

JOICY SANTAMALVINA DOS SANTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE SAIS MISTOS DE CÉSIO E AMÔNIO
DERIVADOS DO
ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO E SUAS
APLICAÇÕES EM REAÇÕES
ECO-AMIGÁVEIS.**

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

BRASÍLIA - DF

2008

**Preparação e Caracterização
de Sais Mistos de Cs⁺ e NH₄⁺
derivados do ácido 12-
tungstofosfórico e suas aplicações em
reações eco-amigáveis**

Joicy Santamalvina dos Santos

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

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília - DF

2008

“Assim, os elementos mudavam suas propriedades entre si, como na harpa os sons mudam de ritmo.”

*Livro da Sabedoria, capítulo 19,
versículo 18*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, criador de todas as coisas, inclusive dos polioxometalatos.

Agradeço ao meus pais Mari e Emanuel, às minhas irmãs Candy e Vanessa por todo o apoio e todo amor com que me ampararam.

Agradeço também ao Professor Zeca, pela orientação e pela confiança no meu trabalho e também à professora Sílvia por todo o apoio e confiança e pelos bons conselhos concedidos.

Agradeço ao Lucas pelo amor, pelo carinho, pela amizade e por todo o apoio que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos Labcat: Junia, Claudinei, Andréia, Grace, Patricia, Ivoneide, Valdeilson, Esdras, Daniel e em especial àqueles que mais me ajudaram neste trabalho: Liana, Eduardo, Fillipe e Julio.

Às minhas amigas de infância Cleiveane, Kleymara e Semíramis.

Aos meus queridos amigos da UnB: Ricardo, Alexandre, Aline Lola, Jonas, Larissa, Anderson e Paulo Roberto.

Aos meus amigos BB: Genice, João Paulo, Fabrício, José Eduardo, Flávio, Eduardo Fontenele, Daniel, Roberta, Carulina e Chefe Elverte, Theo.

À Professora Edi Guimarães do Instituto de Geologia e a seu aluno Wagner pela obtenção dos difratogramas de raios X.

À professora Patrícia Vazques da Universidad de La Plata – Argentina, pelas análises de BET.

Obrigada a todos!

Joicy

Resumo

Polioxometalatos são conhecidos catalisadores tanto para reações ácidas quanto redox. Em especial, o ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW), pode ter suas características aprimoradas pela substituição total ou parcial de seus prótons por cátions. Esta substituição traz modificações em propriedades como hidrofobicidade, estabilidade térmica, área superficial e microporosidade. Neste trabalho, sais mistos derivados do HPW foram sintetizados nas seguintes estequiometrias: $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, utilizando-se o método de troca iônica. Os sais mistos foram caracterizados por FTIR, DRX, MAS-RMN de ^{31}P , FT-Raman, análises térmicas (DTG/DTA), análise de volume de poro e área superficial específica pelo método BET. A investigação estrutural demonstrou que os sais mistos não perdem sua estrutura primária na preparação, além de serem mais estáveis termicamente e possuírem áreas superficiais mais altas do que o ácido precursor. Após calcinação, os materiais preparados possuem características de soluções sólidas. A acidez dos sais mistos foi caracterizada por adsorção/dessorção de piridina gasosa através da análise por FTIR e DTG. Nestas investigações foram encontrados evidências da presença de sítios de Brønsted. Os materiais preparados e calcinados foram submetidos a processos de oxidação de particulado de diesel, esterificação do ácido oléico e transesterificação do óleo de soja com etanol. No primeiro ensaio todos os sais abaixaram a temperatura de oxidação do particulado. Não houve aumento significativo da atividade em função do teor de cátions, o que sugere que a atividade depende principalmente do ânion de Keggin. Para a esterificação, as melhores conversões foram obtidas na razão ácido:álcool de 1:15, sendo que todos os catalisadores atingiram conversões acima de 90% após 4 h de reação. A reutilização dos catalisadores mais ativos foi feita em dois ciclos com os sais $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ que obtiveram os melhores resultados com razão 1:6, em 4 h. Para estes sais foram feitas reações de transesterificação do óleo de soja, (razão 1:6 óleo para etanol, 4 h e 10% em massa de catalisador) atingindo, no entanto, baixas conversões.

Abstract

Polioxometalates are known catalysts for acid and redox reactions. Specially, 12-tungstophosphoric acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) may have its characteristics optimized by total or partial substitution of its protons for cations. This substitution brings on modification in proprieties such as hydrophobicity, thermal stability, surface area and microporosity. In this work, mixed salts derived from HPW were synthesized with the following stoichiometries: $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Cs}_2\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Cs}_1\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ by ion exchange method. The mixed salts were characterized by FTIR, XRD, ^{31}P MAS-NMR, FT-Raman, Thermal Analysis (DTG/DTA), pore size and specific surface area analysis using BET method. Structural characterization demonstrated that the mixed salts did not lose their primary structure under the preparation and they have higher thermal stability and surface areas than the parent acid. After calcination, the prepared materials showed characteristics of solid solutions. The acidity of the mixed salts was characterized by adsorption/desorption of gaseous pyridine followed by FTIR and DTG analysis. These investigations found evidences of Brønsted acid sites. The prepared and calcined materials underwent different processes such as oxidation of particulate matter, esterification of oleic acid and transesterification of soybean oil with ethanol. In the first process, the four salts decreased the oxidation temperature of particulate. Also, it was not observed an increase on the catalytic activity related to cations content, which suggested that the activity depends mainly on the Keggin anion. For the esterification reaction, the best conversions were found for reaction ratio 1:15 (acid:ethanol), and all catalysts achieved conversions higher than 90% after 4 h. The most active catalysts were recycled twice, for the salts $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Cs}_1\text{H}_{0.5}\text{PW}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ for reaction conditions of: ratio 1:6 and 4 h. These salts were used in transesterification reaction, (ratio 1:6 oil to ethanol, 4h and 10 mass% catalyst), achieving, however, low conversions.

Índice

CAPA

Folha de rosto.....	i
Folha de aprovação.....	ii
Folha de citação.....	iii
Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	iv
Índice.....	vi
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	ix
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Figuras.....	xi

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS.....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Catálise Heterogênea e a Química Verde.....	2
1.1.1 <i>Catálise – pilar fundamental da Química Verde</i>	2
1.1.2 <i>Aplicações de polioxometalatos e reações eco-amigáveis</i>	2
1.2 Polioxometalatos.....	4
1.2.1 <i>Perspectiva histórica</i>	4
1.2.2 <i>Definições e aplicações</i>	5
1.2.3 <i>Estrutura</i>	6
1.2.4 <i>Tipos de Catálise</i>	10
1.2.5 <i>Heteropolissais</i>	12
1.3 Caracterização Estrutural de Polioxometalatos.....	13
1.3.1 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	13
1.3.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	14
1.3.3 <i>Ressonância Magnética Nuclear no Estado sólido</i>	14

1.3.4	<i>Difração de Raios-X</i>	15
1.4	Reações Eco-Amigáveis.....	16
1.4.1	<i>Oxidação de Particulado de Diesel</i>	16
1.4.2	<i>Produção de Biodiesel</i>	17
	Objetivos e justificativas	21
CAPÍTULO 2		
2.	EXPERIMENTAL	24
2.1	Síntese dos polioxometalatos.....	24
2.2.1	Preparação dos sais mistos.....	24
2.2	Caracterização estrutural dos polioxometalatos.....	25
2.2.1	Infravermelho com transformada de Fourier.....	25
2.2.2	Análises Térmicas TG/DTA.....	25
2.2.3	Espectroscopia FT-Raman.....	26
2.2.4	Análise de Poro e Área Superficial.....	26
2.2.5	Difração de Raios-X.....	26
2.2.6	Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P no estado sólido (MAS-RMN de ³¹ P).....	26
2.3	Caracterização ácida.....	28
2.3.1	Adsorção de piridina gasosa.....	28
2.4	Testes Catalíticos.....	29
2.4.1	Oxidação de Particulado de Diesel.....	29
2.4.2	Esterificação de Ácido Oleico.....	29
2.4.3	Transesterificação de Óleo de Soja.....	31
CAPÍTULO 3		
3.	RESULTADOS & DISCUSSÃO	33
3.1	Caracterização Estrutural dos polioxometalatos.....	34
3.1.1	Infravermelho com Transformada de Fourier.....	34
3.1.2	Análises Térmicas TG/DTA	38
3.1.3	Espectroscopia FT-Raman.....	41
3.1.4	Análise de Tamanho de Poro e Área Superficial.....	42

3.1.5	Difração de Raios X.....	47
3.1.6	Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P no Estado Sólido.....	50
3.2	Caracterização Ácida.....	55
3.3.	Ensaio Catalítico.....	61
3.3.1	Oxidação de Particulado de Diesel.....	61
3.3.2	Esterificação de Ácido Oleico.....	64
3.3.2.1	Efeito do excesso de etanol na reação.....	67
3.3.2.2	Reciclo dos catalisadores para reação de esterificação do ácido oléico.....	70
3.3.3	Transesterificação do óleo de soja.....	71
CAPÍTULO 4		74
CONCLUSÕES.....		74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		77
ANEXO I – CURVA ANALÍTICA HPW – UV Vis.....		81
ANEXO II – CURVA ANALÍTICA RAMAN/PLS.....		84
ANEXO III – TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS.....		86
ANEXO IV – CURRICULUM VITAE.....		90

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

AC – Carvão ativado

BET - Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller

$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW} - \text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

$\text{Cs}_3\text{PW} - \text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

DRX – Difração de Raios-X

DTA – Análise Térmica Diferencial

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

FT-Raman – Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier.

HPA – Heteropoliácido

HPMo – Ácido 12-molibdofosfórico($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)

HPW – Ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)

HSiW – Ácido 12-tungstosilícico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)

ID – Bandas de Impressão digital do ânion de Keggin no Infravermelho

$\text{K}_3\text{PW} - \text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

MAS – RMN – Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

$(\text{NH}_4)_3\text{PW} - (\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW} - (\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,0}\text{H}_{0,5}\text{PW} - (\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,0}\text{H}_{0,5}\text{P}_{12}\text{W}_{40}$

$(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW} - (\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{P}_{12}\text{W}_{40}$

$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW} - (\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{P}_{12}\text{W}_{40}$

$(\text{NH}_4)_{2,0}\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW} - (\text{NH}_4)_{2,0}\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{P}_{12}\text{W}_{40}$

PM – Material Particulado

POM – Polioxometalato

TG – Termogravimetria

UK – Unidade de Keggin

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais estruturas de polioxometalatos ¹⁹	6
Tabela 2 - Valores de áreas superficiais e volume de poro dos sais mistos comparados aos padrões HPW, Cs ₃ PW e (NH ₄) ₃ PW.....	42.
Tabela 3 - Tamanho médio dos cristalitos dos sais mistos e seus padrões HPW, NH ₄ PW e Cs ₃ PW.....	48
Tabela 4 - Região de bandas IR (1400-1700cm ⁻¹) de piridina adsorvida em sólidos ácidos ⁶⁵	55
Tabela 5 - Número de mols de piridina adsorvida nos sais mistos, determinado por DTG.....	59
Tabela 6 - Taxa de oxidação dos catalisadores à temperatura mais baixa de oxidação registrada.....	62
Tabela 7 - Conversão do oleato de etila, em reação 1:30, em diferentes períodos de tempo.....	63
Tabela 8 - Esterificação de ácido oléico com etanol na razão 1:30, com 10% (em relação à massa de ácido) de catalisador, em 4 h, com diversos catalisadores.....	64
Tabela 9 - Conversão do oleato de etila, em reação 1:15, em diferentes períodos de tempo.....	65
Tabela 10 - Conversão do oleato de etila, em reação 1:6, em diferentes períodos de tempo.....	66

Tabela 11 - Reciclo dos sais $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, que obtiveram os melhores resultados na conversão do ácido oléico em 4h de reação e 10% de catalisador.....65

Tabela 12 - Resultados da reação de esterificação e transesterificação do ácido oléico em proporção 1:6 (ácido/óleo:álcool) com 10% dos catalisadores $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$65

Tabela A 1 - Dados da curva analítica do HPW obtidos por UV-Vis.....81

Lista de Figuras

Figura 1: Estruturas primárias do ânion de Keggin (círculos grandes : átomos centrais e periféricos, círculos pequenos: átomos de oxigênio) ²³	7
Figura 2 – Estrutura de Keggin forma de poliedros. ²⁰	8
Figura 3 – Arranjo de ânions, prótons e moléculas de água em HPW.6H ₂ O. ²³	9
Figura 4 – Representação da Estrutura Secundária do HPW. ⁸	9
Figura 5 – Representação da Estrutura Terciária do HPW. ¹⁸	10
Figura 6 - Três tipos de catálise de polioxometalatos: a) Catálise de superfície, b) Catálise tipo Bulk I ou Pseudolíquida e c) Catálise tipo Bulk II. ²⁷	11
Figura 7 - Modelo Estrutural Proposto para o Cs ₃ PW. ¹³	13
Figura 8 - Reação de esterificação de óleo vegetal. ⁴	18
Figura 9 - Mecanismos de esterificação e transesterificação simultâneas propostos por Kulkarni e colaboradores ⁴⁷	20
Figura 10 - Esquema do reator de vidro construído no laboratório. ⁴⁸	27
Figura 11 - Reator de vidro adaptado a forno tubular para adsorção de piridina gasosa. ⁴⁹	28
Figura 12 - Sistema de refluxo para reações de esterificação e transesterificação onde (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho	

de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.⁴⁹.....29

Figura 13 - Espectros de FTIR do: a) HPW; e dos sais: b) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, d) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$33

Figura 14 - Espectros de FTIR do sal $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$: a) sem tratamento térmico, b) calcinado a 200 °C, c) calcinado a 300 °C, d) calcinado a 450 °C, e) calcinado a 650 °C.....34

Figura 15 - Espectros de FTIR do sal $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$: a) sem tratamento térmico, b) calcinado a 200 °C, c) calcinado a 300 °C, d) calcinado a 450 °C, e) calcinado a 650 °C.....35

Figura 16 - Espectros de FTIR do sal $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$: a) sem tratamento térmico, b) calcinado a 200 °C, c) calcinado a 300 °C, d) calcinado a 450 °C, e) calcinado a 650 °C.....36

Figura 17 - Espectros de FTIR do sal $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$: a) sem tratamento térmico, b) calcinado a 200 °C, c) calcinado a 300 °C, d) calcinado a 450 °C, e) calcinado a 650 °C.....37

Figura 18 - Curvas de DTG de: a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, b) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, d) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$38

Figura 19 - Curvas de DTA de: a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, b) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, d) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$39

Figura 20 - Espectros Raman de: a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, b) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, d) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$40

Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do sal (NH ₄) _{0,5} Cs _{2,5} H _{0,5} PW.....	43
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do sal (NH ₄) ₁ Cs _{1,5} H _{0,5} PW.....	44
Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do sal (NH ₄) _{1,5} Cs ₁ H _{0,5} PW.....	44
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do sal (NH ₄) ₂ Cs _{0,5} H _{0,5} PW.....	45
Figura 25 - Difrátogramas do: a) HPW, e dos sais sem tratamento térmico: b) (NH ₄) _{0,5} Cs ₂ H _{0,5} PW, c) (NH ₄) ₁ Cs _{1,5} H _{0,5} PW, d) (NH ₄) _{1,5} Cs ₁ H _{0,5} PW, e) (NH ₄) ₂ Cs _{0,5} H _{0,5} PW.....	46
Figura 26 - Difrátogramas dos sais tratados termicamente a 200 °C, por 4 h em reator de leito fixo de: a) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , b) Cs ₃ PW, c) NH ₄ PW, d) (NH ₄) _{0,5} Cs ₂ H _{0,5} PW, e) (NH ₄) ₁ Cs _{1,5} H _{0,5} PW, f) (NH ₄) _{1,5} Cs ₁ H _{0,5} PW, g)(NH ₄) ₂ Cs _{0,5} H _{0,5} PW.....	48
Figura 27 - Espectros de MAS-NMR de ³¹ P de HPW, Cs ₃ PW, (NH ₄) ₃ PW, (NH ₄) _{0,5} Cs ₂ H _{0,5} PW, (NH ₄) ₁ Cs _{1,5} H _{0,5} PW, (NH ₄) _{1,5} Cs ₁ H _{0,5} PW, (NH ₄) ₂ Cs _{0,5} H _{0,5} PW sem tratamento térmico.....	50
Figura 28 - Espectros de MAS-NMR de ³¹ P de HPW, Cs ₃ PW, (NH ₄) ₃ PW, (NH ₄) _{0,5} Cs ₂ H _{0,5} PW, (NH ₄) ₁ Cs _{1,5} H _{0,5} PW, (NH ₄) _{1,5} Cs ₁ H _{0,5} PW, (NH ₄) ₂ Cs _{0,5} H _{0,5} PW calcinados à 200 °C por 4 h.....	51
Figura 29 - Deconvolução do espectro de ³¹ P MAS-NMR do sal (NH ₄) _{1,5} Cs ₁ H _{0,5} PW.	53

Figura 30 - Deconvolução do espectro de ^{31}P MAS-NMR do sal $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	53
Figura 31 - Espectros de FTIR dos sais mistos após adsorção de piridina gasosa: a) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, b) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, d) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	56
Figura 32 - Sítios ácidos dos sais mistos após adsorção de piridina gasosa: a) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, b) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, d) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	57
Figura 33 - Curvas de DTG dos sais mistos após adsorção de piridina gasosa: a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, b) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, c) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, e) $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, g) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	58
Figura 34 - Número de mols de piridina adsorvida nos sais mistos.....	59
Figura 35 - Oxidação de Particulado de Diesel: a) particulado sem catalisador; oxidação de particulado catalisada por: b) $\text{H}_3\text{P}_{12}\text{O}_{40}$; c) $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$; d) $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	60
Figura 36 - Oxidação de Particulado de Diesel: a) particulado sem catalisador; oxidação de particulado catalisada por: b) $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$; c) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$; d) $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, e) $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$	61
Figura 37 - Esterificação de ácido oléico com etanol na razão 1:30, com 10% de catalisador (■ – sal $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, ▲ - sal $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, ◇ - sal $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$ e ● – sal $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$).....	66
Figura 38 - Esterificação de ácido oléico com etanol na razão 1:15, com 10% de catalisador (■ – sal $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, ▲ - sal $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, ◇ - sal $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ e ● – sal $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$).....	69

Figura 39 - Esterificação de ácido oléico com etanol na razão 1:16, com 10% de catalisador (■ – sal $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, ▲ - sal $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, ◇ - sal $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$ e ● – sal $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$).....70

Figura A 1 - Curva analítica do HPW.....82

Figura A 2 - Curva de validação para o modelo Raman/PLS: $R^2 = 0,9977$ e RMSE = 1,43.....85

Introdução & Objetivos

1. INTRODUÇÃO

1.1 Catálise Heterogênea e a Química Verde

1.1.1 Catálise – pilar fundamental da Química Verde

A Química Verde visa o desenvolvimento de produtos e processos químicos que reduzam ou eliminem a geração de resíduos e efluentes tóxicos no meio ambiente.^{1,2} Neste sentido, a catálise tem um papel importantíssimo, considerada como um dos seus pilares fundamentais. O desenvolvimento e a aplicação de novos materiais e sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos devem atingir simultaneamente dois objetivos específicos desta nova tendência: benefícios econômicos e proteção ambiental.¹

Dentre os benefícios econômicos da catálise estão a diminuição de custos com energia, utilização de quantidades estequiométricas dos substratos, aumento da seletividade das reações, diminuição de processamento e separação de agentes, permitindo a diminuição do uso de substâncias tóxicas. O desenvolvimento de novos catalisadores deve estar ligado aos seguintes fatores: estabilidade, atividade, solubilidade e facilidade de separação do catalisador dos produtos. Modificações na composição e estruturação de catalisadores podem trazer resultados significativos na seletividade, consumo de energia e diminuição de utilização de solventes contribuindo positivamente para a preservação do meio ambiente.

Em especial, a catálise heterogênea tem sido apontada como uma grande promessa, principalmente pela redução de custos de separação de produtos do catalisador. Operações unitárias de maior custo como a destilação ou extração podem ser substituídas por uma simples filtração. Além disso, a catálise heterogênea pode ser de grande valor na escolha do processo.^{1,2}

1.1.2 Aplicação de Polioxometalatos em reações eco-amigáveis

A literatura apresenta diversos trabalhos que indicam os polioxometalatos (POMs) como catalisadores promissores para as reações

chamadas eco-amigáveis (reações que buscam seguir os princípios da Química Verde).^{3,5,6,7} Estes materiais podem ser utilizados tanto em reações de catálise ácida quanto em reações de catálise redox além de poderem ser usados em diversos meios reacionais, por exemplo, em catálise heterogênea (sistemas gás-sólido e líquido-sólido), em catálise homogênea, ou em sistemas bifásicos. Heteropoliácidos são sólidos ácidos e são menos corrosivos, mais seguros e produzem menos quantidade de resíduo do que ácidos minerais.^{2,8,11} Essas características fazem com que possam substituir catalisadores clássicos como ácido sulfúrico e p-toluenosulfônico em diversas reações de catálise ácida. Dentre os mais utilizados está o ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, aqui chamado de HPW), considerado o heteropoliácido mais forte de sua série, e muitas vezes, considerado superácido.^{9,10} Este ácido é citado em diversos trabalhos na catálise de reações eco-amigáveis tanto em formas protônicas, de sais substituídos ou suportados.

Dupont e colaboradores³ citam a utilização de HPW suportado em carvão ativado na esterificação de ácido propanóico por butanol e 2-etilexanol. Em ambas as reações, a atividade do heteropoliácido (HPA) suportado é mais baixa do que com o ácido puro. Apesar da diminuição da atividade, o ácido suportado tem a vantagem de tornar a catálise heterogênea permitindo assim a reciclagem do catalisador.

O ácido 12-tungstofosfórico é considerado superácido por muitos pesquisadores, ou seja, possui acidez maior do que o ácido sulfúrico, sendo um dos fatores que explicam a alta atividade catalítica deste material. Por outro lado, esta alta acidez pode ser um fator limitante, já que pode desencadear reações laterais indesejadas. Pizzio e colaboradores¹¹ reportaram a reação de esterificação de álcool isoamílico com ácido acético cuja seletividade é comprometida nos heteropoliácidos mais ácidos, com a reação lateral de desidratação do álcool como um fator limitante.¹² Outra desvantagem do HPW é a sua solubilidade em água e solventes polares. Para contornar esse problema pode-se suportá-los em diversos óxidos ou óxidos mistos como ZrO_2 , SiO_2 e $SiO_2-Al_2O_3$ ou trocar seus prótons por cátions monovalentes. A substituição dos prótons por cátions de metais alcalinos ou amônio é uma

alternativa viável. Sais de céσιο como $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ são citados em diversos artigos por sua alta acidez sendo sido extensivamente estudados.^{9,13,14} Sais de amônio, Céριο e outros metais também são bastante estudados em diversas aplicações, como por exemplo, esterificação de ácido palmítico e transterificação da tributirina.^{15,16,14,17}

1.2 Polioxometalatos

1.2.1 Perspectiva histórica

A história dos polioxometalatos inicia-se em 1826 quando Berzelius sintetizou o primeiro heteropolissal, o 12-molibdofosfato de amônio. Mais tarde, em 1848, Svanberg e Struve introduziram o uso deste composto na determinação de fósforo. Apesar disso, somente após a descoberta do ácido 12-tungstosilícico e seus sais por Marignac em 1862 que é as composições analíticas destes compostos começaram a ser examinadas.

Em 1908, aproximadamente 750 poloxometalatos já eram conhecidos, entretanto, suas estruturas permaneciam desconhecidas. Alguns autores como Werner, Miolati, Rosenhein e Pauling propuseram estruturas baseadas em poliedros metais-oxigênio. Mas foi em 1933 que J. F. Keggin finalmente desvendou a estrutura do ácido 12-tungsofosfórico através do estudo de difração de Raios-X de pó. Esta estrutura, composta de 12 octaedros WO_6 ligados pelos vértices e arestas, possui um heteroátomo ocupando um tetraedro central com quatro oxigênios ligando-se aos grupos M_3O_{13} . Esta estrutura foi batizada com o nome de seu descobridor, passando a ser conhecida como estrutura de Keggin.

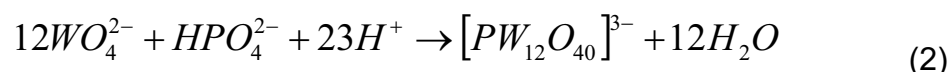
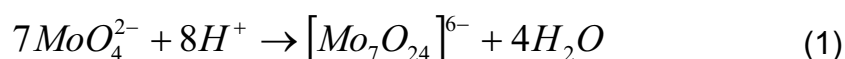
Em 1948, Evans determinou a estrutura de outro polioxometalato conhecido – o heteropoliânion através da análise por raios-X de monocristal de $[TeMo_6O_{24}]$ e esta estrutura ficou conhecida como Anderson-Evans. Em 1953, Dawson reportou uma estrutura de um heteropoliânion de fórmula $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. Em 1968 foi descoberta a estrutura de Dexter-Silverton, com fórmula $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$.

No início dos anos 70, a química dos polioxometalatos começou a sua expansão e seu estudo foi ampliado através de vários grupos de pesquisa formados em todo o mundo. Maiores grupos estavam na França (Souhay), Alemanha (Jahr), Romênia (Ripan), Suécia (Sillén), Pope (EUA), entre outros.

Em 1995, as estruturas de raios-X de aproximadamente 180 polioxometalatos já tinham sido reportados. Dentre eles, POMs gigantes como $[La_{16}As_{12}W_{148}O_{524}]^{76-}$ (massa molar de 40000 daltons e diâmetro 40 Å) entre outros, foram reportados por Muller e colaboradores.¹⁸

1.2.2 Definição e aplicações

Polioxometalatos são óxidos metálicos de fórmula geral $[M_mO_y]^{p-}$ ou $[X_xM_mO_y]^{q-}$. Nestes materiais, M é um metal, normalmente Mo, W, V, Ta e Nb (nos estados de oxidação VI ou V) e X é o heteroátomo, normalmente P(V), As (V), Si(IV), Ge(IV), B(III).^{18,19} São chamados isopoliânions ou heteropoliânions, neste último caso quando há um heteroátomo nesta estrutura. Sua síntese mais simplificada está na adição de ácidos contendo o heteroátomo desejado a soluções aquosas de oxoânions simples como nas reações abaixo:



São chamados heteropoliácidos em sua forma protônica, ou seja, quando formas hidrogenadas dos heteropoliânions são produzidas pela condensação de mais de um tipo de oxoânions.

Nesta classe de materiais os mais comuns são aqueles com estrutura de Keggin, em especial os ácidos 12-tungstofosfórico e 12-molibdofosfórico (aqui chamado de HPMo) e seus sais que são os mais utilizados em catálise ácida e redox.

Além da utilização de polioxometalatos em catálise ácida e redox, pode-se citar outras como a aplicação em células a combustível, principalmente porque estes materiais apresentam alta condutividade iônica ($\sigma = (1-100) \times 10^{-3}$ S/cm) mesmo à temperatura ambiente e apresentam performance comparável à de eletrodos líquidos convencionais sem ter os inconvenientes de vazamentos e dificuldade de transporte.^{20,21} Há também estudos desta classe de materiais em bioquímica, exibindo atividade antitumoral e antibacteriana com baixa toxicidade.²⁰ São aplicados também no processo de fabricação de coberturas anti-corrosivas, como aditivos em matrizes sol-gel e em membranas poliméricas condutoras ou não-condutoras.^{20,21}

1.2.3 Estrutura

Os polioxometalatos podem apresentar diversas estruturas. Dentre as mais conhecidas estão a estrutura de Keggin, a estrutura de Dawson e a de Anderson. Estas estruturas divergem entre si pelos diferentes arranjos e fórmulas (Tabela 1).

Tabela 1 – Principais estruturas de polioxometalatos¹⁹

Razão X:M	Estrutura	Poliátomo (M)	Heteroátomo (X)	Fórmula
1:12	Keggin	Mo, W	P, As, Si, Ge	$[X_n M_{12} O_{40}]^{(8-n)-}$
2:18	Dawson	Mo, W	P, As	$[X_2^{5+} M_{18} O_{62}]^{6-}$
1:6	Anderson	Mo, W	Te, I	$[X^{n+} M_6 O_{24}]^{(12-n)-}$
1:9	Waugh	Mo	Mn(IV), Ni(V)	$[X^{4+} M_9 O_{32}]^{6-}$

A estrutura mais estudada dentro dos polioxometalatos é a de Keggin, presente tanto no HPMo quanto no HPW. Neste último a estrutura (Figuras 1 e 2) é constituída por um átomo central de fósforo ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio formando grupos PO_4 . Ao redor deste tetraedro

central há 12 octaedros WO_6 arranjados em quatro tríades W_3O_{13} em que cada octaedro está ligado com os outros pelas arestas. Essas tríades estão ligadas entre si pelos vértices.

A estrutura completa dos POMs pode ser descrita considerando três partes: primária, secundária e terciária. Podemos exemplificar pela análise dos compostos com estrutura de Keggin, no caso, o HPW.

A estrutura primária do polioxometalato diz respeito ao arranjo entre o heteroátomo central e os átomos periféricos. Em outras palavras, é a estrutura do poliânion.

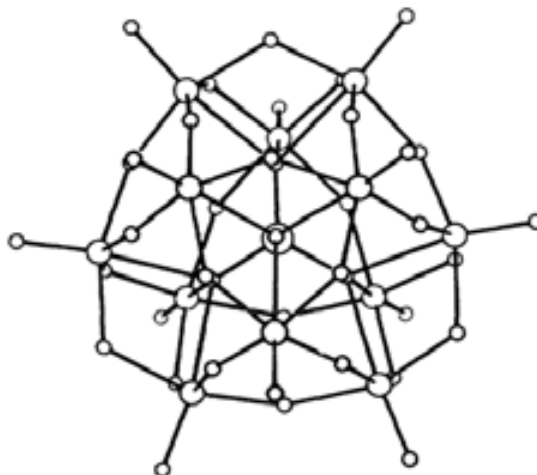


Figura 1 – Estrutura primária do ânion de Keggin (círculos grandes: átomos periféricos e heteroátomo central, círculos pequenos: átomos de oxigênio)²³.

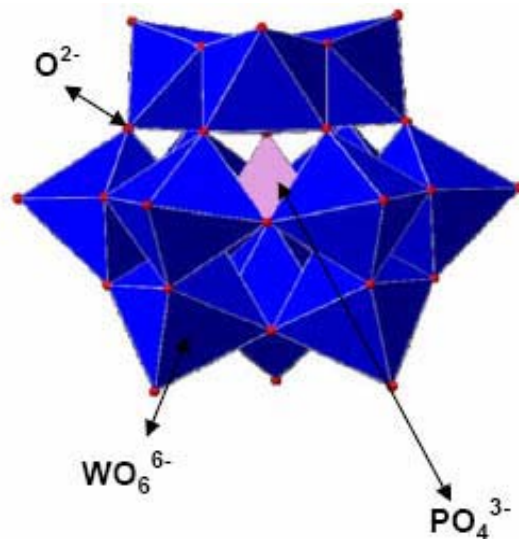


Figura 2 – Estrutura de Keggin em forma de poliedros.²⁰

A estrutura secundária diz respeito ao arranjo tridimensional do poliânion, contra-íons e moléculas. No HPW a estrutura secundária é formada por ânions ligados por prótons duplamente hidratados $H_5O_2^+$ chamado íon hidroxônio no caso do HPW hexahidratado. Estes íons ligam quatro ânions de Keggin através de ligações hidrogênio com os oxigênios terminais $W=O$ (Figura 3).^{18,19,24} O parâmetro de célula é obtido pelo empacotamento de cada ânion formando uma estrutura cúbica de corpo centrado (Figura 4).

A estrutura terciária (Figura 5) representa a maneira na qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e está relacionada a volume de poro, área superficial, tamanho das partículas e dispersão uniforme destas. Por estar relacionada a estes fatores, a estrutura terciária é a que tem maior influencia sobre a atividade catalítica de heteropolixácidos em processos heterogêneos. A adição de diferentes cátions influencia bastante a estrutura terciária do polioxometalatos.^{9,23, 25,26}

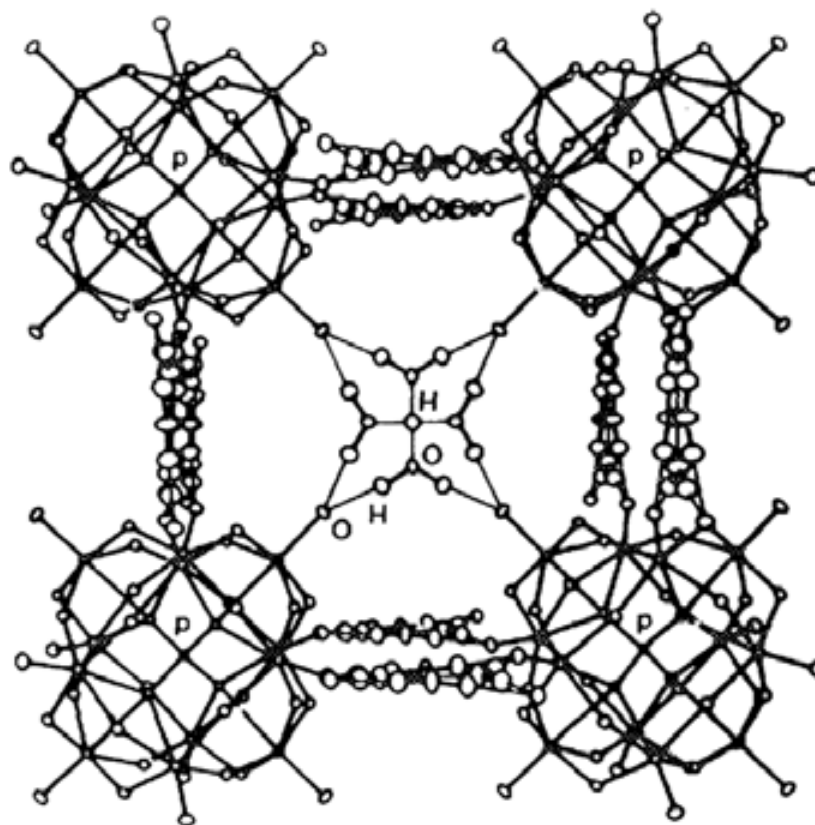


Figura 3 – Arranjo de ânions, prótons e moléculas de água em $\text{HPW}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.²³

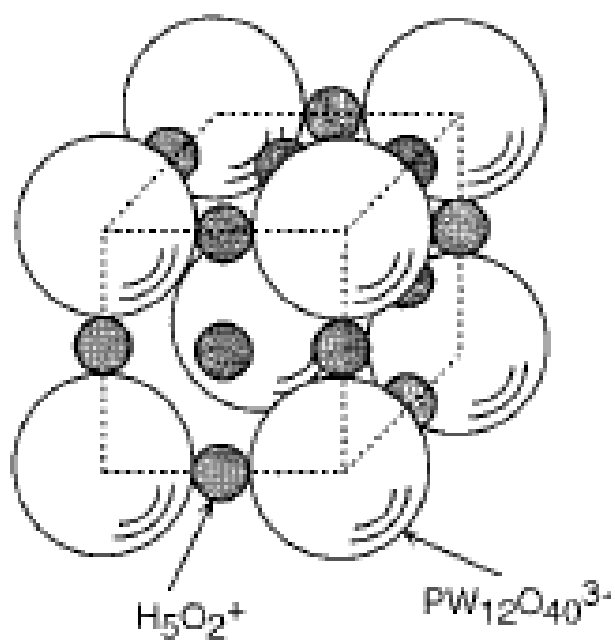


Figura 4 – Representação da Estrutura Secundária do HPW.⁸

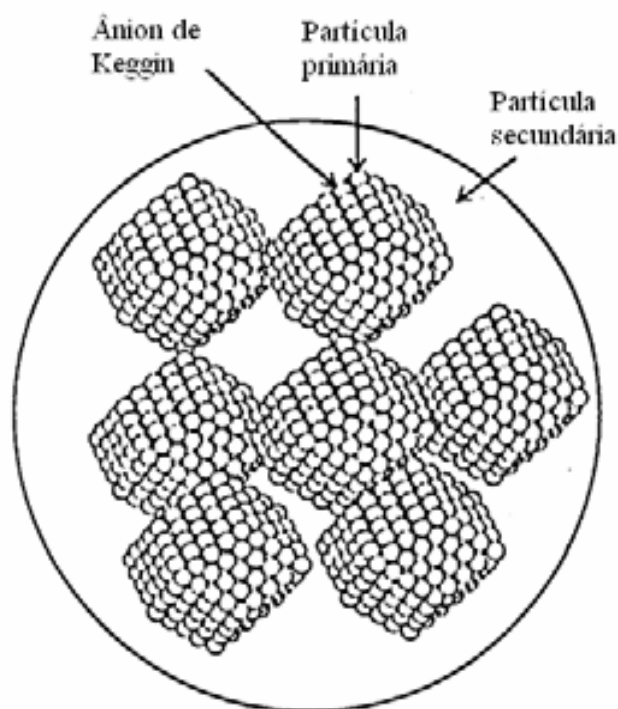


Figura 5 – Representação da Estrutura Terciária do HPW.¹⁸

1.2.4 Tipos de Catálise

A catálise nos POMs com estrutura de Keggin pode ocorrer de três formas: na superfície, (chamada catálise de superfície), via fase pseudolíquida, chamada catálise bulk I, ou ser de tipo bulk II (Figura 6).

A catálise de superfície ocorre na superfície sólida do polioxometalato e é bidimensional, pois o meio reacional está na superfície de fora do catalisador e na parede porosa. Este tipo de catálise ocorre normalmente com sais cujos contra-íons catiônicos têm grande tamanho, por exemplo, Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ os quais são chamados sais do tipo B. Estes sais agregam características como hidrofobicidade, alta área superficial em reação ao HPW e microporosidade.

A catálise tipo bulk I ou pseudolíquida ocorre tridimensionalmente. Moléculas polares são absorvidas nos poros entre os poliânions, às vezes expandindo a célula unitária, reagindo aí com grande mobilidade. As moléculas reagentes difundem-se dentro do sólido (tanto na célula unitária quanto nos

poros) e reagem como se estivessem em solução. Os produtos são liberados para a superfície em fase líquida ou gasosa.²⁷ A catálise pseudolíquida está associada à seletividade de forma já que apenas solventes polares e com tamanhos adequados podem entrar nos poros inter-ânions e aí reagir com seletividade de tamanho.^{8,28} Este tipo de catálise ocorre normalmente em heteropoliácidos e sais cujos contra-íons catiônicos têm tamanhos reduzidos e são solúveis em água, por exemplo, Cu^+ , Na^+ , K^+ , os quais são chamados sais do tipo A. Estes sais agregam características como solubilidade em compostos polares e área superficial próxima à do HPW.

Na catálise tipo bulk II a reação principal ocorre na superfície tendo, entretanto, a participação de todo o sólido com grande mobilidade de prótons e elétrons. Ocorre em reações de catálise redox a altas temperaturas nas quais a difusão de carreadores redox (no caso, elétrons e prótons) é rápida no aglomerado sólido.

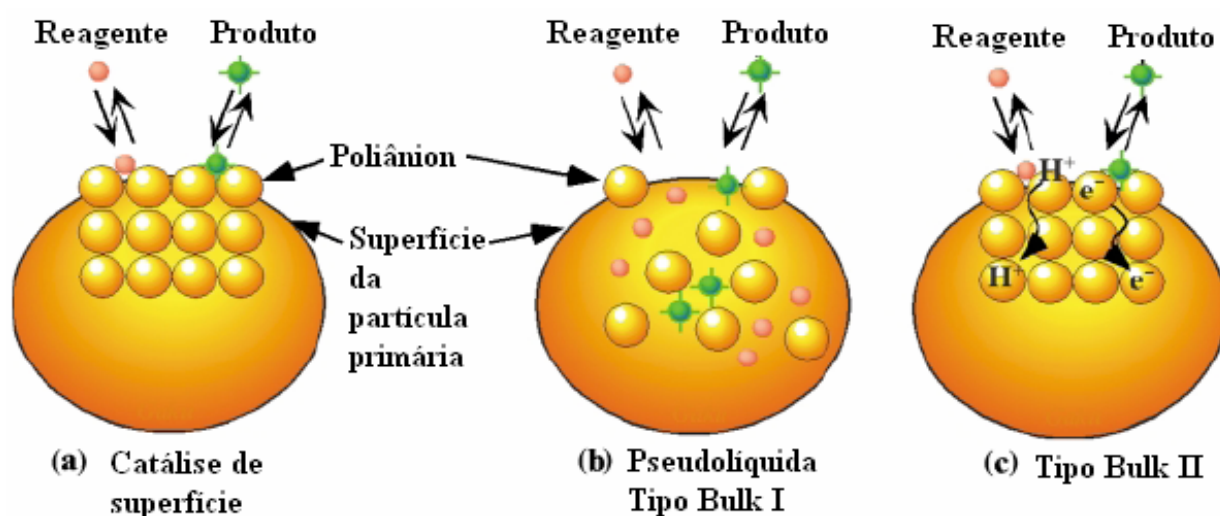
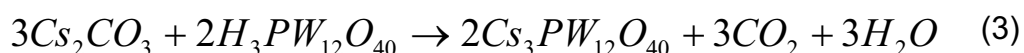


Figura 6 - Três tipos de catálise de polioxometalatos com estrutura de Keggin: a) Catálise de superfície, b) Catálise tipo Bulk I ou Pseudolíquida e c) Catálise tipo Bulk II.²⁷

1.2.5 Heteropolissais

Uma das desvantagens dos heteropoliácidos atuando em um sistema heterogêneo é sua solubilidade em água e em solventes polares que podem desativar o catalisador. Além disso, a extração do meio reacional exige métodos caros ou demorados porque a catálise é homogênea. Para solucionar estes problemas diversos autores sugerem a troca iônica de prótons destes ácidos por diversos cátions transformando-os em compostos mais hidrofóbicos e aumentando sua microporosidade e sua área superficial.^{8, 15, 23, 29}

A preparação de sais de heteropoliácidos é feita normalmente por troca iônica em solução aquosa do ácido precursor com solução aquosa em quantidades estequiométricas de solução de carbonatos, cloretos ou nitratos do cátion desejado, por precipitação.^{9,30,31} A equação 3 exemplifica a preparação de sal derivado do HPW totalmente substituído de Cs⁺.



Trocando-se os prótons dos heteropoliácidos por cátions pequenos como Na⁺, Li⁺ e Cu²⁺ surgem sais solúveis, (sais do grupo A) e há pouco aumento da área superficial em relação ao ácido precursor. Da troca por cátions maiores como Cs⁺, NH₄⁺ e Rb⁺ surgem sais insolúveis, (sais do grupo B), que apresentam elevada microporosidade e aumento na área superficial destes materiais. A solubilidade, a microporosidade e o volume de poro destes materiais estão relacionados ao tamanho do cátion adicionado, conforme Moffat e colaboradores.²⁵

A troca iônica pode trazer benefícios como a hidrofobicidade, que é desejável para tornar as reações em solventes polares heterogêneas. A diminuição da solubilidade dos sais mistos em relação ao ácido precursor traz vantagens principalmente no que se refere à facilidade de separação entre o meio reacional e o catalisador que poderá ser feita por mera filtração à vácuo ou centrifugação. Desta forma o catalisador poderá ser reutilizado e poderá ser utilizado em reações denominadas eco-amigáveis (reações que obedecem aos

princípios da Química Verde). Além disso, há evidências de que os sais de cátions monovalentes são mais estáveis termicamente do que os ácidos precursores. Southward e colaboradores¹⁶ apontam que sais de $(\text{NH}_4)_3\text{PW}$ e K_3PW têm temperaturas de decomposição superiores ao HPW.

Os sais totalmente substituídos de HPW com cátions monovalentes preservam normalmente a estrutura cúbica de corpo centrado (Figura 7). No lugar dos íons hidroxônios, posicionam-se os cátions em ponte, que ligam quatro ânions de Keggin (identificado na figura 7 como Cs^+ ponte). Nas faces do cubo estão os cátions localizados em posições terminais (identificados na figura 07 como terminal Cs^+), que estão ligados a apenas duas unidades de Keggin.

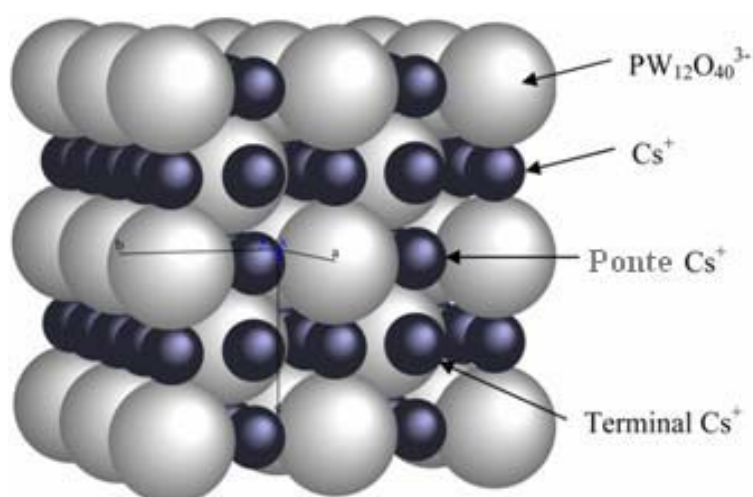


Figura 7: Modelo Estrutural Proposto para o Cs_3PW .¹³

1.3 Caracterização Estrutural de Polioxometalatos

1.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica muito utilizada para verificação da manutenção da estrutura

primária pois mostra de forma qualitativa a presença do íon de Keggin em bandas abaixo de 1000 cm^{-1} que é chamada a região de “impressão digital” (ID).

As bandas referentes ao ânion de Keggin são: $\nu_{\text{as}}(\text{X-O}) = 1080\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico do heteroátomo, $\nu(\text{M-O}_c\text{-M}) = 890\text{ cm}^{-1}$ banda referente ao estiramento M-O-M dos oxigênios de vértice, $\nu(\text{M-O}_e\text{-M}) = 798\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento M-O-M de dois metais com os oxigênios de arestas, $\nu(\text{M-O}) = 983\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento dos metais com os oxigênios terminais e $\delta(\text{O-P-O}) = 550\text{ cm}^{-1}$ referente à deformação do átomo de fósforo central com os oxigênios ligados a ele.

Em heteropoliácidos há também uma banda em 1615 cm^{-1} que indica a presença do íon hidroxônio H_5O_2^+ que liga quatro unidades de Keggin formando a estrutura secundária. Em sais de amônio, além da presença das bandas citadas anteriormente há bandas referentes à presença do íon NH_4^+ em 3200 e 1405 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico N – H.^{16,33}

1.3.2 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman as vibrações típicas do HPW são observadas nas regiões de 1011 cm^{-1} ($\nu_s\text{W-O}_d$), 996 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{W-O}_d$), 536 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$), 522 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$), 217 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$), 205 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$), 156 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$), 144 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$) e 101 cm^{-1} ($\nu\text{W-O}_c\text{-W}$). Além destas, as bandas relativas a estiramentos OH são mais nítidas nos espectros Raman, apresentando-se em 3570 , 3525 , 3490 , 3450 , 3205 e 3140 cm^{-1} que correspondem às seguintes distâncias O-H: 2,65; 2,72; 2,84; 2,86; 2,89 e 2,94 Å, respectivamente. As bandas referentes à vibração P-O são inativas na espectroscopia Raman por conta da simetria T_d do tetraedro central PO_4 .^{34,35}

1.3.3 Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido

A ressonância Magnética Nuclear no Estado sólido (MAS-RMN) de ^{31}P é uma técnica muito eficiente para a caracterização de HPW e traz informações a

respeito do grau de hidratação da amostra, decomposição e distorção de sua estrutura primária. HPW hexahidratado fornece picos em cerca de -15,0 ppm que se referem aos ambientes químicos formados ao redor do átomo de fósforo relacionados à H^+ ligados aos oxigênios terminais por ligações hidrogênio, e anidro em -10,9 ppm, que se referem aos ambientes químicos formados ao redor do átomo de fósforo relacionados à H^+ ligados diretamente aos oxigênios terminais.

Esta técnica é bastante utilizada na caracterização de HPW e seus derivados pois a inserção de um cátion traz diferenças na estrutura secundária do material, e portanto nos ambientes químicos ao redor do heteroátomo, neste caso, o ^{31}P . Misono e colaboradores⁵⁴ reportam a preparação e análise de sais de céσιο do tipo $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($x = 1, 2, 2,5$ e 3) e verificaram que a posição dos deslocamentos químicos dependem do número de prótons ligados aos oxigênios terminais, ou seja, do grau de hidratação e estequiometria dos materiais.

1.3.4 Difração de Raios-X

Esta técnica determina a estrutura cristalográfica do polioxometalato. No caso do HPW, a estrutura secundária do HPW é dependente do grau de hidratação do heteropoliácido. Por exemplo, o HPW hexahidratado possui estrutura cúbica cristalina $Pn3m$. Suas reflexões mais importantes³⁶ estão em $2\theta = 10,3; 25,3$ e $34,6^\circ$.

A técnica de difração de raios-X é interessante no que diz respeito à manutenção ou perda da cristalinidade após a adição de cátions além de dar evidências da modificação da estrutura secundária. Corma e colaboradores¹⁴ apresentaram difratogramas de sais de HPW totalmente substituídos de NH_4^+ , K^+ e Cs^+ . Em todos os casos os planos referentes às reflexões características do HPW estavam deslocados para ângulos mais altos, resultado semelhante ao obtido por Narasimharao e colaboradores¹³ com sais de Cs^+ à diferentes teores. Este deslocamento é apontado pelos autores pelo aumento do

parâmetro de rede da célula unitária com a substituição pelos cátions o qual diminui à medida que o diâmetro do cátion aumenta.

1.4 Reações eco-amigáveis

1.4.1 Oxidação de Particulado de Diesel

O controle de emissão de material particulado por motores a diesel tem sido amplamente debatido e estudado principalmente pelo efeito danoso ao meio-ambiente do particulado. O material particulado (PM) é um dos precursores da chamada névoa (smog) fotoquímica, podendo criar problemas respiratórios e alergias³⁷. O material particulado é composto principalmente de materiais carbônicos sólidos aglomerados (carvão), incluindo materiais inorgânicos, com hidrocarbonetos adsorvidos (chamados de fração orgânica solúvel), SO₃ e água.³⁸⁻⁴⁰

A abordagem alternativa de tratamento destes materiais é a combustão do particulado com liberação de CO₂ e H₂O, que não são tóxicos, a partir de conversores catalíticos em automóveis movidos à diesel. A alternativa viável, neste caso, é a adoção de catalisadores que diminuam a temperatura de oxidação do particulado^{38,41}. Para análise da eficácia dos catalisadores no abaixamento da temperatura de oxidação do particulado (T_{ox}) usam-se comumente métodos de análises térmicas (TG-DSC)^{38,39,42}.

Dentre os catalisadores mais utilizados estão óxidos metálicos simples e óxidos metálicos mistos com terras-raras. A performance destes catalisadores normalmente aumenta com a dopagem dos óxidos com metais alcalinos. Neste aspecto, Hongmei e colaboradores⁴³ apresentam em seu trabalho análise combinatorial de oxidação de PM com catalisadores K_xLa_{1-x}FeO₃, FeO₃, A_{2x}Cu_{1-x}Fe₂O₄ e A_{2x}Co_{1-x}Fe₂O₄ (A = Li, Na, K e Cs) com diferentes teores de x. Dentre todos os catalisadores dopados com metais alcalinos, os melhores resultados se deram nos dopados com K com abaixamento da temperatura da T_{ox} para até 320 °C. Atualmente, não há trabalhos na literatura envolvendo polioxometalatos em reações de oxidação de particulado.

1.4.2 Produção de Biodiesel

Biodiesel é o nome dado à monoalquil ésteres de cadeia longa derivados de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais, usado em motores de compressão.^{4,44} É um possível substituto ao diesel de petróleo já que é menos poluente e vem de fonte de energia renovável, enquanto as reservas de petróleo não são renováveis e podem extinguir-se. Outras vantagens do biodiesel frente ao diesel de petróleo são a menor quantidade de enxofre, menor viscosidade, menor ponto de fulgor, diminuição de quantidade de coque produzido e biodegradabilidade.^{45,46}

A necessidade da transesterificação do óleo vegetal em contraste ao seu uso diretamente no motor vem da diminuição da viscosidade com a reação. Óleos vegetais não podem ser utilizados diretamente em motores por conta de sua alta viscosidade (entre 27,2 – 53,6 mm³/s). Com a transesterificação, a viscosidade diminui para valores de 3,6 – 4,6 mm³/s.

Ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos e isoamílicos⁴⁵ podem ser produzidos por reação de transesterificação de óleo vegetal com o álcool correspondente na presença de catalisador ácido, básico ou enzimático (Figura 8). A transesterificação na catálise básica é mais rápida do que nos outros tipos de catálise.

Na catálise básica, classicamente são utilizados como catalisadores NaOH, NaOMe e KOH. O problema, entretanto está na produção de biodiesel com óleos que contêm altas quantidades de ácidos graxos livres, que têm normalmente custo de produção mais baixo. A catálise básica pode acabar tendo produção de sabão como reação lateral, o que não é desejável. Uma alternativa é a utilização de catalisadores que sejam eficazes tanto na reação de transesterificação quanto na esterificação como é o caso dos catalisadores ácidos. H₂SO₄ é um catalisador muito utilizado para este tipo de reação apresentando boas conversões.^{4,45,46} Entretanto o maior problema em usar ácidos ou bases minerais está na corrosividade e na toxicidade destes materiais.

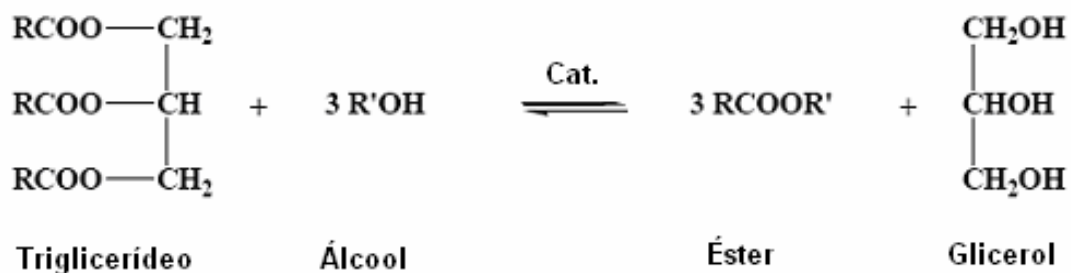


Figura 8: Reação de esterificação de óleo vegetal.⁴

O uso de catalisadores heterogêneos é desejável, e a utilização de polioxometalatos na produção de biodiesel já tem sido reportada por alguns autores, porém, ainda com poucas publicações. Nesta abordagem, Morin e colaboradores⁴ reportam a transesterificação de óleo de canola com metanol e etanol utilizando-se como catalisadores os heteropoliácidos HPW, HSiW (ácido 12-tungstosilícico) e HPMo (ácido 12-molibdofosfórico). Os autores obtiveram conversões que variavam de 20 % (HSiW) a 55% (HPMo) em 3 h na reação com etanol. Em relação ao HPW os autores obtiveram conversões de 27% em 3 h e 48% em 5 h na reação com etanol. Em todos os casos os catalisadores foram ativados a 120 °C em 15 h. Obtiveram também conversões de 11% (HPW, metanol, 5 h de reação) e 60% (HPW, etanol, 5 h de reação) com os catalisadores ativados a 200°C por 15 h. A diferença das conversões é explicada pela perda da água fisicamente e quimicamente adsorvida à 200 °C o que desbloqueia os sítios ácidos do catalisador.

Kulkarni e colaboradores⁴⁷ reportaram em seu artigo a produção de biodiesel em reações de esterificação e transesterificação simultâneas através da mistura de óleo de canola com ácido oléico numa proporção 90:10 com metanol utilizando-se HPW suportado a 10 e 20% em massa em ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃ e carvão ativado (AC), destes, o mais ativo foi o 10% HPW/ZrO₂ que atinge 77% de conversão em 10 h de reação, e o segundo mais ativo foi o 20% HPW/ZrO₂ atingindo resultado semelhante. Os autores estudaram também a reutilização do catalisador 10% HPW/ZrO₂ em 2 ciclos com pouca perda de

material. O pior desempenho entre todos estes catalisadores foi o 10% HPW/ Al_2O_3 atingindo o máximo de 60% em 10 h.

Os autores explicam a maior atividade dos catalisadores suportados em zircônia relativa à acidez de Lewis do suporte que aumenta por conta das interações entre os grupos OH^- da Zircônia e o heteropoliânion. O pior desempenho da alumina é justificada pelos autores pela basicidade de sua superfície.

A figura 9 representa o mecanismo da esterificação/transesterificação do óleo de canola com 10% de ácidos graxos livres, sugerido pelos autores. A esterificação ocorre entre ácidos graxos livres (RCOOH) e metanol enquanto a transesterificação ocorre entre o monoglicerídio (RCOOR') ou triglicerídios, conforme o caso, e metanol adsorvido nos sítios ácidos (L^*) da superfície do catalisador. A interação entre o oxigênio acila do ácido graxo livre ou do monoglicerídio com os sítios ácidos do catalisador formam carbocátions. Há então um ataque nucleofílico do álcool ao carbocátion produzindo um intermediário tetraédrico. Durante a esterificação este intermediário elimina moléculas de água para formar um mol de éster (RCOOCH_3). Na transesterificação o intermediário tetraédrico formado durante a reação elimina di-, monoglicerídio e glicerol assim que tri-, di e monoglicerídios entram em contato com os sítios ácidos, dando uma molécula de éster (RCOOCH_3) em cada passo. Portanto, tanto na transesterificação quanto na esterificação, o produto final, metiléster, é o mesmo. Após o ciclo, o catalisador é regenerado.

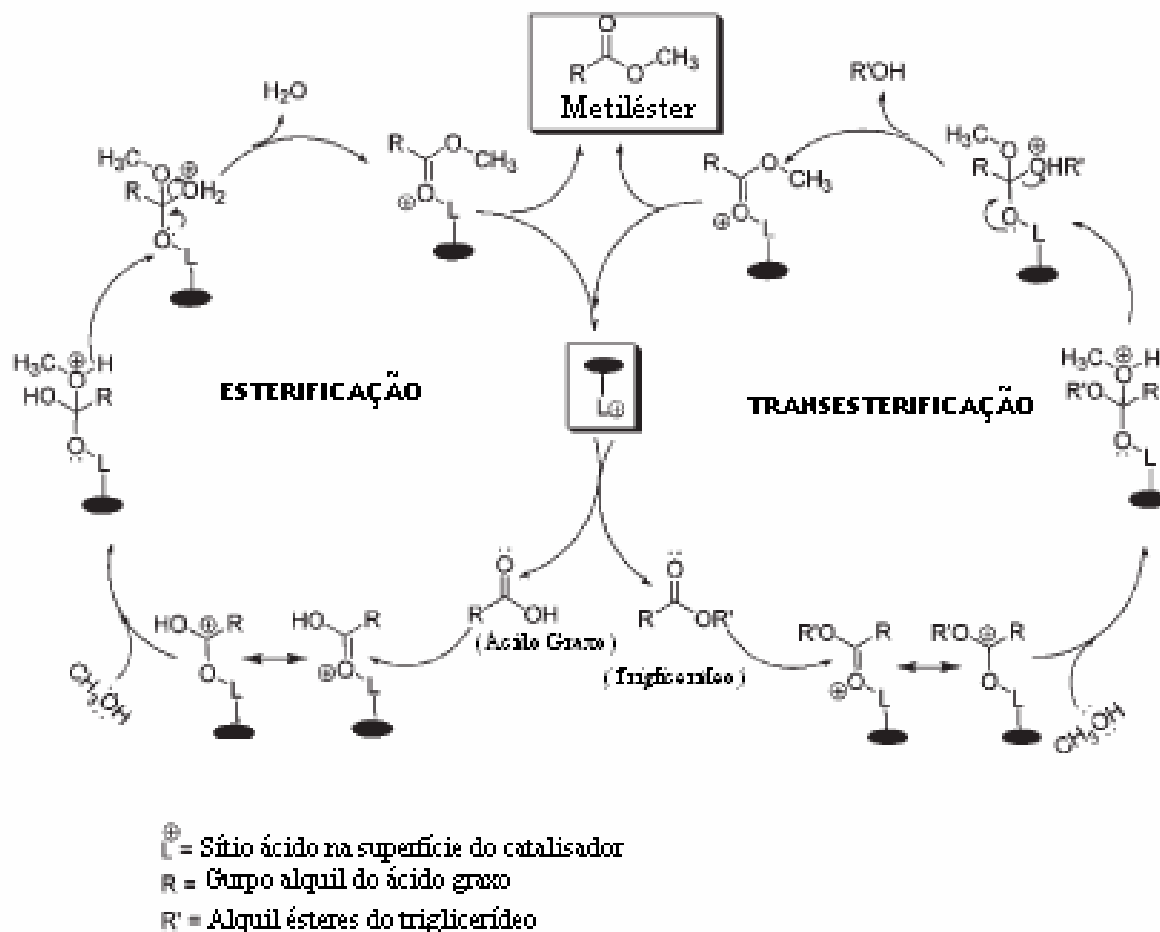


Figura 9: Mecanismos de esterificação e transesterificação simultâneas, propostos por Kulkarni e colaboradores.⁴⁷

Em relação à catálise feita por sais de HPW, Narasimharao e colaboradores¹³ discutiram em seu artigo a produção de biodiesel utilizando como catalisador sais do tipo Cs_xH_yPW₁₂O₄₀ nas reações de esterificação de ácido palmítico e na transesterificação de tributirina ambos com metanol após 6 e 24 h de reação, respectivamente. Em ambas as reações há aumento da conversão usando os sais com teor de céσιο entre 2,1-2,3, decrescendo à medida que estes teores crescem. O sal mais ativo é o Cs_{2,3}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ que completa a reação em 6 h. Os autores comparam também a atividade catalítica do sal Cs_{2,3}H_{0,7}PW₁₂O₄₀ (mais ativo) com vários catalisadores ácidos e básicos. Verifica-se que para a reação de esterificação após 3 h o mais ativo é o

heteropolissal sendo ainda mais ativo nesta reação do que catalisadores ácidos clássicos como SO_4/ZrO_2 , Nafion e HZSM-5. Na conversão da tributirina os mais ativos são Li/CaO (100%) e $\text{Mg}_{2,9}\text{Al}$ hidrotalcita (74,4%) e o polioxometalato $\text{Cs}_{2,3}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ obtém resultado mais baixo em relação a estes catalisadores (35,9%).

Objetivos e justificativas

O interesse no estudo de polioxometalatos decorre de sua grande importância em catálise. A preparação de sais mistos de Cs^+ e NH_4^+ derivados do ácido 12-tungstosfosfórico, efetuada nas estequiometrias $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$, objetiva estudar a modificação das propriedades catalíticas do HPW com a introdução destes cátions. Esta substituição pode trazer hidrofobicidade, aumentar a estabilidade térmica e a área superficial dos POMs, fatores que podem influenciar a atividade catalítica. Os sais mistos preparados neste trabalho são inéditos na literatura e sua caracterização ácida e estrutural são de extrema importância para explicar a sua morfologia e os tipos de catálise que podem empreender.

Atualmente, há grande demanda por processos que sejam benéficos ao meio ambiente. Neste contexto, os ensaios catalíticos realizados neste trabalho foram escolhidos a fim de atingir reações que estejam de acordo com os princípios da Química Verde e visam a diminuição de agentes tóxicos no meio ambiente.

A oxidação do particulado de diesel procura diminuir a emissão de produtos tóxicos a partir da oxidação destes a produtos menos tóxicos como CO_2 e H_2O . No ensaio catalítico da oxidação do material particulado esperou-se estudar a atividade redox destes sais. Não há registro deste tipo de reação com uso de polioxometalatos na literatura.

A escolha das reações de produção do biodiesel a partir da esterificação do ácido oléico e transesterificação do óleo de soja com etanol está amparada na importância destas reações além de que os polioxometalatos têm sido

indicados como catalisadores alternativos para o mercado, porque apresentam boa atividade catalítica e diminuição de custo das operações unitárias envolvidas no processo. O biodiesel tem sido citado como combustível alternativo proveniente de fonte natural e renovável, em contraste ao diesel do petróleo, proveniente de fonte natural, porém, não renovável. A escolha do etanol para as reações baseia-se no fato de que é menos tóxico do que o metanol, mais barato e de fácil obtenção. Além disso, o Brasil é grande produtor e tem exportado a tecnologia de fabricação deste álcool.