



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

João Carlos Serpa Soares

**Síntese de ácido adípico via catálise heterogênea: aplicação de polioxometalatos**

Rio de Janeiro  
2019

João Carlos Serpa Soares

**Síntese de ácido adípico via catálise heterogênea: aplicação de polioxometalatos**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Lucia Regina Raddi de Araujo  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Fátima Maria Zanon Zotin  
Dr. Alexandre Barros Gaspar

Rio de Janeiro

2019

João Carlos Serpa Soares

**Síntese de ácido adípico via catálise heterogênea: aplicação de polioxometalatos**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 29 de maio de 2019

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Regina Raddi de Araujo (orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fatima Maria Zanon Zotin (orientadora)  
Instituto de Química– UERJ

---

Dr. Alexandre Barros Gaspar (orientador)  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Luz Amparo Palacio Santos  
Instituto de Química– UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Cristiane Assumpção Henriques  
Instituto de Química – UERJ

---

Dr<sup>a</sup>. Lúcia Gorenstin Appel  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

---

Dr. Carlos René Klotz Rabello  
Petrobras

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges  
Instituto Militar de Engenharia - IME

Rio de Janeiro  
2019

## **AGRADECIMENTOS**

Dedico à minha família, em especial ao meu pai João Carlos e minha mãe Dirce, por estarem sempre ao meu lado e sempre me incentivarem a evoluir, sem medirem esforços para eu alcançar meus objetivos.

Aos meus orientadores: Dr. Alexandre Gaspar pela orientação, confiança, amizade, ensinamentos que irei carregar comigo para o resto da vida. Professoras Fátima Zotin e Lúcia Raddi pela confiança acima de tudo, orientação, incentivo e profissionalismo com que conduziram esta tese.

À minha irmã Mariana e meu cunhado Davidson pelo amor, carinho e amizade que sempre demonstraram.

À Geovana, pessoa com quem mais compartilhei algumas angústias nesta etapa da vida e que não se cansa de me incentivar e apoiar.

À companheira de laboratório Samara Montani, pelo apoio e conselhos nesta última etapa da tese.

Aos amigos Ivan, Luciano e Paulo Victor, pelos conselhos, pela amizade e companheirismo.

Aos companheiros de laboratório Felipe, Marina, Ítalo e Raphaela, que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

Ao meu amigo Arthur, que além da amizade e companheirismo me ajudou muito na interpretação dos resultados de XPS.

Ao corpo técnico do INT (LACAT, LACCO e CENANO) pelas análises realizadas.

Aos membros da banca pela disponibilidade de avaliar e contribuir para a melhora deste trabalho.

A CAPES que financiou a minha pesquisa e todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

SOARES, João Carlos Serpa. *Síntese de ácido adípico via catálise heterogênea: aplicação de polioxometalatos 2019*. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de ácido adípico a partir da oxidação do cicloexeno utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante e polioxometalatos do tipo Keggin como catalisadores heterogêneos. Sais de heteropolíácidos (heteropolissais), denominados KPW-600, KPMo-600, CsPW-600 e CsPMo-600, foram sintetizados por troca iônica a partir dos respectivos heteropolíácidos (HPMo-200 e HPW-200) e carbonatos de céσιο e potássio. Durante a síntese e no estudo das propriedades dos catalisadores, foram utilizadas técnicas como MEV-EDS, FRX, DRX, FTIR, Raman, análise textural, titulação ácido-base, TGA e XPS. Os testes catalíticos foram realizados em um reator do tipo batelada sob pressão autógena, a 75 °C e agitação magnética, com uma razão mássica catalisador/cicloexeno de 0,105 m/m. Os resultados de Raman e DRX mostraram que a estrutura de Keggin dos polioxometalatos pode ser obtida com sucesso, tanto para os heteropolíácidos quanto para os heteropolissais. Os resultados de FRX confirmaram a inserção dos cátions (Cs e K) na estrutura dos heteropolissais. A titulação ácido-base mostrou-se adequada para a determinação da densidade de sítios ácidos totais, visto que ela foi realizada em ambiente aquoso, semelhante ao do sistema reacional. Todos os catalisadores converteram completamente o cicloexeno em 24 h de reação, e todos os catalisadores foram seletivos ao ácido adípico, obtendo-se a seguinte ordem de rendimento em ácido adípico: KPW-600 > KPMo-600 > CsPW-600 > CsPMo-600. O reuso do KPW foi realizado duas vezes consecutivas sem afetar o rendimento em ácido adípico, mesmo ele sendo calcinado a 600 °C, em mufla, após cada teste. O heteropolissal KPW-600 apresentou maior acidez e maior concentração de espécies superficiais (W-O-W)/W, parâmetros fundamentais para a reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico nas condições dos testes catalíticos realizados neste trabalho. Um esquema de reação foi proposto baseado nas observações deste trabalho e da literatura, contemplando a rota principal de formação do ácido adípico a partir do epóxido de cicloexeno, bem como as reações paralelas indesejáveis de rearranjo do diol e oxidação alílica.

Palavras Chave: Oxidação de cicloexeno. Polioxometalatos. Heteropolissais.

## ABSTRACT

SOARES, João Carlos Serpa. *Synthesis of adipic acid via heterogeneous catalysis: application of polyoxometalates*. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The aim of this work was to study the production of adipic acid from the oxidation of cyclohexene using  $H_2O_2$  as oxidizing agent and heterogeneous Keggin type polyoxometalate catalysts. KPW-600, KPMo-600, CsPW-600 and CsPMo-600, were synthesized by ion exchange from the respective heteropolyacids (HPMo-200 and HPW-200) and cesium and potassium carbonates. During the synthesis and in the study of the properties of the catalysts, techniques such as SEM-EDS, XRF, XRD, FTIR, Raman, textural analysis, acid-base titration, TGA and XPS were used. The catalytic tests were performed in a batch type reactor under autogenous pressure at  $75^\circ C$  and magnetic stirring with a catalyst/cyclohexene mass ratio of 0.105 w/w. The Raman and XRD results showed that the Keggin structure of the polyoxometalates can be successfully obtained for both heteropolyacids and heteropolysalts. The XRF results confirmed the insertion of the cations (Cs and K) into the heteropolysalt structure. The acid-base titration proved to be adequate for determining the density of total acid sites, since it was performed in an aqueous environment similar to that of the reaction system. All catalysts completely converted cyclohexene within 24 h of reaction, and all catalysts were selective to adipic acid, yielding the following order of adipic acid yield: KPW-600>KPMo-600>CsPW-600>CsPMo-600. The KPW-600 reuse was performed twice consecutively without affecting the adipic acid yield, even though it was calcined at  $600^\circ C$  in muffle after each test. The heteropolysal KPW-600 presented higher acidity and higher concentration of surface species (W-O-W)/W, fundamental parameters for the oxidation reaction of cyclohexene to adipic acid under the conditions of the catalytic tests performed in this work. A reaction scheme was proposed based on the observations of this work and the literature, considering the main path of adipic acid formation from the cyclohexene epoxide, as well as the undesirable parallel reactions of diol rearrangement and allylic oxidation.

Keywords: Cyclohexene oxidation. Polyoxometalates. Heteropolisalts.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações do ácido adípico em 2015.....	17
Figura 2 - Reação para produção de Nylon 6,6.....	17
Figura 3 - Produtores de ácido adípico no mundo.....	18
Figura 4 - Processos de produção de ácido adípico.....	20
Figura 5 - Rotas industriais (não-pontilhadas) e não-industriais (pontilhadas) para produção do ácido adípico.....	21
Figura 6 - Síntese de ácido adípico via hidróxi carbonilação do butadieno.....	22
Figura 7 - Síntese de ácido adípico a partir da glicose.....	22
Figura 8 - Representação do mecanismo de reação <i>Baeyer – Villiger</i> .....	25
Figura 9 - Esquema de síntese do AA utilizando $H_2O_2$ e catálise homogênea..	31
Figura 10 - Esquema da oxidação do cicloexeno com t-BuOOH e CPBA como agentes oxidantes e complexos de metaloftalocianina como catalisadores.....	32
Figura 11 - Esquema proposto por Liu <i>et al.</i> (2004) para oxidação do cicloexeno utilizando $O_2$ .....	35
Figura 12 - Mecanismo de síntese do ácido adípico sugerido por Vafaezadeh <i>et al.</i> (2014).....	38
Figura 13 - Esquema de reação entre polioxometalatos e $O_2$ .....	39
Figura 14 - Esquema de reação de polioxometalatos + outros oxidantes.....	40
Figura 15 - Estrutura primária de Keggin $[PM_{12}O_{40}]^{-3}$ , onde M é Mo ou W; $O_a$ : oxigênio entre as tríades (M-O-M); $O_b$ : oxigênio terminal (M=O); $O_c$ : oxigênio das tríades (M-O-M) e $O_d$ : oxigênios das ligações P-O-M...	41
Figura 16 - Estrutura secundária de Keggin. Arranjo entre os ânions, prótons e moléculas de água para o $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6 H_2O$ .....	42
Figura 17 - Representação da estrutura terciária de Keggin.....	43
Figura 18 - Representação da síntese do isopoliânion e heteropoliânions.....	44
Figura 19 - Difractogramas de raios X das amostras PWA e PMoA comercial e sintetizadas.....	45
Figura 20 - Estruturas primária, secundária e terciária de Keggin: ilustração para inserção de contra-íon (ex.: Cs = céσιο).....	48
Figura 21 - Difractogramas de raios X dos heteropolissais com troca iônica total:	

	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (HPW), Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (Cs <sub>3</sub> PW), (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PW e K <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (K <sub>3</sub> PW).....	50
Figura 22 -	Análise termogravimétrica do H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> e do H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	52
Figura 23 -	Análise termogravimétrica dos heteropolissais do tipo Cs <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> (x = 0,9; 1,8; 2,2; 2,4; 2,6 e 2,9).....	53
Figura 24 -	Localização dos prótons na estrutura dos heteropoliácidos: a) hexahidratado e b) desidratado.....	55
Figura 25 -	Esquema para síntese do heteropoliácido de molibdênio .....	61
Figura 26 -	Esquema para a síntese dos heteropolissais - X <sub>3</sub> PM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (onde: X = Cs ou K e M = W ou Mo).....	63
Figura 27 -	Esquema de uma titulação ácido-base.....	70
Figura 28 -	Sistema reacional para síntese do ácido adípico.....	72
Figura 29 -	TGA dos heteropoliácidos: HPW-200 e HPMo-200.....	75
Figura 30 -	Análise termogravimétrica dos heteropoliácidos e seus respectivos heteropolissais: (a) Molibdênio, (b) Tungstênio.....	76
Figura 31 -	Influência da temperatura de tratamento térmico na decantação do KPW após 5 minutos de repouso.....	77
Figura 32 -	Heteropolissais CsPMo-200 e KPW-600, antes e após filtração.	78
Figura 33 -	Difratogramas de raios X dos heteropoliácidos: HPMo-200 (a) e HPW-200 (b), comerciais e sintetizados.....	80
Figura 34 -	Difratogramas de raios X dos heteropoliácidos e heteropolissais: (a) HPMo-200, CsPMo-600 e KPMo-600 e (b) HPW-200, CsPW-600 e KPW-600.....	81
Figura 35 -	Difratogramas de raios X do MoO <sub>3</sub> , do KPMo-600 e sua ficha cristalográfica (PDF # 01-072-9991).....	82
Figura 36 -	Atribuições das bandas dos espectros de Raman do heteropoliácido e dos heteropolissais de W.....	83
Figura 37 -	Atribuições das bandas dos espectros de Raman do heteropoliácido e dos heteropolissais de Mo.....	84
Figura 38 -	Espectro de Raman do CsPMo-600 com e sem filtro.....	85
Figura 39 -	Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos polioxometalatos: a) da série de W e b) da série de Mo.....	87
Figura 40 -	Atribuições das bandas de OH dos espectros de infravermelho dos	



polioxometalatos referentes ao íon $H_5O_2^+$ .....	88
Figura 41 - XPS dos heteropoliácidos: HPW-200 e HPMo-200 – região do O1s.	92
Figura 42 - XPS dos heteropolissais: a) CsPW-600, b) KPW-600, c) CsPMo-600 e d) KPMo-600 – região do O1s.....	94
Figura 43 - XPS dos heteropolissais: a) região W4f – CsPW-600 e KPW-600; b) região Mo3d – KPMo-600; c) região Mo3d – CsPMo-600.....	95
Figura 44 - Esquema representativo para as rotas: a) rearranjo do 1,2-cicloexanodiol e b) oxidação alílica do cicloexeno.....	100
Figura 45 - Testes em branco – sem catalisador.....	102
Figura 46 - Testes em branco – sem catalisador: com e sem ácido acético.....	103
Figura 47 - a) Resultados dos testes com KPW-600 – com e sem acetonitrila e b) FTIR do AA padrão e da amostra pós-reação.....	105
Figura 48 - Relação entre acidez e rendimento em AA.....	107
Figura 49 - Resultados de teste catalítico com os catalisadores $K_{2,5}PMo-600$ , KPMo-600, $Cs_{2,5}PMo-600$ e CsPMo-600.....	110
Figura 50 - Esquema reacional completo proposto.....	112
Figura 51 - Distribuição de produtos x tempo: reações com o KPW-600.....	114
Figura 52 - Distribuição dos produtos: ciclopentanona, gama – butirolactona e ácido pentanodióico versus a pressão autógena máxima para os diferentes catalisadores em 24 horas de reação.....	115
Figura 53 - Rendimentos em Diol, ácido adípico e outros após regeneração e reuso da amostra KPW-600.....	118
Figura 54 - TG dos heteropolissais: KPW-600, KPW-600 – Regenerado 1 e KPW-600 – Regenerado 2.....	119
Figura 55 - Espectroscopia de espalhamento Raman: HPW-200, KPW-600 e KPW-600 – Regenerado 2.....	120
Figura 56 - Curvas analíticas: Cicloexeno, Ácido Adípico, 1,2-cicloexanodiol e 1,2-cicloexanodiona.....	145
Figura 57 - Curvas analíticas para os metais Mo ou W.....	147
Figura 58 - Cromatograma típico de uma reação com o KPMo-600.....	148
Figura 59 - Cromatogramas do produto gasoso de reação e do $CO_2$ padrão (99,99 % - Linde Gases), respectivamente.....	151

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais agentes oxidantes.....	27
Tabela 2 -	Oxidação do cicloexeno utilizando catálise homogênea.....	30
Tabela 3 -	Oxidação do cicloexeno utilizando catálise heterogênea.....	34
Tabela 4 -	Algumas formas de cristal para estrutura do $H_3PW_{12}O_{40}.XH_2O$ .....	43
Tabela 5 -	Propriedades físico-químicas de alguns heteropolissais.....	47
Tabela 6 -	Resumo das sínteses dos heteropoliácidos e heteropolissais.....	65
Tabela 7 -	Análise química, por ICP-OES, das soluções sobrenadantes obtidas após centrifugação.....	79
Tabela 8 -	Atribuições das bandas de Raman e infravermelho .....	88
Tabela 9 -	Área específica dos polioxometalatos.....	90
Tabela 10 -	Composição química estimada por MEV-EDS e FRX.....	91
Tabela 11 -	Composição química dos heteropolissais determinada por FRX.....	91
Tabela 12 -	Energias de ligação referentes aos espectros de XPS para os polioxometalatos na região do O1s.....	93
Tabela 13 -	Razão atômica cátion/metálico e porcentagem atômica das espécies (M-O-M)/M (onde M = Mo ou W).....	96
Tabela 14 -	Acidez dos polioxometalatos.....	98
Tabela 15 -	Produtos de reação identificados por padrões adquiridos e/ou utilizando espectrômetro de massas.....	100
Tabela 16 -	Acidez dos heteropolissais, concentração de espécies (M-O-M)/M e distribuição dos produtos expressa em termos de rendimentos.....	106
Tabela 17 -	MEV-EDS e acidez dos heteropolissais $K_{2,5}PMo$ e $Cs_{2,5}PMo$ .....	109
Tabela 18 -	Rendimento dos produtos nos testes de reprodutibilidade utilizando os catalisadores preparados.....	111
Tabela 19 -	Detalhamento do rendimento dos produtos designados como “outros”.....	112
Tabela 20 -	Massas e volumes utilizados para os cálculos de concentração total de metal, Mo ou W nas amostras.....	147
Tabela 21	Resumo dos resultados de caracterização dos catalisadores.....	149
Tabela 22	Resumo dos resultados de testes catalíticos.....	150

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
1.1	<b>Ácido Adípico</b> .....	16
1.2	<b>Descrição dos Processos de Produção do Ácido Adípico</b> .....	19
1.3	<b>Reações de Oxidação</b> .....	23
1.4	<b>Agentes Oxidantes</b> .....	25
1.5.	<b>Oxidação do Cicloexeno</b> .....	29
1.5.1	<u>Oxidação do cicloexeno via catálise homogênea</u> .....	29
1.5.2	<u>Oxidação do cicloexeno via catálise heterogênea</u> .....	33
1.6	<b>Polioxometalatos</b> .....	39
1.6.1	<u>Breve histórico e definições</u> .....	40
1.6.2	<u>Estrutura de heteropoliânions do tipo Keggin</u> .....	41
1.6.3	<u>Síntese dos catalisadores</u> .....	43
1.6.3.1	<u>Heteropoliácidos – precursores</u> .....	43
1.6.3.2	<u>Sais de heteropoliácidos – catalisadores</u> .....	46
1.6.4	<u>Propriedades dos heteropoliácidos e heteropolissais de Keggin</u> .....	51
1.6.4.1	<u>Potencial de oxidação</u> .....	51
1.6.4.2	<u>Estabilidade térmica</u> .....	52
1.6.4.3	<u>Acidez</u> .....	54
1.6.5	<u>Formação de espécies ativas: os sítios catalíticos</u> .....	56
1.6.6	<u>Considerações finais</u> .....	59
1.7	<b><u>OBJETIVOS</u></b> .....	60
2	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	61
2.1	<b>Preparo dos Heteropoliácidos <math>H_3PW_{12}O_{40}</math> e <math>H_3PMo_{12}O_{40}</math></b> .....	61
2.2	<b>Preparo dos Catalisadores Heterogêneos (Heteropolissais)</b> .....	63
2.3	<b>Caracterização dos Catalisadores</b> .....	65
2.3.1	Determinação da solubilização parcial dos heteropolissais por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) .....	65
2.3.2	<u>Fluorescência de raios X (FRX)</u> .....	66
2.3.3	<u>Análise textural</u> .....	66
2.3.4	<u>Difração de raios X (DRX)</u> .....	66

2.3.5	<u>Espectroscopia de espalhamento Raman</u> .....	67
2.3.6	<u>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</u> .....	67
2.3.7	<u>Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)</u> .....	68
2.3.8	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV – EDS)</u> .....	68
2.3.9	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u> .....	69
2.3.10	<u>Titulação ácido-base: análise volumétrica por titulação</u> .....	70
2.4	<b>Oxidação Seletiva do Cicloexeno a Ácido Adípico</b> .....	71
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	74
3.1	<b>Análise Termogravimétrica</b> .....	74
3.2	<b>Solubilidade dos Heteropolissais</b> .....	76
3.3	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	79
3.4	<b>Técnicas Espectroscópicas para Determinação da Estrutura de Keggin</b> .....	83
3.4.1	<u>Espectroscopia Raman</u> .....	83
3.4.2	<u>Espectroscopia na região do infravermelho</u> .....	86
3.5	<b>Análise Textural</b> .....	89
3.6	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)</b> .....	90
3.7	<b>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</b> .....	92
3.8	<b>Titulação Ácido-Base</b> .....	97
3.9	<b>Oxidação do Cicloexeno a Ácido Adípico</b> .....	99
3.9.1	<u>Condição 1 – Reação homogênea (sem catalisador)</u> .....	101
3.9.2	<u>Condição 2 – Reação homogênea (sem catalisador) – influência do ácido acético</u> .....	102
3.9.3	<u>Condição 3 – Reação com catalisador – influência da acetonitrila</u> .....	104
3.9.4	<u>Condição 4 – Reação com catalisador, acetonitrila, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e cicloexeno – influência do catalisador</u> .....	105
3.9.4.1	<u>Reação com os catalisadores KPW-600, CsPW-600, KPMo-600 e CsPMo-600</u> .....	105
3.9.4.2	<u>Reação com catalisadores substituídos parcialmente pelos cátions Cs e K: K<sub>2,5</sub>PMo-600 e Cs<sub>2,5</sub>PMo-60</u> .....	108
3.9.5	<u>Condição 5 – Testes de reprodutibilidade</u> .....	110
3.9.6	<u>Condição 6 – Estudo da distribuição de produtos com o tempo e variação da pressão</u> .....	113

3.9.7	<u>Condição 7 – Testes de reuso</u> .....	116
3.9.8	<u>Condição 8 – Testes com catalisadores calcinados a 200°C</u> .....	120
	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	121
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	121
	<b>SUGESTÕES</b> .....	123
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	125
	<b>APÊNDICE A - ACIDEZ DOS CATALISADORES</b> .....	144
	<b>APÊNDICE B - CALIBRAÇÃO DOS PADRÕES – ÁREA DOS PICOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO</b> .....	145
	<b>APÊNDICE C - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</b> .....	146
	<b>APÊNDICE D - DADOS PARA OS RESULTADOS DE ICP-OES</b> .....	147
	<b>.....APÊNDICE E - CROMATOGRAMA TÍPICO</b> .....	148
	<b>.....APÊNDICE F - RESUMO DOS RESULTADOS DE TESTE CATALÍTICO E CARACTERIZAÇÕES</b> .....	149
	<b>APÊNDICE G - CROMATOGRAMA: PRODUTOS GASOSOS</b> .....	151
	<b>APÊNDICE H - TRABALHOS PUBLICADOS</b> .....	152

## INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e a vida humana tem motivado diversos pesquisadores a encontrar processos químicos mais ecológicos e ambientalmente adequados. Inserido neste contexto, o conceito de “química verde” vem sendo cada dia mais introduzido nas políticas socioambientais das empresas, principalmente nas indústrias químicas. Seu conceito consiste na utilização eficiente de matérias-primas e inclui a não utilização de solventes e reagentes tóxicos, além de se buscar quantidades mínimas de subprodutos e, sempre que possível, evitar prejuízos financeiros (ANASTAS, 1998).

Os agentes oxidantes utilizados em reações de oxidação são, geralmente, muito agressivos e ambientalmente inadequados, e esforços têm sido feitos com o objetivo de desenvolver reações de oxidação catalíticas que sejam mais eficientes, mais seletivas e mais limpas (HERMANS *et al.*, 2009, CAVANI *et al.*, 2009).

O ácido adípico tem um importante papel como insumo para a síntese de compostos para a indústria química, principalmente, na produção do Nylon 6,6. A produção atual de ácido adípico é realizada quase que exclusivamente a partir do cicloexano que é produto da hidrogenação total do benzeno e utiliza ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) como agente oxidante. Uma rota alternativa é a utilização do cicloexeno, proveniente da hidrogenação parcial do benzeno (BART e CAVALLARO, 2014, SATO *et al.*, 1998).

No entanto, a única empresa que realiza essa síntese, a *Asahi Chemical Industry Co. Ltd.*, também utiliza  $\text{HNO}_3$ . A utilização deste agente oxidante promove a redução do  $\text{HNO}_3$  e gera como subproduto o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Este gás é um dos responsáveis por acelerar o efeito estufa e possui a capacidade de aquecer a atmosfera cerca de 310 vezes mais do que o  $\text{CO}_2$ . Somente na produção de ácido adípico, as indústrias geram 300 kg de  $\text{N}_2\text{O}$  por tonelada de ácido adípico produzido. Além disso, a rota desenvolvida pela Asahi envolve a utilização de catalisadores homogêneos até à formação do produto final (BART e CAVALLARO, 2014, CAVANI *et al.*, 2009).

A utilização de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente oxidante é bastante documentada e sua principal vantagem é a formação de água como subproduto. No entanto, reações envolvendo peróxidos são cineticamente lentas, necessitando de catalisadores para que haja a formação de radicais ativos para

favorecer o processo de oxidação dos substratos orgânicos, como o cicloexeno no presente trabalho (JONES C. W. e CLARK J. H., 1999, p.39.). Assim, faz-se necessário buscar catalisadores ativos em reações de oxidação, em especial os que promovam a catálise heterogênea, por esta apresentar algumas vantagens em relação à homogênea, tais como, menor custo na separação do catalisador, produtos e solventes, possibilidade de regeneração e reutilização, entre outras, como plantas mais compacta e com menos operações unitárias.

Os polioxometalatos, em especial os heteropoliácidos da série de Keggin, são amplamente utilizados em estudos como catalisadores homogêneos e heterogêneos na síntese de diversos produtos, devido às suas propriedades peculiares como estabilidade, acidez e potencial de oxidação (JONES C. W. e CLARK J. H., 1999, BOND, 1987). No entanto, os heteropoliácidos são totalmente solúveis em meio aquoso e, pelo fato do peróxido de hidrogênio (agente oxidante) consistir de 30 % de  $H_2O_2$  e 70 % de  $H_2O$ , a utilização deste com o catalisador heteropoliácido promoverá a catálise homogênea. Como uma alternativa, foram sintetizados sais de heteropoliácidos (os heteropolissais). Esses materiais, quando substituídos por cátions apropriados, em especial  $Cs^+$  e  $K^+$ , proporcionam características hidrofóbicas aos catalisadores, sendo possível utilizá-los na reação em meio aquoso (CORMA, 1995, BONARDET *et al.*, 1995).

Na síntese de produtos químicos é comum existirem processos que envolvam mais de uma reação, que podem ocorrer de forma paralela ou em série. Na catálise heterogênea, é importante o conhecimento das condições operacionais (temperatura, pressão e quantidade de reagentes e catalisadores), das características físico-químicas e estruturais dos catalisadores, como os seus sítios ativos, os processos de desativação e a recuperação do catalisador. Com essa ênfase, heteropolissais foram sintetizados a partir de heteropoliácidos do tipo Keggin, caracterizados e avaliados na reação de oxidação do cicloexeno utilizando um reator do tipo batelada, trabalhando em condições brandas de temperatura (75 °C) e pressão (autógena), visando à produção de ácido adípico. Este trabalho também teve como objetivo identificar as características dos catalisadores associadas ao seu desempenho e entender a influência de parâmetros de reação, bem como a capacidade de reuso do catalisador.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Ácido Adípico

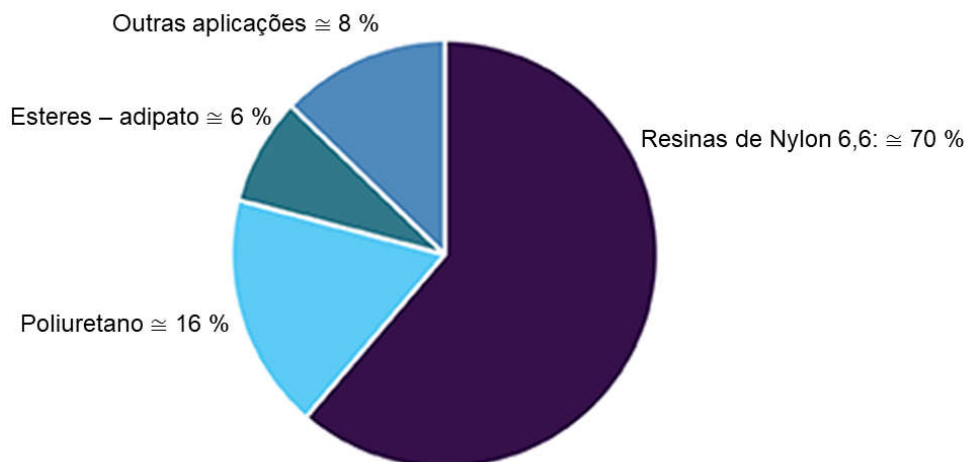
O ácido hexanodióico ( $C_6H_{10}O_4$ ), também conhecido como ácido adípico (AA), é um importante intermediário na indústria química e sua aplicação primária é na produção do Nylon 6,6, polímero sintético obtido industrialmente, em sua maioria, pela rota petroquímica. A produção do Nylon 6,6 é amplamente realizada ao redor do mundo, tendo sido sintetizado pela primeira vez por Wallace Hume Carothers, em 1935, nos laboratórios da DuPont e, depois de três anos, a empresa patenteou o processo (OPPENHEIM e DICKERSON, 2003, GILBERT, 2017).

O ácido adípico, sob condições normais de temperatura e pressão, trata-se de um sólido cristalino branco, inodoro, com ponto de fusão de 152 °C. Sofre as reações habituais dos ácidos carboxílicos, incluindo esterificação, redução, halogenação, formação de sal e desidratação. Devido à sua natureza bifuncional, também sofre várias reações de polimerização industrialmente importantes. Assim, ele pode reagir facilmente em um ou em ambos os lados dos grupamentos carboxílicos para formar sais, ésteres, amidas e nitrilas. Por isso, este insumo serve como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos para a indústria química, principalmente a poliamida 6,6 (Nylon 6,6). Aproximadamente 70 % do ácido adípico fabricado é usado para produzir este polímero (GRAND VIEW RESEARCH. Acesso em 28/08/2018).

Outras aplicações do ácido adípico incluem síntese de poliuretanos e ésteres de ácido adípico, tais como o adipato de bis (2-etilexilo), que são utilizados como plastificantes para resinas de cloreto de polivinila (PVC) como pode ser observado na Figura 1, que traz as aplicações do ácido adípico até o ano de 2015. O poliuretano surge como o segundo segmento (respondendo por 16 % das aplicações) e vem crescendo nos últimos anos. Há uma alta demanda por espumas de poliuretano (rígidas e flexíveis), devido à sua durabilidade, versatilidade, baixo custo e alta funcionalidade (GRAND VIEW RESEARCH. Acesso em 28/08/2018).



Figura 1. Aplicações do ácido adípico em 2015

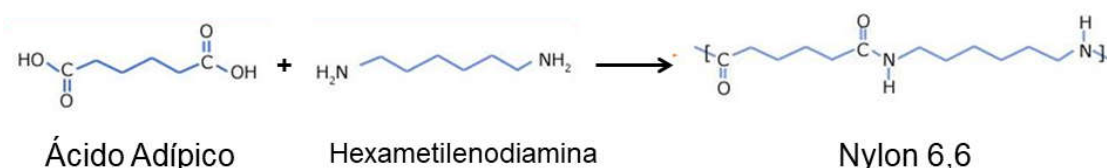


Fonte: GRAND VIEW RESEARCH. Acesso em 28/08/2018 (adaptado).

Adicionalmente, o ácido adípico também é utilizado como aditivo em cosméticos, gelatinas, lubrificantes, adubos, adesivos, inseticidas, papel e ceras (VYVER *et al.*, 2013).

A síntese do Nylon 6,6 é baseada em reações de condensação entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina (Figura 2). Esta reação é realizada a 280 °C, sob vácuo. O polímero, ainda quente, é forçado a passar por orifícios para ficar no formato alongado (processo de extrusão), que em seguida é resfriado e cortado em aparas. Estas são finalmente usadas para produzir fibras de Nylon, que é a principal forma comercial deste polímero. As fibras são obtidas por fusão seguida de extrusão. A massa molar do polímero é um fator determinante, pois, se for muito baixa, as fibras não se formam e, se for muito alta, haverá a necessidade de se aumentar a temperatura e a pressão, podendo elevar os custos de produção. A obtenção do produto final, o Nylon 6,6, gera subprodutos com baixa massa molar como água, amônio, ácido clorídrico e outros (BILLMEYER, 1984 e GILBERT, 2017).

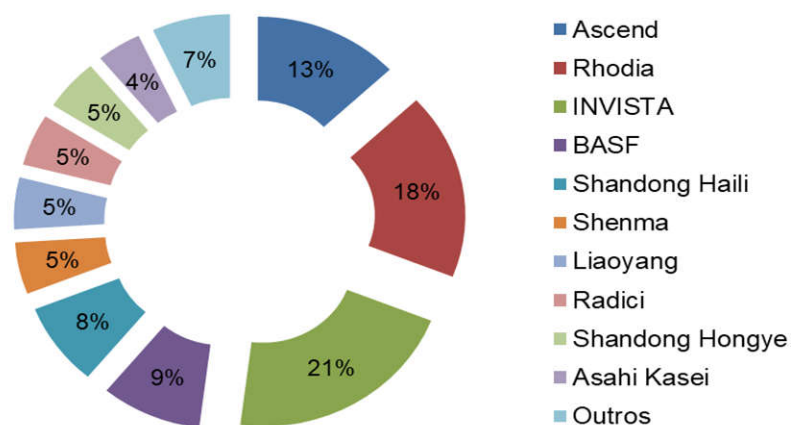
Figura 2. Reação para produção de Nylon 6,6



Fonte: GILBERT, 2017 (adaptado).

O ácido adípico é uma *commodity* comercializada globalmente. A União Europeia e os Estados Unidos são os exportadores mais importantes e a República Popular da China é o maior importador (BART e CAVALLARO, 2014). Na Figura 3, apresentam-se os maiores produtores mundiais de ácido adípico, onde se destacam a Invista e a Rhodia, detendo 21 e 18 %, respectivamente, da produção mundial. A primeira, distribuída em quatro países ao redor do mundo, possui a maior capacidade de produção de ácido adípico por ano.

Figura 3. Produtores de ácido adípico no mundo



Fonte: BART e CAVALLARO, 2014 (adaptado).

No Brasil, apenas a Rhodia tem produção em destaque no panorama mundial. Desde 2016, a Rhodia iniciou uma intensificação na comercialização de poliamidas e intermediários e suas duas principais marcas são: Rhodiacid - Ácido Adípico e Rhodiamine - Hexametilenodiamina (RHODIA. Acesso em: 28/10/2016, BART e CAVALLARO, 2014).

Em 2016, a aplicação de Nylon teve um ligeiro aumento, e o consumo de ácido adípico para esse fim alcançou 85,4 % do mercado global. Na questão geográfica, a região Ásia-Pacífico (APAC) representou 36,5 % do total do mercado de ácido adípico. Este aumento foi impulsionado por investimentos nas indústrias de bens de consumo, automotivas e têxteis e há a perspectiva de um aumento na demanda de ácido adípico, ao menos até 2021 (BUSINESS WIRE. Acesso em 15/08/2018).

## 1.2 Descrição dos Processos de Produção do Ácido Adípico

O ácido adípico é responsável pelo consumo de, aproximadamente, 60% do ciclohexano produzido no mundo. Este último produto é obtido principalmente por hidrogenação do benzeno, um processo que é criticamente dependente da disponibilidade de hidrogênio de baixo custo que é produzido a partir do craqueamento a vapor. Todos os processos atuais de fabricação de ácido adípico envolverem altos custos associados às operações em várias etapas, bem como problemas significativos de poluição ambiental, sobretudo, pelo fato de se utilizar o benzeno como principal matéria prima (BART e CAVALLARO, 2014).

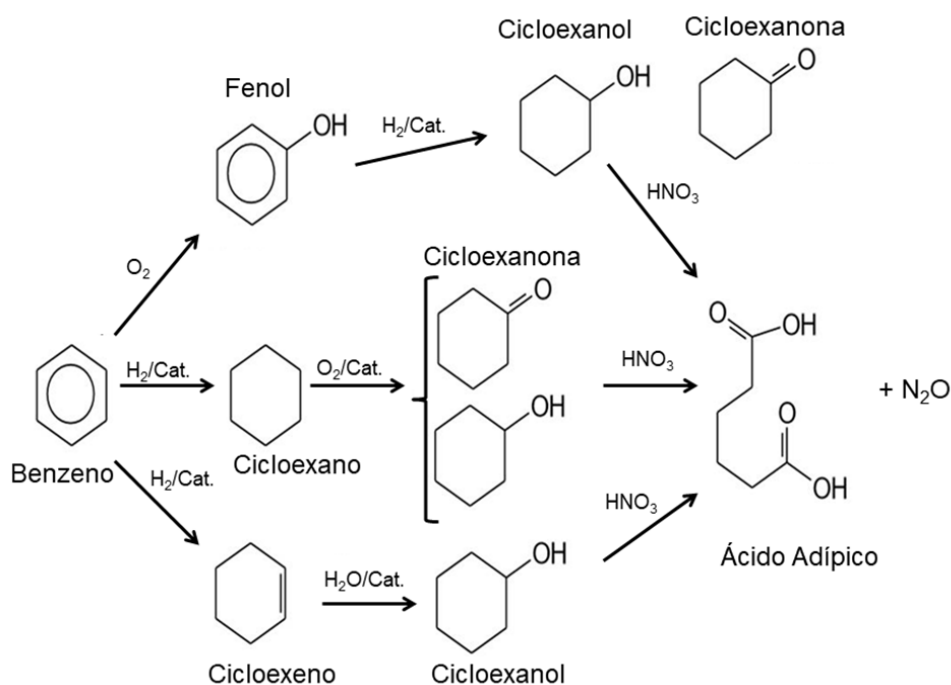
A produção do ácido adípico a partir do benzeno pode ser dividida em três rotas diferentes, como se pode observar na Figura 4. Os processos tradicionais de produção do ácido adípico em larga escala são realizados quase que exclusivamente a partir da oxidação da mistura de cicloexanol com cicloexanona, derivados do cicloexano e do fenol, que por sua vez são obtidos pela hidrogenação total e oxidação do benzeno, respectivamente, sendo utilizados diferentes tipos de catalisadores e condições de operação.

O processo utilizando fenol como matéria-prima apresenta certa vantagem, pois permite um ajuste melhor para a produção da mistura cicloexanol / cicloexanona (mistura *Ketone-Alcohol - KA oil*), o que pode proporcionar uma maior produção do Nylon 6,6. No entanto, esta rota foi praticamente eliminada do cenário mundial, devido ao alto custo de produção do fenol e também ao custo e tamanho da planta industrial (BART e CAVALLARO, 2014, CASTELLAN, 1991).

A maior parte da produção mundial de ácido adípico é realizada através da oxidação aeróbica em fase líquida do cicloexano e, assim como na rota do fenol, ocorre em duas etapas. Este processo foi desenvolvido pela Du Pont na década de 40 do século passado. O processo consiste na utilização de sais de cobalto e/ou vanádio como catalisadores e condições brandas de processo, com temperaturas de até 170 °C e pressões de até 175 psi, onde se produz *KA oil*, que é posteriormente oxidado, em uma terceira etapa, com ácido nítrico. Contudo, a seletividade a *KA oil* é associada de forma inversa à conversão do cicloexano na primeira etapa. De modo a manter uma elevada seletividade em cicloexanona e cicloexanol é necessário manter a conversão de cicloexano baixa (4 %), levando à necessidade de se reciclar uma grande quantidade de cicloexano. Esse fato acarreta um grande custo para o

processo, visto que é preciso separá-lo dos produtos de oxidação, além da necessidade de se utilizar uma grande quantidade de base para neutralizar o ácido não reagido (CASTELLAN *et al.*, 1991, SHANG *et al.*, 2013 e SHANG *et al.*, 2015).

Figura 4. Processos de produção do ácido adípico



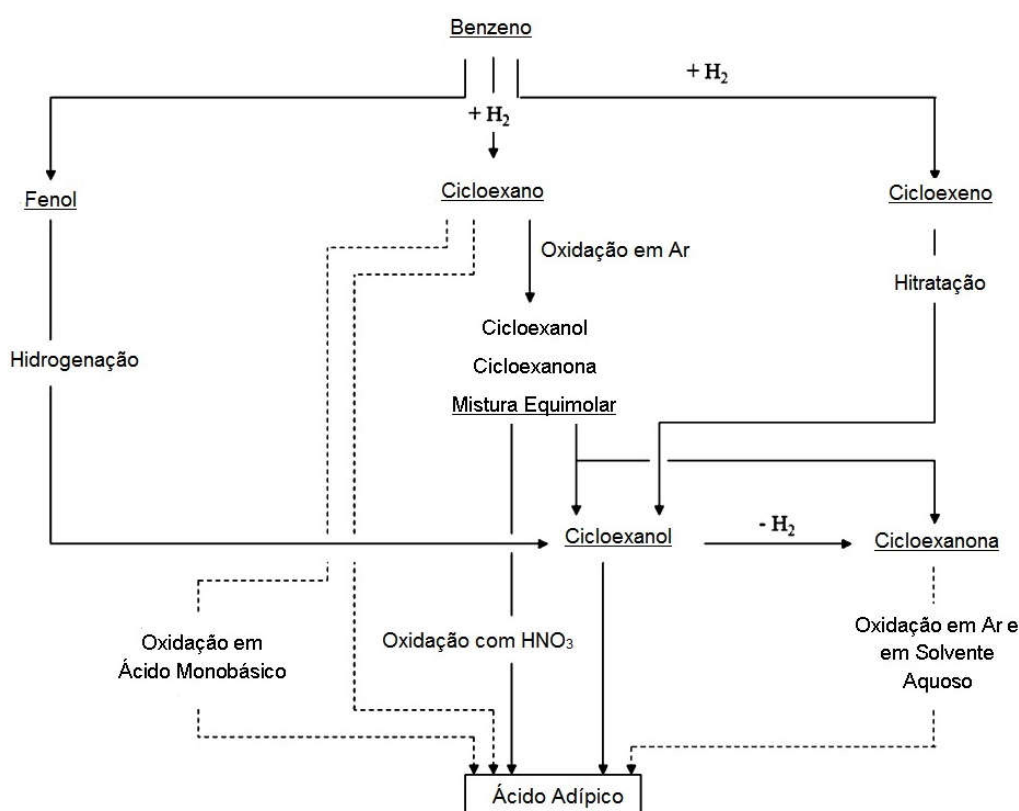
Fonte: BONNET, 2006 (adaptado).

Por outro lado, o processo através da hidrogenação seletiva do benzeno a cicloexeno é bastante vantajoso porque produz ciclohexanol puro, o que facilita a produção do ácido adípico. A companhia Asahi Chemical Industry Co. Ltd. patenteou o processo de produção de cicloexeno em larga escala, através da hidrogenação parcial do benzeno (US. Patent 4,734,536, 1988). A oxidação desta matéria-prima (cicloexeno) viabiliza a produção de ácido adípico com menor impacto ambiental e com menor custo em comparação com as rotas já existentes. No entanto, o agente oxidante utilizado também é o  $HNO_3$  (NAGAHARA *et al.*, 1997, MISONO *et al.*, 1999).

A síntese de ácido adípico a partir do benzeno ainda vem sofrendo avanços tanto em escala industrial quanto em pesquisas realizadas em escala de bancada. Na Figura 5, complementar à Figura 4, são apresentadas as rotas que possuem plantas industriais em operação (não pontilhadas) e rotas que ainda estão em

desenvolvimento e não possuem plantas industriais (pontilhadas). Todas as rotas com aplicação industrial apresentam, no mínimo, três etapas para produção do ácido adípico, implicando em custos elevados de operação. Por isso, diminuir o número de etapas no processo normalmente associa-se a um aumento no lucro na produção de ácido adípico (BART e CAVALLARO, 2014). Assim, a produção de ácido adípico através da oxidação do cicloexeno, em uma única etapa, seria mais vantajosa.

Figura 5. Rotas industriais (não-pontilhadas) e não-industriais (pontilhadas) para produção do ácido adípico

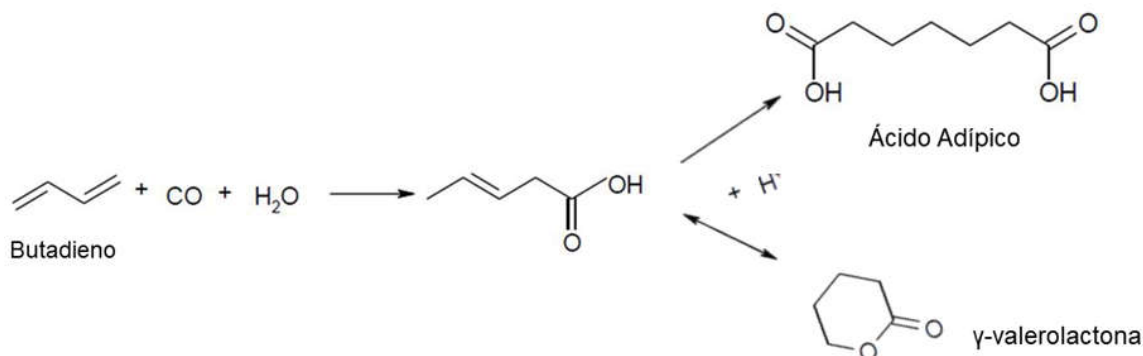


Fonte: (BART e CAVALLARO, 2014) (Adaptado).

Apesar de praticamente toda produção de ácido adípico ocorrer a partir do benzeno, conforme descrito acima, algumas alternativas estão sendo propostas na literatura. O butadieno, por exemplo, pode ser transformado em ácido adípico via dihidroxicarbonilação com monóxido de carbono e água. Esta reação foi proposta pela DuPont no final da década de 1990 e o esquema reacional é apresentado na Figura 6. No entanto, esta reação não é aplicada industrialmente. O principal motivo

é que em meio ácido ocorre ciclização, e assim, favorece a formação da  $\gamma$ -valerolactona (RAABOVA, 2010).

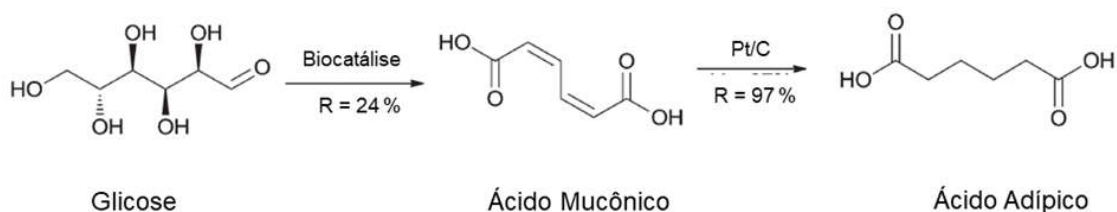
Figura 6. Síntese de ácido adípico via hidróxi carbonilação do butadieno



Fonte: RAABOVA, 2010.

Em 2002, foi proposta por Niu *et al.* (2002), uma rota alternativa para produção de ácido adípico a partir da glicose. Esta rota envolve basicamente duas etapas. Num primeiro momento, a glicose é transformada em ácido mucônico, utilizando biocatalisadores. Este ácido é, então, posteriormente hidrogenado a ácido adípico utilizando catalisadores de prata suportados, conforme é apresentado na Figura 7.

Figura 7. Síntese de ácido adípico a partir da glicose



Fontes: NIU *et al.*, 2002 e BEERTHUIS *et al.*, 2015 (adaptado).

No entanto, o processo ainda não é comercialmente competitivo no mercado. Apesar do processo de transformação do ácido mucônico em ácido adípico, por hidrogenação utilizando catalisadores de platina suportados em carvão, ter um alto rendimento (aproximadamente 97 % em ácido adípico), apresenta baixo rendimento na transformação da glicose em ácido mucônico (aproximadamente 24 % em ácido

mucônico), além de apresentar dificuldades na separação e purificação dos produtos.

### 1.3 Reações de Oxidação

O campo da catálise oxidativa envolve processos complexos, repletos de desafios, e ainda se aguardam avanços, principalmente, no que diz respeito à sustentabilidade dos agentes oxidantes e ao desenvolvimento de novos catalisadores. Assim, o desenvolvimento de processos catalíticos oxidativos que tenham a preocupação com os impactos ambientais é de extrema importância, principalmente, dos pontos de vista sócio-econômico e ambiental. Neste contexto, a inovação na catálise oxidativa deve abordar conceitos gerais que permitam que a produção da indústria química promova processos sustentáveis, como por exemplo: minimizar o transporte e armazenamento de produtos e insumos, integrar processos (reação catalítica e separação), projetar processos intrinsecamente mais seguros e desenvolver a síntese direta, evitando processos em várias etapas (HERMANS *et al.*, 2009, CAVANI e TELES, 2009).

No início dos anos 2000, vários processos de oxidação alcançaram substanciais melhorias tecnológicas que levaram a um melhor desempenho, eficiência energética e a um reduzido impacto no meio ambiente. Por exemplo, novos tipos de sistemas catalíticos heterogêneos para oxidação em fase líquida têm sido desenvolvidos e oxidantes ambientalmente adequados, como  $H_2O_2$  e o ar, tem sido usado (CAVANI e TELES, 2009). Os principais requisitos específicos para um catalisador em reações oxidativas podem ser resumidos em 4 pontos: 1) quando necessário, o catalisador deve ser capaz de ativar o agente oxidante de forma seletiva; 2) deve possuir grande estabilidade em meios fortemente oxidantes; 3) se o agente oxidante for o peróxido de hidrogênio, o catalisador deve decompor de forma seletiva o peróxido; 4) o catalisador deve ser de fácil separação dos produtos para poder ser reciclado (HERMANS *et al.*, 2009, CAVANI e TELES, 2009).

Dentro das reações de oxidação, dois tipos se destacam para este trabalho: o primeiro caso é a epoxidação de olefinas, que é uma importante reação tanto em escala laboratorial quanto industrial. Os epóxidos são amplamente usados como matérias-primas para resinas epóxi, tintas, surfactantes, além de serem intermediários em sínteses orgânicas. Embora vários processos de epoxidação

utilizem catalisadores e agentes oxidantes distintos, um processo não catalítico que utiliza cloro, processo cloridrina, foi desenvolvido e patenteado pela Dow Chemical Co (patente dos Estados Unidos nº 6043400), para produção de óxido de etileno. No entanto, a maioria dos processos clássicos mais antigos possui a grande desvantagem de produzir subprodutos nocivos ao meio ambiente. No caso do processo cloridrina, o cloreto seria este subproduto (JORGENSEN, 1989, MIZUNO *et al.*, 2005). Por outro lado, a epoxidação catalítica com peróxido de hidrogênio pode oferecer algumas vantagens, como gerar apenas água como subproduto e possuir alto teor de espécies ativas de oxigênio (NOYORI *et al.*, 2003, LANE e BURGESS, 2003). A epoxidação direta de olefinas pelo peróxido de hidrogênio é um objetivo de longa data na química da oxidação (VENTURELLO *et al.*, 1983) e diversos catalisadores podem ser utilizados para promover essa reação. Venturello *et al.* (1983) descobriram que a associação de íons tungstato e fosfato (ou arsenato), sob condições ácidas, representam um valioso sistema catalítico para a epoxidação de olefinas por peróxido de hidrogênio na catálise de transferência de fase.

Segundo Csányi e Jakí (1991), o pH ideal para formação do epóxido varia entre 3 e 4, mas o rendimento pode cair devido ao aumento da concentração de  $H^+$ , que favorece reações de hidrólise. No entanto, a síntese de ácido adípico a partir do cicloexeno é processada em reações consecutivas que envolvem etapas de oxidação e hidrólise em série (SATO *et al.*, 1998). Assim, neste caso, o pH baixo seria uma vantagem pois favorece a síntese do ácido adípico.

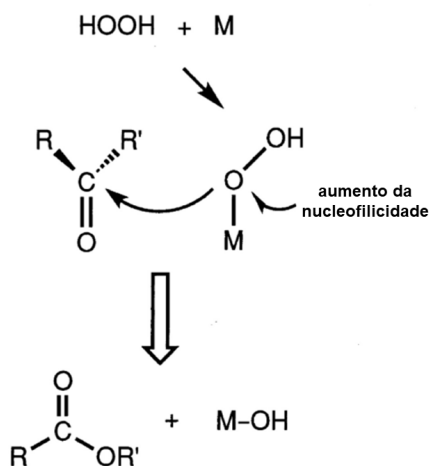
A outra reação de oxidação relevante é a oxidação *Baeyer-Villiger* (ou rearranjo *Baeyer-Villiger*), que foi relatada pela primeira vez por Victor Villiger e Adolf Baeyer em 1899 (BAEYER e VILLIGER, 1899). Essa reação pode envolver, basicamente, dois tipos de transformações químicas: cetonas em ésteres e cetonas cíclicas em lactonas.

O mecanismo clássico desta oxidação está bastante difundido na literatura e, basicamente, consiste em um ataque nucleofílico de espécies perácidas ou peróxido quando o agente oxidante for o  $H_2O_2$ , sobre os grupos carbonilas do substrato, formando um primeiro intermediário instável. A partir deste intermediário, são gerados, através de rearranjo, um éster e um ácido carboxílico, conforme o esquema apresentado na Figura 8. Quando se utiliza peróxido de hidrogênio, o subproduto formado é a água no lugar do ácido carboxílico, mas supõe-se que o mecanismo



ocorra da mesma maneira do mecanismo clássico (STRUKUL, 1998, RENZ *et al.*, 2002, CARLQVIST, *et al.*, 2001).

Figura 8. Representação do mecanismo de reação *Baeyer - Villiger*



Fonte: STRUKUL, 1998. (adaptado), onde M = Ti, V, W ou Mo.

O uso de catalisadores apropriados pode melhorar o desempenho das oxidações *Baeyer-Villiger*. No entanto, segundo Brink *et al.* (2004), não são muitos os metais de transição utilizados como catalisadores que favorecem esta reação sendo Ti, V, W e Mo alguns deles. Segundo os autores, estes metais podem formar catalisadores com características eletrofílicas, que podem favorecer reações de epoxidação, por exemplo. Ainda segundo os autores, na ausência de catalisadores, ataques diretos às carbonilas (C=O) por agentes oxidantes como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parecem improváveis.

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos é um processo industrial de grande importância e uma das principais dificuldades desse processo é o fato dos produtos de interesse não serem termodinamicamente favoráveis. Existem diversos catalisadores e agentes oxidantes que podem ser utilizados nestas reações (HERMANS *et al.*, 2009).

#### 1.4 Agentes Oxidantes

São inúmeros os reagentes que promovem as reações de oxidação. No entanto, a maioria deles, denominados agentes oxidantes, é tóxica ou requerida em excesso. No decorrer das últimas décadas, diversos agentes oxidantes têm sido

pesquisados e utilizados. O uso de oxidantes ambientalmente adequados, como por exemplo, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pode substituir o uso de agentes oxidantes clássicos como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), permanganatos ( $\text{MnO}_4^-$ ) ou cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

O ácido adípico é bastante estável na presença da maioria dos agentes oxidantes e sua produção é realizada, geralmente, com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado que, na temperatura da reação, pode gerar óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), gás causador do efeito estufa (BART e CAVALLARO, 2015, CASTELLAN, 1991). Somente na produção de ácido adípico emite-se em torno de 300 kg de  $\text{N}_2\text{O}$  por tonelada de ácido adípico produzido, o que depende da quantidade de catalisador e da mistura *KA oil* utilizadas.

O impacto da emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  ao meio ambiente é evidenciado pela sua forte capacidade de absorção dos raios infravermelhos (IV) e, conseqüentemente, em aquecer a atmosfera (cerca de 310 vezes superior a do  $\text{CO}_2$ ). Além disso, o  $\text{N}_2\text{O}$  é um gás nocivo, capaz de promover chuva ácida e, portanto, processos industriais que utilizem agentes oxidantes menos agressivos ao meio ambiente são de fato necessários (VAFAEEZADEH *et al.*, 2013, BART e CAVALLARO, 2014, HERMANS *et al.*, 2009).

As principais características para a escolha de um bom agente oxidante são: porcentagem de oxigênio ativo (quanto maior, geralmente melhor será sua atividade), a seletividade associada ao produto de interesse, seu custo, além de questões ambientais (HILL e PROSSER-MCCARTHA, 1995). Seguem listados, na Tabela 1, alguns dos principais doadores de oxigênio que poderiam potencialmente substituir o  $\text{HNO}_3$  como agente oxidante (BART e CAVALLARO, 2014, HILL e PROSSER-MCCARTHA, 1995).

A oxidação estequiométrica de hidrocarbonetos a ácidos dicarboxílicos, como o ácido adípico, por meio de reagentes tais como o  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e  $\text{RuO}_4$  são de pouco interesse prático, devido ao seu alto custo, toxicidade e aos sérios problemas de eliminação ou recuperação (BART e CAVALLARO, 2014). Agentes oxidantes que contêm  $\text{Cl}^-$  conduzem a compostos orgânicos clorados altamente tóxicos, e, podem gerar dioxinas que são substâncias cancerígenas, sendo, por isso inadequados. Da mesma forma, subprodutos como sulfato e persulfatos também são ambientalmente inviáveis. Além disso, deve-se levar em conta o custo desses agentes oxidantes para que sejam empregados em um processo industrial (HILL e PROSSER-MCCARTHA, 1995).

Tabela 1. Principais agentes oxidantes

Doador de oxigênio	% de oxigênio ativo	Subproduto	Comentários
O <sub>2</sub>	100	-	Não gera nenhum subproduto, pode ocorrer oxidação radicalar
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47	H <sub>2</sub> O	Ambientalmente atrativa
N <sub>2</sub> O	36	N <sub>2</sub>	Muito pouco usado, de baixo custo, mas de difícil ativação
O <sub>3</sub>	33	O <sub>2</sub>	Potencialmente atraente para o meio ambiente, difícil de armazenar, corrosivo
ClO <sub>2</sub>	24	ClO <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Subprodutos tóxicos e cancerígenos
ClO <sup>-</sup>	22	Cl	Idem ao ClO <sub>2</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	22	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Altamente reativo com metal
tert-butilhidroperóxido (t-BuOOH)	18	t-BuOH	Menos perigoso em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , boa estabilidade térmica
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	14	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO	Custo elevado, geralmente utilizado como co-catalisador, regenerando o catalisador principal
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Subprodutos orgânicos clorados
HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	11	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Compatível em meio aquoso, subproduto corrosivo
ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> H (MCPBA)	10	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	Custo elevado
NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	10	NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Seletivos quando catalisados com metal, custo elevado
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Subprodutos de sais inorgânicos indesejáveis
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO (PhIO)	7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	Normalmente seletivo em oxidações catalisadas por metal, custo elevado
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> IO (PhIO)	5	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> I	Idem ao C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO

Fontes: (HILL e PROSSER-MCCARTHA, 1995, BART e CAVALLARO, 2014).

A ativação do O<sub>2</sub> em reações de oxidação, geralmente, exige condições menos brandas de temperatura e pressão em comparação aos demais agentes oxidantes. Chavan *et al.* (2002) estudaram a oxidação do cicloexano, da cicloexanona e do cicloexanol para produção de ácido adípico utilizando ar como agente oxidante. A reação foi realizada em um reator do tipo Parr. Os autores utilizaram como catalisador homogêneo um complexo de óxido de cobre e manganês. A reação foi realizada sob fluxo de ar sintético, a uma pressão máxima de 900 psi e temperatura máxima de 150 °C, atingindo conversões de 99,9 % nesta temperatura. A seletividade em ácido adípico variou em função do reagente, atingindo 84 % na oxidação da cicloexanona e mistura cicloexanona/cicloexanol, e 38 % na oxidação do cicloexano. Segundo os autores, os resultados são muito próximos aos obtidos quando se utiliza ácido nítrico concentrado. No entanto, as condições operacionais podem aumentar os custos do processo.

O peróxido de hidrogênio possui tanto propriedades nucleofílicas quanto eletrofílicas e sua nucleofilicidade é da ordem de 10<sup>4</sup> vezes superior à da água.

(JONES e CLARK, 1999). Reações envolvendo agentes oxidantes como  $H_2O_2$  são, dependendo das condições de processo, termodinamicamente espontâneas. No entanto, são cineticamente lentas, necessitando de catalisadores para promover a formação de radicais livres do tipo hidroxil (OH), altamente reativos. A utilização do  $H_2O_2$  como agente oxidante só não é viável caso produtos de reações de hidrólise sejam indesejáveis, pois é inevitável a presença de água no meio reacional como subproduto de sua decomposição (JONES e CLARK, 1999, BART e CAVALLARO, 2014, YANG *et al.*, 2015).

Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos que envolvem a oxidação catalítica utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante, e os principais motivos dessa escolha são o seu potencial oxidativo e o fato de promoverem reações com menor impacto ambiental (YU *et al.*, 2016, JING *et al.*, 2017, WANG *et al.*, 2017, FLORIS *et al.*, 2017, WUA *et al.*, 2019).

A utilização do  $H_2O_2$  como agente oxidante em reações catalíticas é reportada há quase um século. O trabalho de Milas *et al.* (1937) deu início à utilização de catalisadores à base de metais de transição, insolúveis na presença de peróxido de hidrogênio, em reações oxidativas de olefinas. Já no fim da década de 1940, Mugdan e Young (1949), foram alguns dos primeiros a introduzir compostos contendo tungstênio em reações de oxidação na presença de peróxido de hidrogênio. Segundo Cao *et al.* (2018) e Bart e Cavallaro (2014), uma série de catalisadores contendo metais como Mo, W, Mn, V, Cr, Co, Fe, Cu, Ni e Bi têm sido aplicados em reações de oxidação na presença de  $H_2O_2$ .

Em todos os casos, utilizando peróxido de hidrogênio, espécies peroxo (polioxometalatos e poliperoxometalatos, principalmente) são formadas como pré-catalisadores e estas são utilizadas, em condições moderadas, em uma variedade de reações orgânicas como a oxidação do cicloexeno (BART e CAVALLARO, 2015, ALCANÍS MONGE *et al.*, 2014, LANGPAPE *et al.*, 1999, HABER *et al.*, 2002, USUI e SATO, 2003, HERMANS *et al.*, 2009).

As reações de oxidação envolvendo  $H_2O_2$  como agente oxidante podem estar diretamente ligadas à sua decomposição e à eficiência dos catalisadores, quando presentes, de promoverem as reações desejadas (ALCANÍS MONGE *et al.*, 2014).

## 1.5 Oxidação do Cicloexeno

Muitos autores realizaram a oxidação do cicloexeno em escala de laboratório em reatores descontínuos (batelada) e, geralmente, em pressão atmosférica, uma vez que a decomposição dos peróxidos gera oxigênio, podendo haver risco de explosão, dependendo da composição e condições de operação. Para esses casos, geralmente, são utilizados reatores de vidro imersos em banhos de óleo ou encamisados para controle de temperatura (VAFAEEZADEH *et al.*, 2014, KNOPSGERRITS *et al.*, 1994, BOHSTRÖM *et al.*, 2010, MENG *et al.*, 2015, CHENG *et al.*, 2007, LAPISARDI *et al.*, 2005). Alguns pesquisadores vêm utilizando pressão autógena em condições brandas de operação (temperatura e pressão), sendo necessária a presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo, para que a reação possa ser seletiva ao ácido adípico (ALCAÑIS-MONGE *et al.*, 2014). Existem ainda estudos utilizando reatores contínuos na reação de oxidação do cicloexeno com  $H_2O_2$  (SHANG *et al.*, 2013, SHANG *et al.*, 2015, WEN *et al.*, 2012).

### 1.5.1 Oxidação do cicloexeno via catálise homogênea

Na Tabela 2 são apresentadas algumas reações catalíticas para produção de ácido adípico a partir do cicloexeno utilizando  $H_2O_2$ , t-BuOOH e  $O_2$  como agentes oxidantes em diferentes condições de processos.

Sato *et al.* (1998) reportaram a produção de ácido adípico via oxidação do cicloexeno utilizando  $H_2O_2$ . Os autores utilizaram 12,2 mmol de  $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$  como catalisador homogêneo e peróxido de hidrogênio - 30 % v/v (5,355 mols) como agente oxidante e 1,217 mols de cicloexeno. Também utilizaram 12,2 mmols de  $[CH_3(n-C_8H_{17})_3N]HSO_4$  como catalisador de transferência de fase, que tem por objetivo formar um par iônico com a espécie química da fase aquosa, que dessa forma é extraída para a fase orgânica, reagindo com o substrato ali presente. Estes autores sugerem que a reação de oxidação ocorra em seis etapas: quatro reações de oxidação e duas reações de hidrólise, sendo a reação global representada pela Figura 9, onde a água é o único subproduto formado na reação quando a conversão do cicloexeno é completa.

Tabela 2. Oxidação do cicloexeno utilizando catálise homogênea

Catalisador	Razão Cat./ Cicoexeno (m/m) e Oxidante	Temperatura (°C) /		C <sub>cicloexeno</sub> (%)	S <sub>AA</sub> (%)	R <sub>AA</sub> (%)	Referência
		Tempo (h) /	Pressão (psi)				
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / e H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0,10 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75 / 6 / autógena		100	NM*	NM*	Alcañiz-Monge <i>et al.</i> , 2014
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> x 2H <sub>2</sub> O	0,04 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90 / 8 / 14,7		NM*	NM*	78	Sato <i>et al.</i> , 1998
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,04 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NM*/ 9 / 14,7		NM*	NM*	83	Freitag <i>et al.</i> , 2003
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,11 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94 / 24 / 14,7		NM*	NM*	97	Deng <i>et al.</i> 1999
PWG (polioxome-talato)	NM* / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90 / 12 / 14,7		NM*	99	95	Ren <i>et al.</i> , 2009
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CuSO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0,05* / O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 / 1 / 14,7 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e 725 psi (O <sub>2</sub> )		80 (O <sub>2</sub> ) e 95 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	NS*	SR*	Melgo <i>et al.</i> , 2004
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CuSO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	NM* / O <sub>2</sub>	80 / 1 / 145 psi		49	NS*	SR*	Kim <i>et al.</i> , 1997
Complexo de Metaloftalo- cianina (Cl <sub>16</sub> PcFe)	0,001 / t-BuOOH CPBA**	NM* / 672 / 14,7		NM*	NS*	SR*	Sehlotho <i>et al.</i> , 2004
P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>-8</sup> Modificado com Ru, Ir e Re	NM* / O <sub>2</sub>	38 / 48 / 14,7		58 (até 24 h de reação)	NS*	SR*	Weiner <i>et al.</i> (2003)

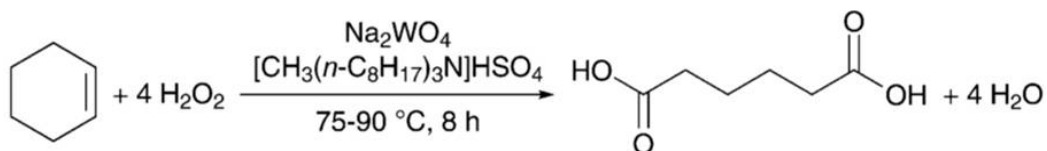
\*NM: não mencionado, NS: não seletivo ou SR: sem rendimento;

\*\* t-BuOOH - tert-butil-hidroperóxido e CPBA (ácido meta-cloroperoxibenzóico);

S<sub>AA</sub> = Seletividade em AA; C<sub>cicloexeno</sub> = Conversão de cicloexeno, R<sub>AA</sub> = Rendimento em AA e AA = ácido adípico.

Fonte: O autor, 2019.

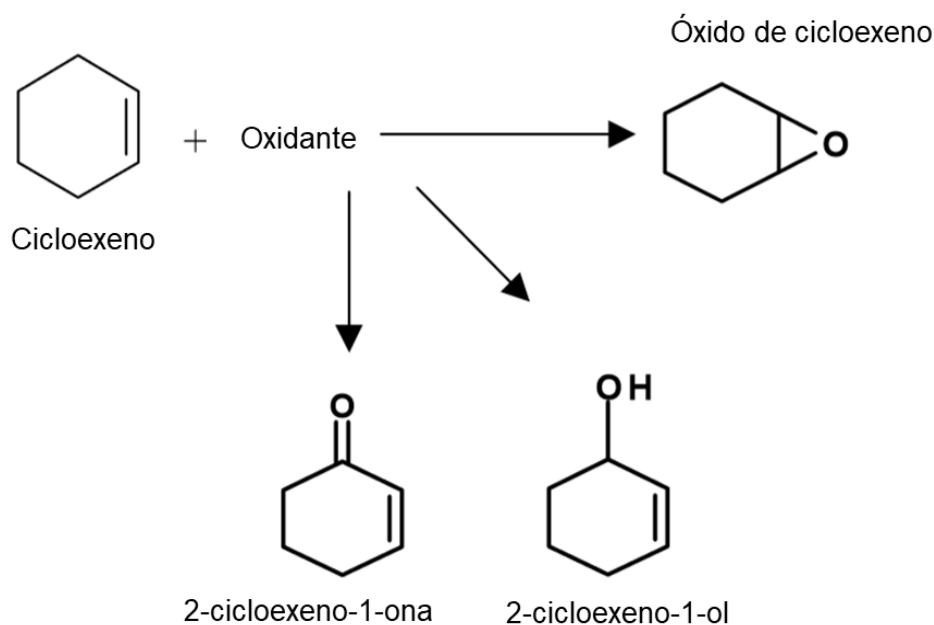
Figura 9. Esquema de síntese do AA utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catálise homogênea



Fontes: SATO *et al.*, 1998 (adaptado).

Utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante e em diferentes condições de processo, Kim *et al.* (1997) e Melgo *et al.* (2004) não conseguiram obter ácido adípico nos casos estudados. Somente produtos intermediários da reação, como óxido de cicloexeno (epóxido), 2-cicloexeno-1-ol e 2-cicloexeno-1-ona, foram obtidos. O primeiro trabalho utilizou temperatura de reação na faixa de 38 °C e 50 °C. Já o segundo, utilizou temperatura mais elevada (80 °C), e pressões de O<sub>2</sub> de 145 psi e 725 psi. Entretanto, ambos realizaram a reação de oxidação em um curto intervalo de tempo, apenas 1 h. Sehlotho *et al.* (2004), também não obtiveram ácido adípico como produto a partir da oxidação do cicloexeno na presença de tert-butil-hidroperóxido (t-BuOOH) e ácido meta-cloroperoxibenzóico (CPBA) como agentes oxidantes. Os catalisadores utilizados foram complexos de metaloftalocianina (Cl<sub>16</sub>PcFe, CoPc or FePc). Os principais produtos obtidos foram os da oxidação do carbono adjacente à dupla ligação, com manutenção da mesma, denominada oxidação alílica e epoxidação: 2-cicloexeno-1-ol e 2-cicloexeno-1-ona, e óxido de cicloexeno, respectivamente, como pode ser observado no esquema da Figura 10. O sistema apresentado pelos autores parece favorecer as reações alílicas, visto que o rendimento em óxido de cicloexeno aumentou apenas de 3,5 % para 8,5 %, monitorado após 8 h e 672 h, respectivamente. Já o rendimento em 2-cicloexeno-1-ona aumentou de 32,7 % para 98,9 % no mesmo intervalo de tempo. No entanto, fatores que podem ser importantes para a produção de ácido adípico, como temperatura de reação e acidez dos catalisadores e do meio reacional, não foram mencionadas, nem discutidas pelos autores.

Figura 10. Esquema da oxidação do cicloexeno com t-BuOOH e CPBA como agentes oxidantes e complexos de metaloftalocianina como catalisadores



Fonte: SEHLOTTHO *et al.*, 2004 (adaptado).

Weiner *et al.* (2003) realizaram a oxidação do cicloexeno na presença de  $O_2$  como agente oxidante, sob diferentes condições de operação e metais de transição em complexos de poliânions como catalisadores homogêneos:  $[(1,5-COD)Ir^I \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{-8}$ ,  $[(C_6H_6)Ru^{II} \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{-8}$  e  $[(OC)_3Re^I \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{-8}$ . Segundo os autores, sob temperatura de 38 °C, pressão de 14,7 psi e 24 h de reação, ocorre, predominantemente, a formação de quatro produtos: 2-cicloexen-1-il hidroperóxido, 2-cicloexen-1-ona, 2-cicloexen-1-ol e óxido de cicloexeno, com balanço de carbono alcançando entre 80 e 92 %. Notavelmente, foi observada a formação de, aproximadamente, 70 produtos após 48 h de reação. Destes, apenas 27 foram identificados por cromatografia gasosa com auxílio de espectrômetro de massas acoplado (GC-MS), mas não foi identificada a formação de ácido adípico. Este estudo mostra a complexidade existente nas reações de oxidação, visto a quantidade de produtos que se pode obter.

Um dos maiores problemas na aplicação de catalisadores homogêneos, formados a partir de complexos com metais de transição em reações de oxidação em meio líquido é atribuído à decomposição ou à degradação desses complexos durante a reação (XIA *et al.* 2005).



### 1.5.2 Oxidação do cicloexeno via catálise heterogênea

A catálise heterogênea envolve sistemas nos quais catalisadores e reagentes estão presentes em fases separadas e, com isso, minimizam os custos de separação. Os catalisadores heterogêneos típicos são sólidos inorgânicos, tais como metais, óxidos, sulfuretos e sais metálicos (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

Nesse sentido, a procura por catalisadores eficientes, capazes de suportarem reutilizações e, que obtenham ácido adípico com elevado rendimento a partir do uso de agentes oxidantes eco-amigáveis, vem sendo realizada nos últimos anos por alguns pesquisadores. Na Tabela 3 estão listados alguns destes trabalhos.

A utilização de O<sub>2</sub> e/ou ar é, evidentemente, atrativa, principalmente, devido a sua disponibilidade e por serem ambientalmente adequados, pois, usualmente não geram nenhum subproduto. Liu *et al.* (2004) realizaram a oxidação catalítica do cicloexeno utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante, complexos isopolioxomolibdatos e isotungstanatos como catalisadores, temperatura de reação de 50 °C e 24 h de reação. Os autores não conseguiram produzir ácido adípico nas condições testadas. Os principais produtos formados foram os de oxidação alílica, 2-cicloexeno-1-ol, o 1,2-cicloexanodiol e o óxido de cicloexeno. No entanto, a oxidação avança somente até os produtos primários como é apresentado na Figura 11, não atingindo a oxidação até o ácido adípico, mesmo utilizando polioxometalatos como catalisadores.

Tong *et al.* (2006), também utilizaram O<sub>2</sub> na reação de oxidação do cicloexeno. Como catalisadores, os autores utilizaram quitosana funcionalizada e condições de processo, como temperatura de 70 °C. No entanto, os autores também não obtiveram rendimentos em ácido adípico, sendo o 2-cicloexeno-1-ol e o óxido de cicloexeno como principais produtos. Além disso, os autores conseguiram conversão máxima, de cicloexeno, de 84 %.

Tabela 3. Oxidação do cicloexeno utilizando catálise heterogênea

Catalisador	Cat. / Cicoexeno (m/m)	Oxidante	Temperatura (°C) / tempo (h) / Pressão (psi)	C <sub>cicloexeno</sub> (%)	S <sub>AA</sub> (%)	R <sub>AA</sub> (%)	Referência
<b>Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	0,11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75 / 6 / autógena	100	NM*	80	Alcañiz-Monge <i>et al.</i> , 2014
<b>WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	2,00	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 / 24 / 14,7	100	NM*	95	Bohström <i>et al.</i> , 2010
<b>Liquido iônico/SiO<sub>2</sub></b>	0,50	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75 / 18 / 14,7	NM*	NM*	87	Vafaezadeh <i>et al.</i> , 2012
<b>SiO<sub>2</sub> – funcionalizada</b>	0,003	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	87 / 20 / 14,7	100	NM*	84	Vafaezadeh <i>et al.</i> , 2014
<b>Quitosana funcionalizada</b>	1,23	O <sub>2</sub>	70 / 12 / 14,7	84	NS*	SR*	Tong <i>et al.</i> , 2006
<b>WO<sub>3</sub> nanoroods</b>	0,05	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90 / 12 / 14,7	NM*	NM*	79	Sun <i>et al.</i> , 2014
<b>35% PW<sub>4</sub>/PH-ZS</b>	0,18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80 / 8 / 14,7	100	NM*	91	Meng <i>et al.</i> , 2015
<b>Ti(16)Al(D)SBA</b>	0,35	t-BuOOH	80 / 24 / 14,7	100	NM*	84	Chiker <i>et al.</i> , 2004
<b>WSBA – 15</b>	0,20	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	85 / 30 / 14,7	100	46	NM*	Cheng <i>et al.</i> , 2007
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,61	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 / 2 / 14,7	22	NS*	SR*	Shima <i>et al.</i> , 2009
<b>Polioxome- talatos</b>	NM*	O <sub>2</sub>	50 / 24 / 14,7	58	NS*	SR*	Liu <i>et al.</i> , 2004
<b>NaX e NaY modificadas com Mn</b>	NM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	58 / 25 / 14,7	100	NM*	10	Knops-Gerrits <i>et al.</i> , 1994

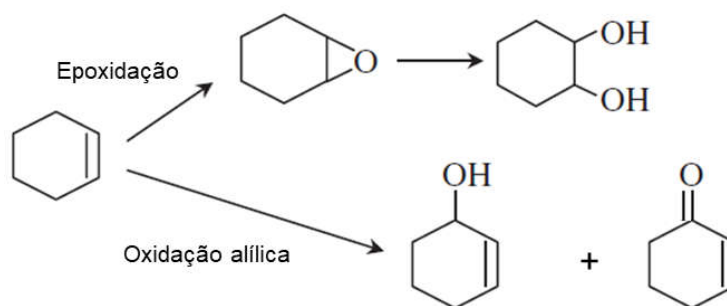
\*NM: não mencionado, NS: não seletivo em AA ou SR: sem rendimento em AA;

S<sub>AA</sub> = Seletividade em AA; C<sub>cicloexeno</sub> = Conversão de cicloexeno, R<sub>AA</sub> = Rendimento em AA e AA = ácido adípico.

Fonte: O Autor, 2019.

Já Knops-Gerrits *et al.* (1994) utilizaram zeólitas (NaX e NaY) modificadas com manganês como catalisadores e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Segundo os autores, a oxidação pode ocorrer de duas formas: formando produtos provenientes da epoxidação do cicloexeno, ou seja, da oxidação direta da dupla ligação do cicloexeno, ou através de ataque ao carbono adjacente (oxidação alílica). Ainda, segundo os autores, estas duas reações competem entre si. Esses autores conseguiram atingir aproximadamente 10 % de rendimento em ácido adípico em 25 horas de reação, temperatura de 58 °C, utilizando um complexo formado por manganês, bi-piridina e zeólita Y,  $Mn(bpy)^{+2}NaY$ , como catalisador. Tendo em conta as particularidades dos dois sistemas reacionais em análise, pode-se considerar que a diferença fundamental entre os trabalhos foram a utilização de agentes oxidantes e os catalisadores. Assim, apesar do  $O_2$  e/ou ar possuírem uma maior porcentagem de oxigênio ativo em relação ao peróxido de hidrogênio, parece que este segundo consegue formar espécies intermediárias mais ativas para promover as reações de oxidação.

Figura 11. Esquema proposto por Liu *et al.* (2004) para oxidação do cicloexeno utilizando  $O_2$



Fonte: LIU *et al.*, 2004 (adaptado).

Uma conclusão importante a partir dos resultados dos trabalhos apresentados anteriormente é que, independente do agente oxidante utilizado para a produção direta de ácido adípico a partir do cicloexeno em uma única etapa, deve-se evitar a oxidação alílica do cicloexeno, que origina como produtos principais o ciclohexenol e a ciclohexenona (LIU, *et al.*, 2004, KNOPS-GERRITS *et al.*, 1994).

Cheng *et al.* (2007) sintetizaram um catalisador de óxido de tungstênio em sílica mesoporosa e o utilizaram na reação de oxidação catalítica do cicloexeno a ácido adípico com  $H_2O_2$ . A reação ocorreu em um balão volumétrico equipado com um condensador para refluxo, sob pressão atmosférica e temperatura de 85 °C. O sistema, constituído por cicloexeno,  $H_2O_2$  e o catalisador, foi mantido em agitação de 1000 rpm por 30 h, tendo atingido a seletividade de 46 % em ácido adípico, com 100 % de conversão do cicloexeno em 30 h de reação com o catalisador WSBA-15 (0,2 g). Segundo os autores, a distribuição homogênea das espécies de tungstênio presentes no catalisador WSBA-15 é de grande importância na atividade catalítica para este material. No entanto, foi observada uma queda na atividade do WSBA-15 representada pelo TOF (frequência de *Turnover*), de  $404\ h^{-1}$  para  $354\ h^{-1}$ , após o catalisador ser filtrado e reusado. O TOF foi calculado dividindo mols de ácido adípico formado por mol de W, por hora de reação.

Vafaezadeh *et al.* (2012) desenvolveram catalisadores à base de líquidos iônicos (1-butil-3-metilimidazolio) suportados em sílica, para criar um ambiente de reação anfifílico (moléculas que apresentam a característica de possuírem uma região hidrofílica em meio aquoso e uma região hidrofóbica, insolúvel em água, porém solúvel em solventes orgânicos) para a oxidação do cicloexeno na presença de  $H_2O_2$  como agente oxidante. O rendimento em ácido adípico obtido foi de 87 % após 18 h e a 75 °C. No entanto, também ocorreu queda no rendimento em ácido adípico para 71 %, após o reuso do catalisador. Segundo os autores, estes resultados são atribuídos à inevitável lixiviação do líquido iônico da superfície da sílica gel durante o processo de lavagem do catalisador. E quanto mais polar o solvente utilizado na etapa de lavagem, maior a lixiviação do líquido iônico da superfície da sílica, quando comparado à utilização de solventes menos polares, como o n-hexano, por exemplo.

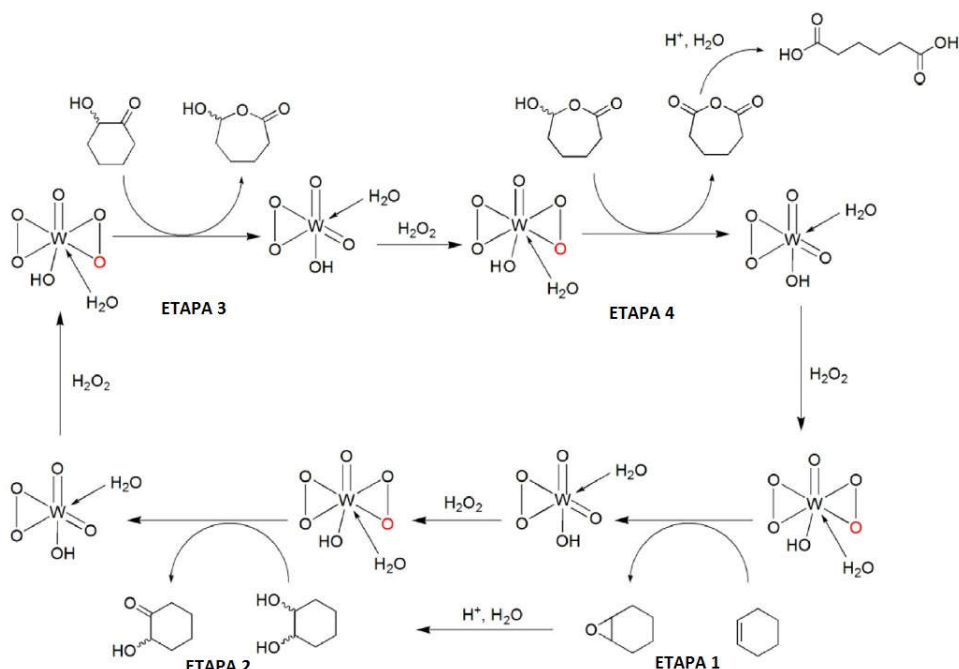
Alcañiz-Monge *et al.* (2014) realizaram a oxidação catalítica do cicloexeno, obtendo 80 % de rendimento em ácido adípico com seu melhor catalisador ( $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ). A reação foi realizada em um reator batelada com pressão autógena (70 psi em 6 horas de reação), 5,0 mL  $H_2O_2$ , 1,0 mL de cicloexeno, 1,0 mL de acetonitrila e 0,2 mL de ácido acético. Também foram utilizados heteropolissais como catalisadores em similares condições de operação. Os melhores resultados em 6 h de reação foram obtidos na presença de ácido acético no meio reacional. Segundo os autores, este ácido funciona como fonte doadora de prótons, e isso

parece ser um fator fundamental para a reação, uma vez que, sem a presença do ácido, o rendimento em ácido adípico cai para 12 %, utilizando o mesmo catalisador. Isto sugere que a acidez do meio reacional influencia no rendimento em ácido adípico. Também foram realizados testes de reciclo dos catalisadores e observaram gradativa queda na atividade catalítica após três ciclos. A desativação do catalisador foi interpretada pelo decréscimo do poder oxidante dos sítios ativos do mesmo e pela baixa capacidade dos sítios restantes de formarem espécies peróxido. A regeneração do catalisador foi realizada da seguinte forma: ao final da reação, o catalisador foi filtrado, lavado várias vezes com uma solução ácida, seco sob vácuo a 100 °C por 24 horas e calcinado a 375 °C por 1 hora sob ar. Segundo os autores, essa recuperação não foi completa. Após o terceiro reciclo, a recuperação foi de 60 % do catalisador original.

Vafaezadeh *et al.* (2014) também avaliaram catalisadores de tungstênio suportados em sílica (W/SiO<sub>2</sub>) utilizando 30 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante na reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico. Primeiramente, a mistura cicloexeno + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi mantida a 73 °C (valor próximo à temperatura do ponto de bolha da mistura cicloexeno + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), convertendo o cicloexeno em 1,2-cicloexanediol. Em seguida, a mistura foi aquecida a 87 °C e mantida por 15 h. Por cromatografia gasosa ou <sup>1</sup>H RMN (Ressonância Magnética Nuclear), determinaram o rendimento e a seletividade a ácido adípico e os valores obtidos foram, respectivamente, de 84 e 99 %. Além disso, os autores utilizaram ácido p-toluenossulfônico que, segundo os autores, promove um aumento no rendimento da reação, atribuído a uma melhor miscibilidade em ambos os materiais de partida, intermediários de reação e agente oxidante.

Na Figura 12, apresenta-se uma proposta feita por Vafaezadeh *et al.* (2014) para o ciclo reacional da oxidação do cicloexeno a ácido adípico realizada em quatro etapas. Neste mecanismo, a reação pode ser catalisada *in situ* por peroxotungstanatos formados a partir de WO<sub>4</sub><sup>-2</sup> em meio ácido. Na primeira etapa, o cicloexeno é convertido em óxido de cicloexeno seguida por uma etapa de hidrólise ácida para formação do 1,2-cicloexanediol. Logo após, ocorrem duas oxidações, que levam à formação do 2-hidróxi-cicloexanona (etapa 2) e do 7-hidróxi-2-oxepanona (etapa 3), até finalmente ocorrer a última etapa de hidrólise (etapa 4), levando à formação do ácido adípico.

Figura 12. Mecanismo de síntese do ácido adípico sugerido por Vafaezadeh *et al.* (2014)



Fonte: VAFAEZADEH *et al.*, 2014.

Diversos autores mostraram que as reações de oxidação e de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando catalisadores heterogêneos ocorrem em suas superfícies metálicas, podendo ser catalisadas por polioxometalatos, geralmente contendo metais como Mo e W (BOHSTROM, *et al.* 2010, CHENG *et al.* 2007, MENG *et al.* 2015, VAFAEZADEH *et al.* 2014, CHAMACK *et al.* 2014) e, menos frequentemente, por Nb (SHIMA *et al.*, 2009). Todos os sistemas apresentados para a reação do ciclohexeno a ácido adípico envolvem mecanismos similares. No entanto, Shima *et al.* (2009) não conseguiram produzir ácido adípico, sendo o 1,2 ciclohexanodiol o produto principal.

É importante ressaltar que tanto na catálise homogênea quanto na heterogênea, mesmo tendendo a se desenvolverem independentemente, os mecanismos fundamentais para reações de oxidação são, essencialmente, os mesmos. Os mecanismos homolíticos e heterolíticos envolvem interações de centros metálicos com substratos de hidrocarbonetos na presença de oxigênio molecular ou com espécies peroxo e/ou hidroperóxidos, quando o  $H_2O_2$  é utilizado. Semelhanças no comportamento foram frequentemente ignoradas, porque os catalisadores heterogêneos são, geralmente, empregados sob condições bastante diferentes das

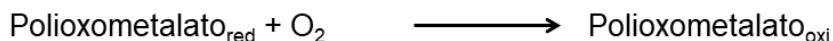
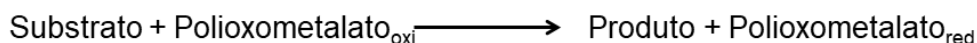
utilizadas em catalisadores homogêneos (SHELDON e KOCHI, 1981). Assim, no presente trabalho, toda discussão relativa ao mecanismo de reação poderá ser exemplificada tanto por reações heterogêneas quanto pelas homogêneas.

### 1.6 Polioxometalatos

Os polioxometalatos têm atraído muita atenção devido às suas propriedades especiais, como elevada acidez e propriedades redox, além de baixa tendência à corrosão, comparados com catalisadores homogêneos convencionais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ . Em especial, os heteropoliânions, que na sua forma protonada são denominados heteropoliácidos (HPAs), são óxidos mistos caracterizados por uma elevada acidez, solubilidade em solventes orgânicos e em meio aquoso. Eles são ativos tanto em reações de oxirredução quanto em catálise ácida, e em reações homogêneas e heterogêneas (CHIMIENTI *et al.*, 2001, KOZHEVNIKOV, 1998). De uma maneira geral, o estudo de reações de oxidação de compostos orgânicos catalisadas por polioxometalatos é uma área em grande desenvolvimento (CAVANI e TELES, 2009, BART e CAVALLARO, 2014, CAO *et al.* 2018). E os mecanismos, de uma forma genérica, utilizando polioxometalatos como catalisadores, podem ser divididos em dois grupos gerais (NEUMANN e LEVIN, 1991):

Na oxidação com  $\text{O}_2$ , onde o catalisador possui a função de oxidante e o ciclo catalítico é finalizado com a reoxidação da espécie reduzida, as reações são apresentadas na Figura 13 (NEUMANN e LEVIN, 1991, LÓPEZ *et al.* 2012).

Figura 13. Esquema de reação entre polioxometalatos e  $\text{O}_2$

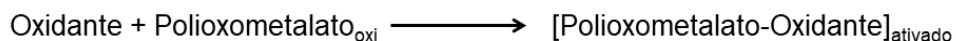


Fonte: O autor, 2019.

Por outro lado, a utilização dos polioxometalatos com agentes oxidantes ocorre através de uma prévia interação entre ambos compostos, gerando um intermediário que vai agir como agente oxidante ativo e promover a reação com o

substrato (Figura 14), como por exemplo, o peróxido de hidrogênio (LÓPEZ *et al.* 2012).

Figura 14. Esquema de reação de polioxometalatos + outros oxidantes



Fonte: O autor, 2019.

### 1.6.1 Breve histórico e definições

Berzelius, em 1826, foi o primeiro a sintetizar um polioxometalato, mais precisamente um heteropolissal, o fosfomolibdato de amônio. Aproximadamente 750 polioxometalatos já eram conhecidos na primeira década do século passado. Somente no início da década de 1930, Keggin (1934) conseguiu elucidar a estrutura do ácido 1,2- fosfotúngstico, através de difração de raios X do material em pó.

Os polioxometalatos permaneceram apenas como curiosidades laboratoriais durante muitos anos e somente no final dos anos 70 é que estudos extensos de muitos grupos ao redor do mundo os colocaram em evidência. Hoje suas aplicações em pesquisas se intensificaram, tanto em catálise quanto em vários outros campos, como pesquisas de suas propriedades magnéticas, em química analítica, bioquímica e química medicinal (BROWN *et al.*, 1977, ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al.*, 1976, NAKAMURA *et al.*, 1979, VISHNIKIN, 2005, YAVARI *et al.*, 2009, JUDD *et al.*, 2001, KÖGERLER *et al.*, 2010).

Muitas estruturas foram descritas, sendo as mais importantes as de Lindqvist  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{-n}$ , Anderson  $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{-n}$  (BOULMIER *et al.*, 2018), Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{-n}$  e Wells-Dawson  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{-n}$  (LI *et al.*, 2007, KOZHEVNIKOV *et al.*, 1998 e CORONADO *et al.*, 1998), onde “X” é o heteroátomo central, geralmente  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{P}^{+5}$ ,  $\text{As}^{+5}$  ou  $\text{Ge}^{+4}$ , “M” é o metal de transição, geralmente  $\text{Mo}^{+6}$  ou  $\text{W}^{+6}$  e o índice “n” é a carga do poliânion (KOZHEVNIKOV *et al.*, 1998). Dos vários tipos possíveis de polioxometalatos, os que possuem a estrutura de Keggin são os mais conhecidos e mais aplicados em catálise, devido à sua estabilidade, disponibilidade comercial, preço baixo e propriedades físico-químicas interessantes (CORMA, 1995). Pela sua



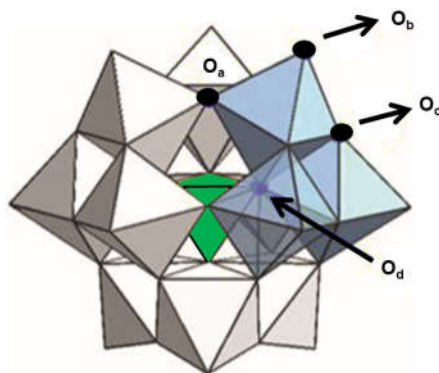
importância no presente trabalho, apresenta-se com mais detalhes os heteropoliácidos do tipo Keggin, principalmente, os heteropolitungstatos e os heteropolimolibdatos.

### 1.6.2 Estrutura de heteropoliânions do tipo Keggin

É de fundamental importância entender e saber distinguir as estruturas dos heteropoliácidos. A descrição dessas estruturas, que possuem aproximadamente 10 nm, contempla todos os polioxometalatos e pode ser dividida em três partes: estruturas primária, secundária e terciária (CORMA, 1995, MIZUNO E MISONO, 1994). A seguir, essas estruturas serão discutidas com base nos materiais a serem utilizados no presente trabalho: HPW (ácido fosfotúngstico) e HPMo (ácido fosfomolibdico).

A estrutura primária (Figura 15) foi definida por Keggin (1934) como um arranjo entre o heteroátomo central e os átomos periféricos. Em outras palavras, é a própria estrutura do heteropoliânion onde o átomo central (fósforo) está ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio formando grupos  $PO_4$  e, ao redor deste tetraedro central, existem octaedros do tipo  $MO_6$  arranjados em quatro tríades do tipo  $M_3O_{13}$  (M é  $W^{+6}$  ou  $Mo^{+6}$ ) compartilhando o átomo de oxigênio. As tríades estão ligadas entre si pelos vértices, e cada tríade  $M_3O_{13}$  compartilha um oxigênio com o tetraedro central.

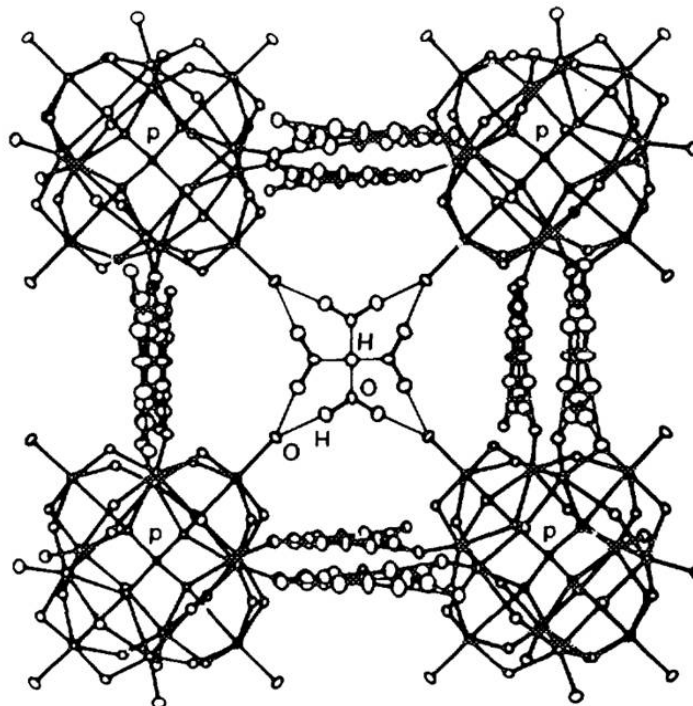
Figura 15. Estrutura primária de Keggin  $[PM_{12}O_{40}]^{-3}$ , onde M é Mo ou W;  $O_a$ : oxigênio entre as tríades (M-O-M);  $O_b$ : oxigênio terminal (M=O);  $O_c$ : oxigênio das tríades (M-O-M) e  $O_d$ : oxigênios das ligações P-O-M



Fonte: KOZHEVNIKOV, 1998 (adaptado).

As estruturas secundárias são formadas quando as unidades primárias são unidas, em um arranjo tridimensional que engloba os poliânions, contra-íons e são classificadas de acordo com o grau de hidratação. A teoria mais difundida na literatura é que essa estrutura é formada por ânions ligados por prótons duplamente hidratados  $H_5O_2^+$  chamados íons hidroxônio. Estes íons ligam as estruturas primárias de Keggin através de ligações hidrogênio com os oxigênios terminais  $M=O$ . A Figura 16 é a representação da estrutura secundária de Keggin (CORMA, 1995, BONARDET *et al.*, 1995).

Figura 16. Estrutura secundária de Keggin. Arranjo entre os ânions, prótons e moléculas de água para o  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6 H_2O$



Fonte: BONARDET *et al.*, 1995.

A estrutura secundária é responsável pelo arranjo cristalino da molécula do heteropoliácido e, dependendo da quantidade de água de hidratação, podem existir vários arranjos cristalográficos. Na Tabela 4, são apresentados alguns destes arranjos para o HPW com diferentes níveis de hidratação. Essa água pode ser facilmente removida através de tratamentos térmicos (CORMA, 1995, MIZUNO e MISONO, 1994).

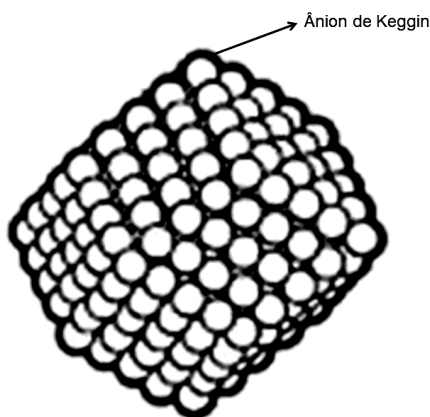
Tabela 4. Algumas formas de cristal para estrutura do  $H_3PW_{12}O_{40}.XH_2O$ 

Fórmula	Tipo de arranjo cristalino
$H_3PW_{12}O_{40}.29H_2O$	Cúbica do tipo B, $Fd3m$
$H_3PW_{12}O_{40}.24H_2O$	Romboédrica do tipo B, $R3m$
$H_3PW_{12}O_{40}.14H_2O$	Triclínica, $P_1$
$H_3PW_{12}O_{40}.5H_2O$	Cúbica do tipo A, $Pn3m$

Fonte: CORMA, 1995.

A estrutura terciária, apresentada na Figura 17, consiste na estrutura completa do sólido. Representa a maneira na qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e esta relacionada às propriedades texturais dos heteropoliácidos, como o volume de poros, a área específica, o tamanho de partícula e a dimensão destes materiais (MIZUNO e MISONO, 1994).

Figura 17. Representação da estrutura terciária de Keggin



Fonte: MISONO, 2001 (adaptado)

### 1.6.3 Síntese dos catalisadores

#### 1.6.3.1 Heteropoliácidos – precursores

A síntese dos poliânions de Keggin ocorre através de reações de condensação via oxolação, que consiste na formação de ligações oxo (-O-) entre dois centros metálicos sem a presença de um ligante aquo na esfera de coordenação do metal. Geralmente, estas reações são catalisadas em meio ácido.

Valores de pH inferiores a 4 favorecem a formação dos poliânions de Keggin (HENRY *et al.*, 1992).

De forma mais simplificada, a síntese dos heteropoliácidos consiste na adição de ácido em excesso em soluções aquosas contendo o heteroátomo com o oxianion desejado. Na Figura 18, apresentam-se os esquemas de duas possíveis reações na síntese dos heteropoliânions em meio ácido (HENRY *et al.*, 1992).

Figura 18. Representação da síntese do isopoliânion e heteropoliânions



Fonte: HENRY *et al.*, 1992 (adaptado), onde M é W ou Mo.

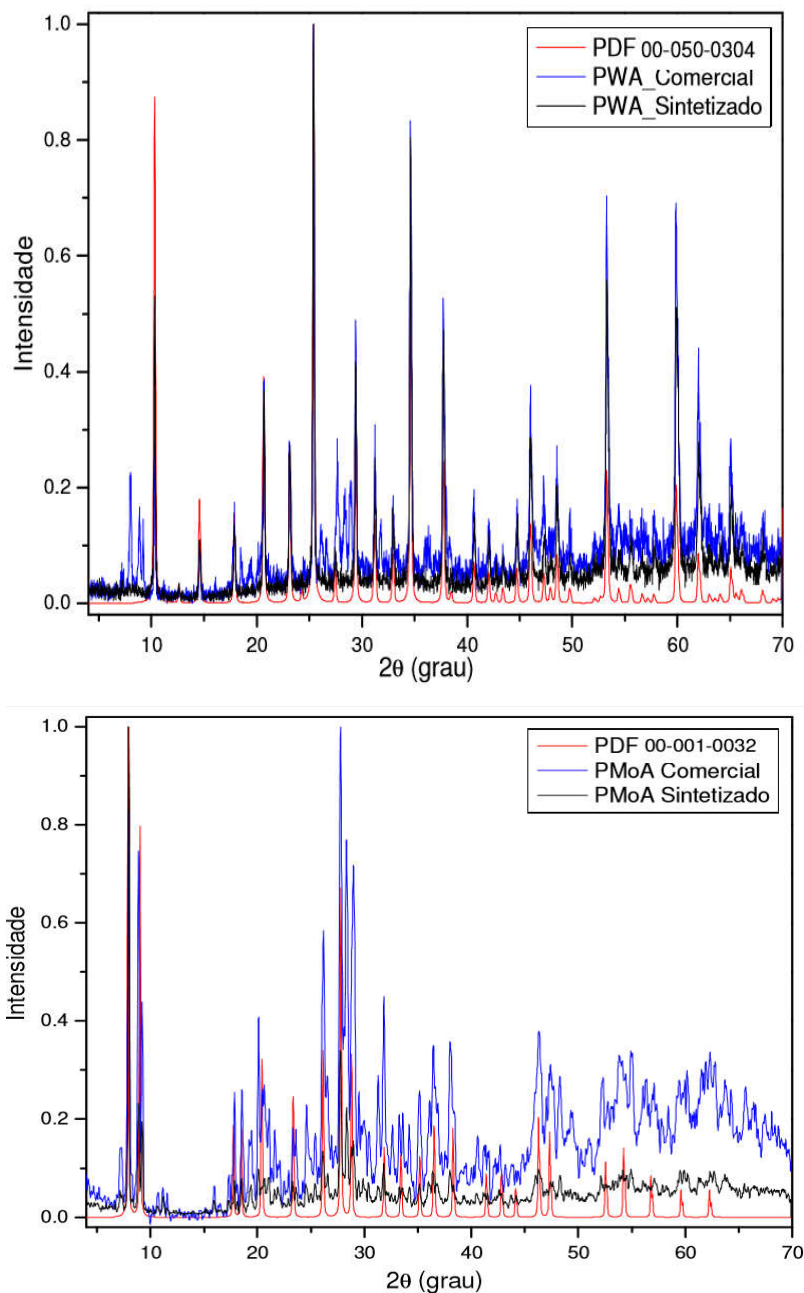
Geralmente, as constantes de equilíbrio e as taxas de formação das reações são grandes o suficiente para que os poliânions possam ser cristalizados como sais a partir das misturas acidificadas à temperatura ambiente. Embora se deva trabalhar em condições estequiométricas para o desenvolvimento de uma reação química equilibrada, em alguns casos, o excesso de heteroátomos ou de ácido é necessário (HENRY *et al.*, 1992).

Stanzani (2009) sintetizou a estrutura de Keggin de heteropoliácidos do tipo  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (fosfotúngstico) e  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (fosfomolibdico) utilizando a metodologia de Bailar *et al.* (1939). Na síntese, soluções aquosas contendo o sal  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  foram adicionadas a soluções de tungstanato ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) ou molibdato ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) de sódio. Em seguida, um ácido forte (HCl) foi adicionado e um precipitado contendo o heteropoliácido é formado. A extração líquido-líquido foi realizada por adição de éter etílico, dando origem à formação de três camadas, sendo a mais densa, o complexo éter-ácido, a intermediária, a solução aquosa e a menos densa, a solução de éter. O complexo foi extraído e purificado pela adição de água e éter (dissolução do NaCl formado). Em seguida, o éter foi evaporado e o precipitado formado é o heteropoliácido. Os catalisadores foram denominados PWA ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e PMoA ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ).

Com o objetivo de comprovar a formação das estruturas cristalinas correspondentes, os autores realizaram análises por difração de raios X das

amostras comerciais e sintetizadas, e os difratogramas são apresentados na Figura 19. Segundo os autores, os picos de difração das estruturas PWA, comercial e sintetizada, correspondem aos planos de difração da estrutura cristalina cúbica de fórmula  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  (STANZANI, 2009).

Figura 19. Difratogramas de raios X das amostras PWA e PMoA comercial e sintetizadas



Fonte: STANZANI, 2009.

No entanto, podem-se notar diferenças entre os difratogramas dos heteropoliácidos sintetizados e comerciais da Figura 19. Essas pequenas diferenças podem ser atribuídas à quantidade de água de hidratação que, segundo Corma (1995), influencia nos picos cristalinos dos heteropoliácidos.

#### 1.6.3.2 Sais de heteropoliácidos – catalisadores

Como já mencionado, os heteropoliácidos são extremamente solúveis em água, sendo essa uma grande desvantagem quando utilizados em meio aquoso. No caso específico da síntese de ácido adípico, realizada utilizando uma solução aquosa de  $H_2O_2$  (30 %), a água está presente no meio reacional, além de ser um subproduto da reação. Então, a presença do heteropoliácido como catalisador tornaria a reação homogênea e, como já mencionado, acarretaria problemas no processo como a dificuldade no reuso do catalisador e em sua separação dos produtos. Assim, há o interesse na busca por catalisadores insolúveis em meio aquoso (CORMA, 1995, MIZUNO e MISONO, 1994).

Os sais de heteropoliácidos, ou simplesmente heteropolissais, podem ser sintetizados a partir da troca iônica parcial ou total do contra-ânion (próton) dos heteropoliácidos. Essa troca iônica pode trazer benefícios como hidrofobicidade aos catalisadores, além de poder aumentar sua área específica, dependendo do cátion selecionado para a troca. Por isso, a natureza do contra-ânion é fundamental e afeta, além da solubilidade, outras propriedades físico-químicas dos heteropolissais, como acidez e estabilidade térmica. Os heteropoliácidos apresentam estruturas flexíveis que viabilizam a troca iônica sem afetar o ânion de Keggin (CORMA, 1995, KOZHEVNIKOV, 1998).

A lista com valores dos raios iônicos, solubilidade em água e áreas de alguns cátions após a troca iônica com heteropoliácidos para formar heteropolissais é apresentada na Tabela 5 (KOZHEVNIKOV, 1998; CORMA, 1995; MIZUNO e MISONO, 1994). Heteropolissais com contra-ânion que possua raio iônico inferior a 1,33 Å apresentam comportamento físico-químico muito semelhante aos seus precursores heteropoliácidos, como a solubilidade em  $H_2O$ . São, também, não porosos e possuem baixa área específica ( $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Diferentemente dos demais contra-ânions, os heteropolissais contendo os cátions monovalentes  $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  e  $NH_4^+$  apresentam propriedades diferentes dos demais sais, pois são insolúveis em

solventes polares, como a água, devido à baixa energia de solvatação (CORMA, 1995, BONARDET *et al.*, 1995).

Tabela 5. Propriedades físico-químicas de alguns heteropolissais

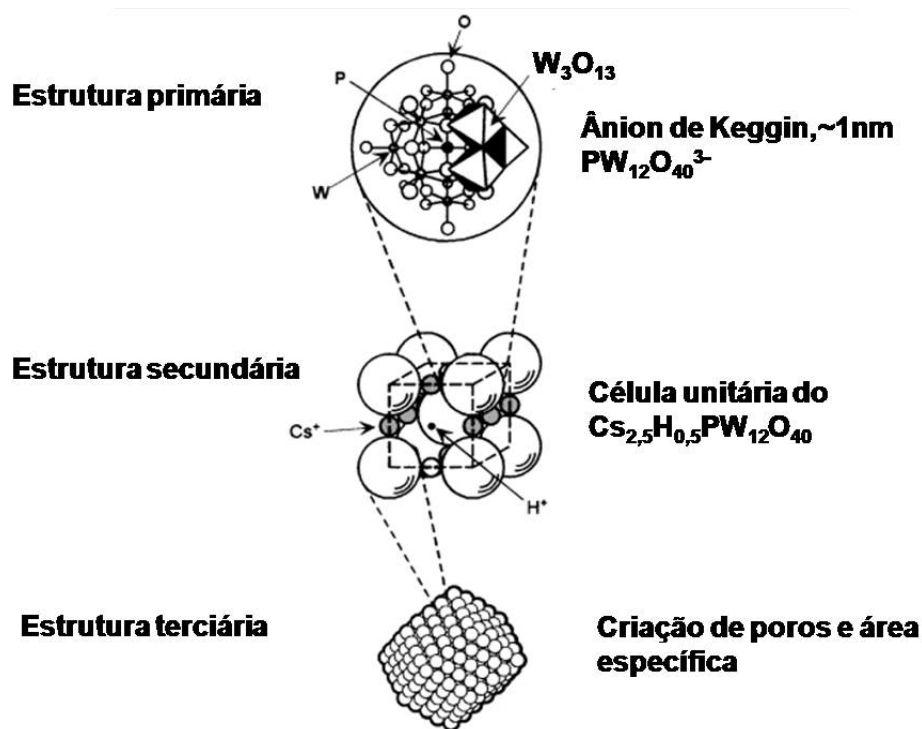
Contra-ânion	Raio iônico (Å)	Solubilidade em H <sub>2</sub> O	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Li <sup>+1</sup>	0,68	Sim	<10
Na <sup>+1</sup>	0,97	Sim	<10
Ag <sup>+1</sup>	1,26	Sim	<10
Mg <sup>+2</sup>	0,66	Sim	<10
Ca <sup>+2</sup>	0,99	Sim	<10
Cu <sup>+2</sup>	0,72	Sim	<10
Zn <sup>+2</sup>	0,74	Sim	<10
Al <sup>+3</sup>	0,51	Sim	<10
Fe <sup>+3</sup>	0,64	Sim	<10
La <sup>+3</sup>	1,02	Sim	<10
Ce <sup>+3</sup>	1,03	Sim	<10
K <sup>+1</sup>	1,33	Não	>100
Rb <sup>+1</sup>	1,47	Não	>100
Cs <sup>+1</sup>	1,67	Não	>100
NH <sub>4</sub> <sup>+1</sup>	1,43	Não	>100

Fonte: KOZHEVNIKOV, 1998.

A Figura 20 ilustra as estruturas primária, secundária e terciária após a inserção de um contra-ânion de Cs que ocorre na estrutura secundária do heteropoliácido e, assim como no heteropoliácido, gera uma disposição tridimensional (geralmente regular) que é constituída pela união de ânions de Keggin no heteropolissal. Essa estrutura é bastante flexível e pode ocorrer reestruturação dependendo do contra-ânion utilizado e dos tratamentos térmicos realizados. Propriedades como volume de poros, área específica e acidez podem ser alteradas na estrutura terciária. Essas características podem ser fundamentais para determinados sistemas reacionais heterogêneos (CORMA, 1995, MIZUNO e MISONO, 1994). Bonardet *et al.* (1995) sintetizaram sete tipos diferentes de heteropolissais: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, K<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,

$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ . Todas as amostras foram pré-tratadas a 200 °C por 12 horas, sob vácuo. Os autores caracterizaram os sais pela análise de fisissorção de  $\text{N}_2$  e constataram a presença de microporos em todos os catalisadores. Além disso, com exceção do  $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $S_{\text{BET}} = 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), todos apresentaram áreas superiores a  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Figura 20. Estruturas primária, secundária e terciária de Keggin: ilustração para inserção de contra-íon (ex.: Cs = céσιο)



Fonte: MISONO, 2001.

Segundo Misono (1987), a estrutura secundária do  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  é a mesma que a do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , onde cada  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  é substituído por um átomo de céσιο.

Alguns autores vêm aplicando heteropolissais em diferentes sistemas reacionais via catálise heterogênea (NARASIMHARAO *et al.* 2007, OKUHARA *et al.* 1992, CORMA *et al.* 1996).

Narasimharao *et al.* (2007) sintetizaram catalisadores do tipo  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0,9 - 3$ ) para produção de biodiesel. Segundo os autores, os materiais apresentam propriedades físico-químicas diferentes, como insolubilidade em meio



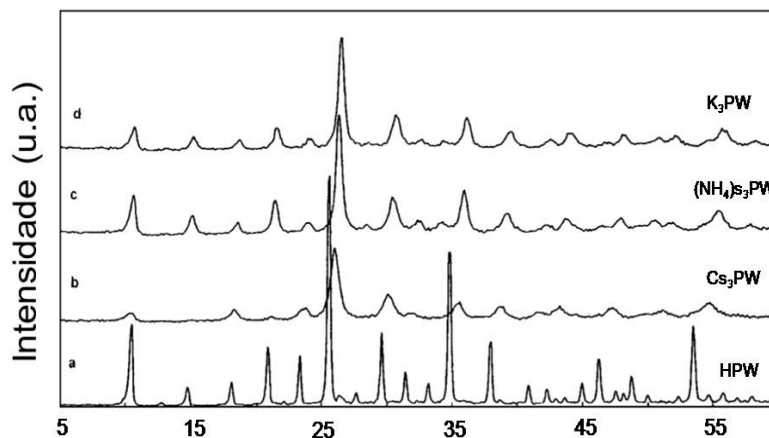
aquoso, aumento da área específica e modificação na acidez total dos catalisadores, que podem afetar sua seletividade e atividade na produção do biodiesel. Ainda segundo os autores, o catalisador  $\text{Cs}_{2.3}\text{H}_{0.7}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  pôde ser reciclado pelo menos três vezes, com perda insignificante na atividade.

Nishimura *et al.* (1991) também sintetizaram  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  e o utilizaram na reação de alquilação do m-xileno e do 1,3,5-trimetilbenzeno. Os autores obtiveram, para este catalisador atividade até 22 vezes superior a de catalisadores heterogêneos como  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  e três vezes maior que a de catalisadores homogêneos como  $\text{HAl}_2\text{Cl}_7$ . Segundo Okuhara *et al.* (1992), a atividade catalítica do  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  não pode ser explicada somente pelas propriedades ácidas dos heteropolissais, segundo os autores, a natureza hidrofóbica da superfície do sal  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  pode ser um fator adicional para explicar a melhor atividade catalítica na reação em questão.

Corma *et al.* (1996) estudaram a alquilação do isobuteno com 2-buteno, utilizando heteropolissais como catalisadores heterogêneos do tipo  $\text{A}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , com  $\text{A} = \text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  e  $x = 1; 2; 2,5$  e  $3$ . Os autores mostraram que os catalisadores além de serem ativos para a reação em fase aquosa, também apresentaram características físico-químicas diferentes entre si. No entanto, não apresentaram dados de reuso dos catalisadores na reação de alquilação. Na Figura 21, apresentam-se os difratogramas de raios X dos materiais obtidos, onde os autores comparam o perfil cristalográfico do heteropoliácido e dos heteropolissais sintetizados. Segundo os autores, o deslocamento nos picos dos sais oriundos de heteropoliácidos ocorre porque há um rearranjo em sua estrutura cristalina após a inserção dos contra-ânions pelo método convencional de troca iônica.

Chamack *et al.* (2014) sintetizaram catalisadores do tipo  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}[\text{PMo}_{12y}\text{W}_y\text{O}_{40}]$  (onde  $x = 1-3$ ,  $y = 2-10$ ) suportados em SBA-15 e avaliados na dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno. Os resultados de FT-IR e difração de raios X mostraram que, além de formar a estrutura típica de Keggin, os heteropolissais estão altamente dispersos sobre a sílica porosa. Os autores, também, verificaram uma boa atividade catalítica para esta reação utilizando t-BuOOH como agente oxidante. No entanto, observaram uma queda na atividade catalítica, principalmente, da primeira para a segunda corrida. Os autores atribuíram a queda de atividade à diminuição de sítios ativos. No entanto, os autores não levaram em consideração a possibilidade de uma possível lixiviação do catalisador.

Figura 21. Difratoogramas de raios X dos heteropolissais com troca iônica total: a)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW), b)  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{Cs}_3\text{PW}$ ), c)  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e d)  $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{K}_3\text{PW}$ )



Fonte: CORMA *et al.* 1996.

Para estudar o comportamento catalítico (atividade e seletividade) dos heteropolissais, é necessário um melhor entendimento de sua estrutura. Assim, diversas técnicas, como adsorção de nitrogênio e argônio, difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho, entre outras, vêm sendo aplicadas nesses materiais com objetivo de elucidar essas questões. Já existem na literatura, alguns modelos para representar esses sais. Um desses modelos assume que existe no catalisador  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  uma monocamada de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  disperso sobre a partícula do heteropolissal neutro que cobre sua superfície como uma camada isoestrutural com o suporte. O segundo modelo admite que quando se utilizam quantidades estequiométricas de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , forma-se uma solução sólida ( $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), que pode ser definida como uma estrutura na qual os sítios são ocupados em proporção variável por um ou mais átomos ou grupos de elementos químicos sem afetar sua estrutura cristalina. Neste modelo, também, há a formação de monocamada de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (MIZUNO e MISONO, 1994, LANGPAPE *et al.*, 1999).

Segundo a literatura (WEINSTOCK *et al.*, 1999, GRIGORIEV *et al.*, 2001), o raio iônico dos metais alcalinos aumenta da seguinte forma:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ , e é oposta ao seu raio hidrodinâmico, que é definido como o raio do íon levando-se em consideração as moléculas de água de hidratação que o cercam,  $(\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n)^+ >$

$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+ > \text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ). Os cátions maiores e menos hidratados associam-se mais fortemente aos poliânions, o que diminui a densidade de cargas negativas de forma mais eficaz do que os cátions menores e mais hidratados. Este fato pode influenciar, diretamente, tanto na reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quanto nas reações de oxidação e hidrólise.

#### 1.6.4 Propriedades dos heteropoliácidos e heteropolissais de Keggin

Os polioxometalatos apresentam características bastante particulares, tanto em suas microestruturas quanto em suas propriedades físico-químicas. São materiais resistentes à temperatura, até 500 °C para os heteropoliácidos de Keggin (BARDIN *et al.* 1998) e acima de 700 °C para os heteropolissais. No caso dos heteropolissais, esta estabilidade pode variar dependendo do cátion e do heteropoliácido precursor utilizado na síntese. Já para as propriedades ácidas, os heteropolissais também podem apresentar acidez diferente, devido à sua vasta possibilidade de sínteses. Em relação aos metais utilizados, os materiais que são constituídos por Mo e W formam os polioxometalatos mais estáveis, além de serem potenciais armazenadores de elétrons por estarem em seus estados de oxidação mais elevados (KOZHEVNIKOV, 1998, MISONO, 1987).

As propriedades físico-químicas mais importantes dos polioxometalatos são o potencial de oxidação, a estabilidade e a acidez que serão abordadas mais profundamente, a seguir.

##### 1.6.4.1 Potencial de oxidação

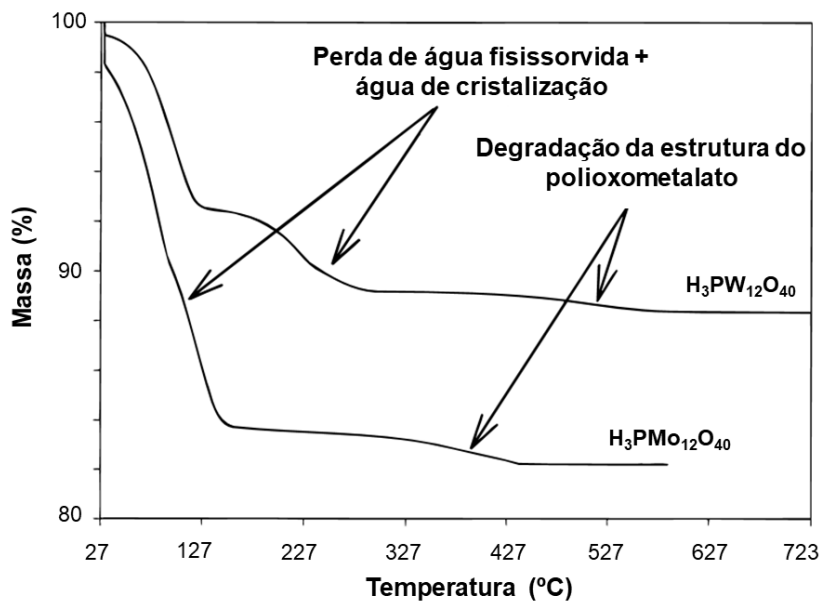
Os polioxometalatos apresentam propriedades oxidativas variadas. Dependendo dos metais de transição (W, Mo) bem como dos heteroátomos (P, Si) utilizados, os valores do potencial de oxidação dos polioxometalatos podem variar significativamente. Em relação aos metais, os potenciais de oxidação dos heteropoliácidos de Keggin seguem a ordem:  $\text{HPMo} > \text{HPW}$ . Quanto aos heteroátomos, seguem a seguinte ordem:  $\text{HPMo} > \text{HSiMo} \gg \text{HPW} > \text{HSiW}$  (KOZHEVNIKOV, 1998). No entanto, segundo López *et al.*, (2012), a reoxidação na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ocorrer com facilidade em ambos os polioxometalatos de tungstênio e molibdênio.

### 1.6.4.2 Estabilidade térmica

A resistência térmica dos polioxometalatos varia fortemente com o metal de transição, bem como com o heteroátomo e o tipo de estrutura (Keggin, Dawson etc.). Em geral, os heteropoliácidos são bastante estáveis até 400 - 450 °C, dependendo do tipo de heteropoliácido, ou seja, depende de sua composição química (MAROSI *et al.* 2000 e TATIBOUËT *et al.* 1997, BARDIN *et al.* 1998). Para as formas ácidas de polioxometalatos, a seguinte ordem de estabilidade térmica decrescente foi proposta para as estruturas de Keggin:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  (BARDIN *et al.*, 1998, KOZHEVNIKOV, 1998 MIZUNO e MISONO, 1998).

Bardin *et al.* (1998) também verificaram a maior estabilidade térmica do heteropoliácido de tungstênio frente ao de molibdênio. Os resultados da análise termogravimétrica, TGA (fluxo de He = 100 mL min<sup>-1</sup>) são apresentados na Figura 22. Segundo os autores, o heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  perde água de cristalização e fisissorvida até aproximadamente 170 °C e, a partir desta temperatura, começa a haver a decomposição da estrutura de Keggin; já para o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  essa temperatura é mais elevada (~270 °C).

Figura 22. Análise termogravimétrica do  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$



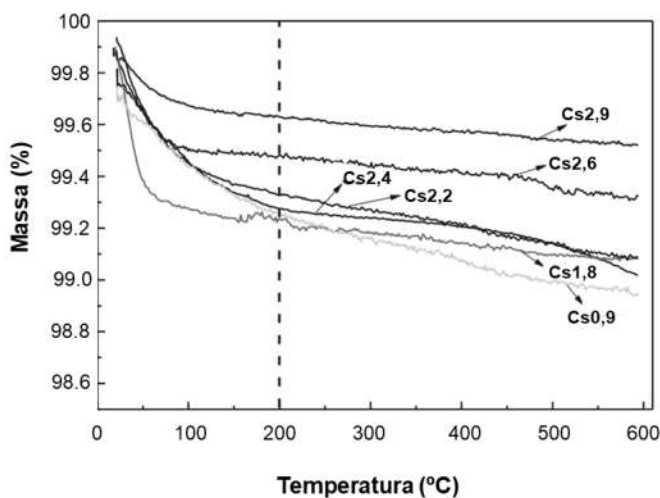
Fonte: BARDIN *et al.*, 1998 (adaptado).

Segundo Haber *et al.* (2005), a perda de água de hidratação é irreversível e pode afetar o desempenho catalítico. Afirmaram, assim como Bardin *et al.* (1998), que a decomposição do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ocorre somente em temperaturas acima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura superior à sugerida por Kozhevnikov (1998) e Mizuno e Misono (1998).

Já os sais de heteropoliácidos, ou heteropolissais, apresentam um aumento pronunciado na estabilidade térmica em relação aos heteropoliácidos. Segundo alguns autores, ocorre reestruturação com a entrada dos cátions de maior raio iônico como o cátion  $\text{NH}_4^+$  ou metais alcalinos como  $\text{Cs}^+$  e  $\text{K}^+$ , gerando uma estrutura mais resistente. Haber *et al.* (2005), que sintetizaram heteropolissais do tipo  $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , mostraram que este começa a se decompor em temperaturas superiores a  $897\text{ }^\circ\text{C}$ .

Eom *et al.* (2014) sintetizaram sais de heteropoliácidos à base de Cs ( $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $x = 0,9; 1,8; 2,2; 2,4; 2,6$  e  $2,9$ ) e os resultados de análise termogravimétrica, realizada sob fluxo de  $\text{N}_2$ , mostram que a perda de massa diminui com o aumento da concentração de Cs na estrutura dos heteropoliânions (Figura 23). O mesmo comportamento foi observado anteriormente por Langpape *et al.* (1999), também com heteropolissais de césio, mas utilizando o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  como precursor.

Figura 23. Análise termogravimétrica dos heteropolissais do tipo  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}$  ( $x = 0,9; 1,8; 2,2; 2,4; 2,6$  e  $2,9$ )



Fonte: EOM *et al.*, 2014 (adaptado).

### 1.6.4.3 Acidez

Como descrito anteriormente, a forma iônica dos cristais de heteropoliácidos é composta por heteropoliânions e a estrutura secundária é formada pelo empacotamento dos poliânions ligados por prótons como  $H^+$  e  $(H_2O_5)^+$ , além da água de hidratação. A acidez tanto dos heteropoliácidos quanto de seus sais, é resultado da grande dimensão desses poliânions e da fraca interação destes com os prótons de compensação,  $H^+$  e  $(H_2O_5)^+$  no caso dos heteropoliácidos e  $NH_4^+$ ,  $K^+$  ou  $Cs^+$  no caso dos heteropolissais, causada pela baixa densidade de cargas e por se encontrarem deslocalizadas em sua estrutura (CORMA, 1997, KOZHEVNIKOV, 1998). Timofeeva *et al.* (1993) realizaram a adsorção de arenas sobre HPW e constataram, por espectroscopia no ultravioleta visível, que os heteropoliácidos possuem predominantemente acidez de Brønsted.

No entanto, a localização desses prótons na estrutura do heteropoliácido ainda é muito controversa e algumas hipóteses são propostas. Os prótons, ou se encontram em oxigênios terminais, ou estão localizados nas pontes W-O-W, como em solução aquosa. A primeira hipótese foi proposta por Brown *et al.* (1977) e Kozhevnikov *et al.* (1995). Esses últimos utilizaram resultados de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) de  $^{17}O$  e sugeriram que os prótons estão localizados predominantemente nos oxigênios terminais. Quando o heteropoliácido é hexahidratado, os ânions de Keggin estão conectados pelo íon  $H_2O_5^+$  (Figura 24 a). Já quando o heteropoliácido está na forma desidratada, ocorre uma migração entre as quatro posições equivalentes do tipo  $M=O\cdots H^+\cdots O=M$  onde  $M=Mo$  ou  $W$  (Figura 24 b). Posteriormente, Bardin *et al.* (1998) propuseram por Teoria do Funcional da Densidade – DFT (*Density Functional Theory*) que os locais mais prováveis de localização dos prótons são nas pontes do metal ( $Mo$  ou  $W$ ) com os átomos de oxigênio.

Reforçando hipóteses propostas por Okuhara e Mizuno (1996), outros autores (FILEK *et al.*, 2015, HABER *et al.*, 2002) também afirmam que as propriedades ácidas dos sais de heteropoliácidos podem resultar da presença dos prótons residuais derivados do heteropoliácido e/ou a partir de moléculas de água coordenadas aos cátions, que foram introduzidos nos heteropoliânions. A água pode se coordenar aos átomos metálicos e, posteriormente, ser dissociada gerando prótons ácidos adicionais, de acordo com a seguinte equação:



1; 2; 2,5 e 3). Entre outras caracterizações, realizaram técnicas calorimétricas e de adsorção de piridina e conseguiram observar que há diferença na força dos prótons com a seguinte ordem de acidez:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cong \text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} > \text{CsH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Resultados similares foram obtidos por Okuhara *et al.* (2000) para os polioxometalatos  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , onde obtiveram, também por calorimetria de adsorção, um consumo de  $1,05 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $0,13 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ , respectivamente.

As propriedades ácidas dos polioxometalatos totalmente substituídos podem ser atribuídas à presença de prótons residuais, segundo Highfield *et al.* (1984). De acordo com Ukshe *et al.* (1989), outra possibilidade é que a substituição de cátions monovalentes como  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$  pode causar a dissociação de moléculas de água, o que talvez aumente a concentração de prótons livres. No entanto, segundo Corma (1995), centros ácidos de Lewis também podem ser formados nas estruturas dos heteropolissais.

De acordo com Izume *et al.* (1983), os heteropoliácidos de Keggin possuem basicidade relativamente fraca. Utilizando a análise de ressonância magnética nuclear, os autores estimaram a seguinte ordem de força básica para os heteropoliácidos de Keggin:  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ . Segundo alguns autores, essa fraca basicidade pode desempenhar um papel importante na estabilização de intermediários de compostos orgânicos (IZUME *et al.*, 1983, KOZHEVNIKOV, 1998). Já no caso dos heteropolissais, segundo Corma, 1995, a basicidade do heteropoliânion pode ser alterada pela presença do cátion, como o  $\text{Cs}^+$ , mudando as propriedades ácido-base dos materiais, que pode alterar a atividade catalítica destes heteropolissais em um determinado sistema reacional.

#### 1.6.5 Formação de espécies ativas: os sítios catalíticos

O peróxido de hidrogênio apresenta propriedades nucleofílicas e eletrofílicas. A ligação O-O no peróxido de hidrogênio é facilmente polarizada, sendo muito mais nucleofílica que a água. Além disso, ela é relativamente fraca, aproximadamente 213 kJ, e começa a se dissociar a 35 °C (JONES e CLARK, 1999). Os heteropoliácidos, fosfotúngsticos ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e fosfomolibdicos ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), possuem alta capacidade de oxidação e forte acidez como suas principais características (KOZHEVNIKOV e MATIVEEV, 1983, SANTOS *et al.*, 2008).



Como já mencionado anteriormente, Mugdan e Young *et al.* (1949) foram alguns dos primeiros a introduzir compostos contendo tungstênio junto ao peróxido de hidrogênio em reações de epoxidação e, a partir daí, diversos grupos vêm publicando artigos sobre o assunto (VENTURELLO *et al.*, 1983, KABAYASHI *et al.*, 1987, SATO *et al.*, 1998, FREITAG *et al.*, 2003, DENG *et al.*, 1999, CAO *et al.*, 2018).

O uso de peróxido de hidrogênio associado a heteropoliácidos em sistemas homogêneos já está bem documentado na literatura. A ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por metais de transição leva à geração de um grande número de complexos peroxo metálicos com vários níveis de coordenação (MIZUNO *et al.*, 2005). No entanto, Venturello *et al.* (1983) foram os primeiros a propor um intermediário peroxo formado entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e polioxometalatos em um sistema homogêneo e o aplicaram, com grande eficiência, na epoxidação de alcenos. O composto, denominado complexo Venturello, possui a fórmula  $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{-3}$ . Embora a elucidação dos mecanismos de formação destes complexos ainda não esteja bem explicada, ela, basicamente, envolve a degradação de complexos de Keggin,  $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ , que, segundo os mesmos autores, ocorre com aparente facilidade na presença do peróxido de hidrogênio, gerando o verdadeiro catalisador das reações de epoxidação (VENTURELLO *et al.*, 1983, NEUMANN e KHENKIN, 1994). Nojima *et al.* (2015) também sintetizaram catalisadores do tipo  $\{(PO_4)[WO(O_2)_2]_4\}^{-3}$  modificados com zinco e suportados em SnO<sub>2</sub> e os aplicaram, com eficiência, em reações de epoxidação do ciclo-octeno. Os autores utilizaram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (60 %) como agente oxidante, pressão atmosférica e temperatura de 60 °C, e conseguiram obter 81 % do epóxido após 24 horas de reação.

Os melhores rendimentos e seletividades em produtos estão diretamente ligados à interação entre o substrato e o sítio ativo. A compreensão acerca da interação dos sítios ativos na superfície dos catalisadores heterogêneos é baseada no princípio de Sabatier. Segundo este princípio, é necessária a existência de um intermediário relativamente estável formado entre a superfície do catalisador e um substrato. A estabilidade deste intermediário deve ser suficiente para que sua formação ocorra em quantidades adequadas para que a reação se processe. É importante ressaltar que os sítios ativos podem incluir uma ou mais espécies (ou átomos) para poder promover reações (DEUTSCHMANN *et al.* 2009).

No entanto, os diversos estudos acerca dos intermediários referem-se quase sempre à interação entre os polioxometalatos e o peróxido de hidrogênio com a

deterioração dos polioxometalatos para formar as espécies ativas (CSÁNYI e JÁKY, 1990, CSÁNYI e JÁKY, 1991 LOPÉZ *et al.*, 2012).

Mouheb *et al.* (2018) sintetizaram polioxometalatos do tipo  $(\text{NH}_4)_x\text{APMo}_{12}\text{O}_{40}$  (onde A =  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$  ou  $\text{Sn}^{+2}$ ) para produção de ácido adípico na presença de peróxido de hidrogênio. A reação foi realizada a 90 °C por 20 h e pressão atmosférica, com rendimento de 56 % em ácido adípico. Segundo os autores, esses materiais são insolúveis aos substratos cicloexanona e cicloexanol. No entanto, ocorre decomposição do peróxido de hidrogênio que é muito sensível ao contato da superfície metálica, podendo envolver a formação de espécies metal-peroxo. Ainda segundo os autores, a formação de espécies metal-peroxo pode ser a causa da parcial solubilização dos heteropolissais de amônio. No entanto, ainda que ocorra parcial solubilização do catalisador, este pôde ser reutilizado sem perda da atividade catalítica.

Bohstrom *et al.* (2010) realizaram a síntese de ácido adípico a partir do cicloexeno utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante via catálise heterogênea. Os autores sintetizaram catalisadores de sílica funcionalizada com tungstênio. Os resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) mostraram que o tungstênio pode se coordenar de diferentes formas estáveis com os grupos silanóis, através de espécies diferentes de tungstênio,  $\text{W}^{+4}$ ,  $\text{W}^{+5}$  e  $\text{W}^{+6}$ . E todas essas espécies formam complexos, na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eficientes na reação de oxidação do cicloexeno. A reação foi conduzida a 80 °C e pressão atmosférica, e obtiveram um rendimento de 95 % em ácido adípico no final de 24 horas de reação. Ainda segundo os autores, seu melhor catalisador pode ser reutilizado pelo menos uma vez, sem perder a atividade e a seletividade a ácido adípico.

Alcañis-Monge *et al.* (2014) mostraram que heteropolissais de molibdênio ( $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) apresentam elevada atividade e seletividade para ácido adípico a partir do cicloexeno, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Os experimentos foram realizados sob pressão autógena, a 75 °C e obtiveram 80 % de rendimento em ácido adípico em 6 horas de reação. Segundo os autores, intermediários peroxometálicos foram formados na superfície de nanopartículas de catalisador e provaram serem sítios ativos para a produção de ácido adípico. No entanto, os autores adicionaram ácido acético ao meio reacional. Este ácido promove as reações de hidrólise. Na ausência deste ácido, o rendimento em AA cai para 13 % em 6 horas de reação. Já o reuso do catalisador apresentou queda no

rendimento em AA, mesmo na presença do ácido acético, passando de 80 para 69 %, após a terceira corrida.

#### 1.6.6 Considerações finais

A oxidação catalítica é um importante processo na conversão de insumos, principalmente os derivados do petróleo, em produtos químicos com alto valor de mercado. Em termos industriais, os produtos que são obtidos por essa rota encontram diversas aplicações, em diferentes áreas da indústria química. Os aspectos abordados em toda a revisão ressaltaram o problema ambiental causado pelos subprodutos gerados nas reações tradicionais de oxidação do cicloexeno para a produção de ácido adípico, com destaque ao  $N_2O$ . Sabe-se que os produtos variam com o tipo de catalisador utilizado, o número de etapas no processo de oxidação do cicloexeno e o tipo de agente oxidante, entre outros parâmetros.

Polioxometalatos do tipo Keggin se destacam por apresentarem excelentes propriedades físico-químicas. Em especial, os que contêm fósforo como heteroátomo central, por poderem gerar materiais mais ácidos, foram selecionados para este trabalho. No entanto, os heteropoliácidos, forma protônica dos polioxometalatos, são totalmente solúveis em solventes polares como a  $H_2O$ . A síntese de sais de heteropoliácidos, ou heteropolissais, através da troca iônica dos seus prótons  $H^+$  com cátions de raios iônicos maiores,  $Cs^+$  e  $K^+$  geram compostos insolúveis e com maiores áreas. Esta troca proporciona insolubilidade dos catalisadores em meio aquoso, o que viabiliza a reação de oxidação do cicloexeno utilizando polioxometalatos via catálise heterogênea, utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante.

Também ficou clara a influência da acidez na obtenção de ácido adípico, principalmente, nas reações de hidrólise e, por isso, a importância do uso do fósforo como heteroátomo pela possibilidade de promover maior acidez aos catalisadores. Além disso, os polioxometalatos de tungstênio e molibdênio se destacaram por se reoxidarem com certa facilidade em relação a outros metais.

Além do catalisador, as condições reacionais interferem significativamente no sistema como um todo. Condições brandas para a obtenção de ácido adípico via catálise heterogênea em uma única etapa, sem o uso de ácidos orgânicos ou inorgânicos, são de grande interesse da área.

## 1.7 OBJETIVOS

Esta tese tem como objetivo principal contribuir para o desenvolvimento de uma rota para a síntese de ácido adípico com menor impacto ambiental, realizado em condições brandas de operação e em uma única etapa. Desta forma, propõe-se a sua síntese a partir da oxidação do cicloexeno utilizando catalisadores heterogêneos polioxometalatos do tipo Keggin, e peróxido de hidrogênio como agente oxidante, sem a adição de ácidos orgânicos e inorgânicos ao meio reacional.

Como objetivos específicos, destacam-se:

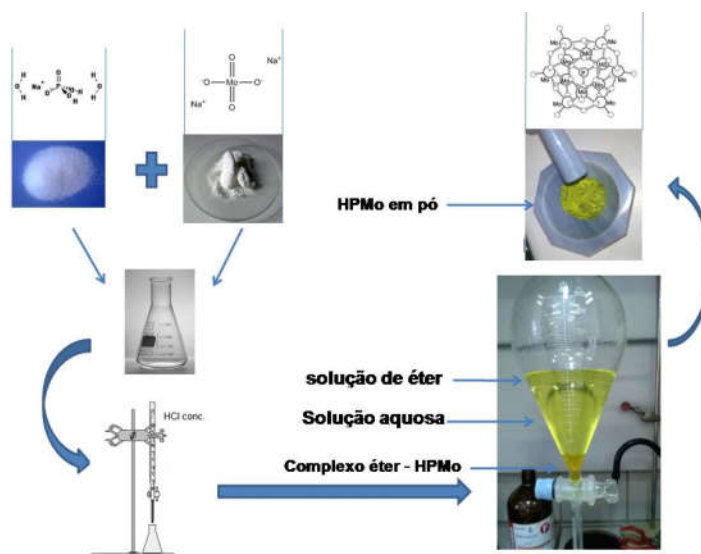
- Preparar heteropolissais à base de heteropoliácidos através de troca iônica com os cátions  $\text{Cs}^+$  e  $\text{K}^+$ , produzindo catalisadores heterogêneos em meio aquoso;
- Identificar e caracterizar suas estruturas e quantificar as espécies presentes nos catalisadores;
- Avaliar o desempenho catalítico dos heteropolissais na reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico, utilizando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante;
- Verificar a estabilidade do melhor catalisador através da sua reutilização no sistema reacional.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

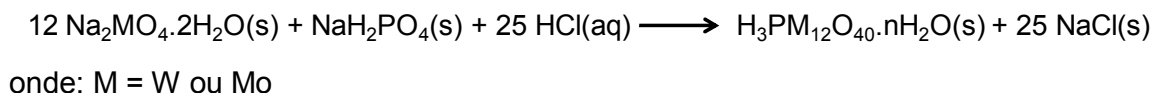
### 2.1 Preparo dos Heteropoliácidos $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$

A síntese dos heteropoliácidos de tungstênio ( $H_3PW_{12}O_{40}$  ou HPW) e molibdênio ( $H_3PMo_{12}O_{40}$  ou HPMo) foi realizada adaptando-se o procedimento descrito por Bailar (1939), onde uma solução aquosa contendo o heteroátomo fósforo (fosfato monossódico -  $NaH_2PO_4$ , Merck) é adicionada à solução aquosa de tungstanato de sódio ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , Merck) ou molibdato de sódio ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ , Sigma-Aldrich). Em seguida, ácido clorídrico (HCl - 37 %, Vetec) é adicionado em excesso para a formação de uma solução homogênea. Com o objetivo de extrair o heteropoliácido, adiciona-se éter etílico que promove a formação de três fases distintas, conforme se pode observar pela Figura 25. Nela, a fase menos densa é a solução de éter, a intermediária é a solução aquosa e a terceira fase, a mais densa, é formada pelo complexo éter-heteropoliácido. Essa fase é separada e o éter é facilmente evaporado. Então o heteropoliácido formado é seco em estufa por 24 horas a 120 °C. Finaliza-se o preparo com um tratamento térmico em mufla, a 200 °C. Os cristais formados são os heteropoliácidos e suas estruturas são confirmadas por técnicas de caracterização como a difração de raios X e a espectroscopia Raman.

Figura 25. Esquema para síntese do heteropoliácido de molibdênio ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ )



O procedimento experimental para a síntese de 15 g de heteropoliácido é descrito a seguir, conforme a seguinte reação química:

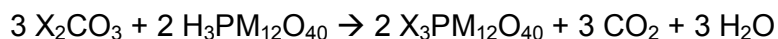


Inicialmente, promove-se a solubilização de 55 mmols de molibdato ou tungstanato de sódio di-hidratado ( $\text{Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Merck) em 120 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, e solubilização do fosfato monossódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Merck) em 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada,  $0,96 \text{ mol L}^{-1}$ . Estas duas soluções são, então, adicionadas a um *erlenmeyer*, e inicia-se a agitação (agitador magnético). A mistura é deixada sob agitação por 5 minutos. Então, 48 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  em ebulição é adicionada, e após 10 minutos, adiciona-se, gota a gota, 42 mL (0,503 mols) de ácido clorídrico (HCl – 37 %, Vetec) concentrado. Ocorre, então, a formação de solução homogênea, esverdeada para o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e esbranquiçada para o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, 35 mL de éter etílico ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , Vetec) são adicionados à solução, que é mantida sob agitação por 10 minutos. Finaliza-se, deixando a solução em repouso por 3 horas, quando ocorre a formação de uma mistura trifásica. Esta solução é transferida para um funil de separação, onde ocorre a extração do heteropoliácido com adição de mais 40 mL de éter etílico ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , Vetec). Então, a parte extraída (heteropoliácido) é mantida em repouso por 24 h para evaporação de todo éter etílico residual. O tratamento térmico dos heteropoliácidos ocorre em mufla, a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 3 h (taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

O rendimento em heteropoliácido, determinado pela diferença entre a massa teórica e a obtida após o tratamento térmico em mufla, dividido pela massa teórica, variou entre 90 e 95 % em massa. Adicionalmente, foram adquiridos padrões dos ácidos fosfomolibdico hidratados ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) e fosfotúngstico hidratado ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Vetec) que foram utilizados nas análises de caracterização, com objetivo de comparar com os heteropoliácidos sintetizados.

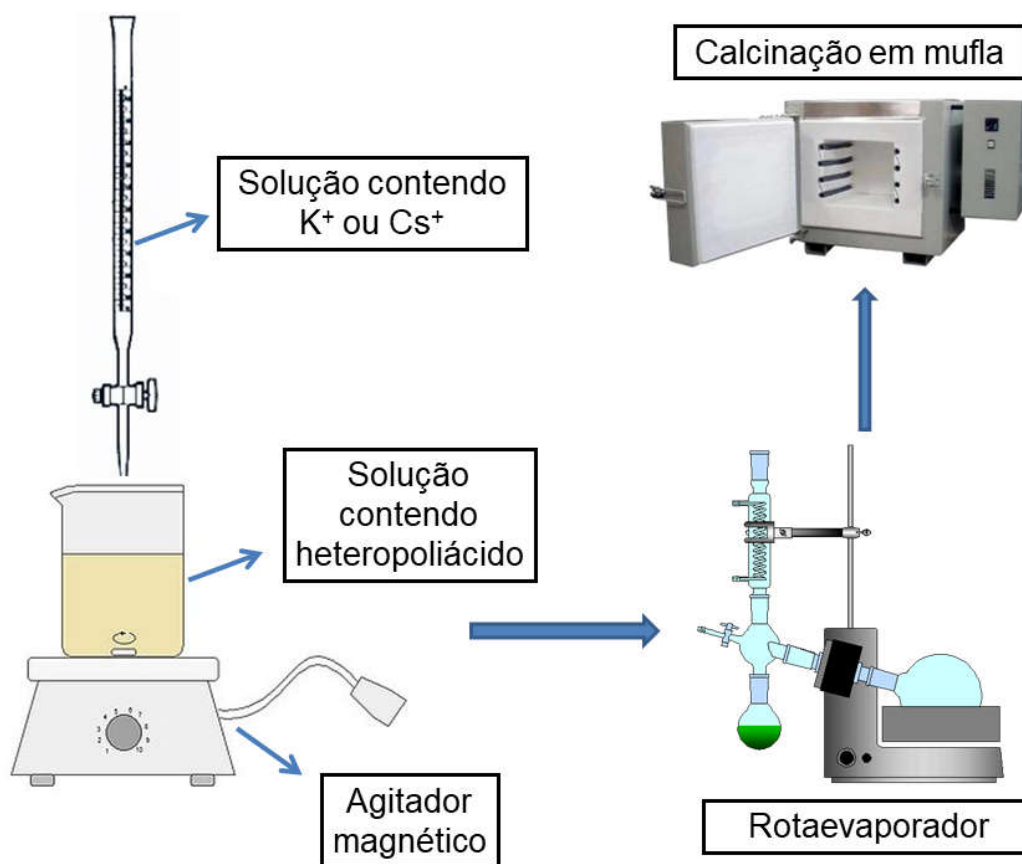
## 2.2 Preparo dos Catalisadores Heterogêneos (Heteropolissais)

Os sais de céσιο ( $\text{Cs}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ) e de potássio ( $\text{K}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ), com  $M = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  foram preparados seguindo o procedimento adaptado de Okuhara e Mizuno (1996). Utilizou-se o método da troca iônica, conforme a reação abaixo e o esquema apresentado na Figura 26.



onde:  $X = \text{Cs}$  ou  $\text{K}$ ;  $M = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ .

Figura 26. Esquema para a síntese dos heteropolissais -  $\text{X}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  (onde:  $X = \text{Cs}$  ou  $\text{K}$  e  $M = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ )

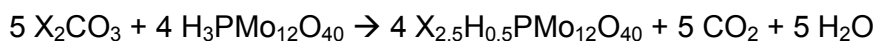


Fonte: O autor, 2019.

Os heteropolissais foram preparados a partir de soluções aquosas ( $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo o heteropoliácido sintetizado (HPW-200 ou HPMo-200), e outras contendo carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Vetec) ou carbonato de cério ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , Sigma-Aldrich), também contendo  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ . Os heteropolissais foram formados quando a solução contendo o cátion (K ou Cs) foi adicionada, gota a gota, sobre a solução do heteropoliácido, com agitação e à temperatura ambiente. Ao final da adição, a solução resultante foi deixada em repouso por 24 h. Posteriormente, evaporou-se o solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando um rotaevaporador, a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob vácuo. Os heteropolissais formados foram calcinados em mufla, em temperaturas variadas ( $200$ ,  $500$  ou  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), selecionadas com o objetivo de verificar a influência deste parâmetro sobre os heteropolissais.

Os catalisadores foram denominados  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (CsPW-600),  $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (KPW-600),  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (CsPMo-600) e  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (KPMo-600). Na Tabela 6, é apresentado um resumo das sínteses realizadas. Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas com o objetivo de verificar as propriedades físico-químicas e estruturais. A descrição das técnicas será apresentada na seção 2.3.

Além dos catalisadores trocados completamente ( $\text{X}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ), onde  $\text{X} = \text{Cs}$  ou  $\text{K}$ , também foram sintetizados dois heteropolissais com menor teor de Cs e K. Nestes casos, o metal de transição selecionado foi o Mo, devido este apresentar, segundo a literatura, propriedade redox superior aos polioxometalatos que contém W como metal de transição em sua estrutura (KOZHEVNIKOV, 1998). Estes heteropolissais foram preparados da mesma forma que os heteropolissais totalmente substituídos. No entanto, sua síntese é regida pela equação abaixo. Os catalisadores foram designados como  $\text{K}_{2,5}\text{PMo-600}$  e  $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo-600}$ , e a concentração molar foi igual para todos os reagentes,  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ .



onde:  $\text{X} = \text{Cs}$  ou  $\text{K}$ .



Tabela 6. Resumo das sínteses dos heteropoliácidos e heteropolissais

<i>Precusores</i>	<i>Heteropoliácido</i>	<i>Heteropolissal</i>	<i>Nomenclatura</i>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> e Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	-	HPW-200
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> e Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	-	HPMo-200
HPW-200 e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	K <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	KPW-200
HPW-200 e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	K <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	KPW-600
HPMo-200 e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	KPMo-600
HPW-200 e Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	CsPW-600
HPMo-200 e Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	CsPMo-200
HPMo-200 e Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	CsPMo-500
HPMo-200 e Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	CsPMo-600
HPMo-200 e Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> P <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Cs <sub>2,5</sub> PMo-600
HPMo-200 e Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	K <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> P <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	K <sub>2,5</sub> PMo-600

Fonte: O autor, 2019.

## 2.3 Caracterizações dos Catalisadores

### 2.3.1 Determinação da solubilização parcial dos heteropolissais por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Ensaio foram realizados com o objetivo de tentar avaliar uma possível solubilização dos heteropolissais. Para os experimentos, 10 mg de catalisador, previamente calcinado em diferentes temperaturas, foram adicionados em um *becher* contendo 10 mL de H<sub>2</sub>O e deixados 24 horas sob agitação à temperatura ambiente, em seguida, deixados em repouso e, finalmente, centrifugados. Para determinação da solubilização dos heteropolissais, parte do sobrenadante foi separada, filtrada (unidade filtrante Millex – volume de poros de 0,22 μ), acidificada com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> - Vetec, 36,5 % v/v), aproximadamente 5 % v/v, e analisada por ICP-OES Optima 8300 da Perkin Elmer, com potência do plasma de 1300 W e vazão auxiliar de 0,2 mL min<sup>-1</sup>. Soluções padrões do próprio equipamento (Perkin Elmer), com concentrações de 1, 2, 4 e 6 ppm foram utilizadas para calibração dos metais, Mo e W. Todos os outros produtos químicos utilizados foram de grau analítico de reagente.

### 2.3.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica utilizada na identificação e quantificação de elementos presentes no material sob análise. Uma fonte de radiação de alta energia provoca a excitação dos átomos da amostra, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. O retorno ao estado fundamental ocorre através de uma emissão de energia, característica de cada elemento químico, o que permite sua identificação e quantificação.

Essa análise foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo S8 TIGER dotado de tubo gerador de raios X de ródio (voltagem: 50 kV; corrente: 80 mA), sendo utilizada uma massa de 300 mg de heteropoliácidos e heteropolissais calcinados a 600 °C.

Esta técnica foi utilizada para determinar a composição química dos heteropolissais, realizada após a troca iônica dos heteropoliácidos e seus respectivos sais de potássio e céσιο.

### 2.3.3 Análise textural

A metodologia mais empregada na determinação da área específica de um sólido poroso é o método desenvolvido por *Brunauer, Emmet e Teller*.

Para a caracterização textural das amostras, foi utilizado o equipamento ASAP 2420 da Micromeritics. As áreas específicas foram obtidas através do método BET. A técnica consistiu em se adsorver N<sub>2</sub> à -196 °C, variando-se os valores de pressão e obtendo-se os correspondentes volumes adsorvidos, sendo estes dados usados para a construção de uma isoterma de adsorção, com a qual se determina a área específica do material. Foram analisados os heteropoliácidos e os heteropolissais calcinados, sendo as amostras (catalisadores) previamente secas, sob vácuo, a 300 °C, por, aproximadamente, 24 h.

### 2.3.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização de sólidos cristalinos. Foram obtidos os difratogramas dos sólidos gerados, após o preparo dos heteropoliácidos e tratamento a 200 °C em mufla, bem como dos heteropolissais calcinados a 600 °C, também em mufla. Os experimentos de DRX

dos heteropoliácidos e heteropolissais foram realizados em um difratômetro Bruker D8, com radiação Cu K $\alpha$ , e  $2\theta$  variando de 5 a 40 °, com passo de 0,02 °.

Esta técnica foi utilizada para comprovar a síntese dos polioxometalatos. No caso dos heteropoliácidos, foram utilizados padrões dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico hidratados, obtidos pela Sigma-Aldrich e Vetec, respectivamente. Em relação aos heteropolissais, utilizaram-se referências da literatura, nas quais os sólidos foram sintetizados de forma similar.

### 2.3.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia ou espalhamento Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona informações química e estrutural de um determinado material. Esta técnica teve como objetivo caracterizar a estrutura primária de Keggin dos polioxometalatos através das vibrações de suas ligações.

Os espectros de Raman foram coletados em um espectrômetro LabRAM HR800 (Horiba-Jobin Yvon), à temperatura ambiente, equipado com detector de condutividade térmica operando a -70 °C, usando laser de He-Ne com comprimento de onda de 632 nm. As análises foram realizadas na região compreendida entre 200 e 1200 cm<sup>-1</sup>, sendo coletados três espectros de cada amostra, heteropoliácidos e heteropolissais calcinados a 600 °C, com tempo de exposição ao feixe de 5 segundos e número de acumulações igual a 10. Foi utilizado filtro D006 para análise dos espectros Raman.

### 2.3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) provê indicações dos modos vibracionais de ligações químicas presentes na estrutura das moléculas, podendo ser utilizada para identificar um composto ou até mesmo investigar sua composição química qualitativa. Para obter as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra e é comparada com a transmitida na ausência da mesma. O espectrofotômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção.

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para identificar a estrutura primária de Keggin, bem como verificar as vibrações específicas de ligações H-O

presentes nos polioxometalatos, não observada pela espectroscopia Raman. Para essas análises, utilizaram-se pastilhas contendo 3 % de polioxometalatos em KBr. Os espectros foram coletados em um espectrômetro Nicolet iS50 FTIR da *Thermo Scientific*, na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Esta técnica é fundamentada no efeito fotoeletrônico e consiste em irradiar uma amostra com raios X de energia conhecida e medir a distribuição de energia cinética gerada a partir da interação do fóton com a matéria. De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis excitados pelos fótons de raios X construirão o espectro de XPS. Através dos espectros, podemos obter informações sobre a composição da superfície dos heteropolissais, além de possíveis interações entre os átomos dos polioxometalatos.

As análises dos heteropoliácidos e heteropolissais foram feitas num espectrômetro PHOIBOS 150 SPECS, utilizando radiação Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV e pressão de  $10^{-12}$  bar). A sensibilidade do equipamento é de  $\pm 0,3$  eV, assim, valores com deslocamentos igual ou inferior a esse valor não representam mudanças no ambiente eletrônico do elemento em questão. O nível eletrônico C1s foi tomado como referência para a calibração dos espectros obtidos. Foram utilizadas como energia de passagem, valores de 50 eV para o espectro do *survey* (espectros de ampla varredura), e passo mantido em 1 eV para obtenção do espectro. Já para o de alta resolução, que são as regiões do O1s, W4f, Mo3d, a energia de passagem utilizada foi de 20 eV. O passo foi mantido em 0,08 eV para a obtenção dos espectros das regiões. O modelo de picos, usando o método de subtração de *Shirley*, curvas mistas (*gaussianas-lorentzianas*), e todo tratamento matemático foi realizado utilizando a quantificação de *Tags* disponível no *software* CasaXPS versão 2.3.16 (FAIRLEY, 2009).

### 2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV – EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para a análise de microestrutura dos sólidos. Os microscópios MEV utilizam um feixe de elétrons

que permite resolver o problema da resolução máxima para o microscópio ótico. Os detectores EDS são, geralmente, associados ao MEV, como no caso deste trabalho, permitindo essa análise química da composição dos catalisadores. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) consiste na quantificação da energia liberada pela amostra após receber radiação. Quando um feixe de elétrons incide sobre essa amostra (catalisador), os elétrons são imediatamente excitados, mudando de nível energético. A energia liberada por esses elétrons ao retornarem para sua posição inicial é medida por um detector.

As análises foram conduzidas em um equipamento da FEI modelo Inspect S50, com filamento de tungstênio, HV (voltagem) = 20 KV, Mag (ampliação) = 2000 vezes, WD (distância de trabalho entre o topo da amostra e o detector) = 10,1, Spot (abertura da lente) = 6.

Assim como a caracterização química por fluorescência de raios X, através do MEV-EDS pode-se obter a composição química mássica (*bulk*) dos catalisadores. No entanto, esta técnica é considerada semi-quantitativa.

### 2.3.9 Análise termogravimétrica (TGA)

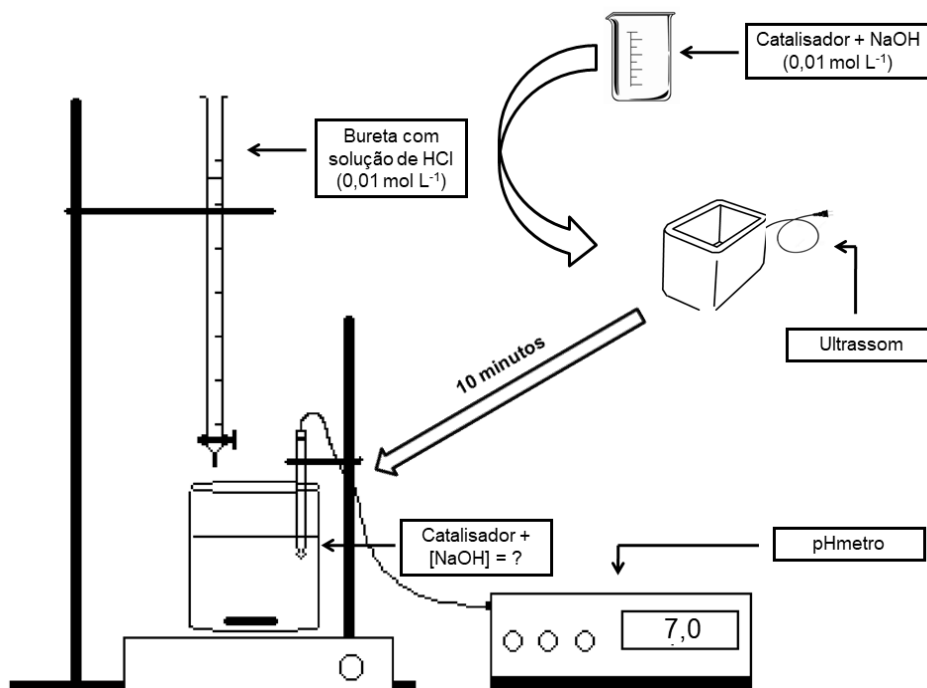
Termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra submetida a uma elevação ou resfriamento controlado da temperatura sob fluxo de gás inerte ou oxidante. Assim, é possível gerar curvas de variação de massa em função da temperatura, o que possibilita verificar, por exemplo, a estabilidade térmica e o grau de hidratação tanto dos heteropolissais quanto de seus precursores heteropoliácidos. A estabilidade térmica e quantidade de água de hidratação são fundamentais, pois interferem principalmente na estrutura primária e secundária dos polioxometalatos, respectivamente, podendo afetar as propriedades físico-químicas desses materiais. A perda de água de hidratação é irreversível e pode influenciar no desempenho catalítico (HABER *et al.*, 2005).

O equipamento utilizado para determinar a perda de massa por análise termogravimétrica foi um SDT Q600 da TA Instruments. Aproximadamente, 10 mg de amostra foram aquecidas até 1000 °C, a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético a 30 mL min<sup>-1</sup>.

### 2.3.10 Titulação ácido-base: análise volumétrica por titulação

A titulação ácido-base é uma forma de se analisar a acidez de sólidos (densidade de sítios ácidos totais) em meio aquoso, uma vez que ela reproduz melhor o ambiente do meio reacional. Seguindo o procedimento de Dommele *et al.* (2006) e Davis *et al.* (2014) adaptado, mede-se a acidez de forma indireta colocando-se para reagir uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, Vetec),  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , devidamente padronizada, com o catalisador sólido, ambos permanecendo em contato por 10 minutos em banho ultrassônico. Esta solução (quando for um heteropoliácido) ou suspensão (quando for um heteropolissal) é, então, titulada com uma solução de ácido clorídrico padronizada (HCl - 37 %, Vetec)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , até sua total neutralização ( $\text{pH} = 7,0$ ), que é monitorada com o auxílio de um pHmetro. Por diferença de concentração, encontra-se a densidade total de sítios ácidos. O esquema para a titulação é apresentado na Figura 27. No caso dos heteropoliácidos, as concentrações das soluções ácida e básica foram de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Um exemplo dos cálculos é apresentado no Apêndice A.

Figura 27. Esquema de uma titulação ácido-base



Fonte: O autor, 2019.

É importante ressaltar que há uma imensa dificuldade em se comparar os resultados de acidez dos heteropolissais em meio aquoso, uma vez que as técnicas de caracterização em meio líquido são raras comparando com as convencionais técnicas que utilizam base em fase vapor para a caracterização de sólidos. Não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham avaliado a acidez de polioxometalatos por titulação ácido-base.

## 2.4 Oxidação Seletiva do Cicloexeno a Ácido Adípico

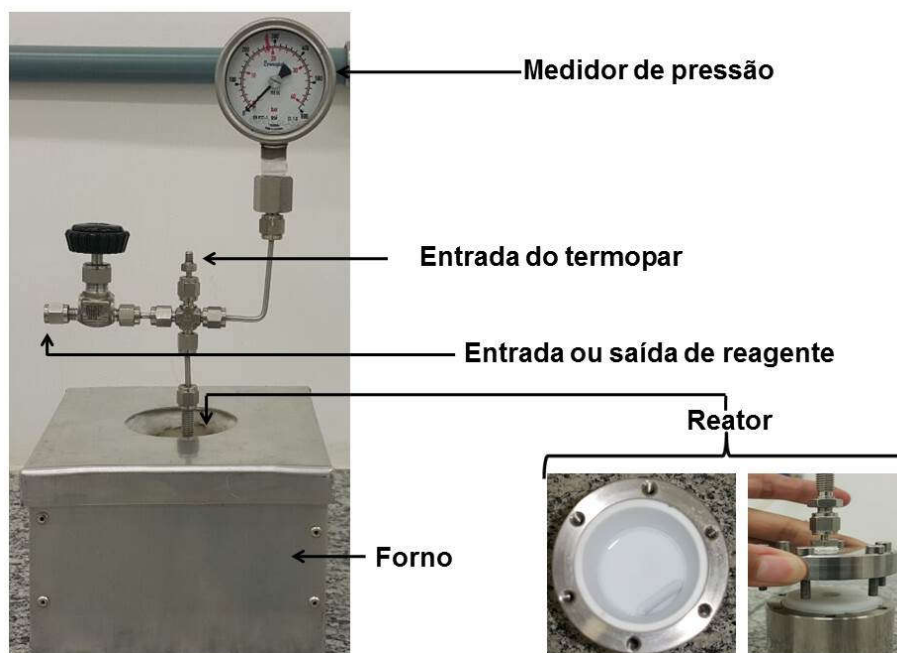
O desempenho catalítico dos heteropolissais foi realizado em um reator do tipo batelada com capacidade de 45 mL. O esquema do sistema reacional é apresentado na Figura 28.

O reator é constituído por um vaso de formato cilíndrico com tampa, ambos de aço, revestidos por teflon para evitar o contato direto dos reagentes com o aço. Este reator é dotado de entrada/saída de reagentes, medidor de pressão (pressão máxima suportada é de aproximadamente 290 psi) e um termopar para aferir a temperatura interna do reator. O aquecimento é realizado por um forno, com abertura na parte inferior para possibilitar agitação magnética do meio reacional através de uma placa de agitação. A reação típica utiliza 85 mg de catalisador, 1,0 mL de cicloexeno ( $C_6H_{10}$ , Vetec), 5,0 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  – 30 %, Vetec) e 1,2 mL de acetonitrila ( $C_2H_3N$ , CRQ) que é utilizada como solvente para o ácido adípico produzido. A temperatura de reação é de 75 °C. A temperatura do forno atinge 75 °C em aproximadamente 45 minutos, já a temperatura interna do reator demorou, em todos os testes desta tese, 2 horas para atingir 75 °C. Este tempo para atingir o patamar pode ser justificado pela espessura do reator de aço e o revestimento de teflon. Assim que a temperatura de 75 °C é alcançada, inicia-se a agitação e a cronometragem do tempo de reação.

Como a recuperação dos catalisadores não é completa, devido à parcial solubilização dos catalisadores e outras perdas, nos experimentos para o estudo do reuso, duplicaram-se a massa de todos os reagentes e do catalisador. A partir do segundo experimento, as quantidades de reagentes foram proporcionais à massa de catalisador recuperada do teste imediatamente anterior. A taxa de aquecimento é idêntica à descrita inicialmente, levando aproximadamente 2 horas, da temperatura ambiente até 75 °C, dentro do reator.

Ao final de cada reação, resfria-se o reator até a temperatura ambiente, despressuriza-se e retira-se uma alíquota que é filtrada (unidade filtrante Millex – volume de poros de  $0,22\ \mu\text{m}$ ) e analisada em um cromatógrafo a gás (Agilent CGMS 7890A). Para separar os produtos de reação, utiliza-se uma coluna capilar HP5-MS (30 m x 0,25 mm). A programação do forno do cromatógrafo consistiu em manter o sistema a  $70\ ^\circ\text{C}$  por 5 min, seguida de uma rampa de aquecimento de  $70\ ^\circ\text{C}$  até  $200\ ^\circ\text{C}$ , utilizando uma taxa de  $10\ ^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$ . A temperatura do injetor é mantida em  $220\ ^\circ\text{C}$  e a pressão da coluna em 20,8 psi (pressão constante) e *split* de 30:1. O gás inerte utilizado foi o hélio (gás de arraste). O equipamento possui um injetor automático, detectores de ionização de chama (FID), além de um espectrômetro de massas para quantificação e identificação dos produtos.

Figura 28. Sistema reacional para síntese do ácido adípico



Fonte: O autor, 2019.

Utilizando os padrões cicloexeno ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), 1,2-cicloexanodiol ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), 1,2-cicloexanodiona ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ ) e ácido adípico ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ), todos adquiridos junto a Sigma-Aldrich, foram preparadas soluções com diferentes concentrações, obtendo-se as curvas de calibração em função das áreas geradas nos cromatogramas. Maiores detalhes são apresentados no Apêndice B.



A conversão do cicloexeno, a seletividade, o rendimento em ácido adípico e o balanço de carbono foram calculados de acordo com as expressões:

$$\text{Conversão (\%)} = (\text{mols cicloexeno reagido} / \text{mols cicloexeno inicial}) \times 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = (\text{mols do produto desejado} / \text{total de mols dos produtos}) \times 100$$

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{Conversão} \times \text{Seletividade}) \times 100$$

$$\text{Balanço de carbono (\%)} = \frac{\text{Soma dos mols dos produtos}}{(\text{mols cicloexeno reagido})} \times 100$$

(na soma dos produtos, leva-se em consideração o número de carbono de cada composto).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise Termogravimétrica

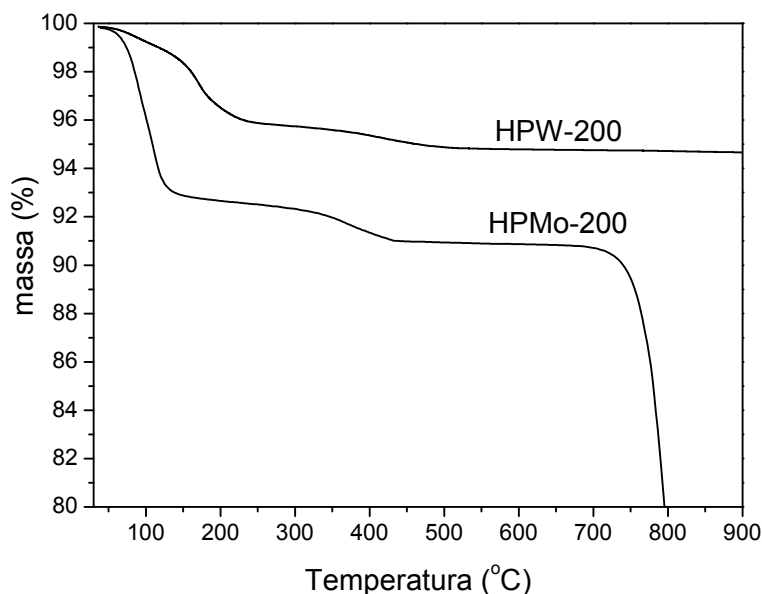
Considerando que técnicas termogravimétricas aplicadas a materiais podem avaliar sua estabilidade térmica, assim como determinar potenciais mudanças de fase em suas estruturas, análises foram realizadas nos materiais em estudo. Na Figura 29, são apresentadas as curvas de perda de massa dos heteropoliácidos, HPW-200 e HPMo-200, em função da temperatura. Comprova-se, por esta figura, que ambos os heteropoliácidos possuem uma razoável estabilidade térmica. De acordo com a literatura, os heteropoliácidos, em especial os da série de Keggin, são bastante estáveis até a temperatura de 400 °C (BARDIN *et al.*, 1998). Segundo Marosi *et al.* (2000) e Tatiboue *et al.* (1997), a partir de 440 - 450 °C, o HPMo começa a se decompor, formando espécies do tipo MoO<sub>3</sub> que não são características dos ânions de Keggin. Observa-se que, dentre os dois heteropoliácidos sintetizados, o HPW-200 apresentou maior estabilidade térmica. As perdas de massa até 250 °C estão relacionadas à saída de água fisissorvida e da água de cristalização do HPMo-200 e do HPW-200. A perda de massa nessa região foi de 9,6 % para o HPMo-200 e 3,5 % para o HPW-200. Em temperaturas acima de 200 °C podem ocorrer perda de prótons não hidratados e o início de uma decomposição parcial dos heteropoliácidos, segundo resultados da literatura (BARDIN *et al.*, 1998, HABER *et al.*, 2005, HABER *et al.*, 2002). No entanto, esses resultados podem apresentar ligeiras variações de temperatura, dependendo do grau de hidratação dos heteropoliácidos após a síntese. Segundo Bond *et al.* (1987), o ácido fosfomolibdico, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.nH<sub>2</sub>O, apresenta diferentes níveis de hidratação, podendo variar entre 0 ≤ n ≤ 30. De acordo com os resultados de análise termogravimétrica obtidos, o HPMo-200 apresenta 8 moléculas de água de hidratação; já o HPW-200 apresenta-se na forma hexahidratada (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.6H<sub>2</sub>O). Os cálculos são apresentados no Apêndice C.

As moléculas de água são fundamentais na composição dos polioxometalatos, principalmente dos heteropoliácidos, pois podem influenciar no arranjo cristalográfico da estrutura secundária do ânion de Keggin e, por conseguinte, afetar a funcionalidade desses materiais. Segundo Haber *et al.* (2005),

a desidratação pode ser irreversível. Assim, esta técnica foi determinante para padronização e preservação dos precursores dos heteropolissais.

O HPMo-200 apresentou decomposição do ânion de Keggin a partir de 750 °C, o que resulta na segregação e formação de novas fases, provavelmente  $P_2O_5$  e  $MoO_3$  que, segundo Marosi *et al.* (2000), são os produtos finais de decomposição desse material.

Figura 29. TGA dos heteropoliácidos: HPW-200 e HPMo-200

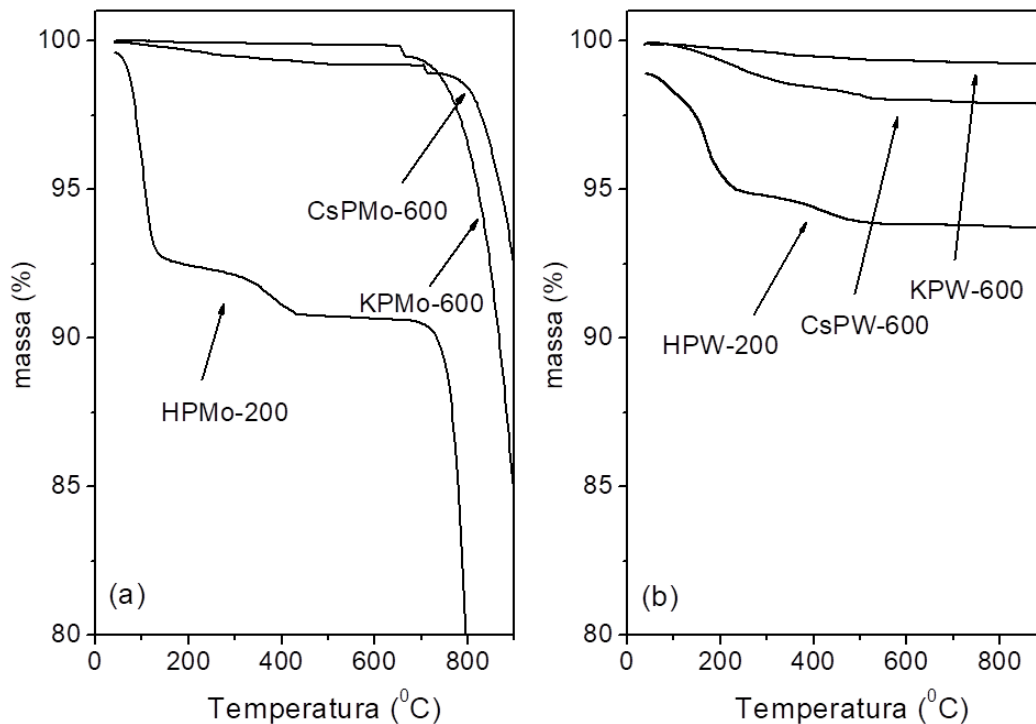


HPW-200 e HPMo-200 : tratados a 200 °C por 3 horas em mufla, sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.  
Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 30 (a e b) são apresentadas as curvas termogravimétricas dos heteropoliácidos tratados até 200 °C e seus respectivos heteropolissais calcinados a 600 °C, ambos os tratamentos realizados em mufla. Todos os heteropolissais mostraram-se termicamente mais resistentes comparados aos seus precursores heteropoliácidos. Esses resultados também foram obtidos por outros grupos (LANGPAPE *et al.*, 1999, HABER *et al.*, 2002, EOM *et al.*, 2014).

Pode-se observar, também, que, apesar de apresentarem maior resistência térmica do que seu precursor HPMo-200, os heteropolissais de molibdênio, KPMo-600 e CsPMo-600, também sofrem ruptura da estrutura de Keggin, com início em 660 e 710 °C, respectivamente, o que não acontece com os heteropolissais de tungstênio; nesse caso vale destacar a elevada estabilidade térmica do KPW-600.

Figura 30. Análise termogravimétrica dos heteropoliácidos e seus respectivos heteropolissais: (a) Molibdênio, (b) Tungstênio



HPW-200 e HPMo-200 : tratados a 200 °C por 3 horas em mufla; Heteropolissais: calcinados a 600 °C por 3 horas em mufla. Ambos sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Fonte: O autor, 2019.

Desta forma, a partir dos resultados obtidos na análise termogravimétrica, foi definida a temperatura máxima possível de tratamento dos heteropolissais, ou seja, 600 °C. No entanto, outros parâmetros como solubilidade, que serão apresentados na próxima seção, foram levados em consideração para a determinação da temperatura de calcinação destes heteropolissais.

### 3.2 Solubilidade dos Heteropolissais

Catalisadores ácidos insolúveis são extremamente úteis para reduzir o impacto ambiental em processos químicos. No entanto, esses sólidos podem sofrer perda de atividade catalítica em meio aquoso por diversos motivos, como, solubilização ou lixiviação. Assim, ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a solubilidade e o grau de decantação dos heteropolissais, tratados em diferentes

temperaturas, já que uma parcial solubilização dos materiais já foi verificada por outros autores (VAFAEEZADEH *et al.* 2012, ALCANIZ-MONGE *et al.* 2014).

Todos os catalisadores analisados apresentaram uma velocidade de decantação maior com o aumento da temperatura do tratamento térmico ao qual os catalisadores foram submetidos. Podem-se observar, na Figura 31, os resultados dos experimentos de decantação realizados com os heteropolissais KPW-200 (Figura 31 à direita) e KPW-600 (Figura 31 à esquerda). Após 5 minutos em repouso, nota-se que o KPW-200 demora mais a decantar quando comparado ao KPW-600. Provavelmente, isso ocorre devido a certa sinterização das partículas provocada pela maior temperatura de calcinação, gerando o crescimento dos grãos. O comportamento de decantação dos catalisadores CsPMo-200, CsPMo-500 e CsPMo-600 foi similar ao do KPW - 600 e KPW - 200. No entanto, com relação à solubilidade, faz-se necessário uma análise química para determinar a composição da solução aquosa (sobrenadante).

Figura 31. Influência da temperatura de tratamento térmico na decantação do KPW após 5 minutos de repouso

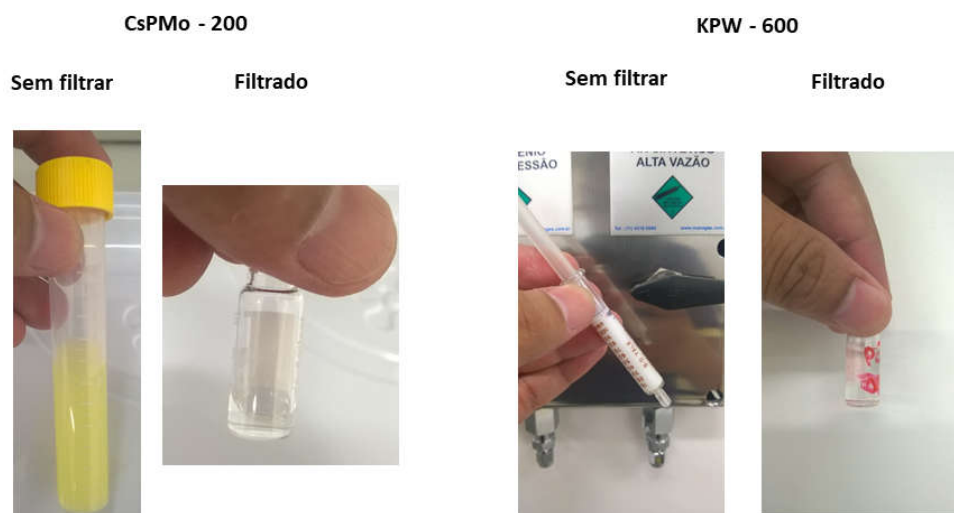


Esquerda: KPW-600 °C. Direita: KPW-200 °C

Fonte: O autor, 2019.

Assim, o conteúdo do reator após reação foi levado a uma centrífuga e parte da fase aquosa foi filtrada (unidade filtrante Millex – volume de poros de  $0,22\ \mu$ ), conforme Figura 32. Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para análise química (ICP-OES) de forma a se constatar uma possível ocorrência de solubilização parcial dos heteropolissais em meio aquoso. Foram determinados os teores metálicos de Mo e W das amostras para realizar esta quantificação.

Figura 32. Heteropolissais CsPMo-200 e KPW-600, antes e após filtração



Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos pela análise de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP-OES encontram-se na Tabela 7. Todos os heteropolissais apresentaram presença, ainda que em pequenas concentrações, de W ou Mo, nos respectivos sobrenadantes. Os dados relacionados a esses cálculos, assim como as curvas analíticas são apresentados no Apêndice D.

Segundo Corma (1995) e Kozhevnicov (1998), a natureza do cátion pode afetar a solubilidade dos sais de heteropolíácidos. No entanto, no presente trabalho, a temperatura de calcinação também foi um parâmetro importante e que afetou diretamente a solubilidade dos heteropolissais, havendo uma tendência à diminuição da mesma na medida em que foi aumentada a temperatura de tratamento térmico ao quais os heteropolissais foram submetidos, conforme observado na % de Mo ou W no sobrenadante na Tabela 7. Apesar de se observar uma diminuição da

solubilidade dos heteropolissais com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até 600 °C, ainda se constata certa solubilização.

Tabela 7. Análise química, por ICP-OES, das soluções sobrenadantes obtidas após centrifugação

Catalisadores	Concentração de Mo ou W no sobrenadante (ppm)	Concentração total de Mo ou W da amostra (ppm)	% Mo ou W no sobrenadante*
KPW-600	7,0	502,0	1,4
KPW-200	46,2	493,0	9,4
CsPMo-600	1,1	350,0	0,3
CsPMo-500	2,9	360,0	0,8
CsPMo-200	36,1	403,0	9,0

\*% Mo ou W no sobrenadante = (Concentração de Mo ou W no sobrenadante) / (Concentração total de Mo ou W da amostra) x 100

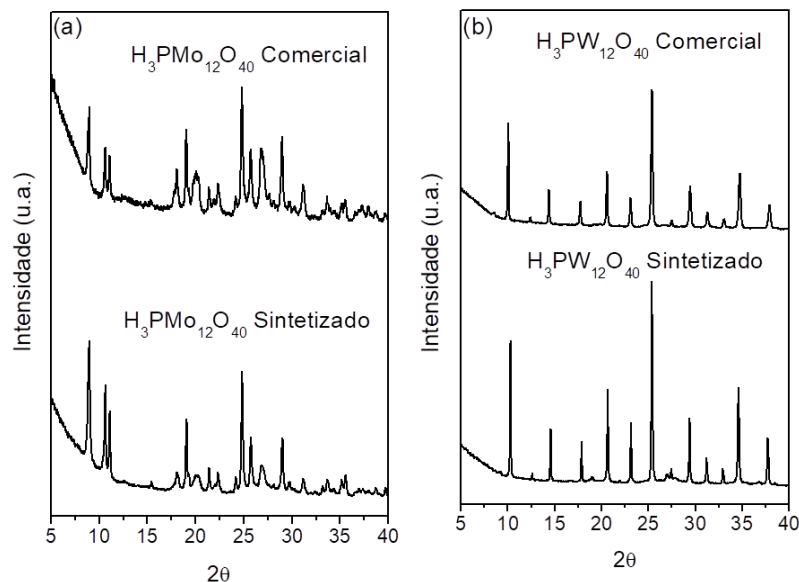
Fonte: O autor, 2019.

### 3.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dessas amostras estão diretamente ligados à estrutura cristalina secundária dos heteropolíácidos. Segundo Abu-Zied *et al.* (2013), o controle da morfologia dos heteropolissais é altamente dependente da temperatura e do tipo de tratamento térmico sofrido pelos polioxometalatos. São apresentados, na Figura 33, os difratogramas dos heteropolíácidos sintetizados e dos obtidos comercialmente. Ambos os materiais foram previamente tratados a 200 °C, por 3 h em mufla, em ar atmosférico, como forma de padronização.

Apesar de suas estruturas já serem conhecidas há bastante tempo, ainda existe muita dificuldade de se encontrar fichas cristalográficas referentes a seus padrões, principalmente as relativas ao molibdênio. Esta dificuldade está relacionada à perda de moléculas de água sofrida pelo material durante etapas de tratamentos térmicos, que influenciam diretamente na estrutura secundária do ânion de Keggin. Desta forma, comparando os heteropolíácidos sintetizados com os comerciais, tratados na mesma temperatura de 200 °C, em mufla por 3 h, concluiu-se que a síntese dos heteropolíácidos foi satisfatória. Segundo Song *et al.* (2015), ambos os heteropolíácidos, HPMo-200 e HPW-200, apresentam raias características em 2θ entre 15° e 30°, e apresentam difratogramas similares aos do presente trabalho.

Figura 33. Difratomogramas de raios X dos heteropoliácidos: HPMo-200 (a) e HPW-200 (b), comerciais e sintetizados



tratados a 200 °C, por 3 h, em mufla (taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>)  
 Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 34 a e b, são apresentados os difratogramas de raios X dos heteropolissais das séries de Mo e de W, calcinados a 600 °C. Os deslocamentos nas raiais dos heteropolissais de molibdênio, CsPMo-600 e KPMo-600 (Figura 34 a) e nas de tungstênio, CsPW-600 e KPW-600 (Figura 34 b) estão relacionados à inserção dos cátions Cs<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, que possuem elevados raios iônicos em comparação ao H<sup>+</sup>, na estrutura secundária de Keggin. Corma *et al.* (1996) também sintetizaram polioxometalatos do tipo K<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, e obtiveram difratogramas similares aos da Figura 34 b. Os autores observaram a mesma tendência no deslocamento das raiais dos heteropolissais em relação ao heteropoliácidos, assim como os observados neste trabalho. De acordo com os autores, ocorre um rearranjo na estrutura secundária dos heteropolissais após a inserção dos cátions Cs<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>.

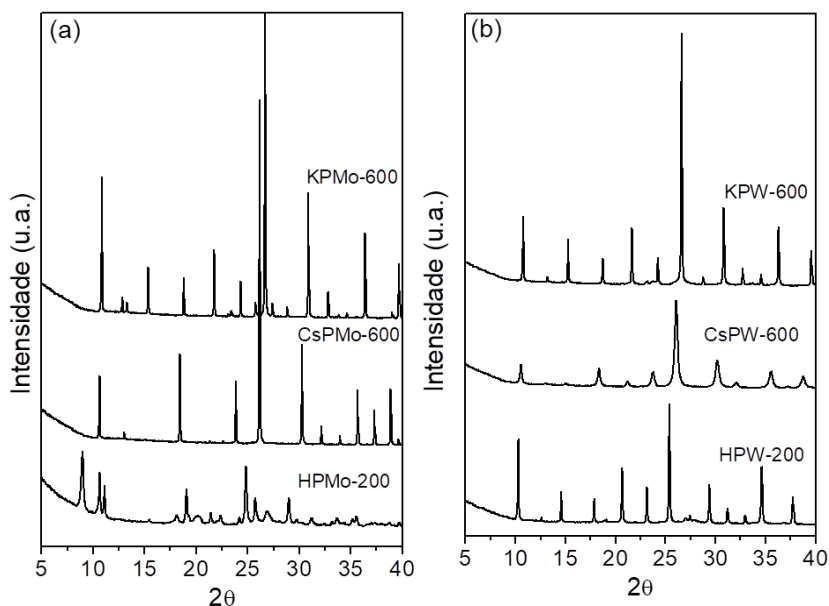
Como citado anteriormente, os resultados da análise termogravimétrica indicam que o HPW-200 apresenta-se na forma hexahidratada (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.6H<sub>2</sub>O). Segundo Brown *et al.* (1977), trata-se de uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial *Pn3m*. Este material possui estrutura típica do ácido fosfotúngstico e está de acordo com a ficha PDF #75-2125 do banco de dados JCPDS (*Joint Committee*



on Powder Diffraction Standards). Tanto o heteropoliácido quanto os heteropolissais da série de tungstênio não apresentaram segregação de fases, mesmo sendo calcinados à temperatura de 600 °C. Segundo Eom *et al.* (2014) e Goubin *et al.* (2004), as reflexões destes conjuntos de materiais após a inserção dos cátions de Cs<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> formam a típica estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

Langpape *et al.* (1999) sintetizaram HPMo puro com estrutura triclínica de grupo espacial *P1*, característico de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> com 13 moléculas de água. Segundo os autores, após a inserção do cátion Cs<sup>+</sup>, também realizada através de troca iônica entre o heteropoliácido e o sal Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ocorre uma reestruturação entre os ânions de Keggin, formando uma nova fase que corresponde à típica estrutura cúbica e que possui grupo espacial *Pn3m*. Langpape *et al.* (1999), observaram o mesmo padrão de mudança nos difratogramas do H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Segundo os autores estas mudanças estão relacionadas à água de cristalização e ao tratamento térmico sofrido pelos catalisadores.

Figura 34. Difratogramas de raios X dos heteropoliácidos e heteropolissais: (a)HPMo-200, CsPMo-600 e KPMo-600 e (b) HPW-200, CsPW-600 e KPW-600

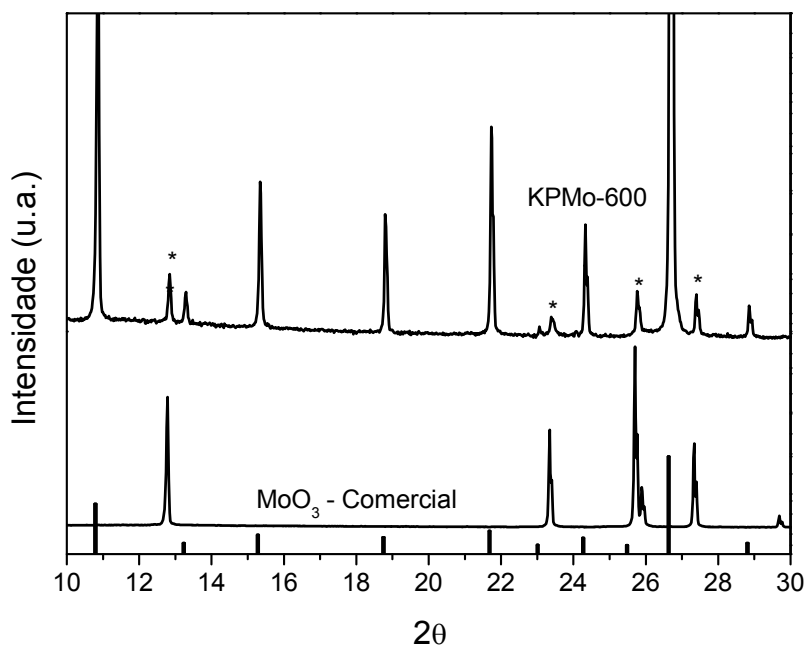


HPW-200 e HPMo-200 : tratados a 200 °C por 3 horas em mufla; Heteropolissais: calcinados a 600 °C por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 35, o difratograma do KPMo-600 é comparado a um padrão do  $K_3PMo_{12}O_{40}$  sintetizado por Goubin *et al.* (2004), ficha PDF # 01-072-9991, representado pelas barras verticais. Adicionalmente, é apresentado o difratograma do  $MoO_3$  comercial (Sigma-Aldrich). Além do ânion de Keggin, foi observada a formação da estrutura  $MoO_3$ , representada por asteriscos no difratograma do KPMo-600, sugerindo parcial decomposição de sua estrutura. Segundo Marosi *et al.* (2000) e Tatibouët *et al.* (1997), as estruturas dos heteropoliácidos de molibdênio são estáveis até aproximadamente 450 °C. A partir desta temperatura pode começar a ocorrer segregação de fases. A raia mais intensa do  $MoO_3$  (Sigma-Aldrich), em  $2\theta = 12,9^\circ$ , também foi observada para o CsPMo, por DRX na Figura 34 a.

Figura 35. Difratogramas de raios X do  $MoO_3$ , do KPMo-600 e sua ficha cristalográfica (PDF # 01-072-9991)



KPMo-600 e  $MoO_3$  comercial: tratados a 600 °C e 200 °C respectivamente, por 3 horas em mufla. Ambos sob taxa de 10 °C  $min^{-1}$ .

\* = raios referentes à formação de  $MoO_3$

Fonte: O autor, 2019.

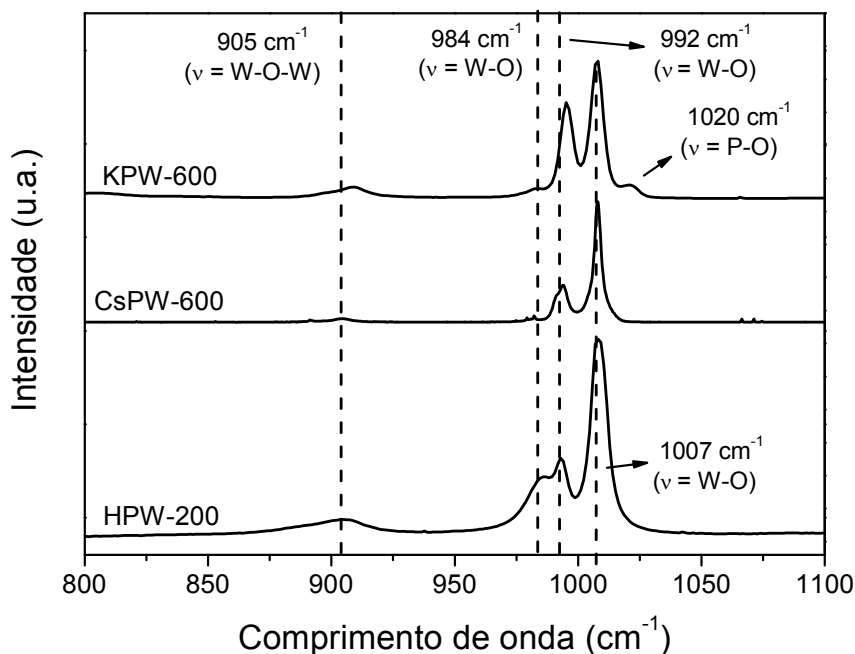
Apesar dos resultados de DRX mostrarem que ocorre formação parcial de  $MoO_3$  na estrutura do heteropolissal KPMo-600, este e os demais heteropolissais mostraram-se bastante estáveis, mesmo calcinados a 600 °C, pois apresentaram a fase referente às estruturas de Keggin.

### 3.4 Técnicas Espectroscópicas para Determinação da Estrutura de Keggin

#### 3.4.1 Espectroscopia Raman

A primeira técnica espectroscópica abordada é a de espalhamento Raman, que foi utilizada para confirmar a formação da estrutura primária do ânion de Keggin. Os espectros coletados do precursor HPW-200 e dos heteropolissais KPW-600 e CsPW-600 são apresentados na Figura 36. Com base na literatura, é possível dar algumas atribuições às vibrações das ligações referentes às estruturas primárias de Keggin. Na região de  $905\text{ cm}^{-1}$ , pode-se observar uma banda pouco intensa referente às vibrações de ligações do tipo ponte W-O-W (ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al.*, 1983, LICA *et al.*, 2006, TEAGUE *et al.*, 2004). As duas bandas mais intensas, próximas a  $992\text{ cm}^{-1}$  e  $1007\text{ cm}^{-1}$ , são referentes à vibração W-O. Pode-se observar, também, outra banda em  $984\text{ cm}^{-1}$  mais evidente no HPW-200, também referente à vibração W-O.

Figura 36. Atribuições das bandas dos espectros de Raman do heteropoliácido e dos heteropolissais de W

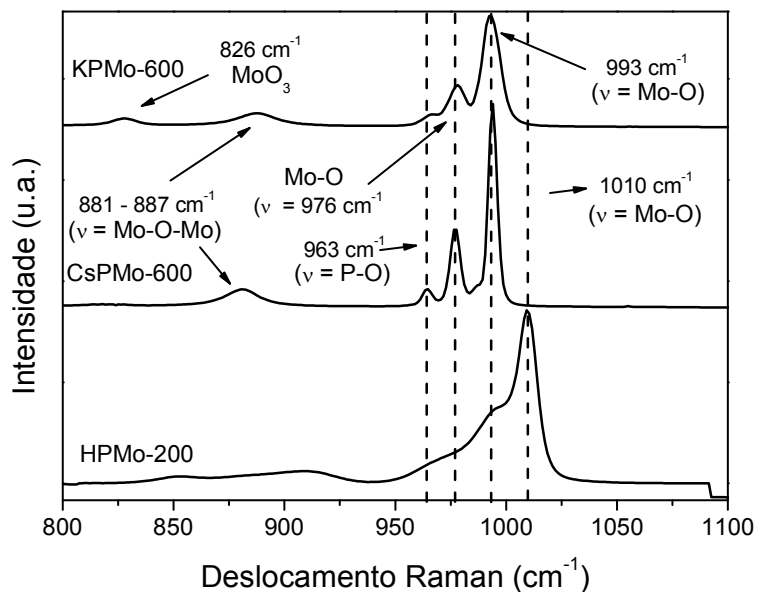


HPW-200: tratado a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em mufla; Heteropolissais: calcinados a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .  
Fonte: o autor, 2019.

O heteropolissal KPW-600 apresentou uma banda adicional na região de  $1020\text{ cm}^{-1}$  e, segundo Lica *et al.* (2006), esta banda pode ser atribuída à vibração da ligação P-O do tetraedro central do ânion de Keggin.

São apresentados, na Figura 37, os espectros de Raman das amostras dos polioxometalatos da série de molibdênio. Nos heteropolissais KPMo-600 e CsPMo-600, pode-se observar a presença de algumas bandas características do ânion de Keggin. Em  $963\text{ cm}^{-1}$ , a banda é atribuída à vibração P-O; enquanto que em  $976\text{ cm}^{-1}$  e  $993\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas às vibrações das ligações Mo-O. As vibrações do tipo ponte ( $\nu = \text{Mo-O-Mo}$ ) aparecem em  $881$  e  $887\text{ cm}^{-1}$  para o CsPMo e KPMo, respectivamente (LANGPAPE *et al.*, 1999, ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al.*, 1983). Langpape *et al.* (1999) sintetizaram heteropolissais do tipo  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , onde  $0 < x < 3$ , e obtiveram espectros similares aos deste trabalho. Segundos os autores, ocorre o desaparecimento do estiramento em aproximadamente  $1010\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu = \text{Mo-O}$ ) para os polioxometalatos com as seguintes composições:  $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Este desaparecimento também é observado em ambos os heteropolissais (KPMo-600 e CsPMo-600), como pode ser verificado na Figura 37.

Figura 37. Atribuições das bandas dos espectros de Raman do heteropoliácido e dos heteropolissais de Mo



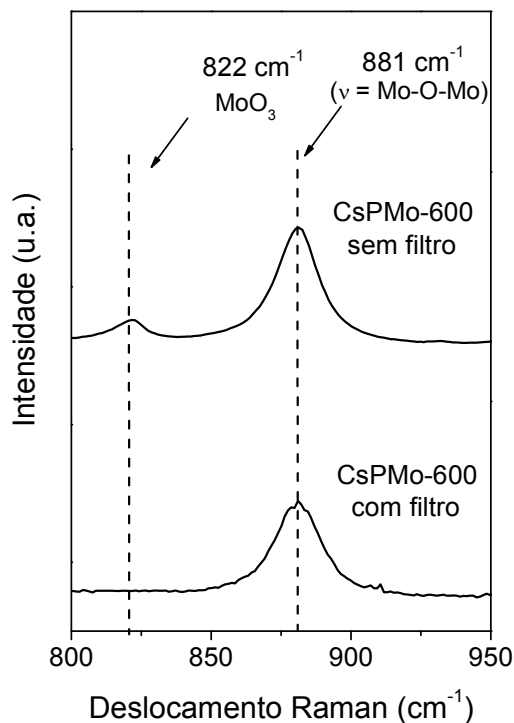
HPMo-200: tratado a  $200\text{ °C}$  por 3 horas em mufla; Heteropolissais: calcinados a  $600\text{ °C}$  por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

Fonte: O autor, 2019.

O KPMo-600 apresentou uma pequena banda adicional na região de  $826\text{ cm}^{-1}$ , mesmo sendo utilizado filtro na análise, cuja identificação foi difícil de elucidar. Uma possibilidade está no trabalho de Murugan *et al.* (1990), onde foi estudado, por espectroscopia Raman *in situ*, o efeito da temperatura no comportamento da estrutura do óxido de tungstênio hidratado ( $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Segundo os autores, a principal banda relativa ao estiramento Mo-O-Mo do  $\text{MoO}_3$  é observada na região entre  $877\text{ cm}^{-1}$  e  $819\text{ cm}^{-1}$ , apresentando-se mais intensa com o aumento da temperatura. Isto sugere a possibilidade da formação de  $\text{MoO}_3$  neste heteropolissal que não pertence ao ânion de Keggin, concordando, assim, com o resultado de difração de raios X que também identificou raios referentes à presença de  $\text{MoO}_3$  no KPMo-600, não pertencentes ao poliânion.

Em relação aos espectros de Raman dos heteropolíácidos e heteropolissais da série de molibdênio, deve-se ter cuidado ao se realizar as análises, visto que pode ocorrer redução do íon molibdênio ou, até mesmo, uma possível degradação do ânion de Keggin provocada pela exposição ao laser durante a análise.

Figura 38. Espectro de Raman do CsPMo-600 com e sem filtro



Para eliminar o problema, é fundamental a utilização de filtros que diminuam a incidência desses raios laser sobre a amostra e evitem um falso resultado. Conforme pode-se observar na Figura 38, a presença de uma banda na região de  $822\text{ cm}^{-1}$  no espectro CsPMo-600 sem filtro pode ser atribuída às vibrações do tipo  $\text{MoO}_3$  não pertencente ao ânion de Keggin.

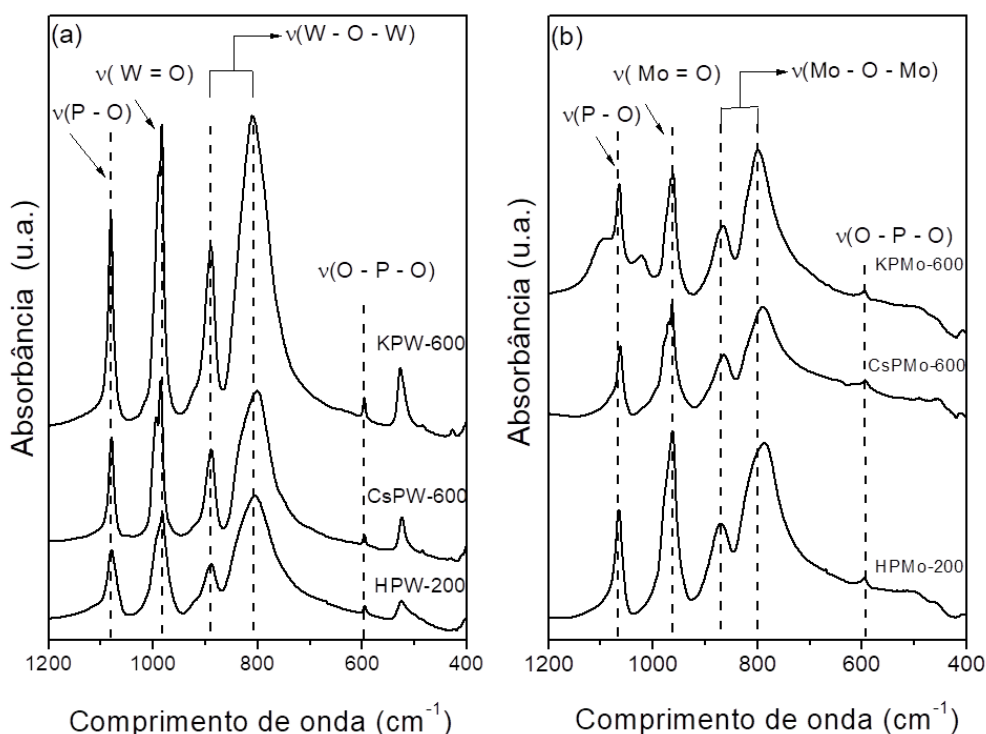
### 3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Assim como na espectroscopia Raman, a partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) também foi possível identificar as ligações presentes nos ânions de Keggin dos polioxometalatos sintetizados. Esta técnica permite verificar também as ligações entre o poliânion e os átomos de hidrogênio.

A região que caracteriza a estrutura primária corresponde aos comprimentos de onda entre  $400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Assim, os ânions de Keggin dos heteropoliácidos (HPW-200 e HPMo-200) foram confirmados através dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 39 (a e b). As bandas relacionadas ao tetraedro central ( $\text{PO}_4$ ), referentes à vibração P-O, estão localizadas em  $1080\text{ cm}^{-1}$  para o HPW-200 e  $1070\text{ cm}^{-1}$  para o HPMo-200, além de vibrações O-P-O na região de  $590\text{ cm}^{-1}$  para ambos os heteropoliácidos. Ainda apresentam bandas características em  $982\text{ cm}^{-1}$  /  $965\text{ cm}^{-1}$  para vibrações do tipo W=O e Mo=O respectivamente. Segundo Matachowski *et al.* (2014), esta banda em  $982\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração W=O, está relacionada à interação deste grupo vibracional com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  presentes nos polioxometalatos. Vibrações do tipo W-O-W / Mo-O-Mo compartilhadas pela borda aparecem em  $815\text{ cm}^{-1}$  /  $790\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente e vibrações do tipo W-O-W / Mo-O-Mo compartilhadas pelo canto, em  $891\text{ cm}^{-1}$  /  $870\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (EOM *et al.*, 2014, MATACHOWSKI *et al.*, 2014, ZIEBA *et al.*, 2009).

Conforme descrito anteriormente, os resultados obtidos pelos espectros de infravermelho no presente trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura, o que comprova que o método de síntese foi eficiente. Além disso, todas as bandas observadas para os polioxometalatos após a troca iônica indicam que a estrutura primária de Keggin permanece intacta, mesmo estes sendo calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 39. Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos polioxometalatos: a) da série de W e b) da série de Mo

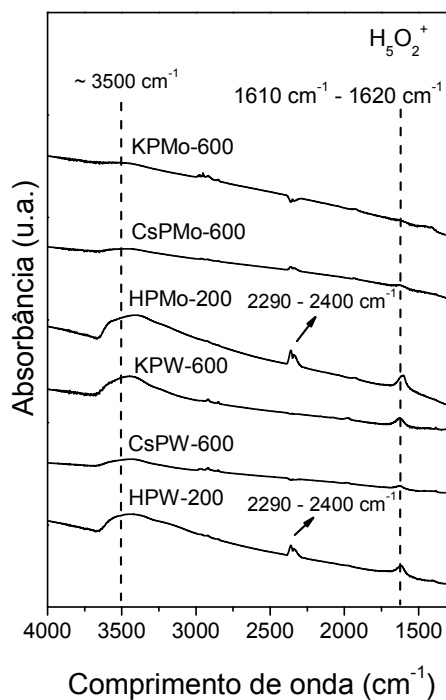


HPW-200 e HPMo: tratados a 200 °C por 3 horas em mufla; Heteropolissais: calcinados a 600 °C por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.  
Fonte: O autor, 2019.

Informações importantes também podem ser obtidas em comprimentos de onda acima de 1200 cm<sup>-1</sup> e que são apresentadas na Figura 40. Pode-se observar nos espectros dos heteropoliácidos HPW-200 e HPMo-200, a presença de bandas OH, associadas à presença do íon H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O...H<sup>+</sup>...OH<sub>2</sub>), na faixa de 1610–1620 cm<sup>-1</sup> e em aproximadamente 3500 cm<sup>-1</sup> (AMIRINEJAD *et al.*, 2011, MISONO, 2001). Entre os heteropolissais, o KPW-600 é o único que apresenta essa banda, indicando que este catalisador pode ter preservado, mesmo que parcialmente, as propriedades ácidas do heteropoliácido precursor.

No HPW-200 e no HPMo-200 também são observadas bandas entre 2290 cm<sup>-1</sup> e 2400 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas às vibrações de espécies carbonatadas adsorvidas da própria atmosfera, visto que não há um tratamento térmico, antes das análises, para eliminar essa impureza e a temperatura do tratamento térmico destes materiais foi de 200 °C, por 3 horas, em mufla.

Figura 40. Atribuições das bandas de OH dos espectros de infravermelho dos polioxometalatos referentes ao íon  $H_5O_2^+$



HPW-200 e HPMo: tratados a 200 °C por 3 horas em mufla; Heteropolissais: calcinados a 600 °C por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.  
Fonte: O autor, 2019.

A Tabela 8 apresenta um resumo com as atribuições das bandas referentes às análises de espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho de KBr, citadas anteriormente.

Tabela 8. Atribuições das bandas Raman e infravermelho

Técnica	Bandas	Polioxometalatos					
		HPW-200	KPW-600	CsPW-600	HPMo-200	KPMo-600	CsPMo-600
Raman	M-O	984, 992 e 1007			1010	976 e 993	
	M-O-M	~ 905			-	887	881
	P-O	-	1020	-	-	963	
Infravermelho	M=O	982			965		
	M-O-M	815 / 891			790 / 870		
	P-O	1080			1070		
	O-P-O	590					
	OH - $H_2O_5^+$	3500 e entre 1610 -1620					

Fonte: O autor, 2019.



### 3.5 Análise Textural

A área específica pode ser alterada pela inserção dos cátions na estrutura dos heteropoliácidos, conforme observado na Tabela 5, onde cátions com raio iônico maior do que 1,33 Å podem promover aumento na área específica dos heteropolissais.

Os resultados da análise textural são apresentados na Tabela 9. Os precursores heteropoliácidos (HPW-200 e HPMo-200) apresentaram áreas inferiores a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Estes resultados estão em acordo com diversos trabalhos da literatura (KOZHEVNIKOV, 1998, CORMA, 1995, MIZUNO e MISONO, 1994).

Os heteropolissais CsPMo-200 e KPW-200 foram submetidos à análise de fisissorção de nitrogênio e apresentaram áreas de 91 e  $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, conforme apresentado na Tabela 10. Estes resultados estão em acordo com diversos trabalhos da literatura que mostram que a inserção de cátions como  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$  na estrutura de Keggin promove o aumento da área específica desses materiais sob condições amenas de tratamentos térmicos (BONARDET *et al.*, 1995, HABER *et al.*, 2005, CORMA, 1996). Esses catalisadores também apresentaram área de microporos. O mesmo foi observado em estudos de Corma *et al.* (1996) em heteropolissais do tipo Keggin de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ . Segundo os autores, que trataram seus materiais até 300 °C, a temperatura do tratamento influencia diretamente nas propriedades texturais finais dos heteropolissais.

No entanto, os heteropolissais KPW-600, KPMo-600 e CsPMo-600 que foram calcinados a 600 °C, assim como os heteropoliácidos, apresentaram áreas inferiores a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , com exceção do CsPW-600. Estes resultados podem ser explicados pela alta temperatura de calcinação a que esses materiais foram submetidos, reduzindo drasticamente suas áreas específicas.

Bruckman *et al.* (1990), após sintetizarem  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , sem calcinar, observaram que este material apresentava área de  $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e após a calcinação, a 350 °C por 3 h, a área diminuiu para  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Já Black *et al.* (1987), que também sintetizaram o mesmo tipo de material, observaram uma queda maior na área específica ( $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), após a calcinação a 400 °C por 5 h. Estes resultados indicam, portanto, o efeito da temperatura de calcinação sobre a área específica. Este fato poderia explicar a perda total de área específica do KPMo-600 e dos heteropolissais KPW-600 e CsPMo-600 deste trabalho conforme observa-se na Tabela 9.

Tabela 9. Área específica dos polioxometalatos

Heteropolissais	Temperatura de calcinação ou tratamento térmico (°C)	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
HPW-200	200	< 10	-
KPW-200	200	75	63
KPW-600	600	< 10	-
CsPW-600	600	37	-
HPMo-600	200	< 10	-
KPMo-600	600	< 10	-
CsPMo-600	600	< 10	-
CsPMo-200	200	91	21

Fonte: O autor, 2019.

O heteropolissal CsPW-600, diferentemente dos demais heteropolissais calcinados a 600 °C, apresentou área específica de 37 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Eom *et al.* (2014) sintetizaram catalisadores do mesmo tipo, no entanto, a temperatura de calcinação assim como o tempo de calcinação, 500 °C por 2 h, respectivamente, foram inferiores aos estabelecidos no presente trabalho, e apresentam área específica de 82 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Todavia, esse valor também é inferior aos encontrados na literatura (NARASIMHARAO *et al.*, 2007, OKUHARA *et al.*, 2000). Eom *et al.* (2014) argumentaram que a menor área obtida pode ser atribuída à alta temperatura de calcinação. No presente trabalho, além da temperatura ser mais elevada (600 °C), o tempo de duração do tratamento foi maior (3 horas).

### 3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos polioxometalatos foi estimada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e espectroscopia de fluorescência de raios X e são apresentados na Tabela 10. Os resultados foram expressos na forma de razão atômica 12 X/M, sendo X = Cs ou K e M é Mo ou W. Para ambas as técnicas, estas razões foram calculadas a partir das porcentagens mássicas obtidas experimentalmente e os valores são bastante próximos dos valores teóricos (12 X/M = 3,0), indicando que a troca iônica entre os cátions Cs e K e os prótons dos heteropoliácidos foi realizada de forma completa. Além disso, estes resultados

mostram que a análise semi-quantitativa realizada por microscopia se mostrou, para este caso, confiável, podendo ser utilizada para a quantificação dos cátions presentes nos heteropolissais. Para cada análise, os resultados de MEV-EDS foram obtidos em três regiões diferentes.

Tabela 10. Composição química estimada por MEV-EDS e FRX

Heteropolissais	Razão atômica 12 X/M <sup>x</sup>	
	MEV-EDS	FRX
KPW-600	2,8	3,1
CsPW-600	2,9	3,0
KPMo-600	3,1	3,0
CsPMo-600	3,1	2,9

X = Cs ou K e M = Mo ou W  
 Fonte: O autor, 2019.

Complementando os resultados de análise química por FRX, são apresentados, na Tabela 11, os valores em porcentagem mássica da composição química de todos os heteropolissais, determinados por fluorescência de raios X. Como pode ser observado, os valores experimentais obtidos foram muito semelhantes aos teóricos.

Tabela 11. Composição química de todos os heteropolissais determinada por FRX

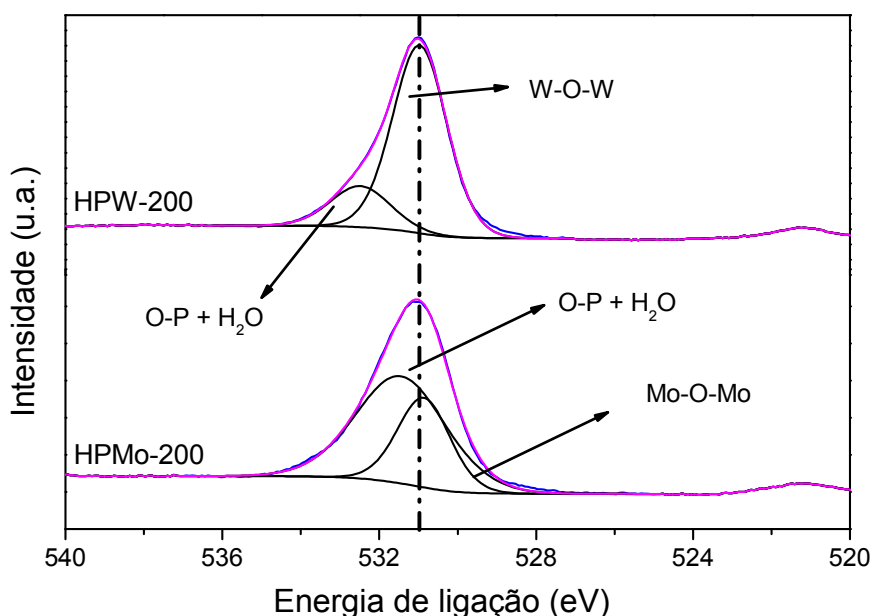
KPMo-600			KPW-600		
Elemento	% em massa		Elemento	% em massa	
	Teórico	Experimental		Teórico	Experimental
K	6,0	6,3	K	3,9	4,0
P	1,6	1,3	P	1,0	1,2
Mo	59,4	60,0	W	73,7	73,4
O	33,0	32,4	O	21,4	21,4
CsPMo-600			CsPW-600		
Elemento	% em massa		Elemento	% em massa	
	Teórico	Experimental		Teórico	Experimental
Cs	18,0	17,5	Cs	12,2	12,1
P	1,4	0,9	P	0,9	1,1
Mo	51,8	52,8	W	67,3	67,2
O	28,8	29,0	O	19,5	19,6

Fonte: O autor, 2019.

### 3.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

São apresentados, na Figura 41, os espectros de XPS de alta resolução da região do O1s dos heteropoliácidos. Esta região é comum a todos os polioxometalatos, o que proporciona uma melhor comparação dos resultados, os quais estão de acordo com diversos trabalhos da literatura (JALIL *et al.* 2003, GURGUL *et al.* 2011, MUCHA *et al.* 2011, REDDY *et al.* 2008). A energia de ligação a 531,0 eV foi atribuída ao oxigênio de rede na estrutura de Keggin do tipo ponte, M-O-M, onde M = W ou Mo. O modelo de picos, usando o método de subtração de Shirley, curvas mistas (gaussianas-lorentzianas) e a deconvolução para os dois espectros da região O1s, mostra a existência de dois picos, indicando dois ambientes eletrônicos distintos para o oxigênio. Os componentes com energias de ligação mais altos representam as ligações do tipo O-P ou OH<sup>-</sup> que podem ser relacionados à H<sub>2</sub>O fisissorvida e/ou estrutural. Este pico foi muito mais proeminente para o HPMo-200 do que para o HPW-200. Estes resultados estão em acordo com a análise termogravimétrica (Figura 29) que mostraram uma maior decomposição de água fisissorvida e de cristalização do HPMo-200 em comparação com o HPW-200.

Figura 41. XPS dos heteropoliácidos: HPW-200 e HPMo-200 – região do O1s



tratados a 200 °C, por 3 h, em mufla (taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>)

Azul: resultado experimental; Rosa: envelope (soma dos picos M-O-M, OH ou O-P e O-X), com M = Mo ou W)

Fonte: O autor, 2019.

Assim como para os heteropoliácidos, uma das regiões analisadas dos heteropolissais também foi a do O1s cujos espectros são apresentados na Figura 42 (a, b, c e d). Além dos picos verificados nos espectros do HPW-200 e do HPMo-200, é observado um pico adicional em energias de ligação mais baixas que foi atribuído à interação entre oxigênio e os cátions Cs ou K, em aproximadamente 529,0 eV para os da série de tungstênio e 528,2 eV para os da série de molibdênio. Além disso, os diferentes deslocamentos nos picos fotoeletrônicos do O na ligação Mo-O-Mo apresentados pelos heteropolissais KPMo-600 (530,6 eV) e CsPMo-600 (530,4 eV) podem ser atribuídos às interações desses cátions com seus respectivos ânions de Keggin. Esses deslocamentos para menores valores de energia de ligação em comparação ao heteropoliácido (531,0 eV) podem estar relacionados a espécies de molibdênio com estados de oxidação  $\text{Mo}^{+5}$ . Segundo Niu *et al.* (1999), o deslocamento dos picos entre o heteropolissal sintetizado,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ocorre pelo fato do ânion de Keggin ser reduzido devido à maior densidade de cargas do cátion, indicando a presença de espécies  $\text{Mo}^{+5}$ . Aparentemente este fenômeno ocorre com os heteropolissais da série de molibdênio do presente trabalho.

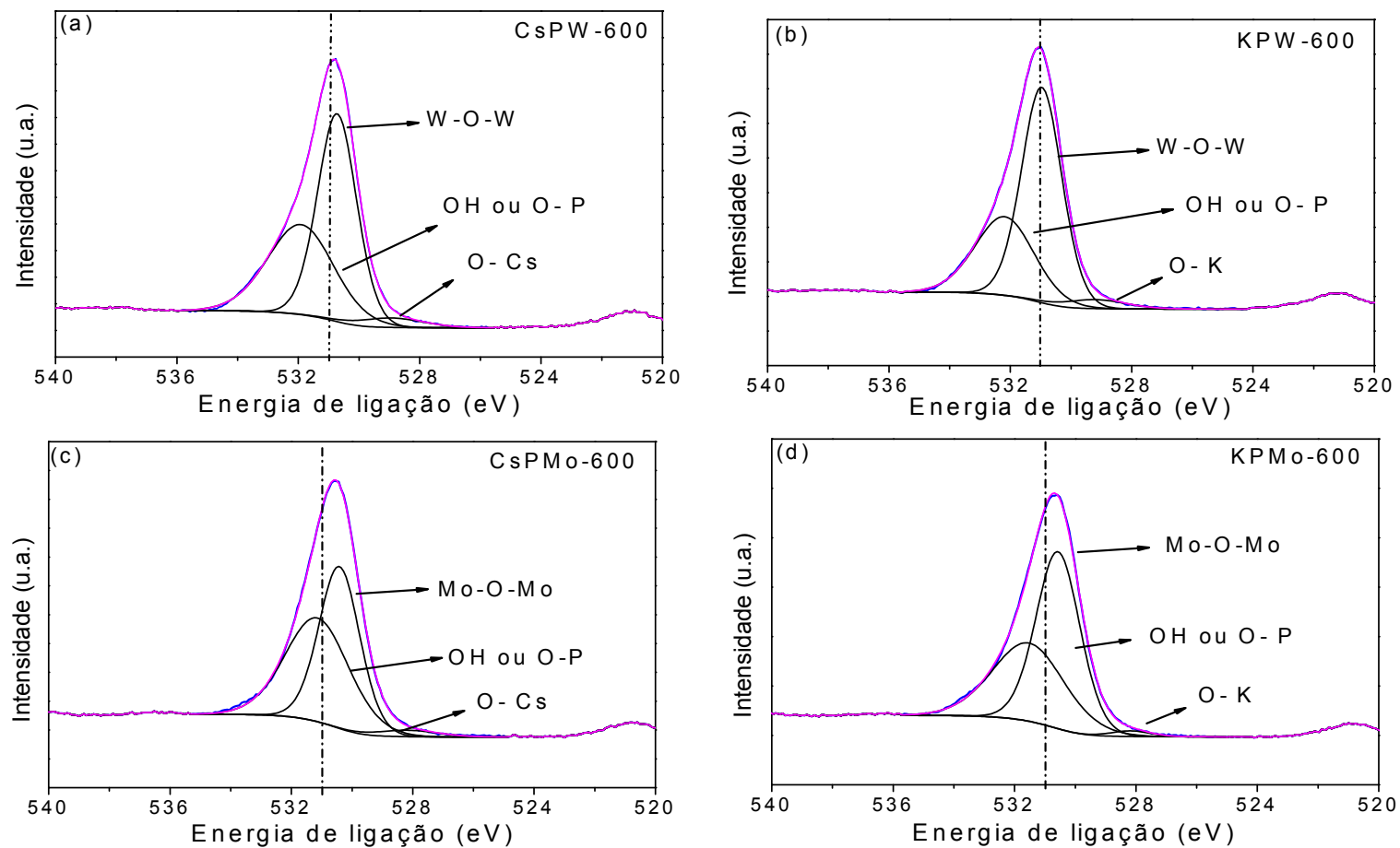
Entre os picos relativos aos heteropolissais da série de Keggin, Figura 42 a e b, CsPW-600 e KPW-600, respectivamente, observa-se para o primeiro, um pequeno deslocamento nos modelos de picos. Já para o segundo, não se observa deslocamento, indicando que a introdução deste contra-ânion não afeta tão intensamente as configurações eletrônicas do poliânion. Esse fato pode indicar uma possível preservação das propriedades eletrônicas do seu precursor heteropoliácido (HPW-200). A Tabela 12 resume as energias de ligações obtidas para todas as amostras na região do O1s e suas atribuições.

Tabela 12. Energias de ligação referentes aos espectros de XPS para os polioxometalatos na região do O1s

Região	Componente	HPW-200	KPW-600	CsPW-600	HPMo-200	KPMo-600	CsPMo-600
		Energia de ligação (eV)					
O1s	O-metal (Cs ou K)	-	529,1	529,0	-	528,2	528,2
	O (M-O-M, onde M = W ou Mo)	531,0	531,0	530,7	530,9	530,6	530,4
	O-H ou O-P	532,5	532,2	531,9	531,4	531,5	531,1

Fonte: O autor, 2019.

Figura 42. XPS dos heteropolissais: a) CsPW-600, b) KPW-600, c) CsPMo-600 e d) KPMo-600 – região do O1s



Heteropolissais: calcinados a 600 °C por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

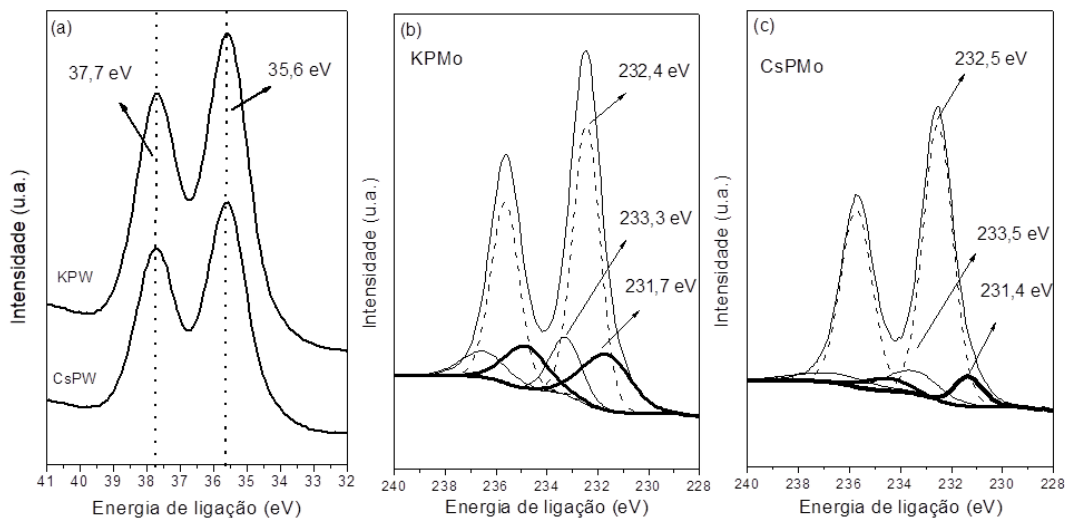
Azul: espectro original; Rosa: envelope (soma dos picos M-O-M, OH ou O-P e O-X, com M = Mo ou W e X = Cs ou K).

Fonte: O autor,

Os espectros de XPS dos heteropolissais da série de tungstênio, localizados na região W4f, são apresentados na Figura 43 a. É claramente observada a presença de dois picos com acoplamentos *spin*-órbita referentes ao W4f<sub>7/2</sub> e W4f<sub>5/2</sub>, que possuem distância característica entre os picos de 2,1 eV e energias de ligação de 35,6 eV e 37,7 eV, respectivamente. Segundo a literatura, corresponde ao estado de oxidação do W<sup>+6</sup> (GURGUL *et al.*, 2011, MUCHA, *et al.*, 2011).

Em relação aos espectros dos heteropolissais KPMo-600 e CsPMo-600, na região do Mo3d, ocorre a formação de três dubletes que são apresentados na Figura 43 (b e c). Todos estes dubletes possuem distância característica de 3,1 eV, e apresentam energias de ligação em 232,4 - 235,5 eV para o KPMo-600 e 232,5 - 235,6 eV para o CsPMo-600, sendo referentes ao estado de oxidação Mo<sup>+6</sup>, característico dos ânions de Keggin. As energias de ligação em 233,3 / 233,5 eV, do KPMo-600 e CsPMo-600, respectivamente, também são referentes ao estado de oxidação Mo<sup>+6</sup>. Já as energias de ligação mais baixas, em 231,7 / 231,4 eV, do KPMo-600 e CsPMo-600, respectivamente, estão relacionadas a espécies de molibdênio com estados de oxidação menores, Mo<sup>+5</sup> ou Mo<sup>+4</sup> (GORGUL *et al.*, 2011). Notadamente, a presença dessas espécies, Mo<sup>+5</sup> ou Mo<sup>+4</sup>, são mais pronunciadas no KPMo-600.

Figura 43. XPS dos heteropolissais: a) região W4f – CsPW-600 e KPW-600; b) região Mo3d – KPMo-600; c) região Mo3d – CsPMo-600



Heteropolissais: calcinados a 600 °C por 3 horas em mufla. Todos sob taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.  
Fonte: O autor, 2019.

Os resultados de XPS também forneceram as composições químicas superficiais dos polioxometalatos que são apresentadas na Tabela 13. Os resultados da análise química (FRX), já apresentados na Tabela 10, são compilados nesta tabela para efeito de comparação.

A análise de superfície mostrou que todos os catalisadores possuem uma quantidade menor de cátions Cs ou K na superfície do que no material mássico, principalmente no caso dos catalisadores contendo potássio onde as diferenças são maiores, sugerindo um empobrecimento dessas espécies na superfície, o que pode indicar uma composição não homogênea nos heteropolissais. É apresentada, também nesta tabela, a razão atômica das espécies (M-O-M)/M, onde M = Mo ou W, na superfície dos catalisadores. Este resultado foi obtido a partir da análise quantitativa na região do O1s e mostra que o KPW-600 foi o heteropolissal que apresentou maior quantidade dessas espécies, 1,74 % presentes na superfície deste catalisador. Já o CsPMo-200 foi o material que apresentou menor concentração das espécies (M-O-M)/M espécies na superfície, 1,38 %.

Tabela 13. Razão atômica cátion/metá e razão atômica das espécies (M-O-M)/M (onde M = Mo ou W)

Catalisadores	Razão atômica 12 X/M <sup>a</sup>		(M-O-M)/M (razão atômica) <sup>b</sup>	Razão atômica Na/M, onde M = W ou Mo <sup>b</sup>
	FRX	XPS	XPS	XPS
HPW-200	-	-	-	0,041
KPW-600	3,1	2,3	1,74	0,020
KPMo-600	3,0	2,4	1,66	0,021
HPMo-200	-	-	-	0,003
CsPW-600	3,0	2,7	1,65	0,020
CsPMo-600	2,9	2,8	1,38	0,024

<sup>a</sup> 12 X/M = 3,0 (valor teórico), onde X = Cs ou K e M = W ou Mo

<sup>b</sup> onde M = W ou Mo

Fonte: O autor, 2019.

Foi observada, na superfície dos polioxometalatos, a presença de sódio proveniente da síntese dos heteropolíácidos. Os resultados são apresentados na Tabela 13 como razão atômica entre o sódio e o metal, W ou Mo. Notadamente, entre os heteropolíácidos, o HPMo-200 apresentou um teor de Na<sup>+</sup> na superfície



muito menor do que o HPW-200, aproximadamente 14 vezes menor. Em relação aos heteropolissais, todos apresentaram valores similares.

### 3.8 Titulação Ácido-Base

A determinação da acidez dos polioxometalatos foi realizada por titulação ácido-base. Por tratar-se de uma titulação entre uma base e um ácido forte, a soma dos sítios fracos, médios e fortes é quantificada. Assim, não é possível discriminar a força dos sítios presentes nos catalisadores, podendo-se apenas estimar a densidade total de sítios ácidos dos polioxometalatos. Além disso, por ser realizada em meio líquido, essa análise deve oferecer um resultado mais consistente com os resultados de teste catalítico, visto que este também ocorre em meio aquoso, em detrimento às técnicas convencionais de caracterização de sólidos, como dessorção a temperatura programada com uma molécula sonda adsorvida.

Os resultados de acidez dos polioxometalatos são apresentados na Tabela 14 e estão em concordância com a literatura, onde a inserção de um cátion na estrutura dos heteropoliácidos está diretamente relacionada à queda da densidade de sítios ácidos totais, verificada por diferentes técnicas (KOZHEVNIKOV, 1998, NARASIMHARAO *et al.* 2007, DIAS *et al.*, 2004, CORMA, 1995). No entanto, a queda na densidade de sítios totais dos heteropolissais pode ser atribuída não somente à inserção do contra-ânion, mas também pela temperatura de calcinação utilizada que pode provocar uma perda de prótons não hidratados (HODNETT *et al.* 1984).

Considerando-se a acidez dos heteropoliácidos HPW-200 e HPMo-200 descrita, normalmente, o primeiro apresenta uma acidez mais elevada em relação ao segundo (MIZUNO e MISONO, 1994, OKUHARA *et al.*, 1996). No entanto, no presente trabalho, foi observado que o HPMo-200 apresentou acidez cerca de duas vezes maior do que o HPW-200. Este resultado pode ser explicado pela presença do cátion  $\text{Na}^+$  na estrutura dos heteropoliácidos, observada por XPS. O HPW-200 apresentou porcentagem de sódio muito superior a do HPMo-200, como se observa na Tabela 13. Misono *et al.* (2001) sintetizaram heteropolissais utilizando  $\text{Na}^+$  como contra-ânion, e observaram, como seria esperado, que a acidez diminui com o aumento da concentração de  $\text{Na}^+$  na estrutura dos polioxometalatos.

Segundo Corma (1997), a acidez dos heteropolissais é altamente dependente da interação entre o poliânion e os prótons de compensação, causada pela baixa densidade de cargas e pela deslocalização dos cátions. Como se verifica na Tabela 13, a presença dos cátions de potássio na superfície dos heteropolissais (KPW-600 e KPMo-600) é menor do que as de cério nos heteropolissais CsPW-600 e CsPMo-600, sugerindo que quanto menor a presença desses cátions na superfície, maior a acidez. Em relação aos heteropolissais KPW-600 e KPMo-600, a presença das espécies protonadas do tipo  $\text{H}_2\text{O}_5^+$  no KPW-600, verificada na análise de FTIR, Figura 40, pode explicar a elevada acidez frente ao KPMo-600. Outra explicação para justificar as diferenças encontradas na acidez é o teor de cátion em termos mássicos obtidos, conforme podemos observar na Tabela 15. A porcentagem mássica obtida por FRX é maior quando o cátion é o Cs, ou seja, o teor de Cs no CsPW-600, 12,1 %, enquanto o teor de K no KPW-600 é 4,0 %. A mesma tendência pode ser observada em relação ao CsPMo-600 e KPMo-600, 17,5 e 6,3 %, respectivamente. No entanto, essa correlação não pode ser realizada entre os catalisadores de W e Mo, visto que estes possuem massas molares diferentes.

Tabela 14. Acidez dos polioxometalatos

Polioxometalatos	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )*	Teor de K ou Cs (% m/m)
HPW-200	10,5	-
KPW-600	2,04	4,0
CsPW-600	0,79	12,1
HPMo-200	23,7	-
KPMo-600	1,01	6,3
CsPMo-600	0,69	17,5

\*valor médio

Fonte: O autor, 2019.

Os heteropolissais KPW-600 e KPMo-600 apresentaram maior acidez em relação ao heteropolissais CsPMo-600 e CsPW-600. Isso pode ser explicado pela maior eletronegatividade do potássio em relação ao cério e suas interações com os poliânions. Esta tendência também foi observada por Damjanovic *et al.* (2005). De

uma forma geral, o aumento da acidez é maior quanto mais eletronegativo for o cátion. Sendo assim, os resultados de densidade total de sítios ácidos estão coerentes com os resultados encontrados na literatura, determinado por diferentes técnicas: HPW-200 >> KPW-600 > CsPW-600 e HPMo-200 >> KPMo-600 > CsPMo-600 (DIAS *et al.*, 2004, CORMA, 1997, CORMA, 1995, EOM *et al.*, 2014).

### 3.9 Oxidação do Cicloexeno a Ácido Adípico

Vale ressaltar que nos testes catalíticos deste trabalho, após a adição dos reagentes ao reator, o sistema reacional apresenta sempre três fases distintas: duas líquidas, formada pelo cicloexeno e outra pela solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e acetonitrila, esta última devido ao fato destes dois compostos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – acetonitrila) serem miscíveis entre si. A terceira fase, sólida, é representada pelo heteropolissal. Por possuir três fases e o volume reacional ser muito pequeno, total de 7,2 mL de solução, há grande dificuldade de se quantificar o cicloexeno não convertido, ou seja, há dificuldades de se trabalhar em conversões inferiores a 100 %.

Além disso, no presente trabalho, observou-se uma grande quantidade de produtos oriundos da oxidação do cicloexeno. Com o objetivo de facilitar a discussão, os produtos de reação foram divididos em três grupos: “Diol” (1,2-cis e trans-cicloexanodiol), “AA” (ácido adípico) e “outros”, que são discriminados na Tabela 15. No entanto, a composição deste último grupo variou para todas as reações. Ainda, todos os produtos deste grupo foram identificados por espectrometria de massas e seguiram o seguinte critério: somente produtos com probabilidade igual ou superior a 80 % e/ou produtos com rota proposta na literatura. Um cromatograma típico da reação, utilizando o KPW-600 como catalisador, é apresentado no Apêndice E.

Dentre os produtos designados como “outros”, o óxido de cicloexeno não foi verificado em nenhuma reação catalítica de 24 h de duração. Os produtos de reação, ciclopentanona; ciclopentanona-carboxialdeído e gama-butirolactona são produtos do rearranjo do cicloexenodiol, conforme apresentado no esquema da Figura 44 a, para formar o subproduto ácido pentanóico (ácido glutárico). Este rearranjo do 1,2-cicloexanodiol também foi sugerido nos trabalhos de Jin *et al.* (2011) e Meng *et al.* (2015). Já os compostos 2-cicloexeno-1-ona e 2-cicloexeno-1-ol são produtos da oxidação alílica do cicloexeno, Figura 44 b. Esses mesmos

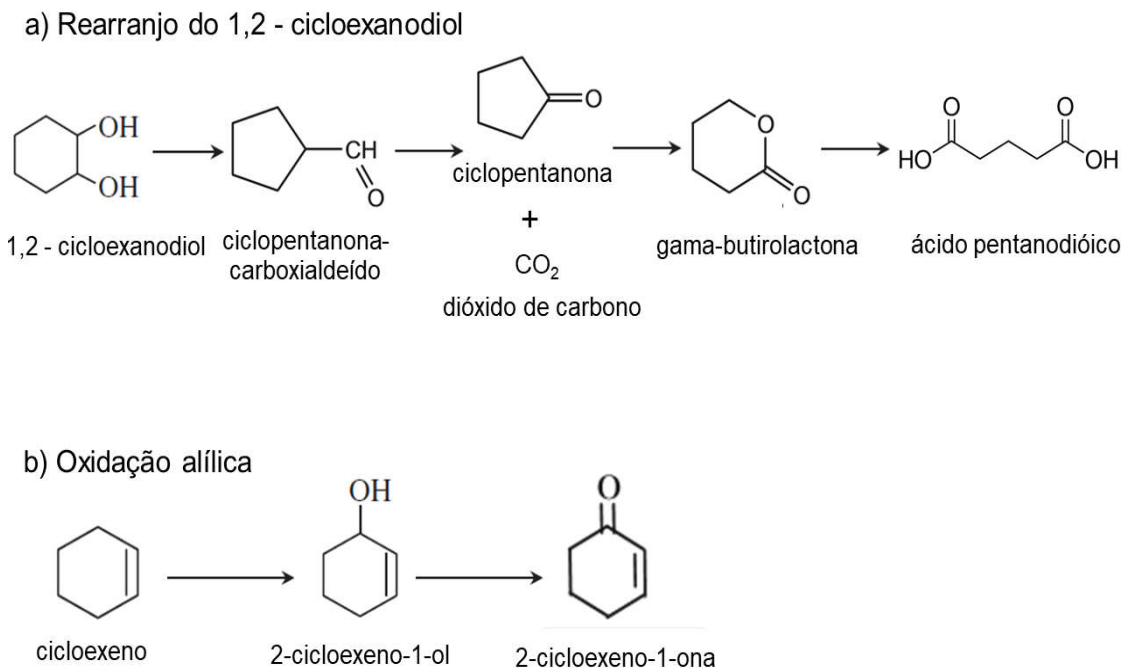
compostos foram obtidos por alguns grupos de pesquisa utilizando diferentes agentes oxidantes e condições similares de processo: Zhou *et al.* (2017) e Knops-Gerrits *et al.* (1994) utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante, e Liu *et al.* (2004) utilizando oxigênio molecular.

Tabela 15. Produtos de reação identificados por padrões adquiridos e/ou utilizando espectrômetro de massas

<b>Diol</b>	cis e trans-1,2-ciclohexanodiol - $C_6H_{12}O_2$
<b>AA</b>	ácido adípico - $C_6H_{10}O_4$
<b>Outros</b>	óxido de cicloexeno - $C_6H_{10}O$ (epóxido); ciclopentanona - $C_6H_8O$ ; ciclopentanona-carboxialdeído - $C_6H_{10}O$ , gama-butirolactona $C_6H_8O_2$ ; ácido pentanodióico - $C_5H_8O_4$ ; 2-cicloexeno-1-ona - $C_6H_8O$ ; 2-cicloexeno-1-ol - $C_6H_9O$ ; 1,2-cicloexadiona - $C_6H_8O_2$ ; cicloexanona-2-hidróxido - $C_6H_{10}O_2$ ; hexanodial - $C_6H_{10}O_2$ ; ácido hexanodioico-6-hidróxido - $C_6H_{12}O_3$ ; dióxido de carbono - $CO_2$

Fonte: O autor, 2019.

Figura 44. Esquema representativo para as rotas: a) rearranjo do 1,2-ciclohexanodiol e b) oxidação alílica do cicloexeno



Fonte: O autor, 2019.

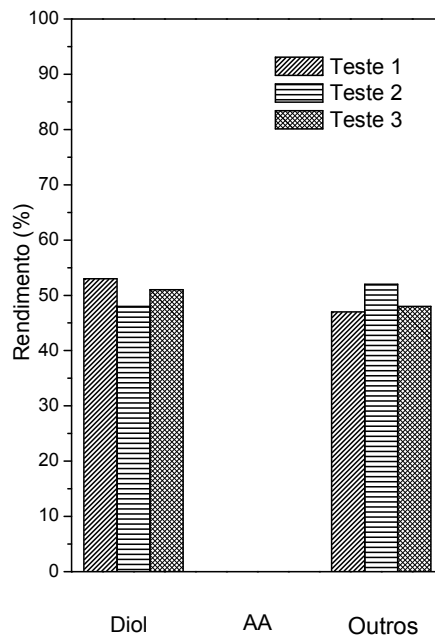
O intermediário 1,2-cicloexadiona foi encontrado também por Knops-Gerrits *et al.* (1994) e, segundo os autores, este intermediário é proveniente da oxidação do 1,2-cicloexanodiol e, posteriormente, a reação segue o curso para formar AA como produto final. Já o produto intermediário cicloexanona-2-hidróxido foi encontrado por Sato *et al.* (1998), Lapisardi *et al.* (2004), Lee *et al.* (2003), Vafaezadeh *et al.* (2014), Chiker *et al.* (2004) e Bohström *et al.* (2010), e todos sugeriram que este seja o subsequente intermediário da oxidação do 1,2-cicloexanodiol, diferente do que foi proposto por Knops-Gerrits *et al.* (1994). No caso do hexanodial e do ácido hexanodioico-6-hidróxido, não foram encontradas rotas na literatura sugerindo a formação destes produtos.

A seguir, são apresentados os resultados das reações de oxidação do cicloexeno em diferentes condições. Além disso, com o objetivo de facilitar a visualização e comparação dos testes catalíticos e das caracterizações realizadas, são apresentadas as Tabelas 21 e 22, no Apêndice F, com um resumo geral dos resultados obtidos neste trabalho.

### 3.9.1 Condição 1 – Reação homogênea (sem catalisador)

Como apresentado na Revisão Bibliográfica, as reações de oxidação envolvendo  $H_2O_2$  são geralmente espontâneas, porém lentas e dependentes das condições de processo. Assim, as reações de oxidação de cicloexeno foram iniciadas com um primeiro teste proposto com objetivo de avaliar o potencial de oxidação do  $H_2O_2$  na ausência de catalisador e pressão autógena. Para este teste, 5 mL de  $H_2O_2$  foram adicionados a 1,2 mL de acetonitrila e 1,0 mL de cicloexeno. O reator foi, então, aquecido até 75 °C e iniciou-se a agitação. Após 24 h, uma alíquota foi retirada e analisada por um cromatógrafo a gás. Os resultados estão compilados na Figura 45, e mostram que não há formação de ácido adípico (AA), mas há formação de 1,2-cicloexanodiol (Diol) como principal produto. Este teste foi realizado em triplicata, com boa reprodutibilidade, ficando claro que apesar de se obter conversão completa do cicloexeno, há a necessidade da presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo, que promova as demais etapas de oxidação até o ácido adípico.

Figura 45. Testes em branco – sem catalisador



Diol: 1,2-cicloexanodio; AA = ácido adípico  
 Fonte: O autor, 2019.

Nesta reação, os produtos agrupados como “outros” apresentaram, predominantemente, a seguinte composição: óxido de cicloexeno (rendimento médio que 7 % para a reação sem catalisador da Figura 45), proveniente da primeira etapa de oxidação do cicloexeno, que, posteriormente, sofre hidrólise para formar o 1,2-cicloexanodiol. Além dele, foram observados o 2-cicloexeno-1-ona e o 2-cicloexeno-1-ol que são produtos da oxidação alílica (Figura 44 b), com rendimento médio 37 %. Estas duas reações, oxidação alílica e epoxidação, são muitas vezes, processos competitivos e quase sempre ocorrem simultaneamente, e dependem muito do substrato, no caso o cicloexeno, e da estabilidade do agente oxidante utilizado, no caso o  $H_2O_2$  (MURPHY *et al.* 2000).

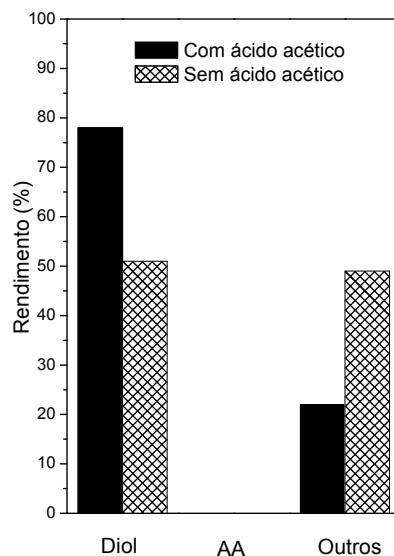
### 3.9.2 Condição 2 – Reação homogênea (sem catalisador) – influência do ácido acético

Visando melhorar o desempenho catalítico, muitos autores utilizaram ácidos orgânicos e inorgânicos como aditivos para auxiliar nas reações de oxidação e hidrólise (CHIKER *et al.*, 2004, SHIMA *et al.*, 2009, SEHLOTTHO *et al.*, 2004, KIM *et al.*, 1997, FREITAG *et al.*, 2003, SATO *et al.*, 1998, BOHSTRÖM *et al.*, 2010,

ALCAÑIZ-MONGE *et al.*, 2014, VAFAEEZADEH *et al.*, 2014). Segundo Shang *et al.* (2013), a presença de ácido aumenta as propriedades oxidativas e pode auxiliar na estabilidade do  $H_2O_2$ . Apesar de o presente trabalho ter como um dos objetivos a não utilização de aditivo ao meio reacional, sejam ácidos orgânico ou inorgânico, foi proposto outro teste adicional. Realizado também sem a presença de catalisador, foram utilizados 5 mL de  $H_2O_2$ , 1 mL de cicloexeno, 1 mL de acetonitrila e 0,2 mL de ácido acético, sob pressão autógena. O sistema foi aquecido até 75 °C, momento em que foi iniciada a agitação e, após 24 h, uma alíquota foi retirada e analisada em um cromatógrafo a gás. Os resultados dos testes catalíticos realizados com e sem ácido acético e na ausência do catalisador são apresentados na Figura 46.

Em ambos os casos, a conversão do cicloexeno foi de 100 % e a presença de ácido adípico não foi verificada em nenhum dos experimentos. Porém, ocorreu um aumento no rendimento em 1,2-cicloexanodiol, indicando que a presença de ácido acético, de fato, promove a reação homogênea evidenciada por esse aumento no rendimento de 1,2-cicloexanodiol proveniente da etapa de hidrólise do óxido de cicloexeno.

Figura 46. Testes em branco – sem catalisador: com e sem ácido acético



Diol: 1,2-cicloexanodiol; AA = ácido adípico  
Fonte: O autor, 2019.

No entanto, mesmo com a adição de um ácido orgânico se faz necessária a presença de um catalisador. Alcañis-Monge *et al.* (2014) realizaram a oxidação do

cicloexeno em condições similares as deste trabalho e, também, empregaram heteropolissais como catalisadores. Os melhores resultados obtidos pelos autores após 6 h de reação foram em presença de ácido acético no meio reacional. Isto indica que a presença deste ácido adicionado ao meio reacional influencia no rendimento em ácido adípico. Entretanto, no presente trabalho, nos testes com catalisador, não foi utilizado nenhum ácido, sendo a acidez do meio reacional diferenciada pela presença dos heteropolissais.

### 3.9.3 Condição 3 – Reação com catalisador – influência da acetonitrila

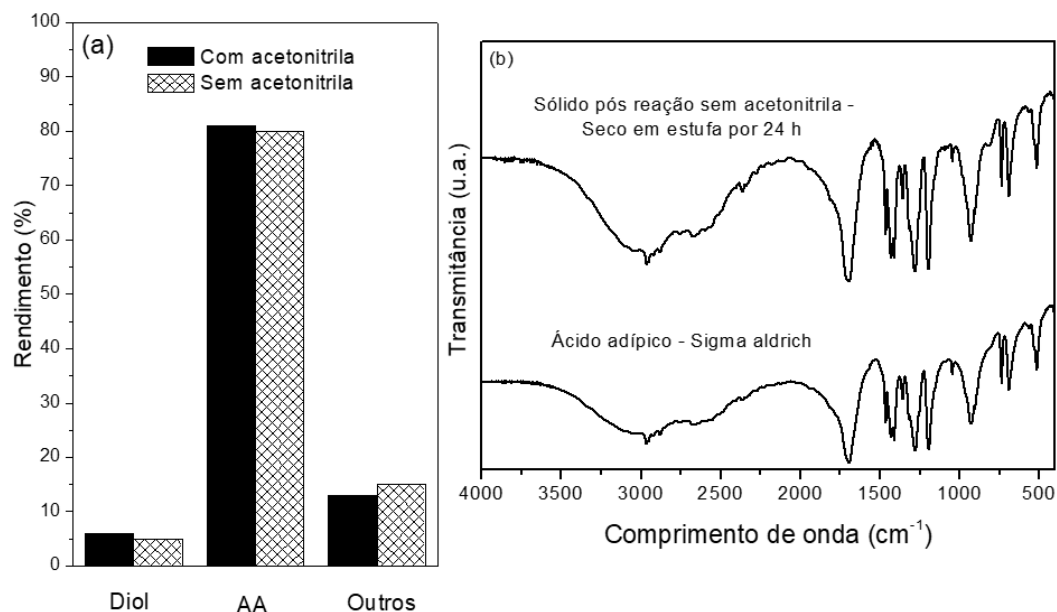
A acetonitrila é adicionada ao meio reacional tanto para estabilizar a decomposição do  $H_2O_2$  (ALCAÑIZ-MONGE *et al.*, 2014) quanto para manter o ácido adípico solubilizado para posterior análise por cromatografia. Desta forma, foi proposto mais um ensaio com o objetivo de avaliar o efeito deste solvente no meio reacional, na presença de catalisador, em testes com e sem acetonitrila. Foi escolhido o KPW-600 como catalisador e as condições para reação foram as seguintes: 1,0 mL de cicloexeno, 5 mL de  $H_2O_2$  e 1,2 mL de acetonitrila (ou 1,2 mL de  $H_2O$ ). Os dois testes foram realizados com 85 mg de catalisador, a 75 °C e pressão autógena.

Os dois sistemas converteram todo o cicloexeno em 24 h. Na Figura 47 a, são apresentados os resultados de rendimento obtidos para os três grupos de produtos anteriormente definidos na Tabela 17. Em ambas as condições, a presença do catalisador KPW-600 permitiu obter cerca de 82 a 84 % de rendimento em ácido adípico após 24 h de reação. Ambas as soluções finais foram filtradas e analisadas no CG-MS. No entanto, na reação sem acetonitrila, foi observada a formação de um precipitado branco na solução após o término da reação e redução da temperatura. Com o objetivo de identificá-lo, uma parte deste precipitado foi coletada com uma espátula e seco a 100 °C em estufa, por 24 horas. Posteriormente, foi analisado por FTIR (Figura 47 b) e comparado com uma amostra padrão de ácido adípico (Sigma Aldrich). A metodologia de análise foi idêntica à utilizada para os heteropolissais. Esses resultados evidenciaram a formação de ácido adípico como produto de reação, assim como a importância da presença da acetonitrila para que o AA permaneça solubilizado para análise por cromatografia a gás sem afetar no rendimento da reação (Figura 47 a). No entanto, do ponto de vista industrial, a



presença de acetonitrila não parece ser fundamental para a síntese do AA, visto que ela foi utilizada para facilitar a quantificação dos produtos de reação.

Figura 47. a) Resultados dos testes com KPW-600 – com e sem acetonitrila e b) FTIR do AA padrão e da amostra pós-reação



Diol: 1,2-cicloexanodio; AA = ácido adípico  
Fonte: O autor, 2019.

### 3.9.4 Condição 4 – Reação com catalisador, acetonitrila, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e cicloexeno – influência do catalisador.

#### 3.9.4.1 Reação com os catalisadores KPW-600, CsPW-600, KPMo-600 e CsPMo-600

Os testes catalíticos com os quatro heteropolissais foram realizados sob as mesmas condições dos testes com acetonitrila. Os resultados de distribuição de produtos em termos de rendimento são apresentados na Tabela 16. Com o objetivo de explicar o desempenho catalítico, também foram compilados, nesta tabela, os resultados de concentração de espécies (M-O-M)/M, (M = Mo ou W) e de acidez das Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Todos os catalisadores converteram completamente o cicloexeno ao final de 24 h de reação e todos apresentaram ácido adípico e 1,2-cicloexanodiol como

principais produtos. O KPW-600 foi o catalisador que apresentou maior rendimento em ácido adípico, atingindo 84 %, seguido pelo KPMo-600, CsPW-600 e CsPMo-600, respectivamente. Foram realizados testes com os heteropoliácidos, HPW-200 e HPMo-200, nas mesmas condições que os heteropolissais. Ambos os heteropoliácidos, que promovem catálise homogênea, apresentaram rendimentos em ácido adípico superiores aos seus respectivos heteropolissais, 89 % e 67 %, respectivamente. Alcañis-Monge *et al.* (2014) também observaram melhor rendimento em AA do heteropoliácido ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) em relação ao seu melhor heteropolissal ( $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ).

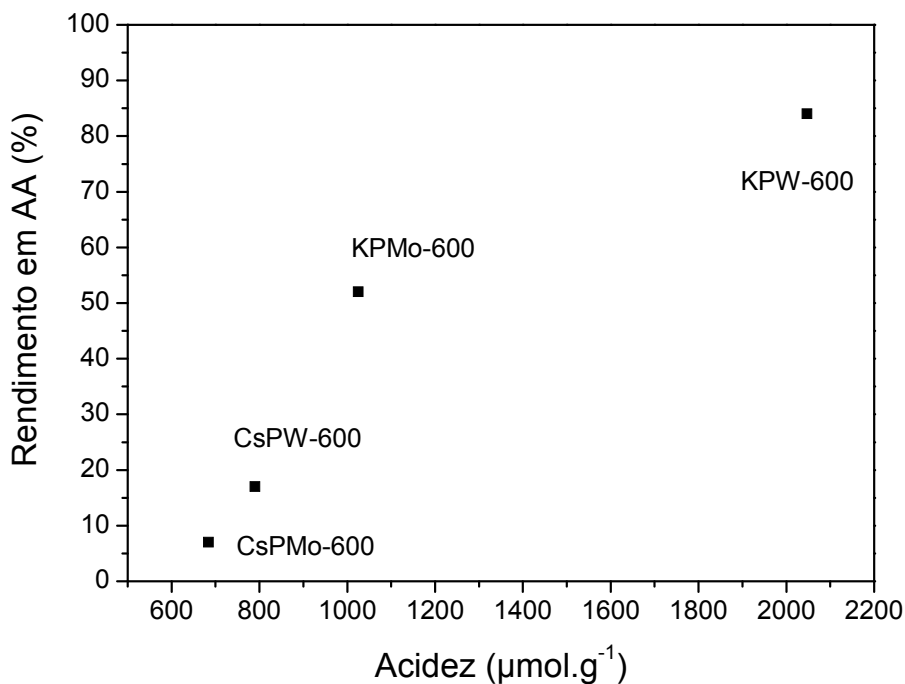
Tabela 16. Acidez dos heteropolissais, concentração de espécies (M-O-M)/M e distribuição dos produtos expressa em termos de rendimentos

Catalisador	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )	(M-O-M)/M, onde M = Mo ou W - (XPS)	Seletividade (%)		
			Diol	AA	Outros
KPW-600	2,04	1,74	8	84	8
KPMo-600	1,01	1,66	32	52	16
CsPW-600	0,79	1,65	69	17	14
CsPMo-600	0,69	1,38	73	7	20

Diol: 1,2-cicloexanodiol; AA = ácido adípico  
Fonte: O autor, 2019.

Os catalisadores apresentaram diferentes densidades de sítios ácidos, conforme podemos observar na Tabela 16. Esta propriedade parece ser fundamental para síntese do ácido adípico. Segundo Bohstrom *et al.* (2010), a acidez é responsável por promover, principalmente, duas etapas de hidrólise. A primeira ocorre na transformação do óxido de cicloexeno em 1,2-cicloexanodiol e a segunda é a etapa imediatamente anterior à formação do ácido adípico, hidrólise do 2,7-oxepanodiona (anidrido do ácido adípico –  $C_6H_8O_3$ ), não observado neste trabalho, mas observado e proposto também por outros autores (SATO *et al.*, 1998, LEE *et al.*, 2003, BOHSTRÖM *et al.*, 2010). De fato, conforme mostra a Figura 48, existe uma relação entre a acidez e a seletividade em ácido adípico. No entanto, esta relação não é linear, indicando que outros fatores além da acidez possuem papel importante na seletividade a AA entre os catalisadores.

Figura 48. Relação entre acidez e rendimento em AA



Fonte: O autor, 2019.

Conforme já mencionado, Strukul (1998) afirma que metais como W e Mo formam complexos ativos com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo eficientes nas reações de oxidação. Essas espécies peróxido formadas entre o catalisador e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e que promovem as reações de oxidação, são extremamente importantes e sua formação via catálise heterogênea já vêm sendo discutida na literatura (VAFEEZADEH *et al.*, 2014, LÓPEZ *et al.*, 2012, MENG *et al.*, 2015, VAFEEZADEH *et al.*, 2014, CHAMACK *et al.*, 2014). A formação dessas espécies, de uma forma geral, acontece pela interação dos metais, W ou Mo presentes nos polioxometalatos, com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando um complexo reativo para promover as reações de oxidação e de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , [polioxometalato – oxidante]<sub>ativado</sub> (Figura 14), que reage com o cicloexeno, promovendo a formação de produtos intermediários e polioxometalato<sub>oxidado</sub> para reagir novamente.

Desta forma, considerando que a formação das espécies peróxidos são geradas sobre os metais, Mo ou W, sugere-se que quanto maior for a presença das espécies (M-O-M)/M, maior será a capacidade de oxidação dos catalisadores. Assim, associado à acidez, podemos justificar o melhor desempenho do KPW-600 perante aos demais catalisadores, por este apresentar maior razão atômica das

espécies (M-O-M)/M, 1,74, e maior acidez (2,04 mmol g<sup>-1</sup>), conforme pode-se observar na Tabela 17. No entanto, a ordem de distribuição dessas espécies (M-O-M)/M entre os heteropolissais não foi proporcional ao rendimento em AA (KPW-600 > KPMo-600 = CsPW-600 > CsPMo-600). Observa-se que os catalisadores KPMo-600 e CsPW-600 apresentaram praticamente a mesma composição das espécies (M-O-M)/M na superfície, no entanto, diferente densidade de sítios ácidos, 1,01 e 0,79 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, sugerindo que esta última propriedade pode ter maior importância para a formação do AA.

Outra justificativa para o melhor desempenho dos catalisadores da série de potássio, KPW-600 e KPMo-600, é a razão atômica 12 X/M. Estes materiais apresentaram porcentagem atômica de cátions na superfície, 2,3 e 2,4, respectivamente; menor do que os catalisadores da série de céσιο, CsPW-600 e CsPMo-600, 2,7 e 2,8, respectivamente, sendo 3,0 o valor máximo da razão estequiométrica cátion (Cs ou K) / metal (Mo ou W), conforme observado por XPS na Tabela 13. Como já mencionado, cátions maiores como o céσιο, quando hidratados, associam-se mais fortemente ao poliânion, diminuindo a densidade de cargas de forma mais efetiva do que em cátions menores como os de potássio (GRIGORIEV *et al.*, 2001 e WEINSTOCK *et al.*, 1999), podendo prejudicar a reatividade do complexo ativado formado entre o polioxometalato e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, prejudicar seu desempenho catalítico.

Uma reação extra foi proposta com o KPW-600 com o intuito de se avaliar a influência da temperatura de reação. Assim, foi realizado um teste catalítico a 85 °C, nas mesmas condições da reação a 75 °C, tendo como diferença entre os testes o tempo em que se atingiu a temperatura de reação. Na reação a 85 °C levam-se, aproximadamente, 2 horas e 10 min para se atingir a temperatura de 85 °C dentro do reator. No entanto, os resultados de rendimento em ácido adípico e conversão do cicloexeno foram idênticos aos da reação a 75 °C, ou seja, 85 % e 100 %, respectivamente.

#### 3.9.4.2 Reação com catalisadores substituídos parcialmente pelos cátions Cs e K: K<sub>2,5</sub>PMo-600 e Cs<sub>2,5</sub>PMo-600

A composição química dos materiais foi determinada por MEV-EDS. As análises foram realizadas da mesma forma e no mesmo equipamento onde foram

realizadas as análises dos heteropolissais totalmente substituídos e os resultados são apresentados na Tabela 17. Embora esta não seja a análise química mais adequada por apresentar uma série de limitações (análises pontuais e semiquantitativas), as razões atômicas obtidas se aproximaram dos valores teóricos das concentrações dos cátions  $\text{Cs}^+$  e  $\text{K}^+$  (onde  $12 \text{ X/Mo} = 2,5$  é o valor teórico), podendo ser um indício de que a síntese por troca iônica foi eficiente, A Tabela 17 também apresenta os resultados de acidez em meio aquoso por titulação ácido-base. Como esperado, a acidez de todos os heteropolissais é inferior ao seu precursor heteropoliácido. No entanto, os heteropolissais, parcialmente substituídos ( $\text{K}_{2,5}\text{PMo-600}$  e  $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo-600}$ ), apresentaram maior acidez em comparação aos heteropolissais totalmente substituídos ( $\text{KPMo-600}$  e  $\text{CsPMo-600}$ ), conforme observa-se na Tabela 17. Resultados similares foram observados na literatura para heteropolissais de tungstênio parcialmente e totalmente substituídos (NARASIMHARAO *et al.* 2007 e EOM *et al.* 2014)

Tabela 17. MEV-EDS, acidez dos heteropolissais  $\text{K}_{2,5}\text{PMo}$  e  $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}$

Catalisador	Razão atômica 12 X/Mo <sup>a</sup>	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )
HPMo-200	-	23,7
$\text{Cs}_{2,5}\text{PMo-600}$	2,5	2,40
$\text{CsPMo-600}$	3,1	0,69
$\text{K}_{2,5}\text{PMo-600}$	2,5	3,60
$\text{KPMo-600}$	3,1	1,01

<sup>a</sup>X=Cs ou K, onde  $12 \text{ X/Mo} = 2,5$  (valor teórico) por MEV-EDS

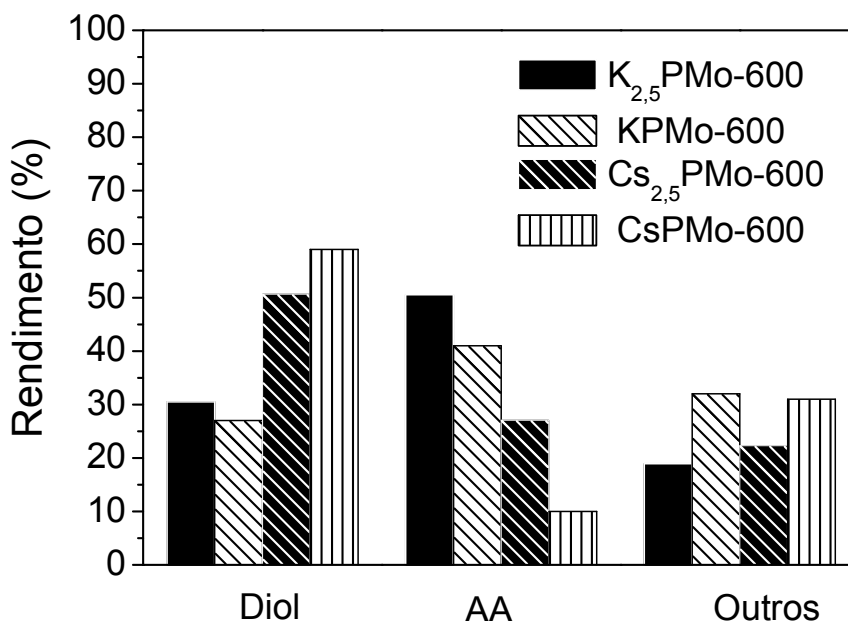
Fonte: O autor, 2019

Na Figura 49 são apresentados os resultados de rendimento dos testes realizados na presença dos catalisadores  $\text{K}_{2,5}\text{PMo-600}$  e  $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo-600}$  e comparados com os heteropolissais totalmente substituídos,  $\text{KPMo-600}$  e  $\text{CsPMo-600}$ . Todos os catalisadores produziram 1,2-cicloexanodiol e ácido adípico. Além disso, a conversão do cicloexeno, assim como nas reações com os catalisadores  $\text{KPMo-600}$  e  $\text{CsPMo-600}$ , atingiu 100 % em 24 h de reação. Os catalisadores de potássio ( $\text{K}_{2,5}\text{PMo-600}$  e  $\text{KPMo-600}$ ) apresentaram maiores rendimentos em ácido adípico comparados aos obtidos com os heteropolissais de Cs ( $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo-600}$  e  $\text{CsPMo-600}$ ). O raio iônico do  $\text{Cs}^+$  (1,67 Å) é maior do que o do  $\text{K}^+$  (1,38 Å) e, de

acordo com Weinstock *et al.*, (1999) e Grigoriev *et al.*, (2001) e conforme mencionado anteriormente, cátions maiores associam-se mais fortemente aos poliânions reduzindo, conseqüentemente, densidade de cargas negativas, fato que pode influenciar negativamente tanto na reação de decomposição do  $H_2O_2$  quanto nas reações de oxidação e hidrólises. No entanto, outros fatores devem ser levados em consideração nestas reações, como por exemplo, a acidez.

Por outro lado, comparando a substituição dos cátions, a acidez parece ser bastante importante, visto que o  $K_{2,5}PMo-600$ , assim como o  $Cs_{2,5}PMo-600$ , apresentaram maiores rendimentos em ácido adípico, 52 e 43 %, respectivamente, em relação aos seus respectivos heteropolissais totalmente substituídos,  $KPMo-600$  e  $CsPMo-600$ .

Figura 49. Resultados de teste catalítico com os catalisadores  $K_{2,5}PMo-600$ ,  $KPMo-600$ ,  $Cs_{2,5}PMo-600$  e  $CsPMo-600$



Diol: 1,2-ciclohexanodio; AA = ácido adípico  
Fonte: O autor, 2019.

### 3.9.5 Condição 5 – Testes de reprodutibilidade

Testes de reprodutibilidade também foram realizados, pelo menos duas vezes com todos os catalisadores, e os resultados em termos de rendimento de produtos

(Diol, AA e outros) são apresentados na Tabela 18. Todos os testes catalíticos foram conduzidos da mesma forma (condições de operação e quantidades de reagentes), e em todos os casos, a conversão foi completa após 24 horas. Tanto o sistema reacional quanto a metodologia de análise parecem ser bastante confiáveis para a realização dos demais testes catalíticos utilizando o reator em batelada.

Tabela 18. Rendimento dos produtos nos testes de reprodutibilidade utilizando os catalisadores preparados

Produtos	Diol	AA	Outros
KPW-600	8	84	8
	6	84	10
CsPW-600	69	17	14
	67	16	17
KPMo-600	32	52	16
	33	51	16
CsPMo-600	73	7	20
	73	6	21

AA = Ácido adípico, Diol = 1,2-ciclohexanodiol  
Fonte: O autor, 2019.l

O detalhamento dos produtos designados como “outros”, em termos de rendimentos, é apresentado na Tabela 18. É importante observar a queda do rendimento dos produtos de oxidação alílica, denotados como B na Tabela 19, nos testes realizados com catalisadores, quando comparado com a reação sem catalisador (Figura 45). Estes resultados são esperados, visto que o produto da reação competitiva, a epoxidação, é geralmente favorecido em presença de espécies oxometálicas (MURPHY *et al.* 2000). Observa-se também que esta queda é ainda maior para os testes realizados com catalisadores de W (CsPW-600 e KPW-600), pois não apresentaram esses compostos. Este resultado sugere que o metal tungstênio, independente do contra-cátion, K ou Cs, favorece a epoxidação do cicloexeno em detrimento da reação paralela de oxidação alílica. Segundo Moro-Oka *et al.* (1971), catalisadores ricos em óxido de molibdênio são eficazes em reações de oxidação alílica, e conforme observa-se na Tabela 19, o catalisador KPMo-600, que apresentou espécies MoO<sub>3</sub> segregadas, foi um dos catalisadores que obteve rendimentos na oxidação alílica do cicloexeno.

Os produtos denotados como “A” foram observados para todos os catalisadores, ou seja, todos os catalisadores produziram ácido pentanodióico como subproduto de reação. Além disso, todos os catalisadores formaram os produtos

hexanodial; ácido exanodioico-6-hidróxido identificados pelo espectrômetro de massas. No entanto, nenhuma rota para esses dois últimos produtos, a partir do cicloexeno, foi encontrada na literatura.

Tabela 19. Detalhamento do rendimento dos produtos designados como “outros”

Catalisador	Outros (%)			
	A	B	C	D
KPW-600	2	0	5	1
KPMo-600	1	5	8	2
CsPW-600	1	0	9	4
CsPMo-600	2	4	8	6

A - Rearranjo do 1,2-cicloexanodiol: ciclopentanona-carboxialdeído, ciclopentanona, tetrahydro-2-piranona (gama-butirolactona); ácido pentanóico.

B – Oxidação alílica: 2-cicloexeno-1-ona e 2-cicloexeno-1-ol.

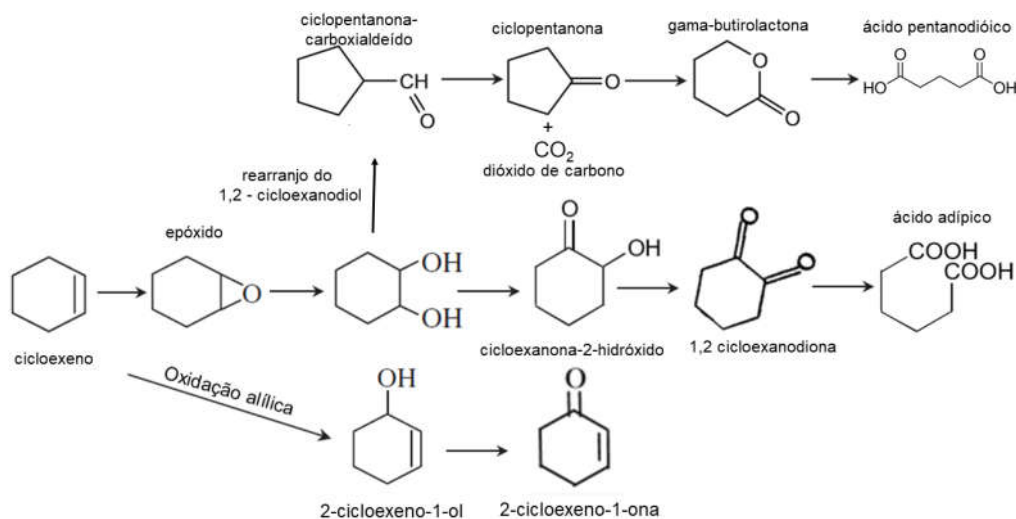
C – Subproduto: hexanodial; ácido exanodioico-6-hidróxido.

D – Intermediário diretos: 1,2-cicloexanodiona; cicloexanona-2-hidróxido.

Fonte: O autor, 2019.

Com o objetivo de facilitar o entendimento dos produtos observados nesta tese, um esquema reacional foi proposto baseado na distribuição de produtos obtidos nas Tabelas 17 e 18, e são apresentados na Figura 50. Os catalisadores CsPMo-600 e KPMo-600 apresentaram a formação de todos os produtos representados neste esquema. Já os catalisadores KPW-600 e CsPW-600, apresentaram a sequência reacional para produção direta do ácido adípico e para produção do ácido pentanodióico, via rearranjo do 1,2-cicloexanodiol, e não apresentaram rendimentos na reação de oxidação alílica do cicloexeno.

Figura 50. Esquema reacional completo proposto





Fonte: O autor, 2019.

### 3.9.6 Condição 6 – Estudo da distribuição de produtos com o tempo e variação da pressão

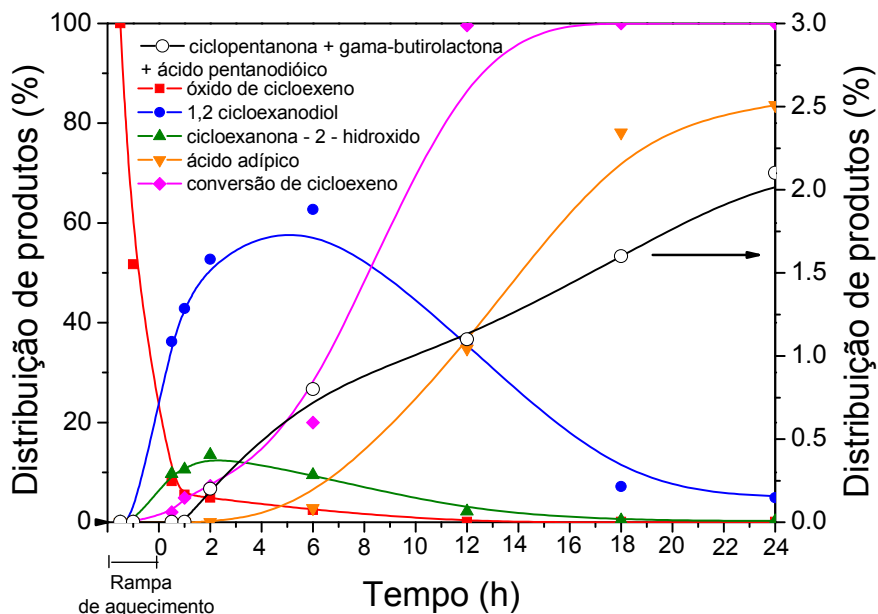
Com o objetivo de investigar a distribuição dos produtos intermediários de reação, foram realizados dez testes variando-se o tempo de reação. Para estes testes foi escolhido o catalisador que apresentou maior rendimento em ácido adípico e menor rendimento em subprodutos, o KPW-600, e o resultado é apresentado na Figura 53. Neste gráfico de distribuição de produtos, as duas primeiras horas correspondem ao tempo para o alcance do patamar de temperatura (75 °C) no interior do reator.

No caso dos testes catalíticos com até 6 h de reação, não houve conversão completa do cicloexeno, e o meio reacional, ao final destas reações, também era trifásico, formado pelo catalisador e as duas soluções imiscíveis. Nestes casos, foi injetada no cromatógrafo tanto a parte orgânica quanto a parte aquosa, e o número de mols de produtos formados foram tomados como a soma dessas duas partes. O cálculo de distribuição de produtos foi realizado de forma idêntica aos de seletividade, como comentado na parte experimental deste trabalho. Já o cálculo de conversão, quando incompleta, foi realizado através da razão entre a soma do número de mols dos produtos pelo número de mols de cicloexeno inicial. A conversão somente foi completa a partir de 12 horas de reação, conforme se pode observar na Figura 51.

Pela Figura 51, nota-se que o produto inicial é quase que exclusivamente o óxido de cicloexeno. No entanto, este produto diminui drasticamente nas primeiras 4 horas de reação. Deve-se levar em consideração que as duas primeiras horas, neste gráfico, representam a rampa de temperatura. Os produtos de reação alílica, 2-cicloexeno-1-ona e 2-cicloexeno-1-ol, não foram observados nesta reação.

A reação de hidrólise para formar o 1,2-cicloexanodiol inicia-se, ainda, na rampa de temperatura. Quase simultaneamente, observa-se, provavelmente, proveniente da oxidação deste álcool, a formação da cicloexanona-2-hidróxido, em menor quantidade.

Figura 51. Distribuição de produtos x tempo: reações com o KPW-600

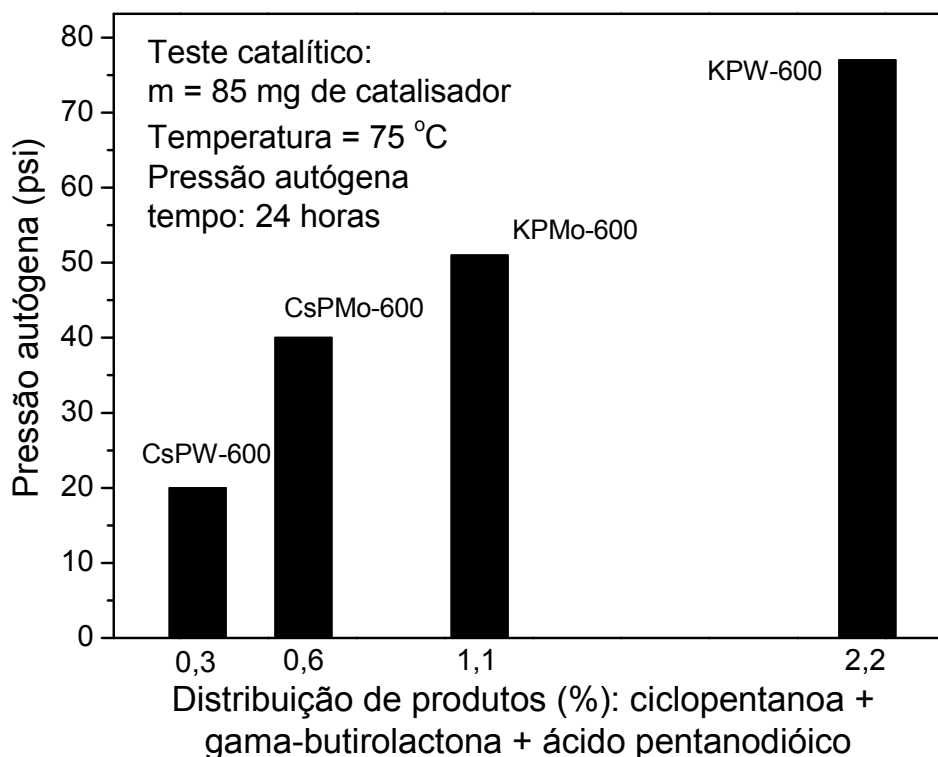


Fonte: O autor, 2019.

O balanço de carbono para todas as reações de 24 horas com catalisador variou de 81 a 99 %. Uma possibilidade de erro nesta medida pode estar relacionada ao fato de não se ter as curvas analíticas de todos os compostos formados (as curvas são apresentadas no Apêndice C). Outro fator que poderia influenciar no balanço de carbono é a formação de produtos gasosos. Uma possibilidade é a formação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Sua origem pode ser atribuída ao rearranjo do 1,2-ciclohexanodiol e posterior quebra da ciclopentanona – carboxialdeído, conforme sugere o esquema da Figura 49. Desta forma, foi proposto um teste qualitativo nas mesmas condições dos testes da seção 3.9.4., onde o produto gasoso de uma reação com o KPW-600 foi analisado. Uma alíquota gasosa foi recolhida em uma bolsa de amostragem de gases (*tedlar sample bags*, da SKC), e, então, analisada em um cromatógrafo GC Agilent 6890 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna Porapak-Q, usando He como gás de arraste. O  $\text{CO}_2$  foi identificado analisando-se um padrão,  $\text{CO}_2$  – 99,99% - Linde gases, também recolhido em uma bolsa de amostragem de gases. O  $\text{CO}_2$  e ar ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) foram os produtos gasosos identificados, e os cromatogramas são apresentados no Apêndice G.

Na Figura 51 é apresentada a distribuição de produtos de quebra da ciclopentanona - carboxialdeído (ciclopentanona, gama – butirrolactona e ácido pentanodióico), aumenta com o tempo de reação. Desta forma, relacionando-se a pressão máxima do reator com a formação destes três produtos, para os diferentes catalisadores, obtemos a Figura 52, que mostra que a pressão autógena máxima apresenta a tendência a aumentar com a formação destes produtos, indicando que possivelmente o CO<sub>2</sub> seja o principal produto gasoso gerado.

Figura 52. Distribuição dos produtos: ciclopentanona, gama – butirrolactona e ácido pentanodióico versus a pressão autógena máxima para os diferentes catalisadores em 24 horas de reação



Fonte: O autor, 2019.

Um teste catalítico adicional foi realizado utilizando o 1,2-cicloexanodiol como reagente no lugar do cicloexeno como substrato. Para este teste, foram utilizados 0,3 g de 1,2-cicloexenodiol, 32 mg de KPW-600, 1 mL de acetonitrila, 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso e completou-se o volume com aproximadamente 3,5 mL de H<sub>2</sub>O para manter o volume próximo a 7,2 mL como nos demais testes. As condições de

processo foram idênticas as dos demais testes, pressão autógena, temperatura de reação de 75 °C e 24 h de reação. Os resultados mostraram que a conversão foi de 91 % do 1,2-cicloexanodiol ao final de 24 h de reação e que a seletividade em AA foi de 77 %, gerando um rendimento de 70 % em AA. O fato da conversão não ter sido completa pode ser explicado pela composição do 1,2-cicloexanodiol ser, predominantemente, composta pelo isômero trans (98 %). Segundo Lee *et al.* (2003), a oxidação deste isômero trans-1,2-cicloexanodiol para formar o cicloexanodiona-2-hidróxido é mais lenta em comparação ao isômero cis deste mesmo composto, utilizando também o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Nos testes catalíticos apresentados na Figura 50, com o KPW-600, a partir de 18 horas de reação, somente o isômero trans-1,2-cicloexanodiol foi observado no final de cada reação, sendo que, em tempos inferiores a 18 horas, os dois isômeros estão presentes. No entanto, não foi observado o produto cicloexanodiona-2-hidróxido como produto de oxidação do 1,2-cicloexanodiol, provavelmente, devido ao longo tempo de reação.

### 3.9.7 Condição 7 – Testes de reuso

Com o objetivo de avaliar a reutilização do catalisador, o KPW-600 pós-reação foi tratado e reutilizado na reação de oxidação do cicloexeno. Para isso, foram, inicialmente, realizados dois testes catalíticos com duas amostras do KPW-600. As condições operacionais e quantidades de catalisador e reagente foram idênticas aos testes catalíticos mostrados anteriormente. A metodologia para recuperação do catalisador pós-reação consistiu em filtrar, lavar o sólido com água destilada e centrifugar. Esse procedimento foi repetido e, ao final, cada massa de catalisador obtida foi submetida a um dos dois tratamentos térmicos para regeneração:

Tratamento 1 – O catalisador foi seco em estufa a 100 °C. Denominação: KPW-600 – Regenerado 1.

Tratamento 2 - O catalisador foi seco em estufa a 100 °C e calcinado em mufla sob ar atmosférico a 600 °C, por 3 h. Denominação: KPW-600 – Regenerado 2.

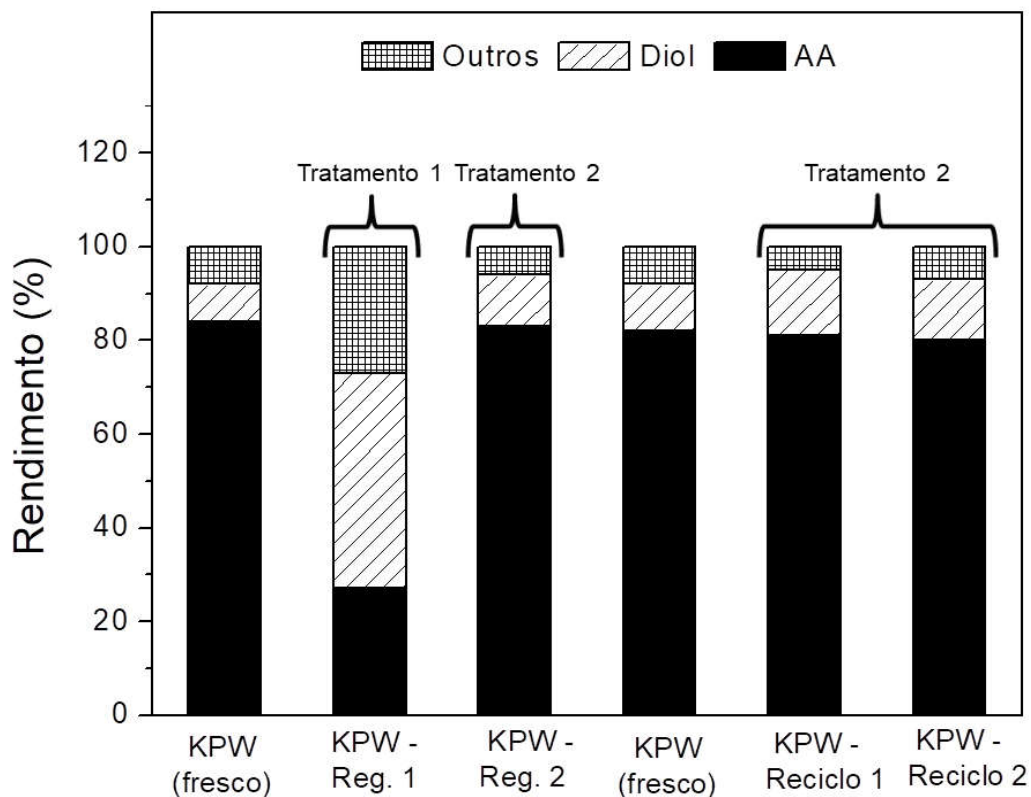
Os resultados de rendimento em função do tempo para esses catalisadores regenerados são apresentados na Figura 53. Ambos os testes de reuso dos

catalisadores atingiram 100 % de conversão do cicloexeno. No entanto, o primeiro reuso com KPW-600 – Regenerado 1, que sofreu o tratamento 1, apresentou um menor rendimento em ácido adípico (23 %), muito inferior ao teste catalítico com o KPW-600 que atingiu 84 % de rendimento em AA. Por outro lado, o reuso do catalisador KPW-600 – Regenerado 2, que sofreu o tratamento 2, apresentou rendimento em ácido adípico igual ao do catalisador do teste inicial (83 %). No intuito de explicar esses resultados, os catalisadores pós-reação (KPW-600 - Regenerado 1 e KPW-600 – Regenerado 2) foram submetidos a medidas de acidez. O primeiro apresentou densidade de sítios ácidos mais elevada do que o catalisador fresco,  $3,66 \text{ mmol g}^{-1}$ . No entanto, o KPW-600 - Regenerado 2 apresentou acidez praticamente idêntica a do catalisador original ( $1,99 \text{ mmol g}^{-1}$ ). A maior acidez do catalisador Regenerado 1 pode ser explicada pela presença de compostos orgânicos ácidos não eliminados durante o tratamento desse catalisador a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em ambos os testes, a recuperação dos catalisadores variou entre 74 % e 80 % em massa.

Devido ao fato da recuperação do catalisador não ser completa, a quantidade de reagentes para o teste de reuso foi dobrada e um novo teste foi realizado. Assim, foram utilizados 170 mg de catalisador, 2 mL de cicloexeno, 2,4 mL de acetonitrila e 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Isso permitiu obter uma massa de catalisador suficiente para realizar a regeneração e a reação por pelo menos duas vezes. Foi utilizado o tratamento 2 para regenerar o catalisador. As quantidades de reagentes para os dois testes de reuso foram proporcionais às quantidades de catalisadores recuperados. No primeiro e no segundo reuso, foram recuperados 128 mg e 101 mg de catalisador, respectivamente, e os resultados são apresentados também na Figura 53, denominados de reciclo 1 e reciclo 2. Em todos os testes, o cicloexeno foi totalmente convertido em 24 h de reação. Os resultados mostraram que não houve perda significativa no rendimento em ácido adípico após três ciclos catalíticos.

O teste de reuso do catalisador também foi realizado por Alcañis-Monge *et al.* (2014). Os autores observaram gradativa queda na atividade catalítica após três ciclos. Segundo os autores, a desativação foi provocada pela diminuição do poder de oxidação dos catalisadores causada pelos sucessivos ciclos catalíticos. No entanto, o tratamento térmico utilizado nos catalisadores pós-reação foi de  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura inferior a utilizada no tratamento 2 do presente trabalho.

Figura 53. Rendimentos em Diol, ácido adípico e outros após regeneração e reuso da amostra KPW-600



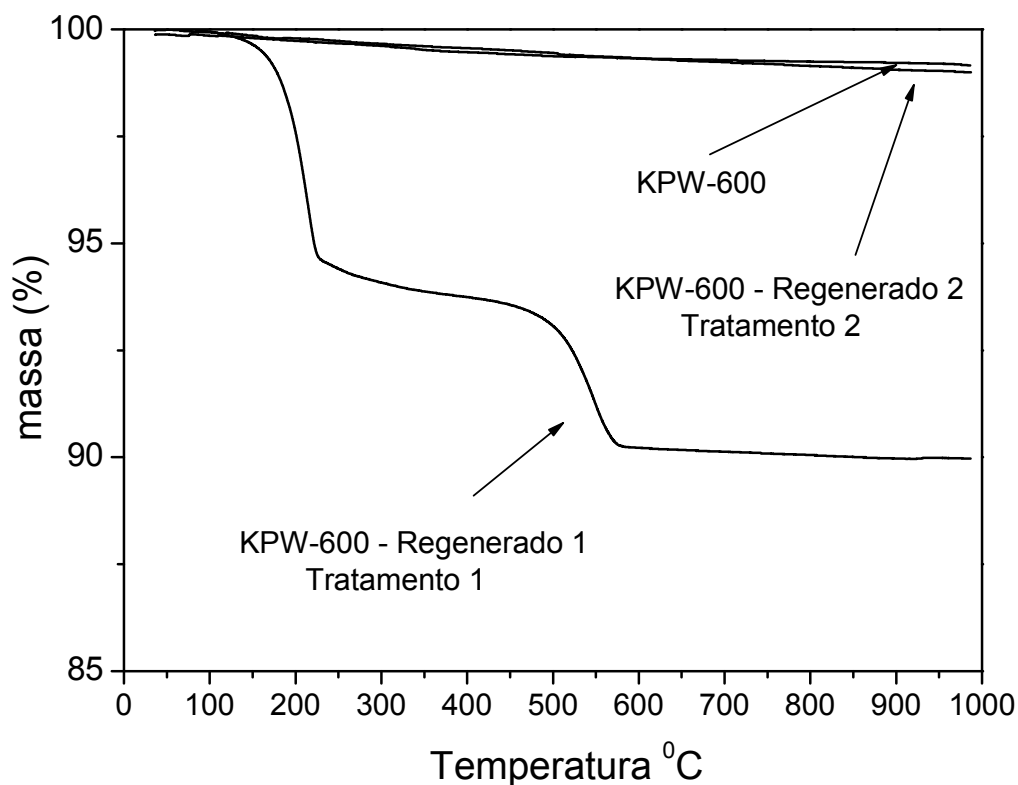
Diol: 1,2-ciclohexanodio; AA = ácido adípico

Tratamento 1 – O catalisador foi seco em estufa a 100 °C; Tratamento 2 - O catalisador foi seco em estufa a 100 °C e calcinado em mufla sob ar atmosférico a 600 °C, por 3 h.

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 54, apresentam-se as curvas termogravimétricas dos catalisadores após sofrerem os tratamentos térmicos 1 e 2 mencionados anteriormente. O KPW-600 - Regenerado 1, que sofreu o tratamento 1, apresenta perdas de massa em até 200 °C (perda de H<sub>2</sub>O) e em temperaturas mais elevadas que podem estar relacionadas ao material orgânico depositado em sua superfície e não decomposto pela baixa temperatura de regeneração utilizada para este catalisador (100 °C). Esse bloqueio pelo material orgânico pode ter impedido o acesso aos sítios ativos do catalisador que promovem a formação das espécies peróxido e, conseqüentemente, as reações de oxidação e hidrólise. Já o KPW-600 – Regenerado 2, que sofreu o tratamento 2, apresentou perfil de TG idêntico ao catalisador fresco.

Figura 54. TG dos heteropolissais: KPW-600, KPW-600 – Regenerado 1 e KPW-600 – Regenerado 2



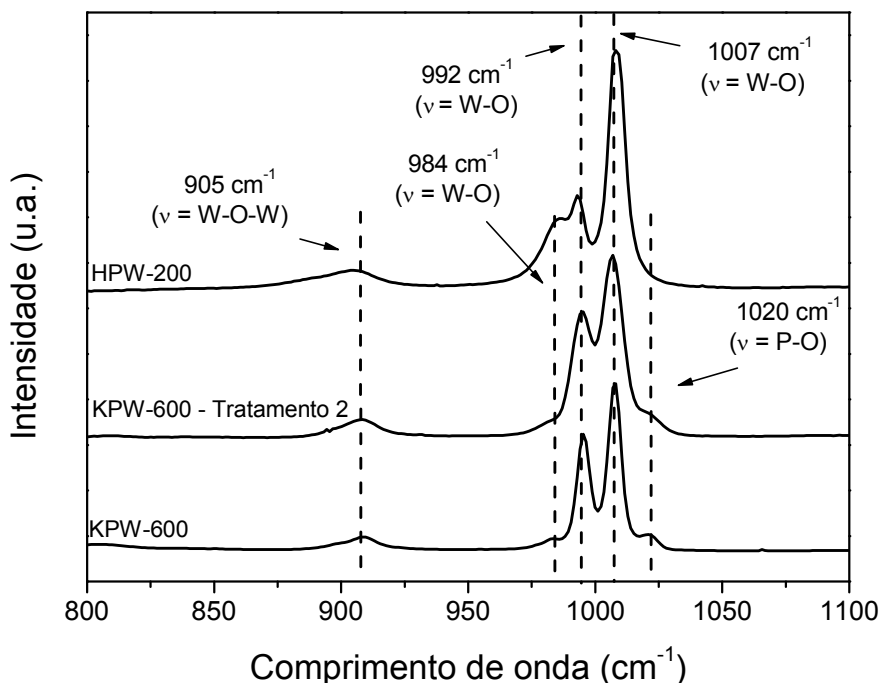
Condições de análise: fluxo de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Tratamento 2 - O catalisador foi seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e calcinado em mufla sob ar atmosférico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 3 h.

Fonte: O autor, 2019.

Análises de espectroscopia de espalhamento Raman do KPW-600 e KPW-600 – Regenerado 2 foram realizadas com o intuito de confirmar a integridade da estrutura primária de Keggin do heteropolissal após a segunda calcinação. Os resultados são apresentados na Figura 55. As bandas características do ânion de Keggin são observadas no heteropolissal, mesmo ele sendo calcinado a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por duas vezes (análise do KPW-600 – Regenerado 2): a banda em  $905 \text{ cm}^{-1}$  é referente às vibrações do tipo W-O-W, as bandas em  $1020 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento P-O do tetraedro central, e as bandas em  $984 \text{ cm}^{-1}$ ,  $992 \text{ cm}^{-1}$  e  $1007 \text{ cm}^{-1}$  referentes à vibração do W-O.

Figura 55. Espectroscopia de espalhamento Raman: HPW-200, KPW-600 e KPW-600 – Regenerado 2



Tratamento 2 - O catalisador foi seco em estufa a 100 °C e calcinado em mufla sob ar atmosférico a 600 °C, por 3 h.

Fonte: O autor, 2019.

### 3.9.8 Condição 8 – Testes com catalisadores calcinados a 200 °C

Como verificado nos testes catalíticos com os heteropolissais calcinados a 600 °C, a acidez está diretamente relacionada ao aumento do rendimento em ácido adípico. E como a temperatura de calcinação pode afetar a densidade de sítios ácidos do catalisado, foram realizados dois testes catalíticos com os heteropolissais CsPMo-200 e KPW-200, para compará-los com os calcinados a 600 °C. Esses dois heteropolissais que sofreram tratamentos térmicos mais brandos apresentaram densidade de sítios ácidos de 7,11 mmol g<sup>-1</sup> e 8,74 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. As condições reacionais foram idênticas as dos testes realizados com os catalisadores calcinados a 600 °C. Os rendimentos em ácido adípico com o CsPW-200 e KPW-200 foram de 11 e 85 %, respectivamente. Estes resultados são muito próximos aos obtidos com as amostras calcinadas a 600 °C, apresentados na Tabela 18, sugerindo que o aumento na temperatura de calcinação, apesar de diminuir a densidade de sítios ácidos, não afeta o rendimento da reação. Mais uma



vez fica evidente que a acidez não é o único parâmetro a influenciar na seletividade da reação. A recuperação dos catalisadores calcinados a 200 °C foi de 66 % em massa.

Uma preocupação em relação à solubilização dos heteropolissais é a possibilidade de ocorrer reação via catálise homogênea. Para verificar essa possibilidade, após um teste catalítico com o KPW-200, toda solução pós-reação foi recuperada e essa fase aquosa foi filtrada utilizando uma unidade filtrante Millex – volume de poros de 0,22  $\mu$ , e utilizada como possível catalisador homogêneo na reação de oxidação do cicloexeno. Para este teste, 3,0 mL da solução pós reação, filtrada como mencionado anteriormente foram adicionados junto com 1 mL de cicloexeno, 1,2 mL de acetonitrila e 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Embora os resultados sejam qualitativos, pode-se observar que todo cicloexeno foi consumido ao final de 24 h de reação. No entanto, não foi verificada a presença de ácido adípico e o principal produto formado foi o 1,2 cicloexanodiol. Concluiu-se, então que não houve contribuição da fase homogênea representada pelo heteropolissal parcialmente solubilizado.

## **CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

### **CONCLUSÃO**

Os resultados obtidos nesta tese mostraram que foi possível obter ácido adípico utilizando polioxometalatos como catalisadores heterogêneos, heteropolissais do tipo Keggin, na reação de oxidação do cicloexeno utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante.

As estruturas de Keggin foram sintetizadas pela troca iônica entre sais contendo os cátions Cs<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e seus respectivos heteropoliácidos, HPMo-200 e HPW-200. Através de diferentes técnicas de caracterização, como DRX, espectroscopia Raman e FTIR, foi possível comprovar a formação dos polioxometalatos de Keggin.

Os heteropolissais mostraram-se termicamente mais estáveis do que seus precursores heteropoliácidos. No entanto, os heteropolissais da série de Mo apresentaram decomposição da estrutura de Keggin em temperaturas acima de 750 °C, conforme os dados da análise termogravimétrica. Para o KPMo-600, em

particular, foi identificada espécies do tipo  $\text{MoO}_3$  segregadas, não pertencentes ao poliânion de Keggin, através de análises de DRX e espectroscopia Raman, indicando a possibilidade de decomposição parcial ou segregação de fases desses heteropolissais calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, de uma forma geral, a síntese dos polioxometalatos pôde ser considerada satisfatória.

A alta temperatura de calcinação dos heteropolissais, apesar de provocar decomposição parcial do KPMo-600, foi necessária, pois foi observado que o aumento da temperatura de calcinação dos materiais diminuía sua solubilidade em meio aquoso. Além disso, a regeneração dos heteropolissais, após os testes catalíticos, foi mais eficiente quando o tratamento térmico mais drástico ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) foi utilizado.

O KPW-600, mesmo calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou bandas no FTIR referentes ao íon  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (*diaquo hydrogen* =  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}_2$ ), na faixa de  $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$  e em aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$ . A presença desses prótons sugere uma preservação da capacidade ácida do heteropoliácido precursor. Outro fator que, também, sugere a preservação de alguma propriedade do HPW-200 pelo KPW-600 é que para todos os heteropolissais ocorreu deslocamento no modelo de picos na região do O1s, observado pela análise de XPS. Para o KPW-600, não existiu este deslocamento, indicando que a inserção do cátion  $\text{K}^+$  acarretou menos perturbação do ponto de vista eletrônico comparado aos demais heteropolissais.

Todos os testes catalíticos, com 24 h de duração, mostraram que a oxidação do cicloexeno na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante ocorre espontaneamente a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão autógena, mesmo na ausência de catalisador, com conversão de 100 % do cicloexeno. No entanto, a reação sem catalisador avança somente até 1,2-cicloexanodiol. Já os testes na presença dos heteropolissais mostraram que todos foram seletivos a ácido adípico, indicando que a presença do catalisador é de extrema importância para a oxidação *Baeyer-Villiger* e demais reações de oxidação e hidrólise.

A adição de ácido acético ao meio reacional aumentou o rendimento em 1,2-cicloexanodiol, pois promoveu as reações de hidrólise do óxido de cicloexeno, indicando que o ácido atuou como catalisador homogêneo. No entanto, não foi observada a formação de ácido adípico, mesmo após 24 h na presença do ácido.

O estudo do efeito da presença da acetonitrila mostrou que sua presença é importante para manter o ácido adípico solubilizado, o que facilita sua quantificação por cromatografia a gás. Além disso, ela não afeta o rendimento da reação.

Todos os catalisadores mostraram-se ativos e conseguiram produzir o ácido adípico nas condições testadas. Todos os catalisadores atingiram 100 % de conversão do cicloexeno em 24 h de reação. A ordem de rendimento em ácido adípico foi a seguinte: KPW-600 > KPMo-600 > CsPW-600 > CsPMo-600. Nota-se, ainda, a mesma relação entre a acidez dos catalisadores e sua seletividade ao ácido adípico.

O heteropolissal KPW apresentou, além da maior acidez, maior concentração de espécies (W-O-W)/W na superfície, observadas por XPS. Estes dois parâmetros parecem ser fundamentais para a reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico nas condições dos testes catalíticos realizados neste trabalho, atingindo 84 % de rendimento em 24 h de reação, e conversão completa do cicloexeno. Este catalisador mostrou-se bastante estável em mais de um ciclo de reação, indicando que pode ser reutilizado mais de uma vez sem perda de atividade e de seletividade para o ácido adípico, quando regenerado tal qual a metodologia de Regeneração 2 descrita e utilizada neste trabalho.

Um esquema de reação foi proposto baseado nas observações deste trabalho e da literatura. Nele, são contemplados a rota principal de formação do ácido adípico a partir do epóxido de cicloexeno, bem como o rearranjo do 1,2-cicloexanodiol até ácido pentanodióico e a oxidação alílica a 2-cicloexeno-1-ona.

Este trabalho gerou um artigo publicado no periódico *Molecular Catalysis* e um depósito de pedido de privilégio de patente, que são mais bem detalhados no Apêndice H, itens 1 e 2 respectivamente, além de outras publicações e participações em congressos nacionais e internacionais.

## SUGESTÕES

Para trabalhos futuros propõe-se:

- Sintetizar heteropolissais com menor teor de potássio utilizando o HPW-200 como precursor, com o objetivo de aumentar a acidez dos materiais e tentar aumentar o rendimento em ácido adípico.

- Utilizar outros cátions que promovam catálise heterogênea e que não afetem drasticamente as propriedades físico-químicas dos polioxometalatos.
- Suportar os heteropolissais em materiais como peneiras moleculares com o objetivo de obter polioxometalatos dispersos num suporte de alta área e estudar sua influência no rendimento em ácido adípico.
- Estudar a reação utilizando outros agentes oxidantes como o  $O_2$  em diferentes condições de processos, como pressão e temperatura.
- Avaliar melhor o fenômeno da solubilização do heteropolissal em função da temperatura de calcinação e associá-lo a possíveis alterações estruturais, texturais e/ou físico-químicas do catalisador.

## REFERÊNCIAS

ABU-ZIED B. M., FARRAG A. A. A. e ASIRI A. M., Preparation of caesium-substituted phosphomolybdic acid via solid-state ion exchange method. *Powder Technology*. 2013, 246, p. 643-649.

ALCAÑIS-MONGE J., TRAUTWEIN G. e GARCIA\_GARCIA A., Influence of peroxometallic intermediaries present on polyoxometalates nanoparticles surface on the adipic acid synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014, 394, p. 211-216.

AMIRINEJAD M., MADAENI S. S., RAFIEE E. e AMIRINEJADA S.. Cesium hydrogen salt of heteropolyacids/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2011, 377, p. 89-98.

ANASTAS P., T. e WARNER J., C., Green Chemistry: Theory and Practice, *Oxford University Press, New York*. 1998.

BAEYER A. e VILLIGER V., Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1899, 32, p. 3625-3633.

BAILAR J. C., Inorganic Syntheses: Phosphotungstic Acid. *McGraw-Hill Company, INC.*, 1939, 49, p.132-133

BARDIN B. B., BORDAWEKAR S. V., NEUROCK M. e DAVIS R. J., Acidity Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reaction, Sorption Microcalorimetry, and Density Functional Quantum Chemical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry*. 1998, 102, p. 10817-10825.

BART J. C. J. e CAVALLARO S., Transiting from Adipic Acid to Bioadipic Acid. 1, Petroleum-Based Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, 54, p. 1-46.

BART J. C. J. e CAVALLARO S., Transiting from Adipic Acid to Bioadipic Acid. Part 2, Biosynthetic Pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015, 54, p. 567-576.

BEERTHUIS R., ROTHENBERG G. e SHIJU R., Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and  $\epsilon$ -caprolactam starting from biorenewables. *Green Chemistry*. 2015, 17, p. 1341-1361.

BILLMEYER F. W., Textbook of polymer science. *Wiley*, 1984.

BLACK J. B., CLAYDEN N. J., GAI P. L., SCOTT J. D., SERWICKA E. M. e GOODENOUGH J. B., Acrolein oxidation over 12 -molybdophosphates I. Characterization of the catalyst. *Journal of Catalysis*. 1987, 106, p. 1-15.

BOHSTRÖM Z., RICO-LATTES I. e HOLMBERG K., Oxidation of cyclohexene into adipic acid in aqueous dispersions of mesoporous oxides with built-in catalytical sites. *Green Chemistry*. 2010, 12, p. 1861-1869.

BONARDET J. L., FRAISSATD J., MCGARVEY G. B. e MOFFAT J. B., Comparative Study of the Microposity of the Ammonium and Cesium Salts of 12-Tungstophosphoric, 12-Molybdophosphoric, and 12-Tungstosilicic Acids by  $\text{Xe}^{129}$  NMR. *Journal of Catalysis*. 1995, 151, p. 147-154.

BONNET D., IRELAND T, FACHEA E. e SIMONATO J-P., Innovative direct synthesis of adipic acid by air oxidation of cyclohexane. *Green Chemistry*. 2006, 8, p. 556-559.

BOND G. C., Heterogeneous Catalysis. 2<sup>o</sup> ed. *New York: Oxford University Press*, 1987.

BOULMIER A., VACHER A., ZANG D., YANG, S., SAAD A., MARROT J., OMS O., MIALANE P., LEDOUX I., RUHLMANN L., LORCY D. e DOLBEC A., *Inorganic Chemistry*, 2018, 57, p. 3742-3752.

BRUCKMAN K., HABER J. e SERWICKA E. M. Laser raman and DTA/TGA study of  $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$  heteropolyacids pure and supported on  $K_3PMO_{12}O_{40}$ . *Catalysis Letters*. 1990, 4, p. 181-190.

BUSINESS WIRE. Disponível em: <https://www.businesswire.com/news/home/20170516006527/en/Global-Adipic-Acid-Market--Drivers-Forecasts>> Acesso em: 15/08/2018).

BRINK G-J T., ARENDS I. W. C. E. e SHELDON. R. A., The Baeyer–Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures. *Chemical Reviews*. 2004 104, p. 4105-4124.

BROWN G. M., NOE-SPIRLET M.-R., BUSING W. R. e LEVY H. A., Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate,  $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{-3})$ . The true Structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. *Acta Crystallographica Section A*. 1977, B33, p. 1038-1046.

CSÁNYI L. e JÁKY K., Peroxo-oxometallate formation under phase transfer conditions. *Journal of Molecular Catalysis*. 1990, 61, p. 75-84.

CSÁNYI L. e JÁKY K., Some features of epoxidation of cyclohexene catalyzed by oxoperoxometallates under phase-transfer conditions. *Journal of Catalysis*. 1991, 127, p. 42-50.

CAO H., ZHU B., YANG Y., XU L., YU L. e XU Q., Recent advances on controllable and selective catalytic oxidation of cyclohexene. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018, 39, p. 899-907.

CASTELLAN A., BART J. C. J. e CAVALLARO S., Industrial production and use of adipic acid. *Catalysis Today*. 1991, 9, p. 237-322.

CARLQVIST P., EKLUND R. e BRINCK T., A theoretical study of the uncatalyzed and  $BF_3$ -assisted Baeyer–Villiger reactions. *The Journal of Organic Chemistry*. 2001, 16, p. 1193-1199.

CAVANI F., e TELES J. H., Sustainability in catalytic oxidation: an alternative approach or a structural evolution?. *ChemSusChem*. 2009, 2, p. 508-534.

CHAMACK M., MAHJOUB A. R. e AGHAN H., Cesium salts of tungsten-substituted molybdophosphoric acid immobilized onto platelet mesoporous silica: Efficient catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 255, p. 686-694.

CHAVAN S. A., SRINIVAS e RATNASAMY P., Oxidation of cyclohexane, cyclohexanone, and cyclohexanol to adipic acid by a non-HNO<sub>3</sub> route over Co/Mn cluster complexes. *Journal of Catalysis*. 2002, 212, p. 39-45.

CHENG C. Y., LIN K. J., PRASAD M. R., FU S. J., CHANG S. Y., SHYU, S. G., SHEU H. S., CHEN C. H., CHUANG C. H. e LIN M. T., Synthesis of a reusable oxotungsten-containing SBA-15 mesoporous catalyst for the organic solvent-free conversion of cyclohexene to adipic acid. *Catalysis Communications*. 2007, 8, p. 1060-1064.

CHIKER F., LAUNAY F., NOGIER J. P., GEDEON A. e BONARGET J. L., New efficient catalysts Ti-SBA15 and Ti-ALSBA15 for green chemistry application to selective oxidation of alkenes. *Surface Science and Catalysis*. 2004, 154, p. 2951-2957.

CHIMIANTI M. E., PIZZIO L. R. CÁCERES C. V. e BLANCO M. N., Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. *Applied Catalysis A*. 2001, 208, p. 7-19.

CORMA A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*. 1995, 95, p. 559-614.

CORMA A., MARTÍNEZ A. e MARTÍNEZ C., Acidic Cs<sup>+</sup>, NH<sup>+4</sup>, and K<sup>+</sup> salts of 12-tungstophosphoric acid as solid catalysts for isobutane/2-butene alkylation. *Journal of Catalysis*. 1996, 164, p. 422-432.



CORMA A., Solid acid catalysts. *Solid State & Materials Science*. 1997, 2, p. 63-75.

CSÁNY L. e JÁKY K., Some features of epoxidation of cyclohexene catalyzed by oxoperoxometallates under phase-transfer conditions. *Journal of Catalysis*. 1991, 127, p. 42-50.

DAMJANOVIC L., RAKIC V., MIOC U. B. e AUROUX A., Influence of cations on active sites of the alkaline earth salts of 12-tungstophosphoric acid: microcalorimetric study. *Thermochimica Acta*. 2005, 434, p. 81-87.

DAVIS S. E., BENAVIDEZ A. D., GOSSELINK R. W., BITTER J. H., JONG K. P., DATYE A. K. e DAVIS R., Kinetics and mechanism of 5-hydroxymethylfurfural oxidation and their implications for catalyst development. *Journal of Molecular Catalysis A*. 2014, 288, p. 123-132.

DENG Y., MA Z., WANG K. e CHEN J., Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over peroxytungstate-organic complex catalysts. *The Royal Society of Chemistry*. 1999, p. 275-276.

DEUTSCHMANN O., KNÖZINGER H., KOCHLOEFL K. e TUREK T., Heterogeneous catalysis and solid catalysts, 2. development and types of solid catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2009, p.1-110.

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

DOMMELE S. V., JONG K. P. e BITTER J. H., Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts. *Chemical Communications*. 2006, 0, p. 4869-4861.

DRAGO R. S. DIAS J. A. e MAIER T. O., An acidity scale for Brønsted acids including H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 1997, 119, p. 7702-7710.

EOM H. J., LEE D. W., KIM S., SHUNG S. H., HUR Y. G. e LEE K. Y., Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid ( $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ),  $x = 1-3$  catalysts. *Fuel*. 2014, 126, p. 263-270.

ESSAYEM N., COUDURIER G., FOURNIER M. e VÉDRINE J. C., Acidic and catalytic properties of  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PQ}_{12}\text{O}_{40}$  heteropolyacid compounds. *Catalysis Letters*. 1995, 34, p. 223-235.

FAIRLEY, N. <http://www.casaxps.com> . ©Casa Software Ltd., 2009.

FILEK U., KIRPSZA A., MICEK-ILNICKA A., LALIK E. e BIELANSKI A., Ethanol conversion over cesium-doped mono and bi-cationic aluminum and gallium  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  salts. *Journal of Molecular Catalysis A*. 2015, 407, p. 152-162.

FLORIS B., SABUZI F., COLETTI A. e CONTE V., Sustainable vanadium-catalyzed oxidation of organic substrates with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Catalysis Today*. 2017, 285, p. 49-56.

FREITAG J., NÜCHTER M. e ONDRUSCHKA B., Oxidation of styrene and cyclohexene under microwave conditions. *Green Chemistry*. 2003, 5, p. 291-295.

GILBERT M., Brydson's plastics materials: aliphatic polyamides, 8<sup>th</sup> ed., Chap. 18, 2017, p. 487-511.

GOUBIN F., GUÉNÉE L., DENIARDA P., KOOB H. -J., WHANGBO M-H., MONTARDI Y. e JOBIC S., Synthesis, optical properties and electronic structures of polyoxometalates  $\text{K}_3\text{P}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)_{12}\text{O}_{40}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Journal of Solid State Chemistry*. 2004, 177, p. 4528-4534.

GRAND VIEW RESEARCH. Disponível em:  
<<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/adipic-acid-market>> Acesso em 28/08/2018.

GRIGORIEV V. A., CHENG D., HILL C. L. e WEINSTOCK I. A., Role of alkali metal cation size in the energy and rate of electron transfer to solvent-separated 1:1 [(M<sup>+</sup>)(Acceptor)] (M<sup>+</sup> = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ion pairs. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, 123, p. 5292-5307.

GURGUL J., ZIMOWSKA M., MUCHA D., SOCHA R. P. e MATACHOWSKI L. The influence of surface composition of Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and Ag<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> salts on their catalytic activity in dehydration of ethanol. *Journal of Molecular Catalysis A*. 2011, 351, p. 1-10.

HABER J., MATACHOWSKI I., PAMIN K., NAPRUSZEWSKA B. e POLTOWICZ J., Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts in dehydration of ethanol and hydration of ethylene. *Journal of Catalysis*. 2002, 207, p. 296–306.

HABER J., MATACHOWSKI I., MUCHA D., STOCH J. e SARV P., New evidence on the structure of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid, K<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, *Inorganic Chemistry*. 2005, 44, p. 6695-6703.

HENRY M., JOLIVET J. P. e LIVAGE J., Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. *Structure and Bonding*. 1992, 77, p. 93-137.

HERMANS I., SPIER E. S. e NEUENSCHWANDER U., Selective oxidation catalysis: opportunities and challenges. *Topics in Catalysis*. 2009, 52, p. 1162–1174.

HIGHFIELD J. G. e MOFFAT J. B., Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region. *Journal of Catalysis*. 1984, 89, p. 185-195.

HILL C. L. e PROSSER-MCCARTHA M., Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coordination Chemistry Reviews*. 1995, 143, p. 407-455.

HODNETT B. K. e MOFFAT . J. B., Application of temperature-programmed desorption to the study of heteropoly compounds: desorption of water and pyridine. *Journal of Catalysis*. 1984, 88, p. 253-263.

IZUME Y., MATSUO K. e URABE K., Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions. *Journal of Molecular Catalysis*. 1983, 18, p. 299-314.

JALIL P. A., FAIZ M., TABET N., HAMDAN N. M. e HUSSAIN Z., A study of the stability of tungstophosphoric acid,  $H_3PW_{12}O_{40}$ , using synchrotron XPS, XANES, hexane cracking, XRD, and IR spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 2003, 217, p. 292-297.

JIN P., ZHAO Z., DAIB Z., WEI D., TANGA M. e WANG X. Influence of reaction conditions on product distribution in the green oxidation of cyclohexene to adipic acid with hydrogen peroxide. *Catalysis Today*. 2011, 175, p. 619-624.

JING X., YUAN D. e YUA L., Green and practical oxidative deoximation of oximes to ketones or aldehydes with hydrogen peroxide/air by organoselenium catalysis. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2017, 359, p. 1194-1201.

JONES C. W. e CLARK J. H., Activation of hydrogen peroxide using inorganic and organic species. IN: \_\_\_\_ Applications of hydrogen peroxide and derivatives, 1999, p. 39.

JONES C. W. e CLARK J. H. – 2., Applications of hydrogen peroxide and derivatives: heterogeneous activation and application of hydrogen peroxide. Chap. 4, 1999, p. 179.

JORGENSEN K. A., Transition-metal-catalyzed epoxidations. *Chemical Reviews*. 1989, 89, p. 431-458.

JUDD D. A., NETTLES J. H., NEVINS N., SNYDER J. P., LIOTTA D. C., TANG J., ERMOLIEFF J., SCHINAZI R.F. e HILL C.L., Polyoxometalate HIV-1 protease

inhibitors. A new mode of protease inhibition. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, 123, p. 886-897.

OKABAYASHI T., YAMAWAKI K., NISHIHARA H., YAMADA H., URA T., ISHII Y. e OGAWA M., Epoxidation of olefins and allylic alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by heteropoly acids in the presence of cetylpyridinium chloride. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 1987, 30, p. 439-445.

KEGGIN J. F., The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Royal Society*. 1934, 184, p. 75-100.

KIM Y., KIM H., LEE J., SIM K., HAN Y. e PAIK H., A modified wacker catalysis using heteropolyacid: interaction of heteropolyanion with Cu(II) in cyclohexene oxidation. *Applied Catalysis A*. 1997, 155, p. 15-26.

KNOPS-GERRITS P. P., THIBAUT F. e JACOBS P. A., Adipic acid synthesis via oxidation of cyclohexene over zeolite occluded manganese diimine complexes. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994, 84, p. 1411-1418.

KÖGERLER P., TSUKERBLAT B. e MÜLLER A., Structure-related frustrated magnetism of nanosized polyoxometalates: aesthetics and properties in harmony. *Dalton Transactions*. 2010, 39, p. 21-36.

KOZHEVNIKOV I. V., Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*. 1998, 98, p. 171-198.

KOZHEVNIKOV I. V., SINNEMA A. e BEKKUM H. V., Proton sites in Keggin heteropoly acids from  $^{17}\text{O}$  NMR. *Catalysis Letters*. 1995, 34, p. 213-221.

KOZHEVNIKOV I. V. e MATIVEEV K. I., Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review). *Applied Catalysis*. 1983, 5, p. 135-150.

LANE B. S. e BURGESS K., Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chemical Reviews*. 2003, 103, p. 2457-2474.

LANGPAPE M., OZKAN U. S. e BOUDEULLE M., Study of cesium or cesium-transition metal-substituted Keggin-type phosphomolybdic acid as isobutane oxidation catalysts I. Structural characterization. *Journal of Catalysis*. 1999, 181, p. 80-90.

LANGPAPE M., MILLET J. M. M., OZKAN U. S. e DELICHERE, P., Study of cesium or cesium-transition metal-substituted Keggin-type phosphomolybdic acid as isobutane oxidation catalysts II. Redox and catalytic properties. *Journal of Catalysis*. 1999, 182, p. 148-155.

LAPISARDI G., CHIKER F., LAUNAY F., NOGIER J-P. e BONARDET J-L., A “one-pot” synthesis of adipic acid from cyclohexene under mild conditions with new bifunctional Ti-AISBA mesostructured catalysts. *Catalysis Communications*. 2004, 5, p. 277-281.

LAPISARDI G., CHIKER F., LAUNAY F., NOGIER J. P. e BONARDET J. L., Preparation, characterisation and catalytic activity of new bifunctional Ti-AISBA15 materials. Application to a “one-pot” green synthesis of adipic acid from cyclohexene and organic hydroperoxides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005, 78, p. 289–295.

LEE S-O, RAJA R., HARRIS K. D. M., THOMAS J. M., JOHNSON B. F. G. e SANKAR G., Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a TAPO-5 catalyst. *Angewandte Chemie*. 2003, 115, p. 1558-1561.

LI G., DING Y., WANG J. e WANG X. New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. *Molecular Catalysis*. 2007, 262, p. 67-76.

LICA G. C., BROWNE K. P. e TONG Y., Interactions between Keggin-type lacunary polyoxometalates and Ag nanoparticles: A surface-enhanced Raman scattering spectroscopic investigation. *Journal of Cluster Science*. 2006, 17, p. 349-359.

LIU Y., MURATA K., INABA M., NAKAJIMA H., KOYA M. e TOMOKUNI K., Catalytic oxidation of cyclohexene by molecular oxygen over isopolyoxometalates. *Chemistry Letters*. 2004, 33, p. 200-201.

LÓPEZ X., CARBO J. J., BO C. e POBLET J. M., Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, p. 7537-7571.

MAROSI L., PLATERO E. E., CIFRE J. e AREÁN O. C., Thermal dehydration of  $H_{3+x}PV_xM_{12-x}O_{40} \cdot yH_2O$  Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids  $H_3PM_{12}O_{40}$ , of the corresponding anhydrides  $PM_{12}O_{38,5}$  and of a novel trihydrate  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ . *Journal of Materials Chemistry*. 2000, 10, p. 1949-1955.

MATACHOWSKI L., DRELINKIEWICZ A., LALIK E., RUGGIERO-MIKOŁAJCZYK M., MUCHA D. e KRYSIAK-CZERWENKA J. *Applied Catalysis A*. 2014, 469, p. 290-299.

MENG L., ZHAI S., SUN Z., ZHANG F., XIAO Z. e NA Q., Green and efficient synthesis of adipic acid from cyclohexene over recyclable  $H_3PW_4O_{24}/PEHA/ZrSBA-15$  with platelet morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015, 204, p. 123-130.

MELGO M. S., LINDNER A. e SCHUCHARDT U., Wacker oxidation of cyclohexene in the presence of  $Pd(NO_3)_2/CuSO_4/H_3PMo_{12}O_{40}$ . *Applied Catalysis A*. 2004, 273, p. 217-221.

MILAS N. A., The hydroxylation of unsaturated substances. III. The use of vanadium pentoxide and chromium trioxide as catalysts of hydroxylation. *Journal of the American Chemical Society*. 1937, 59, p. 2342-2344.

MISONO M., Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *Catalysis Reviews*. 1987, 29, p. 269-321.

MISONO M. e INUI T., New catalytic technologies in Japan. *Catalysis Today*. 1999, 51, p. 369-375.

MISONO M., Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*. 2001, 13, p. 1141-1152.

MIZUNO N. e MISONO M., Heteropolyanions in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis*. 1994, 86, p. 319-312.

MIZUNO N. e MISONO M., Heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. 1998, 98, p. 199-217.

MIZUNO N., YAMAGUCHI K. e KAMATA K., Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005, 249, p. 1944-1956.

MOUHEB L., DERMECHE L., MAZARI T., BENADJI S., ESSAYEM N. e RABIA C., Clean adipic acid synthesis from liquid-phase oxidation of cyclohexanone and cyclohexanol using  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A: Sb, Sn, Bi) mixed heteropolysalts and hydrogen peroxide in free solvent. *Catalysis Letters*. 2018, 148, p. 612-620.

MORO-OKA Y., TAKITA Y. e OZAKI A., Catalytic oxidation of olefins over oxide catalysts containing molybdenum. *Journal of Catalysis*. 1971, 23, p. 183-192.

MUCHA D., MATACHOWSKI L., MACHEJ T., GURGUL J. e SOCHA R. P., Unique cation surroundings in the structure of  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  salt. *Solid State Sciences*. 2011, 13, p. 1276-1284.

MUGDAN M. e YOUNG D.P., Catalytic hydroxylation of unsaturated compounds. *Journal of the Chemical Society*. 1949, 0, p. 2988-3000.



MURUGAN R., GHULE A., BHONGALE C. e CHANG H., Thermo-Raman investigations on structural transformations in hydrated MoO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry*. 2000, 10, p. 2157-2162.

MURPHY E F., MALLAT T. e BAIKER A., Allylic oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. 2000, 57, p. 115-126.

NAGAHARA H., ONO M., KONISHI M. e FUKUOKA Y., Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Surface Science*. 1997, 121, p. 448-451.

NAKAMURA O., KODAMA T., OGINO I. e MIYAKE Y., High-conductivity solid proton conductors: dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals. *Chemistry Letters*. 1979, 8, p. 17-18.

NARISIMHARAO K., BROWN D. R., LEE A. F., NEWMAN A.D., SIRIL P. F., TAVENER S. J. e WILSON K., Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *Journal of Catalysis*. 2007, 248, p. 226-234.

NEUMANN R. e KHENKIN A. M., Peroxometalate catalyzed oxidations with hydrogen peroxide in biphasic reaction media: reactions in inverse emulsions. *The Journal of Organic Chemistry*. 1994, 59, p. 7577-7579.

NEUMANN R. e LEVIN M., Selective aerobic oxidative dehydrogenation of alcohols and amines catalyzed by a supported molybdenum-vanadium heteropolyanion salt Na<sub>5</sub>PMo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 1991, 56, p. 5707-5710.

NISHIMURA T., OKUHARA T. e MISONO M., High catalytic activity of an insoluble acidic cesium salt of dodecatungstophosphoric acid for liquid-phase alkylation. *Applied Catalysis*. 1991, 73, p. 7-11.

NIU W., DRATHS K. M. e FROST J. W., Benzene-free synthesis of adipic acid. *Biotechnology Progress*. 2002, 18, p. 201-211.

NOJIMA S., KAMATA K., SUZUKI K., YAMAGUCHI K. e MIZUNO N., Selective oxidation with aqueous hydrogen peroxide by  $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{-3}$  supported on zinc-modified tin dioxide. *ChemCatChem*. 2015, 7, p. 1097-1104.

NOYORI R., AOKI M. e SATO K., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chemical Communications*. 2003, 0, p. 1977-1986.

OKUHARA T. e MIZUNO N., Catalytic chemistry of heteropoly compounds. *Advances in Catalysis*. 1996, 41, p. 113-252.

OKUHARA T., NISHIMURA T., WATANABE H. e MISONO M., Insoluble heteropoly compounds as highly active catalysts for liquid-phase reactions. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, 74, p. 247-256.

OKUHARA T., WATANABE H., NISHIMURA T., INUMARU K. e MISONO M., Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis. *Chemistry of Materials*. 2000, 12, p. 2230-2238.

OPPENHEIM J. P. e DICKERSON G. L., Adipic Acid. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2003, 1, p. 553-582.

RAABOVA K., New catalytic processes for the synthesis of adipic acid. Tese (*dottorato di ricerca in chimica industriale*), Università di Bologna, 2010.

REDDY K. M., BABU N. S., PRASAD P. S. S. e LINGAIAH N., Aluminium-exchanged tungstophosphoric acid: An efficient catalyst for intermolecular hydroarylation of vinyl arenes. *Catalysis Communications*. 2008, 9, p. 2525-2531.

REN S., XIE Z., CAO L., XIE X., QIN G. e WANG J., Clean synthesis of adipic acid catalyzed by complexes derived from heteropoly acid and glycine. *Catalysis Communications*. 2009, 10, p. 464-467.

RENZ M., BLASCO T., CORMA A., FORNÉS V., JENSEN R. e NEMETH L., Selective and shape-selective Baeyer-Villiger oxidations of aromatic aldehydes and cyclic ketones with Sn-Beta zeolites and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemistry – A European Journal*. 2002, 8, p. 4708-4717.

RHODIA. Disponível em < <https://www.rhodia.com.br/pt/print.html?tcmURI=tcm:231-198440>> Acesso em: 28/10/2016.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF C., FOURNIER M., FRANCK R. e THOUVENOT 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*. 1983, 22, p. 207-216.

SANTOS J. S., Preparação e caracterização de sais mistos de céσιο e amônio derivados do ácido 12-tungstofosfórico e suas aplicações em reações eco-amigáveis. *Universidade de Brasília*. Dissertação. 2008.

SANTOS I C. M. S., PAZ F. A. A., SIMÕES M. M. Q., GRAC M., NEVES P. M. S., Cavaleiro J. A. S., Klinowski J. e Cavaleiro A. M. V., Catalytic homogeneous oxyfunctionalization with hydrogen peroxide in the presence of a peroxotungstate. *Applied Catalysis A*. 2008, 351, p. 166-173.

SATO K., AOKI M. e NOYORI R., A “green” route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. *Science*. 1998, 281, p. 1646-1647.

SEHLOTTHO N. e NYOKONG T., Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 209, p. 51-57.

SHANG M., NOËL T., WANG Q. e HESSEL V., Packed-bed microreactor for continuous-flow adipic acid synthesis from cyclohexene and hydrogen peroxide. *Chemical Engineering & Technology*. 2013, 36, p. 1001-1009.

SHANG M., NOËL T., WANG Q., HESSEL V., SU, Y., MIYASAYASHI K. e HASBE S., 2- and 3-Stage temperature ramping for the direct synthesis of adipic acid in micro-flow packed-bed reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 260, p. 454-462.

SHELDON A. R. e KOCHI J. K. Introduction to metal-catalyzed oxidations. IN:\_\_\_\_ Metal-catalyzed oxidations of organic compounds, Academic Press, 1981. Nova Iorque, 1<sup>st</sup> ed..

SHIMA H., TANAKA M., IMAI H., YOKOI T., TATSUMI T. e KONDO J. N., IR observation of selective oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. 113, p. 21693–21699.

SOLED S., MISEO S., MCVICKER G., GATES W. E., GUTIERREZ A. e PAES J., Preparation of bulk and supported heteropolyacid salts. *Catalysis Today*. 1997, 36, p. 441-450.

SONG X., ZHU W., LI K., WANG J., NIU H., GAO H., GAO W., ZHANG W. YU J. e JIA M., Epoxidation of olefins with oxygen/isobutyraldehyde over transition-metal-substituted phosphomolybdic acid on SBA-15. *Catalysis Today*. 2015, 259, p. 1-7.

STANZANI B. M., Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos: propriedades e aplicações. Tese. *Universidade Estadual Paulista*. 2009.

STRUKUL G., Transition metal catalysis in the Baeyer–Villiger oxidation of ketones. *Angewandte Chemie*. 1998, 37, p. 1198-1209.

SUN Q., XIAO F., REN S., DONG Z., WANG J. e SU X., Hydrothermal synthesis of WO<sub>3</sub> nanorods and the performance in the adsorption of Rhodamine B and the synthesis of adipic acid. *Ceramics International*. 2014, 40, p. 11447-11451.

TATIBOUËT J-M., MONTALESCOT C., BRÜCKMAN K., HABER J. e CHE M., A two-step transformation of the magnesium salt of phosphomolybdic acid HMgPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on silica. *Journal of Catalysis*. 1997, 169, p. 22-32.

TEAGUE C. M., LI X., BIGGIN M. E., LEE L., KIM J. e GEWIRTH A. A., Vibrational spectroscopy of a Keggin polyoxometalate on metal electrode surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108, p. 1974-1985.

TIMOFEEVA M. N., DEMIDOV A. V., DAVYDOV A. A. e KOZHVNIKOV I. V., UV-Vis and ESR spectroscopic studies of the adsorption of arenes on the heteropoly acid  $H_3PW_{12}O_{40}$ . *Journal of Molecular Catalysis*. 1993, 79, p. 21-28.

TONG J., ZHANG Y., LI Z. e XIA C., Highly effective catalysts of natural polymer supported Salophen Mn(III) complexes for aerobic oxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A*. 2006, 249, p. 47-52.

UKSHE E. A., LEONOVA L. S. e KOROSTELEVA A. I., Protonic conduction in heteropoly compounds. *Solid State Ionics*. 1989, 36, p. 219-223.

USUI Y. e SATO K., A green method of adipic acid synthesis: organic solvent-and halide-free oxidation of cycloalkanones with 30% hydrogen peroxide. *Green Chemistry*. 2003, 5, p. 373-375.

VAFAEEZADEH M. e HASHEMI M. M., Dual catalytic function of the task-specific ionic liquid: Green oxidation of cyclohexene to adipic acid using 30%  $H_2O_2$ . *Chemical Engineering Journal*. 2013, 221, p. 254-257.

VAFAEEZADEH M. e HASHEMI M. M., Simple and green oxidation of cyclohexene to adipic acid with an efficient and durable silica-functionalized ammonium tungstate catalyst. *Catalysis Communications*. 2014, 43, p. 169-172.

VAFAEEZADEH M., HASHEMI M. M. e SHAKOURIAN-FARD M., Design of silica supported task-specific ionic liquid catalyst system for oxidation of cyclohexene to adipic acid with 30 %  $H_2O_2$ . *Catalysis Communications*. 2012, 26, p. 54-57.

VENTURELLO C., ALNERI E. e RICCI M., A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions. *The Journal of Organic Chemistry*. 1983, 48, p. 3831-3833.

VISHNIKIN A. B., Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium. *Journal of Molecular Liquids*. 2005, 118, p. 51-55.

VYVER S. V. e ROMÁN-LESHKOV Y., Emerging catalytic processes for the production of adipic acid. *Catalysis Science & Technology*. 2013, 3, p. 1465-1479.

WANG T., JING X., CHEN C. e YU L., Organoselenium-catalyzed oxidative C=C bond cleavage: A relatively green oxidation of alkenes into carbonyl compounds with hydrogen peroxide. *The Journal of Organic Chemistry*. 2017, 82, p. 9342-9349.

WEN Y., WANG X., WEI H., LI B., JIN P. e LI L., A large-scale continuous-flow process for the production of adipic acid via catalytic oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Green Chemistry*. 2012, 14, p. 2868-2875.

WEINER H., TROVARELLI A. e FINKE R. G., Expanded product, plus kinetic and mechanistic, studies of polyoxoanion-based cyclohexene oxidation catalysis: the detection of ~70 products at higher conversion leading to a simple, product-based test for the presence of olefin autoxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003, 191, p. 217-252.

WEINSTOCK I. A., COWAN J. J., BARBUZZI E. M. G., ZENG H. e HILL C. L., Equilibria between  $\alpha$  and  $\beta$  isomers of Keggin heteropolytungstates. *Journal of the American Chemical Society*. 1999, 121, p. 4608-4617.

WUA C., LIU B., GENG X., ZHANG Z., LIU S. e HUA Q., Selective catalytic oxidation of aromatic substrates employing mononuclear copper(II) catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Polyhedron*. 2019, 158, p. 334-341.

XIA Q.-H., GE H.-Q., YE C.-P., LIU Z.-M. e SU K.-X., Advances in homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric epoxidation. *Chemical Reviews*. 2005, 105, p. 1603-1662.

YANG M., ZHANG X., GROSJEAN A., SOROKA I. e JONSSON M., Kinetics and mechanism of the reaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and tungsten powder in water. *The Journal of Physical Chemistry*. 2015, 119, p. 22560-22569.

YAVARI R., AHMADI S. J., HUANG Y. D., KHANCHI A. R., BAGHERI G. e HE J. M., Synthesis, characterization and analytical application of a new inorganic cation exchanger—Titanium(IV) molybdophosphate. *Talanta*. 2009, 77, p. 1179-1184.

YU L., CHEN F. e DING Y., Organoselenium-catalyzed oxidative ring expansion of methylenecyclopropanes with hydrogen peroxide. *ChemCatChem*. 2016, 8, p. 1033-1037.

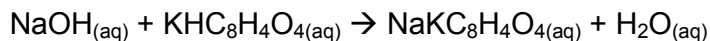
ZIEBA A., MATACHOWSKI L., LALIK E. e DRELINKIEWICZ A. Methanolysis of castor oil catalysed by solid potassium and cesium salts of 12-tungstophosphoric acid. *Catalysis Letters*. 2009, 127, p. 183-194.

ZHOU T., ZHAO Y., HAN W., XIE H., LI C. e YUAN M., Enhanced solvent-free selective oxidation of cyclohexene to 1,2-cyclohexanediol by polyaniline@halloysite nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017, 5, p. 18230-18241.

## APÊNDICE A - ACIDEZ DOS CATALISADORES

Padronização: NaOH e HCl

Reação entre o hidróxido de sódio (NaOH, Vetec) e o biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  – 99,5 %, Merck):



- Massa de biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  – 99,5 %, Merck) para obter concentração de aproximadamente  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

$$\text{Massa} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times 0,2 \text{ L} \times 204,22 \text{ g mol}^{-1} = 0,4084 \text{ g de } \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$$

Massa de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  pesada: 0,4084 g

- Concentração molar real de NaOH

$$\begin{aligned} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times V_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \\ V_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= \text{média dos volumes titulados (realizado em triplicata)} = 0,00947 \text{ L} \\ M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= 0,01 \text{ mol L}^{-1}; V_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ L} \end{aligned}$$

$$0,01 \text{ mol L}^{-1} \times 0,00947 \text{ L} = M_{\text{NaOH}} \times 0,01 \text{ L} \rightarrow M_{\text{NaOH}} = 0,009470 \text{ mol L}^{-1}$$

- Padronização do HCl com o NaOH

- Concentração molar real de HCl

$$\begin{aligned} M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} &= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \\ M_{\text{NaOH}} &= 0,009470 \text{ mol L}^{-1}; V_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ L}; \\ V_{\text{HCl}} &= \text{média dos volumes titulados (realizado em triplicata)} = 0,00877 \text{ L} \end{aligned}$$

$$0,00877 \text{ L} \times M_{\text{HCl}} = 0,009470 \text{ mol L}^{-1} \times 0,01 \text{ L} \rightarrow M_{\text{HCl}} = 0,01080 \text{ mol L}^{-1}$$

Exemplo: cálculo da acidez do KPW-600

- Cálculo da concentração de sítios totais

$$[\text{Sítios}] = [(V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}})] / m_{\text{catalisador}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ L}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0,00947 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_{\text{HCl}} = \text{média dos volumes titulados (realizado em triplicata)} = 0,00675 \text{ L}$$

$$M_{\text{HCl}} = 0,01080 \text{ mol L}^{-1}$$

$$m_{\text{catalisador}} = \text{média das massas de catalisador em grama} = 0,0107 \text{ g}$$

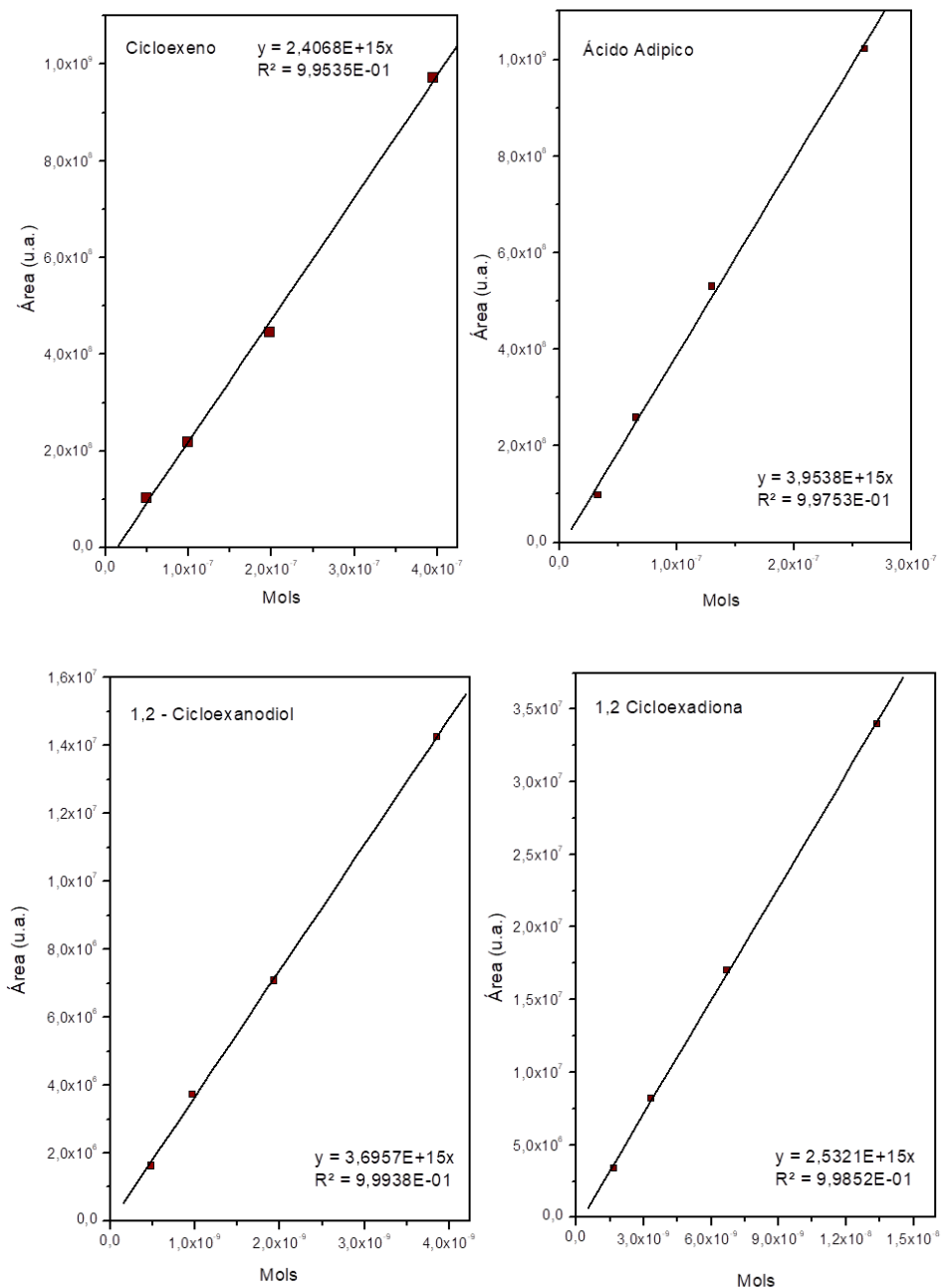
$$[\text{Sítios}]_{\text{KPW-600}} = [(0,01 \text{ L} \times 0,00947 \text{ mol L}^{-1}) - (0,00675 \text{ L} \times 0,0108 \text{ mol L}^{-1})] / 0,0107 \text{ g}$$

$$[\text{Sítios}]_{\text{KPW-600}} = 0,002037 \text{ mol g}^{-1} = 2,04 \text{ mmol g}^{-1}$$



## APÊNDICE B - CALIBRAÇÃO DOS PADRÕES – ÁREA DOS PICOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Figura 56. Curvas analíticas: Cicloexeno, Ácido Adípico, 1,2-cicloexanodiol e 1,2-cicloexanodiona



Fonte: O autor

## APÊNDICE C - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot w\text{H}_2\text{O}$  (HPMo-200)

Massa molar HPMo não hidratado:  $1825,25 \text{ g mol}^{-1}$

Massa de catalisador utilizado: 11,5350 mg de HPMo-200

Perda de massa pela TG:  $100 - 92,50 = 7,50 \%$

100 % ----- 11,5350 mg de HPMo-200

7,50 % ----- X

$$X = 0,8651 \text{ mg de H}_2\text{O}$$

1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  ----- 18000 mg de  $\text{H}_2\text{O}$

Y ----- 0,8651 mg de  $\text{H}_2\text{O}$

$$Y = 4,8061 \times 10^{-5} \text{ mols de H}_2\text{O}$$

Massa de HPMo-200 =  $11,5350 - 0,8651 = 10,6699 \text{ mg de HPMo-200}$

1 mol HPMo-200 ----- 1825250 mg de HPMo-200

Z ----- 10,6699 mg de HPMo-200

$$Z = 5,8457 \times 10^{-6} \text{ mols de HPMo-200}$$

$5,8457 \times 10^{-6}$  mols de HPMo-200 -----  $4,8061 \times 10^{-5}$  mols de  $\text{H}_2\text{O}$

1 mol HPMo-200 ----- W

$$W = 8,22 \cong 8 \rightarrow \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

b)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot w\text{H}_2\text{O}$  (HPW-200)

Massa molar HPW-200 não hidratado:  $2880,05 \text{ g mol}^{-1}$

Massa de catalisador utilizado: 14,9680 mg de HPW-200

Perda de massa pela TG:  $100 - 96,49 = 3,51 \%$

100 % ----- 14,9680 mg de HPW-200

3,51 % ----- X

$$X = 0,5254 \text{ mg de H}_2\text{O}$$

1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  ----- 18000 mg de  $\text{H}_2\text{O}$

Y ----- 0,5254 mg de  $\text{H}_2\text{O}$

$$Y = 2,9189 \times 10^{-5} \text{ mols de H}_2\text{O}$$

Massa de HPW-200 =  $14,9680 - 0,5254 = 14,4426 \text{ mg de HPW-200}$

1 mol HPW-200 ----- 2880050 mg de HPW-200

Z ----- 14,4426 mg de HPW-200

$$Z = 5,0147 \times 10^{-6} \text{ mols de HPW-200}$$

$5,0147 \times 10^{-6}$  mols de HPW-200 -----  $2,9189 \times 10^{-5}$  mols de  $\text{H}_2\text{O}$

1 mol HPW-200 ----- W

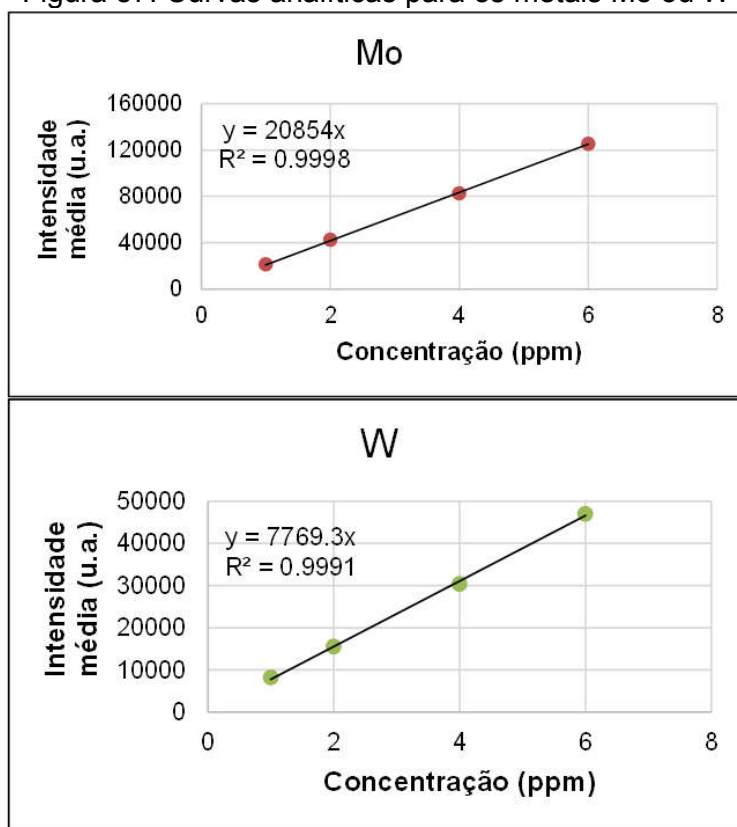
$$W = 5,82 \cong 6 \rightarrow \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$$

## APÊNDICE D – DADOS PARA OS RESULTADOS DE ICP-OES

Tabela 20. Massas e volumes utilizados para os cálculos de concentração total de metal, Mo ou W nas amostras

Catalisador	Massa (mg)	Volume (mL)	Concentração (mg mL <sup>-1</sup> )
KPW-600	10,6	15,56	0.681
KPW-200	10,4	15,56	0.668
CsPMo-600	10,5	15,56	0.675
CsPMo-500	10,8	15,56	0.694
CsPMo-200	12,1	15,56	0.778

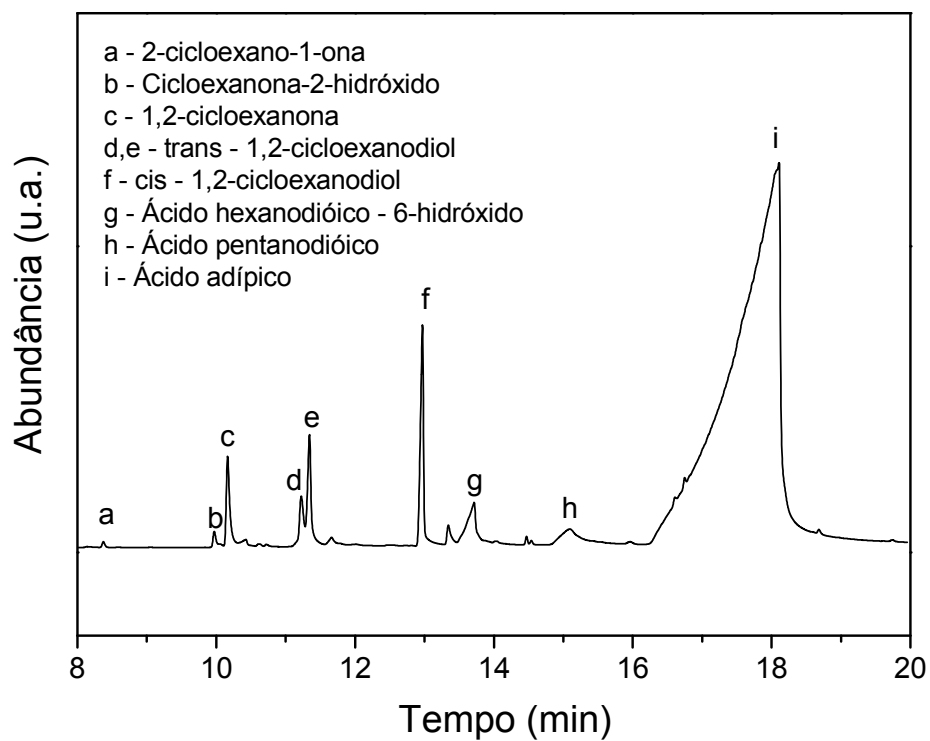
Figura 57. Curvas analíticas para os metais Mo ou W



Fonte: O autor

**APÊNDICE E - CROMATOGRAMA TÍPICO**

Figura 58. Cromatograma típico de uma reação com o KPMo-600



Fonte: O autor

## APÊNDICE F – RESUMO DOS RESULTADOS DE TESTE CATALÍTICO E CARACTERIZAÇÕES

Tabela 21 Resumo dos resultados de caracterização dos catalisadores

	HPW-200	KPW-600	CsPW-600	HPMo-200	KPMo-600	CsPMo-600	KPW-200	CsPMo-200	CsPMo-500	Cs <sub>2,5</sub> PMo-600	K <sub>2,5</sub> PMo-600
% Mo ou W no sobrenadante	-	1,4	-	-	-	0,3	9,4	9,0	0,8	-	-
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	< 10	< 10	37	< 10	< 10	< 10	75 (63)*	91 (21)	-	< 10	< 10
12 X/M - (MEV-EDS)**	-	2,8	2,9	-	3,1	3,1	-	-	-	2,5	2,5
12 X/M - (FRX)	-	3,1	3,0	-	3,0	2,9	-	-	-		
12 X/M - (XPS)	-			-			-	-	-		
(M-O-M)/M***	-	1,74	1,65	-	1,66	1,38	-	-	-		
Na/M***	0,041	0,020	0,020	0,003	0,021	0,024	-	-	-		
Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )	10,5	2,04	0,79	23,7	1,01	0,69	8,74	7,11	-		

\* Área de microporos;

\*\* Composição química expressa em 12 X/M = 3,0, onde X = Cs ou K e M = Mo ou W;

\*\*\* M = Mo ou W, Razão atômica determinada por XPS;

Fonte: O autor.

Tabela 22 Resumo dos resultados de testes catalíticos

Catalisador	Seletividade (%)		
	Diol	AA	Outros
Sem catalisador	51	-	49
Sem catalisador (com ácido acético)	78	-	22
Sem catalisador (sem ácido acético)	51	-	49
KPW-600 (com acetoneitrila)	6	82	12
KPW-600 (sem acetoneitrila)	5	80	15
KPW-600	8	84	8
KPMo-600	32	52	16
CsPW-600	69	17	14
CsPMo-600	73	7	20
Reuso – KPW-600 - Tratamento 1	46	27	27
Reuso – KPW-600 – Tratamento 2	11	83	6
Reciclo 2 – Tratamento 2 (1 vez)	14	81	5
Reciclo 2 – Tratamento 2 (2 vezes)	13	80	7

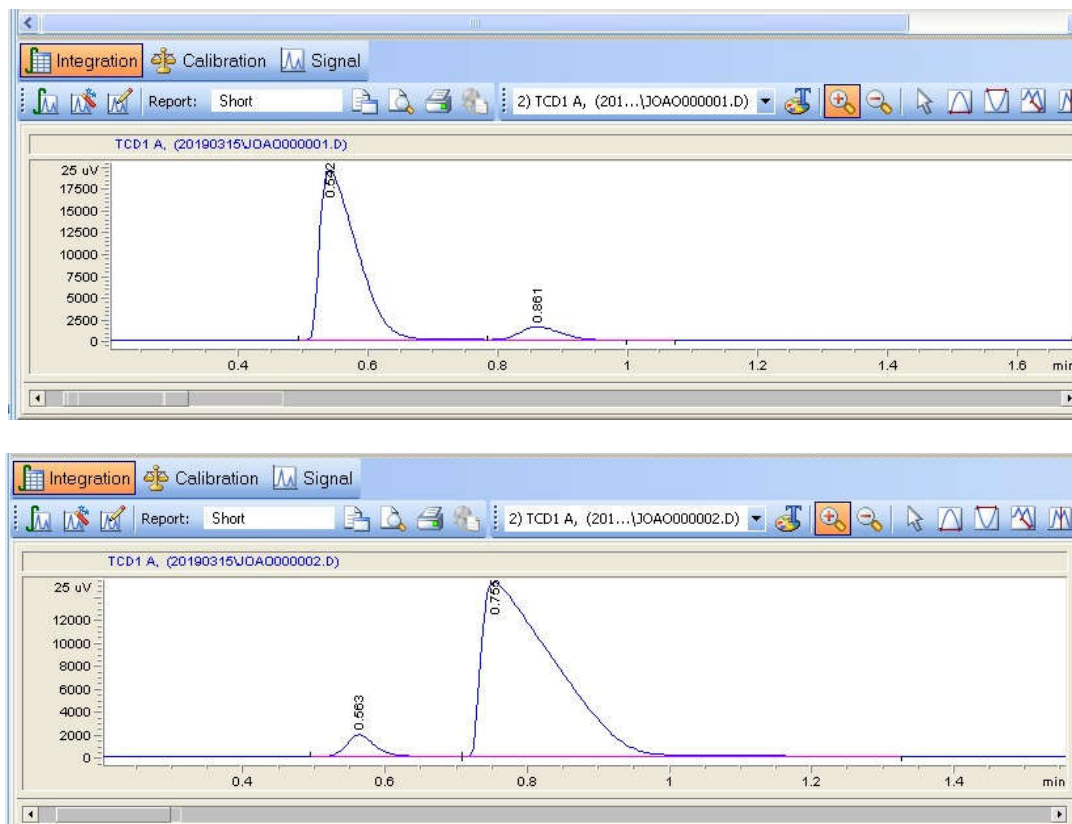
Diol: 1,2-ciclohexanodio; AA = ácido adípico

Tratamento 1 – O catalisador foi seco em estufa a 100 °C; Tratamento 2 - O catalisador foi seco em estufa a 100 °C e calcinado em mufla sob ar atmosférico a 600 °C, por 3 h;

Fonte: O autor.

**APÊNDICE G – CROMATOGRAMA: PRODUTOS GASOSOS**

Figura 59. Cromatogramas do produto gasoso de reação e do CO<sub>2</sub> padrão (99,99 % - Linde Gases), respectivamente



Reação: KPMo-600 (85 mg), 1 mL de cicloexeno, 1,2 mL de acetonitrila, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 75 °C e pressão autógena.

Primeiro pico: ar (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>), Segundo pico: CO<sub>2</sub>

Fonte: O autor

## APÊNDICE H - TRABALHOS PUBLICADOS

1. Soares J. C. S., Gonçalves A. H. A, Zotin F. M. Z., Araújo, L. R. R., Gaspar A. B. Cyclohexene to adipic acid synthesis using heterogeneous polyoxometalate catalysts. *Molecular Catalysis*, 2018 458, p. 223-229. DOI [10.1016/j.mcat.2018.02.020](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.020); 2018.
2. Soares J. C. S., Gonçalves A. H. A, Zotin F. M. Z., Araújo, L. R. R., Gaspar A. B. Síntese do ácido adípico via catálise heterogênea utilizando heteropolissais do tipo  $X_3PM_{12}O_{40}$ , Brasil. **Patente**: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201800905, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 2018.
3. Soares J. C. S., Souza L. F. P. L., Zotin F. M. Z., Araújo, L. R. R., Gaspar A. B. Obtenção de ácido adípico a partir do cicloexeno utilizando polioxometalatos como catalisadores heterogêneos. em: XXVI Congresso Ibero-americano de Catálise, Coimbra, 2018.
4. Soares J. C. S., Gonçalves A. H. A, Zotin F. M. Z., Araújo, L. R. R., Gaspar A. B. Heterogeneous cyclohexene oxidation to adipic acid with polyoxometalate Catalysts. em: 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, RJ, 2017.
5. Soares J. C. S., Gonçalves A. H. A, Zotin F. M. Z., Araújo, L. R. R., Gaspar A. B. Síntese de polioxometalatos do tipo kegginn para reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante. em: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017.
6. Soares J. C. S., Zotin F. M. Z., Araújo, L. R. R., Gaspar A. B. Cyclohexene oxidation to adipic acid in aqueous medium with heterogeneous polyoxometalate catalysts. em: 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, Madrid, 2016.