



Simpósio de Integração Acadêmica

“A Transversalidade da Ciência, Tecnologia e Inovações para o Planeta”
SIA UFV Virtual 2021



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; Heteropolíácido; Síntese

Introdução

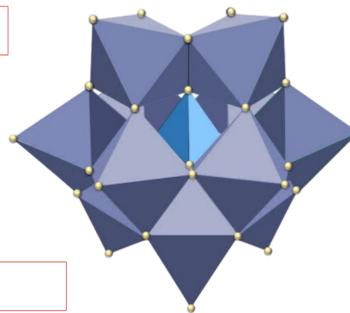
Devido às crescentes crises ambientais experienciadas nas últimas décadas, a demanda por processos industriais cada vez mais rápidos e limpos do ponto de vista da Química Verde vem crescendo de uma forma nunca antes vista. Os catalisadores desempenham um papel de extrema importância na indústria, possibilitando a realização de processos mais rápidos 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 heteropolíácidos (HPAs). O objetivo deste trabalho foi sintetizar, e avaliar catalisadores heterogêneos sais lacunares de Keggin substituídos por césio em reações de oxidação de álcoois terpênicos por peróxido de hidrogênio visando gerar produtos de alto valor agregado. A metodologia utilizada para tal envolveu o levantamento da bibliografia relevante, a síntese dos catalisadores, e testes catalíticos.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e avaliar catalisadores heterogêneos sais lacunares de Keggin substituídos por césio e óxidos de nióbio em reações de oxidação de álcoois terpênicos por peróxido de hidrogênio visando gerar produtos de alto valor agregado.

Material e Métodos

A metodologia utilizada para tal envolveu o levantamento da bibliografia relevante, a síntese dos catalisadores, e testes catalíticos. O processo utilizado para a síntese parte dos sais precursores dos HPA para criar os catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados em fase líquida, sob pressão atmosférica, utilizando um sistema reacional composto de reatores em batelada, com temperatura reacional monitorada, sob agitação. O meio reacional consistiu de quantidades pré-determinadas de solvente orgânico, agente oxidante, catalisador heterogêneo e substrato terpênico.



Resultados e Discussão

Nos testes catalíticos os catalisadores sintetizados foram comparados aos seus respectivos HPAs, que, apesar de apresentarem boa seletividade para os produtos de oxidação do nerol, epóxi-nerol e neraldeído, a conversão alcançada foi muito baixa. Isso indica que em presença de ânions saturados, a eficiência das reações de oxidação é comprometida, independentemente da solubilidade total dos catalisadores. Ao contrário dos HPAs correspondentes, os sais de césio substituídos são insolúveis. Essa modificação reduziu a atividade dos sais, exceto para o catalisador silicotungstato de césio. Notavelmente, esse catalisador foi altamente ativo, alcançando uma conversão próxima a 90% após 8h de reação e alta seletividade para epóxi-nerol. Por outro lado, as reações na presença dos sais fosfotungstato e fosfomolibdato de césio tiveram uma conversão baixa (cerca de 5%). Os catalisadores lacunares de silicotungstato já haviam demonstrado anteriormente, na literatura, serem catalisadores ativos em reações de oxidação.

Conclusões

Em geral, os processos de epoxidação são realizados com oxidantes orgânicos estequiométricos corrosivos (por exemplo, ácido metacloroperbenzóico), difíceis de manusear e hostis ao meio ambiente, dessa forma, um catalisador inorgânico que permite a realização da reação de epoxidação em condições brandas e com um agente oxidante de menor impacto ambiental (peróxido de hidrogênio) pode ser de grande impacto positivo visando os princípios da química verde.

Bibliografia

1. 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.
2. Silva, M. J.; Andrade, P. H. S.; Ferreira, S. O.; Vinculano, C. B. and Oliveira, C. M. Monolacunary K₈SiW₁₁O₃₉-Catalyzed Terpene Alcohols Oxidations with Hydrogen Peroxide. *Catalysis Letters*, 2018, 148, 2516–2527.
3. 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_nO₄₀]_n-(q+n)X=Si, P (0 ≤ n ≤ 4): A DFT study of free energy and vibrational spectra. *Comptes Rendus Chimie* 19, 1352-1362 (2016).
4. 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).
5. 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).
6. Mizuno, N. and Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review* 98, 199-217 (1998).
7. Pazé, C., Bordiga, S. and Zecchina, A. H₂O Interaction with Solid H₃PW₁₂O₄₀: An IR Study. *Langmuir* 16, 8139-8144 (2000).
8. 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).
9. Al-Shehri, H., Aouissi, A. and Al-Othman, Z. A. Mechanism of the Polymerization of Styrene and 2,3-Dihydro-4H-Pyran Catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀ Catalyst. *Oriental Journal of Chemistry* 31, 1695-1701 (2015).
10. Li, T., Zhang, Z., Li, W., Liu, C., Zhou, H. and An, L. Electrospinning preparation, characterization, and enhanced photocatalytic activity of a Silicotungstic acid (H₄SiW₁₂O₄₀)/poly(vinyl alcohol)/poly(methyl methacrylate) composite nanofiber membrane. *Journal of Applied Polymer Science* 43193, 1-9 (2015).
11. 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).
12. Holzwarth, U. and Gibson, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology* 6, 534p (2011).
13. 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 biodiesel production. *Journal of Catalysis* 248, 226-234 (2007).

Apoio Financeiro



Agradecimentos

