, 1464 e 1459 cm^{-1} (δCH_2), vide Figuras 19 a., 20 a., 21 a. e 22 a. Outras bandas não identificadas por estarem sobrepostas ou com baixa intensidade são $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$, $\delta_{\text{s}}\text{N}-\text{CH}_3$ e $\nu\text{C}-\text{N}$. O desdobramento da banda δCH_2 (1475 e 1464 cm^{-1}) está associado com a interação entre os grupos CH_2 de moléculas de surfactante adjacentes com elevado grau de organização. Também foi observado para compostos com cadeias de alquila em posição *trans* em um arranjo ortorrômico.¹⁰¹⁻¹⁰³ No entanto, o ombro em 1459 cm^{-1} pode estar relacionado com cadeias de alquila em conformação *gauche* e/ou com a deformação assimétrica de grupos CH_3 terminais.¹⁰³ Como um aumento da fração de moléculas com conformação *gauche* provoca um deslocamento da banda em 1464 cm^{-1} para maiores números de onda, a banda em 1459 cm^{-1} pode ser associada com o modo vibracional $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$.¹⁰⁴ Os espectros de surfactantes com apenas uma banda relacionada ao desdobramento do grupo CH_2 indicaram um grau de desordem das cadeias de alquila, o que não foi observado nos espectros dos materiais preparados neste trabalho.^{104,105} A Figura A3 (Anexo A) destaca a região entre 1600 e 1200 cm^{-1} do espectro de FTIR da amostra $\text{CTA}_{2,0}\text{HPW}$ para exemplificar e facilitar a visualização das bandas discutidas acima. Assim, a alta organização das cadeias de alquila sugere que as moléculas do CTA estão empacotadas em camadas organizadas (arranjo lamelar), uma vez que o aumento do teor das moléculas catiônicas promove a agregação de CTA ao redor do ânion de Keggin.

A Figura 23 demonstra um possível mecanismo de formação de espécies lamelares a partir da combinação de micelas vizinhas (Figura 23a-c). Entretanto, vale a pena ressaltar que a imagem é apenas uma representação idealizada do mecanismo de síntese, de modo que os átomos envolvidos não estão em escala e que a estrutura lamelar formada não se encontra a 90° em relação ao plano. De fato, Nyman e colaboradores¹⁰⁶ prepararam o material $\text{CTA}_{4,0}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ e propuseram a formação de uma fase lamelar, onde camadas de ânions de Keggin estão alternadas com camadas de moléculas do surfactante orientadas a 35° do plano. A Figura 23d mostra uma camada de ânions $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, sendo as cabeças polares dos cátions CTA representados pelos pontos.

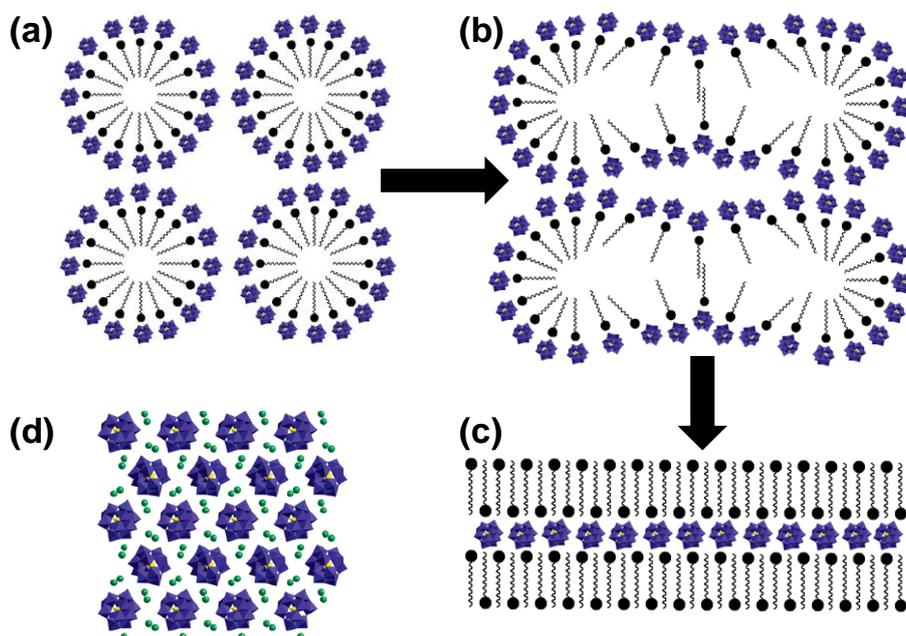


Figura 23. Representação do mecanismo de formação dos materiais sintetizados: (a) micelas interagindo com ânions de Keggin; (b) interação entre micelas vizinhas; (c) formação de uma estrutura lamelar idealizada; e (d)

representação de uma camada de ânions $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, onde os pontos verdes indicam os cátions CTA.¹⁰⁶

3.1.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 24 a 26 estão apresentados os difratogramas na região de 1,5 a 50° para a série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$. Os padrões cristalinos do HPW são bem conhecidos e são dependentes do grau de hidratação.^{6,35,107,108} Nos difratogramas obtidos observou-se que, em maiores ângulos (8 a 50°), os materiais que exibem algum padrão cristalino mostraram picos relacionados a diferentes fases do HPW (cúbico⁹⁹ e triclinico¹⁰⁸, picos marcados com ● e ■ na Figura 24, respectivamente). À medida que o grau de substituição de CTA aumenta, os padrões de difração característicos da estrutura secundária do HPW não foram mais identificados e picos relacionados à mesofases do surfactante se tornaram dominantes.^{108,109} Estes dados confirmaram os resultados obtidos por FTIR, indicando que os ânions de Keggin estão isolados um do outro pela formação de aglomerados de moléculas de CTA.

Em decorrência do seu tamanho, moléculas de surfactante podem formar diversas fases em solução aquosa: micelar, monoclinica, cúbica, hexagonal, lamelar, entre outros.¹⁰⁷ Em ângulos baixos (1,5 a 8,0°), observa-se a formação de mesofases das moléculas de CTA, sendo os picos relacionados às fases hexagonal e lamelar. Para as amostras $\text{CTA}_{1,7}\text{H}_{1,3}\text{PW}$, $\text{CTA}_{2,9}\text{H}_{0,1}\text{PW}$, $\text{CTA}_{3,2}\text{PW}$, $\text{CTA}_{4,0}\text{PW}$, $\text{CTA}_{7,9}\text{PW}$, $\text{CTA}_{10,2}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$, o pico entre 2,5 e 3,5° pode ser assinalado como uma fase monoclinica (hexagonal distorcida), devido à ausência de picos entre 3,5 e 7°. A organização de moléculas anfifílicas com HPAs em uma mesofase hexagonal também foi relatada por Lin

e colaboradores¹⁰⁷ para a interação entre poli(óxido de etileno) octadecildimetilamônio ($C_{18}NEO_{12}$) e o H_4SiW .

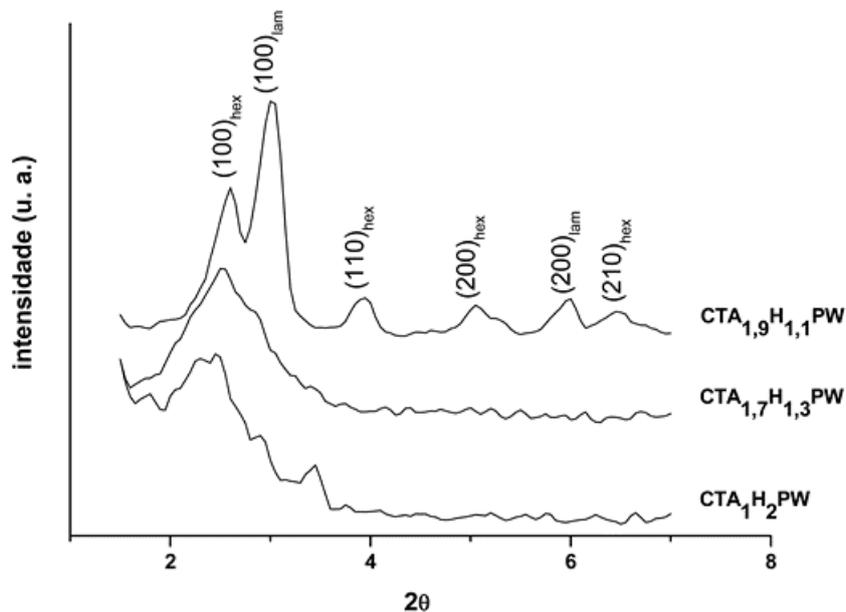


Figura 24 a. DRX das amostras $CTAH_2PW$, $CTA_{1,7}H_{1,3}PW$ e $CTA_{1,9}H_{1,1}PW$ entre $1,5$ e $8,0^\circ$.

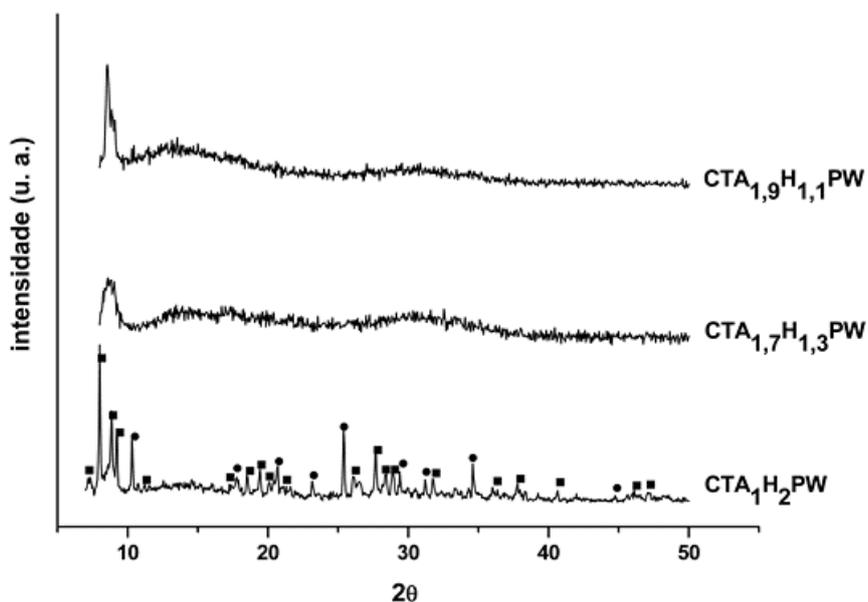


Figura 24 b. DRX das amostras $CTAH_2PW$, $CTA_{1,7}H_{1,3}PW$ e $CTA_{1,9}H_{1,1}PW$ entre $8,0$ e 50° . As fases cúbica e triclínica são marcadas como \bullet e \blacksquare , respectivamente.

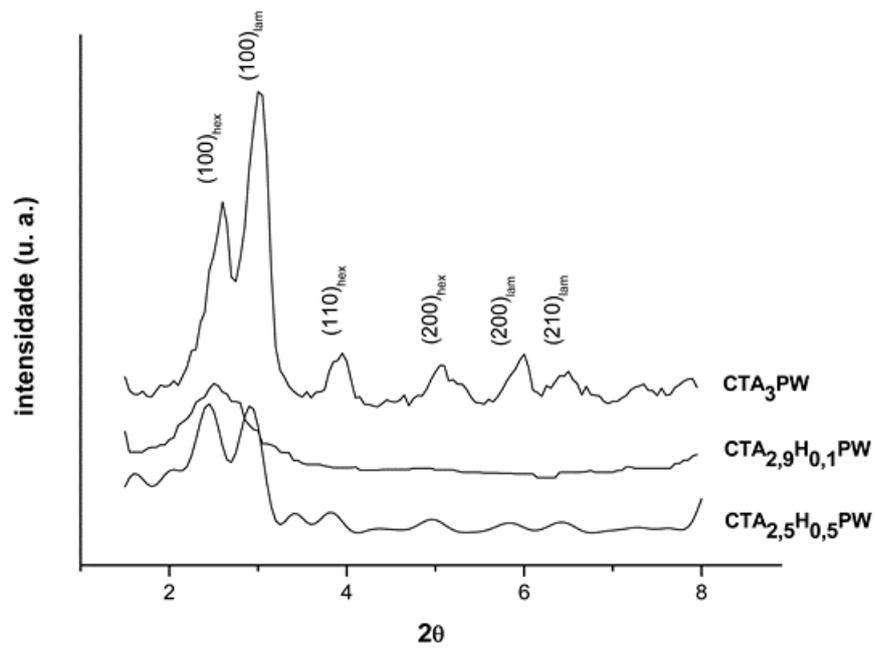


Figura 25 a. DRX das amostras $CTA_{2,5}H_{0,5}PW$, $CTA_{2,9}H_{0,1}PW$ e $CTA_{3,0}PW$ entre $1,5$ e $8,0^\circ$.

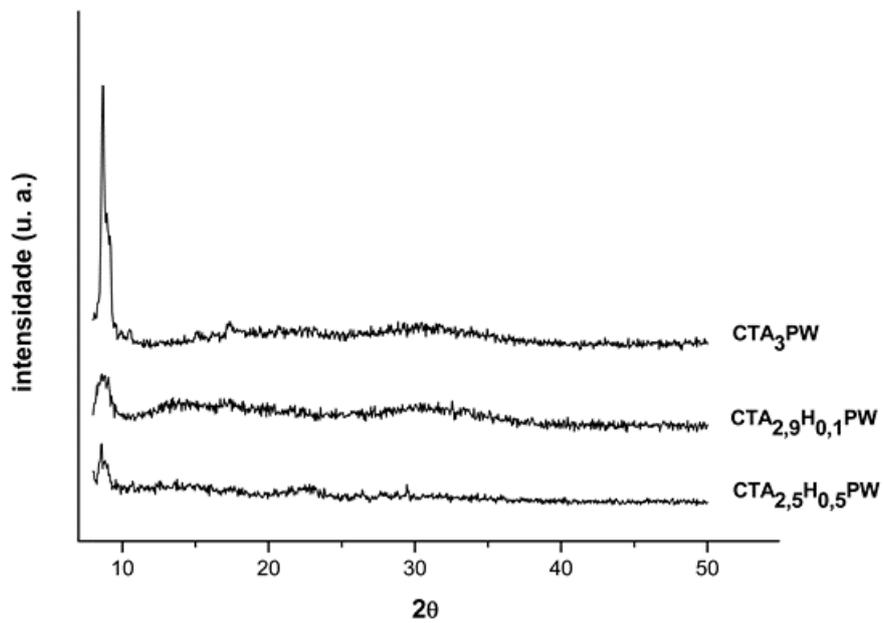


Figura 25 b. DRX das amostras $CTA_{2,5}H_{0,5}PW$, $CTA_{2,9}H_{0,1}PW$ e $CTA_{3,0}PW$ entre $8,0$ e 50° .

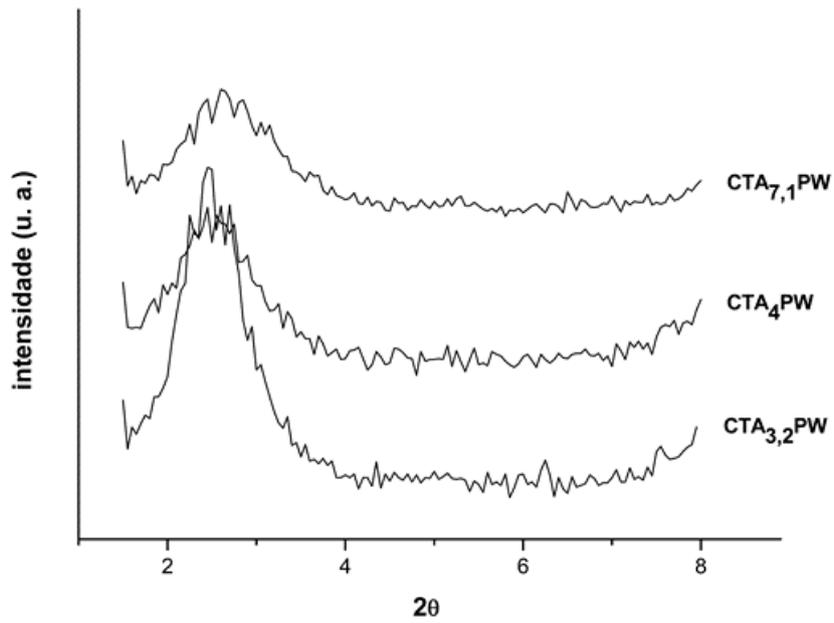


Figura 26 a. DRX das amostras CTA_{3,2}PW, CTA_{4,0}PW e CTA_{7,1}PW entre 1,5 e 8,0°.

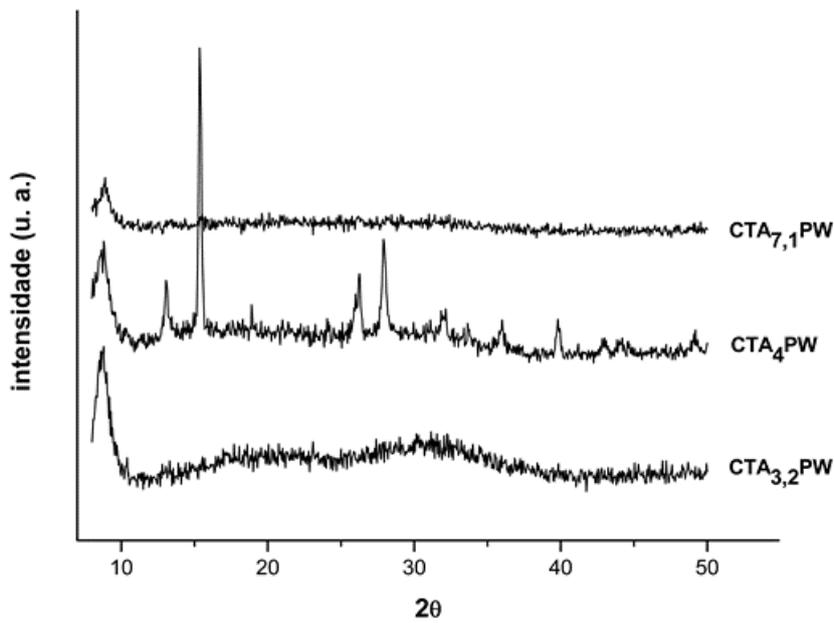


Figura 26 b. DRX das amostras CTA_{3,2}PW, CTA_{4,0}PW e CTA_{7,1}PW entre 8,0 e 50°.

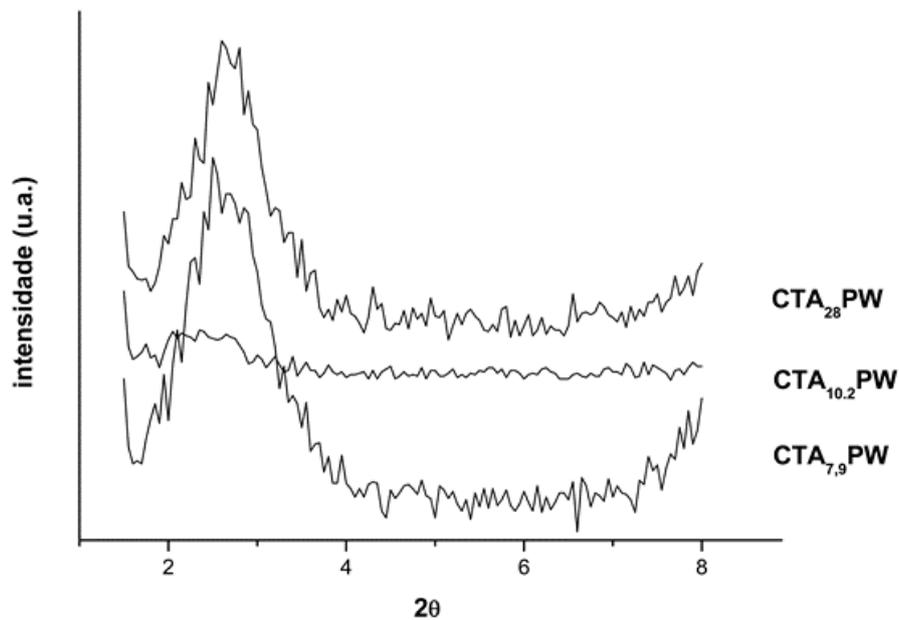


Figura 27 a. DRX das amostras CTA_{7,9}PW, CTA_{10,2}PW e CTA₂₈PW entre 1,5 e 8,0°.

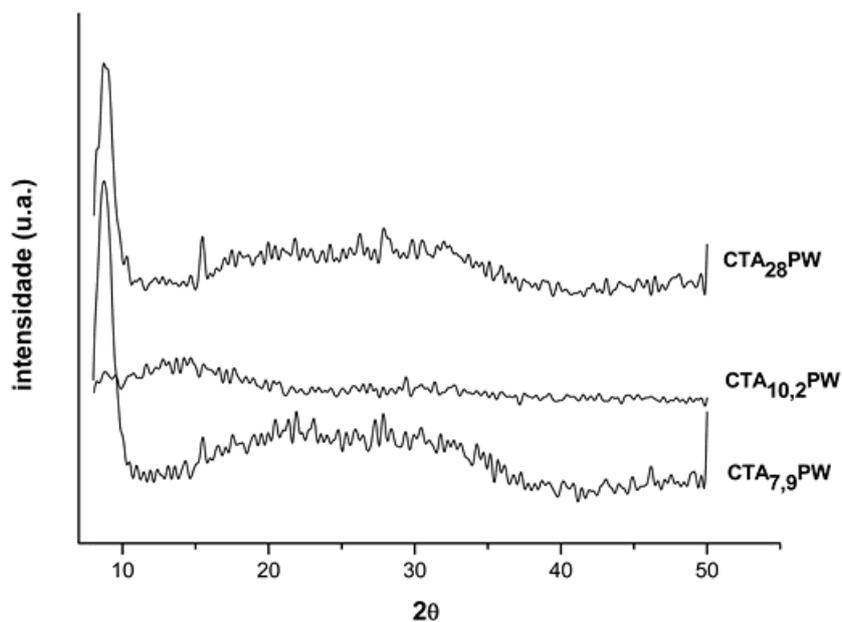


Figura 27 b. DRX das amostras CTA_{7,9}PW, CTA_{10,2}PW e CTA_{28,0}PW, 2θ entre 8,0 e 50°.

Como discutido anteriormente, o desdobramento da banda δCH_2 no infravermelho para as amostras preparadas indicam um alto grau de

organização devido à interação de cadeias de surfactantes. Os difratogramas das amostras com CTA igual a 1,9 e 3,0 apresentaram dois picos bem definidos em 2,6 e 3,0° que são consistentes com uma combinação das fases hexagonal e lamelar, marcados como (100)_{hex} e (100)_{lam} nas Figura 24 a. e 25 a. A identificação das fases foi possível devido à presença de outros picos menos intensos em 4,0, 5,1, 6,0 e 6,5°, relacionados aos planos (110)_{hex}, (200)_{hex}, (200)_{lam}, (210)_{hex}, respectivamente.¹¹⁰ A maior intensidade do pico (100)_{lam} indica uma maior contribuição da fase lamelar para o arranjo global.

O pico mais intenso e representativo em todos os difratogramas é um pico desconhecido centrado em 8,7°. O mesmo pico foi observado por Kozhevnikov e colaboradores¹¹¹ para HPW suportado em MCM-41, sendo sua intensidade proporcional à quantidade de HPA. No entanto, os autores não observaram nenhum pico relacionado ao padrão característico do HPW. Embora a correta atribuição do pico mencionado acima necessite de mais investigação, uma vez que não está presente na literatura para muitos HPAs suportados ou materiais híbridos, algumas possibilidades podem ser consideradas. Devido a sua alta distribuição na superfície da MCM-41, esse pico pode estar associado com *clusters* de HPW ordenados e homogeneamente dispersos em escala nanométrica.¹¹² O espaçamento d relacionado ao pico em 8,7° é de 1,02 nm, valor muito próximo do tamanho teórico do ânion de Keggin (1,1-1,2 nm). Em adição, estudos realizados com sais de cério após adsorção de piridina,³⁷ evidenciaram em seus difratogramas que a região mais sensível era entre 8 e 10°. Segundo os autores, isso se deve à expansão da distância interplanar da cela unitária por moléculas de piridina

protonadas na estrutura secundária. Além disso, a fase triclinica do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, indicada na Figura 24 b., exibe picos de maior intensidade entre 8 e 10° , provavelmente relacionados à separação dos ânions de Keggin por moléculas de água. A literatura tem mostrado ainda que o aumento do tamanho do cátion de compensação em HPAs reduz as interações ânion-ânion, de forma que os ânions de Keggin ficam mais separados um do outro.^{95,100} Rocchiccioli-Deltcheff e colaboradores⁹⁵ mostraram um aumento da distância O-O de ânions vizinhos com o aumento do cátion, exibindo os maiores valores para os cátions tetrametilamônio (TMA) e tetrabutílamônio (TBA). Os resultados obtidos pelos autores foram também confirmados por medidas de FTIR, onde deslocamentos da banda $\nu_{\text{as}}\text{W}=\text{O}_{\text{terminal}}$ para números de onda menores foram reportados.

O espaçamento interplanar calculado para a série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ (Tabela 4) sugere que os ânions de Keggin não se unem em grandes *clusters*, considerando que o tamanho do poliânion é $1,1\text{-}1,2$ nm.¹⁰⁹ Assim, o pico em $8,7^\circ$ pode estar relacionado a um conjunto ordenado de ânions de Keggin encapsulados entre camadas de moléculas de surfactantes, vide Figura 23c.¹⁰⁷ Chaumont e colaboradores¹¹³ mostraram por simulações de dinâmica molecular que os ânions $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ estão isolados como dímeros (10%) e monômeros (90%) devido a interações cátion-ânion com o íon hidrofóbico TBA. Uma vez que a precipitação ocorre instantaneamente durante a síntese da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$, a agregação de cátions grandes em torno de ânions de Keggin ocorre mesmo em baixa concentração, formando materiais pouco solúveis em água e com ânions $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ bem dispersos.

Tabela 4. Espaço interlamelar (*d*) dos catalisadores determinado pela equação de Bragg.

Amostra	2θ (°)	<i>d</i> (nm)
CTAH₂PW	2,822	3,131
CTA_{1,7}H_{1,3}PW	2,864	3,085
CTA_{1,9}H_{1,1}PW	2,971	2,974
CTA_{2,5}H_{0,5}PW	2,906	3,040
CTA_{2,9}H_{0,1}PW	2,761	3,200
CTA_{3,0}PW	2,992	2,953
CTA_{3,2}PW	2,703	3,268
CTA_{4,0}PW	2,734	3,231
CTA_{7,1}PW	2,858	3,091
CTA_{7,9}PW	2,761	3,200
CTA_{10,2}PW	2,698	3,275
CTA_{28,0}PW	2,697	3,276

3.1.2.3. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

A termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram empregadas para avaliar a estabilidade desses materiais quanto a variações de temperatura.

A Figura 28 mostra a curva de DTG/DTA do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), uma vez que este composto se encontra no estado sólido e o CTAC não. Os sinais DTA endotérmicos em 76 e 110 °C estão relacionados com a temperatura de fusão do CTAB.¹¹⁴ Entre 187 e 338 °C (sinais em 240 e 252 °C) ocorre à evolução endotérmica da cadeia alquila, trimetilamina e HBr.^{115,116} A combustão dos resíduos de carbono formados durante o processo de decomposição a CO₂ e H₂O ocorre entre 338 e 540 °C, com um sinal exotérmico em 466 °C.¹¹⁶

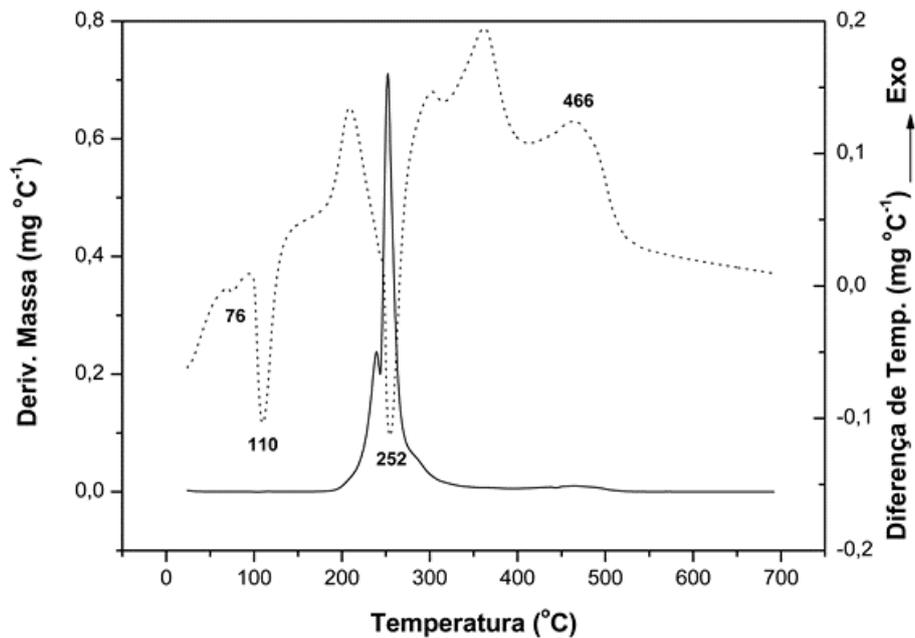
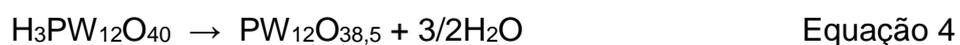
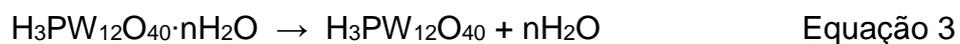
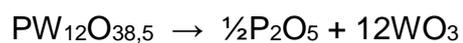


Figura 28. DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTAB.

A Figura 29 exibe as curvas DTG/DTA para uma amostra de HPW comercial. Foram observadas três etapas de perda de massa: (i) a primeira etapa apresentou um sinal máximo em 50 °C e foi atribuída à perda de água adsorvida fisicamente (processo endotérmico), este processo normalmente ocorre em temperaturas até 130 °C;¹⁴ (ii) a segunda etapa, também endotérmica, teve sua perda de massa centrada em 166 °C, sendo atribuída a formação do ácido anidro, com remoção de todas as moléculas de água da estrutura secundária (Equação 3); e (iii) em 483 °C ocorre a formação da fase anidrido (Equação 4), seguido da sua decomposição aos óxidos WO₃ e P₂O₅ (Equação 5).^{14,34}





Equação 5

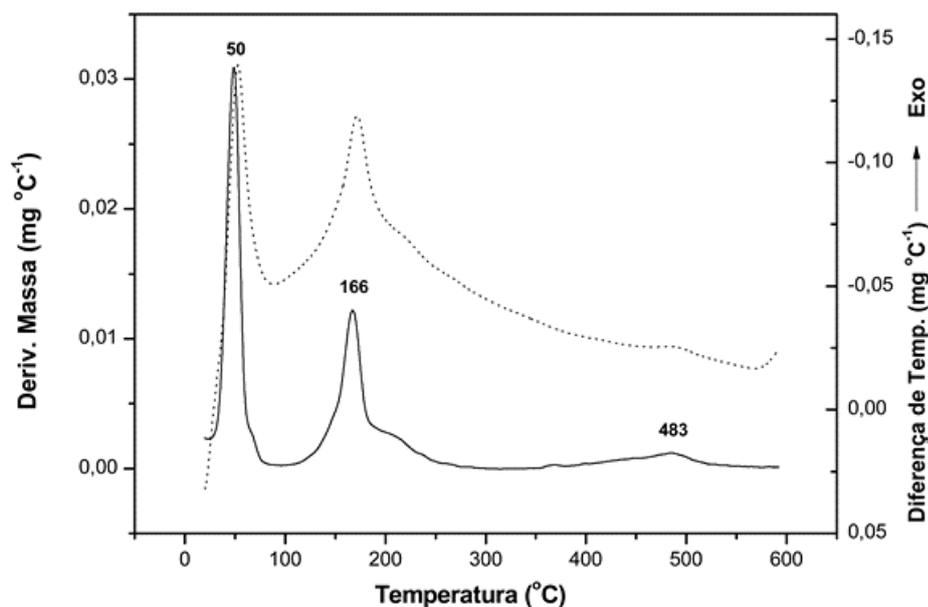


Figura 29. DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do HPW.

As Figuras 30 até 41 exibem as curvas DTG/DTA dos materiais híbridos e a Tabela 5 apresenta a porcentagem de perda de massa das três principais faixas de decomposição. Na primeira etapa, da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, todas as amostras apresentaram uma perda de massa relacionada a uma pequena quantidade de água (entre 0,4 e 4,6%, m/m), indicando um carácter hidrofóbico para esses materiais (Tabela 5).

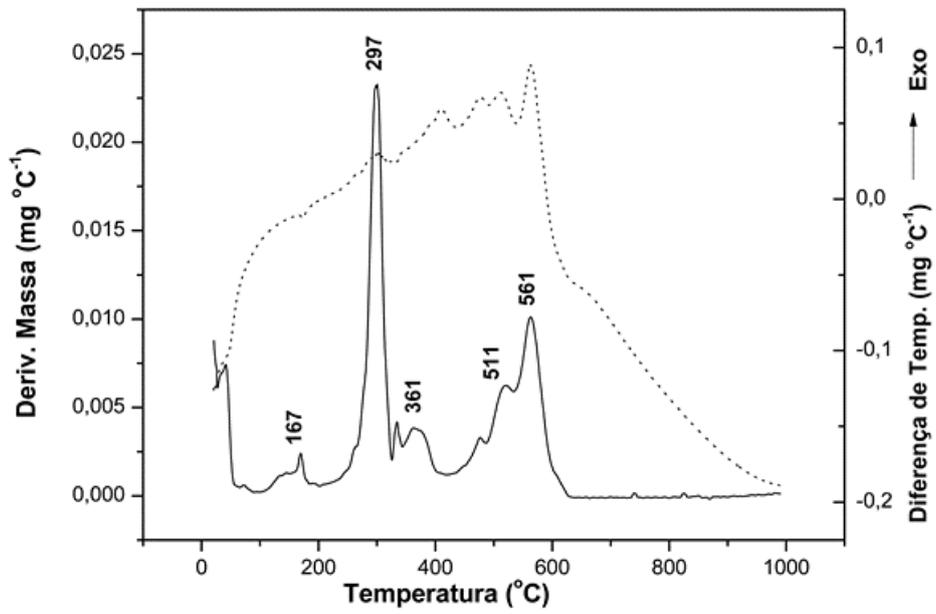


Figura 30. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTAH₂PW.

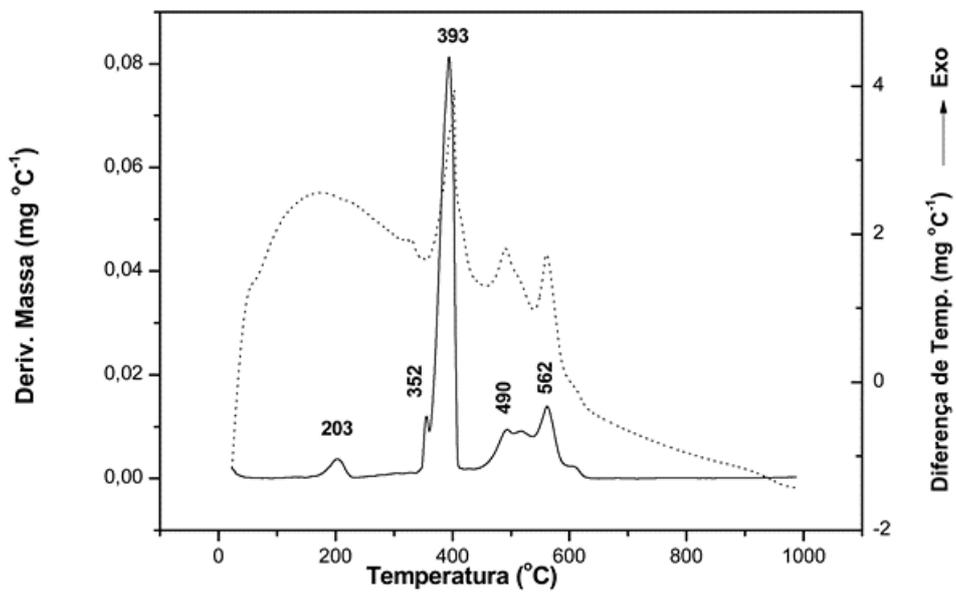


Figura 31. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) CTA_{1,7}H_{1,3}PW.

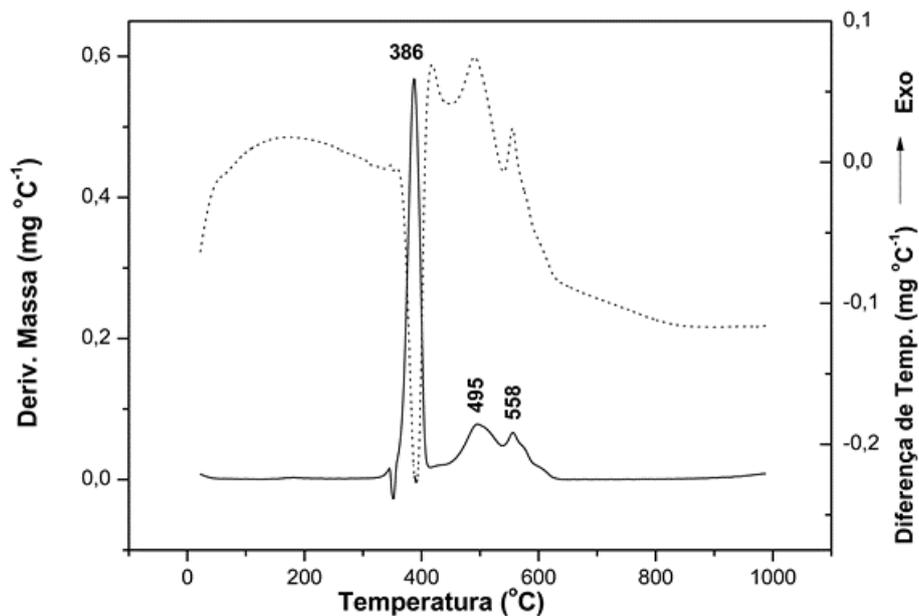


Figura 32. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) CTA_{1,9}H_{1,1}PW.

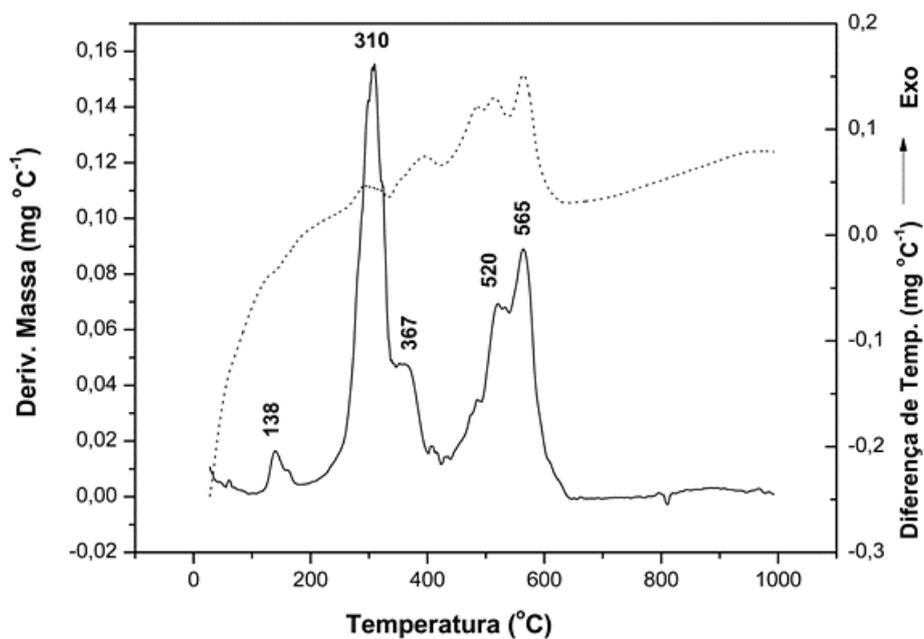


Figura 33. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) CTA_{2,5}H_{0,5}PW.

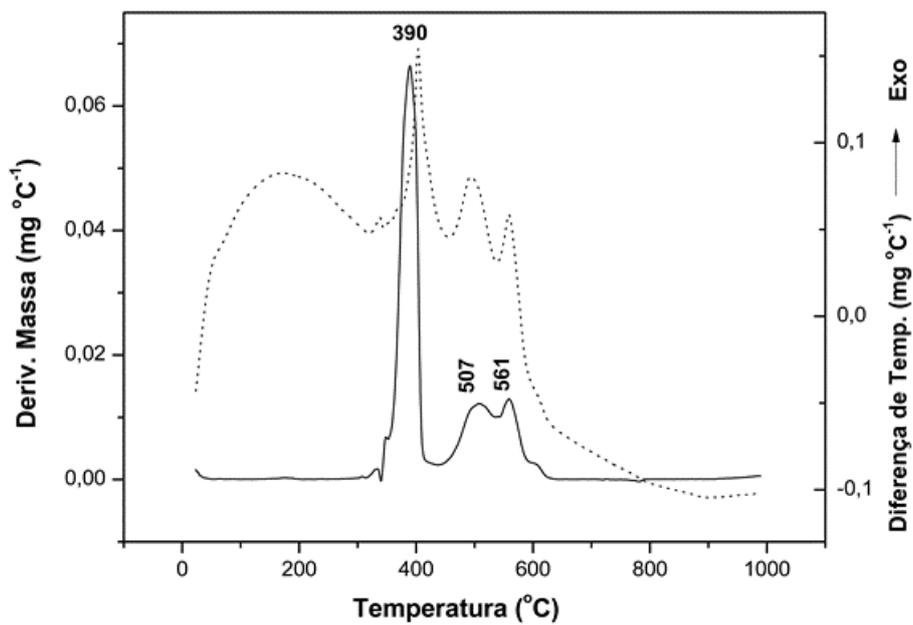


Figura 34. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{2,9}\text{H}_{0,1}\text{PW}$.

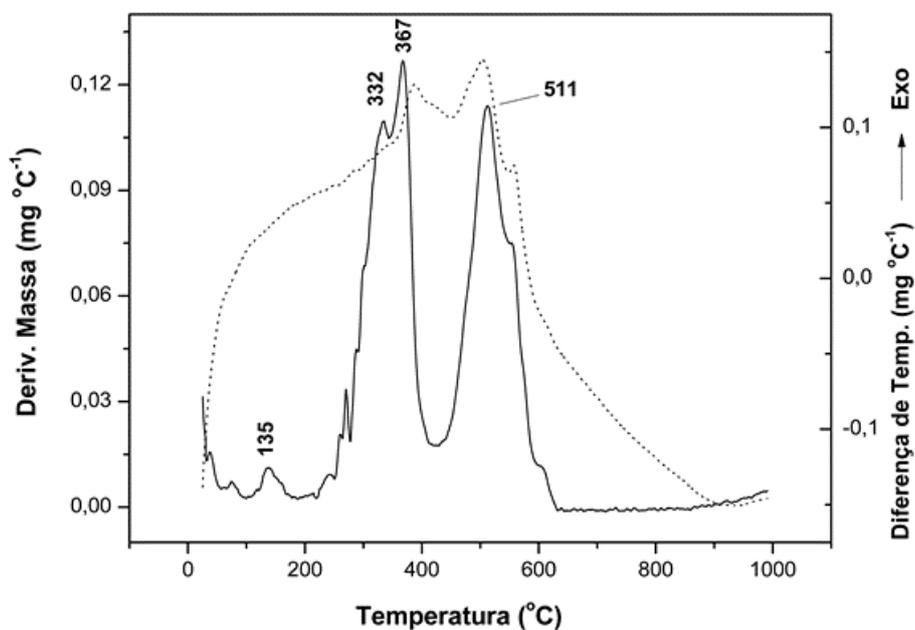


Figura 35. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$.

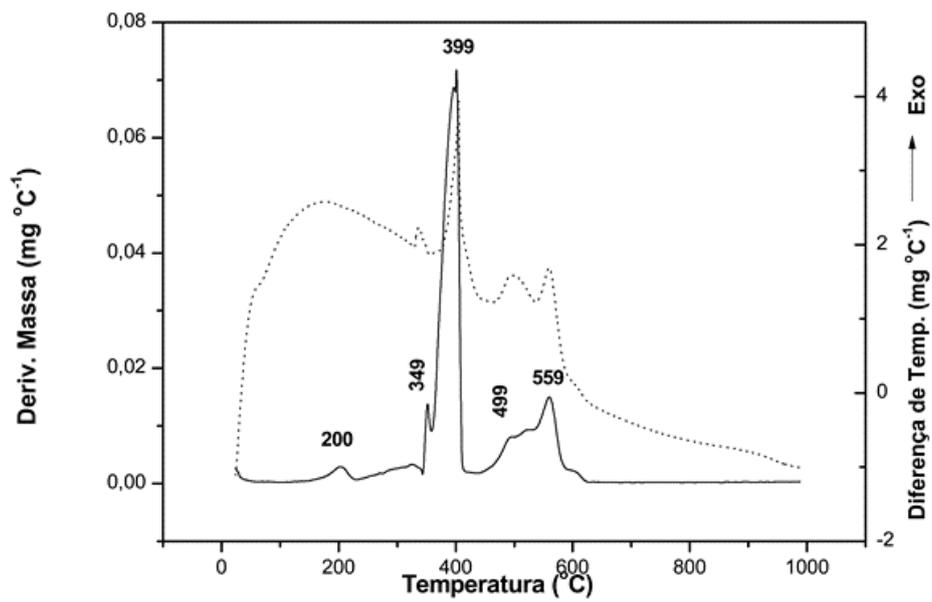


Figura 36. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{3,2}PW.

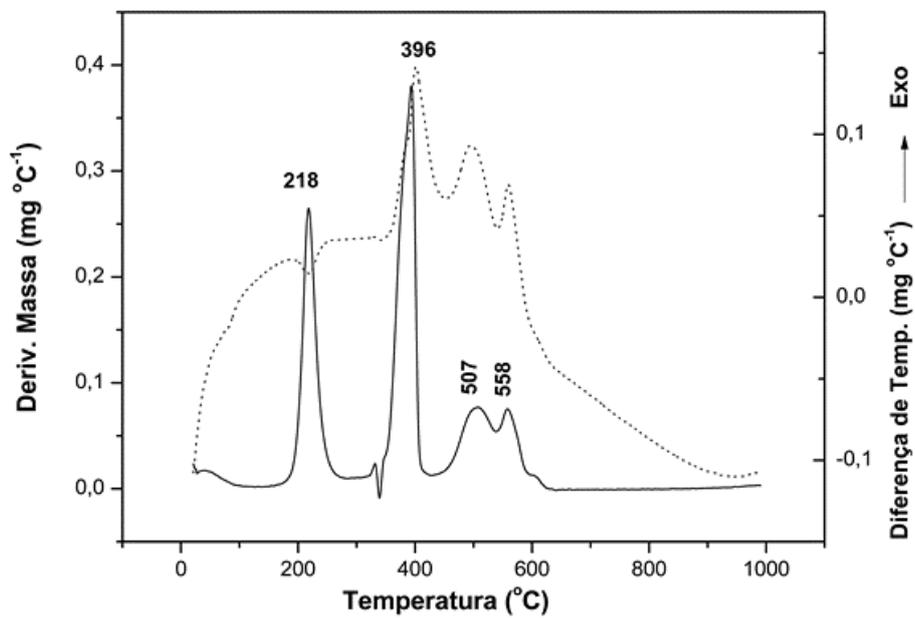


Figura 37. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{4,0}PW.

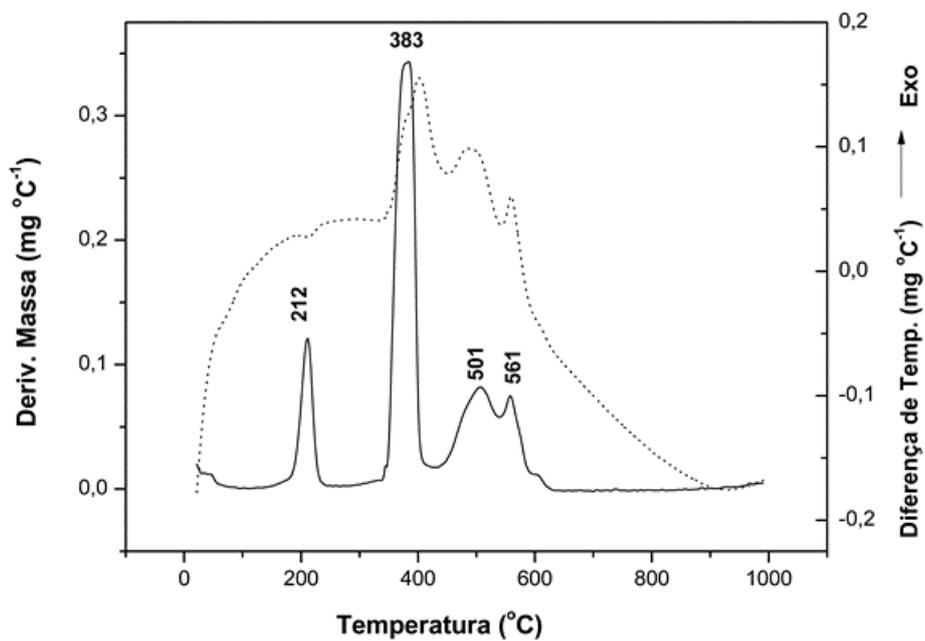


Figura 38. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{7,1}PW.

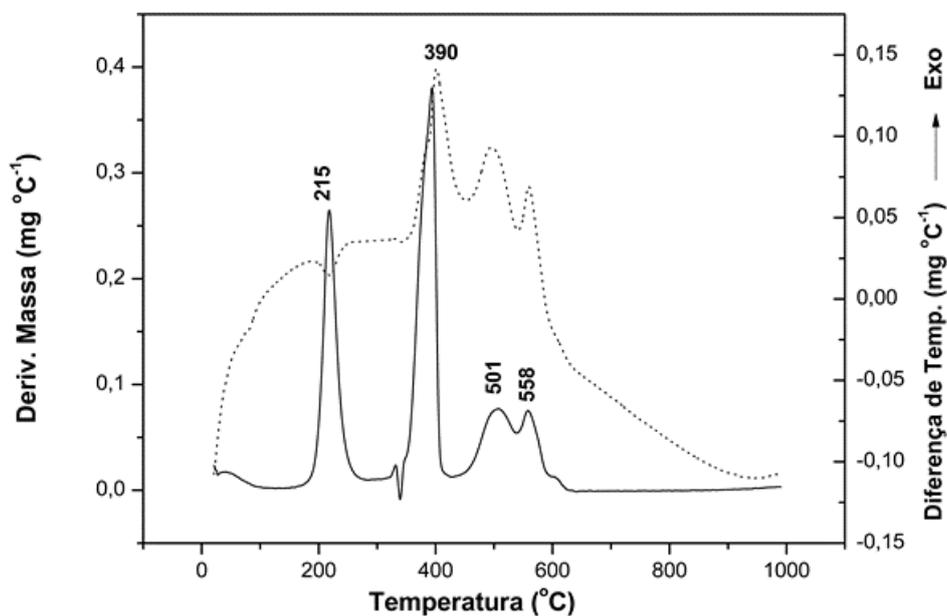


Figura 39. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{7,9}PW.

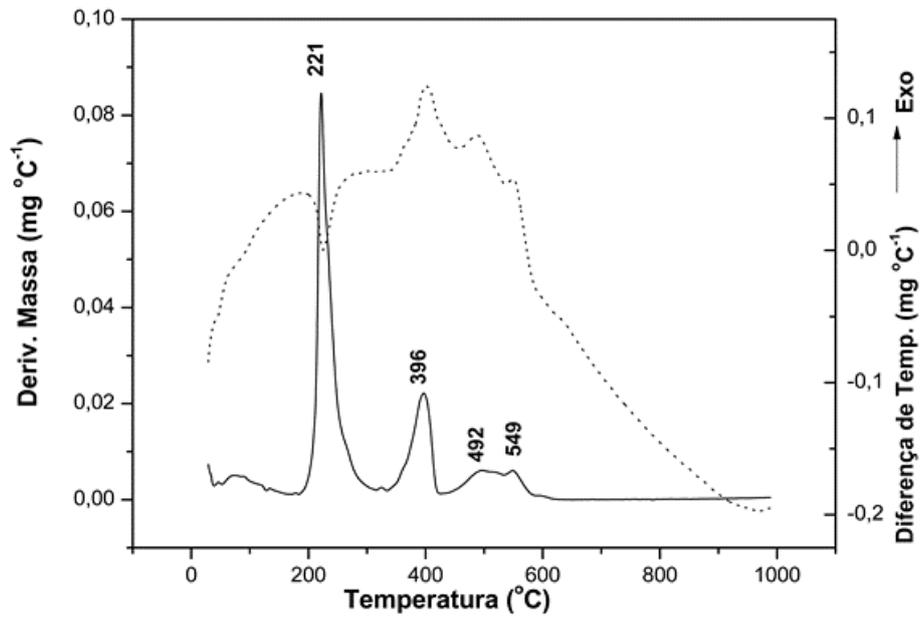


Figura 40. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{10,2}PW.

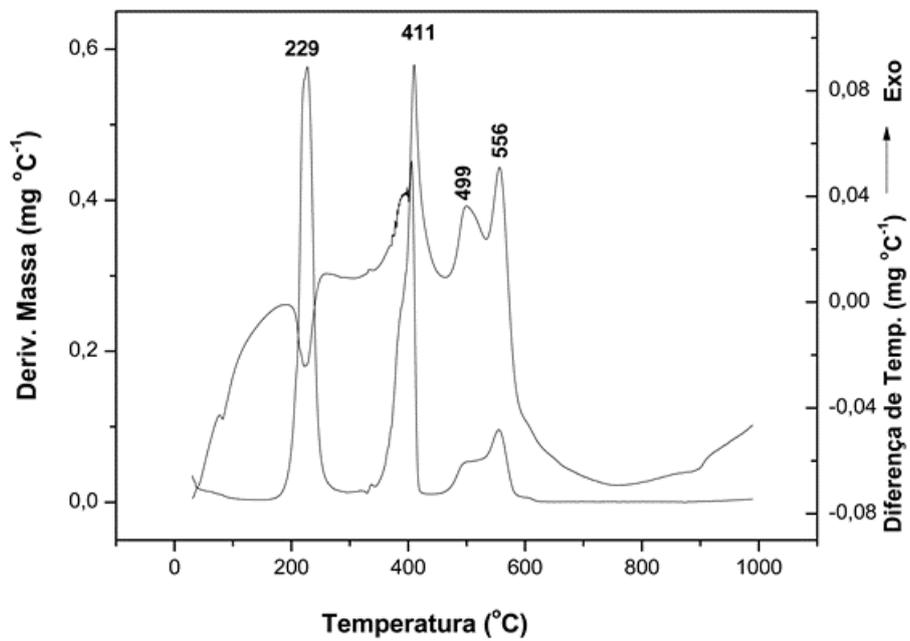


Figura 41. Curvas de DTG e DTA do CTA_{28,0}PW.

A segunda etapa de perda de massa talvez seja a mais importante, pois está relacionada ao processo de decomposição das moléculas de surfactante, conseqüentemente, a força da ligação entre a cadeia carbônica e a cabeça polar do surfactante e, entre esta e a superfície de um material se tornam fatores determinantes na temperatura máxima de decomposição. Sicard e colaboradores¹¹⁷ reportaram que a evolução das cadeias de hidrocarbonetos de ânions dodecilsulfato, utilizados como *templates* na síntese de alumina mesoporosa, ocorria numa temperatura mais baixa que a do sal de partida dodecilsulfato de sódio. Eles atribuíram este fenômeno a uma forte interação entre a cabeça polar do surfactante e a superfície básica da alumina. De modo semelhante, a decomposição de cátions CTA utilizados como *templates* na síntese da MCM-41 ocorre entre 110 e 250 °C (máximo de decomposição em ~225 °C), *i.e.*, abaixo da temperatura de decomposição do CTAB (Figura 28). Antes da calcinação, a superfície da MCM-41 apresenta átomos de oxigênio com uma alta força básica. Neste caso, a decomposição é um processo endotérmico atribuído à eliminação de Hofmann da trimetilamina e formação de hidrocarbonetos de cadeia longa.¹¹⁶ A interação com um superfície um pouco menos básica, como a da muscovita, ainda apresenta uma forte energia de ligação com o grupo catiônico do sal quaternário de amônio, mas a menor basicidade resulta numa maior temperatura de decomposição (~300 °C).^{118,119}

Nos materiais híbridos preparados observou-se um aumento da temperatura de decomposição do surfactante, provavelmente devido a uma fraca interação entre a cabeça polar do CTA e os ânions de Keggin (base fraca), tornando a ligação C-N do surfactante mais forte. As amostras com

contéudo de CTA entre 1,0 e 3,2 apresentaram apenas uma perda de massa principal relacionada à etapa de eliminação da trimetilamina, sendo neste caso um processo exotérmico em temperaturas mais elevadas (entre 300 e 400 °C). Nesta faixa de temperatura, moléculas de hidrocarboneto de cadeias longas iniciam o processo de combustão para formar CO₂ e H₂O. Ainda nesta etapa, a trimetilamina livre também sofre combustão, formando CO₂, H₂O e óxidos de nitrogênio, como NO e NO₂, conforme a Figura 42.¹¹⁶

As amostras com excesso de surfactante, CTA_{4,0}PW, CTA_{7,1}PW, CTA_{7,9}PW, CTA_{10,2}PW e CTA_{28,0}PW, apresentaram dois sinais relativos à segunda etapa de decomposição. O segundo sinal, entre 300 e 400 °C, está relacionado à combustão de cadeias de hidrocarbonetos e de moléculas de trimetilamina, como para as amostras sem excesso de surfactante. Já o segundo sinal ocorre em temperaturas mais baixas, entre 210 e 230 °C, e corresponde a dessorção endotérmica de moléculas de cadeias carbônicas e N(CH₃)₃ (Figura 42). A decomposição do surfactante em temperaturas mais baixas pode estar relacionada a moléculas que não estão interagindo com os ânions de Keggin. No entanto, como estas moléculas estão organizadas e como suas interações resultaram em uma temperatura de decomposição reduzida, ainda requerem mais estudos. Na literatura, a formação de materiais híbridos contendo HPW e excesso de surfactante foi observado apenas para surfactantes não iônicos, como o tetraoxietileno dodeciléter, C₁₂EO₄.¹²⁰

A terceira perda de massa ocorre acima de 400 °C e está associada com dois processos diferentes: (i) a combustão de resíduos de carbono e nitrogênio

(C_xH_y e $RC-N^-$) resultantes da segunda etapa de decomposição do surfactante (Figura 43); e (ii) a decomposição da estrutura de Keggin para formação de P_2O_5 e WO_3 .^{14,34} Como o ponto de ebulição do pentóxido de fósforo é 605 °C,¹²¹ o resíduo formado após a análise consiste de WO_3 .

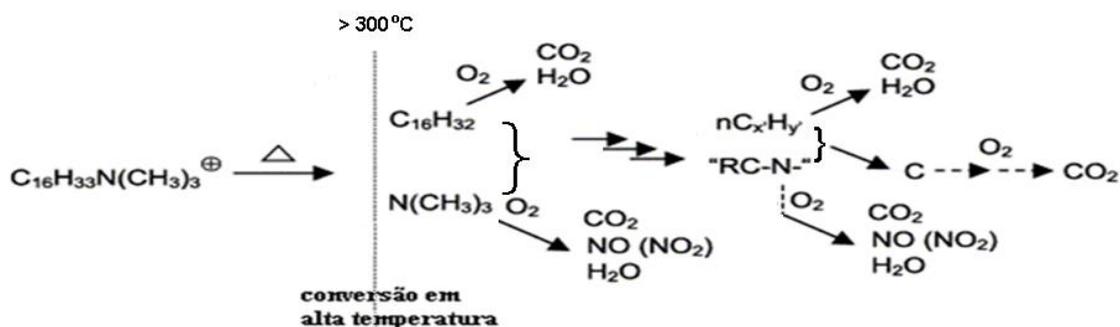


Figura 42. Esquema de decomposição do CTA em temperaturas elevadas, modificado da referência [116].

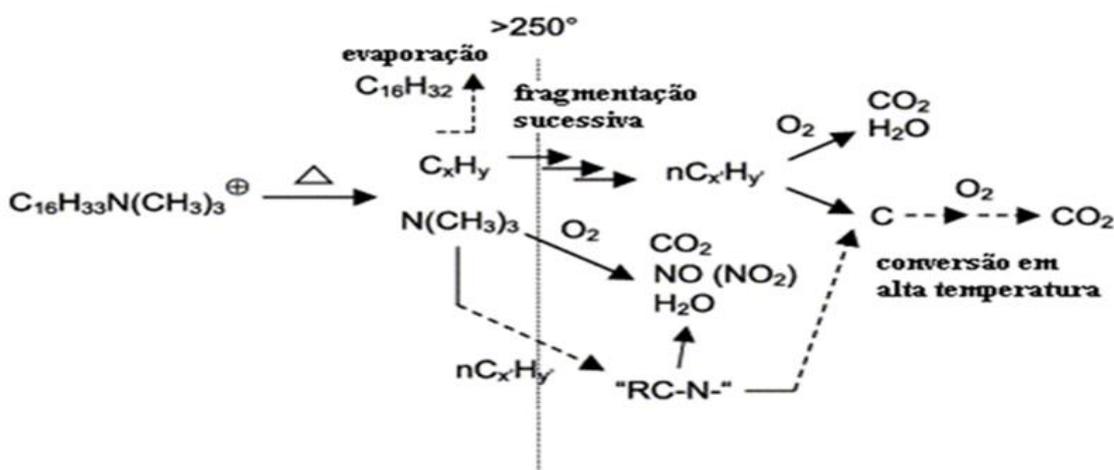


Figura 43. Esquema de decomposição do CTA em temperaturas mais baixas.¹¹⁶

Os valores referentes à formação de WO_3 foram determinados à partir do resíduo formado após a análise de TG/DTG (Tabela 5). Os dados revelaram valores muito próximos aos valores teóricos derivados das análises de CHN,

comprovando a confiabilidade das proporções sugeridas para todos os materiais da série CTA_xH_{3-x}PW.

Tabela 5. Conteúdo de H₂O e WO₃ nos materiais da série CTA_xH_{3-x}PW determinado por TG/DTG.

Amostra	Variação de Massa (%)	
	%WO ₃ ^a	%H ₂ O
CTAH ₂ PW	84,89 (84,93)	3,1
CTA _{1,7} H _{1,3} PW	81,70 (81,40)	1,1
CTA _{1,9} H _{1,1} PW	81,03 (74,05)	0,4
CTA _{2,5} H _{0,5} PW	76,67 (76,54)	1,0
CTA _{2,9} H _{0,1} PW	76,11 (74,17)	0,4
CTA _{3,0} PW	74,36 (74,05)	0,6
CTA _{3,2} PW	72,70 (72,81)	0,9
CTA _{4,0} PW	61,45 (61,37)	1,1
CTA _{7,1} PW	56,50 (56,36)	0,5
CTA _{7,9} PW	53,96 (54,09)	0,6
CTA _{10,2} PW	45,70 (45,78)	4,6
CTA _{28,0} PW	25,40 (25,30)	1,1

^aValores teóricos em parênteses.

3.1.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Diversos trabalhos empregando a técnica de RMN de ³¹P em estado sólido têm sido apresentados na literatura para caracterização de ânions de Keggin e o deslocamento químico (δ) está relacionado ao grau de hidratação.^{40,122} Para o HPW anidro, o δ varia de -10,5 a -11,1 ppm, enquanto que para o HPW hexahidratado o valor de δ varia de -14,9 a -15,6 ppm.^{40,122} Em solução, os valores reportados na literatura para o HPW aparecem entre -14,7 e -14,9 ppm.^{5,15} Para os materiais híbridos, o deslocamento químico em solução foi representado por um único sinal isotrópico em -14,2 ppm (Figuras 44 a 46) indicando a equivalência de todos os átomos de fósforo presentes.

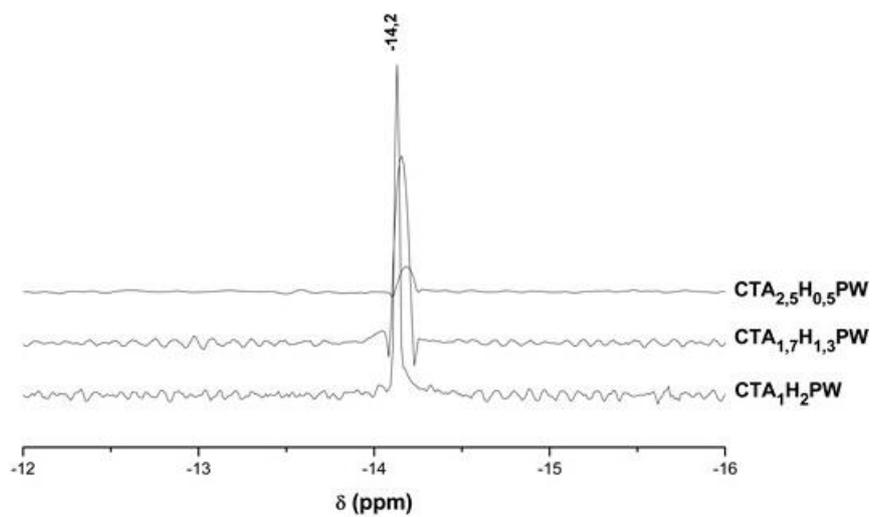


Figura 44. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_1\text{H}_2\text{PW}$, $\text{CTA}_{1,7}\text{H}_{1,3}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$.

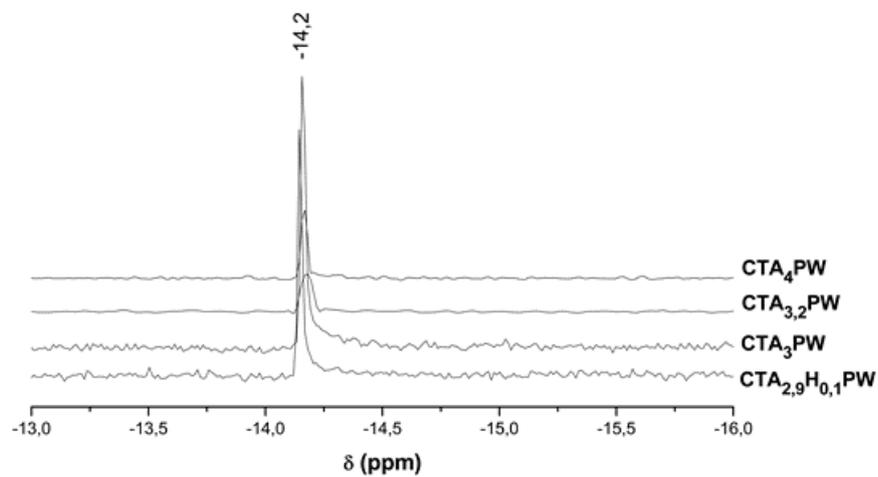


Figura 45. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{2,9}\text{H}_{0,1}\text{PW}$, $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$, $\text{CTA}_{3,2}\text{PW}$ e $\text{CTA}_{4,0}\text{PW}$.

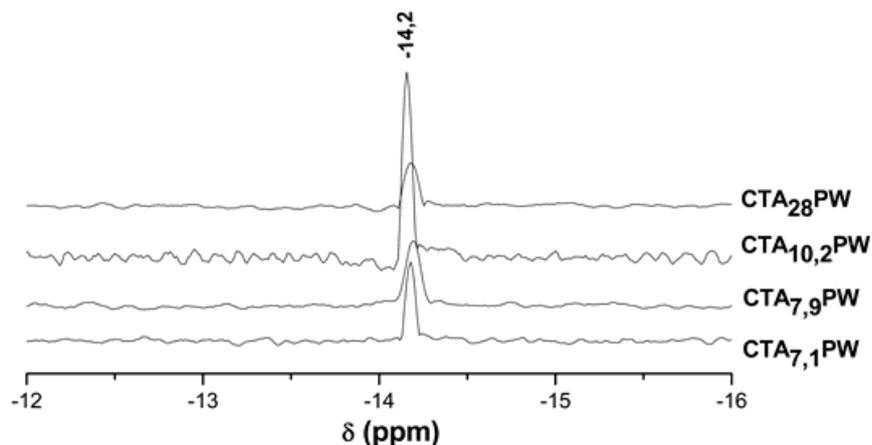


Figura 46. Espectros de RMN de ^{31}P do CTA_{7,1}PW, CTA_{7,9}PW, CTA_{10,2}PW e CTA_{28,0}PW.

Gang e colaboradores¹²³ mostraram, através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que materiais híbridos podem formar micelas reversas em solução. Essas micelas reversas (Figura 47) também podem ter sido formadas pelos materiais híbridos em solução, onde ânions de Keggin estão encapsulados por um conjunto de moléculas de surfactante, assemelhando-se a um processo de solvatação, de modo que estes materiais apresentaram sinais muito próximos aos do HPW hidratados.

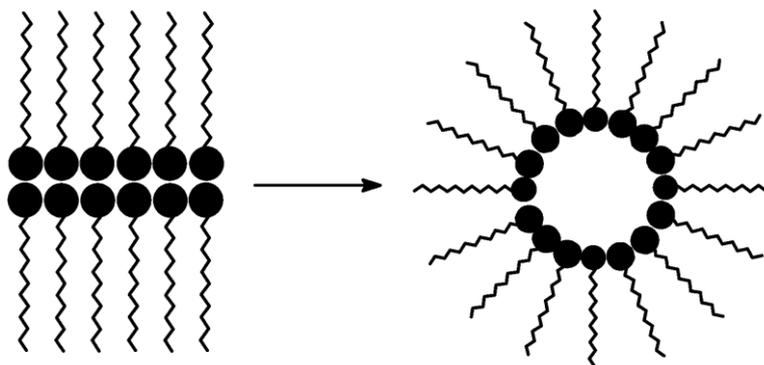


Figura 47. Formação de uma micela reversa a partir de uma estrutura lamelar.¹²⁴

Testes de solubilidade mostraram que os materiais preparados são insolúveis em água e etanol. Já em acetonitrila e cicloexano evidenciou-se uma solubilização parcial através de medidas de UV-Vis, onde uma banda de absorção em aproximadamente 260 nm foi atribuída a uma transição de transferência de carga do $O_{\text{vértice}}/O_{\text{aresta}} \rightarrow W$ do ânion de Keggin. Como o HPW é insolúvel em cicloexano, acredita-se que o material solubilizado seja composto de micelas reversas.^{125,126}

3.1.3. Caracterização Morfológica dos catalisadores

3.1.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

As análises morfológicas foram realizadas para os materiais $CTAH_2PW$, $CTA_{1,9}H_{1,1}PW$, $CTA_{3,0}PW$ e $CTA_{28,0}PW$, a fim de avaliar a morfologia e a dimensão das partículas com o aumento do grau de substituição dos cátions CTA. A Figura 48 apresenta as micrografias do $CTAH_2PW$ e $CTA_{28,0}PW$ com menor ampliação (110x), nas quais é possível visualizar a formação de aglomerados de tamanhos variados.

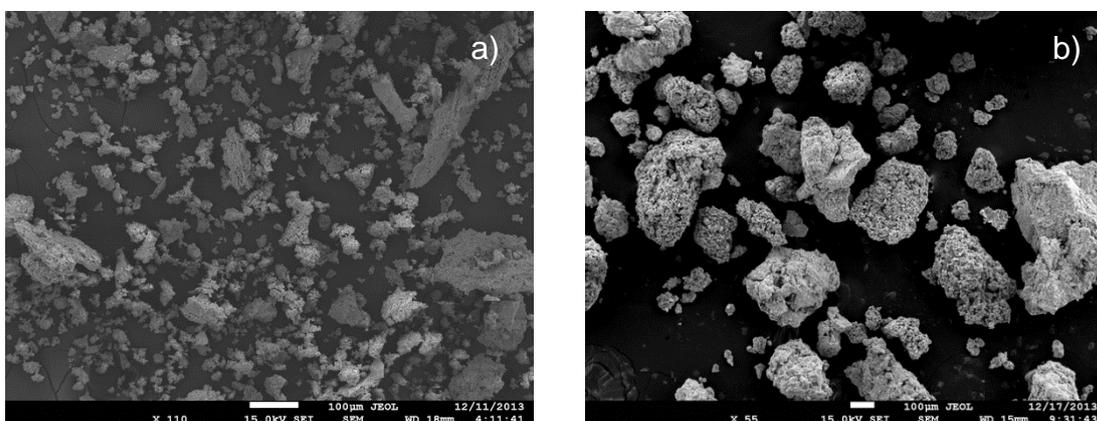


Figura 48. Imagens de MEV para as amostras $CTAH_2PW$ (a) e $CTA_{28,0}PW$ (b).

As análises ampliadas (3000x) obtidas para as quatro amostras supracitadas revelaram uma superfície irregular (Figura 49). Observou-se a formação de agregados não uniformes. Notou-se ainda que o estado de agregação aumentou à medida que o conteúdo de CTA foi elevado. Assim, a Figura 49d, referente ao CTA_{28,0}PW, apresentou um estado de aglomeração bem superior aos demais, evidenciando a formação de lâminas.

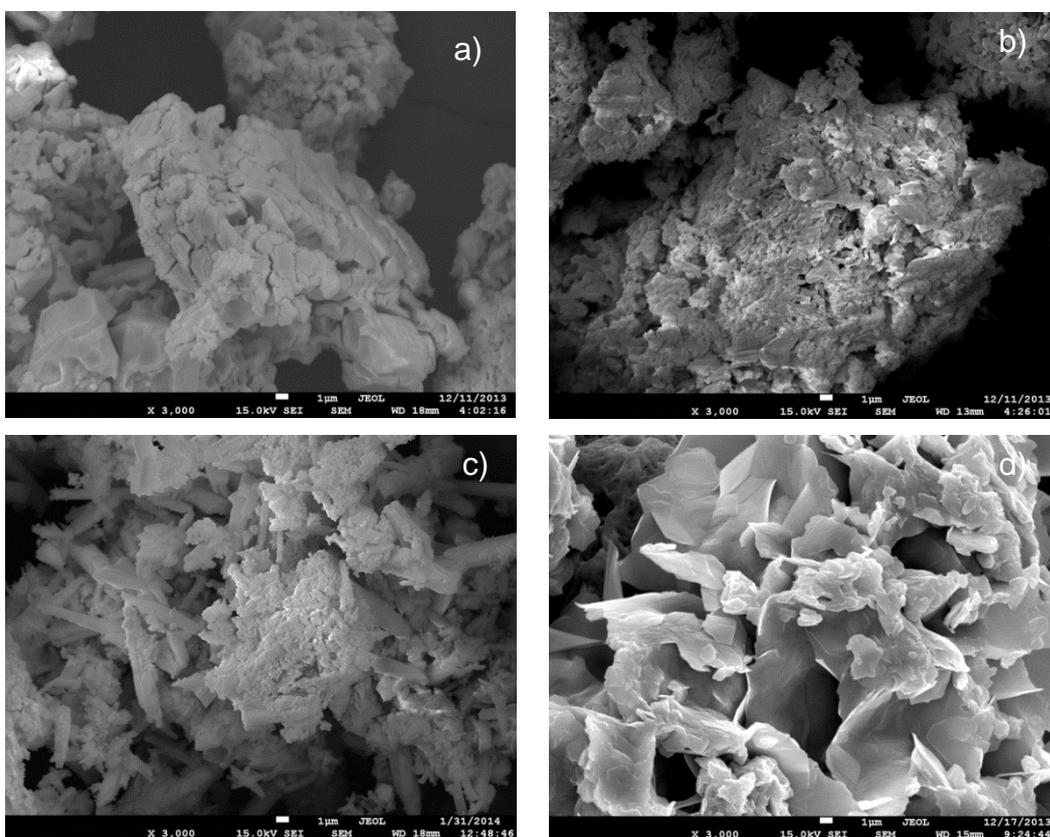


Figura 49. Imagens de MEV para as amostras CTAH₂PW (a), CTA_{1,9}H_{1,1}PW (b), CTA_{3,0}PW (c) e CTA_{28,0}PW (d).

As análises de MET (Figura 50) também foram realizadas para os materiais CTAH₂PW, CTA_{1,9}H_{1,1}PW, CTA_{3,0}PW e CTA_{28,0}PW. Os resultados obtidos revelam a formação de partículas de 25 a 200 nm com formato hexagonal. No entanto, não foi possível obter imagens com maiores valores de

ampliação para verificar a formação das lamelas. Nyman e colaboradores¹⁰⁶ observaram uma morfologia lamelar para o $\text{CTA}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ com uma ampliação de 60000x.

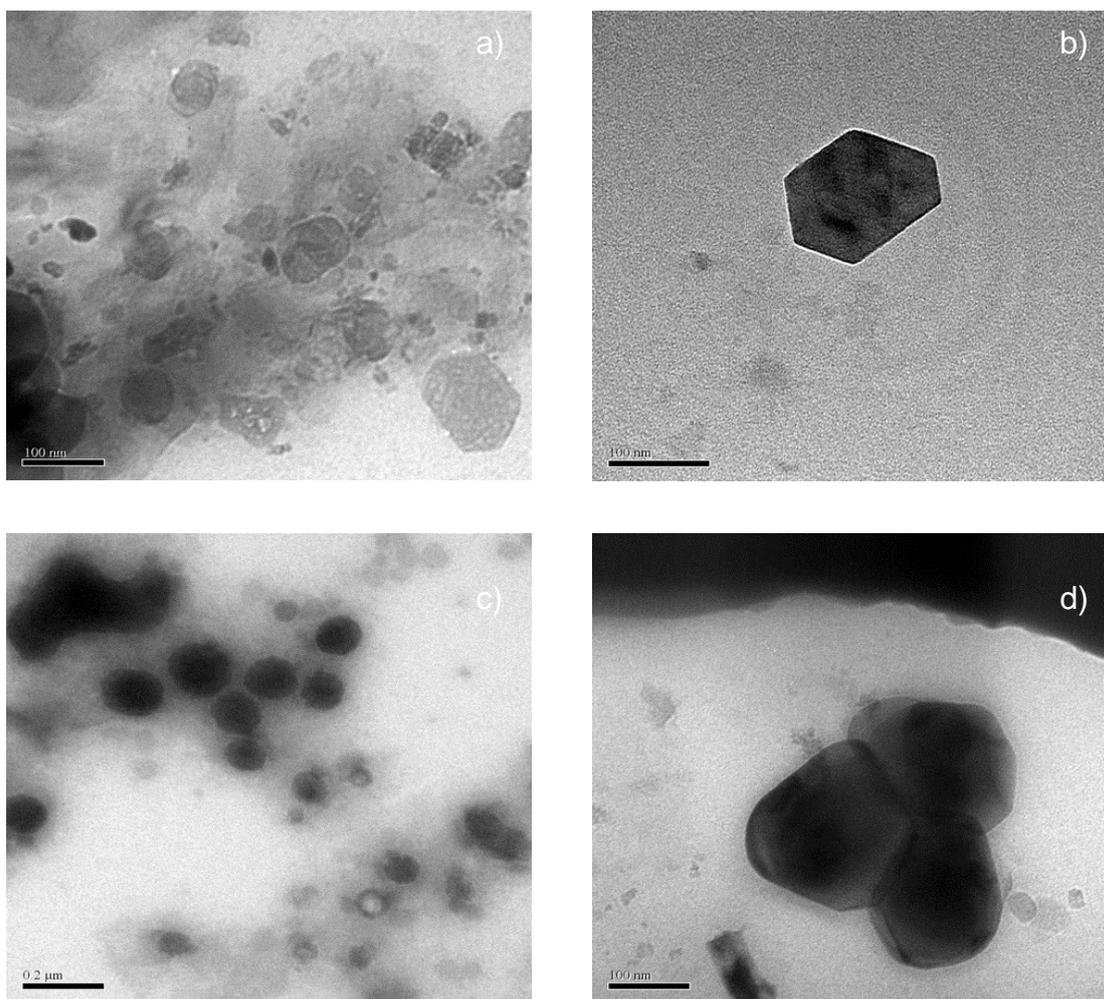


Figura 50. Imagens de MET para as amostras CTAH_2PW (a), $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PW}$ (b), $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$ (c) e $\text{CTA}_{28,0}\text{PW}$ (d).

A morfologia hexagonal das partículas pode estar relacionada com o arranjo dos ânions de Keggin entre as camadas de moléculas de CTA. Como exibido na Figura 23d, cada ânion de Keggin está rodeado por outros seis ânions de Keggin, resultando em um arranjo hexagonal ou hexagonal distorcido

(Figura 51).¹⁰⁶ O caráter mais esférico das partículas da amostra CTA_{28,0}PW está relacionado com a menor concentração dos ânions nesta amostra.

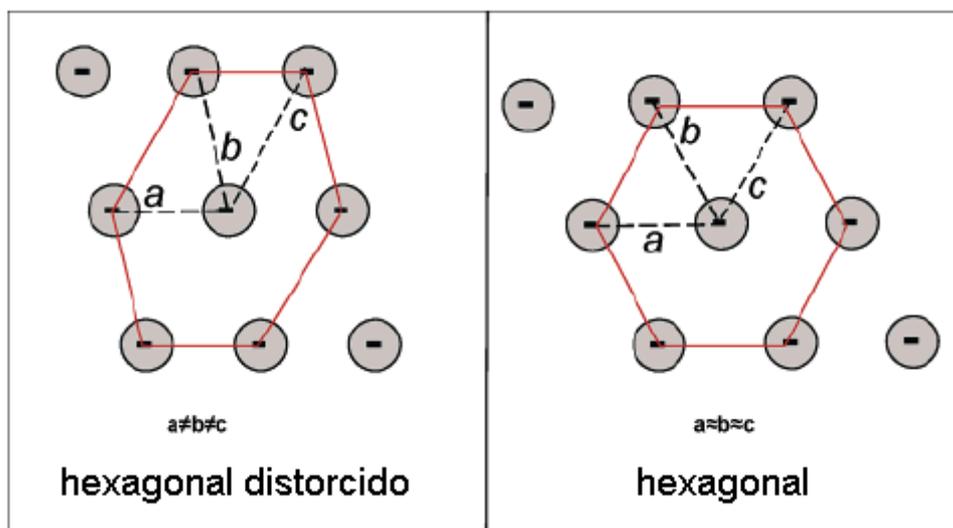


Figura 51. Arranjo hexagonal e hexagonal distorcido dos ânions de Keggin entre as camadas formadas pelas moléculas de CTA.¹⁰⁶

3.2. Caracterização da Série CTA_xH_{3-x}PMo

3.2.1. Caracterização Quantitativa

Devido às semelhanças entre os dados obtidos para as duas séries de materiais híbridos (CTA_xH_{3-x}PW e CTA_xH_{3-x}PMo), os resultados de caracterização quantitativa, estrutural e morfológica serão focados nas principais diferenças entre os materiais das duas séries.

Análises elementares por CHN e TG foram empregadas para determinar a quantidade de carbono, nitrogênio, hidrogênio, água e PMo₁₂O₄₀³⁻ nos presentes materiais. Os valores encontrados confirmaram as proporções molares HPMo:CTA utilizadas no procedimento de síntese, *vide* Tabela 6.

Tabela 6. Composição da série CTA_xH_{3-x}PMo determinada por CHN e TG.

Amostra	%PA ^{d,e}	%C ^d	%H ^d	%N ^d	%H ₂ O ^d
CTAH ₂ PMo ^a	83,9 (84,2)	10,6 (10,5)	1,7 (2,3)	0,7 (0,6)	3,1 (2,3)
CTA _{2,3} H _{0,7} PMo ^b	73,0 (73,0)	21,1 (21,0)	3,9 (4,0)	1,3 (1,3)	0,7 (0,7)
CTA _{3,0} PMo ^c	67,4 (67,6)	25,7 (25,4)	4,8 (4,8)	1,6 (1,6)	0,6 (0,6)
CTA _{4,6} PMo ^a	58,1 (58,1)	33,8 (33,5)	5,8 (6,2)	2,1 (2,1)	0,2 (0,2)
CTA _{5,8} PMo ^a	52,0 (52,0)	37,8 (37,7)	6,9 (7,0)	2,3 (2,3)	1,0 (1,0)
CTA _{7,6} PMo ^a	45,1 (45,2)	43,3 (43,0)	7,8 (8,0)	2,7 (2,6)	1,1 (1,1)
CTA _{10,8} PMo ^a	35,6(35,5)	48,1(48,0)	8,8 (9,3)	3,0 (2,9)	4,4 (4,5)

^aAmostras obtidas nas condições padrão. ^bAmostras obtidas com tempo de síntese de 1 h. ^cAmostras obtidas sem lavagem e seca por evaporação à temperatura ambiente. ^dValor teórico entre parênteses. ^eDeterminado pela equação %PA = 100 - %C - %H - %N - %O, onde PA = [PMo₁₂O₄₀]³⁻.

A síntese dos heteropolissais di e trissubstituídos, em condições padrão, revelou uma quantidade maior de cátions do que o esperado (não reportado na Tabela 6). Desse modo, a síntese do sal dissubstituído foi realizada com apenas 1 h, obtendo-se o CTA_{2,3}H_{0,7}PMo, e a síntese da amostra CTA_{3,0}PMo foi obtida sem a etapa de lavagem, *i.e.*, por evaporação lenta à temperatura ambiente. O sal monossubstituído (CTAH₂PMo) correspondeu ao grau de troca esperado. A diferença de composição dos materiais monossubstituídos das duas séries (CTA_{1,7}H_{1,3}PW e CTAH₂PMo), obtidos pela síntese padrão, pode ser discutido utilizando os princípios de ácidos e bases duros e macios (HSAB, do inglês *hard and soft acid and bases*). O baixo caráter duro encontrado por Fouda e colaboradores¹²⁷ para as moléculas de CTA, provavelmente por causa da longa cadeia de carbono ligada ao átomo de nitrogênio, indica uma preferência para interação com ânions macios na formação do par-iônico. Izumi

e colaboradores¹²⁸ demonstraram que ânions de Keggin são bases fracas com um alto caráter macio e, em solução aquosa, o ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ é mais macio do que $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Em adição, cátions quaternários de amônio com longas cadeias de carbono irão preferencialmente interagir com ânions lipofílicos¹²⁹ e ânions de Keggin apresentam um forte caráter lipofílico.¹³⁰ Ganapathy e colaboradores¹³¹ reportaram cargas parciais de Mülliken para ambos os ânions $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ a partir de cálculos de DFT. Eles determinaram que os átomos de oxigênio das arestas, vértices e terminais do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ apresentaram valores de cargas parciais negativas (-1,00; -1,07 e -0,74 e, respectivamente) maiores que os respectivos átomos de oxigênios do $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (-0,86; -0,89 e -0,64 e, respectivamente). Isto explica porque a síntese do sal monossustituído resultou no material $CTA_{1,7}H_{1,3}PW$, seu maior caráter macio e elevada distribuição de carga resultaram em um maior grau de troca com moléculas de CTA. Vale mencionar ainda que caráter o macio dos heteropoliânions assume um importante papel na estabilização de intermediários orgânicos em reações ácido-base.¹²⁸

3.2.2. Caracterização Estrutural dos Catalisadores

3.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Como observado para série $CTA_xH_{3-x}PW$, a manutenção da estrutura de Keggin para a série $CTA_xH_{3-x}PMo$ também foi observada por medidas de FTIR. As bandas de impressão digital do HPMo hidratado foram observadas em 1064

cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{P-O}$); 962 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{Mo=O}$); 870 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_{\text{vértice-Mo}}$); 790 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_{\text{aresta-Mo}}$); e 595 cm^{-1} ($\delta \text{O-P-O}$), Figura A4 (Anexo A).⁵

As Figuras 52 a., 53 a. e 54 a. exibem os espectros de FTIR com as bandas relativas ao ânion de Keggin. Quando comparado com o espectro do HPMo, as bandas dos novos materiais claramente sofrem algumas modificações, seja em intensidade ou em posição. Como observado para a série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$, a banda relacionada ao modo de vibração $\nu_{\text{as}} \text{Mo=O}$ ($957\text{-}962 \text{ cm}^{-1}$) está deslocada para menores comprimentos de onda e a banda associada ao $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_{\text{aresta-Mo}}$ ($790\text{-}798 \text{ cm}^{-1}$) está deslocada para maiores comprimentos de onda. A mesma discussão realizada para a série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ também se aplica aos materiais baseados em HPMo, *i.e.*, os materiais formados apresentaram uma considerável redução das interações ânion-ânion. Como exemplo, as vibrações $\nu_{\text{as}} \text{Mo=O}$ e $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_{\text{aresta-Mo}}$ deslocaram de 962 para 956 cm^{-1} e de 790 para 797 cm^{-1} , respectivamente, com a adição dos cátions CTA. Os espectros mostraram ainda um deslocamento de 595 para $613\text{-}625 \text{ cm}^{-1}$ da banda relativa ao $\delta \text{O-P-O}$ com a adição de CTA e o surgimento de um ombro em $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$. Além disso, a banda relacionada ao modo vibracional $\nu_{\text{s}} \text{Mo-O-Mo}$, não observada no espectro do HPMo, foi observada para todas as amostras em 504 cm^{-1} . No primeiro caso, o deslocamento e surgimento das bandas podem estar relacionados à redução parcial dos átomos de Mo(VI) para Mo(V) ou Mo(IV),¹³² verificado pela mudança de cor do material, de amarelo para verde,¹³³ após o procedimento de secagem em forno a vácuo. No segundo caso, o aparecimento da banda pode

estar associado com a redução das interações ânion-ânion, visto que a banda ν_{as} Mo-O_{aresta}-Mo tem um aumento de intensidade com a adição de surfactante.

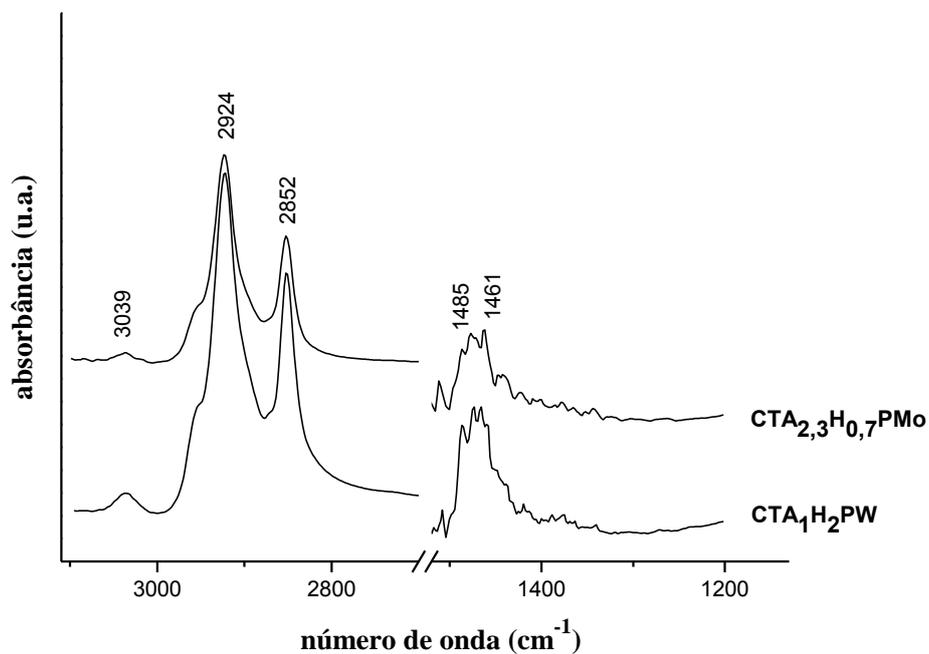


Figura 52 a. Espectros de FTIR do CTA₁H₂PMo e CTA_{2,3}H_{0,7}PMo na faixa de 3200 a 1200 cm⁻¹.

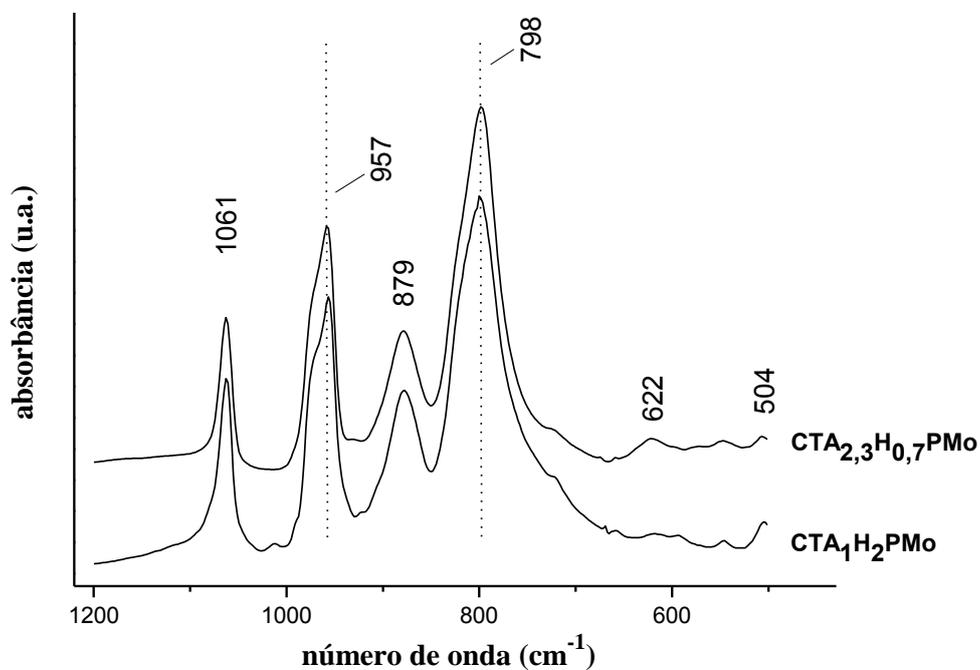


Figura 52 b. Espectros de FTIR do CTA₁H₂PMo e CTA_{2,3}H_{0,7}PMo na faixa de 1200 a 500 cm⁻¹.

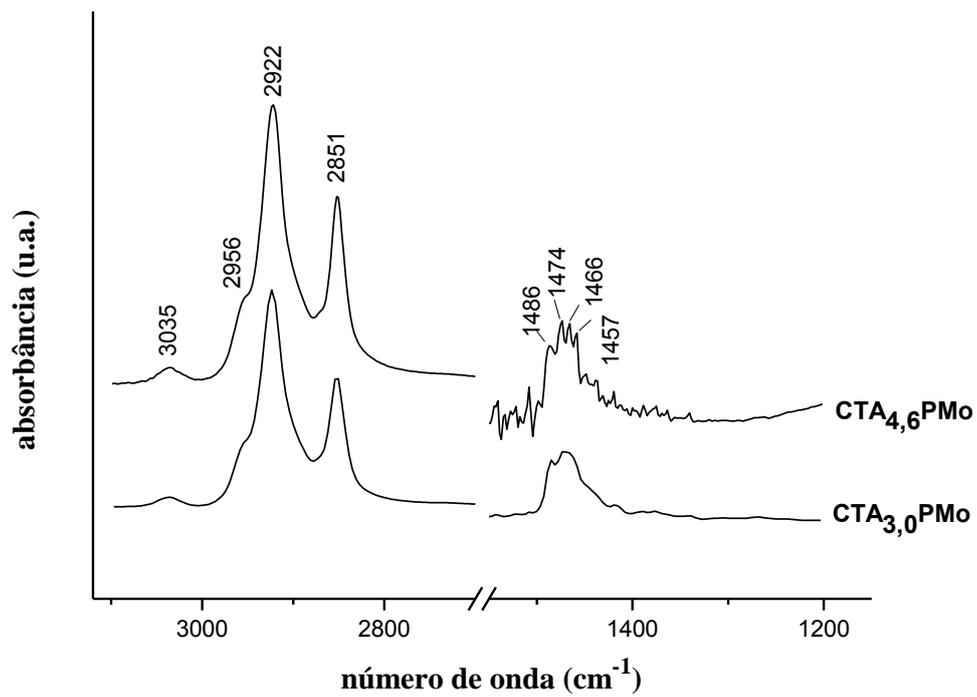


Figura 53 a. Espectros de FTIR do CTA_{3,0}PMo e CTA_{4,6}PMo na faixa de 3200 a 1200 cm⁻¹.

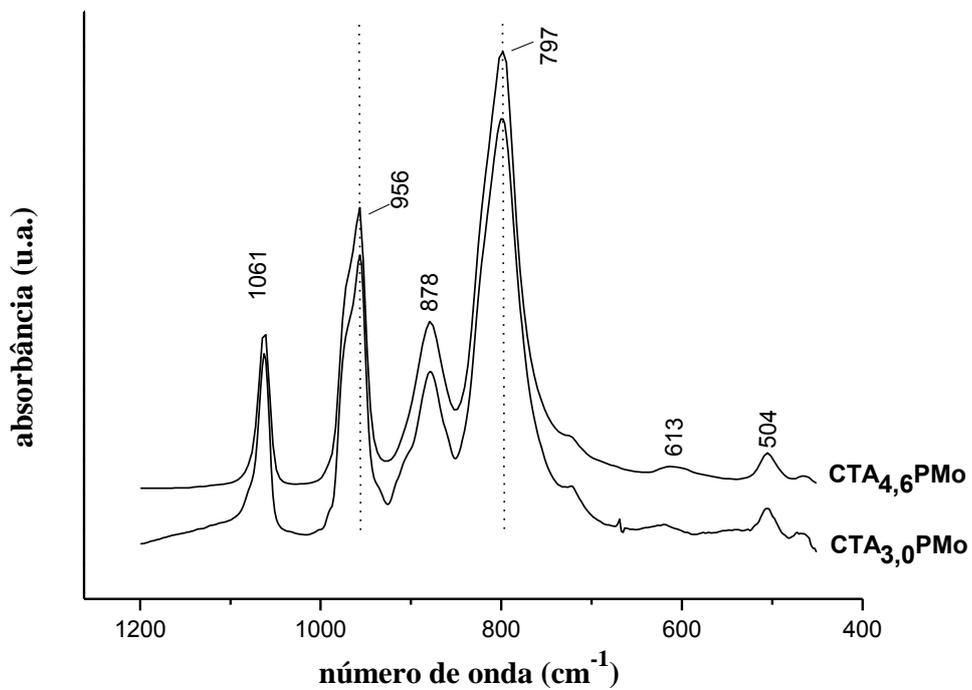


Figura 53 b. Espectros de FTIR do CTA_{3,0}PMo e CTA_{4,6}PMo na faixa de 1200 a 400 cm⁻¹.

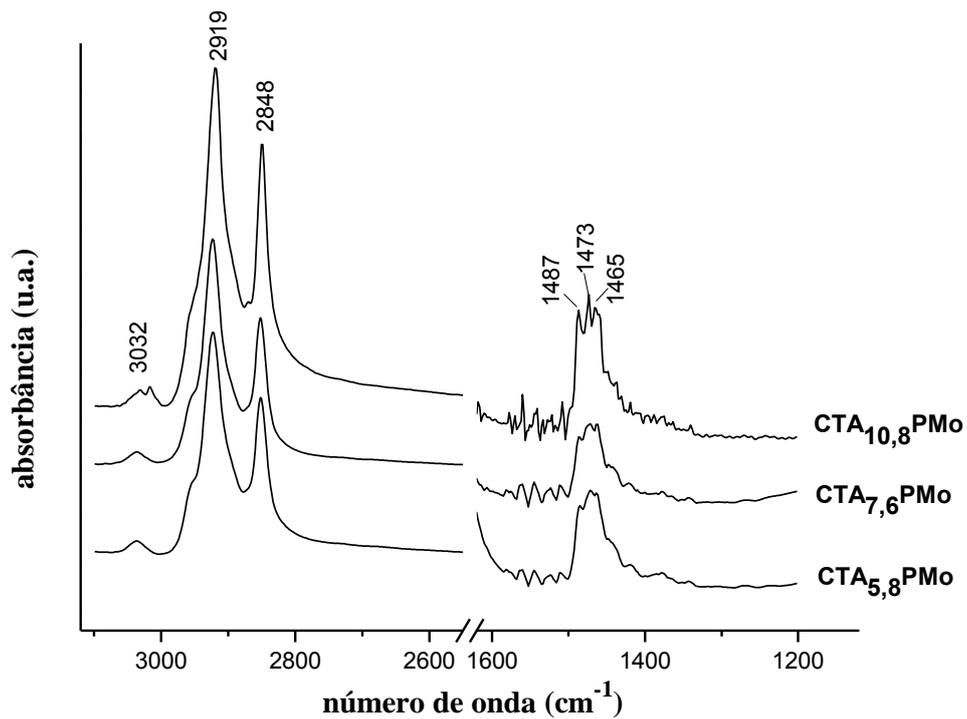


Figura 54 a. Espectros de FTIR do CTA_{5,8}PMo; CTA_{7,6}PMo e CTA_{10,8}PMo na faixa de 3200 a 1200 cm⁻¹.

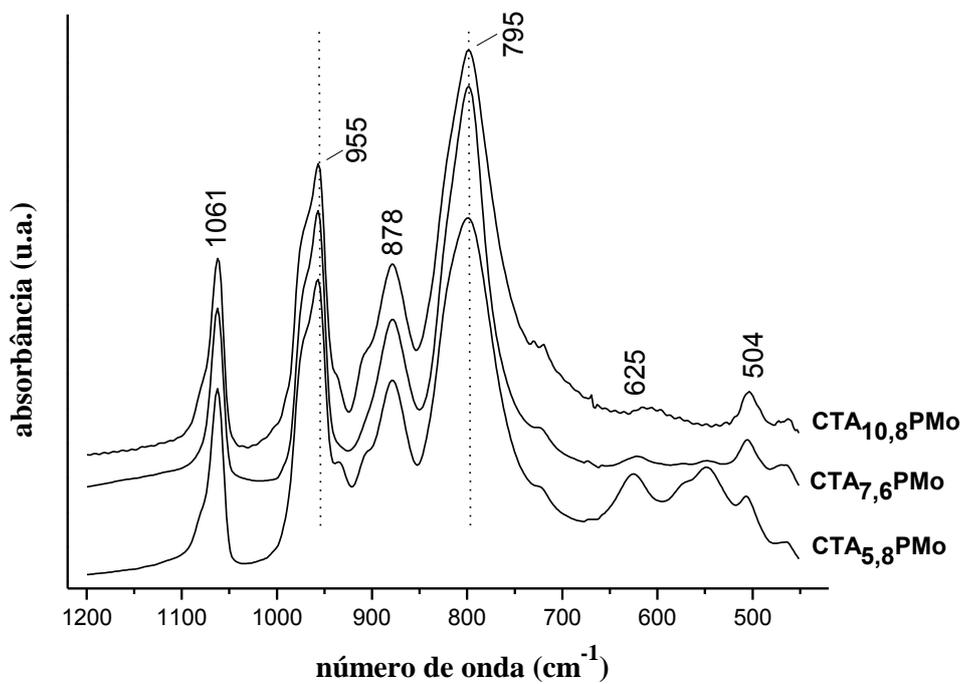


Figura 54 b. Espectros de FTIR do CTA_{5,8}PMo; CTA_{7,6}PMo e CTA_{10,8}PMo na faixa de 1200 a 400 cm⁻¹.

Na série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ os espectros de FTIR revelaram os modos vibracionais de estiramentos simétricos e assimétricos da cadeia alquila e do grupo catiônico da molécula de surfactante (Figuras 52 b., 53 b. e 54 b.). As mesmas relações discutidas anteriormente para a série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ puderam ser observadas, ressaltando que as amostras $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$, $\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$ apresentaram um menor desdobramento da banda referente ao modo δCH_2 , o que pode indicar uma menor organização das cadeias de carbono.

3.2.2.2. Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 55, 56 e 57 mostram os difratogramas dos materiais híbridos da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ e revelaram a ausência dos picos relacionados com o padrão cristalino do HPMo. Indicando, como para os materiais com HPW, que os ânions de Keggin estão isolados, mas formam uma camada inorgânica entre camadas orgânicas de moléculas de CTA, esta última sendo observada em baixos ângulos de difração, onde picos relacionados com as mesofases constituídas por moléculas de CTA foram identificadas (Figuras 55 b., 56 b. e 57 b.). A camada inorgânica formada pelos ânions de Keggin pode estar relacionada com o pico em aproximadamente $8,6^\circ$. No entanto, a amostra $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ não apresenta este pico e também não exhibe picos relacionados às mesofases, exibindo um padrão amorfo entre $1,5$ e 50° .

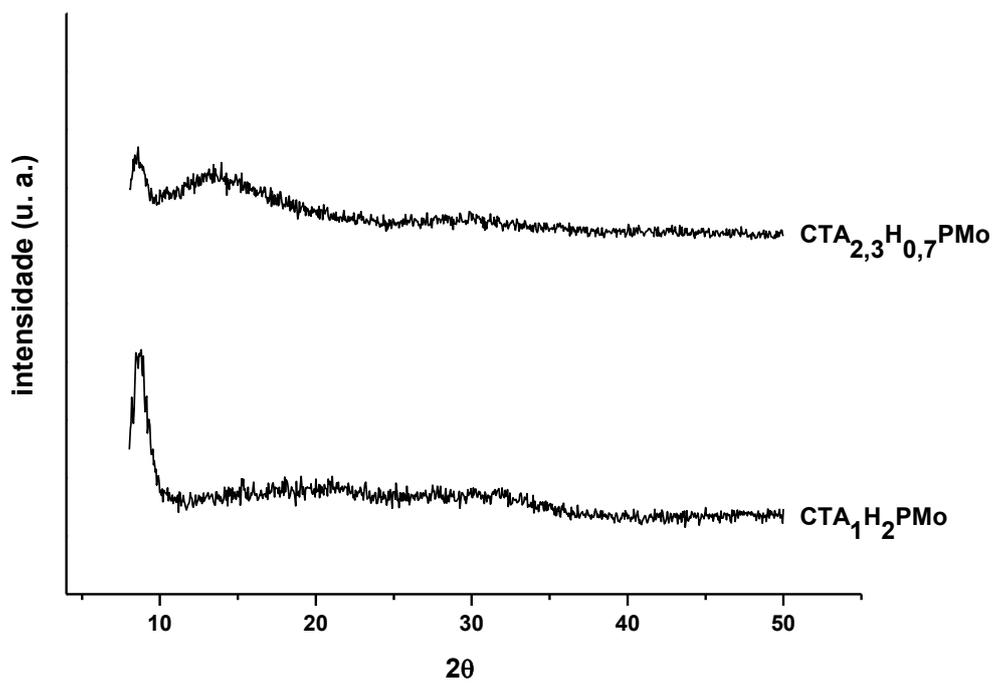


Figura 55 a. DRX do $\text{CTA}_1\text{H}_2\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$ entre 8,0 e 50 °.

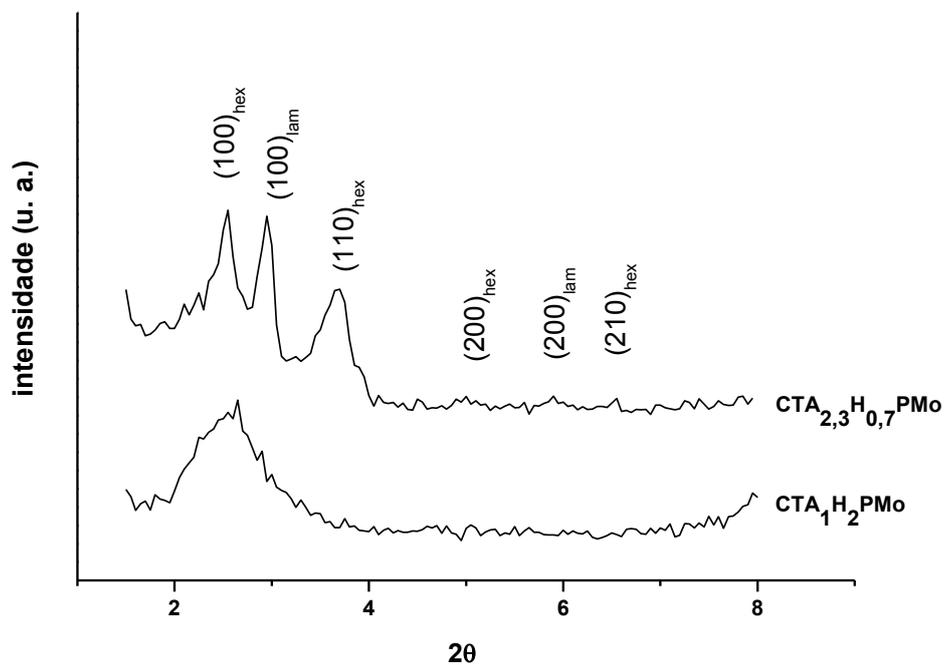


Figura 55 b. DRX do $\text{CTA}_1\text{H}_2\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$ entre 1,5 e 8,0°.

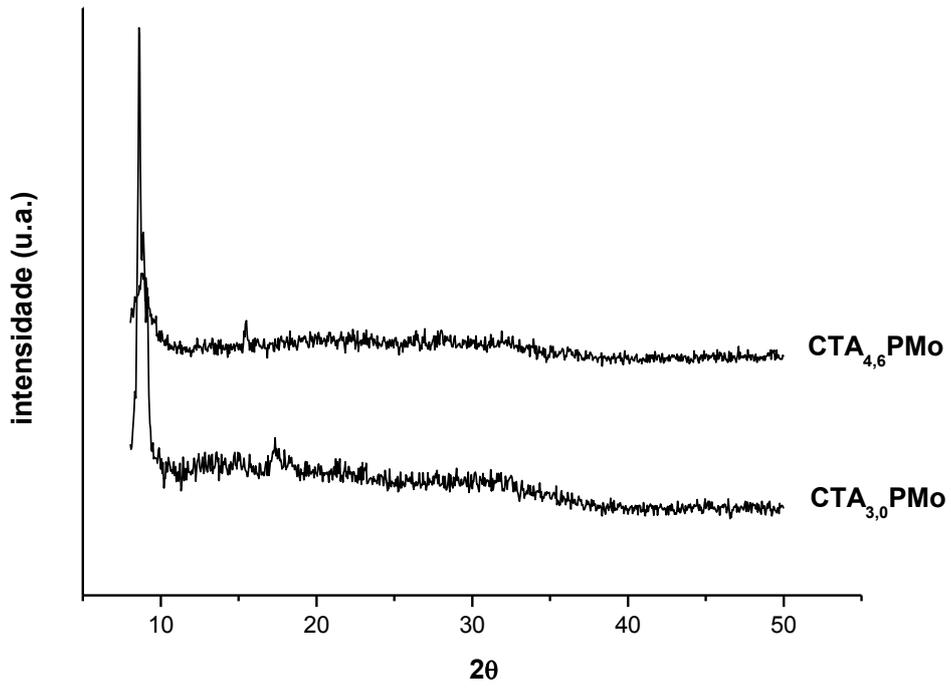


Figura 56 a. DRX do CTA_{3,0}PMo e CTA_{4,6}PMo entre 8,0 e 50°.

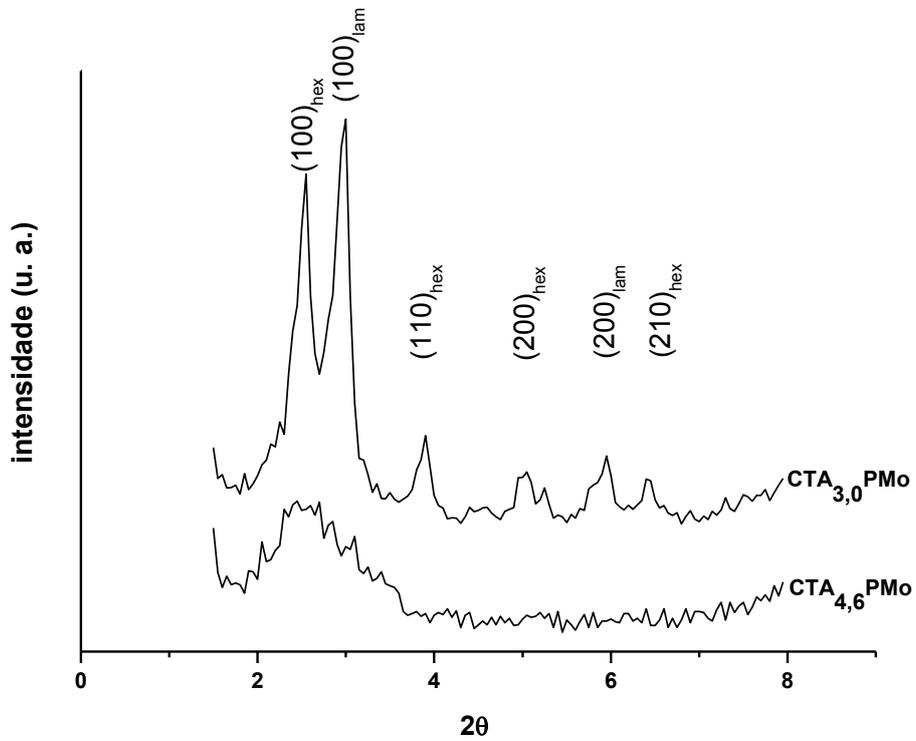


Figura 56 b. DRX do CTA_{3,0}PMo e CTA_{4,6}PMo entre 1,5 e 8,0°.

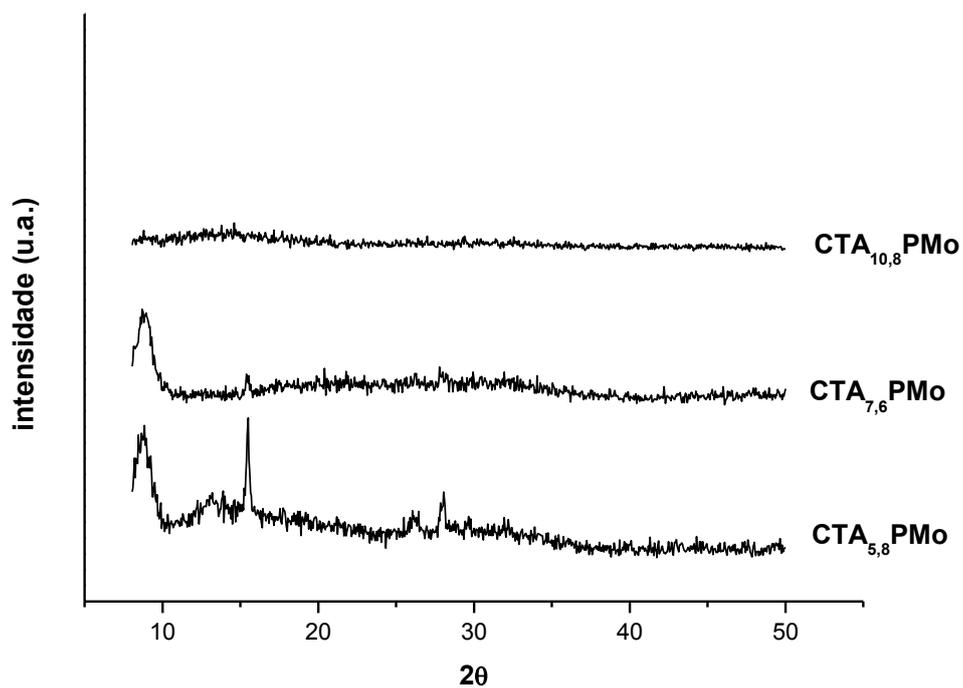


Figura 57 a. DRX do CTA_{5,8}PMo, CTA_{7,6}PMo e CTA_{10,8}PMo entre 8,0 e 50°.

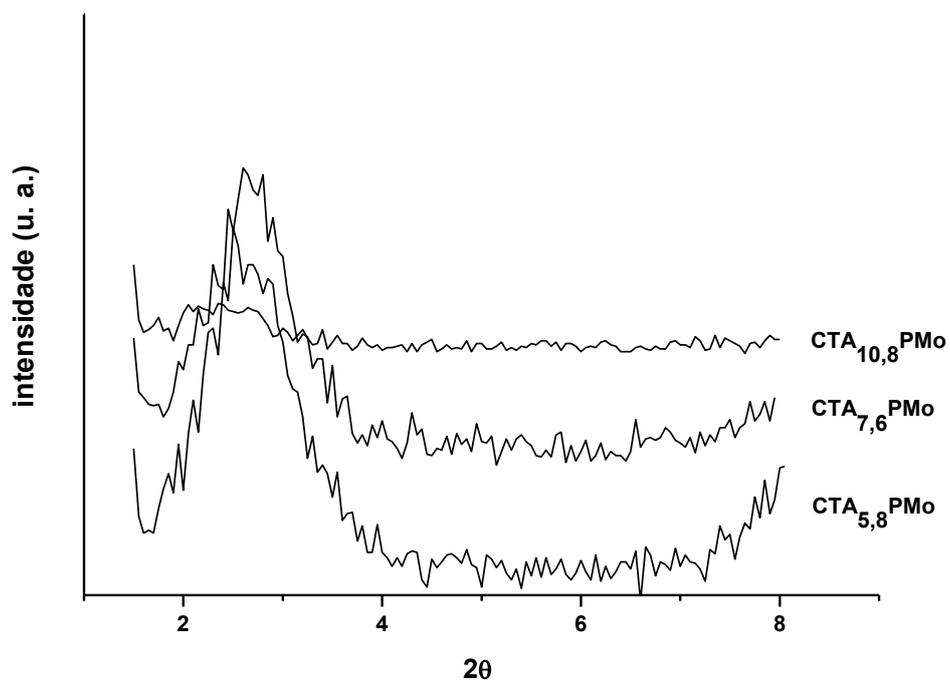


Figura 57 b. DRX do CTA_{5,8}PMo, CTA_{7,6}PMo e CTA_{10,8}PMo entre 1,5 e 8,0°.

Através da Equação de Bragg determinou-se o espaço interlamelar de cada catalisador para o primeiro pico (100), Tabela 7. Os valores obtidos foram maiores do que os calculados para a série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$, apresentando em média um valor de 3,451 nm. Este aumento pode estar relacionado com a redução parcial do Mo(VI) após a etapa de síntese, o que resultaria em um aumento de carga negativa no ânion de Keggin. Nyman e colaboradores¹⁰⁶ mostraram que a redução de POMs resultou em um aumento do espaçamento interlamelar de aproximadamente 3,0 para 3,4 nm devido ao aumento da quantidade de cátions surfactantes em volta da espécie reduzida. Essa inserção de moléculas CTA adicionais reduz a interligação entre as cadeias de carbono, resultando em um deslocamento da camada inorgânica dos ânions de Keggin e, conseqüentemente, em um aumento de d e uma menor estabilidade.

Tabela 7. Espaço interlamelar dos catalisadores determinado pela equação de Bragg.

Amostra	2θ (°)	d (nm)
CTAH₂PMo	2,550	3,465
CTA_{2,3}H_{0,7}PMo	2,550	3,465
CTA_{3,0}PMo	2,550	3,465
CTA_{4,6}PMo	2,581	3,423
CTA_{5,8}PMo	2,454	3,601
CTA_{7,6}PMo	2,591	3,409
CTA_{10,8}PMo	2,655	3,327

3.2.2.3. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

Curvas de DTG e DTA foram obtidas para estudar o comportamento térmico da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ (Figuras 58 a 64). As amostras mostraram um comportamento térmico mais complexo que o exibido pelas amostras da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$.

A primeira etapa ocorre da temperatura ambiente até ~ 200 °C e está relacionada com a dessorção endotérmica de moléculas de água e formação dos materiais anidros (com quantidade de água variando de 0,4 a 3,1%), Tabela 8.

Tabela 8. Conteúdo de H_2O e MoO_3 nos materiais da série $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ determinado por TG/DTG.

Amostra	Etapas de Variação de Massa (%)	
	% MoO_3^a	% H_2O
CTAH_2PMo	83,91 (84,20)	3,1
$\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$	69,32 (69,56)	1,1
$\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$	64,08 (63,93)	0,4
$\text{CTA}_{4,8}\text{PMo}$	55,07 (55,09)	0,6
$\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$	49,24 (49,28)	1,1
$\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$	42,85 (42,74)	0,5
$\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$	33,61 (33,77)	0,6

^aValores teóricos em parênteses.

Entre 200 a 300 °C foram observadas uma ou duas perdas de massa, a depender do material, relacionadas à decomposição do surfactante. Esta etapa, mesmo ocorrendo em temperaturas abaixo de 300 °C, apresentou sinais exotérmicos na curva DTA. Dentre os heteropoliácidos mais conhecidos, o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresenta a maior capacidade de oxidação.¹³⁴ Além disso, como

dito anteriormente, a cor verde presente nos materiais indicou a presença de espécies reduzidas, como Mo(V) ou Mo(IV). Poulos e colaboradores¹²⁰ mostraram que materiais híbridos baseados em HPAs apresentam fotocromismo reversível associado com a fotorredução do poliânion em luz UV. Desse modo, os materiais híbridos podem reagir com o O₂ do gás de arraste e formar espécies ativas para promover reações de oxirredução com as moléculas surfactantes em temperaturas acima de 200 °C.¹³⁵

Entre 300 e 560 °C, a combustão de resíduos de carbono e nitrogênio ocorre juntamente com a decomposição do ânion de Keggin em P₂O₅ e MoO₃, sendo que a formação de MoP₂O₇ também foi reportada na literatura.¹³⁶ Uma última etapa ocorre entre 780 e 800 °C e refere-se à sublimação do MoO₃ na presença de O₂, sendo sua perda de massa muito próxima do valor teórico, variação máxima de 0,35%, Tabela 8.

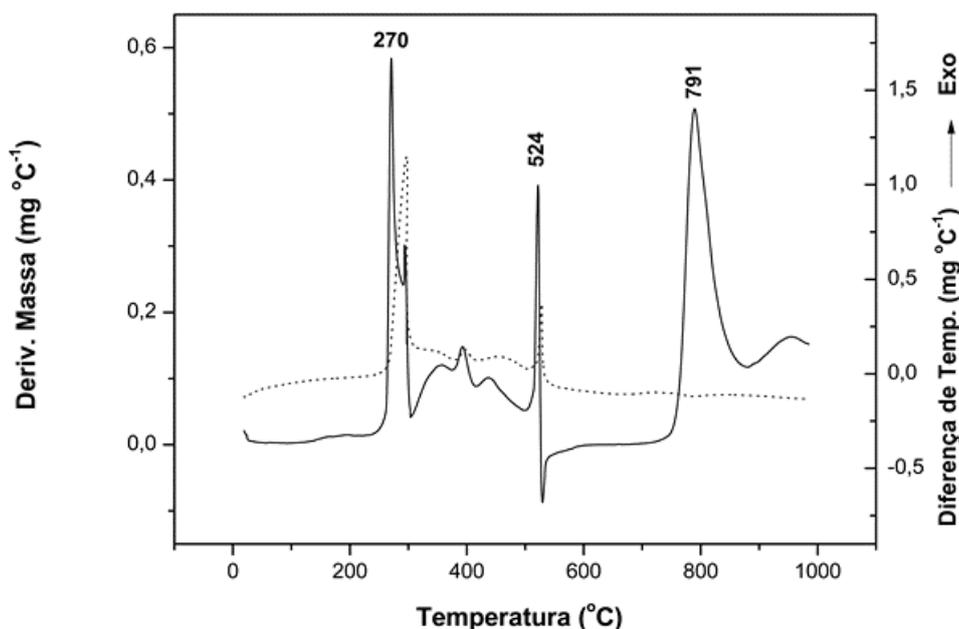


Figura 58. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTAH₂PMo.

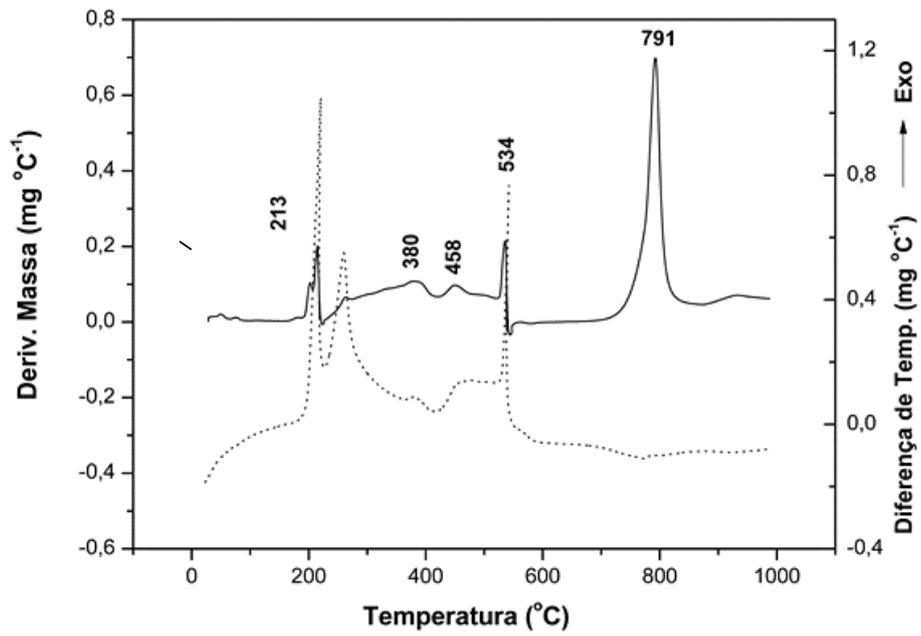


Figura 59. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$.

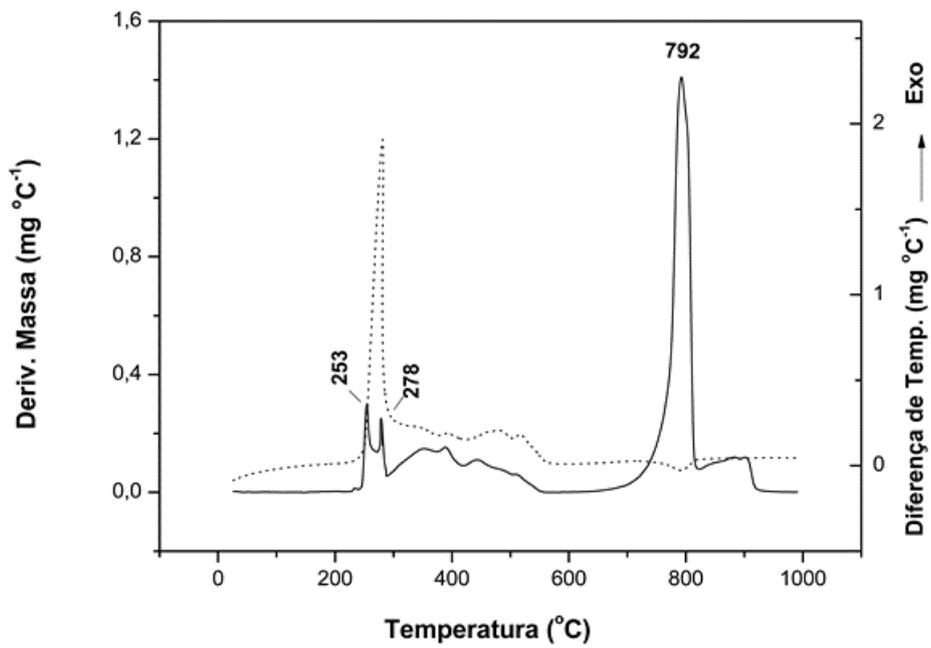


Figura 60. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$.

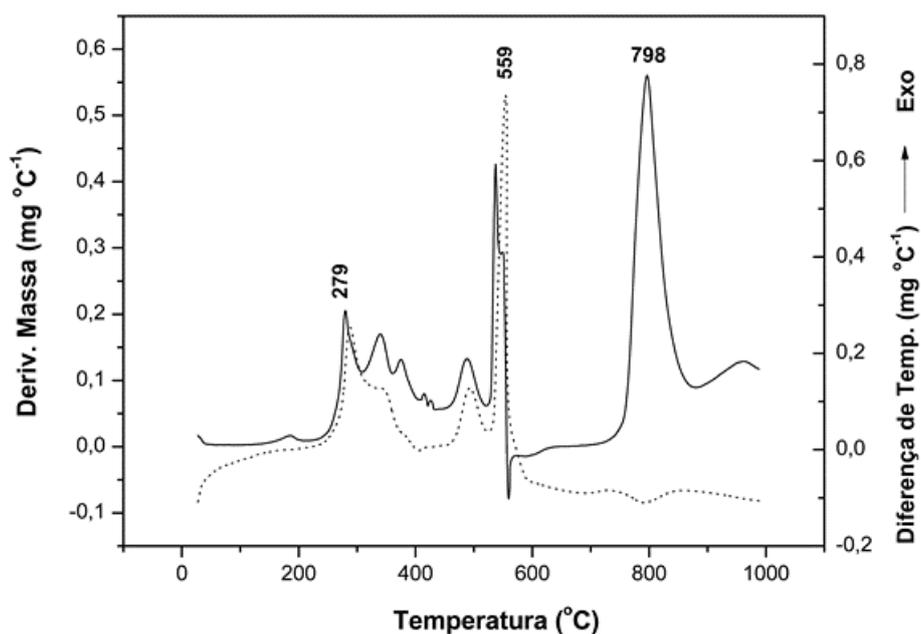


Figura 61. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{4,6}PMo.

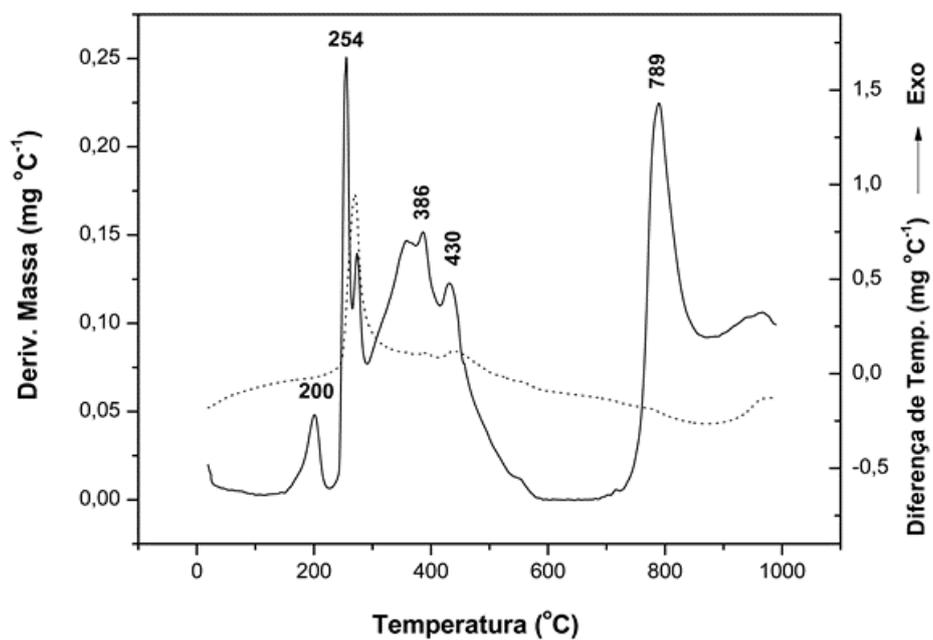


Figura 62. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{5,8}PMo.

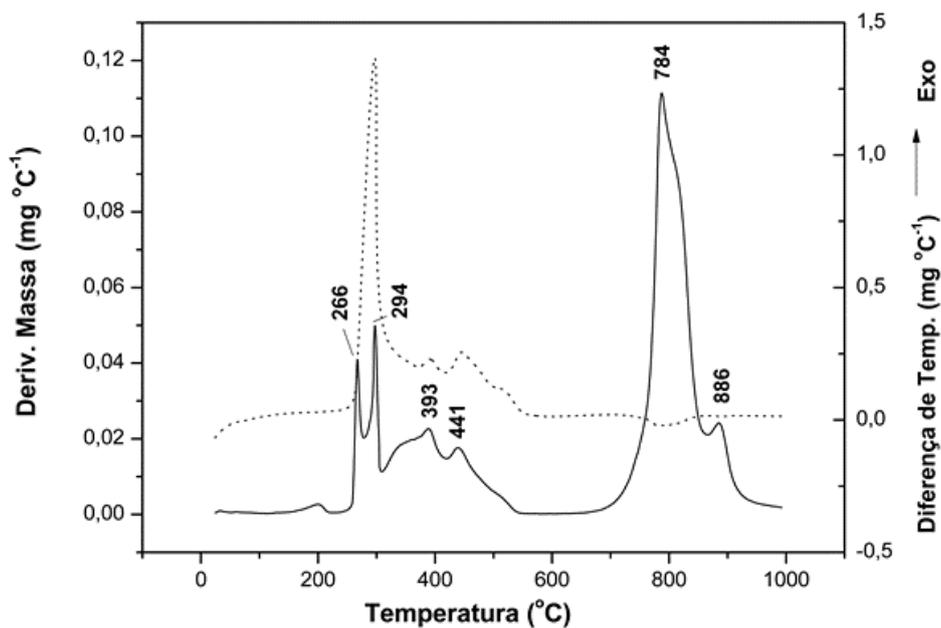


Figura 63. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{7,6}PMo.

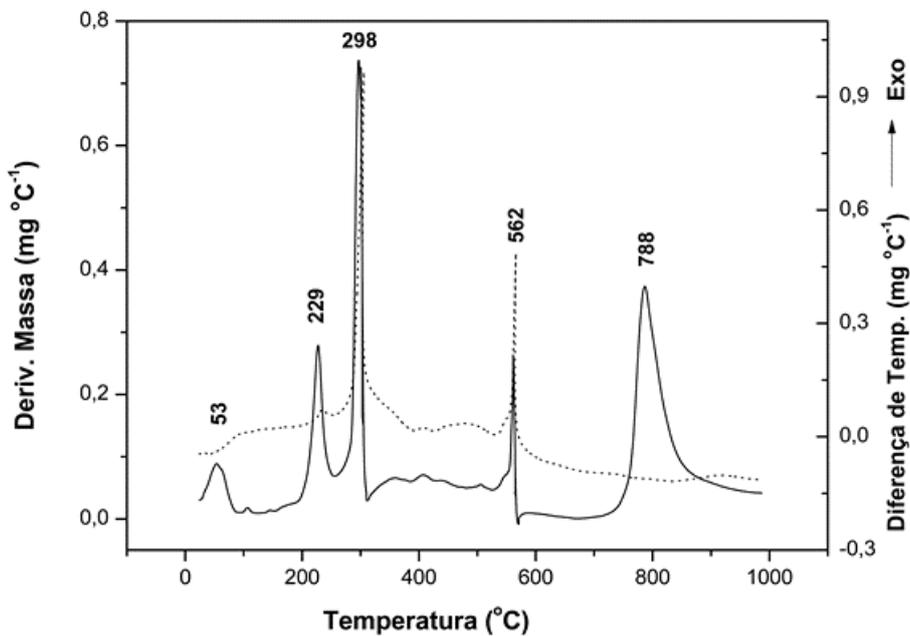


Figura 64. Curvas de DTG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do CTA_{10,8}PMo.

3.2.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P

Os espectros de RMN de ^{31}P em solução das amostras híbridas apresentaram um sinal em aproximadamente -2,6 ppm, referente ao ânion de Keggin encapsulado por moléculas de surfactante, com todos os átomos de fósforo equivalentes (Figura 65 a 67). O deslocamento químico é semelhante ao encontrado para HPMo hidratado, uma vez que os cátions CTA envolvem os ânions de Keggin, de forma que o ânion se comporta como hidratado.¹³¹

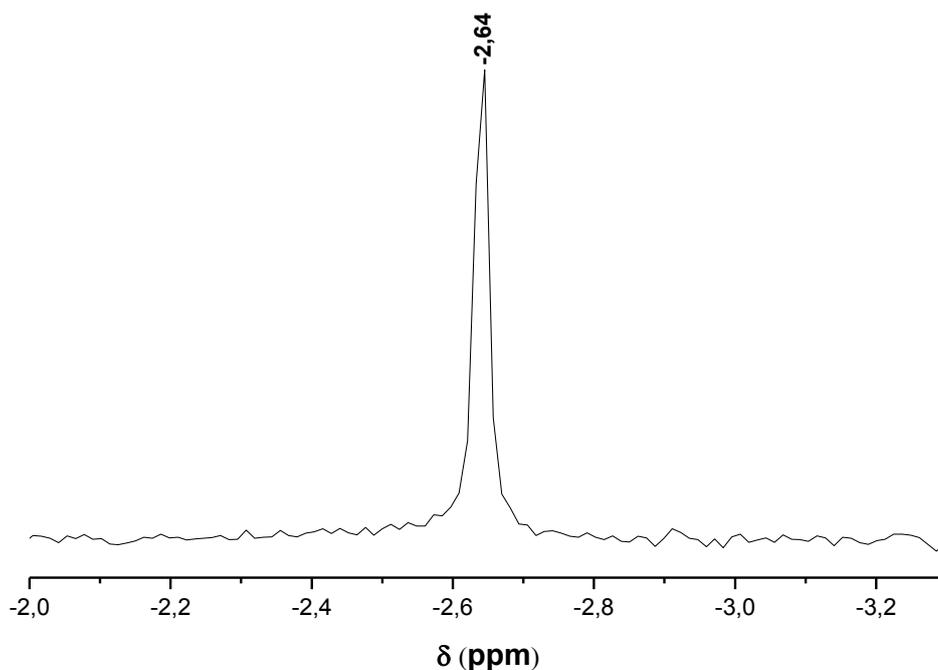


Figura 65. Espectro de RMN de ^{31}P do CTAH₂PMo.

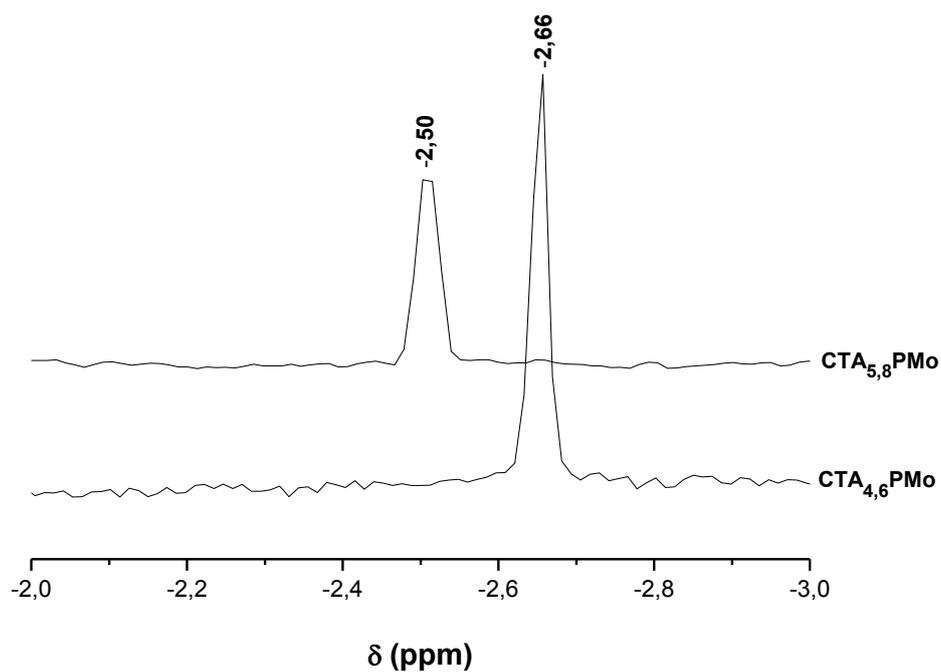


Figura 66. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{4,6}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{5,8}\text{PMo}$.

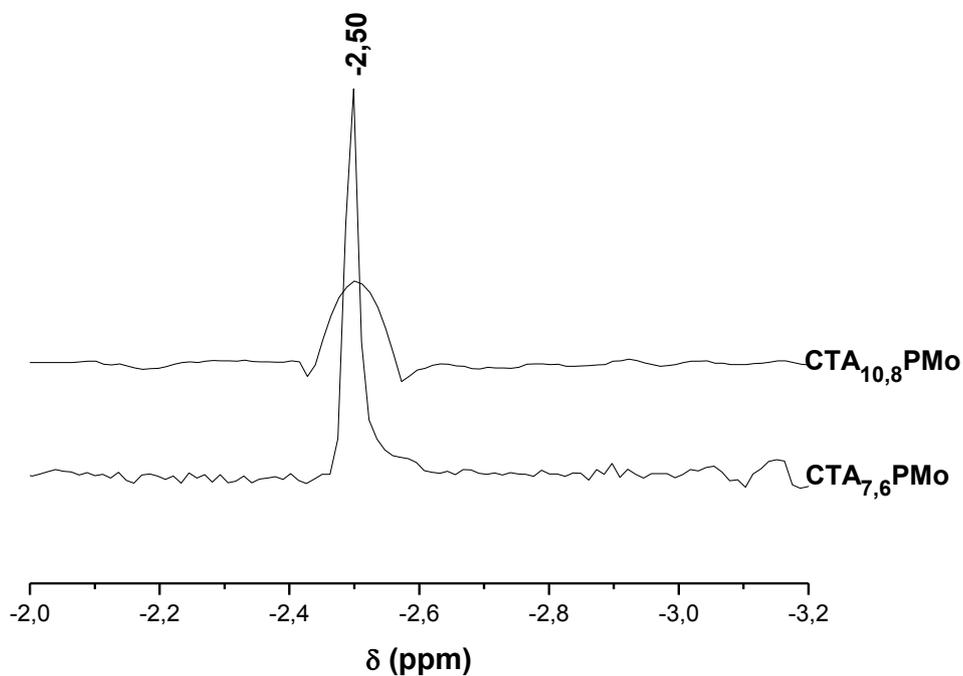


Figura 67. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{CTA}_{7,6}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$.

3.2.3. Caracterização Morfológica dos Catalisadores

3.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas para os materiais CTAH_2PMo , $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$, $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$, a fim de avaliar a morfologia e a dimensão das partículas dos catalisadores com o aumento do grau de substituições do CTA. As análises obtidas para estas quatro amostras revelaram uma superfície irregular e a formação de aglomerados (Figura 68).

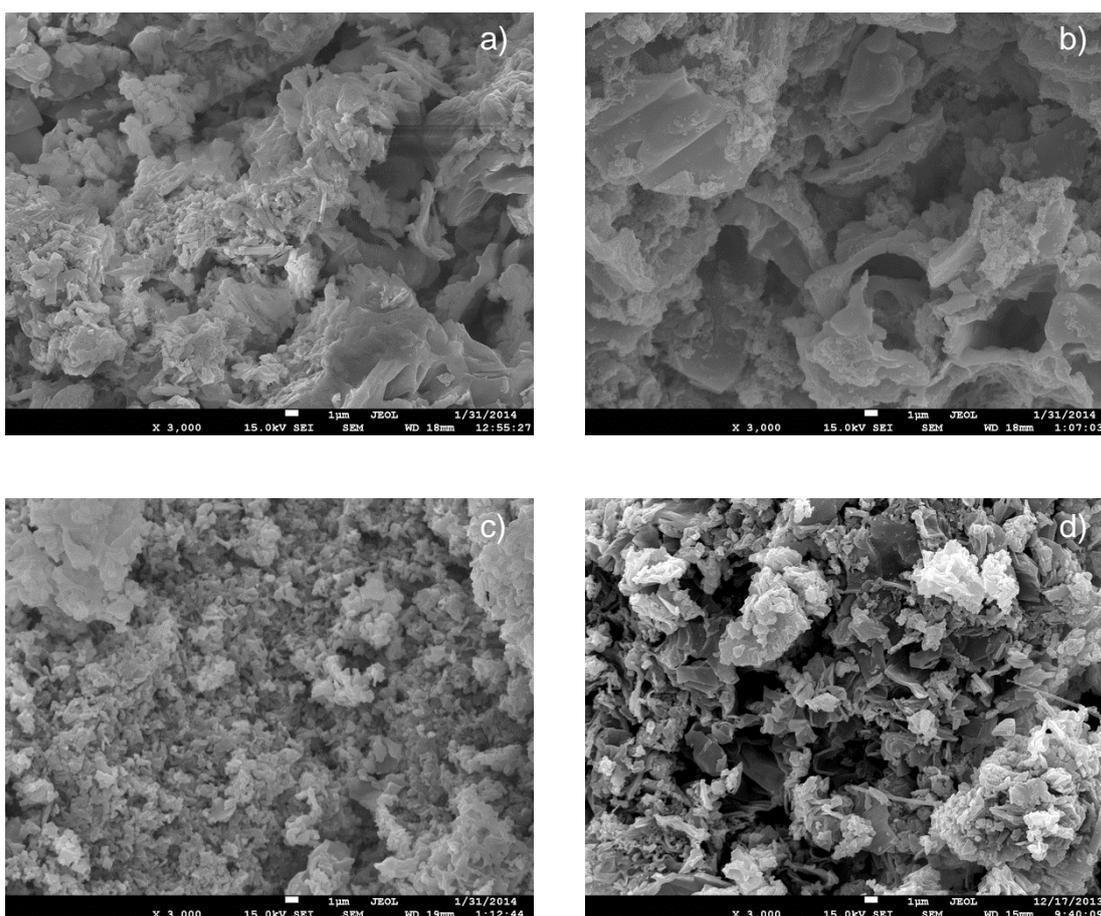


Figura 68. Imagens de MEV para as amostras CTAH_2PMo (a), $\text{CTA}_{2,3}\text{H}_{0,7}\text{PMo}$ (b), $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$ (c) e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ (d).

As análises de MET também foram realizadas para os materiais CTAH_2PMo , $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PMo}$, $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$ e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ (Figura 69), onde o mesmo padrão hexagonal foi observado para as amostras.

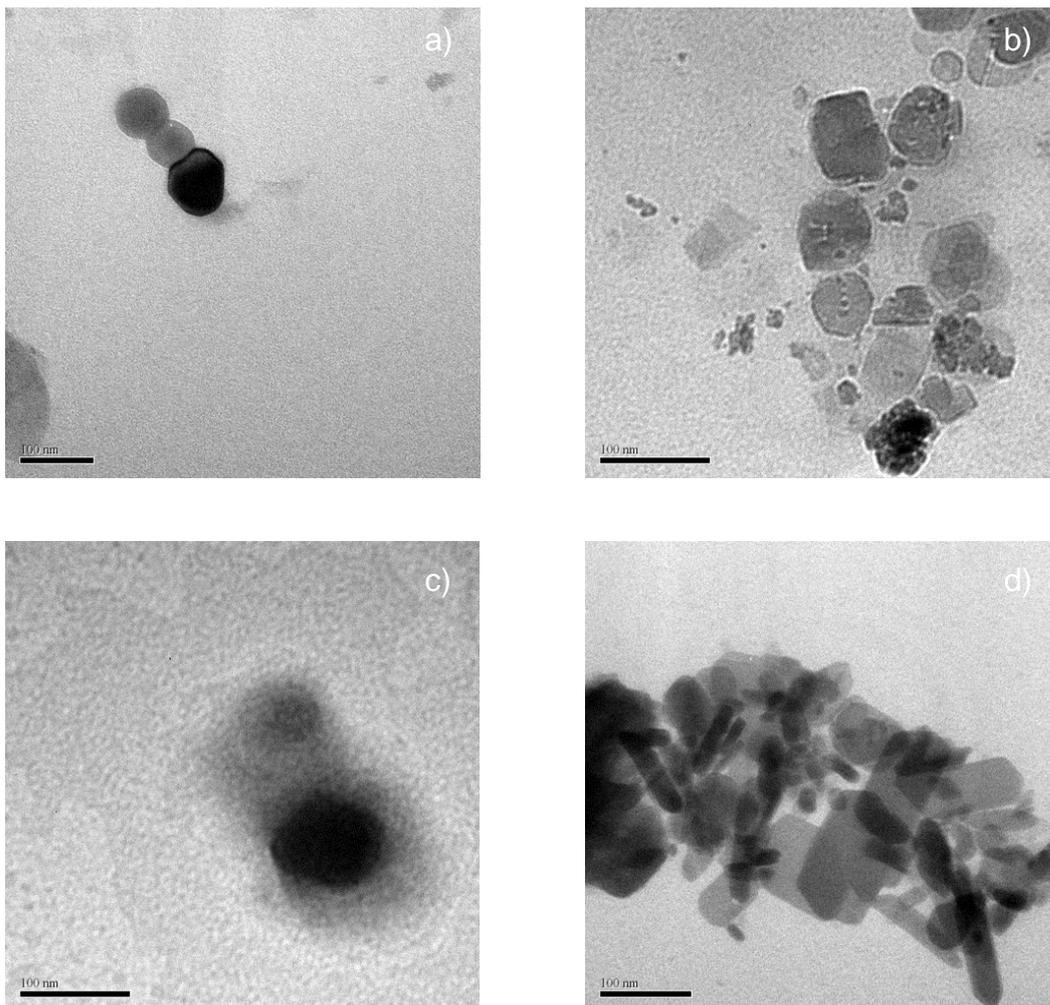


Figura 69. Imagens de MET para as amostras CTAH_2PMo (a), $\text{CTA}_{1,9}\text{H}_{1,1}\text{PMo}$ (b), $\text{CTA}_{3,0}\text{PMo}$ (c) e $\text{CTA}_{10,8}\text{PMo}$ (d).

3.3. Estudo da Atividade Catalítica

3.3.1. Esterificação do Álcool Benzílico com Ácido Acético

Os HPAs de partida (HPW e HPMo) e os materiais sintetizados foram submetidos a dois testes catalíticos. No primeiro teste os melhores materiais das séries $CTA_xH_{3-x}PW$ e $CTA_xH_{3-x}PMo$ foram empregados como catalisadores na reação de esterificação de Fischer, entre o álcool benzílico e o ácido acético.

Uma proporção molar de 2:1 entre os reagentes ácido acético (HAc) e o álcool benzílico (BzOH), respectivamente, foi utilizada na reação a 60 °C por 2 h, pois sendo esta reação reversível (Figura 70), um excesso de ácido e/ou de álcool desloca o equilíbrio no sentido dos produtos. A proporção molar de 1:1 (HAc:BzOH) também foi utilizada para comparação e empregou-se 5 e 10% (m/m) de catalisador, em relação ao ácido acético.

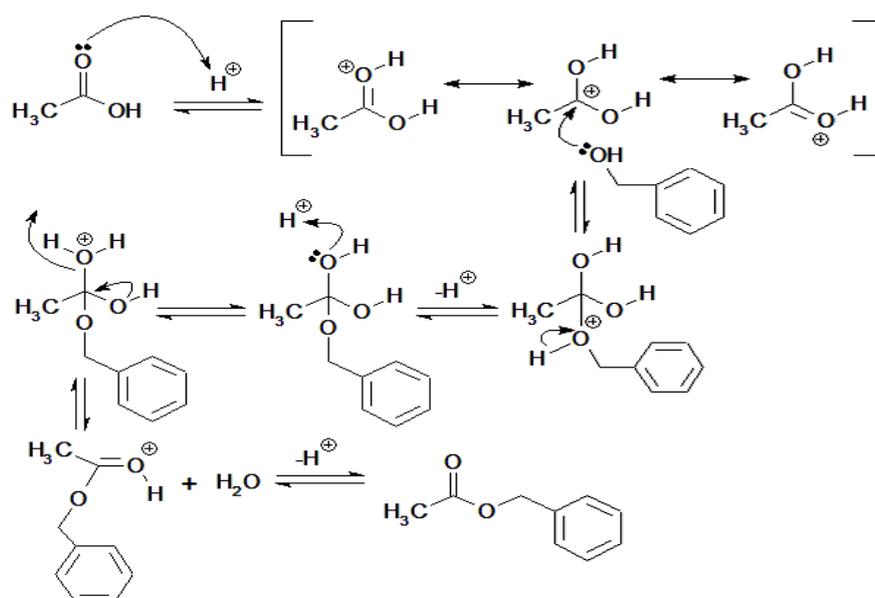


Figura 70. Mecanismo proposto para a reação de esterificação de Fischer do ácido acético com álcool benzílico via catálise ácida.

As Figuras 71 a 74 mostraram os resultados de conversão encontrados para os HPAs e para os materiais das séries CTA_xH_{3-x}PW e CTA_xH_{3-x}PMo, em que avaliou-se a proporção de reagentes e de catalisador.

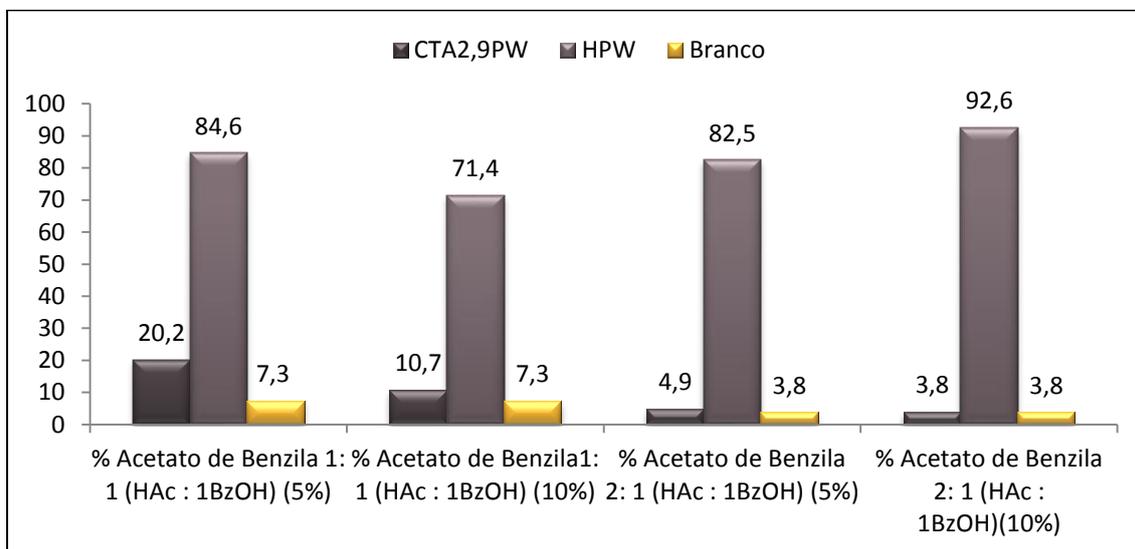


Figura 71. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores HPW e CTA_{2,9}H_{0,1}PW a 60 °C por 2 h.

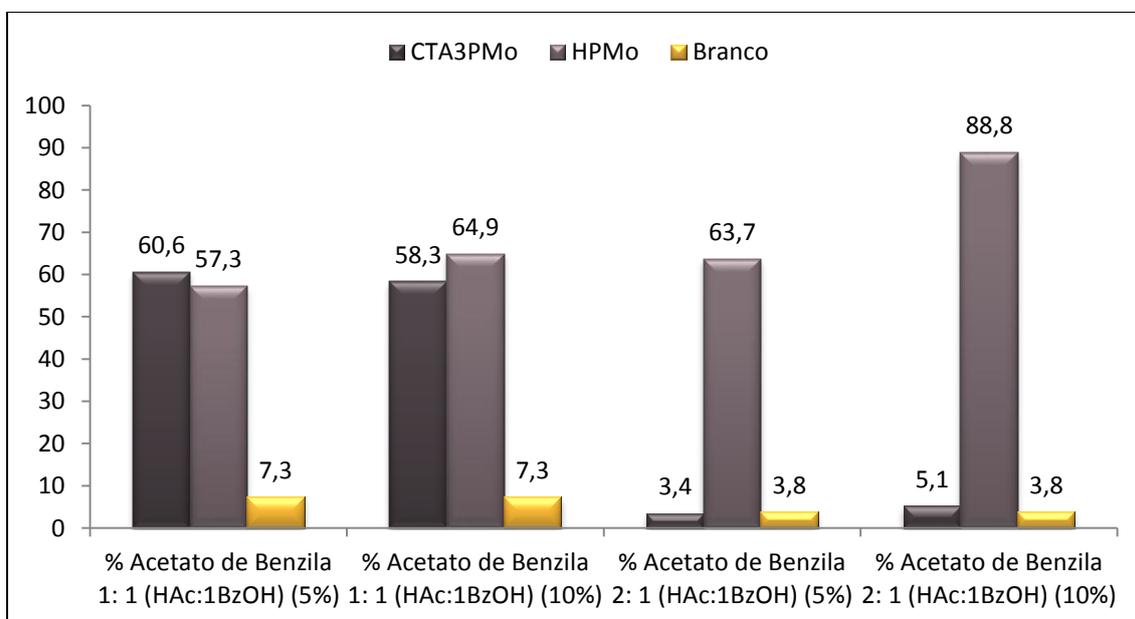


Figura 72. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores HPMo e CTA_{3,0}PMo a 60 °C por 2 h.

Nos testes em branco das reações de esterificação, o próprio ácido acético pode atuar como catalisador, mas estas reações apresentam baixas constantes de equilíbrio, uma vez que o seu rendimento é dependente da autoprotólise deste ácido.^{77,137} Desta forma, a esterificação é reforçada em presença de um catalisador e, como esperado, os resultados obtidos com o HPW e o HPMo (Figuras 71 e 72) mostraram que estes materiais elevaram a conversão (92,6 e 88,8%, respectivamente), já que são fortes doadores de prótons. Contudo, a reação de esterificação empregando o HPA puro é um processo homogêneo, pois estes catalisadores são muito solúveis em álcool.^{77,138}

Em presença dos catalisadores CTA_{2,9}H_{0,1}PW e CTA_{3,0}PMo (Figuras 71 e 72), foi possível observar uma menor conversão em acetato de benzila quando comparado ao respectivo HPA. Como os heteropolissais atuaram como catalisadores heterogêneos, devido à sua elevada insolubilidade no álcool, e como o mecanismo da reação é dependente de sítios ácidos, os baixos valores de conversão obtidos eram esperados neste caso. No mecanismo da reação de esterificação (Figura 70), o carbocátion é formado pela protonação do grupo acila do ácido carboxílico, o qual, após um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico, que forma um éster por eliminação de água e regenera o catalisador.¹²⁴ À medida que a água é formada na reação de esterificação, a velocidade da reação tende a diminuir, possivelmente devido à concorrência entre o substrato e a água pela sorção em sítios ativos do catalisador, além de favorecer o deslocamento do equilíbrio no sentido da reação inversa (hidrólise do éster formado). Um aumento na velocidade da

reação poderia ser obtido pela remoção de água durante o processo reacional.⁷⁷

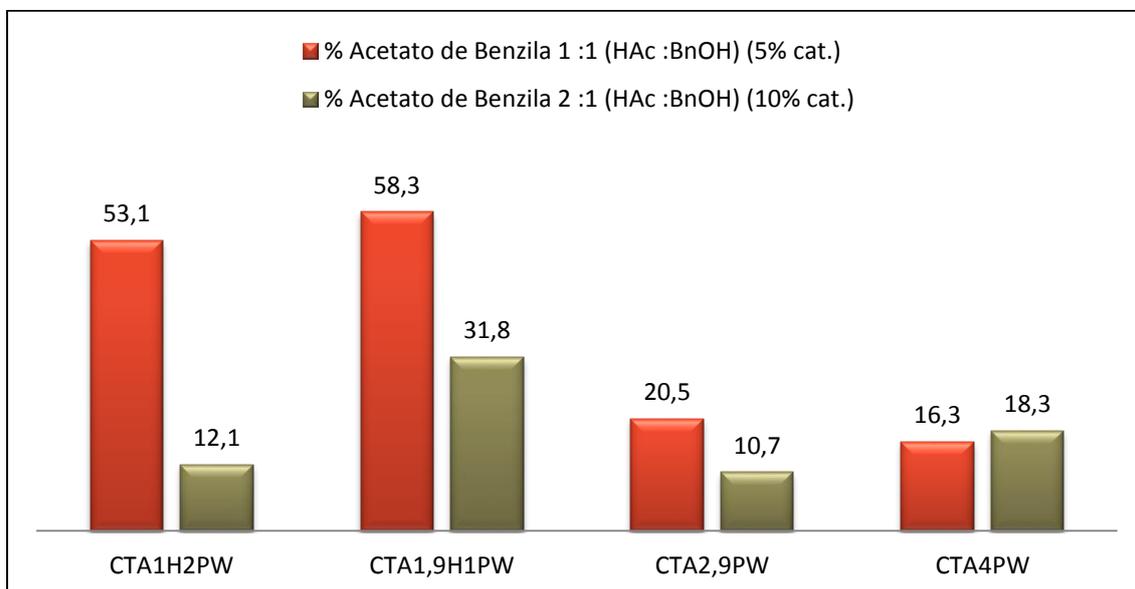


Figura 73. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores da série CTA_xH_{3-x}PW a 60 °C por 2 h.

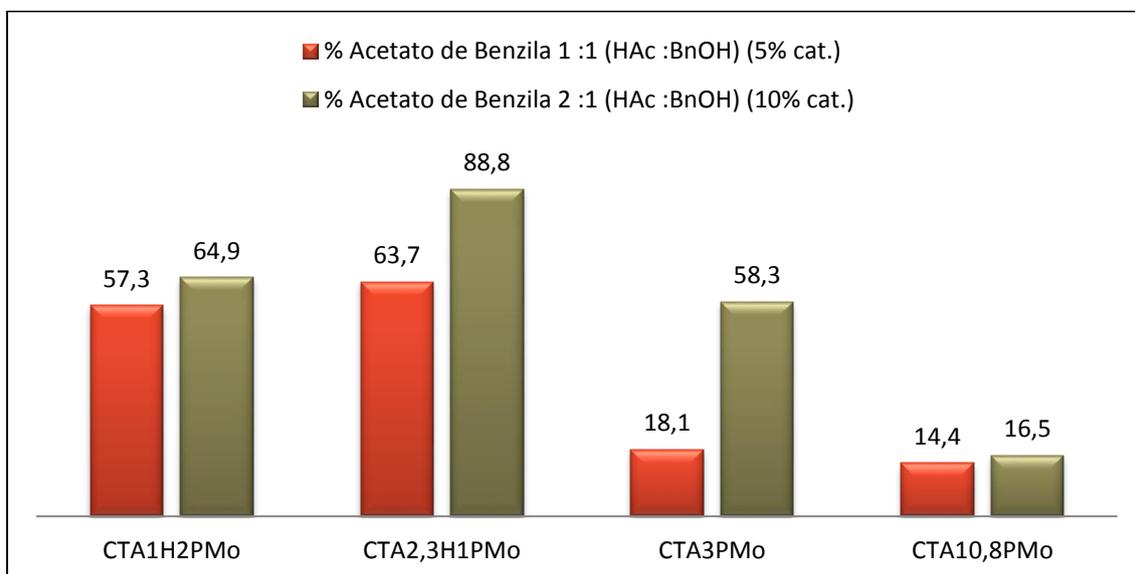


Figura 74. Conversão em acetato de benzila da reação de esterificação realizada com os catalisadores da série CTA_xH_{3-x}Mo a 60 °C por 2 h.

Sabe-se que a força ácida do HPW é maior do que a do HPMo,³ mas os materiais da série CTA₃H_{3-x}PMo apresentaram maiores valores de conversões do álcool benzílico em acetato de benzila, quando comparados com a série CTA_xH_{3-x}PW (Figuras 73 e 74). Em adição, o desempenho do catalisador CTA_{2,3}H_{0,7}PMo nas reações 1:1 (HAc:BnOH), com 10% de catalisador, foi bastante elevado (88,8%), apresentando um valor similar ao HPMo.

As reações de esterificação são conduzidas por catalisadores contendo sítios ácidos,⁷⁷ assim, as substituições dos prótons por moléculas anfifílicas nos materiais híbridos implicariam na redução da atividade catalítica. Leng e colaboradores¹³⁸ sintetizaram materiais híbridos baseados em heteropoliácidos e líquidos iônicos funcionalizados com propano sulfonato (PS), este último atuando como cátions de compensação do ânion de Keggin. Estes catalisadores foram utilizados nas reações de esterificação do ácido acético com n-butanol e obtiveram conversões mais elevadas que o precursor, HPW. Os autores sugerem que as moléculas dos reagentes penetram na estrutura secundária dos heteropoliânions e entram em contato com os sítios ativos dos cátions orgânicos, gerando intermediários e o produto final (éster). De maneira similar, as moléculas dos reagentes podem acessar o espaço lamelar dos materiais híbridos e interagir com pequenos *clusters* de HPA, ainda conectados por prótons hidratados.

Como pode ser observado nas Figuras 73 e 74, os materiais em que ocorreram a substituição de dois prótons por moléculas de surfactante, *i.e.*, CTA_{1,9}H_{1,1}PW e CTA_{2,3}H_{0,7}PMo, apresentaram os melhores resultados de conversão em acetato de benzila.

3.3.2. Oxidação do Álcool Benzílico com Peróxido de Hidrogênio

Os materiais das séries $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ e $\text{CTA}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ também foram empregados como catalisadores nas reações de oxidação do álcool benzílico, em presença de peróxido de hidrogênio, a fim de avaliar a sua atividade na catálise oxidativa.

Um dos maiores desafios da oxidação seletiva é terminar a reação sem a formação de ácidos carboxílicos, objetivando-se o aumento da seletividade aos aldeídos. A reação de oxidação do álcool benzílico tem demonstrado bons resultados ao proporcionar benzaldeído com elevados rendimentos, uma vez que este álcool inibe a auto-oxidação do benzaldeído a ácido benzóico.¹³⁹

O peróxido de hidrogênio apresenta um bom desempenho como agente oxidante, tanto em meio ácido quanto em meio básico, além de ser um agente redutor fraco. O uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante apresenta diversas vantagens, como, baixo custo, formação de água como subproduto e alto teor de oxigênio ativo, com eficiência atômica de 47%.^{131,137} No entanto, a sua utilização é limitada pela insolubilidade de substratos orgânicos em H_2O_2 aquoso, o que pode ser minimizado sob agitação vigorosa e em presença de agentes de transferência de fase, como o cátion cetiltrimetilamônio.¹⁴⁰

De acordo com a estequiometria desta reação, é necessário um mol de H_2O_2 para cada mol de BzOH. As proporções molares 1:1 e 2:1 (H_2O_2 :BzOH) já foram avaliadas por outros grupos de pesquisa, usando, por exemplo, molibdato de amônio como catalisador. Conforme o esperado, a proporção molar de 1:1 apresentou menor conversão a benzaldeído, quando comparada

com os valores obtidos na proporção 2:1.¹⁴¹ Desse modo, buscou-se avaliar a influência da quantidade de peróxido em condições subestequiométricas, o que ainda não foi reportado na literatura e procedeu-se as reações nas proporções 1:1 (H₂O₂:BzOH) e 0,5:1 (H₂O₂:BzOH), a 60 °C por 120 min, e empregando-se 5 e 10% de catalisador frente ao peróxido de hidrogênio (Figuras 75 e 76).

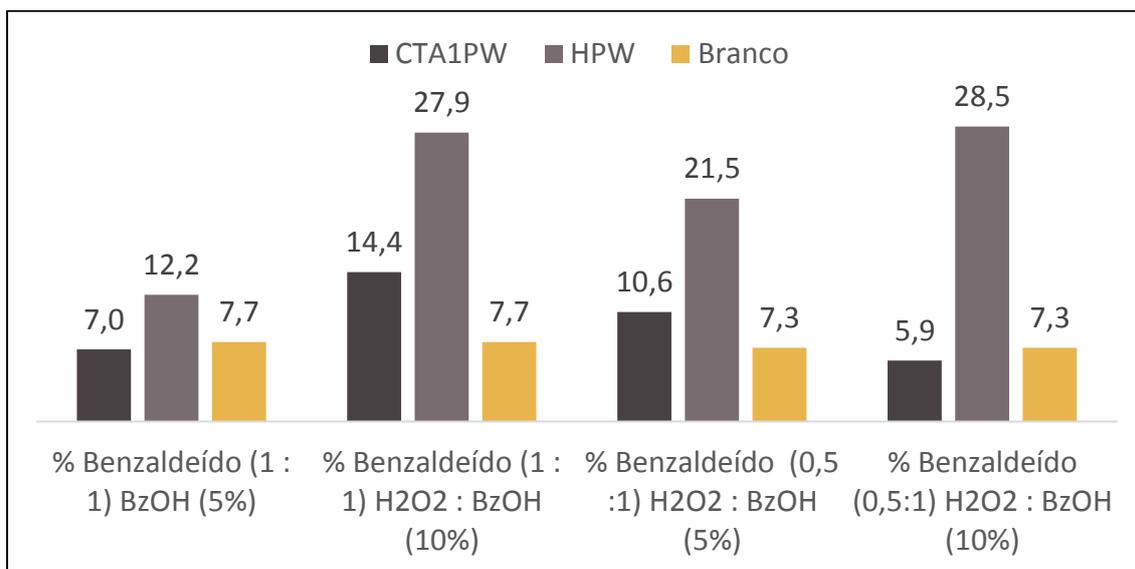


Figura 75. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando HPW e CTAH₂PW como catalisadores, a 60 °C, por 2 horas.

O álcool benzílico pode sofrer oxidação somente em presença de peróxido de hidrogênio, como demonstrado pelo branco nas Figuras 74 e 75. No entanto, mesmo com os catalisadores homogêneos (HPW e HPMo) a conversão em benzaldeído é baixa (< 30%). O catalisador CTAH₂PW apresentou atividade oxidativa menor que aquela observada para o HPA precursor, enquanto que para o CTAH₂PMo foram observadas atividades catalíticas superiores ao HPMo. Este comportamento demonstra que a acidez

de Brønsted não é a característica determinante na oxidação do álcool benzílico.

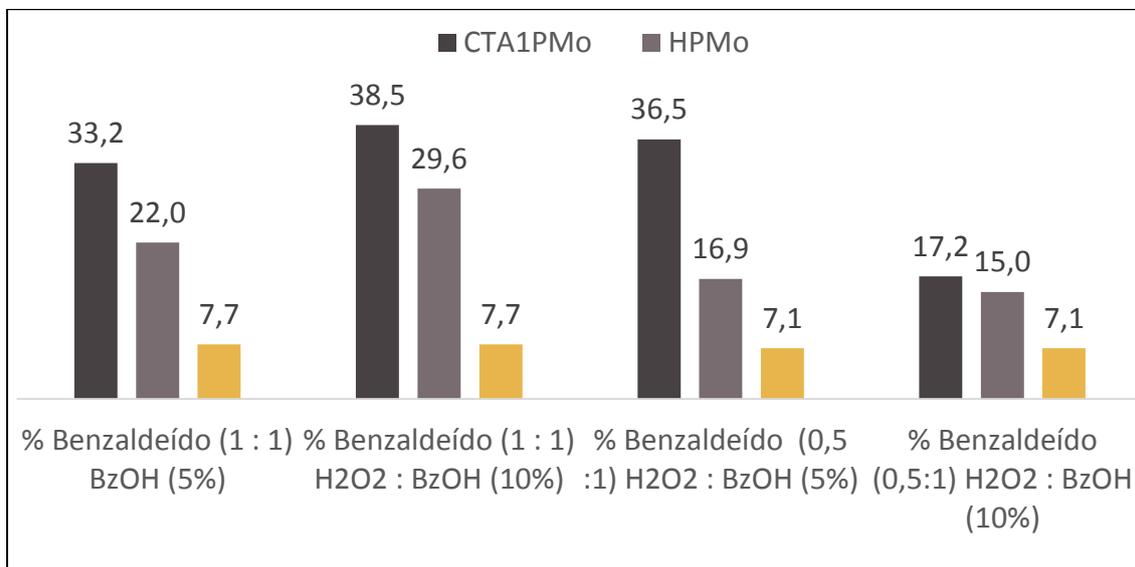
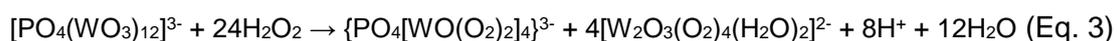


Figura 76. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando HPMo e CTAH₂PMo como catalisadores.

Nas reações, foram evidenciados outros picos no cromatograma, referentes a subprodutos desconhecidos, embora não tenha sido observado o pico referente ao ácido benzóico (fator de retenção = 1,6 min). Sankar e colaboradores¹³⁹ observaram que uma pequena quantidade de álcool benzílico é suficiente para impedir a oxidação completa a ácido benzóico por um mecanismo de inibição de um intermediário, que é peça fundamental na reação de auto-oxidação do benzaldeído. Deste modo, a seletividade dos HPAs e dos heteropolissais alcançaram 100% em relação ao benzaldeído, quando comparados aos dos principais produtos das reações, *i.e.*, benzaldeído e ácido benzóico.

Os estudos envolvendo o mecanismo da oxidação em sistema POM/H₂O₂ são, em sua maioria, voltados para a epoxidação de olefinas,

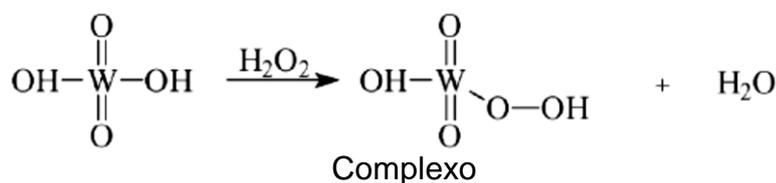
oxidação de alcoóis, alquilbenzenos, alcinos e aminas. O processo de oxidação se inicia a partir do sistema Ishii-Venturello. Nestas reações, as espécies ativas $\{\text{PO}_4[\text{MO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ e $[\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, em que $\text{M} = \text{W}$ ou Mo , são formadas a partir da reação do ânion de Keggin precursor com peróxido de hidrogênio.^{34,84,85,140} Estas espécies ativas oxidam os reagentes de interesse e se polimerizam em compostos estáveis através da formação de ligações intermoleculares W-O-W. À medida que o H_2O_2 vai sendo consumido na reação, o ânion de Keggin vai sendo regenerado e o ciclo catalítico é concluído.^{84,140,141} Su e Yang¹⁴⁰ também empregaram sais de heteropoliácidos como catalisadores, em que os cátions de compensação são moléculas de surfactantes, *i.e.*, o próprio contra-íon atua como agente de transferência de fase. Estes autores observaram que os mesmos peroxoânions derivados do $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e do $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ são as espécies cataliticamente ativas nas reações de oxidação em sistemas bifásicos (Equação 3), o que foi evidenciado empregando-se análises de RMN de ^{31}P , FTIR, UV-VIS e ICP-AES.¹⁴⁰



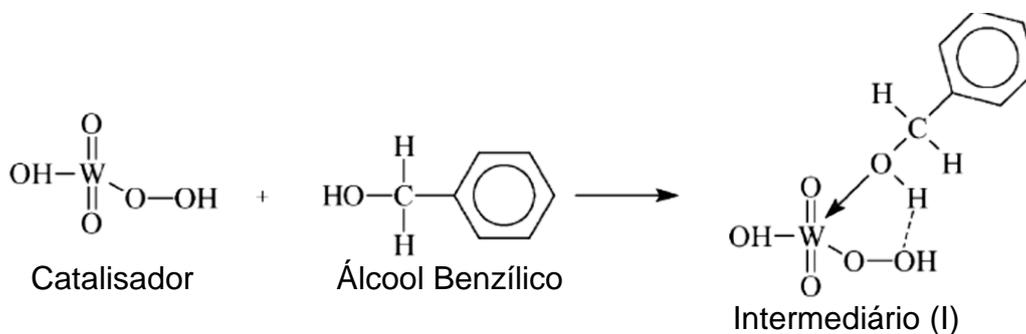
O meio reacional é um sistema bifásico, que apresenta uma fase aquosa, proveniente da solução de H_2O_2 e do álcool benzílico, e uma fase orgânica, do benzaldeído. No início das reações os catalisadores híbridos se mostraram insolúveis, resultando em uma suspensão. À medida que a reação se processava, parte do catalisador foi dissolvido na fase aquosa ao interagir com H_2O_2 e formar a espécie ativa $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, responsável pela oxidação do álcool benzílico em benzaldeído. O catalisador regenerado após a reação foi parcialmente solúvel na fase orgânica.

Assumindo que a oxidação do álcool benzílico em benzaldeído ocorre pela espécie ativa mencionada, $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, o mecanismo desta reação ocorre conforme o que foi proposto por Chaudhari e Sawant¹⁴¹ para o ácido túngstico, expresso na Figura 77. No início desta reação, o complexo peroxo é formado a partir da oxidação do ácido túngstico em presença de H_2O_2 (etapa 1). Na etapa posterior, o átomo metálico central, com alto estado de oxidação, promove a interação do oxigênio do catalisador com o hidrogênio do grupo OH do álcool benzílico, que está mais ácido, para originar o intermediário I (etapa 2), que, com a perda de uma molécula de H_2O , forma o intermediário II, capaz de regenerar o catalisador e originar o benzaldeído, (etapa 3).¹⁴⁰⁻¹⁴²

Etapa 1:



Etapa 2:



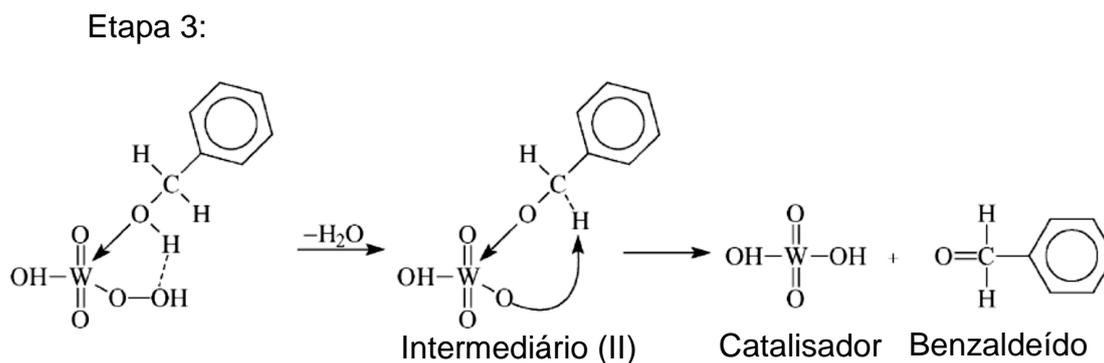


Figura 77. Mecanismo da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.¹⁴⁰

O efeito do tipo de catalisador nas reações de oxidação é apresentado nas Figuras 78 e 79 para os representantes as séries $\text{CTA}_3\text{H}_{3-x}\text{PW}$ e $\text{CTA}_3\text{H}_{3-x}\text{PMo}$, respectivamente. Utilizou-se os materiais mono, di e trissubstituídos, além de um material com excesso de surfactante, nas proporções 1:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{BzOH}$) e 0,5:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{BzOH}$), a 60 °C, por 2 horas, com 5% de catalisador.

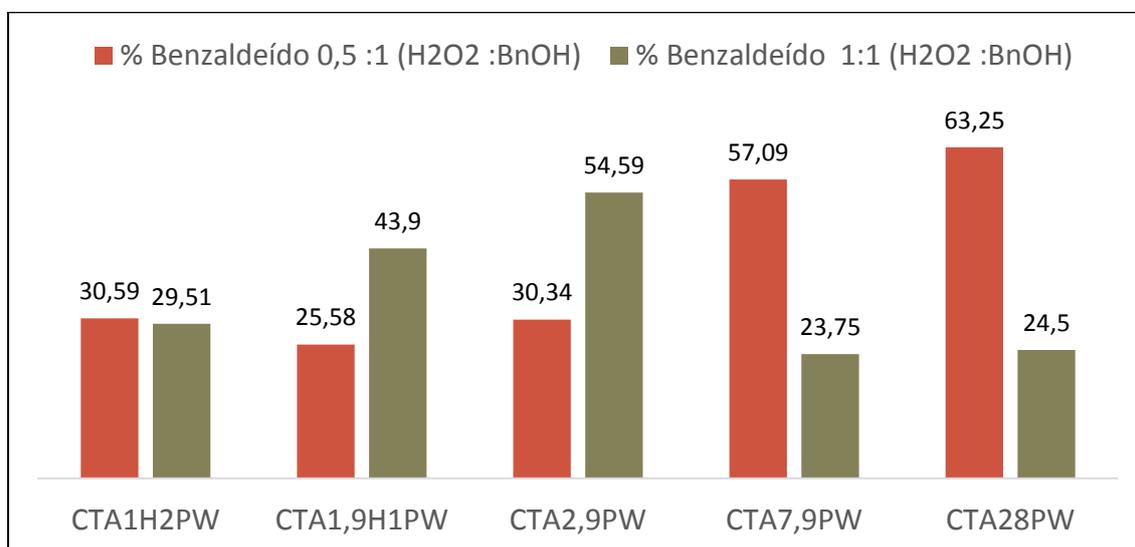


Figura 78. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando a série $\text{CTA}_3\text{H}_{3-x}\text{PW}$ como catalisador.

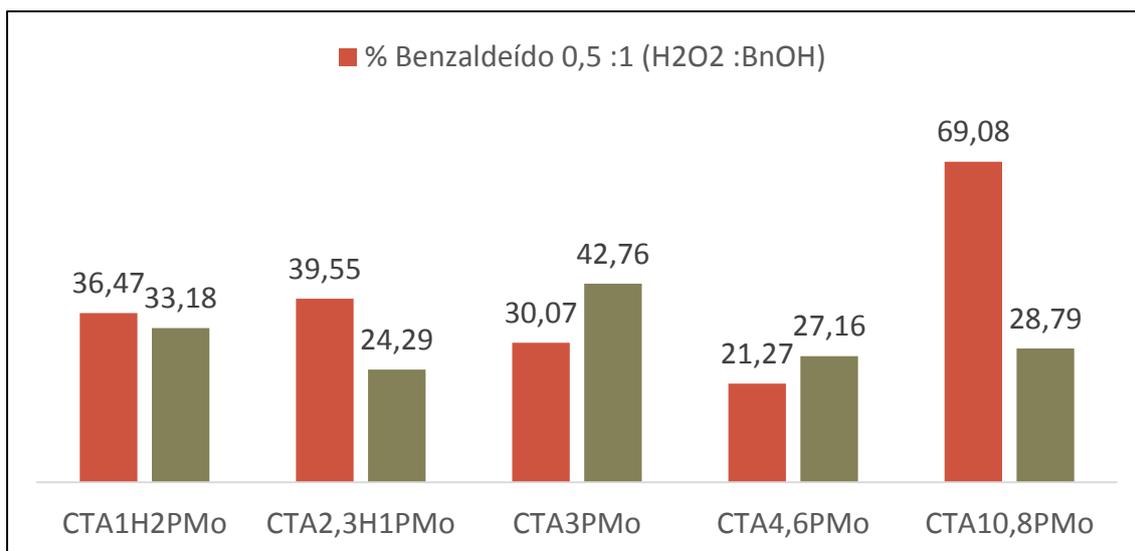


Figura 79. Resultado da conversão de álcool benzílico em benzaldeído, utilizando a série CTA₃H_{3-x}PMo como catalisador.

O cátion de compensação desempenhou um papel fundamental no controle das reações de oxidação com agentes de transferência de fase, uma vez que a atividade catalítica aumentou segundo a ordem: sal quaternário de amônio > sódio > próton.^{87,142} A medida que o teor de CTA aumenta em cada catalisador, a atividade oxidativa também tende a aumentar, de forma que o rendimento da reação é maior para os heteropolissais com maiores substituições, 63,2% para o CTA_{28,0}PW e 69,1% para o CTA_{10,8}PMo, nas proporções 0,5:1 (H₂O₂:BzOH). O átomo adenda (Mo ou W) também exerceu influência sobre a atividade catalítica e embora a série CTA₃H_{3-x}PW apresente maiores rendimentos, o comportamento dos catalisadores varia de acordo com a extensão da substituição dos prótons nas séries CTA₃H_{3-x}PW e CTA₃H_{3-x}PMo. Os catalisadores com maiores substituições apresentaram maior atividade na catálise oxidativa, visto que o tamanho do ânion e a baixa e deslocalizada densidade de carga promoveu uma interação fraca entre os

ânions e os cátions, disponibilizando os ânions de Keggin e os agentes de transferência de fase para a reação. Entretanto, para menores substituições ocorreu a liberação de prótons, que segundo a Equação 3, desloca a reação no sentido dos reagentes e não favorece a formação das espécies ativas que convertem o álcool benzílico em benzaldeído, justificando os menores rendimentos obtidos nestas proporções.^{25,32,33} A influência da quantidade do catalisador foi avaliada, empregando massas diferentes de CTAH₂PW e CTAH₂PmO e mantendo os outros parâmetros constantes, Figuras 80 e 81.

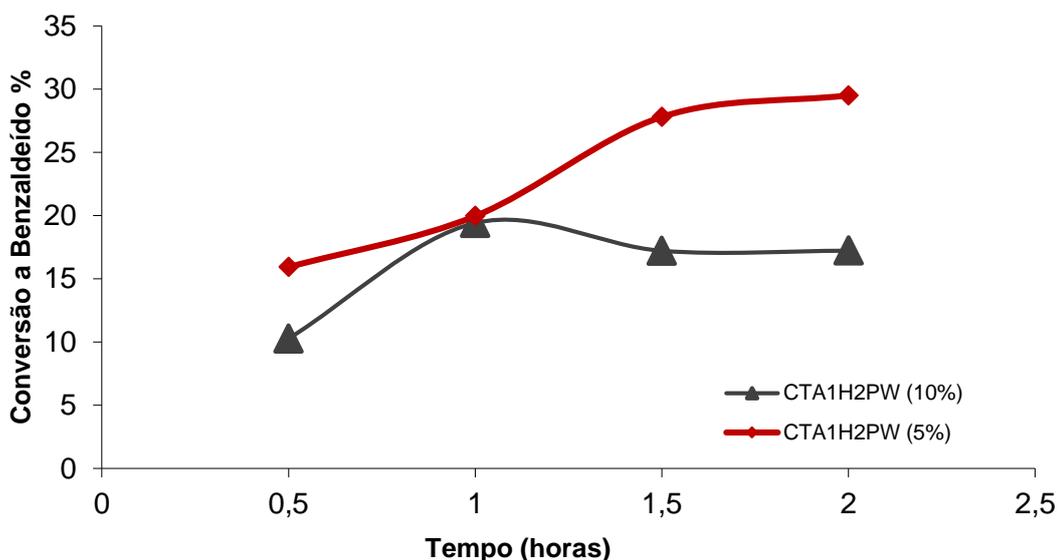


Figura 80. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 1:1 (H₂O₂:BzOH), em reação livre de solvente, a 60°C por 2 h, usando 22,9 μmol (10%) e 11,5 μmol (5%) de CTAH₂PW como catalisador.

Uma redução na porcentagem de benzaldeído de 29,5 para 17,2% foi observada com o aumento da quantidade de catalisador CTAH₂PW de 11,5 μmol para 22,9 μmol, sendo a seletividade dos catalisadores igual a 83%, para 5% de catalisador, e de 72% quando utilizou-se 10% de catalisador. A

conversão do álcool benzílico manteve-se estável, com ligeiro aumento de 33,18% para 38,49% quando a quantidade do catalisador CTAH₂PMo, se elevou de 16,2 para 32,4 μmol e da mesma forma os valores de seletividade também foram semelhantes em ambas às reações (Tabela 9).

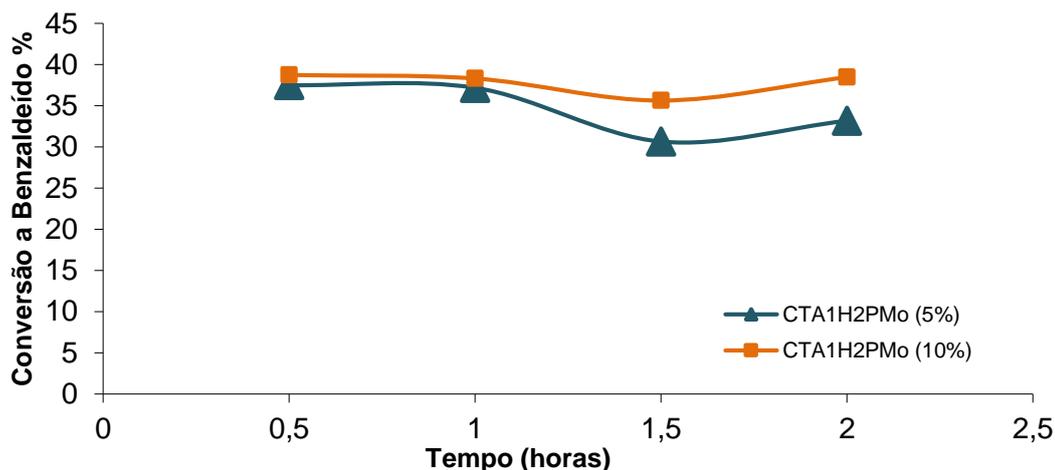


Figura 81. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 1:1 (H₂O₂:BzOH), em reação livre de solvente, a 60 °C por 2 h, usando 32,4 μmol (10%) e 16,2 μmol (5%) de CTAH₂PMo como catalisador.

Tabela 9. Cálculos de seletividade obtidos na oxidação do álcool benzílico em benzaldeído para alguns catalisadores após 2 h de reação, a 60 °C, na proporção 1:1 (H₂O₂:BzOH).

Amostra (% catalisador)	Seletividade (%) (BzOH→BzH)
HPW (5%)	89,37
CTAPW (5%)	83,00
CTAPW (10%)	71,64
CTA _{28,0} PW (5%)	98,89
HPMo (5%)	80,81
CTAPMo (5%)	88,88
CTAPMo (10%)	88,28

CTA _{10,8} PMo (5%)	82,88
------------------------------	-------

As misturas reacionais que apresentaram maiores atividades e seletividade na catálise oxidativa, foram analisadas por um período de 12 h, empregando heteropolissais com excesso de surfactante.

As Figuras 82 e 83 apresentam os sistemas reacionais para um período de 12 hs. Observa-se que a conversão do álcool benzílico a benzaldeído foi favorecida com o aumento do tempo. Nas condições otimizadas, *i.e.*, proporção 1:1 (H₂O₂:BzOH) e 5% de catalisador. A conversão máxima foi de 70,8% para CTA_{28,0}PW e 40,7% para o CTA_{4,6}PMo.

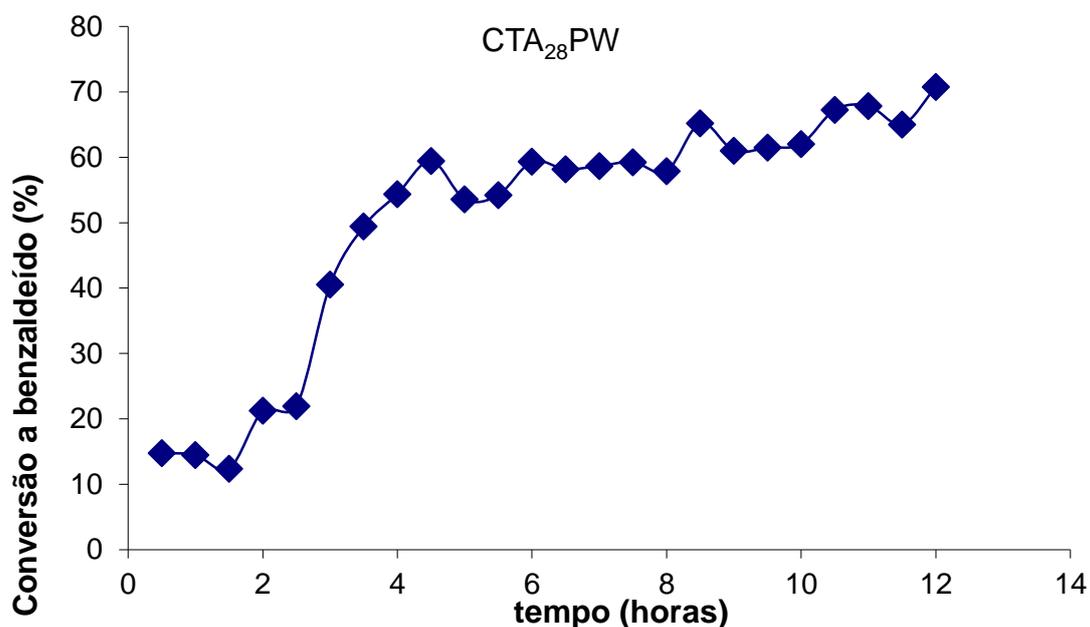


Figura 82. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 0,5:1 (H₂O₂:BzOH), em reação livre de solvente, a 60 °C por 2 h, usando 5% de catalisador.

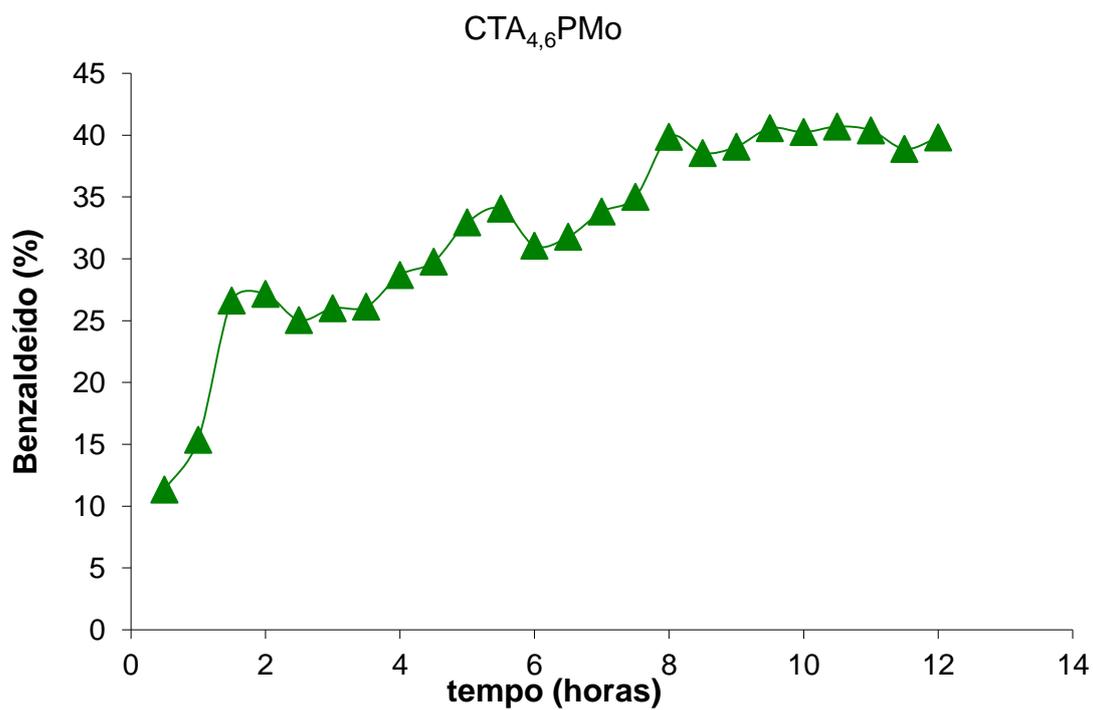


Figura 83. Porcentagem de benzaldeído formada na oxidação do álcool benzílico, com proporção 0,5:1 (H₂O₂:BzOH), em reação livre de solvente, a 60 °C por 12 h, usando 5% de catalisador.

CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

4. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

Materiais baseados na impregnação de diferentes teores de HPW com o cátion cetiltrimetilamônio em diferentes concentrações foram preparados e caracterizados. Para amostras de sais mono e dissubstituídos da série $\text{CTA}_x\text{H}_3\text{-xPW}$ obteve-se uma quantidade maior de cátions do que o esperado. Estas diferenças se devem, ao número de prótons que permaneceram no sal sólido após sua preparação e ao procedimento de lavagem. Dessa forma, a obtenção destes materiais só foi possível através da modificação dos parâmetros de síntese.

Análises por FTIR, DRX e RMN de ^{31}P , demonstraram a preservação da estrutura de Keggin, com uma alta organização das cadeias de alquila, onde as moléculas de CTA estão empacotadas em camadas organizadas (arranjo lamelar) e os ânions de Keggin formam um arranjo hexagonal. As imagens obtidas por MET revelam esse arranjo hexagonal ou hexagonal distorcido dos ânions de Keggin, no entanto, a medida que o teor de CTA aumenta, a morfologia hexagonal das partículas vai sendo reduzida e há predominância de um caráter mais esférico. A análise térmica por TG/DTG/DTA e as análises por FTIR mostraram que a interação HPA/CTA aumentou significativamente a estabilidade do surfactante para a série $\text{CTA}_x\text{H}_3\text{-xPW}$, em decorrência de uma fraca interação entre a cabeça polar do surfactante e os ânions de Keggin, tornando a ligação C-N do CTA mais forte. Em contrapartida, a capacidade oxidativa dos materiais da série $\text{CTA}_x\text{H}_3\text{-xPMo}$ e o aumento da sua carga negativa, provocaram a decomposição em menores temperaturas, uma vez que o aumento do espaçamento interlamelar, calculado a partir de análises de

DRX, foi resultado da elevação da quantidade de cátions surfactante ao redor da espécie reduzida, diminuindo a sua estabilidade.

Os resultados dos testes catalíticos na esterificação de Fischer, demonstraram que os materiais da série $CTA_3H_{3-x}Mo$ apresentaram melhores conversões de álcool benzílico em acetato de benzila, quando comparados com os da série $CTA_3H_{3-x}PW$ ou mesmo em relação ao seu ânion precursor, $HPMo$, atingindo bons resultados. Na catálise oxidativa, a medida que o teor do cátion cetiltrimetilamônio aumenta em cada catalisador da série $CTA_3H_{3-x}PW$ ou $CTA_3H_{3-x}PMo$, a atividade oxidativa também tendeu a se elevar, de forma que os melhores rendimento foram encontrados nas reações com os heteropolissais mais substituídos.

As perspectivas principais do presente trabalho referem-se a reutilização dos catalisadores e estudos de acidez. Os estudos da acidez que foram realizados por FTIR após adsorção gasosa de piridina, indicaram que em meio básico a estrutura dos catalisadores foi destruída e dessa forma, não foi possível realizar os cálculos de acidez. Testes iniciais de reutilização dos catalisadores já foram realizados e após o primeiro ciclo reacional, os sólidos remanescentes foram recuperados da mistura de reações e foram reativados em mufla a 200 °C ou 300 °C, durante 1, 2 ou 3h, porém em todos os testes ocorreu a decomposição dos catalisadores, de forma que não foi possível a sua reutilização. Assim, novas metodologias devem ser empregadas para a determinação da acidez, bem como, a reutilização destes catalisadores.

5. REFERÊNCIAS

1. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
2. Misono, M.; *Mol. Eng.* **1993**, *3*, 193.
3. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysis for Fine Chemical Synthesis, Volume 2: Catalysis by Polyoxometalates*, 1^a ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, Inglaterra, 2002.
4. Kamiya, Y.; Okuhara, T.; Misono, M.; Miyaji, A.; Tsuji, K.; Nakajo, T.; *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*, 101.
5. Pope, M. T.; *Inorganic Chemistry Concepts, Volume 8: Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, 1^a ed.; Springer-Verlag: Berlin, Alemanha, 1983.
6. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; Paulo, M.; de Souza, A. T. C. P.; *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
7. Mcgarvey, G. B.; Moffat, J. B.; *J. Catal.* **1991**, *128*, 69.
8. Southward, B. W. L.; Vaughan, J. S.; O'Connor, C. T.; *J. Catal.* **1995**, *153*, 293.
9. Dolbecq A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009.
10. Keggin, J. F.; *Nature* **1933**, *131*, 908.
11. Gouzerh, P.; Che, M.; *Actual. Chim.* **2006**, *298*, 1.
12. Ammam, M. J.; *Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6291.
13. Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2868.
14. Moffat, J. B.; *Metal-Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalate*, 1^a ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 2001.
15. Stanzani, B. M.; *Síntese e Estudo Estrutural de Polioxometalatos: Propriedades e Aplicações*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil, 2009.
16. Li, X-K.; Zhao, J.; Ji, W-J.; Zhang, Z-B.; Chen, Y.; Au, C-T.; Han, S.; Hibst, H.; *J. Catal.* **2006**, *237*, 58.
17. <http://apps.webofknowledge.com>, acessado em Fevereiro 2013.
18. Gamelas, J.; Cavaleiro A.; Santos I.; Balula, M. S.; *Bol. SPQ* **2003**, *90*, 45.

19. Lipscomb, W. N.; *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.
20. Evans Jr., H. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, *70*, 1921.
21. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Maier, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7702.
22. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; de Freitas, E. F.; Rocha, R. O.; de Macedo, J. L.; Araujo, A. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Mol. Catal. A* **2012**, *358*, 99.
23. Sweikart, M. A.; Herring, A. M.; Turner, J. A.; Williamson, D. L.; McCloskey, B. D.; Boonrueng, S. R.; Sanchez, M.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A98.
24. Corma, A.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 63.
25. Bardin, B. B.; Bordawekar, S. V.; Neurock, M.; Davis, R. J.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *52*, 102.
26. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, 1^a ed.; Vch Pub: Weinheim, Alemanha, 1992.
27. Selvan, S. T.; Tan, T. T. Y.; Yi, D. K.; Jana, N. R.; *Langmuir* **2010**, *26*, 11631.
28. Muller, A.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 3360.
29. Mizuno, N.; Misono, M.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199.
30. Farneyh, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
31. Sauer, J.; *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 199.
32. Misono, M.; *Chem. Commun.* **2001**, *13*, 1141.
33. Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Van Bekkum, H.; *Cat. Lett.* **1995**, *34*, 213.
34. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
35. Essayem, N.; Coudurier, G.; Fournier, M.; Vandrine, J. C.; *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 223.
36. Essayem, N.; Coudurier, G.; Vedrine, J.; Habermacher, D.; Sommersy, J.; *J. Catal.* **1999**, *183*, 292.
37. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 221.

38. Dias, A. S.; Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 2946.
39. Okuhara, T.; Watanabe, H.; Nishimura, T.; Inumaru, K.; Misono, M.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2230.
40. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Watanabe, H.; Misono, M.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 247.
41. Nakato, T.; Toyoshi, Y.; Kimura, M.; Okuhara, T.; *Catal. Today* **1999**, *52*, 23.
42. Fournier, M.; Feumi-Jantou, C.; Rabia, C.; Herve, G.; Launay, S.; *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 971.
43. López, X.; Bo, C.; Poblet, J.-M.; Sarasa, J. P.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2634.
44. Guo, Y.; Wang, Y.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3501.
45. Lavinia, G.; Boda, F.; Gaz Florea, A. S.; Curticăpean, A.; Muntean, D.-L.; *Acta Med. Marisiensis* **2014**, *60*, 84.
46. Wu H.; *J. Biol. Chem.* **1920**, *43*, 189.
47. Rhule, J. T.; Hill, G. L.; Judd, D. A.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327.
48. Almenar, J. J. B.; Coronado, E.; Muller, A.; Pope, M.; *Polyoxometalate Molecular Science, Nato Science Series II, Volume 98*, 1^a ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 2003.
49. Sanchez, C.; Arribart, H.; Guille, M. G. G.; *Nature Mater.* **2005**, *4*, 277.
50. Gómez-Romero, P.; Sanchez, C.; *Functional Hybrid Materials*, 1^a ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Alemanha, 2004.
51. Saegusa, T.; *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1965.
52. José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 281.
53. Kickelbick, G.; *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, 1^a ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Alemanha, 2007.
54. Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
55. Wight, A. P.; Davis, M. E.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
56. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 6.

57. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 5 798.
58. Rosen, J. M.; *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3^a ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: New York, EUA, 2004.
59. Behler, A.; Biermann, M.; Hill, K.; Rath, H.; Victor, M. E. S.; Uphues, G. In *Industrial Surfactant Syntheses*; Texter, J., ed.; Decker: New York, EUA, 2001, ch. 1.
60. Wu, H.; Zhou, M.; Qu, Y.; Li H.; Yin H.; *Chinese J. Chem. Eng.* **2009**, 17, 200.
61. Penteado, J. C. P.; EL Seoud, O. A.; Carvalho, L. R. F.; *Quím. Nova*, **2006**, 5, 29.
62. Brandão, M. S. B.; *Ciênc. Desenv.* **1999**, 8, 30.
63. Maniasso, N. *Quím. Nova*, **2001**, 24, 1, 87.
64. Badawy, S. S.; Shoukry, A. F.; Farghaly, R. A.; *Microchem. J.* **1989**, 40, 181.
65. Zhao, S.; Cheng, M. X.; Li, J. Z.; Tian, J. A.; Wang, X. H.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2176.
66. Zhao, J.; Guan, H. Y.; Shi, W.; Cheng, M. X.; Wang, X. H.; Li, S. W.; *Catal. Commun.* **2012**, 20, 103.
67. Cheng, M. X.; Shi, T.; Guan, H. Y.; Wang, S. T.; Wang, X. H.; Jiang, Z. J.; *Appl. Catal. B* **2011**, 107, 104.
68. Hoydonckx, H. E.; De Vos, D. E.; Chavan, S. A.; Jacobs, P. A. *Top. Catal.* **2004**, 27, 1.
69. Caetano, C. S.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E.; *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1996.
70. Oliveira, C. F. *Preparação, caracterização e aplicação de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) em combustão de fuligem de diesel e como suporte para $H_3PW_{12}O_{40}$* . Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2011.
71. Fernandes, J. P. S. et al. *Quím. Nova*, **2013**, 36, 6, 890.
72. Roperó-Vegaa, J. L.; Aldana-Pérez, A.; Gómez, R.; Nino-Gómez, M. E.; *Appl. Catal. A* **2010**, 379, 24.

73. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quím. Nova* **2011**, 3, 34.
74. Zatta, L; Nepel, A.; Barison, A.; Wypych, F.; *Quím. Nova* **2012**, 35, 9, 1711.
75. Takagaki, A.; Toda, M; Okamura, M.; Kondoa, J. N.; Hayashi, S.; Domenc, K.; Hara, M.; *Catal. Today* **2006**, 116, 157.
76. Kafuku, G.; Lam, M. K.; Kansedo, J.; Lee, K. T.; Mbarawa, M.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, 91,1525.
77. Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A.C.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P.; *Appl. Catal. A* **2010**, 372, 153.
78. Alsalme, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; *Appl. Catal. A* **2008**, 349, 170.
79. Hill, C. L.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, 262, 2.
80. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica, Volume 2, 7ª ed.*; LTC: Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
81. Saux, C.; Pierellaa, L. B.; *Appl. Catal. A* **2011**, 400, 117.
82. Pina, C. D., Ermelinda, F. M. R.; *J. Catal.* **2008**, 260, 384.
83. Neumann, R.; *Transition Metals for Organic Synthesis*, 1ª ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha, 1998.
84. Ishii, Y. A.; Yamawaki, K.; Ura, T.; Yamada, H.; Yoshida, T.; Ogawa, M.; *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3581.
85. Venturello, C; D'aloisio, R.; Bart, J. C. J.; Ricci, M.; *J. Mol. Catal.* **1985**, 32, 107.
86. Mizuno; N.; Yamaguchi, K.; Kamatab, K.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1944.
87. Kanjina, W.; Trakarnpruk, W.; *Silpakorn U Science & Tech. J.* **2009**, 3, 1.
88. Weckhuysen, B. M; Schoonheydt, R. A.; *Catal. Today* **1999**, 49, 441.
89. Misono, M.; *Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides, Perovskite and Heteropoly Catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 176, 1ª. ed.*; Elsevier: Amsterdam, Holanda, 1985.
90. Tan, C. H.; Huang, Z. J.; Huang, X. G.; *Anal. Biochem.* **2010**, 401,144.

91. Gharibi, H.; Palepu, R.; Bloor, D. M.; Hall, D. G.; Wyn-Jones, E.; *Langmuir* **1992**, *8*, 782.
92. Okamoto, K.; Uchida, S.; Ito, T.; Mizuno, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7378.
93. Fan, C.; Guan, H.; Zhang, H.; Wang, J.; Wang, S.; Wang, X.; *Biomass Bioenerg.* **2011**, *35*, 2659.
94. Hill, J. P.; Shrestha, L. K.; Shinsuke, I.; Ji, Q.; Ariga, K.; *Molecules* **2014**, *19*, 8589.
95. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.*, 1983, *22*, 207-216.
96. Lee, K. Y.; Mizuno, N.; Okuhara, T.; Misono, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1731.
97. Essayem, N.; Holmqvist, A.; Gayraud, P.Y.; Vedrine, J.C.; Ben Taarit, Y.; *J. Catal.* **2001**, *197*, 273.
98. Rao, G. R.; Rajkumar, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *324*, 134.
99. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A.; *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 1038.
100. Fournier, M.; Thouvenot, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 349.
101. Viana, R. B.; Silva, A. B. F.; Pimentel, A. S.; *Adv. Phys. Chem.* **2012**, *2012*, 14.
102. Bezrodna, T.; Puchkoyska, G.; Styopkin, V.; Baran, J.; Drozd, M.; Danchuk, V.; Kraychuk, A.; *J. Mol. Struct.* **2010**, *973*, 47.
103. Wong, T. C.; Wong, N. B.; Tanner, P. A. J.; *Colloid Interf. Sci.* **1997**, *186*, 325.
104. Wong, P.T.; *Biophys. J.* **1994**, *66*, 1505.
105. Endoh, K.; Suga, H.; *Thermochim. Acta* **1999**, *334*, 89.
106. Nyman, M.; Ingersoll, D.; Singh, S.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Brinker, C. J.; Rodriguez, M. A.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2885.
107. Lin, X.; Wang, Y.; Wu, L.; *Langmuir* **2009**, *25*, 6081.
108. Mioč, U. B.; Dimitrijević, R. Ž. Davidović, M.; Nedić, Z. P.; Mitrović, M. M.; Colombar, P.; *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3705.

109. Hattori, H.; Misono, M.; Ono, Y.; *Acid-Base Catalysis II: Proceedings of the International Symposium on Acid-Base Catalysis II, Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 90*, 1^a. ed.; Elsevier: Amsterdam, Holanda, 1993.
110. Tolbert, S. H.; Landry, C. C.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F.; Norby, P.; Hanson, J. C.; Monnier, A.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247.
111. Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Jansen, R. J. J.; Pamin, K.; Bekkum, H.; *Catal. Lett.* **1994**, *30*, 241.
112. Vien, V.; Suh, M.-J.; Huh, S.; Kim, Y.; Kim, S.-J.; *Chem. Commun.* **2009**, 541.
113. Chaumont, A.; Wipff, G.; *Phys. Chem.* **2008**, *10*, 6940.
114. Bezrodna, T.; Puchkoyska, G.; Styopkin, V.; Baran, J.; Drozd, M.; Danchuk, V.; Kraychuk, A.; *J. Mol. Struct.* **2010**, *973*, 47.
115. Keene, M. T. J.; Gougeon, R. D. M.; Denoyel, R.; Harris, R. K.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. L.; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2843.
116. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 95.
117. Sicard, L.; Llewellyn, P. L.; Patarin, J.; Kolenda F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 195.
118. Yu, X.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *98*, 70.
119. Heinz, H.; Castelijn, H. J.; Suter, U. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9500.
120. Poulos, A.; Constantin, D.; Davidson, P.; Impéror-Clerc, M.; Pansu, B.; Panine, P.; Nicole, L.; Sanchez, C.; *Langmuir* **2008**, *24*, 6285.
121. Lide, D.R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88^a ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, EUA, 2008.
122. Nikunj, B.; Anjali, P. J.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 223.
123. Gang, L.; Xinzong, L.; Eli, W.; *New J. Chem.* **2007**, *31*, 348.
124. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal. A* **2009**, *355*, 139.
125. Jiang, M.; Wang, E.; Kang, Z.; Lian, S.; Wu, A.; Li, Z.; *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 647.

126. Bajuk-Bogdanovi, D.; Holclajtner-Antunovi, I.; Marija, T.; Ubavka, B.; Joanna, Z.; *J. Serb. Chem. Soc.* **2008**, 73, 197.
127. Fouda, A. S.; Elewady, Y. A.; Abd El- Aziz, H. K. J.; *Chem. Sci. Tech.* **2012**, 1, 45.
128. Izumi, Y.; Matsuo, K.; Urabe, K.; *J. Mol. Catal.* **1983**, 18, 299.
129. Halpern, M. E.; *Phase-Transfer Catalysis: Mechanism and Synthesis*, 1^a ed.; ACS: Washington, 1997.
130. El- Naby, E. H.; *Anal. Sci.* 2008, 24, 1409.
131. Ganapathy, S.; Fournier, M.; Paul, J. F.; Delevoye, L.; Guelton, M.; Amoureux, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 7821.
132. Mizuno, N.; Katamura, K.; Yoneda, Y.; Misono, M.; *J. Catal.* **1983**, 83, 384.
133. Dias, J.A.; Dias, S. C. L.; Caliman, E. In *Inorganic Synthesis, Volume 36*; Girolami, G. S.; Sattelberger, A. P., ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, EUA, 2014, ch. 39.
134. Rana, S.; Parida, K. In *Environmentally Benign Catalysts: For Clean Organic Reactions*; Patel, A., ed.; Springer: Dordrecht, Holanda, 2014, ch. 3.
135. Ueda, W.; Li, W.; Chen, N. F.; Kida, M.; Oshihara K.; *Res. Chem. Intermed.* **2000**, 26, 137.
136. Ivanova, S.; Nitsch, X.; Romero-Sarria, F.; Louis, B.; Centeno, M. A.; Roger, A. C.; Odriozola, J. A.; *Catal. Today* **2011**, 171, 236.
137. Sawant, D. P.; Vinu, A.; Justus, J.; Srinivasu, P.; Halligudi, S. B.; *J. Mol. Cat. A* **2007**, 276, 150.
138. Yan Leng, Y.; Wang, J.; Zhu, D.; Wu, Y.; Zhao, P.; *J. Mol. Cat. A* **2009**, 313, 1.
139. Sankar, M.; Nowicka, E.; Carter, E.; Murphy, D. M.; Knight, D. W.; *Nature Comm.* **2014**, 1.
140. Su, H; Yang, C.; *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 1224.
141. Chaudhari, M. P.; Sawant, S. B.; *Chem. Engineer. J.* **2005**, 106, 111.
142. Weng, Z.; Liao, G.; Wang, J.; Jian, X.; *Catal. Comm.* **2007**, 8, 1493.
143. Lee, K. Y.; Mizuno, N.; Okuhara, T.; Misono, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62, 1731.

144. <https://cohengroup.lassp.cornell.edu>, acessado em Novembro 2014.

ANEXO A



Figura A1. Fases formadas pelo aumento da concentração de moléculas surfactantes em água.¹⁴⁴

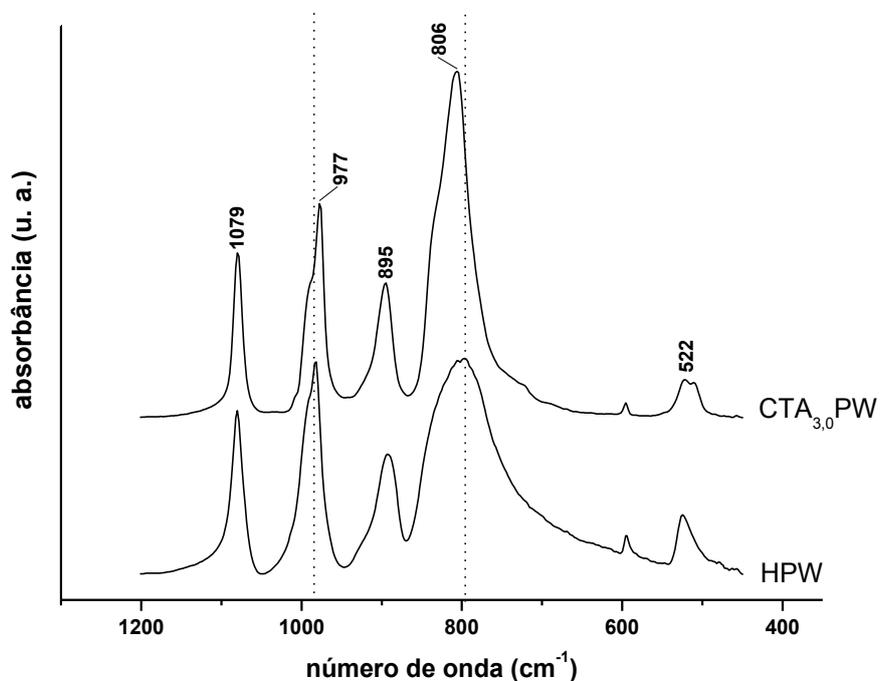


Figura A2. Espectro de FTIR do HPW e do $\text{CTA}_{3,0}\text{PW}$ em números de onda mais altos.

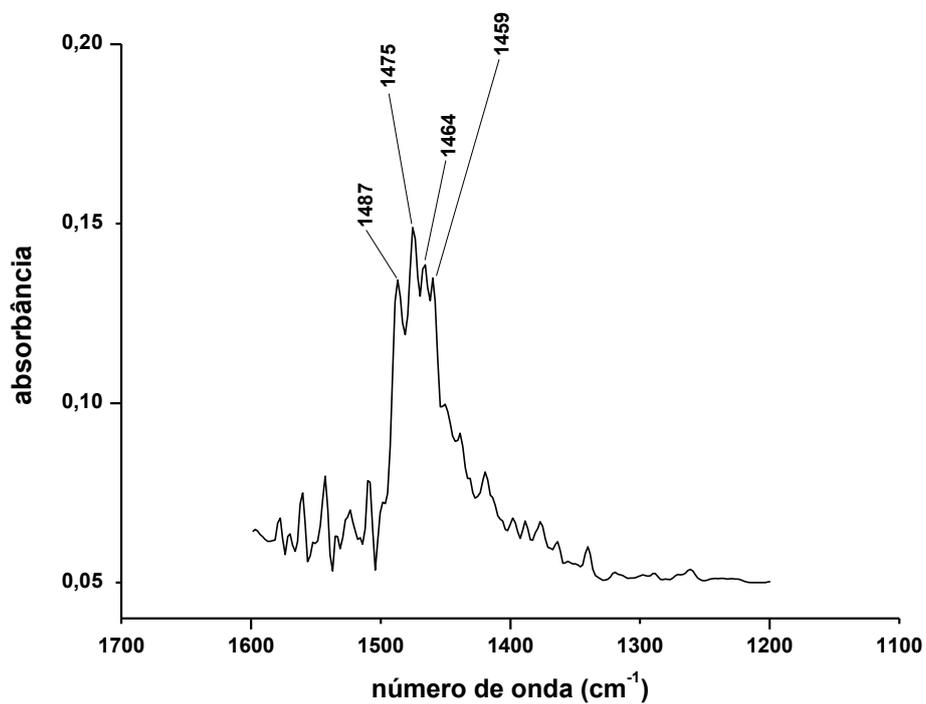


Figura A3. Região ampliada (1600 – 1200 cm⁻¹) do espectro de FTIR do CTA_{2,0}PW.

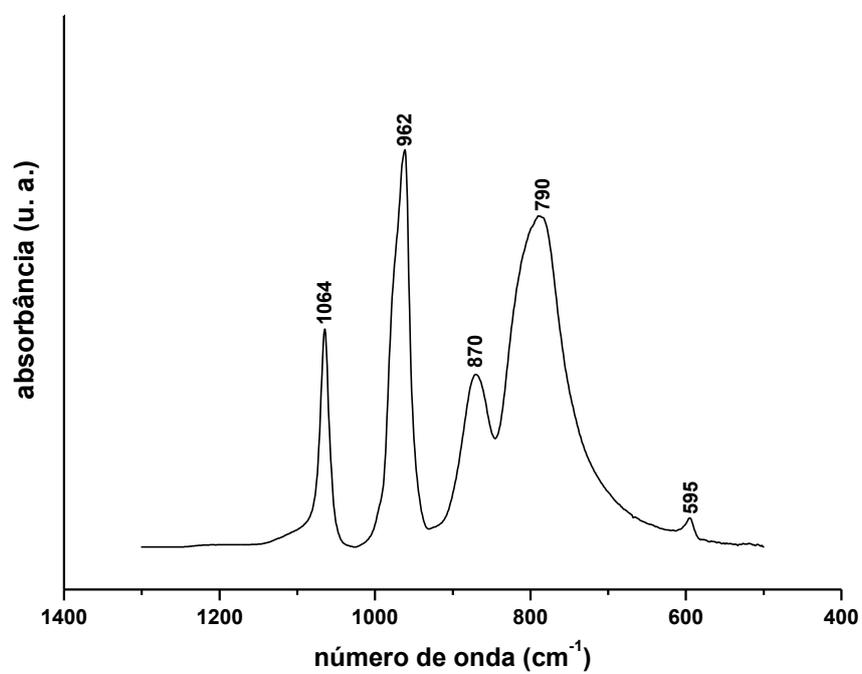


Figura A4. Espectro de FTIR do HPMo em números de onda mais altos.