



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Tamara Rosa da Silva Bittencourt

**Oxidação do cicloexeno a ácido adípico com catalisador
polioxometalato do tipo Keggin: influência da temperatura de
calcinação**

Rio de Janeiro

2023

Tamara Rosa da Silva Bittencourt

Oxidação do cicloexeno a ácido adípico com catalisador polioxometalato do tipo Keggin: influência da temperatura de calcinação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, 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.^a Dr.^a. Fatima Maria Zanon Zotin

Prof.^a Dr.^a. Lucia Regina Raddi de Araujo

Dr. Alexandre Barros Gaspar

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

B624 Bittencourt, Tamara Rosa da Silva.

Oxidação do cicloexeno a ácido adípico com catalisador polioxometalato do tipo Keggin: influência da temperatura de calcinação. – 2023.

93 f.

Orientador (a): Fatima Maria Zanon Zotin
Lucia Regina Raddi de Araujo
Alexandre Barros Gaspar

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Oxidação – Teses. I. Zotin, Fatima Maria Zanon. II. Araujo, Lucia Regina Raddi de. III. Gaspar, Alexandre Barros. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 542.973

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

05/08/2024

Data

Tamara Rosa da Silva Bittencourt

Oxidação do cicloexeno a ácido adípico com catalisador polioxometalato do tipo Keggin: influência da temperatura de calcinação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, 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 19 de junho de 2023

Banca Examinadora:



Profª. Dra. Fatima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



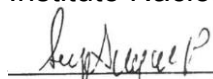
Profª. Dra. Lucia Regina Raddi de Araujo (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



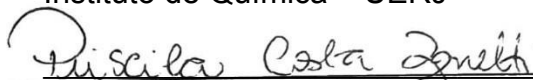
Dr. Alexandre Barros Gaspar (Orientador)
Instituto Nacional de Tecnologia – INT



Dra. Adriana Maria da Silva
Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade – INMETRO



Profª. Dra. Luz Amparo Palacio Santos
Instituto de Química – UERJ



Dra. Priscila da Costa Zonetti
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Rio de Janeiro

2023

RESUMO

BITTENCOURT, T. R. S. *Oxidação do cicloexeno a ácido adípico com catalisador polioxometalato do tipo Keggin: influência da temperatura de calcinação*. 2023. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O ácido hexanodióico, também conhecido como ácido adípico (AA), possui diversas aplicações, tais como: agente plastificante, aditivo alimentar, insumo para produção de Nylon 66, entre outros. Na atualidade, a produção comercial de AA está centrada, principalmente, em três etapas catalíticas distintas em sistema homogêneo. A última etapa do processo ocorre pela oxidação de uma mistura de cicloexanol e cicloexanona (dita *KA oil*) com HNO_3 como agente oxidante. Dessa etapa, podem-se destacar dois pontos críticos: a dificuldade de separação do AA do meio reacional e o desprendimento de N_2O , potente gás do efeito estufa, como subproduto do HNO_3 . Nesse contexto, buscam-se rotas alternativas para a síntese de AA, empregando agente oxidante “verde” em sistema catalítico heterogêneo. A clivagem oxidativa de cicloexeno com catalisador polioxometalato e peróxido de hidrogênio como agente oxidante tem se mostrado eficiente para produção de AA. Compostos com estrutura do tipo Keggin, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, são uma opção interessante como catalisador, pois possuem bifuncionalidade, ácida e oxidante, com objetivo de obter bom rendimento em AA na reação de oxidação do cicloexeno em uma etapa. No entanto, devido à sua alta solubilidade em meio reacional (fase aquosa), há o desafio de se preparar catalisadores efetivamente heterogêneos com essa configuração. Sendo assim, a estratégia utilizada para diminuir a solubilidade dos mesmos em meio aquoso foi usar temperaturas de calcinação mais elevadas de forma a sintetizar novos polioxometalatos salinos $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e testá-los na oxidação do cicloexeno a AA. Os catalisadores foram sintetizados a partir do heteropolíácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ por precipitação com K_2CO_3 , resultando no heteropolissal $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. O sólido obtido foi calcinado a 600, 700, 800 e 900°C. Os catalisadores foram caracterizados por TG, DRX, FTIR, análise textural, teste de lixiviação, titulação ácido-base e MEV-EDS. Foi constatado, com auxílio das caracterizações, que o material KPW900 teve a estrutura de Keggin degradada devido à alta temperatura de calcinação. Os resultados de DRX e FTIR mostraram que os heteropolissais preparados mantiveram a estrutura de Keggin intacta, mesmo quando calcinados a 800°C. Entretanto, foi observada diminuição dos sítios ácidos desses catalisadores após calcinação a 600°C ou em temperaturas superiores. Nos testes catalíticos, a diminuição da acidez desses materiais afetou diretamente o desempenho na produção do ácido adípico, tendo em vista que os catalisadores com menor acidez apresentaram menor rendimento a AA em relação ao material que não foi calcinado.

Palavras-chave: ácido adípico; cicloexeno; oxidação; polioxometalato; calcinação; solubilização;

ABSTRACT

BITTENCOURT, T. R. S. *Oxidation of cyclohexene to adipic acid with Keggin-type polyoxometalate catalyst: influence of calcination temperature*. 2023. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Hexanodioic acid, also known as adipic acid (AA), has several applications, such as: plasticizing agent, food additive, input for the production of Nylon 66, among others. Currently, the commercial production of AA is mainly focused on three distinct catalytic steps in a homogeneous system. The last step of the process occurs by oxidizing a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone (called *KA oil*) with HNO_3 as the oxidizing agent. From this stage, two critical points can be highlighted: the difficulty of separating AA from the reaction medium and the detachment of N_2O , a potent greenhouse gas, as a by-product of HNO_3 . In this context, alternative routes for the synthesis of AA are sought, employing a "green" oxidizing agent in a heterogeneous catalytic system. The oxidative cleavage of cyclohexene with polyoxometalate catalyst and hydrogen peroxide as oxidizing agent has been shown to be efficient for the production of AA. Compounds with Keggin-type structure, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, are an interesting option as a catalyst, because they have bifunctionality, acidic and oxidizing, in order to obtain good yield in AA in the oxidation reaction of cyclohexene in one step. However, due to its high solubility in reaction medium (aqueous phase), there is the challenge of preparing effectively heterogeneous catalysts with this configuration. Thus, the strategy used to decrease their solubility in aqueous medium was to use higher calcination temperatures in order to synthesize new $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ saline polyoxometalates and test them in the oxidation of cyclohexene to AA. The catalysts were synthesized from the heteropolyacid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ by precipitation with K_2CO_3 , resulting in the heteropolysal $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. The solid obtained was calcined at 600, 700, 800 and 900°C. The catalysts were characterized by TG, DRX, FTIR, textural analysis, leaching test, acid-base titration and SEM-EDS. It was verified, with the aid of characterizations, that the material KPW900 had the Keggin structure degraded due to the high calcination temperature. The XRD and FTIR results showed that the prepared heteropolysals kept the Keggin structure intact, even when calcined at 800°C. However, a decrease in the acid sites of these catalysts was observed after calcination at 600°C or at higher temperatures. In the catalytic tests, the decrease in the acidity of these materials directly affected the performance in the production of adipic acid, considering that the catalysts with lower acidity presented lower yield to AA in relation to the material that was not calcined.

Keywords: adipic acid; cyclohexene; oxidation; polyoxometalate; calcination; solubilization.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
1.1 Produção comercial de ácido adípico	9
1.2 Rotas alternativas para produção de ácido adípico	13
1.3 Heteropoliácidos e Heteropolissais	21
1.3.1 <u>Propriedades dos heteropolicompostos</u>	26
1.4 Heterogeneização da catálise envolvendo polioxometalatos	32
1.5 Agentes Oxidantes	35
1.5.1 <u>Tipos de agentes oxidantes</u>	35
1.5.2 <u>Ativação do peróxido de hidrogênio</u>	38
1.6 Etapas da reação: do cicloexeno ao ácido adípico	40
1.7 Considerações relevantes	444
1.8 Objetivos	44
2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	466
2.1 Preparo dos Catalisadores	466
2.2 Caracterização dos Catalisadores	477
2.2.1 <u>Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)</u>	477
2.2.2 <u>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</u>	488
2.2.3 <u>Difração de raios X (DRX)</u>	488
2.2.4 <u>Análise Textural</u>	499
2.2.5 <u>Teste de solubilidade dos catalisadores</u>	499
2.2.6 <u>Quantificação de sítios ácidos</u>	50
2.2.7 <u>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)</u>	50

2.3	Teste catalítico	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	544
3.1	Estabilidade Térmica: TG-DTA	544
3.2	Estrutura Primária de Keggin: FTIR	566
3.3	Estrutura Secundária de Keggin: DRX	56
3.4	Estrutura Terciária de Keggin: Análise Textural	61
3.5	Solubilidade dos heteropolissais	63
3.6	Quantificação dos sítios ácidos	66
3.7	Morfologia dos polioxometalatos e composição química	67
3.8	Reações catalíticas	71
3.8.1	<u>Aspectos Gerais</u>	71
3.8.2	<u>Teste em branco (reação sem catalisador)</u>	72
3.8.3	<u>Teste catalítico: influência da presença do catalisador e da temperatura de calcinação</u>	74
	CONCLUSÃO	80
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – Comparativo do difratograma do KPW600 com a ficha cristalográfica referente ao material (PDF #01-078-3705)	91
	APÊNDICE B – Gráfico do espectro de varredura na região do ultravioleta visível do HPW e sua respectiva curva de calibração	92
	APÊNDICE C – Curvas de calibração do ácido adípico e do cicloexeno feitas por cromatografia gasosa	93

INTRODUÇÃO

O ácido adípico (AA) é um importante insumo da indústria química, destacando-se seu uso como matéria-prima na produção de Nylon 6,6, uma poliamida utilizada para confecção de uma variedade de produtos devido ao seu bom desempenho mecânico e térmico. Além do Nylon 6,6, o AA está presente na confecção de lubrificantes, fabricação de resinas, utilização como aditivo alimentar, entre outros (Bart; Cavallaro, 2015; Mordor Intelligence, 2023).

Atualmente, a maior parte da produção industrial de AA é feita através de processos catalíticos, em meio homogêneo. A primeira etapa consiste na hidrogenação do benzeno para obter cicloexano. O cicloexano é oxidado em seguida, gerando uma mistura de cicloexanona e cicloexanol (conhecida como *KA Oil*). O *KA oil* é oxidado pelo HNO_3 , obtendo, enfim, o AA (Bart; Cavallaro, 2015). Essa última etapa é crítica, pois a utilização de HNO_3 como agente oxidante tem o agravante de gerar N_2O como principal subproduto. Estima-se que para cada kg de AA produzido, 0,3 kg de N_2O são desprendidos. O N_2O é um dos principais gases do efeito estufa, sendo 300 vezes mais prejudicial que o mais difundido deles, o CO_2 (Clark; Macquarrie, 2002; Wen *et al.*, 2012; EPA, 2017).

Dada a relevância do AA, com suas variadas aplicações, a metodologia de produção desse ácido orgânico tem sido objeto de estudo no meio científico. Linhas de pesquisa têm direcionado as propostas para sistemas catalíticos heterogêneos com utilização de um agente oxidante “verde”, o qual não gera subprodutos tóxicos. Além disso, propõem a possibilidade de oxidação direta de um hidrocarboneto a AA, sem produzir o intermediário *KA oil* (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Moudjahed *et al.*, 2016; Pisk; Agustin; Poli, 2019; Soares *et al.*, 2018).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem sido relatado como uma boa opção para a função de agente oxidante “verde”, já que gera água como subproduto. O cicloexeno é usado como substrato orgânico devido à presença da ligação dupla, que confere alta reatividade a esse composto. Pelos motivos mencionados, ambos os compostos químicos foram selecionados para compor o sistema reacional de estudo do presente trabalho.

No entanto, apenas o H_2O_2 não é capaz de produzir AA a partir do cicloexeno. Para a clivagem oxidativa desse hidrocarboneto, a adição de um catalisador é

indispensável. Nesse sentido, catalisadores com estruturas do tipo Keggin são ativos e eficientes para obter AA através do cicloexeno. Esses compostos são estáveis em atmosfera oxidante e possuem caráter ácido, essencial para o mecanismo de formação do AA a partir do cicloexeno (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Soares *et al.*, 2018).

As estruturas de Keggin são polioxometalatos solúveis em meio aquoso, quando estão na forma ácida. Deve-se atentar a esse detalhe, já que o peróxido de hidrogênio é utilizado em excesso e sua composição é 30% (v/v), ou seja, 70% do volume é água. Para aplicar o composto de Keggin no sistema de oxidação do cicloexeno com ácido adípico, de maneira que o catalisador permaneça no estado sólido no meio reacional, ou seja, que a catálise seja heterogênea, devem-se adotar estratégias de heterogeneização do ânion de Keggin. Nesse sentido, a espécie ácida (heteropolíácido) foi transformada em um composto salino (heteropolissal) por meio da inserção de K^+ como contra-íon do ânion de Keggin. Dessa maneira, o heteropolissal de Keggin tende a ficar insolúvel em meio aquoso. Além disso, pesquisas relatam que a temperatura de calcinação contribui para tornar o heteropolissal ainda mais insolúvel em meio aquoso (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Soares *et al.*, 2018).

Considerando a contextualização feita, o presente trabalho tem como objetivos a síntese de catalisadores heteropolissais do tipo Keggin com K^+ sob diferentes temperaturas de calcinação, caracterizar cada catalisador sintetizado e, por fim, empregá-los em sistema de oxidação do cicloexeno com peróxido de hidrogênio. As caracterizações de cada catalisador sintetizado serão apresentadas, bem como seus desempenhos em relação à eficiência e produzir o AA.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Produção comercial de ácido adípico

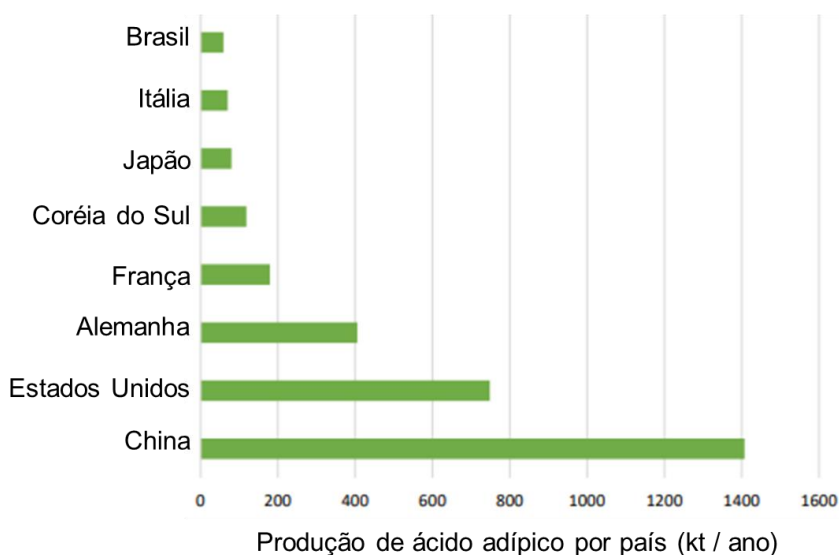
O ácido adípico, ou ácido hexanodióico pela nomenclatura IUPAC, é um ácido dicarboxílico alifático composto por seis átomos de carbono e um grupamento ácido em cada extremidade de sua cadeia. Comercialmente, é um dos mais importantes ácidos orgânicos devido às suas diversas aplicações. Sua produção mundial atingiu 2500 kt em 2021 (Chemanalyst, 2023). De modo geral, seu mercado é segmentado por: *produto final* (fibra de Nylon 66, resina de engenharia de Nylon 66, poliuretanos, etc.), *aplicação* (plastificantes, resinas de poliésteres insaturadas, revestimentos, lubrificantes sintéticos, aditivos alimentares, etc.) e *indústria de bens de consumo* (automotiva, elétricos e eletrônicos, têxteis, cuidado pessoal - *personal care*, farmacêutica, etc.) (Mordor Intelligence, 2023).

Entre as aplicações do ácido adípico, sua utilização como monômero na produção de Nylon 66 é a que mais demanda o ácido orgânico (Chemanalyst, 2023; Mordor Intelligence, 2023). Esse polímero é utilizado, principalmente, na indústria automotiva devido às suas boas propriedades mecânicas, resistência à temperatura e leveza (Mordor Intelligence, 2023).

O mercado mundial de ácido adípico está disseminado em todos os continentes. A China é responsável pela maior produção mundial de ácido adípico. Em 2021, o país contabilizou 1400 kt de ácido, o que corresponde a 56% do ácido adípico produzido no mundo nesse mesmo ano (Hasanbeigi; Sibal, 2023). Na Figura 1 estão representados os países que tiveram maior produção global de ácido adípico no ano de 2021. O Brasil ocupou a 8ª posição no ranking.

Os altos índices de produção da China refletem as elevadas demandas referentes às suas indústrias automobilísticas, bem como o fato de apresentar regulamentações ambientais relativamente menos rigorosas (IHS Markit, 2019; Credence Research, 2016; Market Research Future, 2019), já que a produção de ácido adípico normalmente envolve elevadas taxas de desprendimento de óxido nitroso, um nocivo gás do efeito estufa.

Figura 1 – Produção de ácido adípico por país em 2021



Fonte: Hasanbeigi; Sibal, 2023 (adaptado).

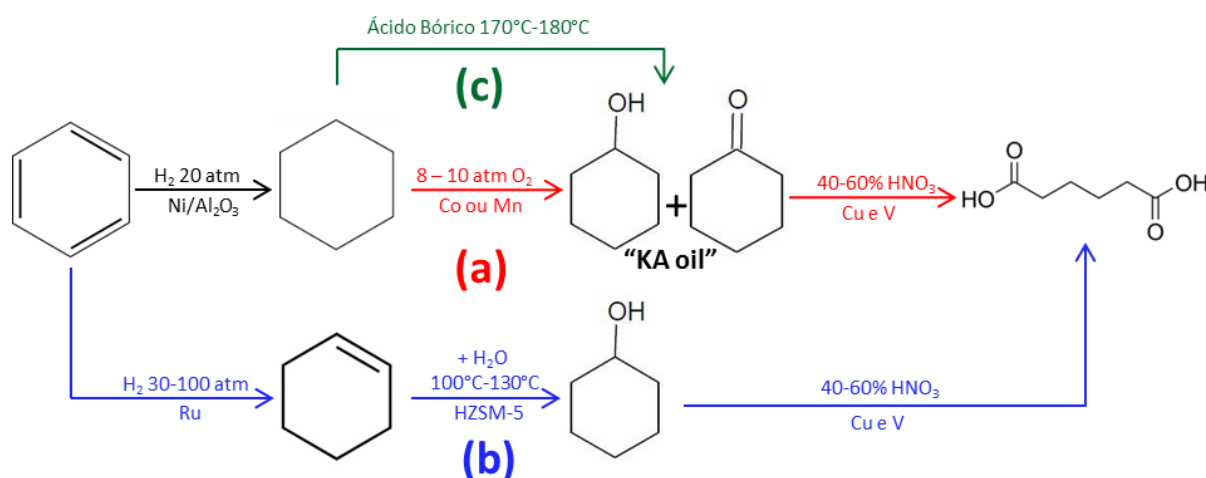
A produção comercial do ácido adípico é, geralmente, realizada em duas etapas: (1) produção do cicloexanol ou cicloexanona ou a mistura dos dois (conhecida como *KA oil*, K para cetona e A para álcool); e (2) a conversão destes para ácido adípico (Bart; Cavallaro, 2015).

Existem diversificadas rotas para o fornecimento dos intermediários da etapa 1 e todas utilizam derivado de petróleo como matéria-prima. A principal fonte do *KA oil* é através da oxidação do cicloexano, o qual é proveniente da hidrogenação total do benzeno, usando o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sob pressão de 20 atm (Bart; Cavallaro, 2015). O tradicional processo desenvolvido pela DuPont em meados de 1940, ainda bastante em uso - Figura 2(a), é a oxidação do cicloexano em fase líquida utilizando sal orgânico de cobalto ou manganês como catalisador a $150^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$, sob pressão de 8 – 10 atm de O_2 (Bart; Cavallaro, 2015). Nestas condições mais brandas de pressão de O_2 , a oxidação com ar tende a formar cicloexanona e cicloexanol, resultando em baixa conversão (5 – 7%) de cicloexano, mas mantendo boa seletividade para *KA oil* (em torno de 85%) (Bart; Cavallaro, 2015; Wen *et al.*, 2012). Já em condições mais severas de pressão, promove a combustão completa do hidrocarboneto (Castellan *et al.*, 1991). Por operar em condições brandas, existe um importante reciclo de cicloexano no processo. Uma variação desse método tradicional é a adição de ácido bórico (Figura 2(c)) para melhorar o rendimento

global da mistura cicloexanol e cicloexanona, com conversão de 15% do cicloexano, bem como a seletividade para cicloexanol (Bart e Cavallaro, 2015).

Outra tecnologia utilizada para a produção do intermediário cicloexanol é a hidrogenação do fenol, onde este pode ser já adquirido ou produzido no mesmo local que o ácido adípico, a partir do cumeno, tolueno ou benzeno (Bart; Cavallaro, 2015; Shang, 2016). O fenol é hidrogenado em condições de operação que favoreçam a formação do álcool, convertendo mais de 99% do reagente com uma seletividade de 97 – 99% para o cicloexanol (Castellan *et al.*, 1991). Apesar de fornecer um processo que tem boa conversão do intermediário químico, esta rota está praticamente excluída do mercado devido aos altos preços do fenol em relação ao benzeno.

Figura 2 - Rotas comerciais mais utilizadas para a produção do ácido adípico



Legenda: (a) processo tradicional desenvolvido pela *DuPont*; (b) processo desenvolvido pela *Asahi Kasei Corporation*; (c) processo do ácido bórico para produção do *KA oil*.

Fonte: A autora, 2019.

Por volta de 1990, a companhia química japonesa *Asahi Kasei Corporation* aprimorou o processo comercial com produção do cicloexanol a partir da hidratação do cicloexeno (Figura 2(b)). O cicloexeno é produzido a partir do benzeno, por hidrogenação parcial, com rendimentos em torno de 60%. Posteriormente, o cicloexeno passa por uma etapa de hidratação a $100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$, empregando HZSM-5 como catalisador. É uma reação com alta seletividade a cicloexanol (>99%)

(Bart; Cavallaro, 2015; Clark; Macquarrie, 2002; Centi; Perathoner, 2009). Com a remoção da etapa de oxidação do cicloexano com ar, o processo da *Asahi Kasei Corporation* forneceu maior segurança operacional e, ainda, aumento significativo na conversão de hidrocarboneto (Shang, 2016; Wen *et al.*, 2012).

Ao contrário das múltiplas variações existentes para a etapa 1 (produção de cicloexanona e/ ou cicloexanol), a etapa 2 para obtenção do ácido adípico é majoritariamente feita pela oxidação dos produtos da etapa 1 (cicloexanona e/ou cicloexanol) com ácido nítrico a 40 – 60%, utilizando cobre e metavanadato de amônio como catalisadores homogêneos em condições brandas, temperatura entre 70°C e 80°C e pressão entre 1 e 4 atm (Teles *et al.*, 2015; Bart; Cavallaro, 2015; Wen *et al.*, 2012), atingindo conversão de intermediários cicloexanona e/ ou cicloexanol em torno de 90% e seletividade de 92% – 96% em ácido adípico (Teles *et al.*, 2015; Bart; Cavallaro, 2015).

Independente da rota empregada, um dos problemas operacionais no processo de produção do ácido adípico é a dificuldade na separação e utilização dos subprodutos obtidos na reação, pois é empregada catálise homogênea. Além disso, uma grande quantidade de compostos básicos é utilizada para neutralizar os ácidos presentes na reação. A presença de ácido nítrico no processo demanda a utilização de equipamentos fabricados com materiais específicos, exigindo um alto investimento para a aquisição desses reatores resistentes às condições do meio reacional. Outro agravante é a geração, como comentado anteriormente, de óxido nitroso (N_2O) e também de NO_x , a partir da reação de oxidação usando ácido nítrico como agente oxidante para a obtenção de ácido adípico. Para se dimensionar melhor o problema, as plantas industriais geram 0,3 kg de N_2O por kg de ácido adípico produzido. O óxido nitroso causa muitos problemas ambientais, tais como poluição do ar e destruição da camada de ozônio, sendo um gás do efeito estufa 300 vezes mais potente que o CO_2 (Clark; Macquarrie, 2002; Wen *et al.*, 2012; EPA, 2017). Com isto, faz-se necessária a existência de uma etapa a mais no processo, geralmente catalítica, para transformar o subproduto N_2O em N_2 e O_2 .

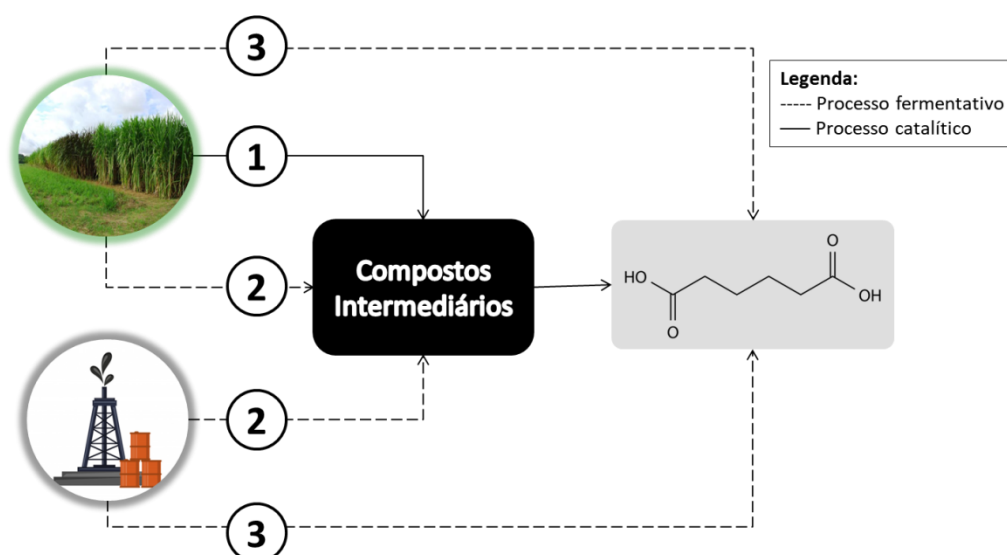
As preocupações com os custos e impactos ambientais têm impulsionado pesquisas para a substituição dos métodos tradicionais por métodos ambientalmente mais favoráveis. Destaca-se, ainda, uma estimativa de taxa de crescimento anual equivalente a 3,74% durante o período de 2022 – 2035 no mercado de ácido adípico (Chemanalyst, 2023). Processos biotecnológicos e catalíticos são vistos amplamente

na literatura de forma a se obter uma rota alternativa para a produção de ácido adípico. Alguns destes trabalhos serão abordados a seguir.

1.2 Rotas alternativas para produção de ácido adípico

A produção de ácido adípico de cunho biológico possui três principais rotas emergentes em estudo: 1) processos integralmente catalíticos, empregando biomassa como fonte de matéria-prima; 2) rota semi-biológica, com a produção de intermediários (geralmente, ácido *cis,cis*-mucônico ou o ácido glucárico) em plataformas de fermentação seguida de catálise heterogênea; 3) fermentação direta de uma molécula orgânica – de fonte renovável ou não – para obter ácido adípico (Deng; Ma; Mao, 2016; Skoog *et al.*, 2018). Estes processos em estudo, citados anteriormente, estão representados e enumerados no esquema da Figura 3.

Figura 3 - Principais rotas biotecnológicas em estudo para produção de ácido adípico

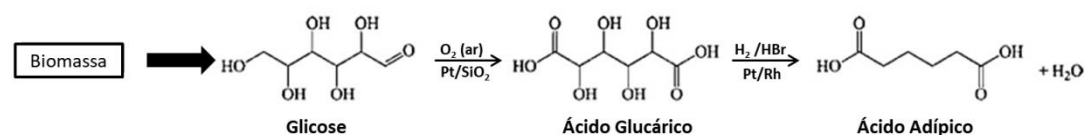


Fonte: A autora, 2020.

A biotecnologia para obtenção de ácido adípico foi impulsionada para escala piloto pela empresa *Rennovia*, nos Estados Unidos da América, no início de 2017 (Guzman, 2018). A empresa utilizou a glicose como fonte de carbono, que foi oxidada aerobicamente em um processo catalítico para obter o intermediário

químico ácido glucárico, o qual sofre reação de hidrodesoxigenação na presença de catalisador, como mostrado na Figura 4. O bioácido adípico produzido pela *Rennovia* despertou interesse do ponto de vista ambiental, pois solucionava o problema da emissão de N_2O , bem como a redução de 85% de gases estufa, como CO_2 , quando comparado ao processo comercial via insumo petroquímico (Bart; Cavallaro, 2015b). O processo em escala piloto atingia um rendimento de 60% para ácido adípico, com uma mistura de outros compostos. Porém, no início de 2018, a *Rennovia* interrompeu suas operações por não conseguir financiamento suficiente dos seus investidores (Guzman, 2018).

Figura 4 - Rota desenvolvida pela empresa *Rennovia*

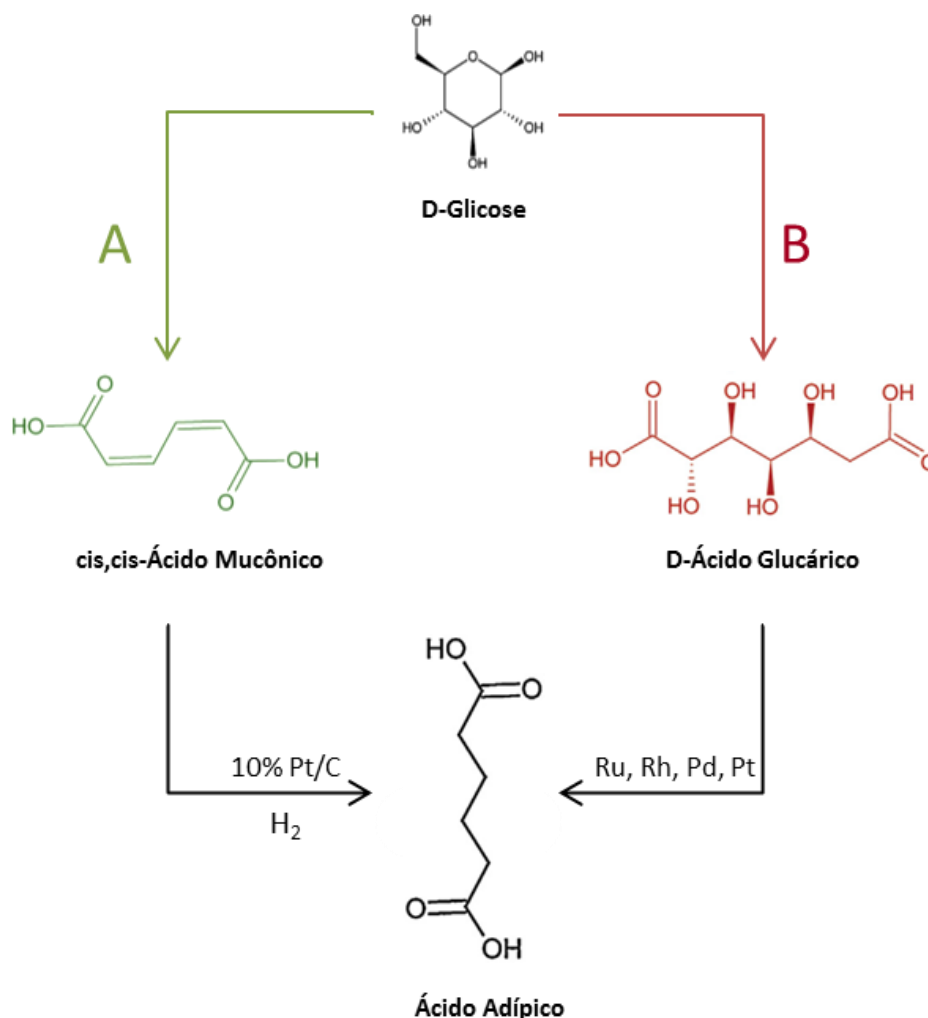


Fonte: Bart; Cavallaro, 2015b.

Deng, Ma e Mao (2016) fizeram um estudo sobre a produção biológica de ácido adípico. O grupo mapeou a existência de trabalhos científicos que utilizavam precursores biológicos como o ácido cis,cis-mucônico ou o ácido D-glucárico, através da fermentação, seguido de catálise heterogênea para conversão a ácido adípico. Esta rota de síntese do ácido adípico foi classificada como “semi-biológica”. A rota mencionada desperta atenção porque os precursores são obtidos através de plataformas de fermentação, empregando microrganismos como *E. coli*, *Saccharomyces Cerevisiae*, utilizando como ponto de partida, moléculas de fontes renováveis como a glicose, como mostrado na Figura 5. Deng, Ma e Mao (2016) observaram que, usando a bactéria *E. coli*, era possível obter conversão em torno de 24% de glicose, com 37% de rendimento em ácido cis,cis-mucônico, e rendimento final em ácido adípico na fase de catálise heterogênea, superior a 90%. Apesar da obtenção de ácido adípico, problemas operacionais colocam esses métodos em desvantagem, pois eles envolvem um rígido controle de parâmetros de processo (temperatura, pH, entre outros), devido à utilização de microrganismos, além da necessidade de se avaliar a tolerância deles ao ácido adípico. Os autores mostraram, ainda, que são poucos os relatos sobre a conversão de ácido D-glucárico em ácido adípico por catálise química, pois a fermentação biológica

fornece baixos rendimentos de ácido D-glucárico, mesmo havendo um esforço para manipulação genética da bactéria *E. coli* (Deng; Ma; Mao, 2016).

Figura 5 - Esquema da produção semi-biológica de ácido adípico



Legenda: Rota A - obtenção do cis,cis-ácido mucônico pela bactéria *E. coli*;

Rota B - obtenção do D-ácido glucárico pela bactéria *E. coli*.

Fonte: Deng *et al.*, 2016 (adaptado).

Há uma tendência, na literatura, para produção de ácido adípico em “uma etapa”, que é interessante tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Grupos de trabalho têm focado na oxidação direta de hidrocarboneto, em geral cicloexeno ou cicloexano, obtendo ácido adípico sem a necessidade de uma etapa de produção dos intermediários oxigenados, tais como o *KA oil* ou cicloexanol mostrados na rota comercial na Figura 2. Cabe ressaltar que tanto o cicloexeno quanto o cicloexano já são gerados como intermediários químicos nas presentes

rotas comerciais de produção do ácido adípico. As pesquisas ainda buscam promover uma rota verde com a utilização de agentes oxidantes que não gerem subprodutos agressivos ao meio ambiente.

Com intuito de observar os avanços recentes de reação catalítica para obtenção do ácido adípico em uma etapa, alguns trabalhos relevantes dos últimos anos estão listados nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 traz referências que utilizam o cicloexano como reagente de partida, enquanto a Tabela 2 mostra os dados com cicloexeno como molécula inicial do processo de oxidação.

Ao analisar as Tabelas 1 e 2, nota-se que a busca por sistemas catalíticos heterogêneos se destaca. Nestes sistemas, os reagentes e os catalisadores estão dispostos em fases diferentes, o que reduz os custos com separação dos produtos gerados, bem como torna-se menos difícil. Neste contexto, catalisadores recicláveis, com alta estabilidade e atividade, são desejáveis para diminuir ainda mais os gastos e amenizar os problemas ambientais nos processos de oxidação.

Outro aspecto importante é o desafio de promover uma oxidação seletiva do cicloexano a ácido adípico devido à relativamente inerte ligação C-H dos alcanos (Wang; Yang, 2015; Xiao *et al.*, 2017). As reações para converter cicloexano da Tabela 1 exigem agente oxidante mais forte, como o O₂, que requer temperatura e pressão mais elevadas para gerar espécies oxidantes ativas (Cousin *et al.*, 2019). Essa atmosfera oxidante é muito favorável para promover a combustão do cicloexano a CO₂. Este problema de controle da conversão do cicloexano mediante o gás oxigênio está presente também no processo de produção comercial do ácido adípico, como já relatado anteriormente, resultando em baixa conversão do hidrocarboneto.

Pela Tabela 1 é possível perceber que, no geral, os trabalhos atingiram até 42% de conversão do cicloexano, alguns até com seletividade a ácido adípico superior a 70% (Dai *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2019; Lü *et al.*, 2012). Diferente destes resultados, Acharyya, Ghosh e Bal (2015) conseguiram conversão de 75% do cicloexano com alta seletividade ao ácido, 88%, em sistema heterogêneo aplicando condições reacionais brandas (temperatura 70°C e pressão atmosférica) com H₂O₂ atuando como agente oxidante. O grupo utilizou nanopartículas de Cu/WO₃ como catalisador e sugeriram que a interação de Cu (II) com a ligação de C-H do cicloexano promove a diminuição da energia de ativação para a reação de oxidação.

Tabela 1 - Reações catalíticas de oxidação do cicloexano

Catalisador	Agente Oxidante	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Cat. / CHA (m/m)	X _{CHA} (%)	R _{AA} (%)	Sistema Catalítico	Referência
Polioxometalato tipo Anderson	O ₂	10	160	6	NI	10	8,7	HOM	Lü <i>et al.</i> (2012)
Cu/WO ₃	H ₂ O ₂	Atmosférica	70	12	0,15	75	66	HET	Acharyya, Ghosh e Bal (2015)
AuPd/TiO ₂	O ₂ + TBHP	10	150	4	0,10	21	7,1	HET	Alshammari <i>et al.</i> (2015)
Mn/HTS-1	O ₂	10	140	6	0,01	13	7,4	HET	Zou <i>et al.</i> (2015)
H ₂ WO ₄ /HTS-1	H ₂ O ₂	Autógena	90	14	0,05	31	24	HET	Dai <i>et al.</i> (2016)
Nanoesfera de Au em nanoesfera de sílica	O ₂ + TBHP	15	150	3	0,0005	34	15	HET	Chen <i>et al.</i> (2017)
Óxido de grafeno	O ₂	15	140	8	0,005	17	7,8	HET	Xiao <i>et al.</i> (2017)
VO _x em sílica	H ₂ O ₂	Atmosférica	70	6	0,006	28	NO	HET	Lyu <i>et al.</i> (2017)
VPO/CeO ₂	O ₂	13	135	10	0,001	12	4,2	HET	Mazzi <i>et al.</i> (2018)
Cu/C ₃ N ₄	O ₂	25	140	4	0,002	18	9,9	HET	Shahzeydi <i>et al.</i> (2019)
N-hidroxiftalimida	O ₂	10	120	6	0,20	27	21	HOM	Liang <i>et al.</i> (2019)
Carvão parcialmente grafítico	O ₂	15	125	8	0,005	42	13	HET	Guo <i>et al.</i> (2019)
Co/SBA-15	O ₂	6	125	2	0,0008	9,6	Traços	HET	Jian <i>et al.</i> (2020)

Legenda: CHA = cicloexano; X_{CHA} = conversão de cicloexano; R_{AA} = rendimento em ácido adípico; NI = não informado; NO = não obteve; HET = heterogêneo; HOM = homogêneo; TBHP = *tert*-Butil Hidroperóxido.

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 2 - Reações catalíticas de oxidação do cicloexeno

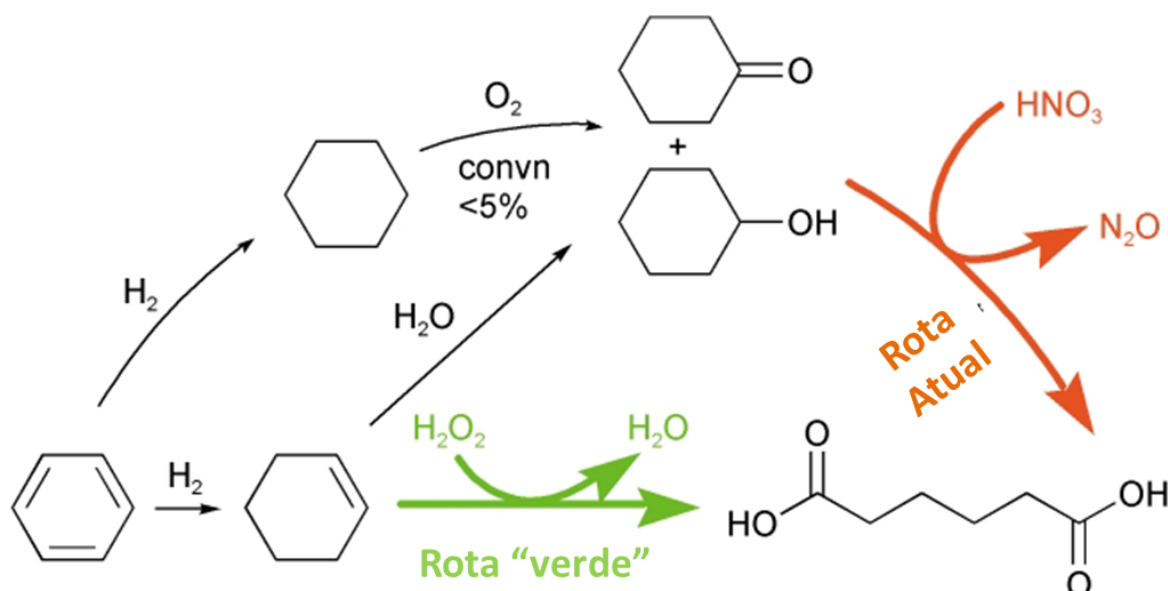
Catalisador	Agente Oxidante	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Cat. / CHE (m/m)	X _{CHE} (%)	R _{AA} (%)	Sistema Catalítico	Referência
WO ₃ /SiO ₂	H ₂ O ₂	Atmosférica	80	24	2,0	100	94	HET	Bohström, Rico-Lattes e Holmberg (2010)
Na ₂ WO ₄	H ₂ O ₂	Atmosférica	70	18	0,15	100	56	HOM	Blach <i>et al.</i> (2010)
Na ₂ WO ₄ + H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	Atmosférica	95	6	NI	87	91	HOM	Jin <i>et al.</i> (2011)
Sílica funcionalizada	H ₂ O ₂	Atmosférica	87	20	0,003	100	84	HET	Vafaezadeh e Hashemi (2014)
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	H ₂ O ₂	Autógena	75	6	0,12	100	80	HET	Alcañiz-Monge, Trautwein e Garcia-Garcia (2014)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ e H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O ₂	Autógena	75	6	0,12	100	NI	HOM	Alcañiz-Monge, Trautwein e Garcia-Garcia (2014)
Nanotubos de argila com CuO	TBHP	Atmosférica	70	6	6,2	84	NO	HET	Cheng e Sun (2016)
Nanocompósito TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	O ₂	6	80	24	0,03	42	41	HET	Ameur <i>et al.</i> (2017)
Nanopartículas AgWCNx	H ₂ O ₂	Atmosférica	90	18	0,05	100	95	HET	Goyal <i>et al.</i> (2017)
K ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O ₂	Autógena	75	24	0,095	100	77	HET	Soares <i>et al.</i> (2018)
Sal orgânico de fosfotungstato	H ₂ O ₂	Atmosférica	60	72	NI	75	61	HOM	Pisk, Agustin e Poli (2019)
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ em resina	H ₂ O ₂	Atmosférica	60	72	0,009	73	51	HET	Pisk, Agustin e Poli (2019)
Silicato de cobre	O ₂	1	70	24	0,0025	52	NO	HET	Lee e Kim (2019)

Legenda: CHE = cicloexeno; X_{CHE} = conversão de cicloexeno; R_{AA} = rendimento em ácido adípico; NI = não informado; NO = não obteve; HET = heterogêneo; HOM = homogêneo; TBHP = *tert*-Butil Hidroperóxido.

Fonte: A autora, 2020.

Empregando condições operacionais mais amenas, temperatura de 60 – 95°C e pressão atmosférica ou autógena, as reações com cicloexeno apresentam conversão de 42 – 100%, com rendimento de 41 – 95% a ácido adípico, apontando esse hidrocarboneto como potencial reagente de partida para produzir ácido adípico com mais eficiência quando comparado ao cicloexano, além de exigir menor demanda energética na reação. Sendo assim, a Figura 6 mostra uma proposta de rotas de oxidação a partir do cicloexeno com H_2O_2 , comparando com as etapas das rotas que são desenvolvidas nas indústrias, atualmente.

Figura 6 - Esquema de rotas para obtenção do ácido adípico a partir do cicloexeno



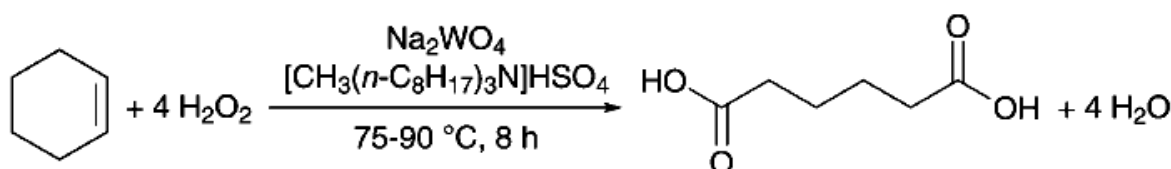
Fonte: Noyori; Aoki; Sato, 2003 (adaptado).

Entre os diversos catalisadores vistos na literatura para clivagem oxidativa do cicloexeno, alguns destes são listados na Tabela 2. Materiais compostos por metais de transição como titânio, tungstênio, cobre e molibdênio são estudados devido à boa eficiência catalítica. Estes elementos interagem com o peróxido de hidrogênio, produzindo peroxocomplexos metálicos que são muito ativos para oxidação da ligação dupla entre carbonos $\text{C}=\text{C}$ (Cousin *et al.*, 2019).

Sato, Aoki e Noyori (1998) reportaram a primeira oxidação de cicloexeno a ácido adípico bem-sucedida. O grupo desenvolveu um sistema bifásico com H_2O_2 30% v/v, Na_2WO_4 como catalisador homogêneo e $[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ como catalisador de transferência de fase, como mostrado na Figura 7. O meio reacional é

formado por duas fases, devido à imiscibilidade do cicloexeno em meio aquoso. A reação teve duração de 8h, sob temperatura entre 75°C e 90°C. Após esse tempo, obteve-se cristais de ácido adípico com rendimento de 90%.

Figura 7 - Oxidação do cicloexeno com catalisador homogêneo



Fonte: Vyver; Román-Leshkov, 2013.

Assim como o de Sato, Aoki e Noyori (1998), muitos estudos na literatura exploram o potencial do tungstênio para a síntese do ácido adípico a partir do cicloexeno, como mostrado na Tabela 2. Entre os compostos de tungstênio relatados recentemente, os heteropolícompostos foram reportados como catalisadores com boa eficiência para oxidação em fase líquida (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Pisk; Agustin; Poli, 2019; Soares *et al.*, 2018). Compostos deste tipo são estáveis em relação aos doadores de oxigênio e possibilitam a incorporação de vários metais de transição (Moudjahed *et al.*, 2016). Vide $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, por exemplo, com 12 átomos de tungstênio na sua formulação.

Os heteropolíssais $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, com estruturas do tipo Keggin, são seletivos a ácido adípico na oxidação do cicloexeno com H_2O_2 (30% v/v) (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Soares *et al.*, 2018). $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentaram rendimentos elevados (80% e 45% respectivamente), em temperatura de 75°C por 24h. Os autores observaram que há uma relação entre a acidez dos materiais e maiores rendimentos. De maneira que os sólidos com maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted foram os que tiveram melhor desempenho na produção de ácido adípico. Os heteropolíssais de W em sua estrutura possuem melhores resultados catalíticos frente aos de Mo. Este mesmo comportamento foi visto no trabalho de Pisk *et al.* (2019), onde catalisadores de heteropolíssais de Mo e W foram suportados em materiais poliméricos. Catalisadores que se diferenciavam apenas por conter Mo ou W, foram avaliados na oxidação do cicloexeno usando H_2O_2 como agente oxidante. Verificou-se que os catalisadores com W apresentavam desempenho superior em relação ao rendimento

em ácido adípico (cerca de 60% de rendimento) que os de Mo (cerca de 40% de rendimento) (Pisk *et al.*, 2019).

Os grupos de trabalho citados acima enfatizaram a utilização da catálise heterogênea na reação e mostraram um caminho promissor para a continuidade do estudo de obtenção de ácido adípico por uma única rota, tendo em conta os elevados rendimentos em condições relativamente brandas.

1.3 Heteropoliácidos e Heteropolissais

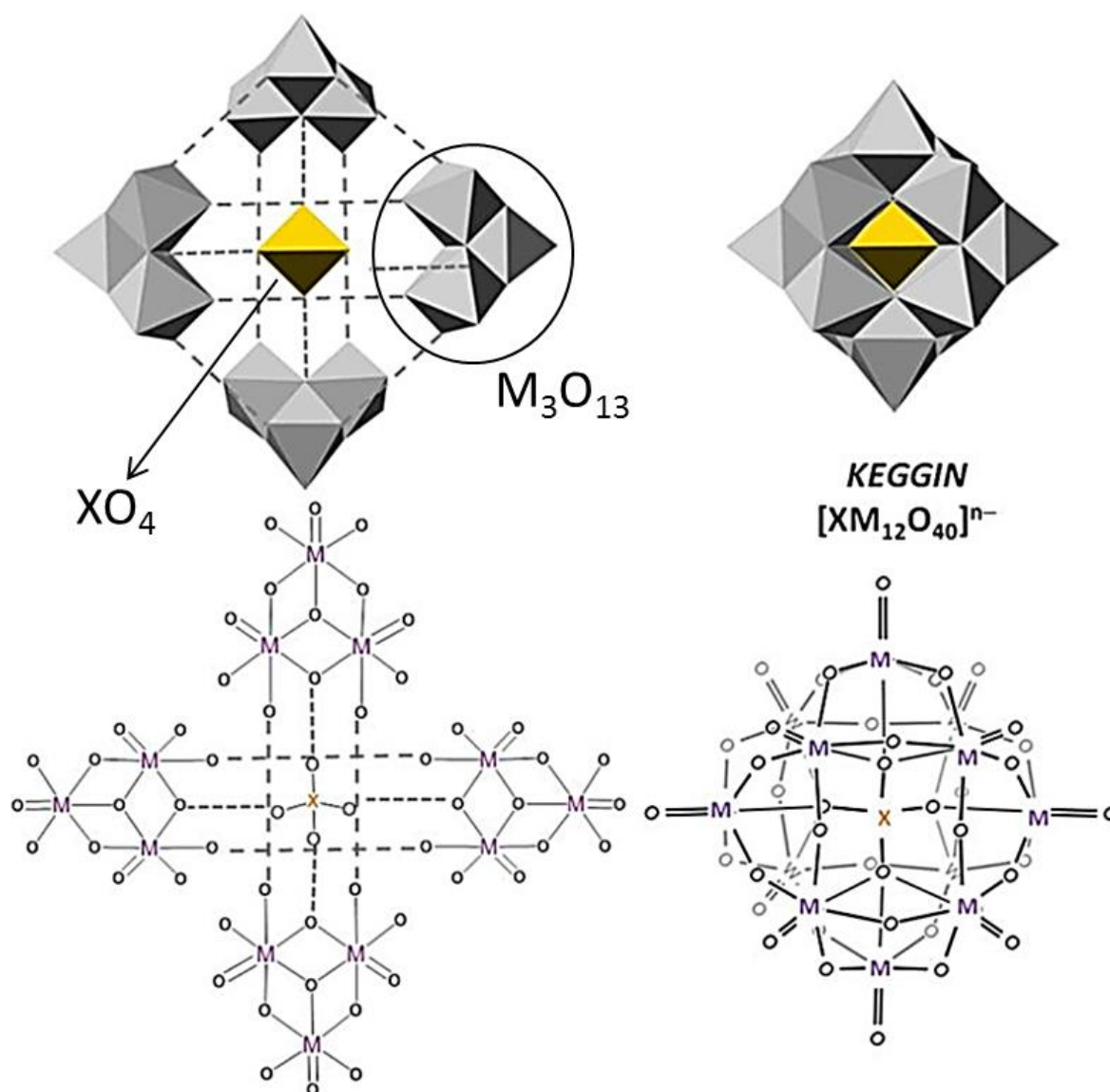
Heteropoliânions são compostos formados pela condensação de mais de dois tipos de oxoânions (Mizuno, Noritaka; Misono, 1997), ou seja, íons que representam a base conjugada de um oxiácido. Por isso, também, recebem a denominação de polioxometalatos (POMs). Os heteropoliânions são representados pela fórmula geral $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x \leq m$), onde M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (geralmente Mo^{6+} ou W^{6+}) e X é o heteroátomo (geralmente Si^{4+} , P^{5+} e etc.) (Kozhevnikov, 2007).

O termo heteropolicomposto é empregado tanto para a forma protonada (heteropoliácido) quanto para seus sais (heteropolissais), caracterizado pela presença do heteroátomo X, anteriormente citado. No estado sólido, são cristais iônicos contendo grandes poliânions, cátions e água de cristalização (Mizuno, Noikata; Misono, 1998).

A estrutura do heteropolicomposto é classificada por famílias de acordo com a razão entre X e M. Embora tenham muitos tipos de estruturas, a maioria das aplicações catalíticas tem explorado a estrutura do tipo Keggin (fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$), especialmente em catálise ácida (Kozhevnikov, 2007; Pope, 2004).

A estrutura de Keggin consiste em um tetraedro central XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 , que são unidos em 4 grupos compostos por 3 octaedros cada, os quais compartilham suas arestas (M_3O_{13}). Cada um destes grupos (M_3) também compartilha vértices com o átomo central. A Figura 8 mostra a estrutura do composto de Keggin, onde está representada por um arranjo tridimensional e, também, a localização dos átomos na estrutura do ânion.

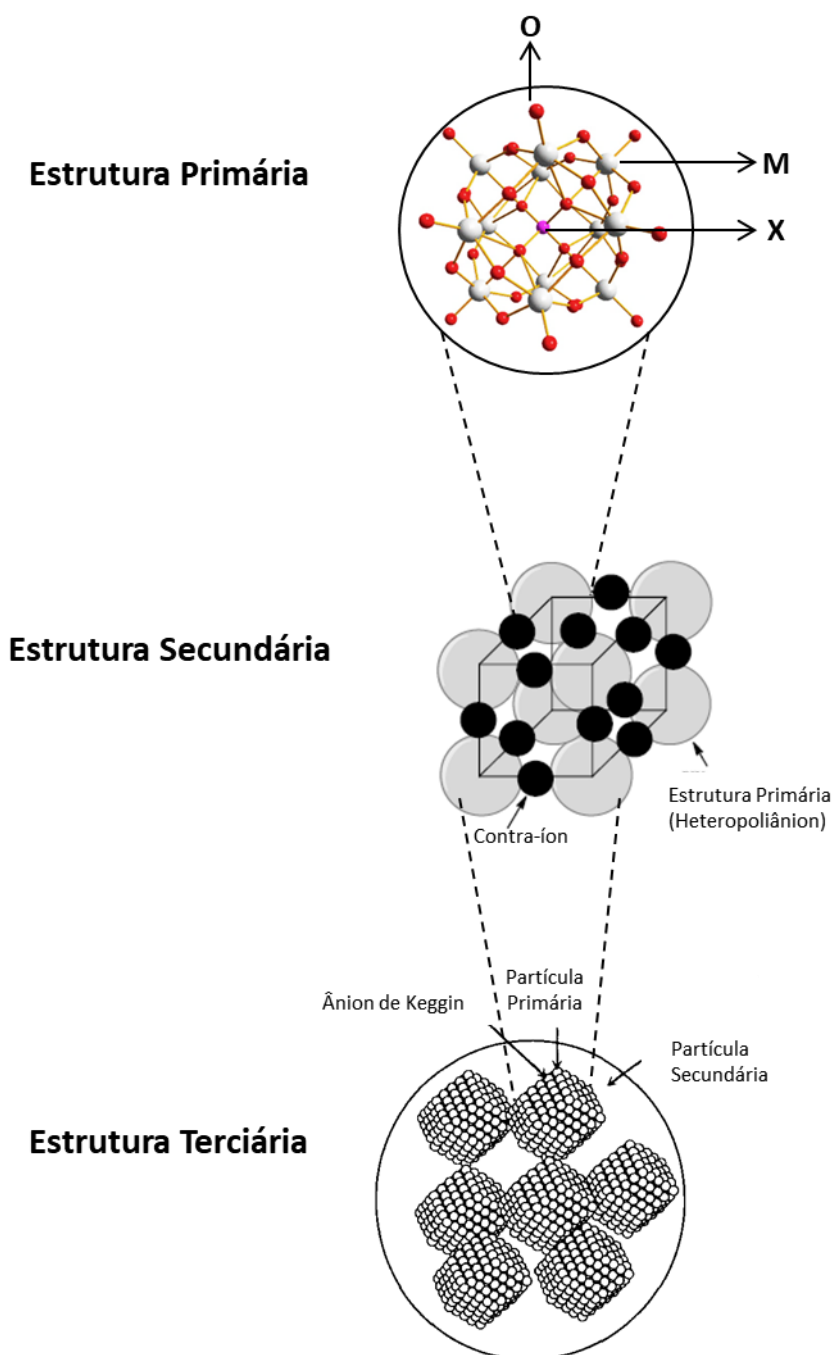
Figura 8 - Organização dos heteroátomos (M) e do átomo central (X) no ânion de Keggin



Fonte: Ruiz, 2014.

É importante para o entendimento da catálise heterogênea dos heteropolícompostos distinguir as três hierarquias de estruturas conhecidas: primária, secundária e terciária, representadas na Figura 9. A primária consiste no arranjo do poliânion com o tetraedro central cercado por 12 tetraedros, como dito anteriormente. A estrutura secundária, pode ser definida pelo arranjo tridimensional do poliânion e contra-íons. Já a estrutura terciária é a maneira na qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas, sendo assim, está relacionada ao volume de poros, área específica e ao tamanho de partículas (Mizuno, Noikata; Misono, 1998).

Figura 9 - Estruturas primária, secundária e terciária: estruturas hierárquicas dos heteropolicompostos do tipo Keggin no estado sólido

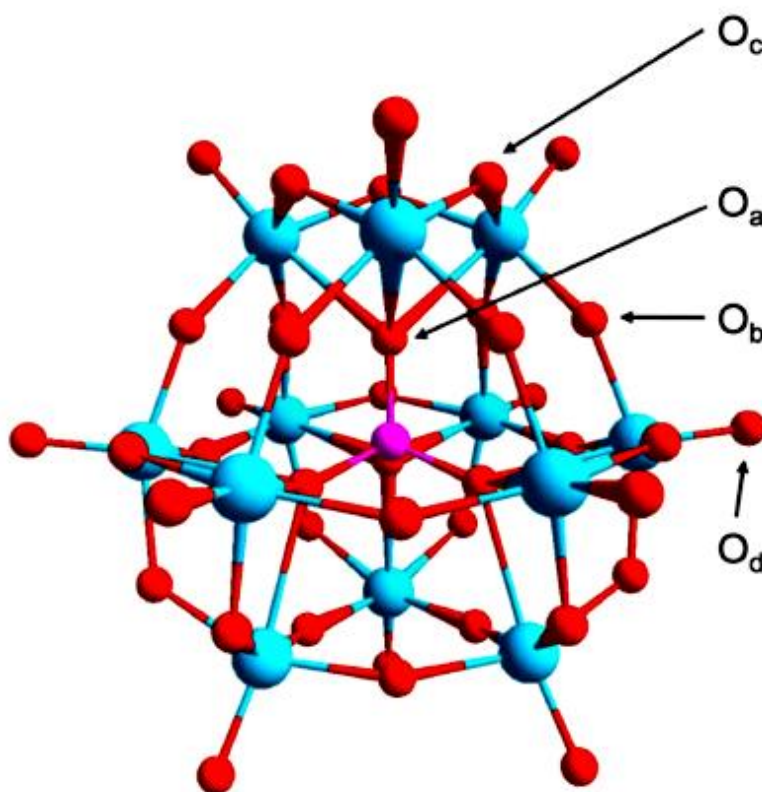


Fonte: Misono, 2001; Pinheiro *et al.*, 2016; Silva; Oliveira, 2017 (adaptado).

Existem quatro tipos de átomos de oxigênio no ânion de Keggin: quatro átomos de oxigênio central (O_a), que estão ligados ao átomo X do tetraedro XO₄; doze átomos de oxigênio que ligam os metais, os quais não estão ligados ao mesmo

átomo de oxigênio central, (O_b); doze átomos de oxigênio que ligam os dois metais que estão ligados ao mesmo átomo de oxigênio central (O_c), e doze átomos de oxigênios terminais (O_d) que estão ligados ao metal por ligação dupla (Janik *et al.*, 2003; Silva; Oliveira, 2017; Zhai; Li, 2019). Como representado na Figura 10, o oxigênio O_b conecta os dois átomos de metal “M” localizados em diferentes tríades M_3O_{13} , enquanto os oxigênios O_c estão ligados nos átomos “M” da mesma tríade M_3O_{13} (Silva; Oliveira, 2017).

Figura 10 - Posicionamento dos átomos de oxigênio na estrutura de Keggin, onde: X, rosa; M, azul; O, vermelho

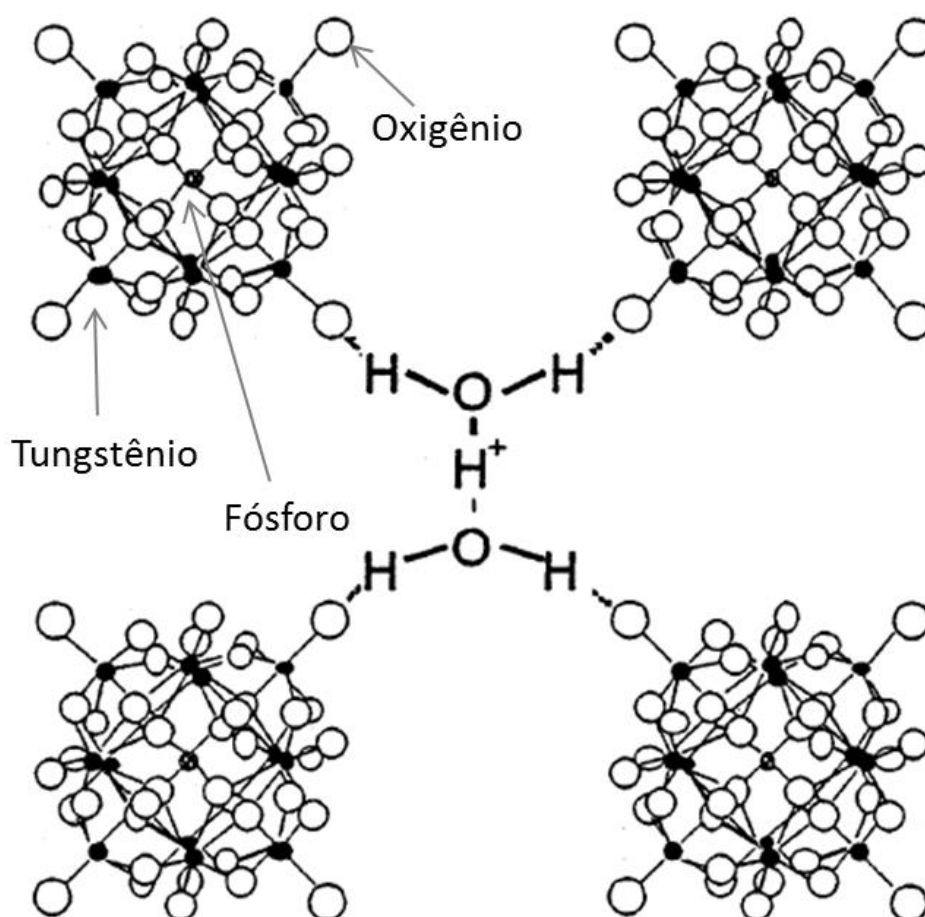


Fonte: Zhai; Li, 2019.

Na forma ácida (heteropoliácido), os prótons H^+ desempenham uma importante função na estrutura do cristal, fazendo a ligação entre os ânions vizinhos de Keggin. No sólido de formato mais estável $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, por exemplo, os sítios de próton são representados pela espécie $[H_5O_2]^+$, que consiste em duas moléculas de água e um próton H^+ . Cada dímero de água $[H_5O_2]^+$ pode ser vinculado a quatro diferentes heteropoliânions $PW_{12}O_{40}^{3-}$ por ligação de hidrogênio com o

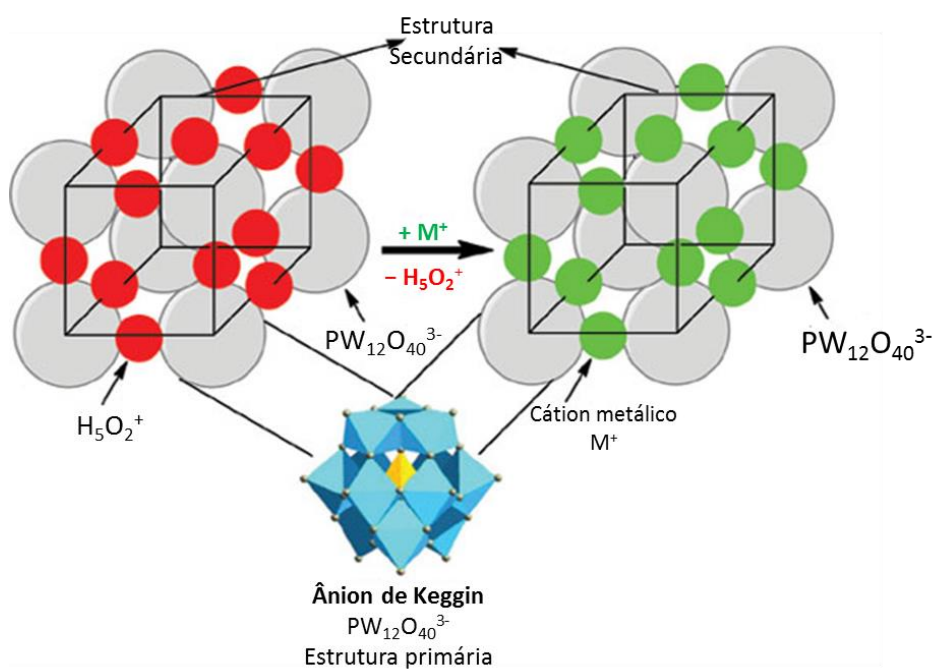
oxigênio terminal ($\text{W}=\text{O}_d$), conforme pode ser visto na Figura 11, a representação do ânion de Keggin interagindo com o dímero (Kozhevnikov, 1998; Uchida; Inumaru; Misono, 2000). No heteropolissal, cada cátion inorgânico (Cs^+ , K^+ , NH_4^+ , etc.) é substituído por um íon $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ para formar o respectivo sal, levando a menor espaço entre os ânions e maior proximidade entre eles (Brown *et al.*, 1977; Kozhevnikov, 1998). Os sais que são provenientes da substituição do próton H^+ por Cs^+ , K^+ , NH_4^+ possuem estrutura secundária similar ao do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Misono, 2013), conforme esquema da Figura 12.

Figura 11 - Interação do dímero de água H_5O_2^+ com os ânions de Keggin



Fonte: Kozhevnikov, 1998.

Figura 12 - Esquema da estrutura secundária de Keggin quando o dímero H_5O_2^+ do composto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é substituído por um cátion metálico M^+ para formar um heteropolissal



Fonte: Coronel; Silva, 2018 (adaptado).

1.3.1 Propriedades dos heteropolicompostos

O contra-íon do heteropoliânion está relacionado com a área específica e a estrutura porosa do sólido, além de sua solubilidade. Sais constituídos por contra-íon (cátion) com raio iônico pequeno, ou seja, menor que 1,33 Å (inclusive os heteropoliácidos) terão como características: baixa área específica, praticamente não-poroso e alta solubilidade em solventes polares (Kozhevnikov, 1998; Mizuno, Noikata; Misono, 1998). Por outro lado, compostos heteropolissais com cátions monovalentes de raio iônico a partir de 1,33 Å são insolúveis em solventes polares, possuem área específica acima de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e estrutura microporosa ou mesoporosa (Kozhevnikov, 1998). A Tabela 3 mostra dados de raios iônicos de alguns cátions de heteropolissais, relacionando-os com sua solubilidade em água e área específica.

Tabela 3 - Informações de raios iônicos de alguns cátions com sua respectiva solubilidade em água e área específica para o composto de Keggin

Cátion	Raio iônico (Å)	Solubilidade em água	Área específica (m ² g ⁻¹)
Li ⁺	0,68	Sim	< 10
Na ⁺	0,97	Sim	< 10
Ag ⁺	1,26	Sim	< 10
Mg ²⁺	0,66	Sim	< 10
Ca ²⁺	0,99	Sim	< 10
Cu ²⁺	0,72	Sim	< 10
Zn ²⁺	0,74	Sim	< 10
Al ³⁺	0,51	Sim	< 10
Fe ³⁺	0,64	Sim	< 10
La ³⁺	1,02	Sim	< 10
Ce ³⁺	1,03	Sim	< 10
K ⁺	1,33	Não	> 100
Rb ⁺	1,47	Não	> 100
Cs ⁺	1,67	Não	> 100
NH ₄ ⁺	1,42	Não	> 100

Fonte: Kozhevnikov, 1998.

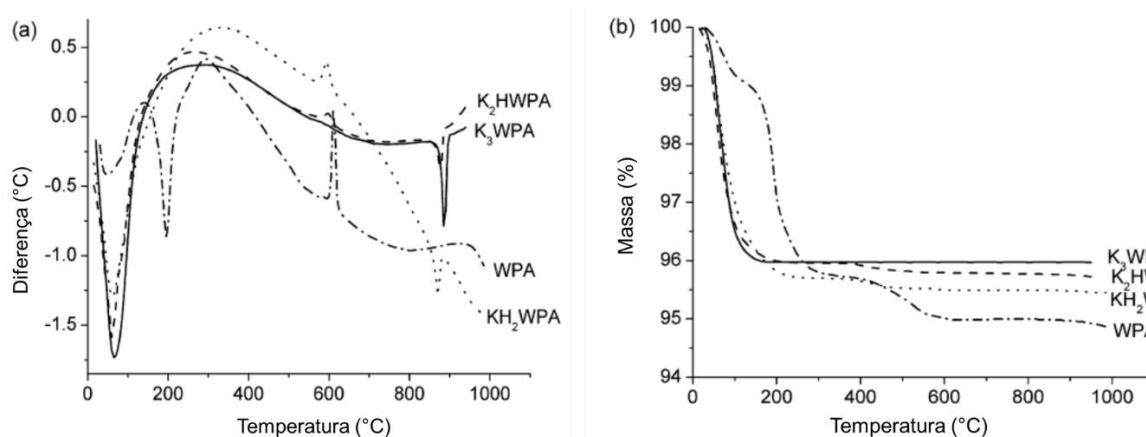
Matachowski *et al.* (2014) prepararam sais de potássio $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ a partir do ácido tungstofosfórico hexahidratado ($H_3PW_{12}O_{40}$ - HPW), variando a quantidade de potássio (x), submetendo-os a uma secagem a 40°C. Foi reportado que as áreas específicas dos materiais com x = 0; 2,0; 2,5 e 3,0 equivalem, respectivamente, a 5, 101, 106 e 114 m² g⁻¹. Esta tendência do aumento de área específica com a inserção de potássio no material está de acordo com a afirmação feita anteriormente, já que K⁺ é um cátion com raio iônico grande (Tabela 3). A mesma tendência foi observada no trabalho de Eom *et al.* (2014) com sais do mesmo heteropoliânion que o do trabalho de Matachowski *et al.* (2014), porém usando cério como contra-íon ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, x = 1 até 3) Esses sólidos foram secos a 70°C durante a noite e depois calcinados a 500°C. Para x = 0; 0,9; 1,8; 2,2; 2,4; 2,6 e 2,9, os valores de área

específica corresponderam a, respectivamente, 4, 10, 29, 35, 41, 62 e 82 m² g⁻¹. Eom *et al.* (2014) podem ter encontrado menores valores de área específica que o trabalho do grupo de Matachowski *et al.* (2014) devido ao tratamento térmico realizado a 500°C, enquanto Matachowski *et al.* (2014) apenas secaram o sólido sintetizado.

A estabilidade térmica dos heteropoliácidos tipo Keggin está diretamente relacionada com a sua acidez, uma vez que o aumento da temperatura remove as moléculas de água, levando, juntamente, os prótons H⁺ ligados aos átomos de oxigênio (Kozhevnikov, 2007). Sendo assim, mais estável o heteropoliácido se apresenta ao aumento de temperatura, maior será sua acidez. A decomposição térmica dos heteropoliácidos tipo Keggin decresce na seguinte ordem: H₃PW₁₂O₄₀ (465°C) > H₄SiW₁₂O₄₀ (445°C) > H₃PMo₁₂O₄₀ (375°C) > H₄SiMo₁₂O₄₀ (350°C) (Kozhevnikov, 2007; Mizuno, Noikata; Misono, 1998). Observando esta sequência, percebe-se que a composição do poliânion influencia na estabilidade térmica dos heteropoliácidos. Trocando W por Mo, a temperatura de decomposição diminui, assim como quando o átomo central P é trocado por Si.

Através da Análise Termogravimétrica (TG) do HPW, mostrada na Figura 13, é possível observar para os materiais heteropoliácidos, a existência de um perfil com três picos principais: (i) corresponde às moléculas de água fisissorvidas (em torno de 100°C); (ii) um segundo pico, por volta de 200°C, representando a perda da água de cristalização do composto, a qual é ligada ao próton de hidrogênio para formar o ânion [H₂O ... H⁺ ... OH₂] e (iii) um pico que abrange de 370-600°C e centrado entre 450-470°C, referente à perda de 1,5 H₂O, que equivale aos prótons ácidos que foram completamente perdidos (Kozhevnikov, 2007; Mizuno, Noikata; Misono, 1998; Wang; Yang, 2015). A Figura 13 também mostra as equações de termólise do HPW, correlacionando com os picos referentes a cada temperatura no gráfico da TG.

Figura 14 – Gráficos de análise térmica do ácido fosfotúngstico e seus respectivos sais de potássio ($K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $x = 1, 2$ e 3)



Legenda: Análise de diferença térmica (a) e análise termogravimétrica (b). WPA: $H_3PW_{12}O_{40}$;

KH_2WPA : $KH_2PW_{12}O_{40}$; K_2HWPW : $K_2HPW_{12}O_{40}$; K_3WPA : $K_3PW_{12}O_{40}$.

Fonte: Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010 (adaptado).

Os heteropoliácidos do tipo Keggin são conhecidos como ácidos fortes de Brønsted e, todos os três prótons de $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$ são totalmente dissociados da estrutura em soluções aquosas (Misono, 2013; Okuhara; Mizuno; Misono, 1996; Timofeeva, 2003). A elevada acidez é proveniente da baixa densidade de carga negativa distribuída entre um número elevado de átomos de oxigênio do poliânion; por exemplo, no caso de $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ e $PW_{12}O_{40}^{3-}$, onde a carga negativa (-3) está deslocalizada entre 40 átomos de oxigênio (Misono, 2013). A força ácida dos heteropoliácidos supera até mesmo a dos sólidos ácidos tradicionais, tais como $SiO_2-Al_2O_3$, H_3PO_4/SiO_2 e zeólitas H-ZSM-5 (Alsalmeh; Kozhevnikova; Kozhevnikov, 2008; Misono *et al.*, 1982; Okuhara *et al.*, 2000).

Como já foi relatada, a acidez dos heteropoliácidos possui uma relação direta com sua estabilidade térmica: quanto mais alta for a temperatura em que ocorre a perda dos prótons ácidos do composto, maior será sua acidez. Portanto, a acidez dos heteropoliácidos de Keggin típicos decresce na sequência: $HPW > HSiW \geq HPMo > HSiMo$ (Kozhevnikov, 1998; Mizuno, Noikata; Misono, 1998). Além disso, o aumento da valência do átomo central do poliânion provoca um aumento na força ácida do composto, seguindo a ordem de acidez: $P^{5+} > Si^{4+}$, $Ge^{4+} > B^{3+}$, $Fe^{3+} > Co^{2+}$ (Misono, 2013).

Nos heteropolissais, sabe-se que a troca dos prótons H^+ por qualquer outro cátion faz com que a acidez diminua em relação ao seu heteropoliácido de origem,

tendência que é vista em diversos trabalhos na literatura (Eom *et al.*, 2014; Narasimharao *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2018). Eom *et al.* (2014) realizaram análise de Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH₃) nos heteropolissais Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (x = 0,86 – 2,87) e assumiram que cada molécula de NH₃ interagiu com o H⁺ em uma razão molar de 1:1. Sendo assim, a acidez do heteropolissal parcialmente substituído com o cátion Cs⁺ foi relacionada com os prótons de hidrogênio residuais do composto.

Porém, quando o polioxometalato possui todos os prótons de H⁺ substituídos por um cátion metálico, a natureza dos sítios ácidos é controversa na literatura. Alguns autores, como Corma (1995) e Okuhara *et al.* (1996), afirmam que os heteropolissais podem ter acidez de Lewis proveniente dos cátions metálicos que foram inseridos no composto. Também é relatada, na literatura, a hipótese de que heteropolissais com cátions monovalentes, como Cs⁺, K⁺ e Rb⁺, podem dissociar molécula de água e formar H⁺ livre (Matachowski *et al.*, 2014; Ukshe; Leonova; Korosteleva, 1989).

Os ânions de Keggin são caracterizados por serem bases fracas e macias, ou seja, espécies grandes e com alta polarizabilidade. Esta maciez confere a habilidade destes heteropoliânions de estabilizar compostos orgânicos intermediários em uma reação, intensificando a atividade catalítica (Kozhevnikov, 1998; Misono, 2013). Izumi, Ogawa e Urabe (1995) desenvolveram um trabalho sobre alquilação de Friedel-Crafts de benzeno com cloreto de benzila, com heteropolissais de PW₁₂O₄₀³⁻, variando os cátions entre Na⁺, Cs⁺, K⁺ ou Rb⁺. Os autores verificaram atividade catalítica dos heteropoliânions para a reação e relataram que com ácidos fortes, como ácido sulfúrico e ácido perclórico, a reação de alquilação é inativa, pois os simples oxiânions são incapazes de estabilizar os intermediários catiônicos.

Processos oxidativos emergentes tais como os das Tabelas 1 e 2, têm utilizado agentes oxidantes “verdes” que não geram subprodutos prejudiciais ao meio ambiente. No entanto, estes processos oxidativos, geralmente, exigem presença de um catalisador. Os POMs exibem bom desempenho em reações redox e são resistentes aos agentes oxidantes empregados (Wang; Yang, 2015). O sítio metálico, M, desempenha um papel importante no mecanismo redox, sendo M = W ou Mo amplamente utilizados pela eficiência neste tipo de reação (Alcañiz-Monge *et al.*, 2014; Mouanni *et al.*, 2019; Pisk *et al.*, 2019; Soares *et al.*, 2018). Além disso, estes materiais são de natureza ácida, que também é importante na oxidação do

cicloexeno para obter ácido adípico, conferindo bifuncionalidade catalítica aos POMs. A estabilidade térmica também viabiliza empregar os POMs tipo Keggin, já que a reação é realizada em temperaturas brandas que variam de 60 a 90°C (Alcañiz-Monge *et al.*, 2014; Pisk *et al.*, 2019; Soares *et al.*, 2018).

1.4 Heterogeneização da catálise envolvendo polioxometalatos

Como relatado anteriormente, o heteropoliácido é solúvel em meio aquoso. Para aplicação em sistemas catalíticos heterogêneos em fase líquida, é importante assegurar que o catalisador não seja solúvel no meio reacional. A questão da solubilidade dos polioxometalatos tem sido abordada na literatura e grupos de pesquisa têm se empenhado para sanar os problemas ocasionados, como lixiviação do catalisador no meio reacional (Alcañiz-Monge *et al.*, 2014; Pisk *et al.*, 2019; Soares *et al.*, 2018).

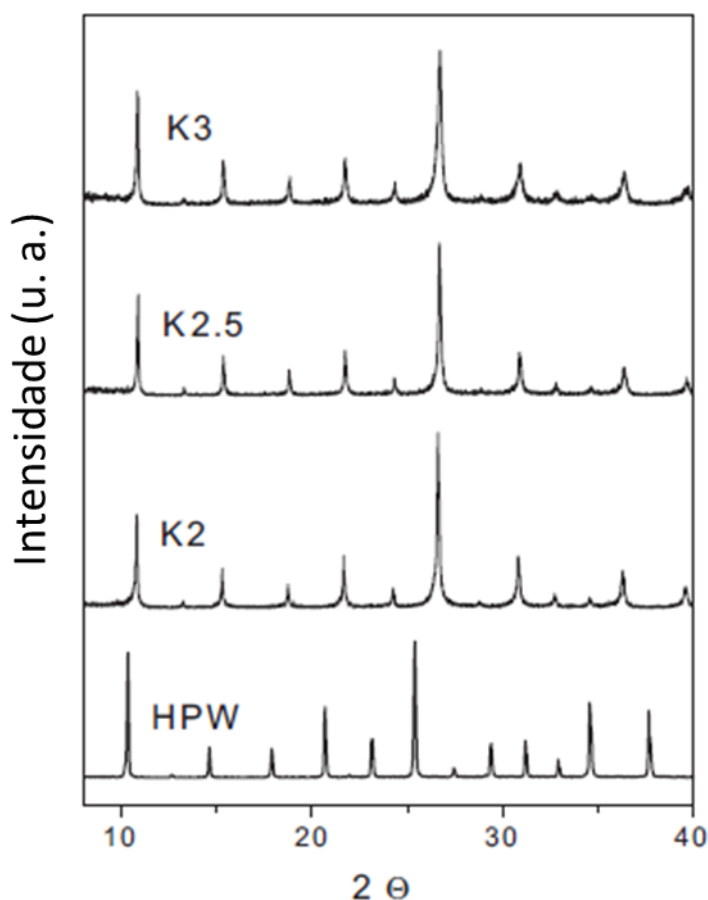
Através da técnica simples de precipitação do heteropoliácido, com cátion metálico, em heteropolissal correspondente, alguns trabalhos têm relatado êxito na heterogeneização dos polioxometalatos. Alcañiz-Monge, Trautwein e Garcia-Garcia (2014) mostraram a solubilidade de diferentes POMs do tipo Keggin no meio reacional aquoso. Eles trabalharam na reação de oxidação de cicloexeno utilizando excesso de H_2O_2 (30% v/v). Mais detalhes das condições reacionais encontram-se na Tabela 3 deste presente trabalho. Os heteropoliácidos (HPW e HPMo) foram totalmente solúveis no primeiro ciclo de reação, enquanto o heteropolissal de cério e tungstênio ($\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), calcinado a 375°C, se mostrou significativamente menos solúvel durante três ciclos de reuso. Ao final destes três ciclos consecutivos, ainda restava 90% da massa de $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ utilizada no primeiro ciclo.

Santos *et al.* (2012) testaram heteropolissais mistos de Cs^+ e NH_4^+ , $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_{2,5-x}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, na reação de esterificação de ácido oleico com etanol já que o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é altamente solúvel em etanol, solvente polar. Os testes catalíticos foram realizados em temperatura de 80°C, durante 1h, com 0,1 g de catalisador, 1 g de ácido oleico e 0,98 g de etanol. O catalisador $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5-x}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi avaliado em testes de reciclo e lixiviação, pois foi o que obteve melhor desempenho. O material foi testado em 6 ciclos de reação e o catalisador foi recuperado por

centrifugação (96 – 98% de sólido), lavado com etanol e calcinado a 300°C, por 4h, a cada ciclo. Os autores afirmaram que a atividade do catalisador foi praticamente constante em todos os testes de reuso, em média $62,9 \pm 1,2\%$ de conversão do ácido oleico. Além disso, fizeram um teste de solubilidade com o mesmo catalisador, o qual foi suspenso em etanol e amostras em intervalos regulares de 10 min eram analisadas pela técnica de espectrofotometria no UV-Vis. Durante 6h, não houve lixiviação significativa do ânion de Keggin (~1% apenas), confirmando a natureza insolúvel do sal em etanol.

O êxito na heterogeneização dos compostos de Keggin deve-se à conservação das suas estruturas hierárquicas, principalmente a primária e a secundária, que são responsáveis pelas propriedades catalíticas dos polioxometalatos. A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada na literatura para confirmar se a estrutura secundária cristalina do POM é mantida quando assume a forma de sal com cátions do tipo K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ (Corma; Martínez, A.; Martínez, C., 1996; Essayem *et al.*, 1995; Haber *et al.*, 2005; Matachowski *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2011; Soares *et al.*, 2018). Como exemplo, os difratogramas de sais estequiométricos de potássio com $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ do grupo de Matachowski *et al.*, 2014, são mostrados na Figura 15. O difratograma do ácido é similar aos dos sais de potássio, comprovando que a estrutura secundária de Keggin permaneceu intacta após a inserção dos cátions em diferentes proporções. Porém é observado um deslocamento dos picos dos heteropolissais para ângulos mais altos em relação ao ácido de origem. A substituição dos prótons de hidrogênio por cátions metálicos de tamanho grande, como K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ , causa rearranjo na estrutura secundária dos POMs justificando esse deslocamento. Esta tendência também foi relatada em outros trabalhos da literatura (Corma; Martínez, A.; Martínez, C., 1996; Haber *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2011; Soares *et al.*, 2018).

Figura 15 - Difrátogramas de sais de potássio com diferentes estequiometrias com ânion $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$



Fonte: Matachowski *et al.*, 2014.

A estrutura primária dos POMs pode ser avaliada pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para confirmar a preservação da estrutura de Keggin do sal preparado, geralmente, quatro bandas específicas são observadas no espectro de FTIR (Corma; Martínez, A.; Martínez, C., 1996; Santos *et al.*, 2011; Sasca *et al.*, 2013; Soares *et al.*, 2018). Tomando novamente o íon $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ como exemplo, no trabalho de Corma, Martínez, A. e Martínez, C. (1996) foram sintetizados heteropolissais com este ânion de Keggin e diferentes cátions, como K^+ , NH_4^+ e Cs^+ , variando a proporção molar entre 1 – 3. Os autores identificaram no espectro de IR de todas as amostras, a presença de uma banda em torno de 1080 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento assimétrico da ligação P–O do octaedro central PO_4 ; banda em 980 cm^{-1} relacionada ao estiramento assimétrico dos oxigênios terminais da ligação W=O; em

torno de 790 cm^{-1} e 893 cm^{-1} indicam o estiramento assimétrico das diferentes ligações W–O do ânion de Keggin (Santos *et al.*, 2011).

O êxito na síntese de heteropolissais insolúveis em meio aquoso pode ser confirmado através de caracterização do material que permita identificar a conservação da estrutura de Keggin. Porém é importante também realizar um teste de solubilidade com o catalisador para confirmar a natureza insolúvel do sal (Santos *et al.*, 2011).

1.5 Agentes Oxidantes

1.5.1 Tipos de agentes oxidantes

Como já mencionado, o processo industrial de produção do ácido adípico utiliza HNO_3 como agente oxidante, o que leva à formação de NO_x , além de N_2O , potencial gás do efeito estufa, demandando gastos operacionais para se adequarem às normas ambientais. Sendo assim, a substituição do agente oxidante é necessária para fornecer um processo que minimize a formação de subprodutos indesejáveis e seja mais favorável do ponto de vista ambiental.

Para definir um agente oxidante, algumas características são importantes, tais como: porcentagem de oxigênio ativo (quanto maior este valor, mais potente será sua ação), a seletividade em relação ao produto que se deseja obter, as questões de custos e aspectos ambientais (Hill; Prosser-Mccartha, 1995). Na Tabela 4, alguns agentes oxidantes são listados com o subproduto gerado na reação e as suas respectivas porcentagens de oxigênio ativo.

No topo da Tabela 4, o gás oxigênio apresenta 100% de oxigênio ativo, sendo um forte agente oxidante. Em termos econômicos este oxidante também é atrativo, pois apresenta o menor custo em relação aos outros (Cousin *et al.*, 2019). Porém, como já relatado, a utilização de O_2 em processos oxidativos exige alta demanda energética para sua ativação na reação, além de não possuir bons rendimentos em ácido adípico.

Tabela 4 – Agentes oxidantes utilizados para a oxidação de olefinas: subproduto gerado e porcentagem de oxigênio ativo

Oxidante	Subproduto	Oxigênio ativo (%)
O ₂	Não gera	100
H ₂ O ₂	H ₂ O	47
HNO ₃	NO _x	25
NaClO	Cl ⁻	22
<i>t</i> -BuOOH (TBHP)	<i>t</i> -BuOH	18
KMnO ₄	MnO ₂	10

Fonte: Sanderson, 2002; Cousin *et al.*, 2019.

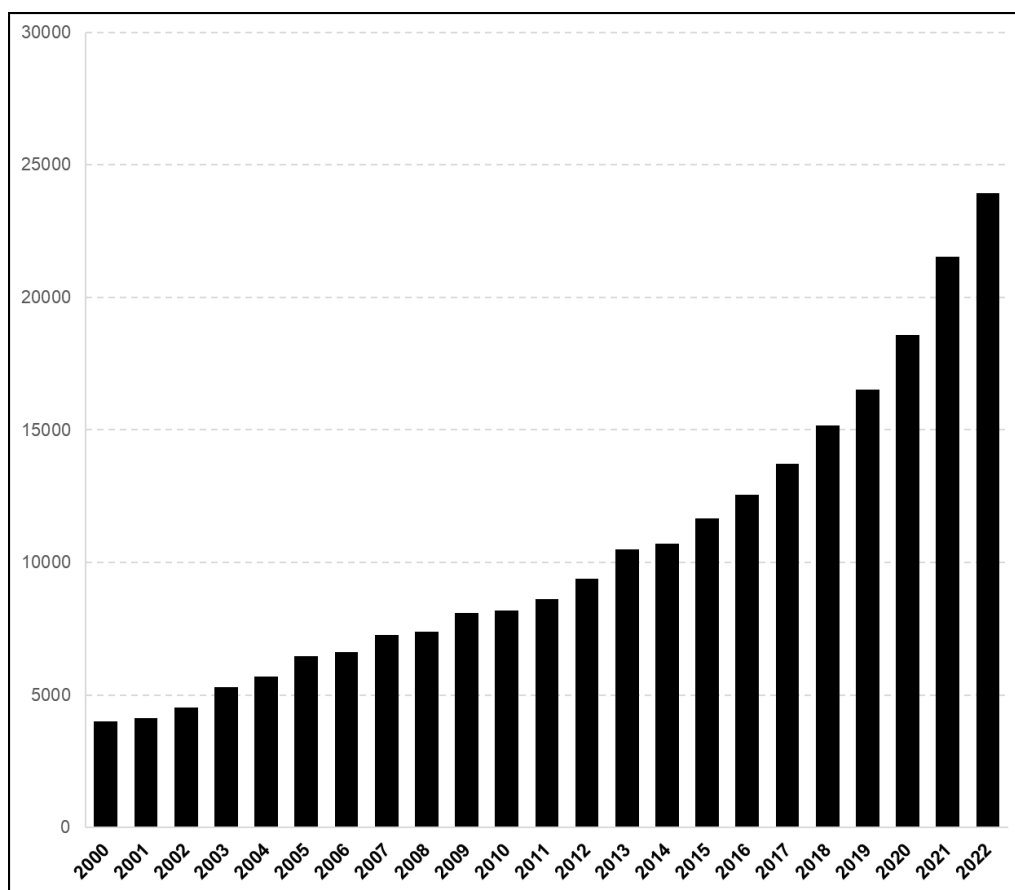
Outros agentes oxidantes como HNO₃, KMnO₄ e NaClO são críticos, do ponto de vista ambiental, por gerarem subprodutos tóxicos. Mais agravante entre esses, o NaClO pode gerar produtos orgânicos clorados e dioxinas, que são altamente tóxicas e cancerígenas (Hill; Prosser-Mccartha, 1995).

Em relação ao TBHP, o subproduto gerado em sua utilização, o *t*-butanol, pode ser recuperado através de uma etapa de destilação (Cao *et al.*, 2018). Entretanto, o TBHP possui um custo muito elevado para ser implementado no processo industrial, com o dobro do preço por quilograma quando comparado ao H₂O₂. E, ainda, com baixa porcentagem de oxigênio ativo, 18%, enquanto o peróxido de hidrogênio possui 47%.

Depois do O₂, o H₂O₂ destaca-se por apresentar maior quantidade de oxigênio ativo por molécula, como mostrado na Tabela 4. Apesar do gás oxigênio ser notavelmente o mais utilizado como agente oxidante de moléculas orgânicas, o cenário tem sido favorável para o emprego de H₂O₂ em escala industrial. Surgindo em 2008 em uma planta da BASF/Dow, a eficiência da oxidação do propeno com H₂O₂ para obter óxido de propileno, o processo HPPO, foi um dos principais motivos para a elevação de produção de H₂O₂ na década de 2010 (Ciriminna *et al.*, 2016; Cousin *et al.*, 2019). O sucesso do processo HPPO trouxe otimismo para as

pesquisas que tratam de processos de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio (Cousin *et al.*, 2019). Para se ter uma percepção da evolução cronológica das pesquisas envolvendo oxidação com peróxido de hidrogênio, fez-se uma busca por trabalhos científicos na base de dados *ScienceDirect* com as palavras-chave “*oxidation and hydrogen peroxide*” (traduzido do inglês: oxidação e peróxido de hidrogênio) desde o ano 2000, sendo englobados quaisquer processos de oxidação com peróxido de hidrogênio. O gráfico da Figura 16 exibe os dados obtidos na busca, o qual apresenta um perfil crescente de quantidade de trabalhos divulgados ao longo dos anos.

Figura 16 - Gráfico de quantidade de trabalhos científicos por ano, envolvendo processos de oxidação com peróxido de hidrogênio



Fonte: A autora, 2023.

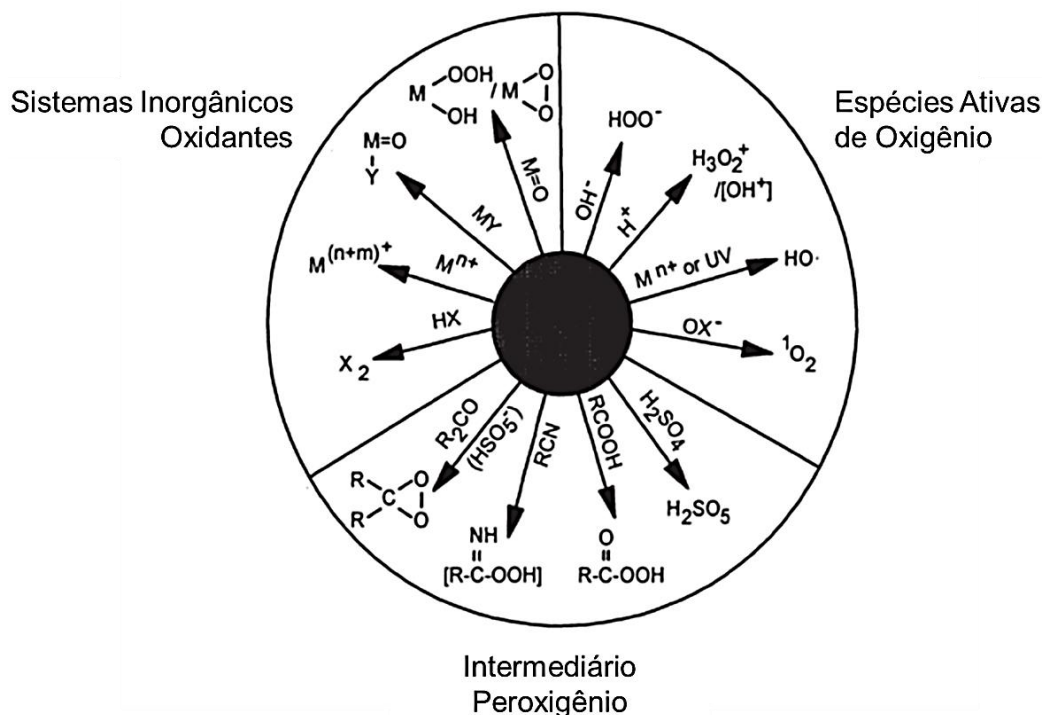
Apesar do apelo ambiental referente ao uso do H_2O_2 , a questão econômica tem sido debatida. A busca por novas rotas tecnológicas de síntese do peróxido de hidrogênio, diminuindo seu custo, é objeto de estudo constante na literatura

(Ciriminna *et al.*, 2016). Em paralelo, isto também motiva as pesquisas de reações de oxidação com o peróxido, como mostrado na Figura 16. Sendo assim, acredita-se que a queda do preço do H_2O_2 será um passo importante para sua utilização em larga escala (Cousin *et al.*, 2019).

1.5.2 Ativação do peróxido de hidrogênio

Para a maioria das aplicações em reações de oxidação, faz-se necessária a geração de espécies ativas a partir do peróxido de hidrogênio. Existem diversos meios de ativação do H_2O_2 que podem variar de acordo com o pH e das substâncias presentes no meio reacional (Sanderson, 2002), como pode ser visto na Figura 17. O complexo peroxo-metal é um dos mais importantes sistemas de ativação, onde estas espécies complexas são formadas em água, em ampla faixa de pH e com compostos metálicos de configuração eletrônica d^0 , tais como Ti(IV), V(V), Mo(VI) e W(VI) (Hill, 1992; Mizuno, Noritaka *et al.*, 2008; Sanderson, 2002). Estes complexos possuem natureza eletrofílica e boa parte deles possui propriedades doadoras de oxigênio (Sanderson, 2002).

Figura 17 - Diagrama de espécies oxidantes formadas a partir do H_2O_2



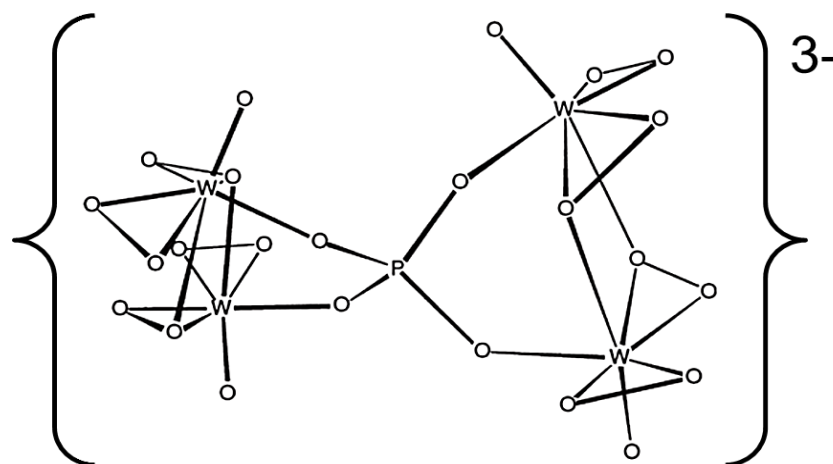
Fonte: Sanderson, 2002 (adaptado).

Na linha dos sistemas de peroxo-metal, os POMs apresentam-se como efetivos em sistemas catalíticos com H_2O_2 , sendo classificados como sistemas oxidantes inorgânicos, como indicado na Figura 17. A estrutura das espécies oxidativas ativas, a partir de POMs, não é muito bem elucidada na literatura. Entretanto, Venturello *et al.* (1985) conseguiram isolar uma espécie aniônica complexa proveniente da associação de íons fosfato e tungstato, em meio contendo H_2O_2 . O experimento consistia em misturar uma solução aquosa de H_3PO_4 e uma solução aquosa de H_2WO_4 com peróxido de hidrogênio. Foi obtido um sólido cristalino branco desse sistema. Os autores fizeram análise de difração de raios X desse sólido e chegaram à estrutura da Figura 18. Cabe ressaltar que os autores realizaram teste de reação de oxidação com este peroxocomplexo observado, utilizando H_2O_2 e cicloexeno como substrato orgânico. Venturello *et al.* (1985) reportaram que essa espécie complexa foi muito ativa e de extrema importância para a epoxidação não só do cicloexeno, como de diversificadas olefinas (Venturello; Alneri; Ricci, 1983).

Depois da reação de oxidação do substrato orgânico, o composto complexo é regenerado na fase aquosa da reação (Sanderson, 2002). Esse também é outro

motivo pelo qual os sistemas POMs/H₂O₂ têm despertado interesse para utilização em sistemas catalíticos. Além disso, como já citado, a ativação é feita em condições reacionais brandas de temperatura e pressão.

Figura 18 – Estrutura molecular do complexo aniônico {PO₄[W(O)(O₂)₂]₄}³⁻ isolado no trabalho de Venturello *et al.* (1985)



Fonte: Adaptado de Hill, 1992.

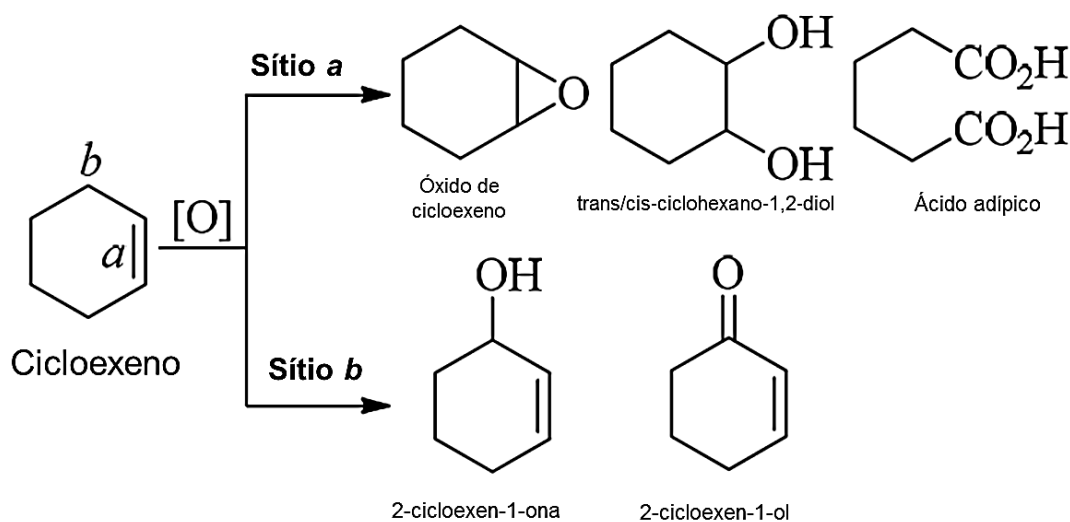
Com as conclusões do trabalho de Venturello *et al.* (1985), é possível perceber o efeito sinérgico dos POMs com H₂O₂ na oxidação de olefinas, gerando espécies potencialmente ativas para a reação. Como uma das etapas do mecanismo para formação do ácido adípico é a epoxidação do cicloexeno, o sistema oxidativo POMs/H₂O₂ é importante para o prosseguimento da reação seletiva a ácido adípico. Para melhor compreensão, o mecanismo reacional da oxidação do cicloexeno a ácido adípico será detalhado a seguir.

1.6 Etapas da reação: do cicloexeno ao ácido adípico

Embora seja uma molécula orgânica com um arranjo simples, o cicloexeno possui dois potenciais sítios suscetíveis à reação de oxidação, o que pode resultar em uma mistura de produtos com diferentes estados de oxidação e grupos funcionais (Cao *et al.*, 2018). A Figura 19 representa os possíveis produtos formados, os quais dependem do sítio onde ocorrerá o ataque oxidativo na molécula

de cicloexeno: oxidação da ligação C=C (sítio *a*) pode haver formação de óxido de cicloexeno, trans/cis-ciclohexano-1,2-diol, e/ou ácido adípico; oxidação na posição alílica (sítio *b*) produz 2-cicloexen-1-ona e/ou 2-cicloexen-1-ol (Cao *et al.*, 2018)

Figura 19 - Sítios para ataque oxidativo da molécula de cicloexeno com seus respectivos produtos

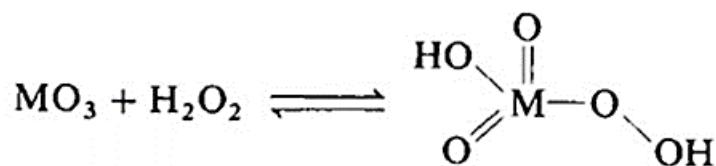


Fonte: Cao *et al.*, 2018 (adaptado).

A oxidação alílica e o ataque à ligação dupla são dois processos competitivos e, frequentemente, ocorrem simultaneamente. O ataque eletrofílico na ligação dupla do cicloexeno leva à formação de epóxido (Murphy; Mallat; Baiker, 2000; Sheldon, R. A., 1983). Sendo assim, a reação de epoxidação é, geralmente, favorecida quando se aplica materiais que contenham espécies oxometálicas (M=O) com metais em seus mais altos estados de oxidação, como W(VI), Mo(VI), V(V), entre outros (Murphy; Mallat; Baiker, 2000; Sheldon, R. A., 1983; Sheldon, Roger A.; Kochi, 1981).

Os metais de transição promovem heterólise da ligação O-O do peróxido de hidrogênio. Embora o peróxido de hidrogênio seja um eletrófilo relativamente fraco, a substituição do hidrogênio do H₂O₂ por M=O na cisão heterolítica do peróxido aumenta a força eletrofílica dos oxigênios do peróxido (Sheldon, Roger A.; Kochi, 1981). Um exemplo disso são os óxidos ácidos simples como MoO₃, WO₃, V₂O₅ e SeO₂ que catalisam reações que empregam H₂O₂, formando espécies de perácidos inorgânicos (Sheldon, Roger A.; Kochi, 1981), mostrada a seguir na Figura 20.

Figura 20 – Perácido inorgânico no sistema de óxido metálico com H₂O₂

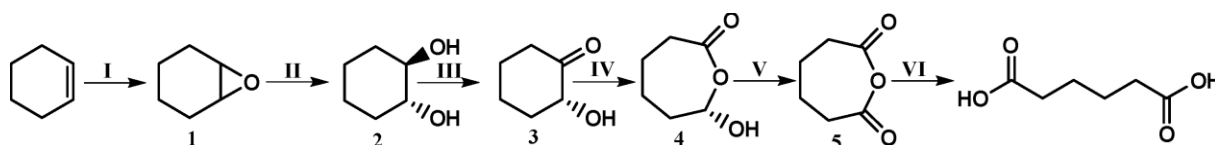


Fonte: Sheldon, Roger A.; Kochi, 1981.

Como já relatado anteriormente, na literatura não é muito bem definida a espécie oxidativa que se forma no sistema de POMs com H₂O₂. Entretanto, como na estrutura de Keggin há espécies oxometálicas do tipo M=O com M em alto estado de oxidação (Figura 8), é possível que ocorra o mecanismo de cisão heterolítica do H₂O₂ similar a dos óxidos ácidos simples, gerando reagente ativo para favorecer reação no caminho de ataque à ligação dupla e desfavorecer a oxidação alílica.

Geralmente, a formação de epóxido é parte de uma transformação molecular mais extensa (Niemann, 1962), como ocorre na conversão de cicloexeno a ácido adípico. A Figura 21 ilustra as 6 etapas cruciais para conversão do cicloexeno em ácido adípico com H₂O₂. Esse esquema reacional, desenvolvido por Sato, Aoki e Noyori (1998), é referenciado em diversos trabalhos, sendo confirmado pelo acompanhamento dos intermediários químicos através de alíquotas analisadas por cromatografia gasosa ao longo da reação (Bohström; Rico-Lattes; Holmberg, 2010; Goyal *et al.*, 2017; Lee, S. O. *et al.*, 2003; Pisk; Agustin; Poli, 2019; Soares *et al.*, 2018; Vafaezadeh; Hashemi, 2014).

Figura 21 – Etapas da reação de oxidação do cicloexeno, com H₂O₂, para obtenção de ácido adípico



Fonte: Bohström; Rico-Lattes; Holmberg, 2010.

Na Figura 21, a etapa I consiste na epoxidação do cicloexeno para obter óxido de cicloexeno (1), crucial para o direcionamento da reação à formação de ácido adípico. A etapa II é uma reação de hidrólise, que é facilitada em meio ácido (NIEMANN, 1962), gerando o *trans*-1,2-cicloexanodiol (2). Em III, ocorre oxidação

alcoólica que resulta na 2-hidroxícicloexanona (**3**). A etapa IV consiste em um importante rearranjo conhecido como oxidação de Bayer-Villiger, onde ocorre a quebra oxidativa da ligação C-C para produzir um éster a partir de uma cetona, em uma etapa só (ISENMANN, 2018), produzindo o intermediário **4**. O passo V é mais uma etapa de oxidação alcóolica. E, por fim, a etapa VI, que é uma hidrólise favorecida em condições ácidas, resultando no ácido adípico (Bohström; Rico-Lattes; Holmberg, 2010).

Para conversão de cicloexeno a ácido adípico, observa-se que é necessário um longo período. De acordo com o levantamento de dados reacionais feitos e relatados na Tabela 2, geralmente, emprega-se entre 18 e 72h para obter alto rendimento de ácido adípico em sistemas catalíticos heterogêneos. Isso pode ser explicado pelas diversas etapas reacionais que são necessárias para oxidação do cicloexeno até o produto desejado, o ácido adípico.

Ainda analisando a Tabela 2, percebe-se que a reação de oxidação do cicloexeno com H_2O_2 ocorre em temperaturas brandas, na faixa de 60-95°C. Goyal *et al.* (2017) utilizaram nanopartículas de AgWCN como catalisador na reação de oxidação de cicloexeno e H_2O_2 como agente oxidante. Os autores verificaram que ao empregar temperatura maior que 90°C, o rendimento a ácido adípico diminuía, o que poderia ser devido à acelerada decomposição do H_2O_2 .

O sistema catalítico em questão necessita de excesso de H_2O_2 . A literatura reporta que de 4 a 4,4 mol de peróxido para 1 mol de cicloexeno é o suficiente para produzir ácido adípico (Sato; Aoki; Noyori, 1998). Jin *et al.* (2011) empregaram diferentes quantidades de H_2O_2 (3,16; 3,56; 3,96; 4,36 e 4,76 equivalente molar) com o catalisador homogêneo $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ácido sulfúrico, durante 6h de reação a 80°C. De 3,16 a 4,36 equivalente molar de H_2O_2 , o rendimento de ácido adípico cresceu gradualmente de 82 para 94% com o aumento da quantidade de agente oxidante. Porém, quando aplicada a razão molar 4,76:1 (H_2O_2 :cicloexeno), os autores observaram queda para 90% de rendimento de ácido adípico. Eles relataram que essa diminuição se deve à “superoxidação” do cicloexeno, ocasionando a formação de outros subprodutos em detrimento ao ácido adípico.

1.7 Considerações relevantes

As rotas comerciais para produção de ácido adípico têm como característica em comum a liberação de N_2O , potente gás de efeito estufa, como subproduto do agente oxidante, HNO_3 . Nesse contexto, o processo de síntese do ácido adípico tem sido objeto de estudo. Diversas linhas de pesquisa têm surgido com objetivo de suprimir, principalmente, o desprendimento de óxido nitroso, substituindo o agente oxidante.

Entre as rotas propostas, destaca-se a oxidação catalítica de cicloexeno diretamente a ácido adípico, empregando H_2O_2 como agente oxidante e polioxometalato tipo Keggin como catalisador. Esse sistema tem como principais vantagens a aplicação de um agente oxidante “verde” e ser realizado via catálise heterogênea.

Como catalisador do processo, o heteropolissal $K_3PW_{12}O_{40}$ destaca-se por ter natureza ácida e formar intermediário peroxometálico, o qual é potencialmente oxidativo nos compostos orgânicos da família das olefinas. Essas duas propriedades são de extrema importância para que a oxidação do cicloexeno seja seletiva a ácido adípico. No entanto, esse catalisador apresenta solubilidade no meio, reduzindo seu potencial de aplicação nos ciclos de reação em batelada.

1.8 Objetivos

Este trabalho de dissertação tem como objetivo geral desenvolver catalisadores efetivamente heterogêneos visando a produção do ácido adípico através da reação de clivagem oxidativa do cicloexeno, que ocorra em uma única etapa e seja ambientalmente mais eficiente.

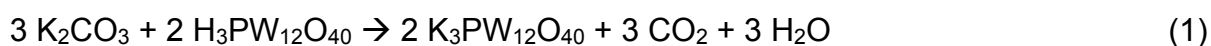
Objetivos específicos:

- Preparar heteropolissal do tipo Keggin a partir do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, realizando precipitação em meio aquoso com cátion K^+ , e calcinar o material sintetizado em diferentes temperaturas.
- Analisar a estabilidade desses catalisadores em função da temperatura de calcinação.
- Caracterizar os catalisadores com base em suas propriedades texturais, estruturais e físico-químicas, observando a influência da temperatura de calcinação empregada no material.
- Avaliar a atividade e seletividade a ácido adípico dos catalisadores na reação de oxidação do cicloexeno usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

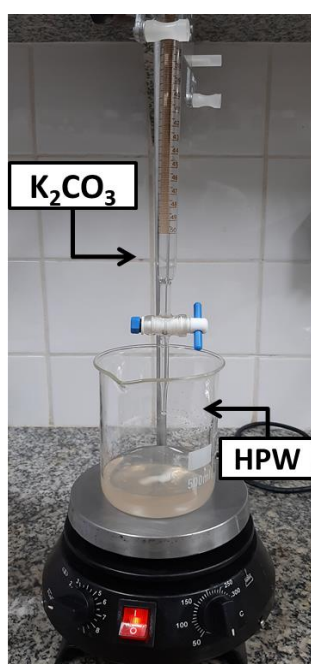
2.1 Preparo dos Catalisadores

O heteropolissal $K_3PW_{12}O_{40}$ foi sintetizado pelo método de precipitação com cátion metálico, adaptado de Okuhara *et al.* (2000). Nesse procedimento, o precursor heteropoliácido de tungstênio $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) é precipitado com o cátion K^+ . Para isso, utiliza-se a proporção estequiométrica de acordo com a equação química (1):



Soluções aquosas de carbonato de potássio (K_2CO_3 – Vetec) e de heteropoliácido ($H_3PW_{12}O_{40}$ – sintetizado por Soares (2019)) foram preparadas, ambas com concentração equivalente a $0,023 \text{ mol L}^{-1}$. Com auxílio de uma bureta, a solução de K_2CO_3 foi adicionada, gota a gota, na solução de heteropoliácido, com agitação magnética constante e em temperatura ambiente, como mostrado na Figura 22. Ao terminar o gotejamento, o sistema foi deixado em repouso durante 24 h.

Figura 22 – Preparo do heteropolissal



Fonte: A autora, 2020.

Depois de 24 h, a água foi evaporada em um rotaevaporador a 80°C, sob vácuo. O sólido formado foi colocado na estufa, a 100°C, por 2h. Após essa etapa, o sólido seco foi macerado e calcinado em forno mufla marca JUNG 1200, sob ar atmosférico, empregando uma taxa de 10°C min⁻¹, variando a temperatura final (600, 700, 800 ou 900°C). Ao atingir a temperatura estabelecida, manteve-se constante por 3 h.

Os catalisadores sintetizados foram nomeados utilizando as abreviações, de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura atribuída aos materiais sintetizados

Nomenclatura	Material	Temperatura de calcinação (°C)
KPW(SECO)	K ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Secagem em estufa
KPW600	K ₃ PW ₁₂ O ₄₀	600
KPW700	K ₃ PW ₁₂ O ₄₀	700
KPW800	K ₃ PW ₁₂ O ₄₀	800
KPW900	K ₃ PW ₁₂ O ₄₀	900

Fonte: A autora, 2022.

2.2 Caracterização dos Catalisadores

2.2.1 Análise Termogravimétrica com Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

A técnica termogravimétrica monitora a variação de massa de uma amostra submetida a uma taxa de aquecimento constante mediante uma atmosfera controlada. Quando usada com a análise térmica diferencial (DTA), também identifica os eventos térmicos que não produzem alteração mássica, tais como fusão, transições sólido-sólido, entre outros. A utilização da termogravimetria teve a

importância de verificar a estabilidade térmica do material nas diferentes temperaturas de calcinação empregadas na síntese dos catalisadores POM.

Os catalisadores foram analisados em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments, utilizando uma massa aproximada de 30 mg. As amostras foram aquecidas até 1000°C, com taxa de 20°C min⁻¹ e sob fluxo de ar sintético com vazão equivalente a 30 mL min⁻¹.

2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Grupos funcionais presentes na amostra absorvem luz na região do infravermelho em frequências específicas. Portanto, essa análise foi feita com intuito de verificar as ligações químicas presentes nos materiais polioxometalatos, que são atribuídas à estrutura primária de Keggin.

Os espectros na região do infravermelho foram gerados em espectrômetro Perkin Elmer FTIR/FIR Frontier, em pastilha de KBr, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

2.2.3 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X é uma técnica capaz de revelar informações sobre a estrutura cristalina dos materiais. Como dito anteriormente, essa análise foi utilizada para verificar se a estrutura cristalina do POM foi mantida após o procedimento de precipitação. Sendo assim, os sólidos foram analisados em um difratômetro Miniflex II da Rigaku, com fonte de radiação Cu K α , em um intervalo de 2 θ de 5° a 45°, com passo de 0,02°.

O tamanho de cristalito dos polioxometalatos foi determinado pela aplicação da equação de Scherrer (equação 2, dada abaixo) para o principal pico de difração de cada amostra.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Na equação 2, D é o tamanho médio das partículas; K é constante que depende da forma da partícula (para esfera, K = 0,94 foi aplicado); λ é o comprimento de onda da fonte de radiação da análise (0,15406 nm); β é a largura encontrada na metade do pico de difração; θ é o ângulo de difração. O parâmetro β foi estimado com auxílio do software MDI JADE.

2.2.4 Análise Textural

A área específica dos materiais foi determinada através da metodologia desenvolvida por Brunauer, Emmett, Teller (BET) e o volume de poros pela metodologia BJH (Barrett-Joyner-Halenda). A análise foi realizada em um equipamento ASAP2420 da Micromeritics, onde N₂ foi adsorvido a -196°C sobre o material. As amostras foram tratadas sob vácuo a 300°C. A quantidade de gás adsorvida está correlacionada diretamente com a área específica de um material. Com isso, foram avaliadas as influências da inserção do cátion K⁺ e da temperatura de calcinação sobre a área específica dos materiais POM sintetizados.

2.2.5 Teste de solubilidade dos catalisadores

Tem-se o desafio de sintetizar materiais do tipo POM que sejam insolúveis em meio aquoso. Sendo assim, esse teste tem a importância de avaliar a natureza insolúvel dos heteropolissais sintetizados. Em 100 mg de cada sólido foi adicionado 10 mL de água deionizada, mantendo-se sob agitação magnética por 24 h. Após esse tempo, o sistema foi centrifugado e o sobrenadante filtrado com filtro para seringa (Millipore Millex com volume de poros de 0,22 μ). As amostras líquidas foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) num equipamento Varian Cary 500, em λ = 255 nm, para verificar a possível presença de

PW₁₂O₄₀⁻³ lixiviado. Uma vez detectada a presença dessa espécie, a concentração foi calculada através da curva de calibração construída com soluções do precursor HPW.

2.2.6 Quantificação de sítios ácidos

A acidez é uma característica essencial do catalisador para oxidação seletiva do cicloexeno a ácido adípico. Para quantificação dos sítios ácidos de Brønsted nos heteropolissais, foi feita uma dosagem da acidez desses sólidos pela metodologia de titulação de retorno ou retrotitulação, adaptada de Soares (2019). O procedimento consistiu em se pesar, aproximadamente, 25 mg de heteropolissal em um béquer onde se adicionou 20 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH, para neutralizar os sítios ácidos presentes no material. O sistema foi levado a um banho ultrassônico por 20 minutos. Logo após, o excesso de base foi titulado, utilizando-se uma solução 0,01 mol L⁻¹ de HCl com auxílio de uma bureta e indicador alaranjado de metila, que muda da cor amarela para a levemente avermelhada, caracterizando o ponto final da titulação. O heteropoliácido também foi analisado quanto à sua acidez, porém foram utilizadas soluções de concentração 0,1 mol L⁻¹ dos mesmos ácido e base citados no procedimento para os heteropolissais.

2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

Microanálises semiquantitativas dos catalisadores foram realizadas em equipamento de microscopia eletrônica de varredura convencional Inspect F50 da FEI equipado com detector para análise EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). A técnica de microscopia eletrônica de varredura baseia-se na interação entre o elétron e a matéria. O microscópio é munido de um feixe de elétrons que é disparado de maneira contínua sobre a amostra, fazendo uma varredura em sua superfície. Essa interação com a matéria é analisada por um detector presente no próprio equipamento, que identifica a energia dos elétrons na interação desses com

a superfície. A interpretação desse mecanismo eletrônico gera imagens de alta definição que podem fornecer informações sobre a morfologia do material analisado. Já a técnica de EDS, acoplada ao microscópio, identifica elementos químicos na superfície da amostra, porém é considerada uma análise semiquantitativa.

Para o presente trabalho, micrografias dos materiais foram capturadas através do MEV para o estudo da sua morfologia. Além disso, cinco diferentes regiões da superfície dos materiais foram selecionadas para estimar a composição química média dos sólidos.

2.3 Teste catalítico

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação de cicloexeno. Para isto, utilizou-se um reator do tipo batelada com capacidade de 45 mL em material inox, contendo revestimento interno de teflon para evitar contaminação do meio reacional. O sistema foi completamente vedado e um termopar revestido com teflon monitorou a temperatura da reação. O reator foi instalado em um forno com programador de temperatura, sobre uma placa de agitação. Imagens do sistema são apresentadas na Figura 23.

Para o teste catalítico, utilizou-se 42,5 mg de catalisador, 0,5 mL de cicloexeno (*inhibitor-free ReagentePlus®*, 99% – Sigma Aldrich), 0,6 mL de acetonitrila (grau HPLC, $\geq 99,9\%$ – Merck) e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v – Vetec). A reação foi realizada a 75°C, durante 24 h, com agitação magnética (1000 rpm). O reagente acetonitrila tem a função de manter o ácido adípico solúvel no meio reacional, possibilitando sua análise por cromatografia gasosa.

Ao finalizar a reação, o reator foi retirado do forno e resfriado em banho de gelo até temperatura e pressão ambientes. A alíquota de cada reação foi diluída em etanol e filtrada com filtro de seringa (Millipore Millex com volume de poros de 0,22 μ), para ser posteriormente analisada por cromatografia gasosa. O reagente etanol foi adicionado ao meio reacional para homogeneizar as diferentes fases formadas no teste catalítico. O cromatógrafo a gás utilizado para quantificar os produtos reacionais foi o Agilent CGMS 7890A com coluna capilar HP5-MS (30 m x 0,25 mm) com detector de ionização de chama (FID). Além disso, o espectrômetro de massas

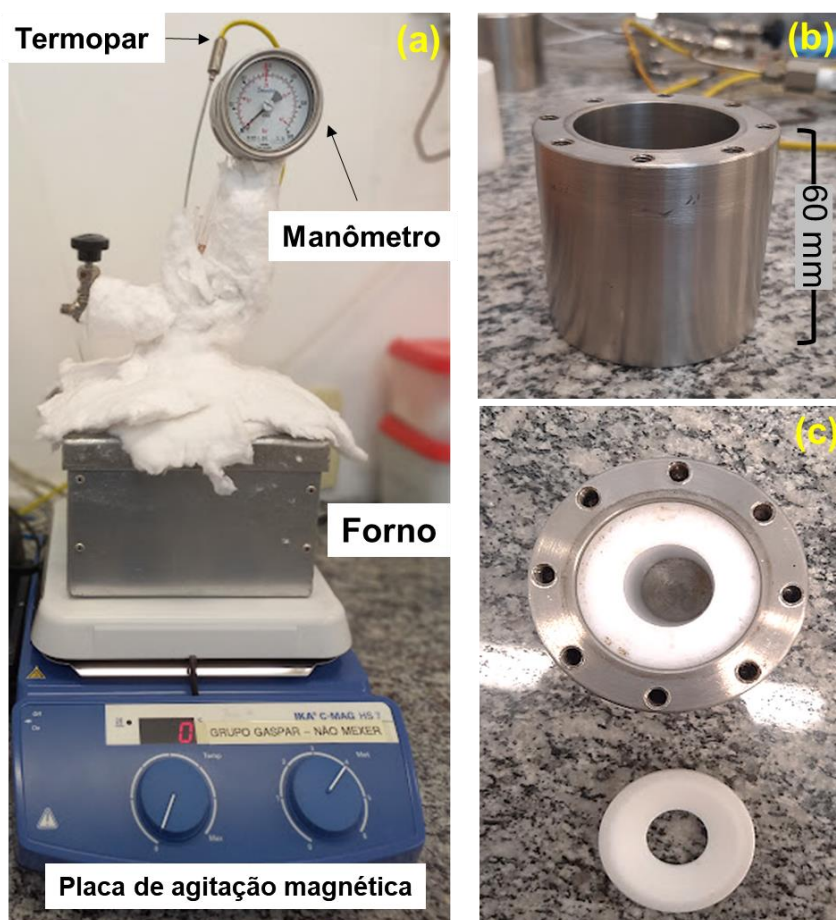
acoplado ao cromatógrafo foi utilizado para auxiliar na identificação dos principais produtos da reação.

A conversão de cicloexeno e o rendimento de cada produto foram calculados conforme as expressões abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de cicloexeno reagido}}{n^{\circ} \text{ de mols de cicloexeno inicial}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols do produto formado}}{n^{\circ} \text{ mols de cicloexeno inicial}} \times 100 \quad (4)$$

Figura 23 – Sistema para teste catalítico para oxidação do cicloexeno



Legenda: (a) sistema montado para reação de oxidação do cicloexeno; (b) imagem do reator batelada em material inox sobre a bancada; (c) revestimento e tampa de teflon do reator

Fonte: A autora, 2022.

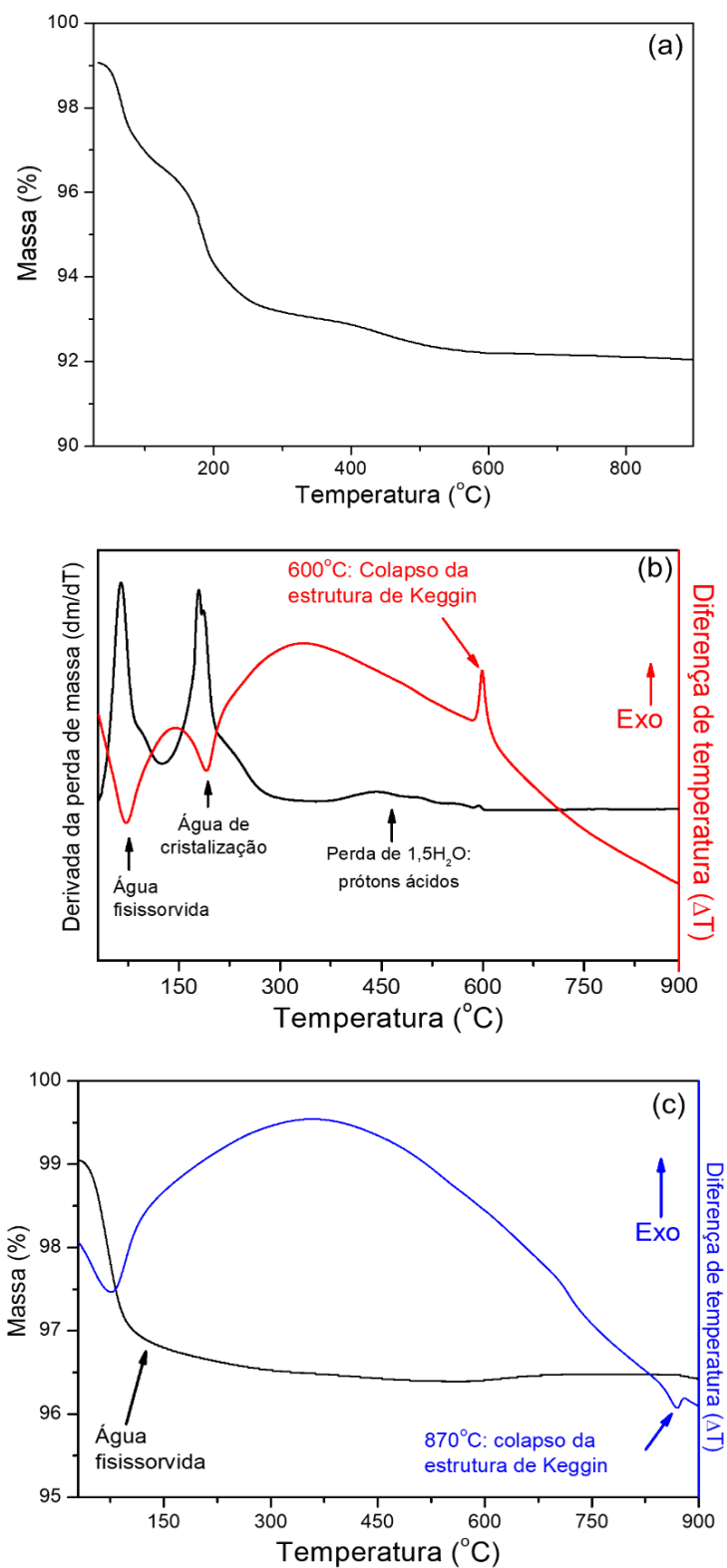
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações feitas nos materiais heteropoliácidos e heteropolissais serão apresentadas e discutidas, buscando a compreensão acerca da inserção do cátion K^+ e da temperatura de calcinação do KPW. Por fim, os resultados dos testes catalíticos de oxidação do cicloexeno serão apresentados, mostrando a influência da distribuição de produtos, de acordo com o catalisador testado e suas características observadas nas caracterizações.

3.1 Estabilidade Térmica: TG-DTA

Para a avaliação da estabilidade térmica do polioxometalato na forma ácida, são apresentados os resultados de TG e DTA na Figura 24 (b). Para melhor compreensão e percepção dos fenômenos térmicos, utiliza-se o tratamento da derivada da análise de TG para o sólido HPW. Os primeiros picos observados entre 44-100°C com fenômeno endotérmico e perda de massa do material, simultaneamente, são associados à eliminação de água fisissorvida do material. O aparecimento de mais um pico endotérmico e um pico de perda de massa em torno de 190°C correspondem à perda das moléculas de água de cristalização do composto (Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010; Kozhevnikov, 2007; Soares *et al.*, 2018), que equivale a 5,5 moléculas de água de hidratação para cada molécula de heteropoliácido. O terceiro pico de perda de massa centrado em torno de 440°C é devido à eliminação de 1,5 moléculas de H_2O por ânion de Keggin, que corresponde à perda dos prótons ácidos (Haber *et al.*, 2005; Janik *et al.*, 2003; Kozhevnikov, 2007; Santos *et al.*, 2012). Mioč *et al.* (1994) afirmam que, entre 410-440°C, o heteropoliácido assume a fórmula $PW_{12}O_{38}$ pela perda de molécula de água, mas que a extração dos prótons ácidos a essa temperatura não é suficiente para destruir a estrutura de Keggin.

Figura 24 – Curvas de TG do heteropoliácido HPW (a), derivada da perda de massa com diferença de temperatura do HPW (b) e curva de TG do heteropolissal KPW(SECO) (c)



Fonte: A autora, 2022.

A degradação da estrutura de Keggin no HPW ocorre em 600°C, podendo ser observada apenas na curva de DTA com o aparecimento de um pico fortemente exotérmico. O mesmo fenômeno, sem perda de massa, foi observado em outros trabalhos na literatura, afirmando tratar-se da recristalização do ânion de Keggin e a formação de uma nova fase denominada bronze de tungstênio (Haber *et al.*, 2005; Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010; Mioč *et al.*, 1994; Soares *et al.*, 2018).

No estudo da estabilidade térmica do sal de potássio, a amostra KPW(SECO) foi utilizada para analisar como esse tipo de material se comporta mediante o aumento de temperatura. A Figura 24 (c) apresenta os gráficos de TG-DTA. A principal perda de massa que se inicia à temperatura ambiente, terminando em torno de 170°C, corresponde à dessorção de moléculas de água fisissorvida, podendo ser observada também por um pico endotérmico na mesma região do gráfico. Em 870°C, observa-se um pico endotérmico na curva de DTA, porém sem perda de massa. Esse fenômeno térmico é atribuído ao colapso do sal de Keggin e fusão do sólido, simultaneamente (Haber *et al.*, 2005; Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010; Vu *et al.*, 2013).

Com os resultados da análise térmica, conclui-se que o sal de potássio sintetizado possui estabilidade térmica maior que seu heteropoliácido de origem. A espécie ácida apresentou estabilidade da estrutura de Keggin até a temperatura de 600°C, enquanto o sal sintetizado manteve-se estável até 870°C.

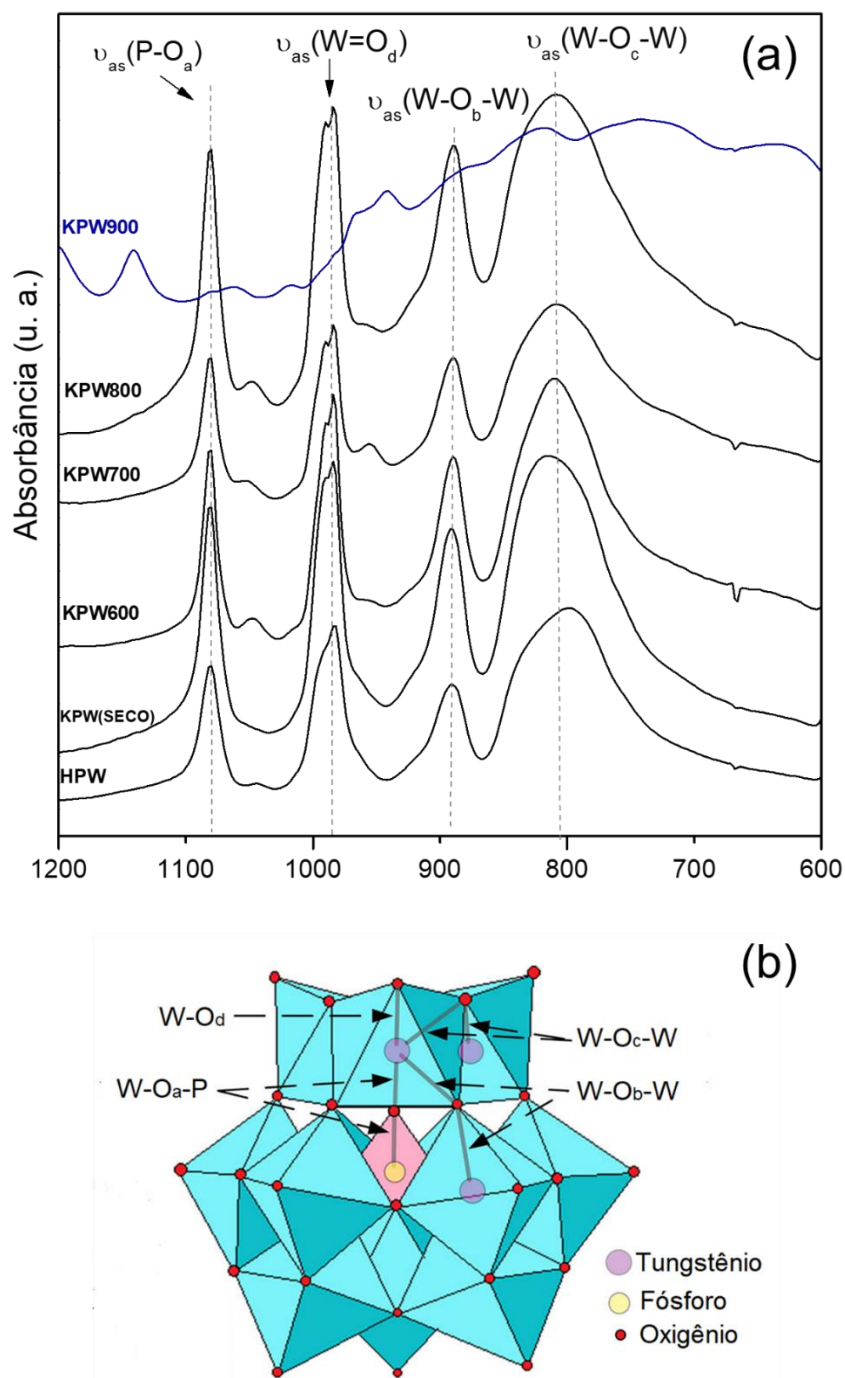
3.2 Estrutura Primária de Keggin: FTIR

Na estrutura primária de um ânion $PW_{12}O_{40}^{-3}$, o tetraedro central (PO_4) do poliânion está cercado por 12 octaedros WO_6 . Para investigar a manutenção da estrutura primária de Keggin após a inserção do cátion K^+ em sua estrutura, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Na Figura 25, encontram-se os espectros dos materiais heteropoliácidos e heteropolissais na região entre os comprimentos de onda 1200 - 550 cm^{-1} , intervalo típico para identificação da estrutura primária de Keggin. A presença da estrutura primária de Keggin foi confirmada nos heteropolissais de potássio, exceto no KPW900. Nota-se que esse sólido calcinado a 900°C apresentou espectro diferente dos demais materiais analisados. Além disso, não foi observada a presença das

bandas características do ânion de Keggin. Esse comportamento era previsto, já que a TG mostrou que o heteropolissal foi estável até 870°C.

Figura 25 – Espectros na região do infravermelho dos catalisadores (a) e esquema de partícula primária do ânion de Keggin com ligações características que também são identificadas nos espectros (b)



Fonte: (a) A autora, 2022; (b) ânion de Keggin: Mravik *et al.*, 2022 (adaptado).

As bandas típicas do ânion de Keggin foram observadas nos espectros tanto do ácido HPW, quanto nos dos seus respectivos heteropolissais (Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010; Matachowski, L. *et al.*, 2014; Soares *et al.*, 2018; Vu *et al.*, 2013). A banda de vibração de estiramento assimétrico da ligação P-O_a, correspondente ao tetraedro central, está localizada em 1080 cm⁻¹. Em 984 cm⁻¹, a banda formada é devido à vibração de estiramento assimétrico da ligação W=O_d, onde O_d é o oxigênio terminal que faz ligação apenas com o átomo de tungstênio dentro da estrutura de Keggin. De acordo com Matachowski *et al.* (2014), essa banda também representa a interação entre esse grupamento e o íon H₃O⁺. Além disso, os mesmos autores e Soares *et al.* (2018) relataram o surgimento de um dublete nessa mesma banda em torno de 990 cm⁻¹, no espectro dos heteropolissais, relacionado à interação do grupo W=O_d com os cátions K⁺.

Já as bandas em 890 e 808 cm⁻¹ são associadas à vibração de estiramento das ligações W-O_b-W e W-O_c-W, respectivamente. O átomo de oxigênio O_b liga o metal W de duas distintas unidades W₃O₁₃, enquanto O_c liga em uma mesma unidade W₃O₁₃. A banda em 596 cm⁻¹ foi relatada por Soares *et al.* (2018) e associada às ligações P-O-P do tetraedro central PO₄ do ânion de Keggin.

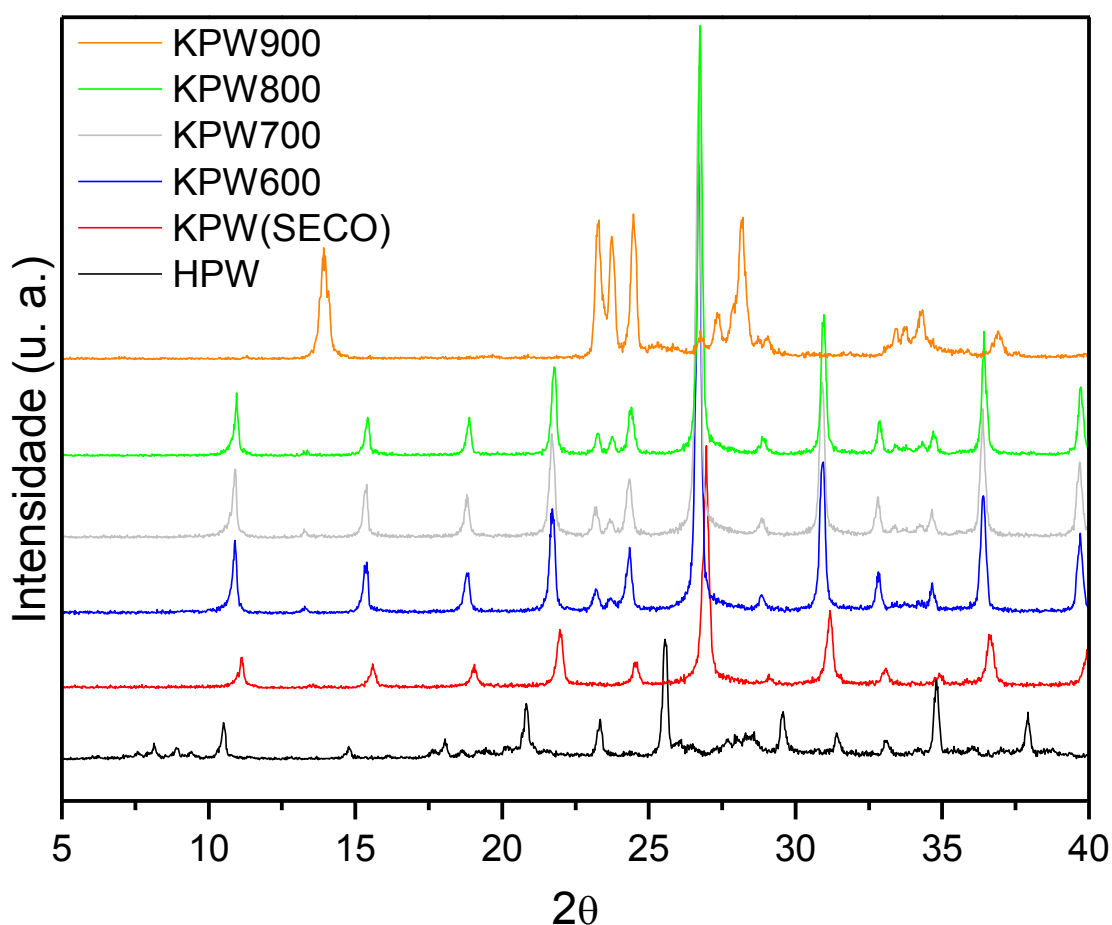
3.3 Estrutura Secundária de Keggin: DRX

A estrutura secundária é a organização tridimensional do ânion de Keggin com o contra-íon. A Figura 26 mostra os difratogramas do heteropoliácido e dos heteropolissais. O HPW utilizado neste trabalho apresenta difratograma idêntico ao obtido por Soares (2019). Observa-se que os heteropolissais calcinados até 800°C possuem difratogramas similares ao do heteropoliácido, confirmando a manutenção da estrutura cristalina de Keggin. Os picos de DRX dos sais foram deslocados para ângulos maiores devido à troca dos prótons de hidrogênio com íon K⁺. Este também foi observado em difratogramas de outros autores (Corma; Martínez; Martínez, 1996; Vu *et al.*, 2013). A degradação da estrutura de Keggin é evidenciada, mais uma vez, no KPW900, em virtude de o material apresentar difratograma que não corresponde à estrutura de Keggin.

Observa-se no difratograma dos KPW calcinados entre 600 e 800°C, o aparecimento de um pico em aproximadamente 23°, que não está presente na ficha

cristalográfica de referência para o material (PDF #01-078-3705), melhor detalhado no Apêndice A. No difratograma do $K_3PW_{12}O_{40}$ calcinado a 600°C do trabalho de Soares *et al.* (2018) também há o surgimento do pico em 23° . Haber *et al.* (2005) sintetizaram $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($2 \leq x < 3$), calcinando-o a diferentes temperaturas. Os autores relataram que o catalisador $K_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ calcinado a 650°C apresentou, em seu difratograma, o mesmo pico em 23° . Segundo Haber *et al.* (2005), o surgimento desse pico indica a formação de pequena quantidade de uma nova fase, mas que não há alteração na fase do heteropolissal. Essa nova fase é atribuída ao produto de degradação do HPW residual na camada superficial do sólido. Sendo assim, é provável que algum resquício do ácido HPW que não reagiu, ou seja, não interagiu com os íons K^+ , tenha permanecido sobre o heteropolissal KPW do presente trabalho.

Figura 26 – Difratogramas do HPW e dos KPW calcinados



Fonte: A autora, 2022.

Ratificando a hipótese levantada, estudos sobre o mecanismo de formação da estrutura secundária de heteropolissais do tipo Keggin mostraram que o cristal do $K_3PW_{12}O_{40}$ é formado assim que K^+ reage com HPW. O ácido não reagido se espalha na superfície do sal, formando uma monocamada (Haber *et al.*, 2005; Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010; Okuhara *et al.*, 2000).

A decomposição completa da estrutura de Keggin é marcada pelo desaparecimento do pico em 27° , como pode ser observado no difratograma correspondente ao material KPW900, na Figura 26. A formação de fosfatos não foi detectada nos difratogramas com auxílio do software MDI JADE, mas o crescimento de um bronze do tipo PW_8O_{26} como nova fase é muito provável (Haber *et al.*, 2005).

Mioč *et al.* (1994) investigaram o polimorfismo do $H_3PW_{12}O_{40}$, a partir de temperatura ambiente até 1150°C . Após meticulosa análise de diversas caracterizações feitas dos seus materiais calcinados (análise química, DRX, Infravermelho, Raman e fluorescência de raios X), Mioč *et al.* (1994) também chegaram à conclusão de que o aumento da temperatura proporciona a formação de estruturas do tipo bronze através do processo de recristalização sólido-sólido, descartando a hipótese de que a elevação da temperatura forma uma mistura de WO_3 e P_2O_5 . Os autores identificaram quatro fases estáveis de bronze (PW_8O_{26}), de acordo com a temperatura de calcinação: cúbica ($600 - 700^\circ\text{C}$), monoclinica ($750 - 850^\circ\text{C}$), ortorrômbica ($950 - 1050^\circ\text{C}$) e triclínica (1150°C). A estrutura ortorrômbica é formada acima de 850°C e se mantém estável entre 950 e 1050°C . O difratograma do bronze ortorrômbico mostrado por Mioč *et al.* (1994) é similar ao perfil do difratograma do KPW900 apresentado na Figura 26. Sendo assim, a partir do estudo de Mioč *et al.* (1994), sugere-se a formação da estrutura PW_8O_{26} , tipo bronze quando o heteropolissal KPW é tratado a 900°C .

Os tamanhos médios dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer encontram-se na Tabela 6. O pico de 27° foi utilizado para essa estimativa. Nota-se discreto aumento do tamanho de cristalito conforme elevação da temperatura de calcinação. Entretanto, este aumento encontra-se quase no limite do erro experimental. Pode-se concluir que o tamanho de partícula permanece constante com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito

Catalisador	D (nm)
KPW(SECO)	38
KPW600	39
KPW700	43
KPW800	45

Fonte: A autora, 2022.

3.4 Estrutura Terciária de Keggin: Análise Textural

Como já exposto, a inserção de cátions grandes, ou seja, raio iônico maior que 1,33 Å, promovem a elevação da área específica dos polioxometalatos de acordo com a Tabela 3. Na Tabela 7, os resultados de análise textural dos materiais são apresentados. O precursor ácido, HPW, apresenta área específica inferior a 10 m² g⁻¹, enquanto o heteropolissal KPW(SECO) tem 65 m² g⁻¹. Essa tendência do aumento da área específica é observada em diversos trabalhos da literatura (Corma; Martínez; Martínez, 1996; Matachowski, L. *et al.*, 2014; Pizzio; Blanco, 2003; Soares *et al.*, 2018; VU *Et Al.*, 2013).

Corma *et al.* (1996) sintetizaram heteropolissal do tipo Keggin, K₃PW₁₂O₄₀ e empregaram K₂CO₃ como agente precipitante. O sólido obtido foi submetido a uma secagem a 40°C e apresentou área específica equivalente a 52 m² g⁻¹, ligeiramente inferior ao KPW(SECO), que foi submetido à secagem na estufa a 100°C. No entanto, trabalhos que utilizaram KCl como precipitante e que secaram o sólido obtido a temperatura branda, até 120°C, obtiveram K₃PW₁₂O₄₀ com área específica de 96 m² g⁻¹ (Vu *et al.*, 2013) e 125 m² g⁻¹ (Pizzio; Blanco, 2003). Assim, aparentemente o agente precursor KCl e a temperatura de secagem influenciam na elevação da área específica desses materiais em relação ao reagente K₂CO₃, já que a metodologia usada nesses trabalhos variou apenas nesses parâmetros.

Tabela 7 – Resultados de análise textural dos catalisadores

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)*	Diâmetro médio (Å)*
HPW	<10	-	-
KPW(SECO)	65	0,012	147
KPW600	<10	0,009	235
KPW700	<10	0,008	248
KPW800	NM	-	-
KPW900	NM	-	-

Legenda: NM – não foi possível mensurar a área específica pela metodologia de BET; *Método BJH.

Fonte: A autora, 2022.

Para os heteropolissais calcinados a temperaturas entre 600 e 800°C, observou-se uma drástica queda de área específica, inferior a 10 m² g⁻¹. Soares (2019) calcinou o heteropolissal K₃PW₁₂O₄₀ a 600°C por 3h e obteve área específica menor que 10 m² g⁻¹. Eom *et al.* (2014) explicam, em seu trabalho, que heteropolissais calcinados a altas temperaturas podem sofrer esse efeito de diminuição da área específica. Além disso, a queda da área específica dos materiais tem relação com a sinterização das partículas provocada pela elevação da temperatura de calcinação (Costa *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2011).

O diâmetro médio de poros dos materiais, na Tabela 7, mostra que os heteropolissais são sólidos mesoporosos, com valores de tamanho médio dos poros dentro da faixa de 20 – 500 Å. Entretanto, com a elevação da temperatura de calcinação, observa-se o aumento no diâmetro e diminuição do volume de poros, promovendo a formação de poros mais largos e rasos. Essa modificação porosa reflete diretamente na diminuição da área específica dos materiais calcinados a partir de 600°C.

3.5 Solubilidade dos heteropolissais

O objetivo principal de sintetizar polioxometalatos com cátions de raio iônico equivalente ou maior que 1,33 Å é torná-los insolúveis em meio aquoso, diferente do seu ácido de origem que é totalmente solúvel neste meio. Todavia, alguns autores verificaram lixiviação dos seus catalisadores em solvente polar, mesmo quando empregados cátions com raio iônico maior ou igual a 1,33 Å (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Santos *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2022). Nesse contexto, o experimento foi realizado para verificar uma possível lixiviação dos heteropolissais, assim como a influência da temperatura de calcinação neste processo.

O sobrenadante filtrado pela membrana de microfiltro foi analisado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, de acordo com a metodologia experimental descrita previamente. O gráfico do espectro de varredura do HPW na região do UV-vis e a curva de calibração empregada na quantificação da espécie $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ são apresentados no Apêndice B. De acordo com a varredura espectral, foi adotado $\lambda = 255 \text{ nm}$ como o comprimento de onda de referência para a construção da curva de calibração e para leitura das alíquotas dos sobrenadantes filtrados após 24h em agitação com os catalisadores KPW.

Os resultados das análises dos sobrenadantes por espectroscopia UV-visível são mostrados na Tabela 8. Todos os sólidos heteropolissais apresentaram lixiviação de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ em meio aquoso, mesmo que em pequena quantidade.

Tabela 8 – Quantificação de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ lixiviado no sobrenadante

Catalisadores	Massa total (mg)	Massa no sobrenadante (mg)	% de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ lixiviado no sobrenadante
KPW(SECO)	106,2	5,6	5,3
KPW600	105,8	4,6	4,3
KPW700	100,6	4,6	4,6
KPW800	104,1	4,7	4,5

Fonte: A autora, 2022.

Na Tabela 9, estão listados experimentos que reportam sobre a lixiviação de polioxometalatos do tipo Keggin com cátions grandes em solventes polares. Todos os autores citados verificaram que os sólidos sofreram lixiviação em seus experimentos, onde foram encontrados valores que variaram de 1 a 10%, em massa, de polioxometalato solubilizado. Considerando os resultados de lixiviação dos catalisadores no presente trabalho, apresentados na Tabela 8, o percentual de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ lixiviado dos catalisadores encontra-se dentro da faixa dos valores reportados na literatura.

Pelos resultados da Tabela 8, observa-se uma queda na porcentagem de lixiviado no sobrenadante com a aplicação da calcinação a 600°C em relação ao material KPW(SECO), mostrando que o tratamento térmico influencia na solubilidade desse material. O mesmo comportamento foi reportado por Soares (2019) ao testar a solubilidade do $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em água (Tabela 9 – linha 1) e por Alcañiz-Monge, Trautwein e Garcia-Garcia (2014) (Tabela 9 – linha 2). Cabe ressaltar que Alcañiz-Monge, Trautwein e Garcia-Garcia (2014) utilizaram Cs^+ como contra-íon, confirmando que a temperatura de calcinação influencia diretamente na solubilidade, independente do cátion presente na estrutura de Keggin.

A diferença de porcentagem de lixiviado entre os materiais de igual composição e tratados na mesma temperatura de calcinação, KPW600 (4,3%) e do $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (1,4%) de Soares (2019), pode ser devido às diferentes técnicas analíticas e da razão $m_{\text{cat.}}:V_{\text{solvente}}$ utilizadas no teste de quantificação do ânion de Keggin no sobrenadante.

Analizando os demais materiais, no intervalo entre 600°C e 800°C , a temperatura de calcinação não afetou expressivamente a solubilidade do heteropolissal KPW, apresentando comportamento estável na lixiviação do sólido mesmo com aumento da temperatura de tratamento.

Os dados de Alsalmeh, Kozhevnikova e Kozhevnikov (2008) (Tabela 9 – linha 4) mostram que a água possui maior poder de solubilidade (3,7%) da estrutura de Keggin quando comparado ao metanol (2,7%). Além disso, Santos *et al.* (2012) (Tabela 9 – linha 3) encontraram menor valor de solubilidade entre os que foram listados da tabela (~1%), empregando também álcool como solvente.

Tabela 9 – Levantamento de dados de solubilidade dos polioxometalatos do tipo Keggin em solventes polares.

	Catalisador	Tratamento térmico	Parâmetros para solubilização do catalisador	Solvente $m_{\text{cat.}}:V_{\text{solvente}}^*$	Técnica analítica	Catalisador lixiviado (%)	Referência
1	K ₃ PW	200°C, 3h	Teste de solubilidade, agitação magnética; 24h	Água 1:1	ICP-OES (sobrenadante)	9,4	Soares (2019)
		600°C, 3h				1,4	
2	Cs ₃ PW	120°C, durante a noite	Teste catalítico**	Meio Reacional 18:1	Diferença entre massa no início e no final do teste	10	Alcañiz-Monge, Trautwein e Garcia-Garcia (2014)
		375°C, 1 h				3	
3	(NH ₄) ₂ Cs _{0,5} H _{0,5} PW	200°C, 4h	Teste de solubilidade: suspensão do catalisador; 6h	Etanol 10:1	UV-Vis (sobrenadante)	~1	Santos <i>et al.</i> (2012)
4	Cs _{2,5} H _{0,5} PW	150°C, 1,5h	Teste de solubilidade: refluxo com solvente; 2h e 6h	Metanol 10:1	UV-Vis (sobrenadante)	2,7 (2h e 6h)	Alsalmé, Kozhevnikova e Kozhevnikov (2008)
				Água 10:1		3,7 (2h)	
5	K ₃ PW	100°C, 2h	Teste de solubilidade: agitação magnética; 24h	Água 10:1	UV-Vis (sobrenadante)	5,3	Presente trabalho
		600°C, 3h		Água 10:1		4,3	
		700°C, 3h		Água 10:1		4,6	
		800°C, 3h		Água 10:1		4,5	

Legenda: *razão massa de catalisador (mg): volume do solvente (mL); **5 mL H₂O₂ 30% v/v + 1 mL Acetonitrila + 1 mL cicloexeno + 0,2 mL HAc; 6h.

Fonte: A autora, 2023

3.6 Quantificação dos sítios ácidos

A titulação ácido-base foi definida para análise de sítios ácidos por ser a técnica que mais se aproxima do ambiente reacional, em meio aquoso. Os resultados de acidez são mostrados na Tabela 10.

O heteropoliácido apresentou acidez de Brønsted maior que os seus pares de heteropolissais. Isso pode ser explicado pelo fato de o HPW ser um ácido forte de Brønsted e que os seus três prótons são totalmente dissociados em soluções aquosas (Misono, 2013; Okuhara; Mizuno; Misono, 1996; Timofeeva, 2003).

Tabela 10 – Acidez dos polioxometalatos

Catalisador	Acidez (mmol g⁻¹)
HPW	7,8
KPW(SECO)	1,4
KPW600	0,4
KPW700	0,4
KPW800	0,5

Fonte: A autora, 2022.

Observa-se queda de acidez do heteropolissal KPW(SECO), comparado ao heteropoliácido de origem; o mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos na literatura (Eom *et al.*, 2014; Narasimharao *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2018). Essa diminuição observada entre o ácido de origem e o heteropolissal está fortemente relacionada com a inserção do cátion K⁺.

A diminuição dos sítios ácidos acentua-se ainda mais quando o material KPW é submetido à calcinação em alta temperatura. Soares *et al.* (2022) observaram a mesma tendência. Os autores argumentaram que essa queda de acidez está relacionada também com a redução da área específica, que dificulta a acessibilidade aos sítios ácidos.

Como observado nos difratogramas dos heteropolissais calcinados (Figura 26), é provável que o ácido residual presente no KPW tenha sido transformado em uma nova fase quando tratado a temperaturas a partir de 600°C. Isso leva a crer que parte da acidez do heteropolissal KPW(SECO) pode ser proveniente desse restante

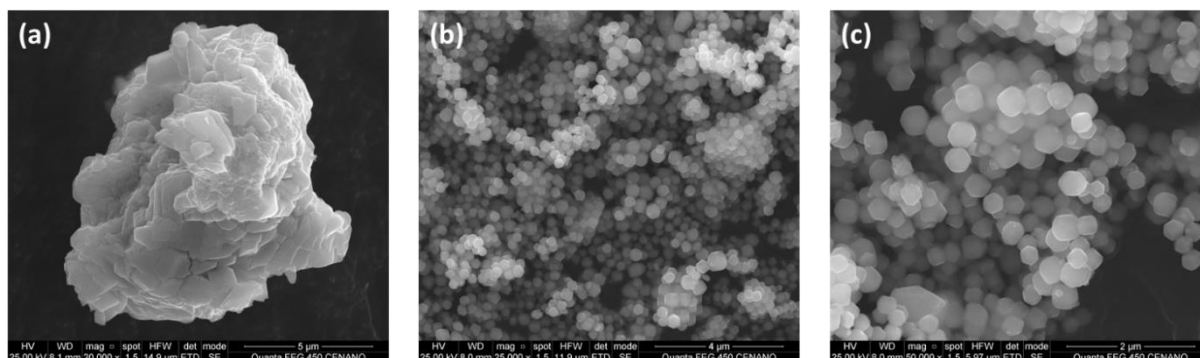
de ácido que ficou sobre a superfície do KPW. No entanto, essa acidez atrelada ao resquício de HPW foi perdida devido à elevação de temperatura, pois a perda de prótons ácidos do HPW está relacionada com a estabilidade térmica do heteropolíácido (Kozhevnikov, 2007), como exposto anteriormente. Entretanto, mesmo os materiais KPW que foram calcinados, ainda apresentam sítios ácidos, como mostram os resultados da Tabela 10.

3.7 Morfologia dos polioxometalatos e composição química

Através das micrografias do HPW e do KPW(SECO) na Figura 27, com diferentes magnificações, verifica-se o desenvolvimento da morfologia dos sólidos devido à precipitação do heteropolissal. O heteropolíácido de origem, HPW, de partículas grandes e irregulares, é transformado em material com partículas uniformes e esféricas levemente achatadas quando K^+ é inserido. Essa evolução morfológica devido à troca por cátions monovalentes na síntese de heteropolissais, seja empregando K^+ ou não, foi relatada por diversos autores na literatura, com a forma de esfera, semelhante aos cristais do presente trabalho (Baranov *et al.*, 2022; Haber *et al.*, 2005; Hao *et al.*, 2018; Li, J. *et al.*, 2019; Li, X.; Xue; Pang, 2017; Matachowski *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010; Zieba *et al.*, 2009). Para Haber *et al.* (2005) e Zhang *et al.* (2010), essa modificação morfológica observada do HPW para o KPW está relacionada à geração de porosidade e incremento da área específica do material.

Micrografias dos materiais calcinados são mostradas na Figura 28. Com o aumento da temperatura de calcinação de 600°C (Figuras 28a e 28b) para 700°C (Figuras 28c – 28e), nota-se um aumento do tamanho das partículas. Observa-se um aumento de formação de aglomerados de partículas primárias de 700°C para 800°C, nas imagens de MEV. Soares *et al.* (2022) observaram o mesmo efeito no sólido $K_3PW_{12}O_{40}$, calcinado a 200°C e 600°C. Os autores verificaram que o heteropolissal calcinado a 600°C apresentou mais aglomerados de partículas do que o calcinado a 200°C. Essa aglomeração, provavelmente, está relacionada à sinterização parcial das partículas (Soares *et al.*, 2022).

Figura 27 – Micrografias do HPW e do KPW(SECO) obtidas por MEV



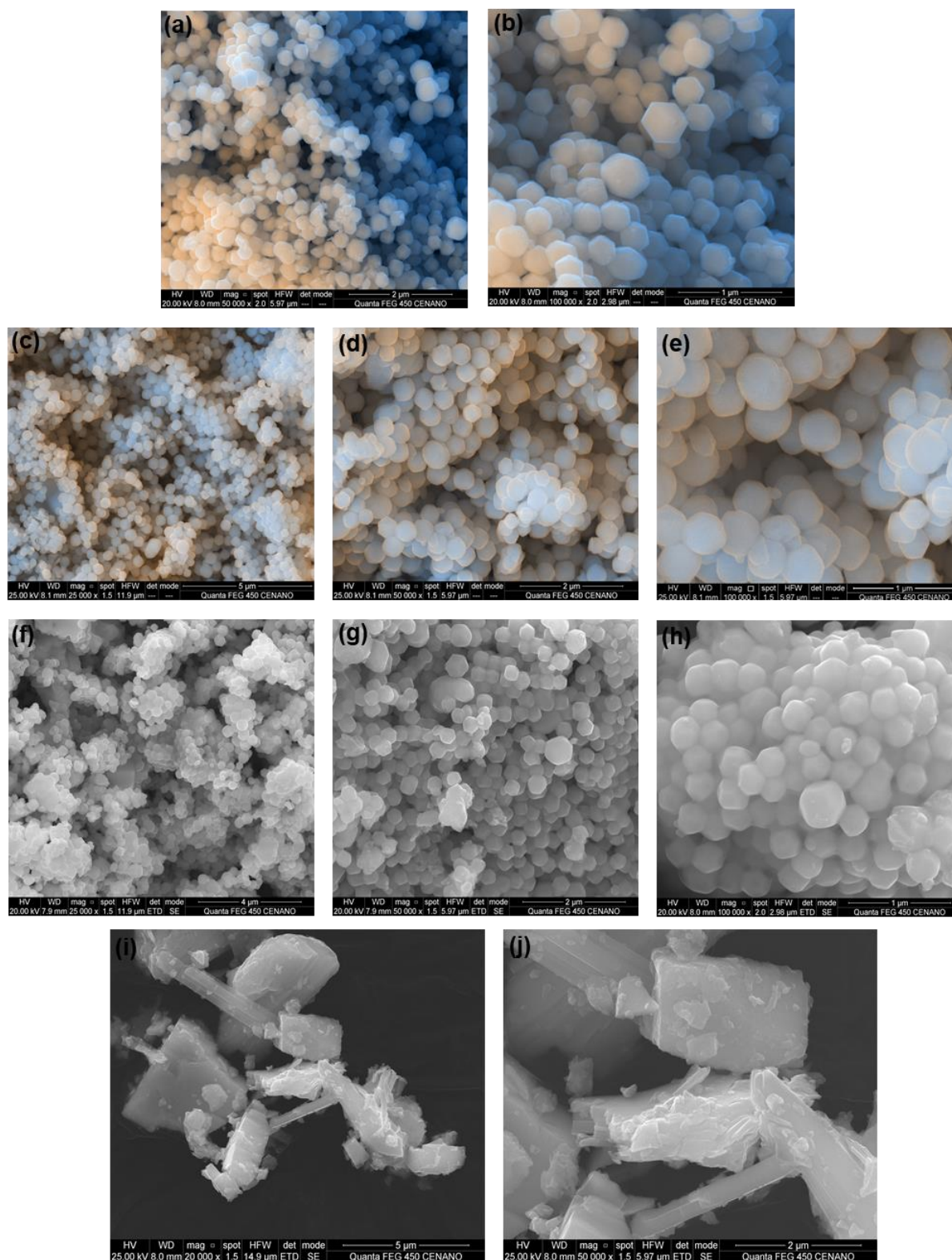
Legenda: (a) HPW com magnificação de 20000x; (b) KPW(SECO) com magnificação de 25000x; (c) 50000x.

Fonte: A autora, 2022.

Além dos agregados nos materiais calcinados, algumas partículas parecem ter formato de um dodecaedro, verificado também por Santos *et al.* (2011). Em uma célula unitária do ânion de Keggin, o crescimento de cristais dodecaédricos é termodinamicamente mais favorável do que a formação de um cubo, de acordo com estudo realizado por Okamoto *et al.* (2007).

A morfologia característica é totalmente perdida no material KPW900. Isso indica mais um indício de degradação da estrutura de Keggin, que foi identificada também por análises de DRX e FTIR.

Figura 28 – Micrografias do material KPW calcinado com diferentes temperaturas



Legenda: KPW600 com magnificação 50000x (a) e 100000x (b); KPW700 com magnificação 25000x (c), 50000x (d) e 100000x (e); KPW800 com magnificação 25000x (f), 50000x (g) e 100000x (h); KPW900 com magnificação 20000x (i) e 50000x (j).

Fonte: A autora, 2022.

Os resultados de composição química dos materiais determinada por MEV-EDS estão na Tabela 11. Os números da tabela são resultados das médias calculadas de diferentes regiões da superfície dos materiais. Apesar de ser uma análise de superfície e semiquantitativa, as quantidades de potássio equivalentes a cada unidade de Keggin indicam que a síntese por precipitação foi eficiente, considerando o valor teórico de 3 K⁺ por unidade de Keggin. Outros grupos na literatura também consideraram que a técnica de MEV-EDS apresentou resultados satisfatórios para quantificar os cátions K⁺ em heteropolissais do tipo Keggin (Holclajtner-Antunović *et al.*, 2010; Soares *et al.*, 2018).

Tabela 11 – Composição elementar estimada por MEV-EDS

Catalisador	K⁺ por unidade de Keggin ± DP*
KPW(SECO)	2,96 ± 0,19
KPW600	3,18 ± 0,09
KPW700	3,24 ± 0,22
KPW800	3,47 ± 0,13

Legenda: *Desvio padrão.

Fonte: A autora, 2022.

3.8 Reações catalíticas

3.8.1 Aspectos Gerais

O meio reacional relativo ao teste catalítico, composto por cicloexeno, acetonitrila, peróxido de hidrogênio e o catalisador, é um sistema trifásico. Suas fases são divididas em fase orgânica (cicloexeno), fase aquosa (acetonitrila e peróxido de hidrogênio) e fase sólida (catalisador).

De acordo com experimentos realizados por Soares (2019), a acetonitrila não parece ser fundamental para melhorar o rendimento da reação a ácido adípico. No entanto, o autor verificou a presença de um precipitado branco na solução ao final da reação sem a acetonitrila. Esse precipitado foi caracterizado por FTIR e identificado como ácido adípico. Na reação com a acetonitrila, não foi observado o sólido branco cristalizado, mostrando que esse reagente mantém o ácido adípico solubilizado no meio reacional, o que facilita a quantificação do ácido por análise cromatográfica, posteriormente.

No final da reação da presente dissertação, foi adicionado etanol com intuito de homogeneizar o meio reacional, já que outros trabalhos na literatura reportaram a formação de subprodutos orgânicos que não são solúveis em meio aquoso (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Soares *et al.*, 2018). Sendo assim, é importante acrescentar etanol, ao fim da reação, para otimizar a análise dos compostos solubilizados para injeção no cromatógrafo a gás, exceto o catalisador que é insolúvel no meio e pode ser retirado por filtração.

Além das estratégias citadas anteriormente para facilitar a análise e avaliação da reação catalítica, foram empregadas quantidades de reagentes que garantissem conversão de 100% do cicloexeno já que esse composto apolar poderia também formar uma nova fase no meio reacional, o que dificultaria a quantificação do cicloexeno que não foi convertido.

Para facilitar a exposição dos resultados dos testes catalíticos, os produtos identificados por espectrometria de massas e/ou padrões analíticos foram agrupados conforme a Tabela 12.

Tabela 12 – Produtos da reação identificados por espectrômetro de massas e/ou padrões analíticos

Grupo	Produtos
AA	Ácido Adípico
CHD	<i>trans</i> -1,2-Cicloexanodiol
	<i>cis</i> -1,2-Cicloexanodiol
Outros	2-hidróxi-cicloexanona
	Cicloexanodiona
	Hexanodial
	Ácido pentanodióico
	Cicloexenona
	Ácido 6-hidróxi-hexanoico

Fonte: A autora, 2022.

3.8.2 Teste em branco (reação sem catalisador)

Iniciando as reações de oxidação do cicloexeno, foi realizado um teste em branco, ou seja, na ausência de catalisador. O meio reacional encontra-se descrito na metodologia experimental (0,5 mL de cicloexeno, 0,6 mL de acetonitrila e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v), com o teste sendo realizado nas mesmas condições de temperatura, pressão e tempo.

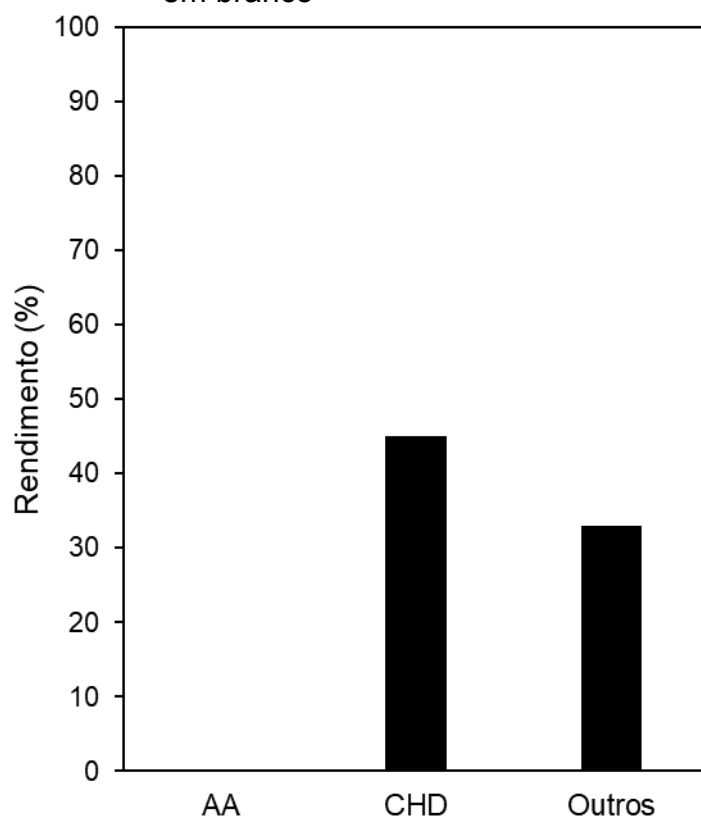
A Figura 29 mostra a distribuição dos produtos obtidos no teste em branco. Nota-se que não foi observada a formação de ácido adípico na reação sem catalisador, mesmo com conversão de 100% do cicloexeno. Apesar de gerar o cicloexanodiol (CHD) em grande quantidade (45% de rendimento), intermediário direto para obtenção de AA, a reação não evoluiu para produzir o ácido adípico.

No grupo denominado “Outros”, a cicloexenona aparece em maior quantidade, com 20% de rendimento em relação aos demais subprodutos desse mesmo grupo. A cicloexenona é proveniente da oxidação na posição alílica à ligação

dupla do cicloexeno, sendo uma rota competitiva em relação à síntese de ácido adípico, como mostrada na Figura 19, da seção 1.6

Além da cicloexenona, outro subproduto identificado foi o hexanodial, com rendimento equivalente a 6%. A literatura sugere que a formação desse produto se dá a partir da abertura do anel do óxido de cicloexeno pela ação do H_2O_2 (Damm; Gutmann; Kappe, 2013). O óxido de cicloexeno é o primeiro intermediário formado nas múltiplas etapas de reações até chegar ao AA, como mostrado na Figura 21 da seção 1.6. No entanto, a produção do hexanodial indica o consumo do intermediário CHD para uma rota paralela e competitiva com a produção de AA.

Figura 29 – Distribuição de produtos obtidos no teste em branco



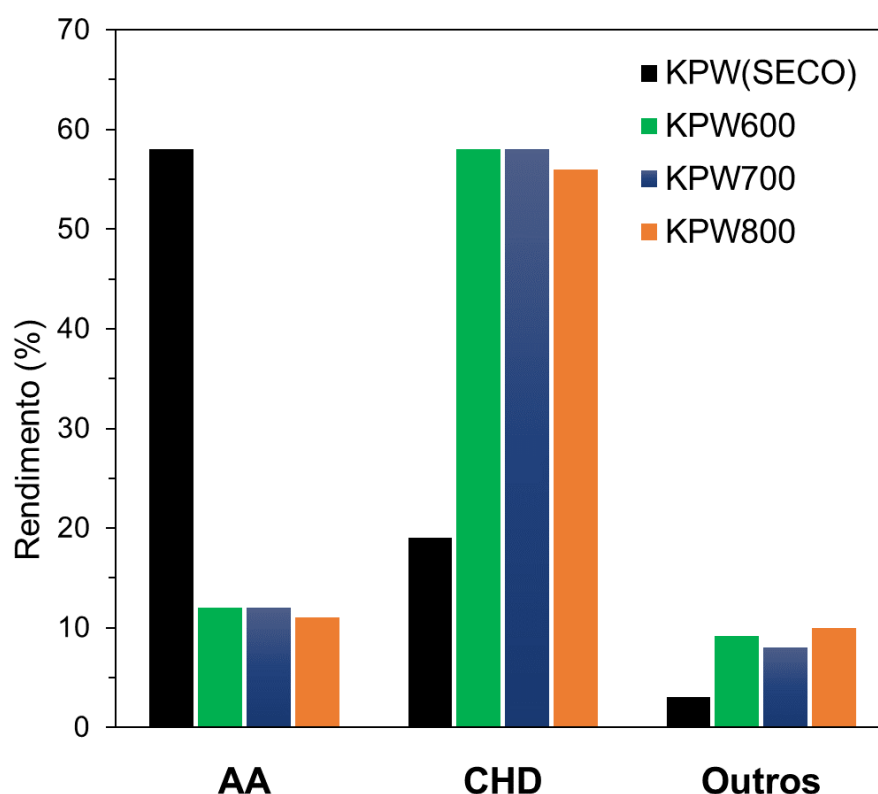
Fonte: A autora, 2022.

Com os resultados observados no teste em branco, constata-se a importância de um sistema catalítico para que a oxidação do cicloexeno seja seletiva a ácido adípico. Observa-se que as demais etapas de hidrólise e oxidação dos intermediários, que são necessárias para produzir o AA, não ocorreram, provocando acúmulo de cicloexanodiol e, até mesmo, reações paralelas à rota desejada.

3.8.3 Teste catalítico: influência da presença do catalisador e da temperatura de calcinação

Os resultados dos testes catalíticos com os heteropolissais são mostrados no gráfico da Figura 30. Todos os catalisadores do tipo KPW apresentaram rendimento a ácido adípico, confirmando a relevância de catalisadores na síntese deste ácido a partir do cicloexeno.

Figura 30 – Resultados dos testes catalíticos



Fonte: A autora, 2022.

Pelas informações levantadas na revisão bibliográfica deste presente trabalho, autores relatam que estruturas oxometálicas presentes na estrutura de Keggin, como $W=O$, formam uma espécie denominada peroxocomplexo, quando em contato com o peróxido de hidrogênio (Sanderson, 2002; Venturello *et al.*, 1985). A formação dessa espécie potencializa a força eletrofílica dos oxigênios do H_2O_2 (Sheldon; Kochi, 1981), o que justifica os resultados dos heteropolissais. No teste em branco, sem catalisador, o poder oxidante do H_2O_2 não foi suficiente para

desencadear as diversas etapas de oxidação até a produção de ácido adípico, relatado anteriormente.

Shaikh *et al.* (2022) propuseram um mecanismo de oxidação do cicloexeno seletivo a ácido adípico. A primeira etapa é a cisão heterolítica do H_2O_2 na superfície do catalisador. Shaikh *et al.* (2022) afirmam que essa dissociação do peróxido se torna extremamente lenta na ausência de catalisador.

Os resultados dos testes catalíticos dos heteropolissais foram apresentados na Figura 30. O KPW(SECO) foi o catalisador com maior rendimento em ácido adípico, equivalente a 58%. Os catalisadores calcinados, KPW600, KPW700 e KPW800, tiveram rendimentos de 12, 12 e 11%, respectivamente, em ácido adípico.

No geral, pode-se dizer que a distribuição de produtos nas reações com os catalisadores calcinados é idêntica, de acordo com a Figura 30. Isso pode ser explicado pela semelhança das propriedades texturais, cristalinas, estruturais e de acidez verificadas pelas caracterizações desses catalisadores. Portanto, apresentaram mesmo desempenho catalítico, apesar da diferença da temperatura de calcinação empregada no tratamento dos catalisadores.

Analisando os resultados de rendimento a ácido adípico e acidez dos heteropolissais da Tabela 13, é possível perceber que uma maior presença de sítios ácidos no catalisador promove uma maior produção de ácido adípico, como ocorre com o catalisador KPW(SECO). Os heteropolissais que passaram por tratamento térmico e, conseqüentemente, tiveram diminuição de sítios ácidos, foram os materiais que proporcionaram menor síntese de ácido adípico. O grau de acidez dos materiais calcinados é semelhante, assim como o comportamento de produção de ácido adípico que seguiu a mesma tendência, com valores percentuais de rendimento do ácido semelhantes entre KPW600, KPW700 e KPW800. Isso pode estar relacionado com o fato de que um sistema com acidez apropriada mantém o H_2O_2 estável e melhora suas propriedades oxidativas (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Jin *et al.*, 2011; Soares *et al.*, 2018). Além disso, as etapas de hidrólise do mecanismo reacional são também favorecidas pela acidez.

Alguns autores adicionam ácido inorgânico no sistema catalítico com intuito de melhorar as propriedades oxidativas do peróxido de hidrogênio (Alcañiz-Monge; Trautwein; Garcia-Garcia, 2014; Jin *et al.*, 2011; Vafaezadeh; Hashemi, 2014). Entretanto, Jin *et al.* (2011) verificaram, a partir de dados experimentais, que certa quantidade de ácido sulfúrico adicionada ao meio reacional estava promovendo a

clivagem de ligações C-C, e acarretando na queda de seletividade a ácido adípico. No entanto, neste presente trabalho, o intuito é utilizar a acidez do próprio catalisador, proporcionando um sistema mais atrativo dos pontos de vista ambiental e econômico.

Tabela 13 – Dados dos testes catalíticos e acidez dos catalisadores

Catalisador	R_{AA} (%)	Acidez (mmol g⁻¹)	Pressão autógena (bar)*
KPW(SECO)	58	1,4	8
KPW600	12	0,4	4
KPW700	12	0,4	4
KPW800	11	0,5	4

Legenda: R_{AA} (%) – porcentagem de rendimento a ácido adípico; (*): pressão máxima atingida dentro do reator durante a oxidação do cicloexeno

Fonte: A autora, 2022.

A decomposição de H₂O₂ está diretamente relacionada com a acidez do catalisador, como observado por Soares *et al.* (2018). Estes autores reportaram que o catalisador com maior concentração de sítios ácidos apresentou maior pressão autógena no teste catalítico de oxidação de cicloexeno, mesmo comportamento observado neste presente trabalho com o catalisador KPW(SECO), conforme a Tabela 13.

O heteropoliácido precursor, HPW, foi testado nas mesmas condições que os heteropolissais. O ácido, que atua como catalisador homogêneo, apresentou rendimento de 73% em ácido adípico, superior ao seu melhor heteropolissal testado. Isso já era esperado, pois na catálise heterogênea estão presentes as etapas de difusão, adsorção e reações superficiais que são mais complexas quando comparadas a sistemas catalíticos de uma fase apenas. Apesar disso, o heteropolissal KPW(SECO) apresentou bom rendimento em ácido adípico. Como exposto na Tabela 2, o levantamento de dados de oxidação catalítica do cicloexeno mostra que os rendimentos de em ácido adípico, geralmente, podem ser

encontrados dentro da faixa de 41 – 95%. O catalisador KPW(SECO) apresentou 58% em rendimento de ácido adípico.

Na Tabela 14, os produtos denominados “outros” são detalhados. Esses produtos auxiliam no entendimento das etapas reacionais que ocorrem até a síntese do ácido adípico. Tais etapas serão mostradas a seguir.

Tabela 14 – Distribuição dos produtos denominados como “outros” na reação catalítica

Catalisador	Outros - Rendimento (%)						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
KPW(SECO)	0	Traços	2	1	0	Traços	0
KPW600	Traços	Traços	6	2	1	Traços	0
KPW700	0	1	6	1	Traços	0	0
KPW800	Traços	2	7	1	Traços	Traços	Traços

Legenda: (I) cicloexanona-2-hidróxido; (II) 1,2-cicloexanodiona; (III) hexanodial; (IV) ácido pentanodióico; (V) ciclopentanona; (VI) cicloexenona; (VII) ácido 6-hidróxi-hexanoico.

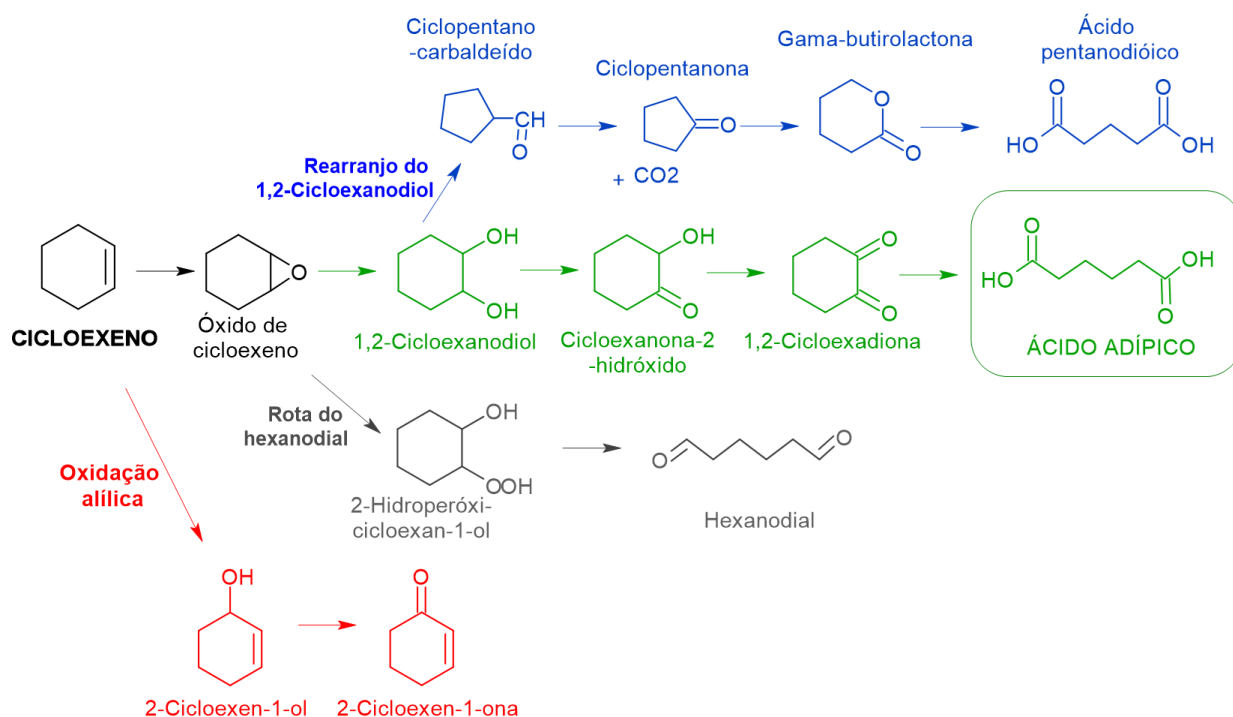
Traços (< 0,5%)

Fonte: A autora, 2022.

O esquema reacional proposto inicialmente por Sato, Aoki e Noyori (1998), mostrado na Figura 21, tem sido uma referência amplamente utilizada na análise de reações catalíticas de oxidação do cicloexeno a ácido adípico. Sato, Aoki e Noyori (1998) propuseram que a cicloexanona-2-hidróxido é oxidada a um hemiacetal cíclico e que esse hemiacetal é oxidado para obter um intermediário anidrido. O anidrido, então, sofre hidrólise, formando ácido adípico, como mostrado na Figura 21. Entretanto, nos estudos realizados no presente trabalho e sob as condições empregadas no teste catalítico, os intermediários hemiacetal e anidrido não puderam ser detectados ou isolados. Soares (2019) e Shaikh *et al.* (2022) observaram que a cicloexanona-2-hidróxido é convertida em 1,2-cicloexanodiona, que posteriormente é oxidada a ácido adípico. Ambos os compostos citados foram detectados nos testes catalíticos, além do ácido adípico.

Com base nos dados da literatura e observação da distribuição dos produtos apresentados, propõe-se o esquema da Figura 31 para a reação de oxidação de cicloexeno para obtenção do ácido adípico, assim como algumas possíveis rotas paralelas. Não foram encontrados dados na literatura sobre o subproduto ácido 6-hidróxi-hexanoico, que foi visto em uma das reações do presente trabalho, a partir do cicloexeno.

Figura 31 – Esquema reacional proposto para oxidação do cicloexeno



Fonte: Damm, Gutmann, Kappe, 2013; Shaikh *et al.*, 2022; Soares, 2019 (adaptado).

Em todas as reações, o balanço de carbono variou entre 77 e 84%. Esse erro pode estar relacionado à formação de produtos gasosos, já que apenas a fase líquida do sistema reacional foi analisada por cromatografia gasosa. Soares (2019) analisou, qualitativamente, uma alíquota gasosa de reação de oxidação do cicloexeno com heteropolissal KPW. O autor identificou a presença de dióxido de carbono (CO_2), atribuída ao rearranjo do 1,2-cicloexanodiol (Figura 31), que se transforma em ciclopentano-carbaldeído e, após, forma ciclopentanona e libera uma molécula de CO_2 . Outra explicação para a variação do balanço de carbono é por não se dispor das curvas analíticas dos produtos reacionais. Foi possível traçar apenas

as curvas analíticas do ácido adípico e do cicloexeno (Apêndice C), a partir do reagente padrão.

CONCLUSÃO

O estudo realizado nessa dissertação mostrou que o catalisador heteropolissal do tipo Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ é eficiente na oxidação do cicloexeno para obtenção de ácido adípico, com o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, na reação em condições reacionais brandas, 75°C e pressão autógena.

A síntese do heteropolissal, através da precipitação do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ com cátions K^+ , é uma metodologia estratégica para tornar os compostos do tipo Keggin insolúveis em meio aquoso. O êxito da síntese dos catalisadores foi comprovado através da manutenção da sua estrutura cristalina e das ligações que compõem o ânion de Keggin, mesmo após a inserção do cátion K^+ na estrutura. Análises por DRX e FTIR, respectivamente, foram úteis para investigar essas características dos heteropolissais.

Entretanto, as propriedades texturais, ácidas e morfológicas sofreram modificações quando o material assume a forma salina. O heteropolissal apresentou área específica maior que o seu heteropoliácido precursor, enquanto a acidez diminuiu com a presença de K^+ nos sólidos. Houve queda dos sítios ácidos também quando os materiais foram submetidos ao processo de calcinação, em temperaturas de 600, 700 e 800°C, assim como foi observada diminuição da área específica pela aplicação do tratamento térmico. Em relação à morfologia dos heteropolissais, os materiais sintetizados com tratamento térmico, até 800°C, apresentaram formato similar de partículas esféricas achatadas.

Observou-se que a temperatura de calcinação afetou a insolubilidade dos heteropolissais e manteve comportamento estável quanto à quantidade de material lixiviado nos catalisadores calcinados entre 600 – 800°C.

O sólido $K_3PW_{12}O_{40}$, quando calcinado a 900°C, sofreu colapso da estrutura de Keggin. Análises térmicas comprovaram que materiais desse tipo são estáveis até 870°C. E, ainda, em outras caracterizações, como DRX, FTIR e MEV, não foram observadas características relacionadas à estrutura de Keggin.

Em relação aos testes catalíticos, o KPW(SECO), material que não foi calcinado, apresentou maior rendimento em ácido adípico, equivalente a 58%. Sua melhor performance está relacionada, principalmente, com a maior acidez entre os heteropolissais. Os catalisadores KPW600, KPW700 e KPW800 apresentaram

rendimentos em ácido adípico similares entre si, em torno de 11%. Esses três catalisadores também exibiram propriedades físico-químicas similares, o que refletiu na semelhança dos resultados nos testes catalíticos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se para trabalhos futuros:

- Utilizar outros cátions na síntese do polioxometalato, tais como NH_4^+ e quaternário de amônio.
- Avaliar a acidez dos catalisadores através de outras técnicas. Como sugestão, a metodologia dos indicadores de Hammett.
- Modificar as condições experimentais, como a temperatura, o tempo de reação e quantidade de peróxido de hidrogênio.
- Testar a reação de oxidação do cicloexeno em um sistema fotocatalítico.

REFERÊNCIAS

- ACHARYYA, S. S.; GHOSH, S.; BAL, R. Nanoclusters of Cu(ii) supported on nanocrystalline W(vi) oxide: a potential catalyst for single-step conversion of cyclohexane to adipic acid. *Green Chemistry*, [s. l.], v. 17, n. 6, p. 3490–3499, 2015.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; TRAUTWEIN, G.; GARCIA-GARCIA, A. Influence of peroxometallic intermediaries present on polyoxometalates nanoparticles surface on the adipic acid synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, [s. l.], v. 394, p. 211–216, 2014.
- ALSALME, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 349, p. 170–176, 2008.
- ALSHAMMARI, A. *et al.* Potential of supported gold bimetallic catalysts for green synthesis of adipic acid from cyclohexane. *Topics in Catalysis*, [s. l.], v. 58, n. 14–17, p. 1069–1076, 2015.
- AMEUR, N. *et al.* A Green route to produce adipic acid on TiO₂–Fe₂O₃ nanocomposites. *Journal of the Chinese Chemical Society*, [s. l.], v. 64, n. 9, p. 1096–1103, 2017.
- BARANOV, A. *et al.* Acidic cesium salts of phosphotungstic acid: morphology, water content and ionic conductivity. *Solid State Ionics*, [s. l.], v. 379, p. 1–10, 2022.
- BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Transiting from Adipic acid to bioadipic acid. 1, petroleum-based processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 1–46, 2015a.
- BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Transiting from adipic acid to bioadipic acid part II: biosynthetic pathways. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, [s. l.], v. 54, n. 2, p. 567–576, 2015b.
- BLACH, P. *et al.* Recyclable process for sustainable adipic acid production in microemulsions. *Tetrahedron*, [s. l.], v. 66, n. 35, p. 7124–7128, 2010.
- BOHSTRÖM, Z.; RICO-LATTES, I.; HOLMBERG, K. Oxidation of cyclohexene into adipic acid in aqueous dispersions of mesoporous oxides with built-in catalytical sites. *Green Chemistry*, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 1861–1869, 2010.
- BROWN, G. M. *et al.* Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate (H₅O₂⁺)₃(PW₁₂O₄₀³⁻): the true structure Keggins' "pentahydrate" from single-crystal x-ray and neutron diffraction data. *Acta Crystallographica*, [s. l.], v. 33, p. 1038–1046, 1977.
- CAO, H. *et al.* Recent advances on controllable and selective catalytic oxidation of cyclohexene. *Chinese Journal of Catalysis*, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 899–907, 2018.

CASTELLAN, A.; BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Industrial production and use of adipic acid. *Catalysis Today*, [s. l.], v. 9, p. 237–254, 1991.

CHEMANALYST. *Adipic acid market analysis: industry market size, plant capacity, production, operating efficiency, demand & supply, end-use, sales channel, regional demand, foreign trade, company share, 2015 – 2035*. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/adipic-acid-market-715>. Acesso em: 08 jun. 2023.

CHEN, L. *et al.* Au nanoparticles confined in hybrid shells of silica nanospheres for solvent-free aerobic cyclohexane oxidation. *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 52, n. 12, p. 7186–7198, 2017.

CHENG, Z. L.; SUN, W. Preparation of nano-CuO-loaded halloysite nanotubes with high catalytic activity for selective oxidation of cyclohexene. *Chinese Chemical Letters*, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 81–84, 2016.

CIRIMINNA, R. *et al.* Hydrogen peroxide: a key chemical for today's sustainable development. *ChemSusChem*, [s. l.], v. 9, n. 24, p. 3374–3381, 2016.

CLARK, J.; MACQUARRIE, D. *Handbook of green chemistry and technology*. [S.l.]: Blackwell Science, 2002.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical Reviews*, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 559–614, 1995.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ, C. Acidic Cs⁺, NH₄⁺, and K⁺ salts of 12-tungstophosphoric acid as solid catalysts for isobutane/2-butene alkylation. *Journal of Catalysis*, [s. l.], v. 164, n. 2, p. 422–432, 1996.

CORONEL, N. C.; SILVA, M. J. da. Lacunar keggins heteropolyacid salts: soluble, solid and solid-supported catalysts. *Journal of Cluster Science*, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 195–205, 2018.

COSTA, A. C. F. *et al.* Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, [s. l.], v. 2, p. 14–19, 2007.

COUSIN, T. *et al.* Recent trends in the development of sustainable catalytic systems for the oxidative cleavage of cycloalkenes by hydrogen peroxide. *Catalysis Science and Technology*, [s. l.], v. 9, n. 19, p. 5256–5278, 2019.

CREDENCE RESEARCH. *Adipic acid market by application (nylon 66 fibers, engineering plastics (nylon 66 resin), polyurethanes, adipic/adipate esters (plasticizers), others) - growth, share, opportunities, competitive analysis, and forecast 2015 - 2022*. [S. l.], 2016. Disponível em: <https://www.credenceresearch.com/report/adipic-acid-market>. Acesso em: 22 jun. 2020.

DAI, J. *et al.* Bifunctional H₂WO₄/TS-1 catalysts for direct conversion of cyclohexane to adipic acid: active sites and reaction steps. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s. l.], v. 192, p. 325–341, 2016.

DAMM, M.; GUTMANN, B.; KAPPE, C. O. Continuous-flow synthesis of adipic acid from cyclohexene using hydrogen peroxide in high-temperature explosive regimes. *ChemSusChem*, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 978–982, 2013.

DENG, Y.; MA, L.; MAO, Y. Biological production of adipic acid from renewable substrates: current and future methods. *Biochemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 105, p. 16–26, 2016.

EOM, H. J. *et al.* 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*, [s. l.], v. 126, p. 263–270, 2014.

EPA. *Overview of greenhouse gases*, 2018. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#N2O%20references>. Acesso em: 17 jul. 2019.

ESSAYEM, N. *et al.* Acidic and catalytic properties of $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid compounds. *Catalysis Letters*, [s. l.], v. 34, p. 223–235, 1995.

GOYAL, R. *et al.* Synthesis of AgWCN_x nanocomposites for the one-step conversion of cyclohexene to adipic acid and its mechanistic studies. *Chemistry: A European Journal*, [s. l.], v. 23, n. 65, p. 16555–16565, 2017.

GRAND VIEW RESEARCH. *Global adipic acid market size & trends, industry report, 2018-2024*. 2018. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/adipic-acid-market>. Acesso em: 22 jun. 2020.

GUO, Y. *et al.* A partially graphitic carbon catalyst for aerobic oxidation of cyclohexane. *Molecular Catalysis*, [s. l.], v. 479, n. 12, p. 110487, 2019.

GUZMAN, D. D. *Bio-based chems market sees setback with Rennovia exit*. Green Chemicals Blog, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://greenchemicalsblog.com/2018/03/09/bio-based-chems-market-sees-setback-with-rennovia-exit/>. Acesso em: 22 Junho 2020.

HABER, J. *et al.* New evidence on the structure of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid, $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. *Inorganic Chemistry*, [s. l.], v. 44, n. 19, p. 6695–6703, 2005.

HAO, P. *et al.* Polyoxometalate-based Gemini ionic catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide in water. *Catalysis Science and Technology*, [s. l.], v. 8, n. 17, p. 4463–4473, 2018.

HASANBEIGI, A; SIBAL, A. *Stopping a super-pollutant: N₂O emissions abatement from global adipic acid production*. Florida: Global Efficiency Intelligence, 2023.

HILL, C. L. The Use of Polyoxometalates in reactions with hydrogen peroxide. In: STRUKUL, G. (Org.). *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, [s. l.]: Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 253–280.

HILL, C. L.; PROSSER-MCCARTHA, C. M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coordination Chemistry Reviews*, [s. l.], v. 143, p. 407–

455, 1995.

HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, I. *et al.* Characterization of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid. *Materials Research Bulletin*, [s. l.], v. 45, n. 11, p. 1679–1684, 2010.

IHS MARKIT. *Chemical Economics Handbook*. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/adipic-acid-chemical-economics-handbook.html>. Acesso em: 22 jun. 2020.

IZUMI, Y.; OGAWA, M.; URABE, K. Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 32, n. 95, p. 127–140, 1995.

JANIK, M. J. *et al.* A computational and experimental study of anhydrous phosphotungstic acid and its interaction with water molecules. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 256, n. 1–2, p. 51–68, 2003.

JIAN, J. *et al.* Highly dispersed Co/SBA-15 mesoporous materials as efficient and stable catalyst for partial oxidation of cyclohexane with molecular oxygen. *Materials Chemistry and Physics*, [s. l.], v. 246, p. 122814, 2020.

JIN, P. *et al.* Influence of reaction conditions on product distribution in the green oxidation of cyclohexene to adipic acid with hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, [s. l.], v. 175, n. 1, p. 619–624, 2011.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*, [s. l.], v. 98, n. 1, p. 171–198, 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, [s. l.], v. 262, n. 1–2, p. 86–92, 2007.

LEE, D. H.; KIM, H. S. Catalytic cyclohexene oxidation in the nano channels of a copper silicate material. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 574, n. January, p. 71–78, 2019.

LI, J. *et al.* The comparative study of two reusable phosphotungstic acid salts/reduced graphene oxides composites with enhanced photocatalytic activity. *Environmental Science and Pollution Research*, [s. l.], v. 26, n. 33, p. 34248–34260, 2019.

LI, X.; XUE, H.; PANG, H. Facile synthesis and shape evolution of well-defined phosphotungstic acid potassium nanocrystals as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst. *Nanoscale*, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 216–222, 2017.

LIANG, F. *et al.* Synergistic hydrogen atom transfer with the active role of solvent: preferred one-step aerobic oxidation of cyclohexane to adipic acid by N-hydroxyphthalimide. *Journal of Catalysis*, [s. l.], v. 378, p. 256–269, 2019.

LÜ, H. *et al.* One-step aerobic oxidation of cyclohexane to adipic acid using an Anderson-type catalyst $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_6Mo_7O_{24}$. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 378, p. 256–269, 2019.

I.], v. 441–442, p. 136–141, 2012.

LYU, X. *et al.* Selective cyclohexane oxidation over vanadium incorporated silica pillared clay catalysts: the effect of VO_x content and dispersion. *Microporous and Mesoporous Materials*, [s. l.], v. 252, p. 1–9, 2017.

MARKET RESEARCH FUTURE. *Adipic Acid Market Research Report- Forecast till 2023*: global adipic acid market research report- information by application (polyurethane, nylon 6,6 fiber, nylon 6,6 resin, adipate esters, and others), end-use industries (automotive, electrical & electronics, packaging & consumer goods, building & construction, textile, and others) region. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/adipic-acid-market-5479>. Acesso em: 22 jun. 2020.

MATACHOWSKI, L. *et al.* Efficient dehydration of ethanol on the self-organized surface layer of H₃PW₁₂O₄₀ formed in the acidic potassium tungstophosphates. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 469, p. 290–299, 2014.

MATACHOWSKI, L. *et al.* A comparison of catalytic properties of Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ salts of various cesium contents in gas phase and liquid phase reactions. *Catalysis Letters*, [s. l.], v. 133, n. 1–2, p. 49–62, 2009.

MAZZI, A. *et al.* Cyclohexane oxidation to adipic acid under green conditions: a scalable and sustainable process. *ChemCatChem*, [s. l.], v. 10, n. 17, p. 3680–3682, 2018.

MIOČ, U. B. *et al.* Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate: synthesis and characterization of PW₈O₂₆-type bronzes. *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 29, n. 14, p. 3705–3718, 1994

MISONO, M. *et al.* Catalysis by heteropoly compounds. III: the structure and properties of 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten (H₃PMo_{12-x}W_xO₄₀) and their salts pertinent to heterogeneous catalysis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 400–406, 1982.

MISONO, M. Catalysis of heteropoly compounds (polyoxometalates). *Studies in Surface Science and Catalysis*, [s. l.], v. 176. p. 97–155, 2013.

MISONO, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*, [s. l.], v. 1, n. 13, p. 1141–1153, 2001.

MIZUNO, Noikata; MISONO, M. Heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, [s. l.], v. 98, n. 1, p. 199–217, 1998.

MIZUNO, Noritaka; MISONO, M. Heteropolyacid catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 84–89, 1997.

MIZUNO, N. *et al.* Activation of hydrogen peroxide by polyoxometalates. In: OYAMA, S. T. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. [S. l.]: Elsevier Science, 2008. p. 155–176.

MORDOR INTELLIGENCE. *Adipic Acid Market Size & Share Analysis – Growth Trends & Forecast (2023 – 2028)*, 2023. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/adipic-acid-market>. Acesso em: 08 jun. 2023.

MOUANNI, S. *et al.* Preparation and characterization of $H_{3-2(x+y)}Mn_xCo_yPMo_{12}O_{40}$ heteropolysalts: application to adipic acid green synthesis from cyclohexanone oxidation with hydrogen peroxide. *Comptes Rendus Chimie*, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 327–336, 2019.

MOUDJAHED, M. *et al.* Dawson-type polyoxometalates as green catalysts for adipic acid synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, [s. l.], v. 414, p. 72–77, 2016.

MRAVIK, Ž. *et al.* Modification of Keggin anion structure with ion beams: a new spectroscopic insights into the effects of keV- and MeV-ion beam irradiation on 12-tungstophosphoric acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. l.], v. 53, n. 11, p. 1974–1984, 2022.

MURPHY, E. F.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Allylic Oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, [s. l.], v. 57, p. 115–126, 2000.

NARASIMHARAO, K. *et al.* Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *Journal of Catalysis*, [s. l.], v. 248, n. 2, p. 226–234, 2007.

NIEMANN, C. *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis*. 5. ed. New York: Springer Science, 1962. v. 84.

NOYORI, R.; AOKI, M.; SATO, K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chemical Communications*, [s. l.], n. 16, p. 1977–1986, 2003.

OKUHARA, T. *et al.* Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis. *Chemistry of Materials*, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 2230–2238, 2000.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds. *Advances in Catalysis*, [s. l.], v. 41, p. 113–252, 1996.

PINHEIRO, P. S. *et al.* Isomer distribution in α -Keggin structures $[XW_{12-n}V_nO_{40}]^{-(q+n)}$ X = Si, P ($0 \leq n \leq 4$): a DFT study of free energy and vibrational spectra. *Comptes Rendus Chimie*, [s. l.], v. 19, n. 10, p. 1352–1362, 2016.

PISK, J.; AGUSTIN, D.; POLI, R. Organic salts and merrifield resin supported $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ (M = Mo or W) as catalysts for adipic acid synthesis. *Molecules*, [s. l.], v. 24, n. 4, 2019.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 255, n. 2, p. 265–277, 2003.

POPE, M. T. Polyoxo anions: synthesis and structure. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, [s. l.], v. 4, p. 635–678, 2004.

RUIZ, J. C. *Química de los polioxometalatos estudio termodifractométrico de la deshidratación del compuesto $[Ni(C_6H_5NO_2)_3]_2[GeW_{12}O_{40}] \cdot 18H_2O$* . 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Facultad de Ciencia y Tecnologia, Universidad del País Vasco, Leioa, 2014.

SANDERSON, W. R. Hydrogen peroxide in waste minimisation: current and potencial contributions. In: CLARK, J. H. (Org.). *Handbook of Green Chemistry and Technology*. [S. l.]: Wiley, 2002. p. 258–305.

SANTOS, J. S. *et al.* Acidic characterization and activity of $(NH_4)_xCs_{2,5-x}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ catalysts in the esterification reaction of oleic acid with ethanol. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 443–444, p. 33–39, 2012.

SANTOS, J. S. *et al.* Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 394, n. 1–2, p. 138–148, 2011.

SASCA, V. Z. *et al.* The $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ catalysts microstructure model. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 451, p. 50–57, 2013.

SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A “green” route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. *Science*, [s. l.], v. 281, p. 1646–1648, 1998.

SHAHZEYDI, A. *et al.* Facile and green synthesis of copper nanoparticles loaded on the amorphous carbon nitride for the oxidation of cyclohexane. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 370, p. 1310–1321, 2019.

SHAIKH, T. *et al.* Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over CuNPs supported on PLA/TiO₂. *Catalysis Communications*, [s. l.], v. 168, p. 106460, 2022.

SHANG, M. *The direct synthesis of adipic acid from cyclohexene and hydrogen peroxide by a continuous micro-flow process*. 2016. 194 f. Tese de PhD (PhD em Engenharia Química) - Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2016.

SHELDON, R. A. New catalytic methods for selective oxidation. *Journal of Molecular Catalysis*, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 1–26, 1983.

SHELDON, Roger A.; KOCHI, J. K. Metal catalysis in peroxide reactions. *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. New York: Academic Press, 1981. p. 33–70.

SILVA, M. J.; OLIVEIRA, C. M. de. Catalysis by kegglin heteropolyacid salts. *Current Catalysis*, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 26–34, 2017.

SKOOG, E. *et al.* Biobased adipic acid: the challenge of developing the production host. *Biotechnology Advances*, [s. l.], v. 36, n. 8, p. 2248–2263, 2018.

SOARES, J. C. S. *et al.* Cyclohexene to adipic acid synthesis using heterogeneous polyoxometalate catalysts. *Molecular Catalysis*, [s. l.], v. 458, p. 223–229, 2018.

SOARES, J. C. S. *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.

TELES, J. H. *et al.* Oxidation. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [S. l.]: Wiley, 2015.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 256, n. 1–2, p. 19–35, 2003.

UCHIDA, S.; INUMARU, K.; MISONO, M. States and dynamic behavior of protons and water molecules in H₃PW₁₂O₄₀ pseudoliquid phase analyzed by solid-state MAS NMR. *Journal of Physical Chemistry B*, [s. l.], v. 104, n. 34, p. 8108–8115, 2000.

UKSHE, E. A.; LEONOVA, L. S.; KOROSTELEVA, A. I. Protonic conduction in heteropoly compounds. *Solid State Ionics*, [s. l.], v. 36, n. 3–4, p. 219–223, 1989.

VAFAEZADEH, M.; HASHEMI, M. M. Simple and green oxidation of cyclohexene to adipic acid with an efficient and durable silica-functionalized ammonium tungstate catalyst. *Catalysis Communications*, [s. l.], v. 43, p. 169–172, 2014.

VENTURELLO, C. *et al.* A New peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate (3-). *Journal of Molecular Catalysis*, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 107–110, 1985.

VENTURELLO, C.; ALNERI, E.; RICCI, M. A new effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions. *Journal of Organic Chemistry*, [s. l.], v. 48, n. 21, p. 3831–3833, 1983.

VU, T. H. T. *et al.* Esterification of 2-keto-L-gulonic acid catalyzed by a solid heteropoly acid. *Catalysis Science and Technology*, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 699–705, 2013.

VYVER, S. VAN de; ROMÁN-LESHKOV, Y. Emerging catalytic processes for the production of adipic acid. *Catalysis Science & Technology*, [s. l.], v. 3, p. 1465–1479, 2013.

WANG, S. S.; YANG, G. Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chemical Reviews*, [s. l.], v. 115, n. 11, p. 4893–4962, 2015.

WEN, Y. *et al.* A large-scale continuous-flow process for the production of adipic acid via catalytic oxidation of cyclohexene with H₂O₂. *Green Chemistry*, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 2868–2875, 2012.

XIAO, Y. *et al.* Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by graphene oxide: effects of surface structure and functionalization. *Molecular Catalysis*, [s. l.], v. 431, p. 1–8, 2017.

ZHAI, L.; LI, H. Polyoxometalate-polymer hybrid materials as proton exchange membranes for fuel cell applications. *Molecules*, [s. l.], v. 24, n. 19, 2019.

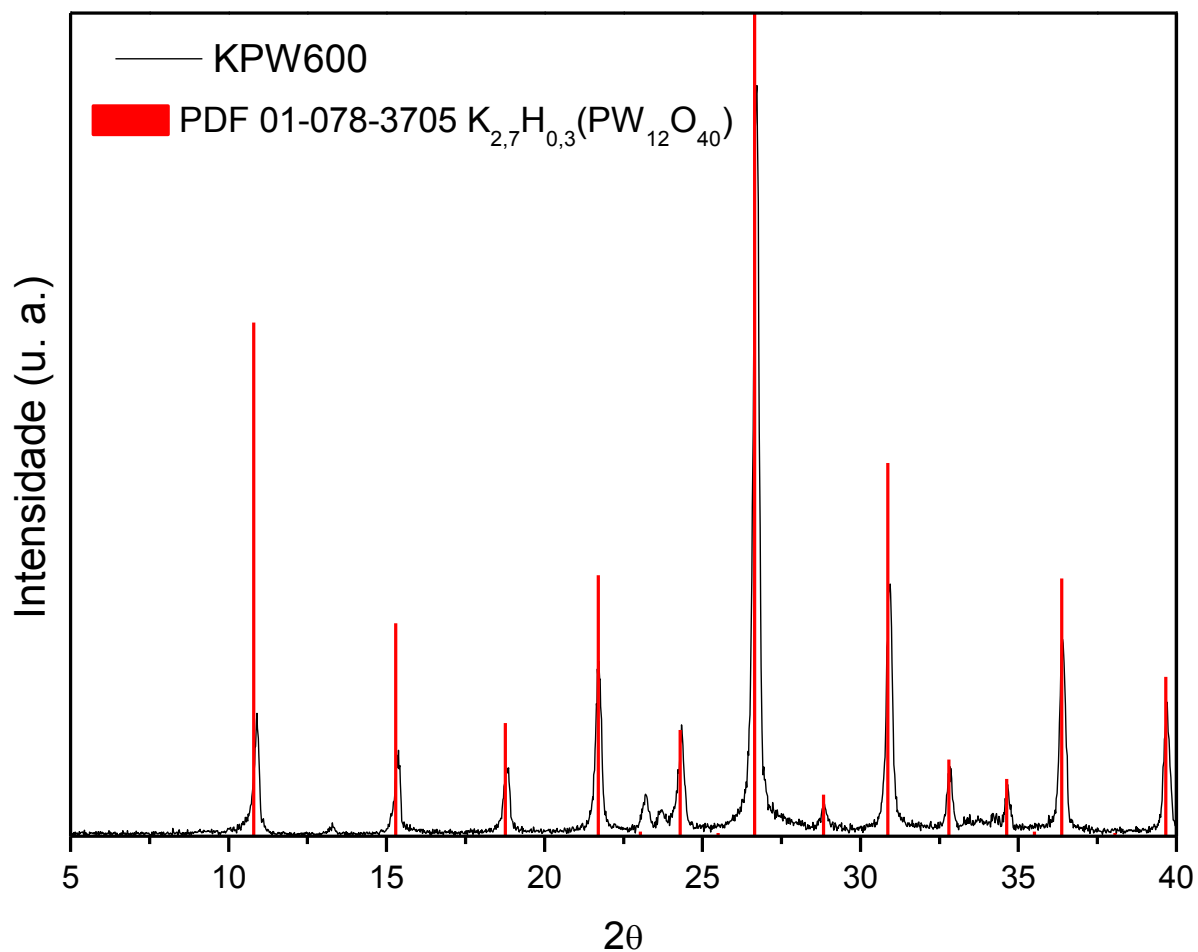
ZHANG, J. *et al.* Effects of acidity and microstructure on the catalytic behavior of cesium salts of 12-tungstophosphoric acid for oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 380, n. 1–2, p. 87–94, 2010.

ZIEBA, A. *et al.* Methanolysis of castor oil catalysed by solid potassium and cesium salts of 12-tungstophosphoric acid. *Catalysis Letters*, [s. l.], v. 127, n. 1–2, p. 183–194, 2009.

ZOU, G. *et al.* Oxidation of cyclohexane to adipic acid catalyzed by Mn-doped titanasilicate with hollow structure. *Catalysis Communications*, [s. l.], v. 58, p. 46–52, 2015.

APÊNDICE A – Comparativo do difratograma do KPW600 com a ficha cristalográfica referente ao material (PDF #01-078-3705)

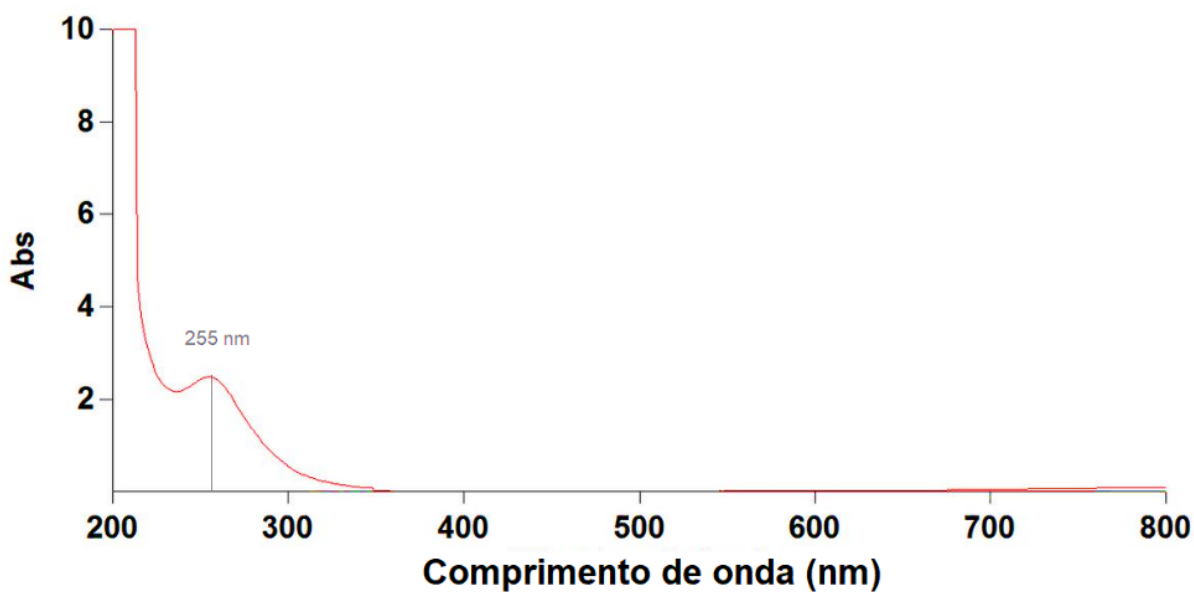
Figura 32 – Difratograma do KPW600 com ficha cristalográfica



Fonte: A autora, 2022; Haber *et al.*, 2005.

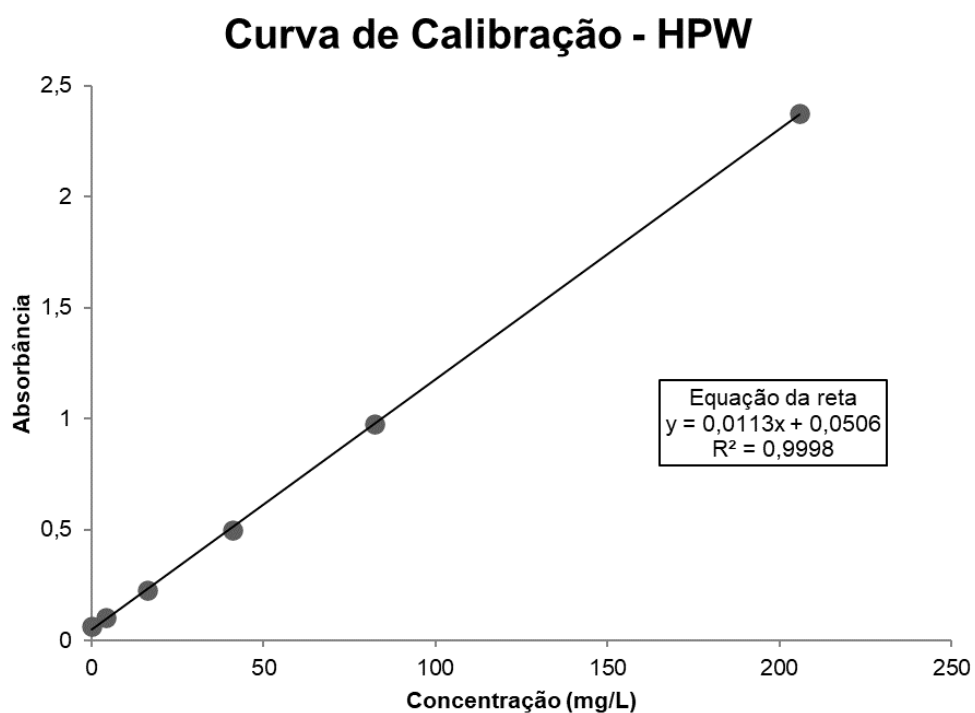
APÊNDICE B – Gráfico do espectro de varredura na região do ultravioleta visível do HPW e sua respectiva curva de calibração

Figura 33 – Espectro de varredura na região do UV-Vis do HPW



Fonte: A autora, 2022.

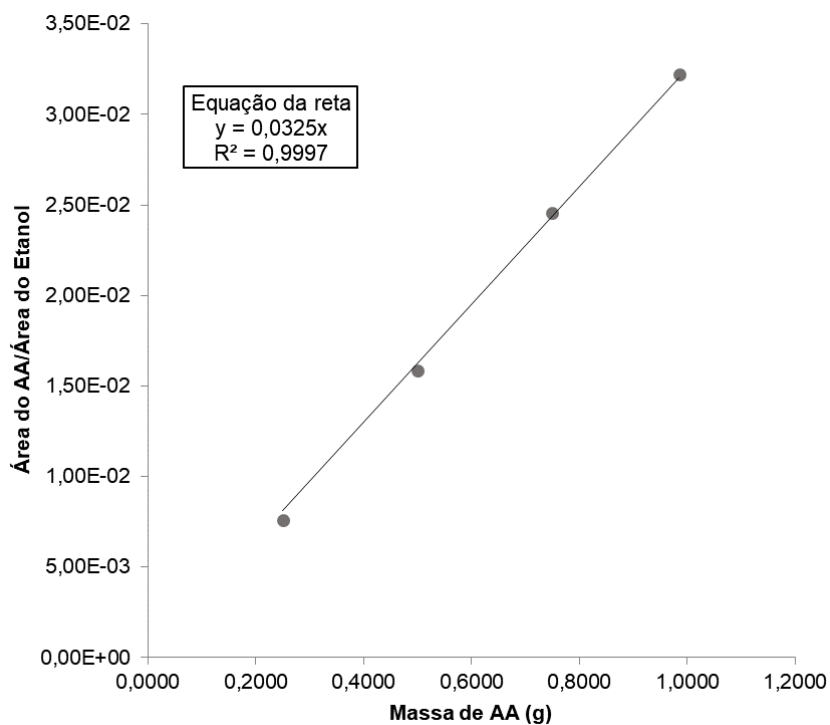
Figura 34 – Curva de Calibração do HPW por espectroscopia no UV-Vis



Fonte: A autora, 2022.

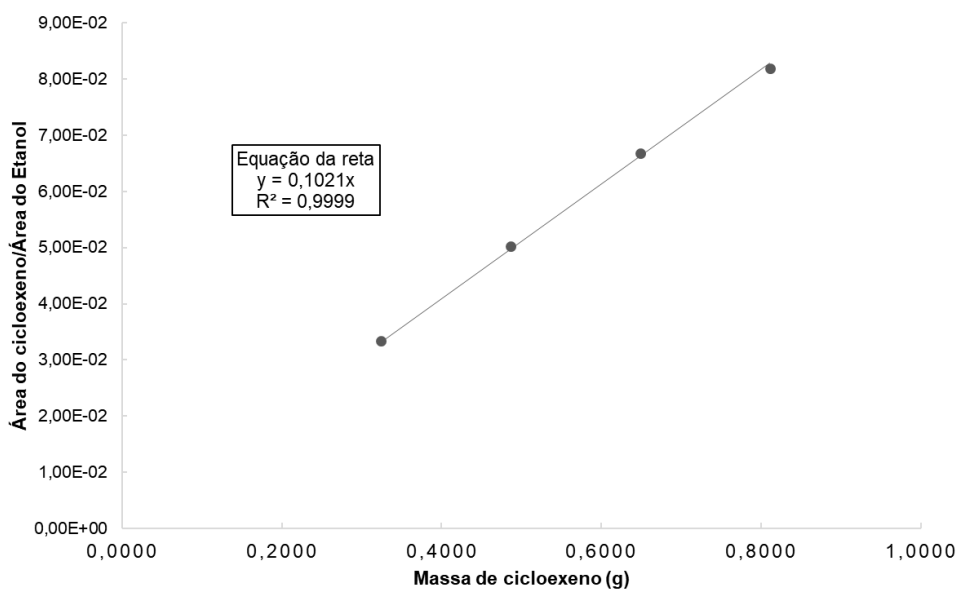
APÊNDICE C – Curvas de calibração do ácido adípico e do cicloexeno feitas por cromatografia gasosa

Figura 35 – Curva de calibração do ácido adípico



Fonte: A autora, 2022.

Figura 36 – Curva de calibração do cicloexeno



Fonte: A autora, 2022.