

Simpósio de Integração Acadêmica

Inteligência Artificial: A Nova Fronteira da Ciência Brasileira
SIA UFV Virtual 2020



Oxidação de Monoterpenos Catalisada por Heteropolissais de Césio Substituídos com metais de Transição

Laboratório de Catálise – Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa

Rafael Pereira Barbosa Lopes Garcia; Marcio José da Silva

Catálise; Heteropoliácido; Síntese

Introdução

Nas últimas décadas, houve um grande aumento na demanda por processos industriais cada vez mais rápidos e limpos do ponto de vista da Química Verde. Os catalisadores desempenham um papel de extrema importância na indústria, pois possibilitam a realização de processos cada vez mais rapidamente e com menor gasto de energia, reduzindo assim seu custo. Os óleos essenciais são largamente utilizados por serem fontes de moléculas-plataforma úteis para a obtenção de compostos com alto valor agregado, em reações catalisadas por heteropoliácidos (HPAs).

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a realização da síntese de heteropolissais lacunares de Césio do ácido $H_4SiW_{12}O_{40}$ substituídos com Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e a caracterização de suas estruturas principais por técnicas diretas e indiretas de análise.

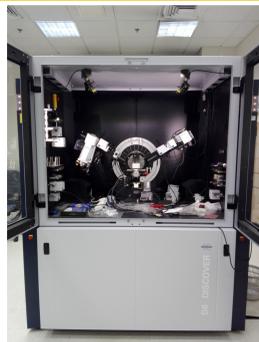
Material e Métodos



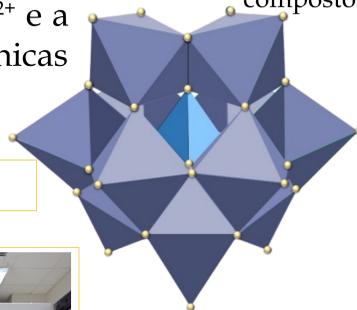
Simultaneous Thermal Analyzer utilizado para a análise termogravimétrica



pH metro W3B da BEL Engineering associado com eletrodo universal de vidro de resistência interna de 250 MOms a 25°C, da IONLAB, utilizados para a titulação potenciométrica



D8-Discover da Bruker, utilizado para a análise de difração de raios-x



Resultados e Discussão

Análises de espectroscopia no infravermelho confirmaram a estrutura primária dos catalisadores. Nos espectros dos sais lacunários pode-se notar grande semelhança com as bandas características do ânion $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, indicando certa semelhança em suas simetrias. Análises de difração de Raios-X forneceram informações sobre a estrutura secundária e terciária dos sais. Nos difratogramas dos sais obtidos notou-se um padrão dentre os lacunários substituídos: a existência de um pico intenso e bem definido em $\sim 26^\circ$ e uma curva aproximadamente parabólica na mesma região de difração. Este pico foi escolhido para se calcular o tamanho dos cristalitos. Já as curvas com formato parabólico indicam formação de material amorfo, sem características cristalinas bem definidas. Análises térmicas permitiram quantificar as águas de hidratação presentes nas estruturas secundárias. A partir dos termogramas, pode-se observar que estes compostos reagem de acordo com o aumento da temperatura, perdendo às águas de hidratação. Os HPAs apresentaram um alto conteúdo de águas de hidratação, assim como seus sais lacunares. Isso se deve às interações do tipo ligações de hidrogênio entre os hidrogênios da água com os oxigênios expostos devido à formação de tais lacunas. A titulação com n-butilamina permitiu medir a acidez e número de prótons restantes nos sais. Pode-se concluir que o procedimento de síntese promoveu a formação de compostos pouco protonados, com um aumento do teor de Césio

Conclusões

De acordo com todos os dados coletados até o presente momento, pode-se concluir que a síntese dos sais lacunários e substituídos derivados de heteropoliácidos de Keggin se mostrou efetiva. Desta forma, os sais sintetizados possuem grande potencial para serem utilizados como catalisadores heterogêneos em reações de derivatização de biomassa, como, por exemplo, oxidação de aldeídos e álcoois, esterificação de álcoois com ácidos, esterificação oxidativa de aldeídos.

Bibliografia

- Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R. and Santacesaria, E. Transesterifications of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006, 45, 3009–3014.
- Silva, M. J.; Andrade, P. H. S.; Ferreira, S. O.; Vinculano, C. B. and Oliveira, C. M. Monolacunary K 8 SiW 11 O 39 -Catalyzed Terpenic Alcohols Oxidations with Hydrogen Peroxide. *Catalysis Letters*. 2018, 148, 2516–2527.
- Pinheiro, P. S.; Rocha, A. B.; Eon, J. G.; Bonfim, R. P. F. and Sanches, S. G. Isomer distribution in α -Keggin structures $[XW_{12-n}V_nO_{40}]^{-(q+n)}$ X = Si, P ($0 \leq n \leq 4$): A DFT study of free energy and vibrational spectra. *Comptes Rendus Chimie* 19, 1352-1362 (2016).
- Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M. and Franck, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorganic Chemistry* 22, 207-216 (1983).
- Dias, J. A., Caliman, E. and Dias, S. C. L. Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials* 76, 221-232 (2004).
- Mizuno, N. and Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review* 98, 199-217 (1998).
- Pazé, C., Bordiga, S. and Zecchina, A. H 2 O Interaction with Solid H 3 PW 12 O 40 : An IR Study. *Langmuir* 16, 8139-8144 (2000).
- Rocchiccioli-Deltcheff, C. and Fournier, M. Catalysis by Polyoxometalates Part. 3-Influence of Vanadium(V) on the Thermal Stability of 12-Metallophosphoric Acids from In Situ Infrared Studies. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87, 3913-3920 (1991).
- Al-Shehri, H., Aouissi, A. and Al-Othman, Z. A. Mechanism of the Polymerization of Styrene and 2,3-Dihydro-4H-Pyran Catalyzed by H 3 PW 12 O 40 Catalyst. *Oriental Journal of Chemistry* 31, 1695-1701 (2015).
- Li, T., Zhang, Z., Li, W., Liu, C., Zhou, H. and An, L. Electrospinning preparation, characterization, and enhanced photocatalytic activity of an Silicotungstic acid (H 4 SiW 12 O 40)/poly(vinyl alcohol)/poly(methyl methacrylate) composite nanofiber membrane. *Journal of Applied Polymer Science* 43193, 1-9 (2015).
- Kuzminska, M., Kivalchuk, T. V., Backov, R. and Gaigneaux, E. M. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica as catalysts for oleochemistry transesterification and esterification reactions. *Journal of Catalysis* 320, 1-8 (2014).
- Holtzwarth, U. and Gibson, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology* 6, 534p (2011).
- Narashimharao, K., Brown, D. R., Lee, A. F., Newman, A. D., Siril, P. F., Tavener, S. J. and Wilson, K. Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biofuel production. *Journal of Catalysis* 248, 226-234 (2007).

Apoio Financeiro



Agradecimentos

