

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

“OXIDAÇÃO CATALÍTICA DIRETA DE BENZENO A
FENOL UTILIZANDO PALÁDIO E HETEROPOLIÁCIDO”

MARÇO 1998



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

Por: Luís César Passoni

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt



UNIDADE	IQ	
N.º CHAMADA:	UNICAMP	
	P2680	
V.	Es.	
TOMBO BC/	34.666	
PROC.	395/98	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00	
DATA	04/08/98	
N.º CPD	0.1113975-2	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

P2680 Passoni, Luís César
 Oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido / Luís César Passoni. -- Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I. Oxigênio molecular. 2. *Meio heterogêneo. 3. Peneira molecular. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

SOLILÓQUIO DE UM VISIONÁRIO

Para desvirginar o labirinto
Do velho e metafísico mistério
Comi meus olhos crus no cemitério
Numa antropofagia de faminto

A digestão desse manjar funéreo
Tornando sangue transformou meu instinto
De humanas impressões visuais que eu sinto
Nas divinas visões do íncola etéreo

Vestido de hidrogênio incandescente
Vaguei um século improficuamente
Pelas monotonias siderais

Subi, talvez, às máximas alturas
Mas se hoje volto assim com a alma às escuras
É necessário que ainda eu suba mais

A.A.

ÍNDICE

	pag.
RESUMO	1
ABSTRACT	2
CURRÍCULO do AUTOR	3
PRÓLOGO	5

CAPÍTULO I O HETEROPOLIÁCIDO

INTRODUÇÃO	6
Histórico	6
Estrutura	6
Nomenclatura	9
Preparação	10
Estabilidade	12
Solubilidade	12
Acidez	13
Basicidade	15
Potencial de Óxido-Redução	16
OBJETIVOS	19
EXPERIMENTAL	19
Síntese	19
Análise	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
Síntese	20
Espectros IV	22
Difratogramas de raios-X	22
Espectros de ³¹ P RMN	25
CONCLUSÃO	27
BIBLIOGRAFIA	27

CAPÍTULO II

OXIDAÇÃO DIRETA DE BENZENO A FENOL

INTRODUÇÃO	30
Fenol Hoje	30
Possibilidade de Oxidação Direta do Benzeno	31
O Planejamento Fatorial	36
OBJETIVOS	38
EXPERIMENTAL	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
Identificação dos Produtos de Reação	39
Estudos Preliminares	43
Planejamentos Fatoriais	44
Temperatura	45
Pressão de O ₂	46
Tempo	47
Quantidade de substrato	48
Composição do Solvente	49
Quantidade de HPA e Paládio	50
Considerações Mecanísticas	51
CONCLUSÃO	53
BIBLIOGRAFIA	53

CAPÍTULO III

HETEROGENEIZAÇÃO DO SISTEMA

INTRODUÇÃO	55
Fase Pseudo Líquida	55
Catálise Heterogênea em Fase Gasosa	57
Catálise Heterogênea em Fase Líquida	58
Peneiras Moleculares	61
OBJETIVOS	64

EXPERIMENTAL	64
Impregnação de Suportes	64
Síntese das Peneiras Moleculares Contendo HPA ou HPA-Pd	65
MCM-41	65
AIPO VPI-5	66
Reações de Oxidação	66
Caracterização	66
RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
Catalisador Preparado por Impregnação de um Suporte	67
MCM-41 como Suporte	68
AIPO VPI-5 como Suporte	73
CONCLUSÃO	79
BIBLIOGRAFIA	79
EPÍLOGO	82

"Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácidos"

Autor: Luís César Passoni

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx P. 6154 - 13083-970 - Campinas, SP

Palavras-Chave: Oxidação, Benzeno, Fenol, Paládio, Heteropoliácido, Oxigênio Molecular.

RESUMO

O escopo desta tese compreende a heterogeneização de sistema catalítico para oxidação de benzeno a fenol com oxigênio molecular, utilizando paládio e heteropoliácido. Inicialmente procedeu-se a síntese e caracterização, por IV, RMN de ^{31}P , difratometria e fluorescência de raios-X, de heteropoliácidos (HPAs) molibdovanadofosfóricos de composições: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, $\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$, $\text{H}_9\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}$. Estudou-se o efeito das proporções iniciais dos sais na composição final do HPA. Apenas para o HPA $\text{H}_9\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}$ não foi comprovada a estrutura de Keggin. Os HPAs sintetizados foram testados como reoxidantes do paládio na síntese de fenol a partir de benzeno em meio ácido acético / água, tendo oxigênio molecular como oxidante. Para o sistema contendo o $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, que apresentou o melhor desempenho, foram ainda testados os efeitos das variáveis: temperatura, pressão de O_2 , tempo, quantidades iniciais de benzeno, HPA e acetato de paládio e composição do solvente. Estes estudos permitiram alcançar o significativo número de 800 ciclos catalíticos, com uma seletividade de 75% para fenol, nas seguintes condições: 0,02 mmol de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,3 g de $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, 10 mmol de LiOAc , 150 mmol de benzeno, 200 mmol de HOAc , 400 mmol de H_2O , 60 bar de O_2 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h com agitação mecânica a 550 rpm. Procedeu-se a testes de heterogeneização do sistema Pd-HPA por impregnação em sílica, alumina e carvão ativo, bem como a síntese de peneiras moleculares tipo MCM-41 e AIPO-VPI5 contendo HPA ou HPA/Pd em suas cavidades. Os sistemas apresentaram lixiviação dos catalisadores, exceto o AIPO-VPI5 que reteve todo Pd, sofrendo lixiviação apenas dos átomos de vanádio.

"Direct Catalytic Benzene Oxidation to Phenol Using Palladium and Heteropolyacids"

Author: Luís César Passoni

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx P. 6154 - 13083-970 - Campinas, SP

Key Words: Oxidation, Benzene, Phenol, Palladium, Heteropolyacid, Molecular Oxygen.

ABSTRACT

The scope of this thesis is the heterogenization of a catalytic system for direct oxidation of benzene to phenol with molecular oxygen aided by palladium and heteropolyacid. First of all heteropolyacids (HPAs) with the molecular compositions: $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$, $H_7PMo_8V_4O_{40}$, $H_9PMo_6V_6O_{40}$ were synthesised and characterised by IR, ^{31}P NMR, X-ray diffractometry and fluorescence. The final compositions of the HPAs were studied as a function of the composition of the mother liquor. The $H_9PMo_6V_6O_{40}$ HPA was the only one for which the Keggin structure was not confirmed. The HPAs were tested as palladium reoxidants in the Phenol synthesis in acetic acid / water media, using molecular oxygen as oxidant. The best performances were achieved for $H_6PMo_9V_3O_{40}$. The effects of the temperature, O_2 pressure, time, initial quantities of benzene, HPA and palladium acetate and solvent composition were also studied for that HPA. These studies allowed to reach a number of 800 turnovers with a selectivity for phenol of 75% when 0,02 mmol of $Pd(OAc)_2$, 0,3 g of $H_6PMo_9V_3O_{40}$, 10 mmol of LiOAc, 150 mmol of benzene, 200 mmol of HOAc, 400 mmol of H_2O , 60 bar of O_2 at 130 °C for 4 h with 550 rpm mechanic stirring. System heterogenization was attempted by silica, alumina and active charcoal impregnation and, also, by incorporation of HPA or Pd/HPA into the cavities of MCM-41 and AIPO VPI-5 molecular sieves. All the attempts of heterogenization led to the leaching of the catalysts, except for the AIPO-VPI5 which retained all the Pd and only underwent leaching of the V atoms.

Currículo**DADOS PESSOAIS**

Nome: Luís César Passoni

Data de nascimento: 08/11/67

e-Mail: luispassoni@mailcity.com

FORMAÇÃO:

Doutor em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas em 1998

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas em 1993

Técnico em Química pela Escola Técnica Estadual "Cons. Antônio Prado" em 1985

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL:

- 1 Técnico Químico, 3M do Brasil, janeiro/1986 a fevereiro/1988.
- 2 Estagiário de capacitação Docente, IQ - UNICAMP, 1^a semestre de 1997.
- 3 Auxiliar didático, IQ - UNICAMP, 1^o semestre de 1993.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS:

- 1 L.C. Passoni, W.A. Carvalho, U. Schuchardt; "Heterogeneização de Heteropoliácidos e Paládio em AIPO VPI-5 para uso em oxidação de Benzeno a Fenol" 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, CT-18, 1997.
- 2 L.C. Passoni, A.T. Cruz, R. Buffon, U. Schuchardt; "Direct Oxidation of Benzene to Phenol with molecular oxygen catalyzed by palladium in the presence of heteropolyacids", 6th Inter. Symp. on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalysis, Noodwijkerhout - Holanda, pg 108, 1996.
- 3 A.T. Cruz, U. Schuchardt, C.H. Collins, L.C. Passoni; "Palladium catalyzed oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen", II World Congress, IV European Meeting on New Developments in Selective Oxidation, Benalmadeña - Espanha, F1.1-8, 1993
- 4 A.T. Cruz, L.C. Passoni, U. Schuchardt; "Estudo da influência da temperatura na oxidação direta de benzeno com oxigênio molecular", XXXII Congresso Brasileiro de Química, Belém, 1992.

- 5 J.J. Rohwedder, L.C. Passoni, e outros; "Determinação de uréia por análise de injeção em fluxo: Uso de urease suportada naturalmente", 16ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, IC-74, 1993.
- 6 A.L.P. Valente, L.C. Passoni, e outros, "Óleos essenciais: Identificação de componentes principais e caracterização por cromatografia a gás", 16ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, QA-65, 1993.
- 7 M.F.S. Trindade, C.F. Zuin, L.C. Passoni, K.E. Collins; "Uso de um líquido complementar no aproveitamento de colunas tipo *microbore* com detectores de maior dispersão", III Congresso Latino-Americano de Cromatografia, Buenos Aires - Argentina, 72, 1992.
- 8 L.C. Passoni, K.E. Collins; "Estudo da permeação de ácido nítrico em tubos de PEEK", 15ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, FQ-040, 1992.
- 9 L.C. Passoni, K.E. Collins; "Efeitos do contato prolongado entre polímeros e solventes comumente usados em HPLC", 14ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, QA-012, 1991.

ARTIGOS PUBLICADOS:

- 1 A.T. Cruz, L.C. Passoni, C.H. Collins, U. Schuchardt; "Palladium catalyzed oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen", Stud. in Surf. Sci. and Catal., 82 (1994) 551-559.
- 2 L.C. Passoni, A.T. Cruz, R. Buffon, U. Schuchardt; "Direct selective oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen in the presence of palladium and heteropolyacids", J. Mol. Catal., 120 (1997) 238 - 244.
- 3 L.C. Passoni, F. J. Luna, M. Wallau, R. Buffon, U. Schuchardt; "Heterogenization of $H_6PMo_9V_3O_{40}$ and Palladium Acetate in VPI-5 and MCM-41 and their Use in the Catalytic Oxidation of Benzene to Phenol"; aceito para publicação no J. Mol. Catal.

PATENTE:

- 1 U. Schuchardt, A.T. Cruz, L.C. Passoni, "Processo de obtenção de fenol por oxidação direta de benzeno", pedido de privilégio de invenção depositado no INPI/SP, protocolo nº 93/02551, 1993.

PRÓLOGO

Ao iniciar este trabalho, em 1992, como aluno de iniciação científica, egresso do grupo de pesquisa do Prof. Collins, já sabíamos aonde queríamos chegar. A conversa que tive com o Prof. Ulf naquela época foi rápida e direta: eu iria ajudar o Tadini, que na época fazia Mestrado sobre o mesmo sistema, depois entraria no Mestrado, passaria direto para o Doutorado e, durante o Doutorado, iria fazer um "sandwich". Tudo funcionou muito bem, exceto a parte do "sandwich", ingressei no Mestrado em 1994, em 1995, por ocasião do exame de qualificação, pasei para o Doutorado e hoje, em 1998, concluo o Doutorado seis meses antes do prazo legal.

A idéia inicial do projeto era mais ou menos assim: paládio é utilizado para oxidar olefinas, vamos fazê-lo oxidar o benzeno. Dito e feito. No começo a reação funcionava muito mal, produzindo acetato de fenila com rendimentos muito baixos. Realizávamos aqueles experimentos sob refluxo e adicionávamos anidrido acético ao meio, pois acreditávamos que a água era prejudicial ao sistema. O primeiro momento importante foi quando acrescentamos o fator pressão, com isso começamos a obter rendimentos maiores e, fenol!. Outro momento importante foi a introdução do heteropoliácido como cooxidante, substituição ao dicromato. Dobramos o número de turnovers observado. O terceiro momento foi quando descobrimos que a água, ao contrário do que as referências nos faziam acreditar, era benéfica para o sistema.

Nesse momento de despedida queria deixar meus sinceros agradecimentos a algumas pessoas. À Profa Regina, que revisou esta tese e ao Prof. Ulf, que indicou o caminho mas sempre deu a liberdade necessária para eu desenvolver minha independência. Com carinho especial quero agradecer ao Prof. Ken, que me ensinou a fazer ciência durante os quatro saudosos anos em que fui seu aluno de iniciação científica. Obrigado.

CAPÍTULO I**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HETEROPOLIÁCIDOS****INTRODUÇÃO****Histórico:**

Foi Berzélius, em 1826, quem primeiro sintetizou um heteropolicomposto, o sal de amônio do ácido 12-molibdofosfórico. Em 1854, Struve preparou heteropoliácidos de cromo e ferro, propondo tratar-se de sais duplos. Marignac preparou heteropoliácidos em 1862, demonstrando não serem sais duplos. O primeiro estudo sistemático sobre os heteropoliácidos surgiu em 1908 com Miolati, que propôs uma estrutura para estes compostos de acordo com a teoria iônica de Werner. Tal estrutura foi aceita até 1933 quando Keggin, fazendo uso da então recente técnica de difração de raios-X, determinou a estrutura aceita atualmente, conhecida como estrutura de Keggin [1,2].

Estrutura:

Na Tabela 1 temos um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma [1-3].

Tabela 1- tipos de estruturas de heteropolicompostos

fórmula	estrutura	heteroátomos
$XM_{12}O_{40}$	Keggin	P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , C^{4+}
$XM_{12}O_{42}$	Silverton	Ce^{4+} , Th^{4+} ,
$X_2M_{18}O_{62}$	Dawson	P^{5+} , As^{5+}
$XMgO_{32}$	Waugh	Mn^{4+} , Ni^{4+}
XM_6O_{24}	Anderson	Te^{6+} , I^{7+}

Os heteropoliânions são formados por um átomo central, o heteroátomo, tipicamente P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} ou Ge^{4+} , cercado por 6, 9 ou 12 átomos de metais tais como Mo^{6+} , W^{6+} ou V^{5+} , entre outros. A proporção de átomos metálicos para cada heteroátomo é o fator determinante da estrutura.

Os Heteropoliácidos (HPAs) mais estudados, e utilizados em catálise, possuem a estrutura de Keggin. A unidade básica de construção desses HPAs é o octaedro formado por um metal cercado por seis oxigênios; três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10} (Fig.1), na qual um átomo de oxigênio é compartilhado pelos três átomos metálicos; é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo. Quatro grupos M_3O_{10} circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica. Cada uma das unidades M_3O_{10} compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com as outras três, formando assim o HPA com estrutura de Keggin e fórmula geral $XM_{12}O_{40}$, mostrado na Figura 2.

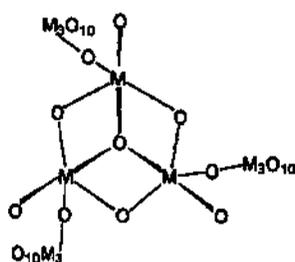


Figura 1- O grupo M_3O_{10}

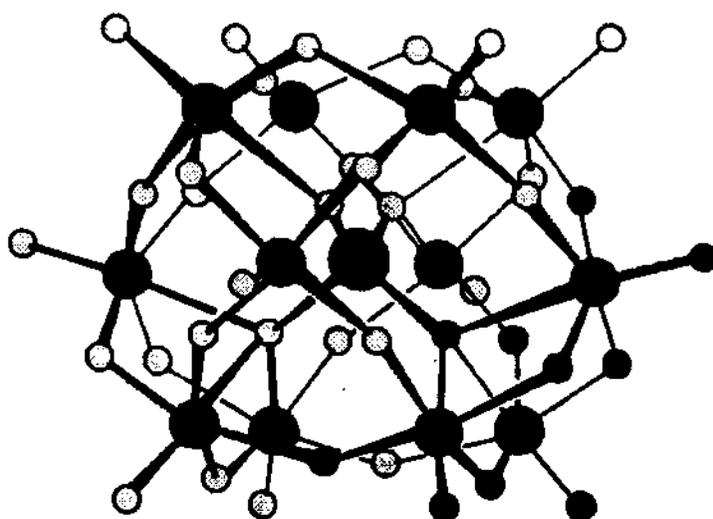


Figura 2- A estrutura de Keggin do HPA. ● Heteroátomo, ● Metais, ○ Oxigênio. Em destaque o grupo M_3O_{10}

Existem alguns casos de isomeria relacionados com os HPAs. A estrutura de Keggin pode apresentar o isômero β , obtido quando se gira um dos grupos M_3O_{10} em 60° . A figura 3 mostra as representações poliedrais dos isômeros α e β . Os HPAs de W^{+6} ou Mo^{+6} tendem a formar o isômero α . Quando W^{+6} ou Mo^{+6} são substituídos por V^{+5} , ou quando ocorre a redução do tungstênio ou do molibdênio, o HPA tende a se converter ao isômero β [4]. Além disso, quando o fósforo é o heteroátomo, a tendência é a formação somente do isômero α [2].

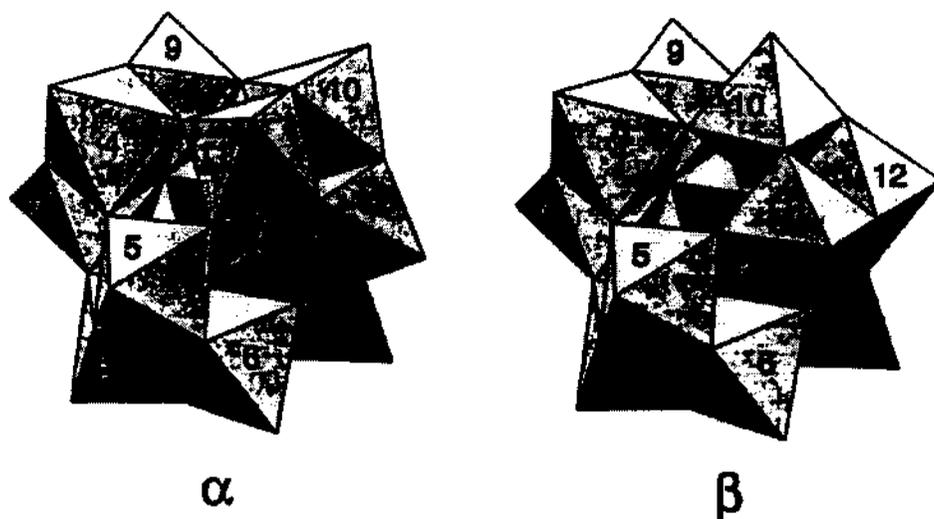


Figura 3- Os isômeros α e β do HPA [2].

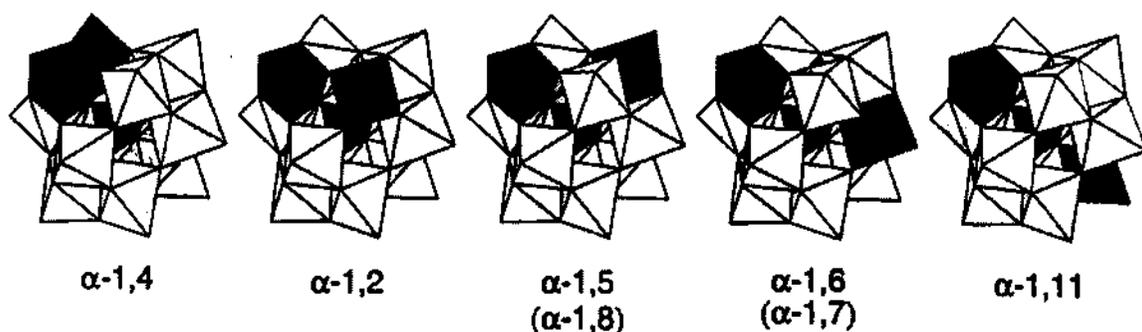


Figura 4. Isômeros de posição do $H_5PMo_{10}V_2$ [4]

Outro caso de isomeria, isomeria de posição, surge quando se utilizam dois metais diferentes na composição do HPA, como $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$. Os átomos de vanádio podem se localizar no mesmo grupo M_3O_{10} ou em grupos diferentes. No segundo caso, podem ainda estar em posições adjacentes, ou não. Não há

como controlar a posição que esses átomos irão ocupar na estrutura do HPA, o que gera vários isômeros de posição, representados na figura 4.

Outro isômero da estrutura de Keggin surge quando da retirada de um metal, juntamente com um oxigênio terminal, ficando o HPA com a fórmula $H_3PM_{11}O_{39}$. Toda a estrutura se mantém inalterada, exceto pela ausência de um metal - daí o nome de estrutura de Keggin lacunar. Esta estrutura é formada quando se ajusta o pH de uma solução de HPA para a faixa de 4 a 6. O interessante desse isômero é que ele pode ser utilizado como ligante de metais de transição em substituição a bases de Schiff ou porfirinas[2,5].

Nomenclatura:

Tabela 2- nomenclatura dos HPAs [1]

Fórmula	Nomenclatura UIQPA	Nomenclatura usual
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	ácido 12- molibdofosfórico	ácido dodecamolibdofosfóri co
$H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$	ácido 10-molibdo-2- vanádiosilícico	ácido decamolibd _o divanádiosilícico
$Na_3[SiMo_{12}O_{40}]$	3-sódio 12- molibdosilicato	dodecamolibdosilicato de trisódio
$Na_6[PMo_{10}V_2O_{40}]$	6-sódio 10-molibdo-2- vanádiofosfato	decamolibd _o divanadiofosfato de hexasódio

A nomenclatura utilizada para os heteropoliácidos encontra pequenas variações na literatura, embora em 1960 a UIQPA[6] tenha tentado unificá-la. Segundo a UIQPA o nome do HPA é dado utilizando-se numerais arábicos para determinar a relação entre os números de átomos dos diferentes metais seguido do nome do metal e, por fim, o nome do ânion simples do heteroátomo. Contudo, o modo mais utilizado para se escrever o nome dos HPAs é utilizando prefixos gregos para indicar a relação de proporcionalidade entre os metais. Exemplos são dados na Tabela 2.

Preparação dos HPAs:

A síntese dos HPAs é feita, comumente, a partir dos oxoânions dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos, e fosfatos. Estes sais são dissolvidos em água e, quando da acidificação desta solução, o HPA é formado. A separação do HPA da solução pode se dar por duas maneiras, ou por precipitação, ou por extração com éter; neste caso, uma quantidade adicional de ácido é necessária para que ocorra a formação do eterato do HPA, que se separa em uma fase distinta.

Alguns autores incluem, ainda, um tempo de refluxo na preparação dos heteropoliácidos. A Tabela 3 traz um resumo esquemático das principais diferenças entre os métodos de preparação utilizados por diferentes autores.

Tabela 3- Principais diferenças nas rotas de síntese dos HPAs com estrutura de Keggin

Autor	Acidificação	Refluxo	Extração
Souchay [7]	12mL de HCl	1h	precipitação com K ⁺ ou NH ₄ ⁺
Kokorin [8]	não é feita	2h	com éter e HCl
Tsigdinos [9]	85 mL H ₂ SO ₄	não faz	com éter
Polotebnova[10]	pH=2	1h	com éter e H ₂ SO ₄

A proporção inicial entre os sais utilizados para a formação dos vários HPAs, bem como a concentração desta solução, também são objetos de controvérsia entre os vários autores. Na Tabela 4 temos as várias proporções usadas para se obter as possíveis composições dos ácidos com fórmula geral H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO₄₀]. Enquanto Souchay utiliza quantidades estequiométricas para produzir ácidos PMo₆V₆, Polotebnova usa grande excesso de V para obter PMo₈V₄, e Tsigdinos usa excesso ainda maior de V do que Polotebnova para obter o ácido PMo₁₀V₂.

Tabela 4- proporção de reagentes utilizadas para obtenção dos HPAs

Ânion (moles)	Tsigdinios e Hallada [9]	Polotebnova et al. [10]		Souchay Courtain [7]	
	Mo ₁₀ V ₂	Mo ₁₀ V ₂	Mo ₉ V ₃	Mo ₈ V ₄	Mo ₆ V ₆
PO ₄ ³⁻	0.01	0.012	0.012	0.012	0.024
MoO ₄ ²⁻	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
VO ₃ ⁻	0.04	0.02	0.08	0.16	0.06
água(mL)	90	250	250	250	200

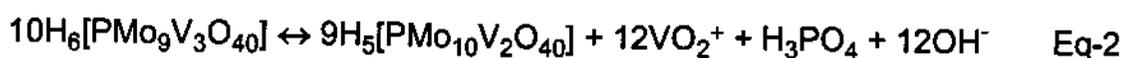
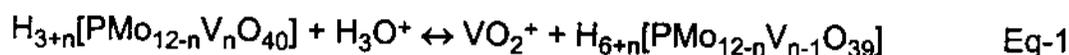
Polotebnova realizou experimentos tentando provar que o tempo de refluxo influencia na composição final do HPA. Os resultados obtidos por eles estão na Tabela 5, onde observa-se uma mudança significativa na composição para as proporções 1:10:2 e 1:10:16 na primeira hora de refluxo mas não se observa mudança significativa na composição das proporções 1:10:4 e 1:10:8. Em nenhum caso é notada mudança significativa após 1h de refluxo

Tabela 5- Efeito do tempo de refluxo na composição final dos HPAs

Proporção inicial dos componentes P:Mo:V	Tempo de refluxo	Composição obtida para o produto
1:10:2	0	1:11,3:0,9
	1	1:10,0:2,0
1:10:4	0	1:9,8:2,1
	5	1:9,6:2,6
1:10:8	0	1:9,5:2,8
	1	1:9,3:2,9
	3	1:8,7:3,2
1:10:16	0	1:9,0:3,1
	1	1:8,1:4,2
	5	1:8,2:3,9

Estabilidade:

Os HPAs são bastante estáveis até 300-400°C, dependendo de sua composição. HPAs de Si são mais estáveis do que HPAs de P. W gera HPAs mais estáveis do que Mo. Ácidos mistos com vanádio são ainda menos estáveis e, quanto mais átomos de vanádio na estrutura, menor a estabilidade. Sais costumam ser mais estáveis que a forma ácida. O isômero β é menos estável do que o α , e pode ser convertido neste por aquecimento. Em solução, os heteropolioxoânions são estáveis em concentrações maiores do que 10^{-2} e em pH ácido[1,2]. Os HPAs são mais estáveis em solventes orgânicos do que em água. Neste solvente toma lugar um equilíbrio de dissociação (eqs 1 e 2) que pode levar meses para se estabelecer e cujo mecanismo não é bem conhecido[11].

Solubilidade:

Os HPAs são muito solúveis em água, com a solubilidade variando na ordem: HPMoV > HPMo > HPW > HSiA, sendo que os HPMoV podem ser solubilizados em sua própria água de hidratação mediante leve aquecimento

Sais de HPAs com cátions grandes como Cs⁺, Ag⁺, Tl⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, etc... são insolúveis. Contudo, excetuando-se sais de césio, podem ser solubilizados com aquecimento. Sais de cátions pequenos são solúveis.

Os HPAs também são muito solúveis em solventes orgânicos oxigenados, como álcoois, éteres e cetonas. Mas, são insolúveis em hidrocarbonetos apolares[1].

Acidez:

Os HPAs são ácidos de Brønsted muito fortes, mais fortes que outros ácidos inorgânicos como HNO_3 , H_2SO_4 ou mesmo HClO_4 [1,2]. Estudos de absorção de piridina investigada por espectroscopia no IV [12] demonstram que toda a piridina é absorvida sob a forma de íons piridínios em sítios ácidos de Brønsted. No estado sólido, em HPAs hidratados, os prótons não se encontram ligados à estrutura do heteropoliânion. Alguns autores [3] sugerem, a partir de estudos de difração de nêutrons e raios-X, que os prótons estão na forma de H_5O_2^+ . Medidas de condutividade elétrica em cristais hidratados mostram que os prótons podem se mover pela rede cristalina quase tão livremente quanto em solução, tendo uma energia de ativação do processo em torno de 15 kJ/mol [13]. Apenas quando se removem as águas de hidratação é que os prótons se ligam à estrutura, localizando-se preferencialmente nos átomos de oxigênio das ligações M-O-M [14].

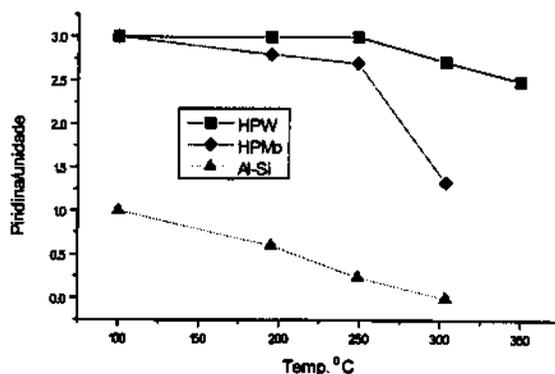
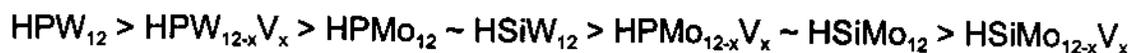


Figura 5. Comparação da dessorção de piridina a partir de heteropoliácidos e alumino-silicato em função da temperatura [12].

Estudos de dessorção de bases como piridina e amônia [15], ilustrados na figura 5, sugerem que os HPAs sólidos são mais ácidos do que outros ácidos sólidos como, por exemplo, aluminossilicatos. Embora o número de sítios por unidade de área superficial seja comparável, nos ácidos tradicionais toda piridina pode ser desorvida a 300 °C, enquanto nos HPAs não se removem as piridinas mesmo a temperaturas mais elevadas, como mostrado na figura 5. Esses estudos permitem, também, estabelecer uma ordem de acidez, que evidencia o papel

fundamental do heteroátomo na determinação da acidez, bem como a influência dos metais. Assim a ordem de acidez é [3,15]:



Quando em solução aquosa, os HPAs apresentam-se totalmente ionizados, só sendo possível medir os pK_4 e pK_5 de ácidos mais fracos como $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$, listados na tabela 6 [16].

Tabela 6. pK de alguns HPAs em solução aquosa [16]

pK	$\text{HPMo}_{10}\text{V}_2$	HPMo_9V_3
pK_4	1,16	1,25
pK_5	2,14	1,62
pK_6	-	2,00

Determinados por regressão linear a partir de dados potenciométricos obtidos em solução $2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$ e $l = 0 - 0,2$.

Porém, em solventes orgânicos pouco polares como a acetona, pode-se determinar os pK dos HPAs e compará-los aos de ácidos como HNO_3 , listados na tabela 7 [14].

Tabela 7. pK de alguns HPAs em acetona [14]

Ácido	pK_1	pK_2	pK_3
H_3PW_{12}	1,6	3,0	4,0
$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{V}$	1,8	3,2	4,4
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}$	2,0	3,6	5,3
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}$	2,0	3,6	5,3
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}$	2,1	3,7	5,6
HNO_3	9,4	-	-
H_2SO_4	6,6	-	-

$t = 25^\circ\text{C}$, $l = 0$

Uma boa explicação para tal diferença na acidez dos HPAs comparada à de outros ácidos inorgânicos pode ser dada pela teoria de atração eletrostática

[17]. Uma vez que nos HPAs as cargas negativas estão deslocalizadas sobre um número muito maior de átomos de oxigênio, a carga efetiva sobre cada centro aceptor de prótons é muito menor do que em qualquer outro ácido, tornando muito menor a atração dos prótons pelo ânion do HPAs. Quando é aumentada a carga negativa total do ânion uma diminuição na acidez é observada, plenamente de acordo com o esperado segundo a teoria de atração eletrostática. A densidade de carga no heteroânion explica, também, a menor acidez observada para heteropoliácidos reduzidos, ou contendo V^{5+} em substituição a W^{6+} ou Mo^{6+} .

Basicidade:

Como demonstrado no item anterior, o heteropoliânion, praticamente, não tem nenhuma característica de base segundo a definição de Brønsted. Porém, ele pode ser definido como uma base mole [1,2,14,18]. Contudo, este fato é apenas citado na literatura como uma forma de explicar como a velocidade da reação de transferência de prótons em catálise ácida depende da concentração do ânion do HPAs e não só da concentração de H^+ .

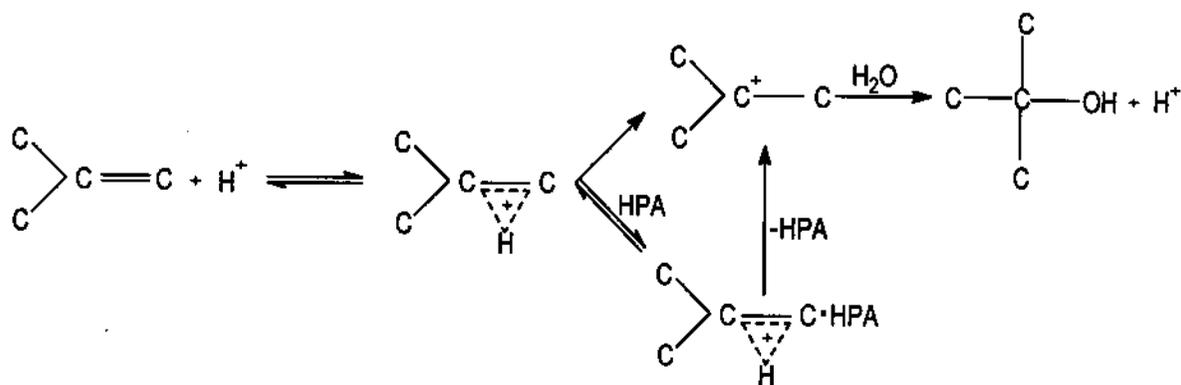
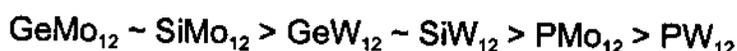


Figura 6. caminhos possíveis para catálise ácida com HPAs [18]

Devido ao fato do heteropoliânion ser uma base de Lewis mole, ele teria um efeito estabilizador de intermediários. Deste modo, haveria dois caminhos para a reação, um comum a todos os ácidos e outro via um intermediário estabilizado, representado na figura 6 [18]. De acordo com este modelo, a velocidade de reação seria dada pela equação 3, onde s é o substrato.

$$r = k_1[s][H_3O^+] + k_2[s][H_3O^+][HpA] \quad (\text{Eq. 3})$$

Um estudo sistemático da basicidade dos HPAs [19] faz uso da técnica de RMN de ^1H para avaliar a basicidade dos HPAs de acordo com o deslocamento químico dos hidrogênios dos grupos hidroxila de 1,1-dihidróxi-2,2,2-tricloroetano quando da formação de compostos heteroconjugados deste com HPAs em nitrobenzeno deuterado. Tal estudo estabelece uma ordem de deslocamento químico, diretamente relacionada com a basicidade, como segue:



A ordem de basicidade é congruente com a de acidez, e também pode ser explicada em termos da teoria de atração eletrostática.

Potencial de Óxido-Redução:

Os heteropoliácidos são oxidantes fortes, podendo envolver mais do que um elétron no processo. Tanto o heteroátomo quanto os metais influenciam o potencial de óxido-redução. Os potenciais redox dos HPAs de silício serão menores que os de HPAs de fósforo [14]. Com relação aos metais que compõem os HPAs, o potencial redox será decrescente na ordem $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$ [3,14,18]. Não foi encontrado na literatura nenhuma explicação para tal ordenação empírica.

Outro fator importante que influencia o potencial redox dos heteropoliácidos é o pH do meio [20]. Normalmente quanto menor o pH maior será esse potencial. A tabela 8 mostra valores de potenciais de oxidação e a tabela 9 ilustra potenciais de oxidação em pH 1 e 3.

Tabela 8- Potenciais de oxidação de alguns HPAs [14]

HPA	SiW_{12}	PW_{12}	SiMo_{12}	PMo_{12}	PMo_{11}V	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$
E (V)	-0,05	0,15	0,63	0,65	0,68	0,71

relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Tabela 9- potenciais de oxidação de alguns HPAs em pH = 1 e 3 [20]

HPA	E (V) - pH 1	E (V) - pH3
PMo ₁₂	0,472	0,353
PMo ₁₁ V	0,534	-
PMo ₉ V ₃	0,732	0,420
PMo ₉ W ₃	0,475	0,342
PW ₉ V ₃	0,460	0,305

em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata, em solução 5×10^{-2} M de HPA a 25°C

A maior vantagem do uso de heteropoliácidos em catálise de oxidação é que eles são, além de agentes oxidantes, também agentes redutores. Alguns heteropoliácidos, notadamente os molibdovanadofosfóricos [20], têm a habilidade de serem oxidados por oxigênio molecular. Assim, heteropoliácidos podem ser utilizados diretamente como catalisadores em reações de oxidação com oxigênio molecular, ou como reoxidante, por exemplo, em reações do tipo Wacker.

Várias tentativas foram feitas para tentar explicar o mecanismo de óxido-redução dos heteropoliácidos [3,5,14], mas nenhuma é realmente satisfatória. Recentemente [18,21], demonstrou-se que o agente oxidante é o grupo VO_2^+ , que se dissocia da estrutura principal para sofrer redução a VO^{2+} . Este grupo retorna à estrutura do HPAs para sofrer a reoxidação pelo oxigênio. Matveev e Kozhevnikov [22] propõem que essa oxidação ocorra com formação de água, o que foi comprovado recentemente [21]. Kozhevnikov [14] defende que o heteropoliácido deve estar protonado para sofrer a reoxidação (Eq.4,5), liberando água, e propõe que o potencial de oxidação seja dado pela equação 6.



$$E = E_0 + (RT / iF) \ln[\text{HPA}][\text{H}^+] / [\text{HHPA}] \quad (6)$$

Essa idéia é bastante coerente com a forma como o potencial de oxidação dos HPAs varia com o pH. Observa-se que a ordem de acidez (HPW > HPMo >

HPMoV) é o inverso da ordem de potenciais de oxidação (HPMoV > HPMo > HPW), que é também a ordem de basicidade, ou seja, como os HPAs devem estar protonados para sofrerem oxidação, serão oxidados mais facilmente aqueles que tiverem a menor acidez de Brønsted. O pH do meio é importante porque o excesso de prótons desloca o equilíbrio de dissociação no sentido das formas não ionizadas. Entretanto o principal fator na oxidação do HPA seria mesmo a facilidade de se protonar o HPA.

O mecanismo da reoxidação do HPA, proposto por Mizuno [5], também contempla a necessidade do HPA estar protonado para ser reoxidado pelo oxigênio molecular, liberando uma molécula de água, como mostrado no esquema da figura 7. Embora este mecanismo seja congruente com os resultados experimentais acreditamos que, na verdade, ocorre primeiramente a oxidação do átomo de vanádio ao qual o oxigênio molecular se coordena, diferentemente do proposto.

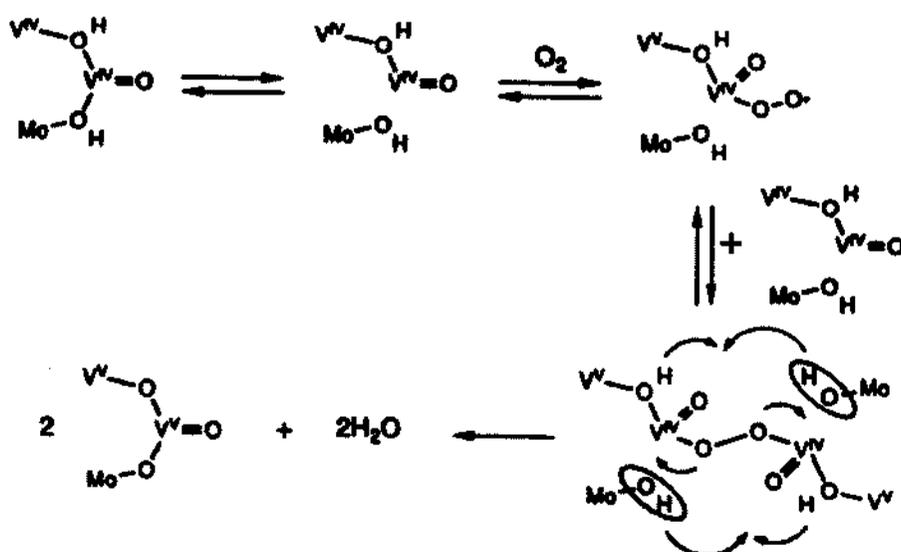


Figura 7. Esquema proposto para reoxidação do HPMoV por oxigênio molecular[5].

Poucos estudos de voltametria cíclica foram encontrados na literatura [19,20]. Keita e Lando [23] observaram, em solução 10^{-3} M de HSiW, cinco ondas de redução para o HPA: -0,265 V, -0,490 V, -0,655 V, -0,830 V, -0,930 V, envolvendo 1, 1, 2, 8 e 12 elétrons respectivamente, mas ondas de oxidação correspondentes não eram bem definidas. Faulkner [24], trabalhando em estado sólido com HSiW \cdot 30H $_2$ O, observou três ondas de redução e oxidação bem

definidas: -0,29 V, -0,45 V e -0,61 V, envolvendo 1, 1 e 2 elétrons respectivamente. Pode-se notar uma congruência, para os valores dos potenciais e o número de elétrons envolvidos, entre os resultados obtidos por Faulkner [24] e as três primeiras ondas observadas por Keita e Lando [23], infelizmente, Faulkner não investigou potenciais abaixo de -0,65 V. As duas ondas observadas por Keita e Lando [23] em -0,83 e -0,93 V, atribuídas a processos envolvendo 8 e 12 elétrons são questionáveis: é pouco provável que existam processos de redução envolvendo tantos elétrons, além disso experimentos demonstram que, quando muito reduzido, o HPA perde a estrutura e, conseqüentemente, a habilidade de ser reoxidado. Isso talvez explique porque Keita e Lando [23] não observaram as ondas de oxidação correspondentes. Contudo podemos concluir que a oxidação do HPA ocorre mais facilmente, e envolvendo maior número de elétrons, com o ácido mais reduzido. Conforme este vai se oxidando, a onda seguinte (oxidação seguinte) tem menor potencial e envolve menos elétrons, tanto em estado sólido quanto em solução. Isto vem confirmar afirmações anteriores que sugerem a necessidade de protonar o ânion para haver a oxidação, e que os prótons no HPA sólido hidratado estão tão livres quanto em solução.

OBJETIVOS:

Sintetizar e caracterizar heteropoliácidos molibdovanadofosfórico em diferentes proporções de molibdênio e vanádio.

EXPERIMENTAL

Síntese dos Heteropoliácidos

Os HPAs foram preparados a partir de fosfato ácido de sódio, metavanadato de sódio e molibdato de sódio, que são dissolvidos em separado, de modo que a quantidade total de água utilizada não ultrapasse 300 mL para uma formulação de 25 mmol de HPA; em seguida juntam-se as soluções e acidifica-se a pH = 2 com cerca de 11 mL (0,18 mol) de ácido sulfúrico concentrado. Para cada formulação proposta foram colocados 20% de excesso de vanadato de

sódio. Refluxou-se a solução acidificada por 1 h, esfriou-se e extraiu-se o HPA em funil de separação, com 250 mL de éter e 30 a 60 mL de H₂SO₄ concentrado. Ao extrato etéreo foi adicionada água e o éter foi evaporado com aquecimento. O HPA obtido foi recristalizado a partir de água, seco em estufa a 100°C por 3 h, e estocado em dessecador.

Análise dos Heteropoliácidos:

As estruturas dos heteropoliácidos foram comprovadas por comparação com dados da literatura de espectroscopia IV, difratometria de raios-X e RMN de ³¹P. Os espectros de IV foram obtidos no espectrofotômetro IV Perkin-Elmer modelo 1600, e os difratogramas de raios-X obtidos no difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XD-3A. Também foram obtidos os espectros de RMN de ³¹P de soluções de concentração 10⁻²M dos HPAs em D₂O, no aparelho Bruker AC300/P. A composição dos HPAs foi determinada por análises de fluorescência de raios-X, realizadas em equipamento Tracor modelo Spectrace 5000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Síntese:

Com base nos métodos de preparação dos HPAs descritos na literatura, desenvolvemos um método muito parecido com o utilizado por Polotebnova[10], diferindo apenas na proporção inicial dos sais. No nosso método modificado utilizamos um excesso de 20% de vanádio em relação às quantidades estequiométricas necessárias. Tal excesso tem por objetivo garantir a introdução dos átomos de vanádio na estrutura do HPA o que, segundo alguns autores [8,9,10], não ocorre de modo tão fácil como para o molibdênio. De fato, observamos que tal excesso de V mostra-se bastante indicado para a obtenção de HPAs com 3 ou 4 átomos de vanádio. É um excesso grande quando se deseja obter estruturas com 2 átomos de vanádio, porém é pouco quando se deseja obter ácidos com 6 átomos de vanádio. A tabela 10 mostra a proporção de átomos de P:Mo:V desejada em comparação com a aferida por fluorescência

de raios-X. A estequiometria dos produtos obtidos não é bem definida, sendo inclusive sugerida[2,3] a possibilidade de que sejam formados HPAs com diversas proporções, contendo entre 0 e n átomos de vanádio, sendo a fórmula apresentada a média dessas proporções.

Tabela 10: Fórmula esperada e obtida para os heteropoliácidos

Proporção desejada (P:Mo:V)	1:12:0	1:10:2	1:9:3	1:8:4	1:6:6
Proporção aferida (P:Mo:V)	1:12:0	1:9,1:2,6	1:8,6:3,3	1:8,4:3,6	1:7,5:4,5

Utilizando 20% de excesso de VO_3^-

Tabela 11: massas obtidas de HPAs e rendimento das sínteses

HPA formulado	PMo_{12}	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	PMo_9V_3	PMo_8V_4	PMo_6V_6
massa (g) esperada	45,6	43,4	42,3	41,2	39,0
massa (g) obtida	42,3	36,3	26,5	22,1	18,6
rendimento	92,7%	83,6%	62,7%	53,5%	47,6%

Outra medida da dificuldade em se obter HPAs com muitos átomos de vanádio é o rendimento obtido quando pretende-se sintetizar HPAs contendo átomos de vanádio. A tabela 11 mostra uma forte queda no rendimento, quando se aumenta o número de átomos de vanádio. Essa perda se deve, em parte, à dificuldade em se obter tais ácidos e, também, à perda na recristalização devido à maior solubilidade dos HPAs com mais átomos de vanádio.

Espectros IV:

Os dados de IV obtidos mostram boa concordância com os apresentados na literatura[1], conforme podemos observar na tabela 12. Os espectros apresentam as mesmas bandas, relativas aos estiramentos da ligações P-O, M-O, e M-O-M, além das bandas relativas à água, independente do HPA analisado. Porém, este resultado não é conclusivo para determinação da formação do HPA, pois a mistura mecânica dos oxoânions utilizados na preparação do HPA resulta num espectro muito similar ao obtido para o HPA.

Tabela 12: Atribuições de bandas do espectro IV para HPAs

Liter. [1]	PMo_{12}	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	PMo_9V_3 (cm^{-1})	PMo_8V_4	PMo_6V_6	atribuição
3300- 3400	3417	3420	3382	3417	3417	ν H ₂ O
1600- 1650	1617	1627	1622	1617	1617	ν H ₂ O
1055- 1100	1064	1061	1060	1064	1064	ν P-O
900- 1000	961	960	959	961	961	ν M-O
700- 850	782	779	773	782	782	ν M-O-M

espectros obtidos em pastilhas de KBr

Difratometria de raios-X:

Quando se desejam informações sobre a estrutura dos HPAs, mais importantes que os espectros de IV são os difratogramas de raios-X. Nanni e Ferrari [26] estudaram, em 1939, o difratograma de raios-X do sal de amônio do ácido dodecamolibdofosfórico. Na figura 6 mostramos uma comparação dos difratogramas obtidos dos sais de amônio dos heteropoliácidos sintetizados neste trabalho com um difratograma montado a partir dos dados de distâncias e

intensidades apresentados por Nanni e Ferrari [25] para o sal de amônio do $H_3PMo_{12}O_{40}$. Os difratogramas obtidos para os heteropoliácidos sintetizados apresentaram boa congruência com a literatura [25] até $2\theta = 65^\circ$. Acima deste valor os picos são de baixa intensidade e se confundem com o ruído, muito intenso devido às restrições do equipamento.

Os difratogramas obtidos para os HPAs contendo 0, 2 ou 3 átomos de vanádio apresentam todos os picos esperados para um HPA com a estrutura de Keggin. Embora todos os sinais apareçam com um valor de 2θ um pouco maior que os determinados, isso deve ser considerado como problema de calibração do equipamento. Essa boa congruência é nossa maior evidência de que conseguimos sintetizar o HPA com estrutura de Keggin de formulação mista Mo:V contendo 0, 2 ou 3 átomos de vanádio. Para o HPA contendo 4 átomos de vanádio algumas diferenças podem ser notadas entre o difratograma obtido e o esperado. Apesar do pico com intensidade 100% aparecer em $2\theta = 26$ conforme o esperado, aparecem dois picos, um em $2\theta = 8^\circ$ e outro em $2\theta = 27^\circ$, sem correspondentes no difratograma padrão, indicando que começam a surgir diferenças no empacotamento do sal de amônio do HPA quando este contém 4 átomos de vanádio. Contudo, todos os sinais esperados encontram correspondentes no difratograma para este HPA, indicando que ainda temos a estrutura de Keggin. Já para o HPA contendo 6 átomos de vanádio observamos diferenças significativas quando comparado com o padrão, o pico com intensidade 100% aparece muito deslocado para a direita, em $2\theta = 32^\circ$. Além disso muitos sinais esperados não aparecem no difratograma para o HPA contendo 6 átomos de vanádio, conforme pode ser observado na figura 8, indicando que provavelmente não conseguimos sintetizar este HPA. Porém podemos imaginar que isso seja devido aos sais de amônio destes HPAs conterem mais que o dobro do número de contra íons que o sal de amônio do HPA estudado por Nanni [25], o que resultaria num empacotamento diferenciado para cristais de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ e $(NH_4)_9PMo_6V_6O_{40}$. Esse efeito seria menos acentuado quando se utilizam menos átomos de vanádio, visto que os difratogramas dos HPAs V2 e V3 são bastante parecidos com o V0.

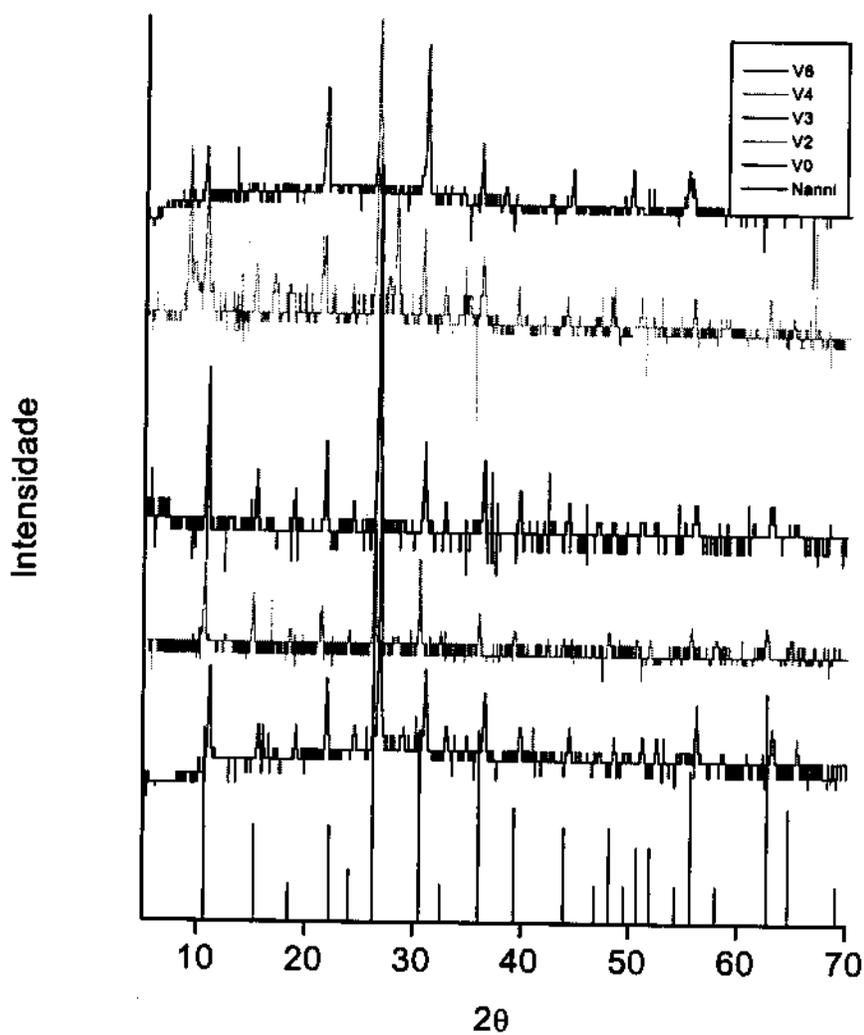


Figura 8. Difratogramas de Raios-X dos heteropoliácidos contendo 6, 4, 3, 2 e 0 átomos de vanádio e difratograma simulado segundo dados de Nanni [25].

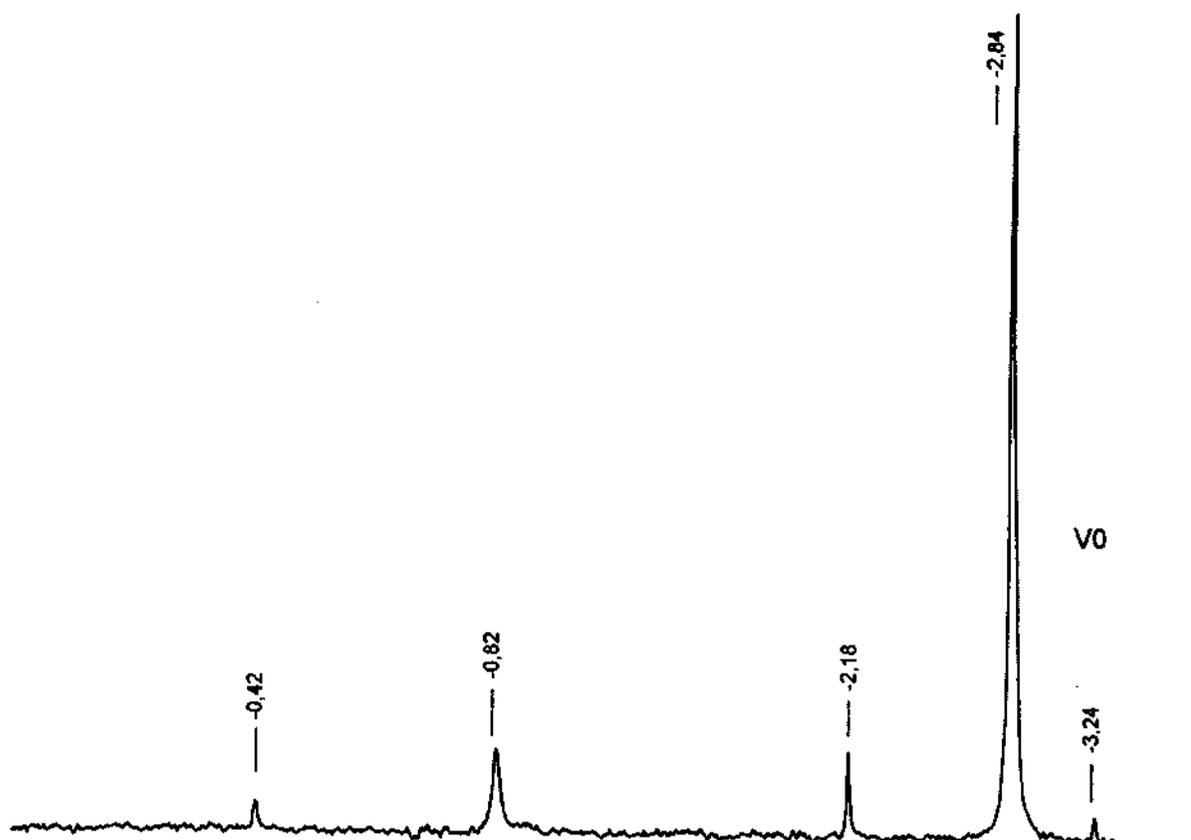
Espectros de ^{31}P RMN:

Figura 9. Espectros de RMN de ^{31}P do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, obtido em solução 10^{-2}M em D_2O

O espectro de RMN de ^{31}P do HPA sem átomos de vanádio está apresentado na figura 9. O sinal em δ 0,42 não pode ser atribuído ao HPA e provavelmente refere-se aos íons fosfato livres. O sinal principal, em $-\delta$ 2,88, refere-se ao ânion do HPA totalmente desprotonado, forma em que se espera encontrar o ácido dodecamolibdofosfórico em solução[16]. Os outros sinais, em δ -0,62, -2,18 e -3,24, possivelmente, referem-se à estrutura de Keggin lacunário, ou ainda ao isômero β .

A figura 10 mostra os espectros de RMN de ^{31}P dos HPAs contendo dois (V2) e três (V3) átomos de vanádio. Nota-se uma multiplicação dos sinais observados nos espectros: quanto maior o número de átomos de vanádio, maior o número de sinais observados nos espectros. Isso é coerente com o maior número de isômeros de posição possíveis quando se produz um HPA misto. Sabendo-se que a abundância estatística de cada isômero de posição do

$H_5PMo_{10}V_2$ [4] é: α -1,4 18,2%; α -1,2 18,2%; α -1,5 18,2%; α -1,6 36,4% e α -1,11 9,1%, poderíamos relacionar os picos observados com os isômeros.

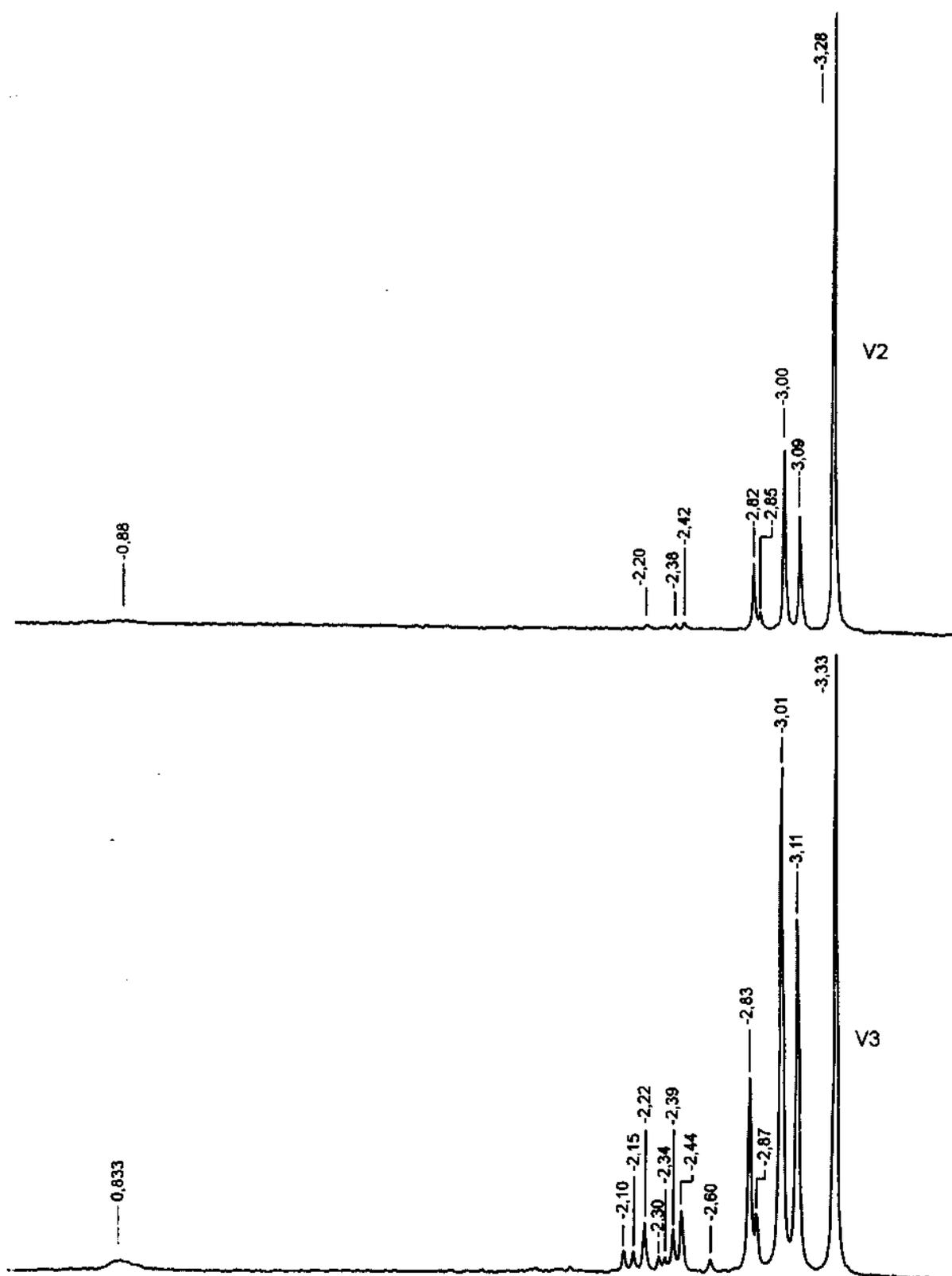


Figura 10. Espectros de RMN de ^{31}P de $H_5PMo_{10}V_2$ (V2) e $H_5PMo_9V_3$ (V3)

Assim, na figura 10 (V2), o sinal em δ -3,28 poderia ser atribuído ao isômero α -1,6; os sinais em δ -3,09, -3,00 e -2,82 aos isômeros α -1,4; α -1,2 e α -1,5, não necessariamente nesta ordem e, por fim, o sinal em δ -2,85 ao isômero α -1,11. Os outros três sinais próximos a estes e de muito baixa intensidade podem ser devido às formas monoprotionadas de alguns destes isômeros ou, ainda, ao isômero β . Ao analisarmos o espectro de RMN de ^{31}P do $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3$ (Fig.10 V3) observamos um número ainda maior de sinais, resultado coerente com o maior número de isômeros de posição possíveis. Os espectros de RMN de ^{31}P dos HPAs contendo 4 e 6 átomos de vanádio mostram um número ainda maior de sinais, devido ao maior número possível de isômeros.

CONCLUSÕES:

A obtenção dos ácidos dodecamolibdofosfórico e molibdovanadofosfóricos com estrutura de Keggin é bastante simples, bastando solubilizar os oxoânions dos metais em seu mais alto estado de oxidação e do heteroátomo com os quais se deseja preparar o HPA, e acidificar esta solução com qualquer ácido forte. Nota-se, apenas, uma acentuada diminuição no rendimento da reação com o aumento do número de átomos de vanádio, provavelmente devido ao aumento da solubilidade. Contudo, a estrutura de Keggin para o HPA contendo 6 átomos de vanádio não foi comprovada.

Os espectros de IV dos HPAs não são conclusivos para determinação da estrutura, cabendo ao difratograma de Raios-X a confirmação da estrutura dos HPAs. O espectro de RMN de ^{31}P é a ferramenta mais indicada para o estudo dos casos de isomeria dos HPAs.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] G.A. Tsigdinos; "Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten", Top. Curr. Chem., **76** (1978) 1.
- [2] M.A. Schwegler, H.M. van Veldhuisen, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum; "Recent (1987-1993) developments in heteropolyacid catalysts in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis", Recl. Trav. Chim. Pays-

- Bas, **113** (1994) 115.
- [3] M. Misono; "Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten", *Catal. Rev. Sci, Eng.*, **29** (1987) 269.
- [4] L. Petterson, I. Andersson, A. Selling, J.H. Grate; "Characterization of the Isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphate Ions in Aqueous Solution by ^{31}P and ^{51}V NMR", *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 982.
- [5] M. Misono, N. Mizuno; "Heteropolyanions in catalysis", *J. Mol. Catal.*, **86** (1994) 319.
- [6] "Nomenclature of Inorg. Chem." in: *J. Am. Chem Soc.*, **82** (1960) 5523.
- [7] P. Souchay, P. Courtin; " Nouveaux hétéropolyanions molybdiques et tungstiques fortement substitués par le vanadium", *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270** (1970) 1714.
- [8] A.I. Kokorin; "Phosphomolybdenovanadic and Phosphotungstovanadic Aids", *J. Gen. Chem.*, **24** (1954) 697.
- [9] G.A. Tsigdinos, C.J. Halda; "Molybdovanadophosphoric Acids and Their Salts. I. Investigation of Methods of Preparation and Characterization", *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 437.
- [10] N.A. Polotebnova, N.V. Cheu, V.V. Kal'nibolotskaya; "Properties of Vanadomolybdophosphoric Acids with Varying Concentrations of Molybdenum and Vanadium", *Russ. J. Inorg. Chem.*, **18** (1973) 216.
- [11] K.I. Matveev, I.V. Kozhevnikov; "New Homogeneous Catalysts Based on Heteropoly Acids", *Kinet. Katal.*; **21** (1980) 1189.
- [12] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda; "Structure and Acidity of 12-Molybdophosphoric Acid and Its Salts in Solid State as Characterized by Infrared Spectroscopy", *Chem. Lett.*, (1979) 17.
- [13] O. Nakamura, K. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake; "High-Conductivity Solid Proton Conductors: Dodecamolybdophosphoric Acid and Dodecatungstophosphoric Acid Crystals", *Chem Lett.* (1979).
- [14] I.V. Kozhevnikov; "Advances in Catalysis by Heteropolyacids", *Russ. Chem. Rev* **56** (1987) 811.
- [15] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konoshi, K. Sakata, Y. Okuhara, Y. Yoneda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 400.
- [16] A.A. Ivakin, L.D. Kurbatova, L.A. Kapustina; "Potentiometric Study of the

- Acid-Base Properties of Vanadomolybdophosphoric Heteropolyacids”
Russ. J. Inorg. Chem., **23** (1978) 1408.
- [17] K.I. Matveev, I.V. Kozhevnikov; “Heteropolyacids in Catalysis”, Russ. Chem. Rev., **51** (1982) 1075.
- [18] I.V. Kozhevnikov; “Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis”, Catal Rev. Sci. Eng., **37** (1995) 311.
- [19] L. Barcza, M.T. Pope; “Heteroconjugation of Inorganic Anions in Nonaqueous Solvents. III. Complexes of Polymolibdates and -tungstates with Chloral Hydrate”, J. Phys. Chem, **79** (1983) 92.
- [20] K.I. Matveev, E.G. Zhizhina, L.I. Kusnetsova, R.I. Maksimovskaya, S.N. Pavlova; “Oxidation of CO to CO₂ by Heteropolyacids in the Presence of Palladium”, J. Mol. Catal., **38** (1986) 345.
- [21] Th. Ilkehans, B. Herzog, Th. Braun, R. Schlög; “The nature of the Active Phase in the Heteropolyacid Catalyst H₄PVMo₁₁O₄₀•32H₂O Used for the Selective Oxidation of Isobutiric Acid”, J. Catal., **153** (1995) 275.
- [22] K.I. Matveev, I.V. Kozhevnikov; “New Homogeneous Catalysts Based on Heteropolyacids” Kinet. Katal., **21** (1980) 855.
- [23] B. Keita, L. Lando; “Activation of Electrode surfaces / Application to the Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction”, J. Electroanal. Chem., **191** (1995) 411.
- [24] P.J. Kulesza, L.R. Faulker, J.C. Walter, G. Klemperer; “Solid-State Electrochemistry: Voltametric Monitoring of Redox Transitions in Single Crystals of Silicotungstic Acid” J. Am. Chem. Soc., **113** (1991) 379.
- [25] A. Ferrari, O. Nanni; “Ricerche sui Sali degli Eteropoliacidi. -1. Struttura dei Fosfo e degli Arsenidodecamolibdati e dei Fosfo e degli Arsenidodecawolframati di Ammonio, di Potassio e di Tallio”, Gazz. Chim. Ital., **69** (1939) 301.

CAPÍTULO II

OXIDAÇÃO DIRETA DE BENZENO A FENOL

INTRODUÇÃO

Fenol Hoje:

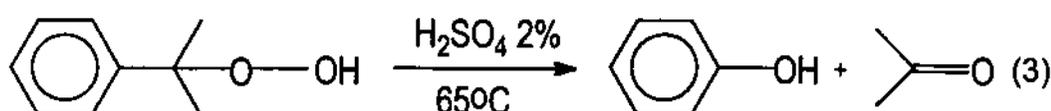
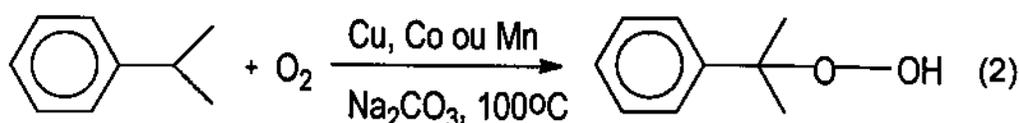
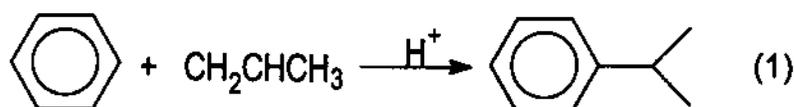
O fenol é um importante insumo da indústria química de base, sendo o segundo principal derivado do benzeno em volume de consumo. Em 1989 foram produzidas 4,5 milhões de toneladas de fenol, das quais 38% foram destinadas à produção de resinas fenólicas, 21% à obtenção de bisfenol-A, 15% à produção de ϵ -Caprolactama e 26% à obtenção de outros produtos, tais como ácido adípico, alquilfenóis, clorofenóis etc...[1].

Embora seja possível isolar-se fenol de materiais betuminosos a quantidade obtida desta forma é insignificante. A quase totalidade do fenol comercializado é obtida por rotas sintéticas. Sinteticamente, o fenol pode ser obtido por vários processos, todos em múltiplas etapas:

- ① Processo clássico de sulfonação: utiliza benzeno como substrato, tem o ácido benzeno sulfônico como intermediário.
- ② Processo Dow-Bayer: parte do benzeno e tem cloro-benzeno como intermediário.
- ③ Processo Dow-California Reserch: tem o tolueno como material de partida e o ácido benzóico como intermediário.
- ④ Processo Scientific Design: o substrato é o cicloexano, o intermediário é uma mistura de cicloexanol/cicloexanona.
- ⑤ Processo Hock: partindo de benzeno e propeno tem-se cumeno como intermediário e acetona como sub-produto.

Apesar das várias rotas sintéticas possíveis quase a totalidade do fenol é produzido pelo processo Hock [1]. A síntese do fenol via cumeno foi desenvolvida por Hock e Lang em 1944. Segundo este processo, o benzeno é alquilado a iso-propilbenzeno (cumeno) (Eq. 1), o qual é oxidado a hidroperóxido

de cumeno (Eq. 2) que, posteriormente, sofre clivagem em meio ácido para produzir fenol e acetona (Eq. 3).

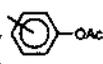


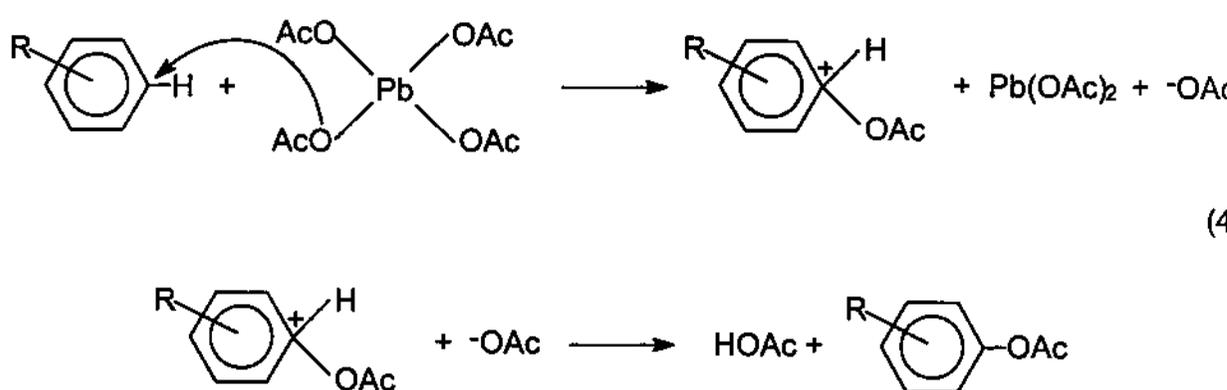
O cumeno obtido na propilação do benzeno pode ser oxidado a hidroperóxido de cumeno em uma emulsão contendo Na_2CO_3 , em $\text{pH}=8,5-10,5$ a $90-130^\circ\text{C}$ e uma pressão de 5-10 bar de O_2 , ou em fase homogênea a 120°C . Esses processos utilizam sais de Cu, Mn, ou Co como catalisadores e a conversão nesta etapa deve ser limitada a 35-40% para manter uma alta seletividade. A etapa da clivagem catalisada por ácido também é conduzida em fase homogênea, com 0,1-2% de H_2SO_4 , a $60-65^\circ\text{C}$, em acetona, segundo a variante Hércules, ou em fenol, segundo a versão Rhône-Poulenc. A Phenolchemie opera um processo bifásico com 40% de H_2SO_4 a 50°C [1]. Os inconvenientes deste processo são, além das várias etapas, a produção de grande quantidade de resíduos e acetona, de baixo valor comercial. Nenhum processo de oxidação direta de benzeno a fenol é utilizado atualmente pela indústria.

Possibilidade de Oxidação Direta do Benzeno:

Devido à dificuldade com que ocorrem as reações de oxidação do benzeno torna-se necessário o uso de condições drásticas. Estas condições dificultam o desenvolvimento de um processo seletivo, uma vez que os produtos obtidos são mais reativos que o substrato, pois o anel benzênico é ativado pela

entrada dos substituintes. Contudo, alguns avanços foram conseguidos nesta área, principalmente utilizando-se metais de transição como catalisadores[2-6].

Harvy e Norman [2] estudaram as reações de tetraacetato de chumbo com benzenóides em ácido acético. Observaram que, somente a temperaturas de cerca de 120°C, benzeno reage com $Pb(OAc)_4$, produzindo tolueno e seus derivados. Contudo, a 80°C, tolueno reage com $Pb(OAc)_4$ produzindo acetato de Toluíla () . Resultados similares foram obtidos quando da utilização de nitrobenzeno e anisol. Os autores sugeriram um mecanismo conforme a equação 4. Outro produto formado é o benzaldeído.



Van Helden e Verberg [3], utilizando cloreto de paládio em ácido acético, conseguiram realizar o acoplamento oxidativo de benzeno, tolueno e outros benzenóides.

Davidson e Triggs [4] estudaram as reações de benzeno, tolueno e xileno com $Pb(OAc)_4$ e acetato de paládio(II). Quando da utilização de tetraacetato de chumbo, obtiveram resultados similares aos obtidos por Harvy e Norman. Porém, quando utilizavam $Pd(OAc)_2$, em ácido acético, a 100°C, na presença de acetato de sódio, observaram que benzeno produzia acetato de fenila e bifenila em quantidades aproximadamente iguais. Produtos similares eram obtidos para tolueno e xileno, mas os produtos principais eram resultantes da acetoxilação da cadeia secundária, preferencialmente à acetoxilação do núcleo aromático

Em 1970, Henry [5] estudou a oxidação de aromáticos e mercuratos de compostos aromáticos na presença de Pd(II) e nucleófilos (X^-), tais como acetatos de metais alcalinos, e oxigênio molecular, sob refluxo, observando a formação de produtos de acoplamento oxidativo. O mesmo autor verificou que a

distribuição de produtos muda completamente quando da adição de oxidantes fortes, tais como: dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), óxido de cromo (CrO_3), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e outros, obtendo, principal e finalmente, produtos oriundos de substituições nucleofílicas no anel aromático.

Em 1980, Matveev e Kozhevnikov [6] propuseram o uso de heteropoliácidos (HPA) como reoxidantes do paládio em substituição ao cobre em reações do tipo Wacker, conseguindo realizar acoplamentos oxidativos, oxidações e acetoxilações do benzeno. Porém, os rendimentos eram muito baixos.

Nosso grupo vem estudando este processo desde 1990, quando Daimler [7] reproduziu os experimentos de Henry. Cruz e outros [8,9] estudaram o efeito de vários nucleófilos como acetatos de metais alcalinos e acetato de mercúrio, na reação de oxidação do benzeno (Tab. 1), observando a produção de acetato de fenila como produto principal. Observaram, também, que, entre os acetatos testados, o acetato de lítio promove uma maior produção de acetato de fenila e um maior número de turnover.

Tabela 1) Efeitos de diferentes nucleófilos na oxidação do benzeno [9].

Nucleófilo	PhAOc	PhOH (mmol)	Ph-Ph	NT
LiOAc	2,9	< 0,1	0,4	7,4
NaOAc	2,5	< 0,1	0,1	5,4
KOAc	2,2	< 0,1	0,7	7,2
Hg(Oac) ₂	0,5	< 0,1	< 0,1	1,1

Condições: 0,5 mmol de $Pd(OAc)_2$; 100 mmol de benzeno; 10 mmol de $K_2Cr_2O_7$; 12 mmol de MOAc; 23 mL de HOAc; 50 mmol de AcOAc; 1bar O_2 ; 90°C; 24h. NT = número de "turnover"

Alguns oxidantes fortes comerciais (Tab. 2) também foram estudados, tendo o dicromato apresentado melhor desempenho.

Observa-se, nestes dois estudos, que o principal produto obtido foi o acetato de fenila, e não o fenol. Cumpre realçar que estes estudos foram realizados a 90 °C.

Tabela 2) Efeito de diferentes co-oxidantes na oxidação de benzeno [9].

Co-oxidante	PhOAc	PhOH (mmol)	Ph-Ph	NT
$K_2Cr_2O_7$	2,9	< 0,1	0,4	7,4
$KMnO_4$	1,4	< 0,1	0,1	3,2
CrO_3	0,6	< 0,1	0,3	2,4
$Cu(Oac)_2$	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1

Condições: 0,5 mmol de $Pd(OAc)_2$; 100 mmol de benzeno; 10 mmol de co-oxidante; 12 mmol de $LiOAc$; 23 mL de $HOAc$; 50 mmol de $AcOAc$; 1bar O_2 ; 90°C; 24h. NT = número de "turnover"

Como podemos observar na figura 1, nesta temperatura não ha formação de fenol, que somente pode ser observado acima de 100 °C, atingindo um máximo em torno de 135 °C.

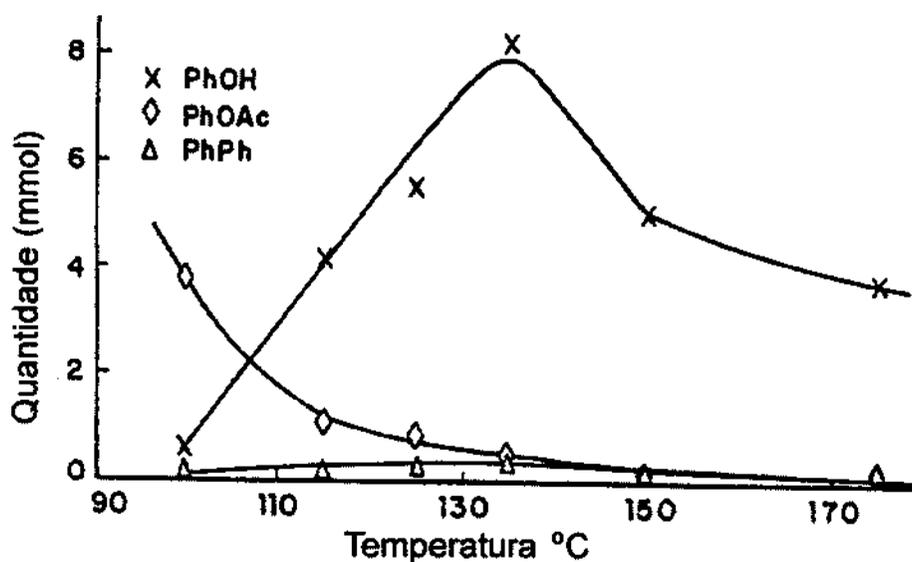


Figura 1. Variação da distribuição dos produtos da oxidação do benzeno em função da temperatura [9]. Condições: 0,5 mmol de $Pd(OAc)_2$; 100 mmol de benzeno; 10 mmol de $K_2Cr_2O_7$; 12 mmol de $LiOAc$; 23 mL de $HOAc$; 50 mmol de $AcOAc$; 15 bar O_2 ; 24h.

A figura 2 ilustra o efeito da concentração do nucleófilo. Notou-se que o aumento da quantidade de nucleófilo implica num aumento na produção de fenol, principalmente por melhorar a seletividade do sistema, pois o número de turnover permanece constante, em torno de 35.

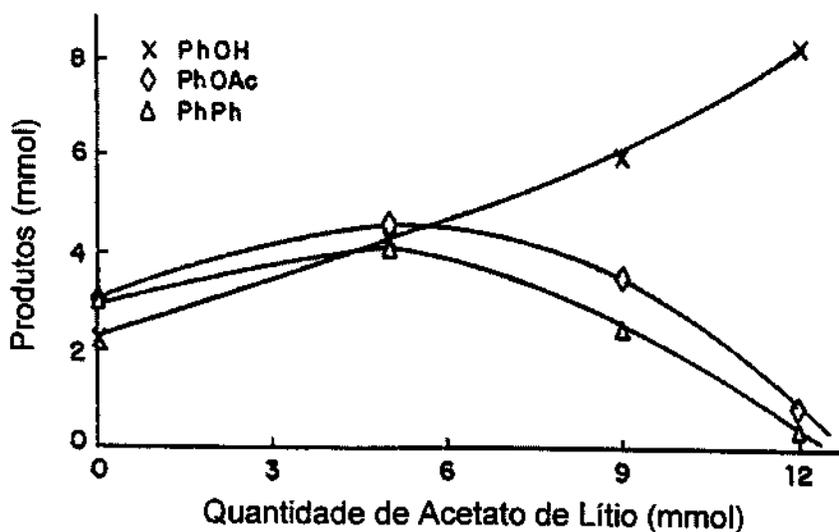


Figura 2. Produtos da oxidação do benzeno em função da concentração do nucleófilo [9]. Condições: 0,5 mmol de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; 100 mmol de benzeno; 1 mmol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 23 mL de HOAc; 50 mmol de AcOAc; 15 bar O_2 ; 135°C; 24h.

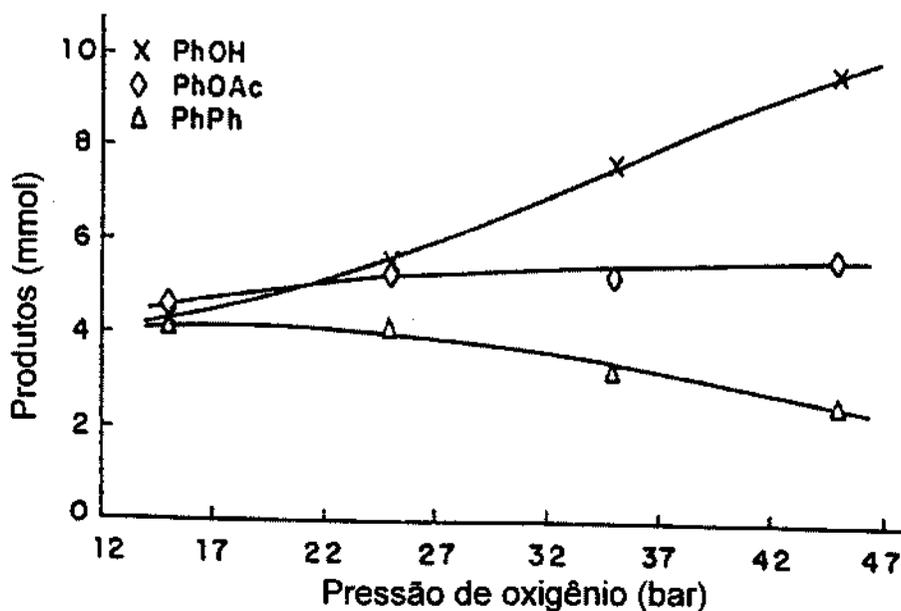


Figura 3. Produtos da oxidação do benzeno em função da pressão de oxigênio [9]. Condições: 0,5 mmol de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; 100 mmol de benzeno; 1 mmol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 5 mmol de LiOAc; 23 mL de HOAc; 50 mmol de AcOAc; 135°C; 24h.

Foi também estudado o efeito da pressão de O_2 na reação de oxidação do benzeno (Fig.3). Observou-se que um aumento da pressão propicia um aumento em ambos, no número de turnover e na seletividade para o fenol. Foram obtidos números de *turnover* da ordem de 40, com seletividade para fenol da ordem de 60%, e o processo foi patenteado [10]. Tive a oportunidade de participar deste trabalho como aluno de iniciação científica.

O Planejamento Fatorial:

A quimiometria consiste, essencialmente, na aplicação de ferramentas estatísticas tanto na análise dos resultados quanto no planejamento dos experimentos pode-se citar como exemplos o planejamento fatorial, planejamento de misturas e otimização "simplex". Tais técnicas não substituem o conhecimento que o profissional tem sobre o assunto, mas, se utilizada corretamente, permite que se obtenha mais informações sobre o sistema com um número menor de experimentos. Outra vantagem do planejamento fatorial é que variamos todas as variáveis ao "mesmo tempo". Caso fizéssemos um estudo univariado correríamos o risco de ter que reestudar uma ou mais variáveis para analisar seu comportamento após termos ajustado outra variável.

As 'variáveis' são os fatores que pretendemos estudar, como temperatura, tempo, etc... 'Níveis' das variáveis são os valores que estas assumem nos experimentos. 'Resposta' é o que pretendemos estudar num sistema: seletividade, número de *turnover*, etc...'Efeito' é o quanto uma variável influencia o valor da resposta.

Classificamos um planejamento fatorial segundo o número de variáveis e os níveis que estas podem assumir. Estudando-se 4 variáveis em dois níveis distintos temos um planejamento 2^4 (esse planejamento terá 16 experimentos, $2^4=16$). Esses 16 experimentos são todas as combinações possíveis de todas as variáveis. A tabela 3 traz os experimentos para um planejamento 2^4 , os termos '+' e '-' na tabela referem-se aos níveis que a variável irá assumir. Por exemplo, se a variável 'A' for temperatura e se os níveis escolhidos para variação da temperatura forem 50 e 100°C o nível '-' para a variável 'A' será 50°C, e o nível '+' será 100°C. Esses níveis são determinados pelo pesquisador, com base nos seus conhecimentos sobre o sistema.

Tabela 3) Níveis das variáveis em um planejamento fatorial 2^4 .

Experimentos	Variáveis			
	A	B	C	D
1	+	+	+	+
2	+	+	+	-
3	+	+	-	+
4	+	+	-	-
5	+	-	+	+
6	+	-	+	-
7	+	-	-	+
8	+	-	-	-
9	-	+	+	+
10	-	+	+	-
11	-	+	-	+
12	-	+	-	-
13	-	-	+	+
14	-	-	+	-
15	-	-	-	+
16	-	-	-	-

Quando muitas variáveis são estudadas pode-se reduzir o número total de experimentos sem perder a confiabilidade dos dados. por exemplo, partindo-se de um planejamento fatorial completo 2^4 pode-se reduzir o número de experimentos pela metade, fazendo um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com 8 experimentos. Os níveis para as três primeiras variáveis são determinados como em um planejamento 2^3 e a determinação dos níveis para a quarta variável são o resultado do produto das outras três colunas. A tabela 4 mostra como ficariam os níveis das variáveis em um planejamento 2^{4-1} .

Tabela 4) Níveis das variáveis em um planejamento fatorial 2^{4-1} .

Experimentos	Variáveis			
	A	B	C	D
1	+	+	+	+
2	+	+	-	-
3	+	-	+	-
4	+	-	-	+
5	-	+	+	-
6	-	+	-	+
7	-	-	+	+
8	-	-	-	-

O cálculo do efeito de cada uma das variáveis é a média dos resultados dos experimentos com nível '+' subtraída da média dos resultados dos experimentos com nível '-'. Supondo que o efeito para nossa variável A (temperatura) para a resposta 'seletividade' tenha sido -30%, isso significa que aumentar a temperatura de 50 para 100°C diminui a seletividade em 30%. Alguns ensaios devem ser efetuados em replicata para avaliar-se o erro experimental e verificar se os valores dos efeitos calculados são significativos, ou seja, se ficam acima ou abaixo do erro experimental [14].

OBJETIVOS:

Determinar a eficiência de vários heteropoliácidos como co-oxidantes do paládio na oxidação do benzeno. Determinar a influência de vários fatores como temperatura, pressão, tempo de reação, concentração do substrato, solvente, concentração do HPA e do catalisador, visando obter um processo seletivo para a oxidação do benzeno a fenol, em uma única etapa.

EXPERIMENTAL:

As reações foram realizadas em autoclave Parr modelo 4842, com copo de 100 mL revestido com teflon, e agitação mecânica. A autoclave foi carregada com quantidades variadas de benzeno, água, ácido acético, acetato de paládio, HPA e acetato de lítio, pressurizada com O₂. Fixou-se a agitação em 550 rpm, por tempos variados, a várias temperaturas.

Os produtos da reação foram identificados por CG-EM em cromatógrafo a gás HP 5890 série II, equipado com coluna capilar Carbovax 20M, acoplado ao espectrômetro de massas HP 5790B. A cromatografia foi realizada com rampa de aquecimento de 5°C / min até 180°C após 4 min a 40°C.

A quantificação dos produtos foi realizada por comparação com uma curva de calibração em Cromatógrafo a líquido em sistema Waters equipado com duas bombas de pistões duplos de alta pressão modelo 510, uma coluna de fase reversa C-18 Radial Pak Cartridge de 100 mm × 5mm e um detector com matriz de fotodiodos modelo PDA 991, capaz de obter espectros na região do UV-Vis. A separação foi realizada com gradiente metanol/água, iniciando a 60/40 (v/v) e atingindo 100% metanol em 9 min. As amostras foram preparadas por diluição em MeOH/H₂O 60/40 (v/v).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Identificação dos Produtos de Reação:

Inicialmente, uma mistura reacional foi submetida à análise em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas, que permitiu identificar os produtos da reação. A figura 4 traz o espectro de massas obtido para o fenol. Contudo, não é um procedimento adequado para as análises de rotina, devido à presença de ácido acético nas amostras, que afeta a vida útil da coluna cromatográfica.

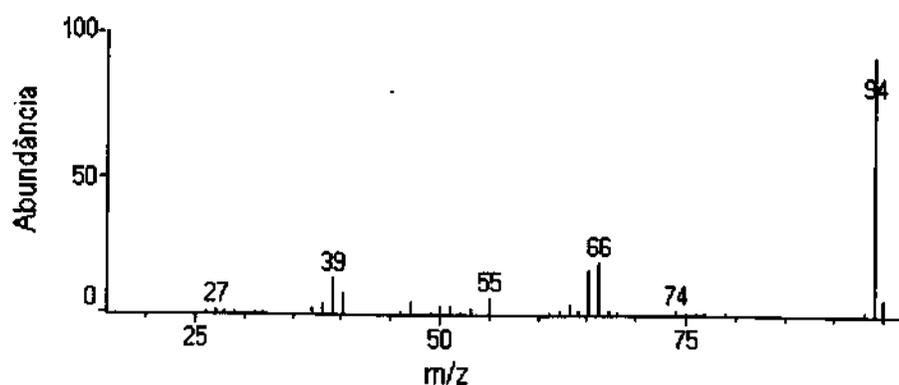


Figura 4. Espectro de massas do fenol.

As quantificações de rotina foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se curvas de calibração. A figura 5 mostra um cromatograma típico para os padrões.

A identificação dos picos cromatográficos foi feita por comparação dos espectros de UV-Vis e por adição de padrão à amostra. A certeza da completa separação dos produtos foi assegurada por comparação dos espectros UV-Vis do início, meio e fim dos sinais cromatográficos. A figura 6 mostra os espectros obtidos para o pico relativo ao fenol.

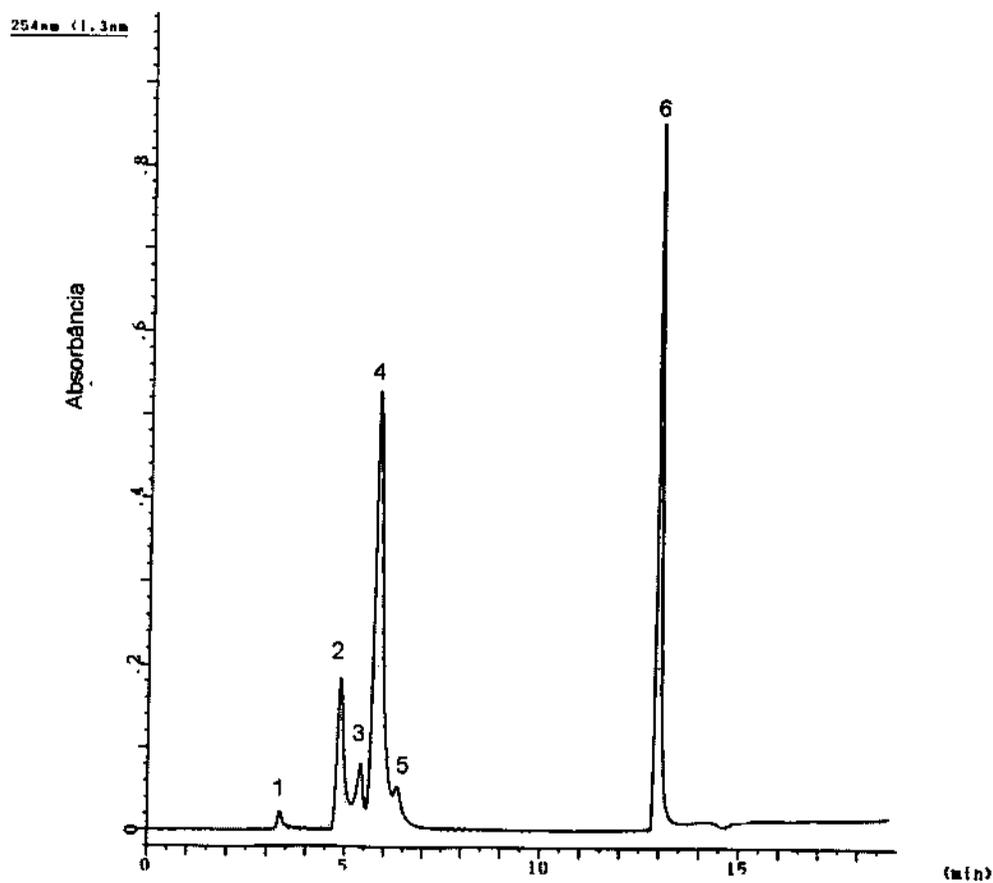


Figura 5. Cromatograma de padrões. 1: ácido acético, 2: fenol, 3: ácido benzóico, 4: benzaldeído, 5: acetofenona, 6: benzofenona

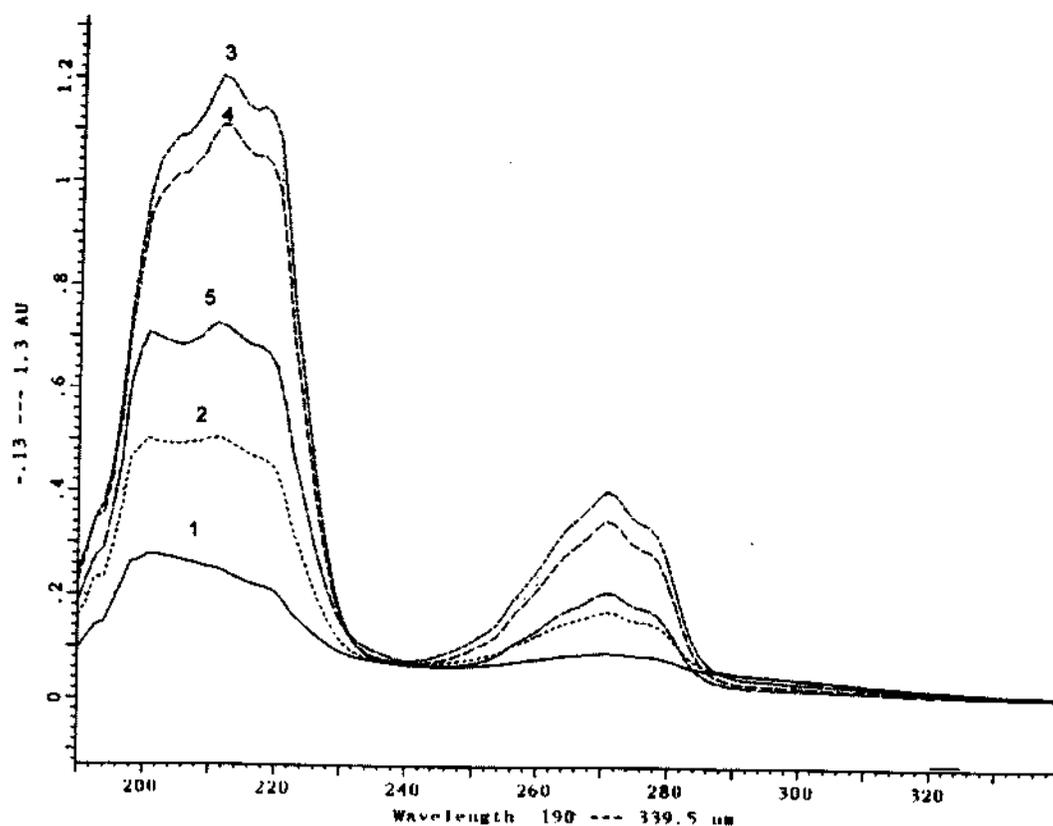


Figura 6. Espectros UV-Vis do Sinal Cromatográfico do Fenol. 1: início, 3: meio, 5: fim

A borra produzida nos primeiros testes catalíticos foi submetida à análise elementar, segundo a qual a fórmula mínima seria C_3H_2O . Provavelmente, trata-se de $C_6H_4O_2$, sendo que C_6 deve referir-se ao anel aromático. Obtêve-se, também, o espectro IV deste material, mostrado na figura 7.

O sinal observado em 1488 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação $C=C$, demonstrando tratar-se de um composto aromático. Também o sinal em 755 cm^{-1} confirma a aromaticidade, pois pode ser atribuído ao estiramento C-H de composto aromático. Em 1201 cm^{-1} aparece o sinal que pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-O do fenol [11]. Devido a essas observações, acreditamos que essa borra gerada em certas condições pode ser o resultado da polimerização dos produtos da reação.

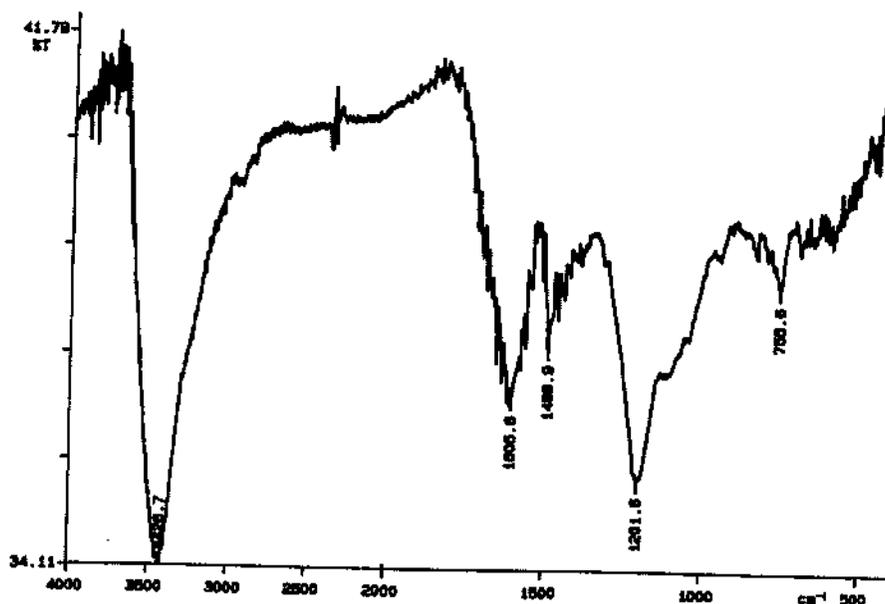


Figura 7. Espectro Infravermelho da borra de reação

Estudos Preliminares:

Foram efetuados estudos preliminares utilizando vários heteropoliácidos tendo fósforo como heteroátomo e os metais molibdênio e vanádio em proporções variadas. Os resultados aparecem na tabela 5.

Tabela 5: Produtos de reações de oxidação do benzeno com diferentes HPAs

Reação	HPA	Fenol	Benzal	Acetof.	Benzof	Bif.	Sel.	TN
		(mmol)						
1	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3	-	37
2	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	5,8	0,3	1,4	1,4	0,9	49,5	167
3	$\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	6,8	0,1	1,0	1,1	0,4	62,4	156
4	$\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$	7,2	0,3	1,8	1,5	0,1	57,6	178
5	$\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}$	6,2	0,2	1,7	1,4	0,1	55,8	158

Outras condições: 300 mmol de HOAc, 100 mmol de H_2O , 100 mmol de benzeno, 0,15 g de HPA, 0,07 mmol de Pd, 10 mmol LiOAc 60 bar de O_2 a 120°C por 4 h. (benzal.= benzaldeído, acetof.= acetofenona, benzof.= benzofenona, bif.= bifenila,

Sel.=seletividade = $\eta_{\text{fenol}}/\Sigma\eta_{\text{produtos}}$, $TN=\text{turnover number} = \Sigma\eta_{\text{produtos}}/\eta_{\text{catalisador}}$ (onde η é o número de moles).

Observamos que, como esperado, somente os HPAs contendo átomos de vanádio, o que implica em maior potencial redox [12], proporcionam a formação de produtos de substituição eletrofílica no anel aromático.

A partir desses experimentos iniciais, foi estabelecido que utilizaríamos o ácido trivanadionanomolibdofosfórico.

Planejamentos Fatoriais:

Inicialmente as variáveis propostas foram estudadas através de um planejamento fatorial 2^{8-4} com as variáveis e níveis indicados na tabela 6.

Tabela 6) Variáveis e níveis estudados em planejamento 2^{8-4} .

Variável	níveis			unidades
	-	0	+	
HOAc/H ₂ O	5:1	3:1	1:1	mol
Pd(OAc) ₂	0,04	0,07	0,10	mmol
LiOAc	5	10	15	mmol
Tempo	2	4	6	h
Temperatura	100	130	160	°C
HPA	0,10	0,15	0,20	g
Benzeno	50	100	150	mmol
pressão O ₂	40	60	80	bar

A partir dos resultados obtidos para esses experimentos, realizamos um novo planejamento, 2^{4-1} , com as variáveis que tiveram efeitos mais expressivos no sentido de: ① Aumentar a produção de fenol, ② Aumentar o número de turnover, ③ Aumentar a seletividade, ④ Diminuir a produção de borra. As variáveis selecionadas, bem como os novos níveis testados estão dados na tabela 7.

Em ambos planejamentos foram realizados experimentos em triplicata, que nos permitiram avaliar o erro dos experimentos em 15%.

Tabela 7) Variáveis e níveis estudados em planejamento 2^{4-1} .

Variáveis	-	+	unidade
HOAc/H ₂ O	3:1	3:1,5	mol
LiOAc	7	13	mmol
Tempo	3	5	h
Benzeno	130	160	mmol

Estes planejamentos foram realizados de acordo com os procedimentos descritos por Bruns [14].

Para facilitar a visualização e discussão dos resultados foram realizados experimentos complementares que nos permitiram, junto com os resultados obtidos nos planejamentos fatoriais, construir gráficos univariados para os vários fatores estudados. Para a variável meio reacional foi realizada uma nova série de experimentos pois se demonstrou que esta havia sido variada em níveis inadequados nos planejamentos fatoriais. A ordem em que apresentamos os gráficos foi estipulada de modo a facilitar a discussão e compreensão.

Temperatura:

A baixas temperaturas observa-se apenas a formação de bifênica. Acima de 100 °C o rendimento em fenol aumenta continuamente até 145 °C, porém, acima de 130 °C observa-se uma considerável perda de seletividade no sistema. As altas temperaturas são necessárias para ativar a ligação C-H do benzeno, entretanto, o fenol torna-se mais reativo, levando a uma perda de seletividade por formação de produtos pesados. De fato, observou-se a formação de resíduo sólido ao final da reação. Estes resultados concordam, na forma, com outros estudos [8,9], porém, a temperatura em que se obtém a maior quantidade de fenol mostrou ser um pouco superior à daqueles estudos.

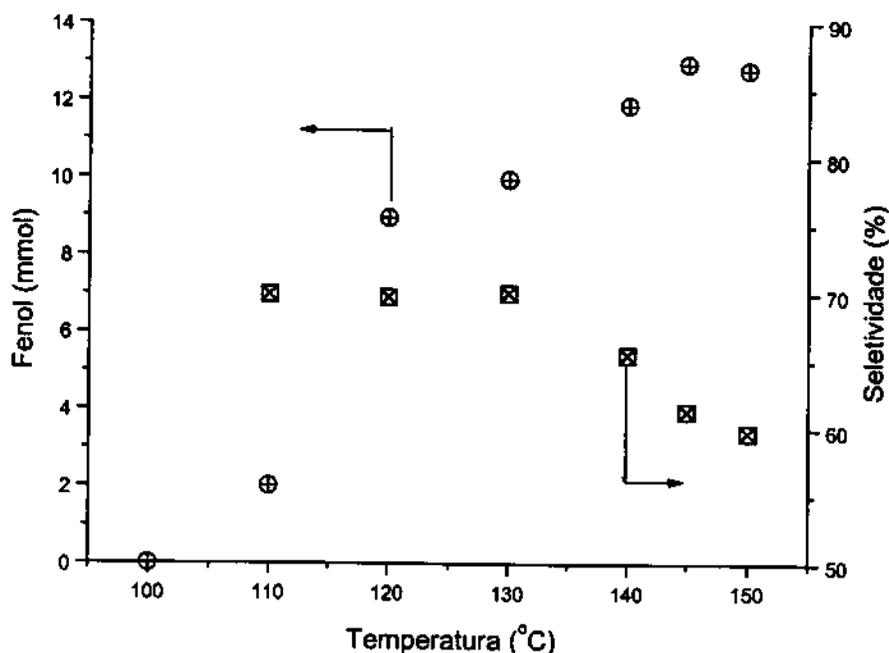


Figura 8) efeito da temperatura sobre a produção de fenol (⊗) e seletividade (⊕).

Condições: 0,07 mmol de $\text{Pd}(\text{Oac})_2$, 0,3 g de HPA, 10 mmol de LiOAc, 100 mmol de benzeno, 400 mmol de HOAc, 100 mmol de água, 60 bar O_2 , 4 h.

Pressão de O_2 :

O efeito da pressão de O_2 está mostrado na figura 9. Aumentando-se a pressão, observa-se aumento na conversão de benzeno, com conseqüente aumento na quantidade de fenol produzida, e seletividade constante, até 60 bar. Acima desta pressão tanto a seletividade quanto a quantidade de fenol produzida caem drasticamente. A 100 bar observa-se a explosão do sistema. Estes resultados demonstram que a tendência em ocorrer um aumento da seletividade com o aumento da pressão de O_2 observada em outros estudos [8,9] está limitada à pressão de 60 bar.

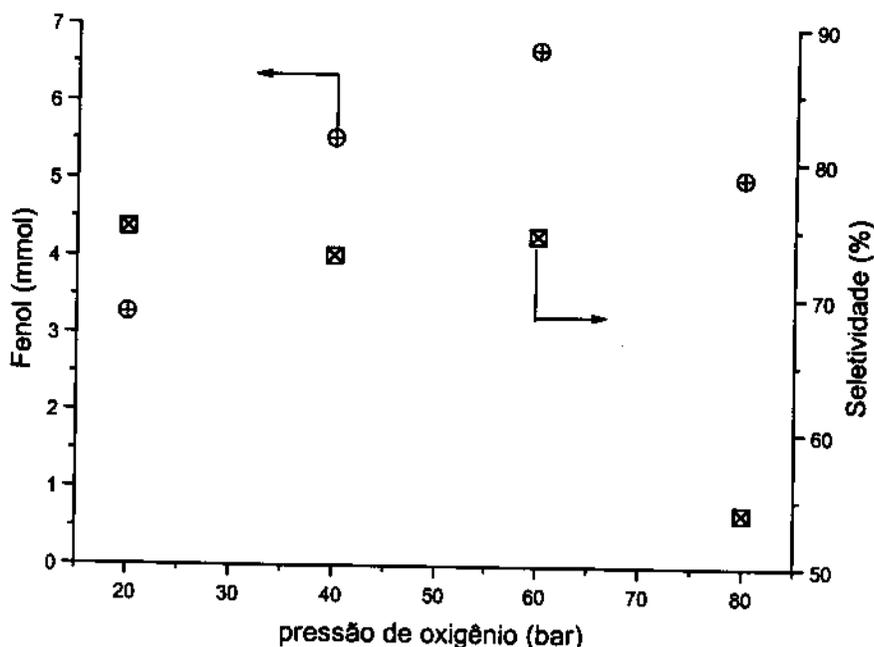


Figura 9) Quantidade de fenol (⊗) e seletividade (⊙) em função da pressão de oxigênio. Condições: 0,07 mmol Pd(Oac)₂, 0,20 g HPA, 10 mmol LiOAc, 100 mmol de benzeno, 400 mmol de HOAc, 100 mmol de água, 3 h, 130°C

Tempo:

Um estudo cinético (Fig10) demonstra que a produção de fenol chega a um máximo em 4 h. Contudo, a reação não está terminada neste tempo. Acima de 4 h de reação observa-se um decréscimo na seletividade, devido a um aumento na quantidade de produtos de sobreoxidação e do resíduo sólido, indicando que o sistema ainda está ativo. Cumpre realçar que a temperaturas menores chegar-se-ia a resultados semelhantes em tempos maiores: há um efeito de interação entre o tempo e a temperatura, desde que esta seja superior a 100 °C. Porém, a temperaturas maiores que 130 °C, mesmo em tempos menores, observa-se menor seletividade para fenol, bem como uma tendência muito forte para formação de borra.

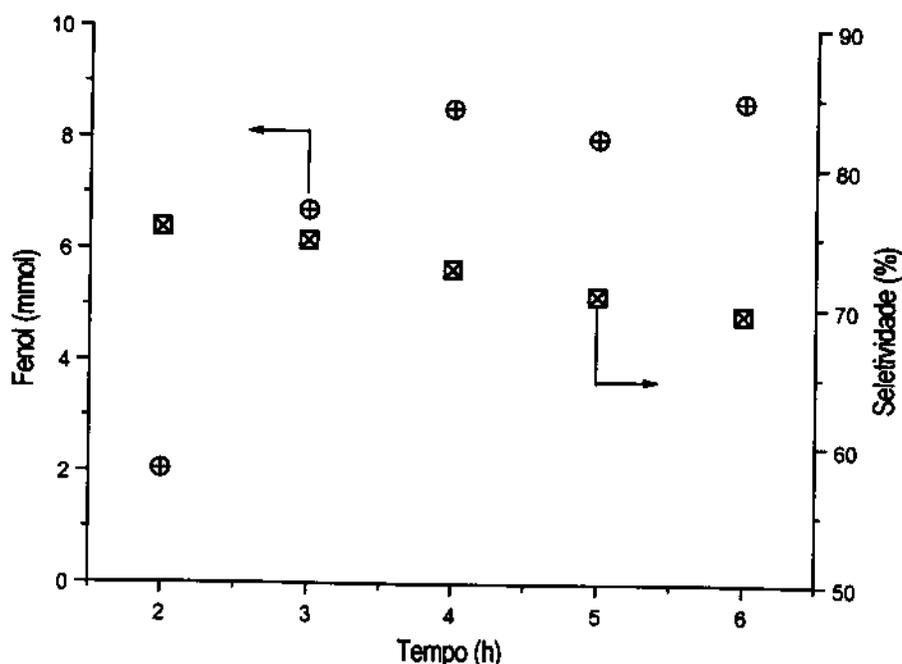


Figura 10. Quantidade de fenol (⊕) e seletividade (⊖) em função do tempo de reação. Condições 0,07 mmol Pd(Oac)₂, 0,20 g HPA, 10 mmol LiOAc, 100 mmol de benzeno, 400 mmol de HOAc, 100 mmol de água, 60 bar O₂, 130°C

Quantidade de substrato:

A quantidade inicial de benzeno utilizada na reação também influencia a seletividade e o rendimento do fenol (fig11). Aumentar a quantidade de benzeno até 130 mmol implica num aumento da seletividade e do rendimento, com uma conversão de cerca de 15 %. Acima de 130 mmol observa-se uma pequena diminuição na seletividade devido a um aumento na quantidade de subprodutos, uma vez que a quantidade produzida de fenol permanece constante. O aumento do rendimento em fenol relaciona-se ao efeito de aumento da velocidade de reação com a concentração do substrato, sendo que o decréscimo da conversão após uma certa quantidade de substrato adicionado mostra que a reação, a partir desta quantidade, é cineticamente independente da concentração do substrato. Nos experimentos subseqüentes utilizamos 150 mmol de benzeno, para garantir máxima produção de fenol.

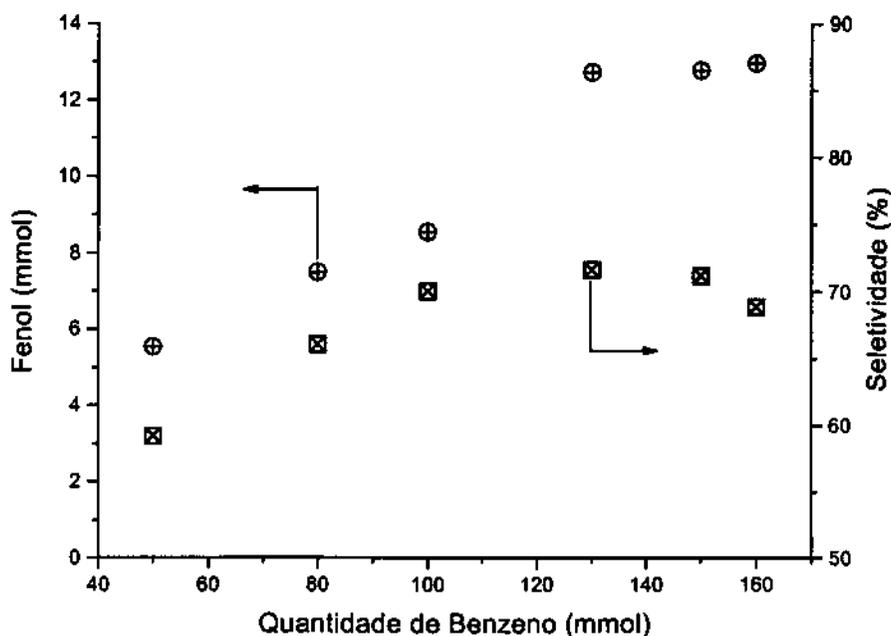


Figura 11) quantidade de fenol (⊕) e seletividade (⊖) em função da quantidade inicial de benzeno. Condições: 0,07 mmol de Pd(Oac)₂, 0,30 g de HPA, 10 mmol de Li(Oac), 400 mmol de HOAc, 100 mmol de água, 60 bar de O₂, 4 h, 130 °C.

Composição do solvente:

A composição do solvente demonstrou ter um efeito muito pronunciado sobre o comportamento da reação, como demonstrado na figura 12.

Aumentando-se a quantidade de ácido acético até uma razão molar HOAc:H₂O de 1:2 observa-se um aumento, tanto da seletividade, quanto do rendimento para fenol, provavelmente por melhorar a solubilidade do benzeno devido ao aumento do caráter orgânico do solvente. Um aumento da quantidade de HOAc acima desta razão causa uma diminuição do rendimento e da seletividade.

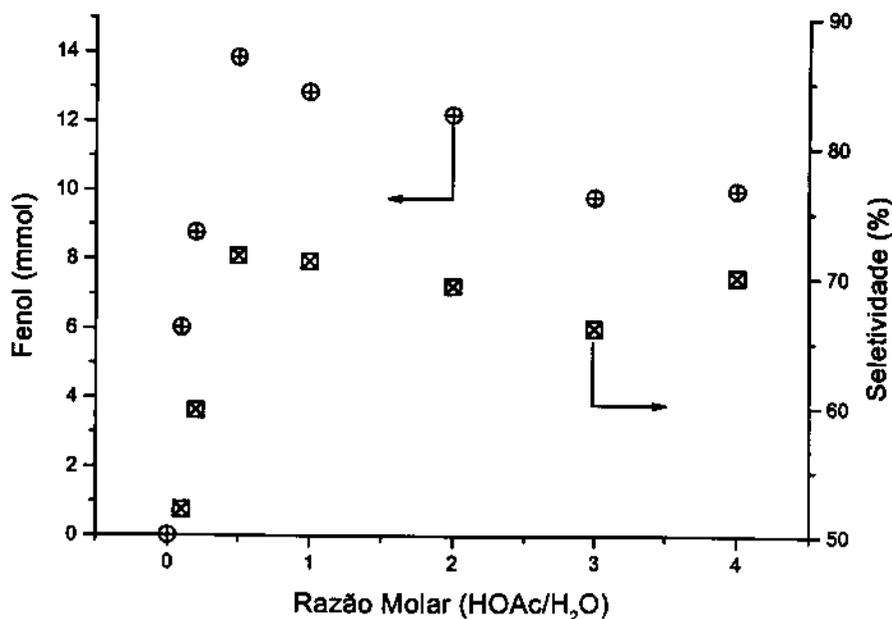


Figura 12) Quantidade de fenol (⊕) e seletividade (⊕) em função da razão molar HOAc/H₂O. Condições: 0,07 mmol de Pd(Oac)₂, 0,30 g de HPA, 10 mmol de LiOAc, 150 mmol de C₆H₆, 60 bar de O₂, 4 h, 130 °C.

Quantidades de HPA e Paládio:

A quantidade de HPA utilizada também foi variada. Observou-se pouca diferença no rendimento quando se utilizava 0,10 ou 0,30 g do HPA.

Por outro lado a variação na concentração de paládio tem um efeito mais pronunciado sobre a reação (Fig 13). Aumentar a quantidade de paládio até 0,07 mmol provoca um acréscimo de cerca de 20% na quantidade de fenol produzida, acima disto, a quantidade produzida de fenol permanece constante. Contudo, aumentar a quantidade de paládio acima de 0,07 mmol provoca uma diminuição significativa na seletividade. Reações radicalares podem ser favorecidas com uma maior concentração de Pd, conforme os processos indicados nas equações 2 e 3, apresentadas e discutidas mais adiante. Também podem ocorrer processos de sobreoxidação do fenol, devido à maior disponibilidade de sítios ativos para a oxidação.

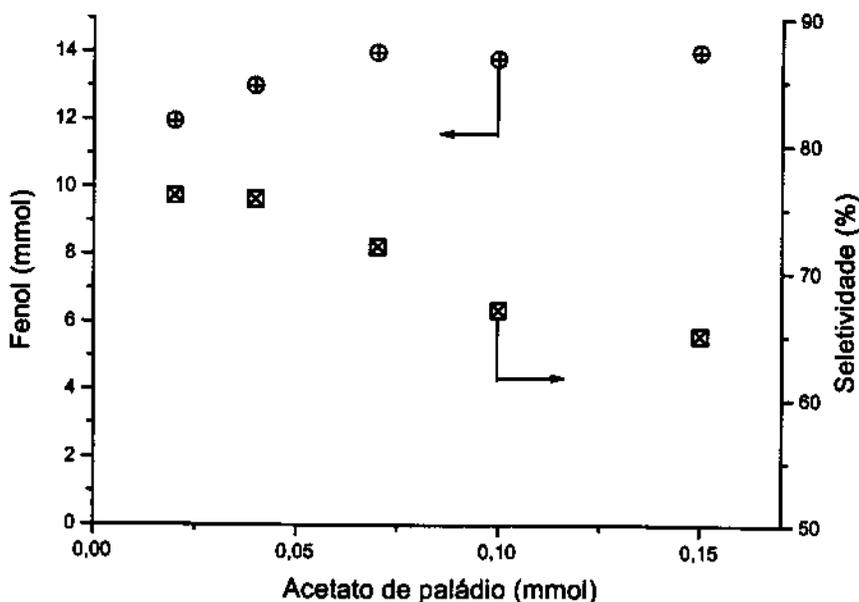


Figura 13) Quantidade de fenol (⊗) e seletividade () em função da quantidade de paládio. Outras condições: 0,30 g de HPA, 10 mmol de LiOAc, 150 mmol de C_6H_6 , 200 mmol de HOAc, 400 mmol de água, 60 bar O_2 , 4 h, 130 °C.

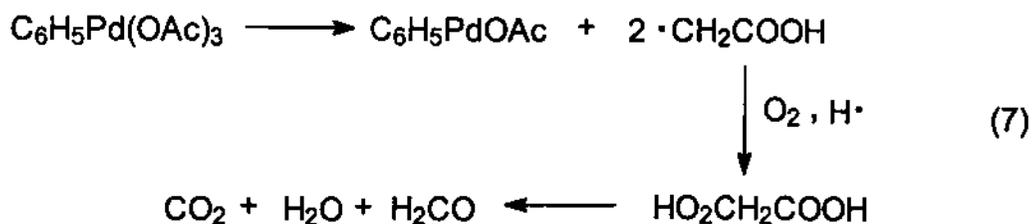
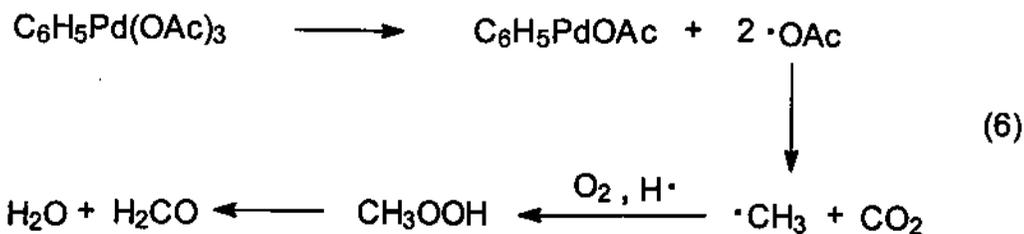
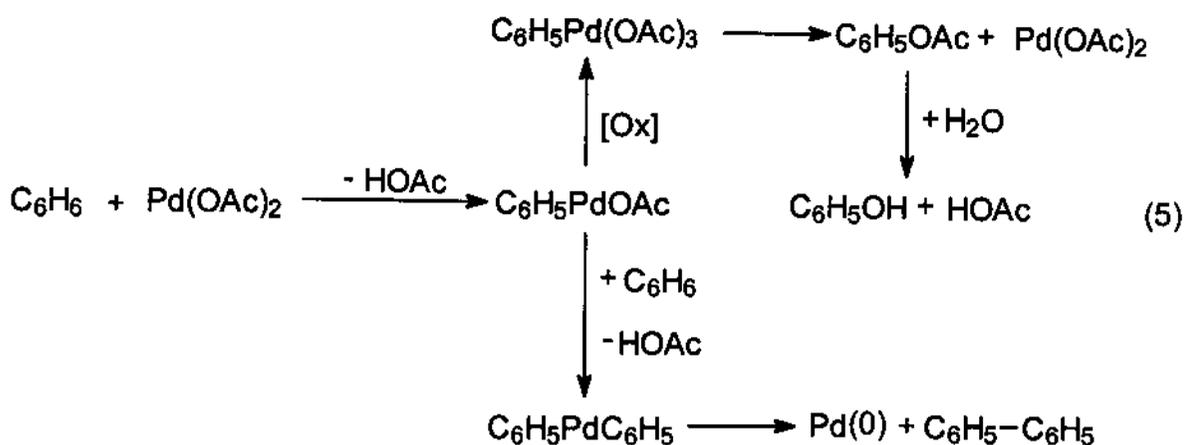
Nas condições ótimas para a reação, 0,02 mmol de $Pd(Oac)_2$, 0,30 g de HPA, 10 mmol de LiOAc, 200 mmol de HOAc, 400 mmol de H_2O , 60 bar de O_2 , 4 h e 130 °C, obtivemos 12,0 mmol de fenol com 75 % de seletividade, o que implica em cerca de 800 ciclos catalíticos. Utilizando-se 0,07 mmol de acetato de paládio, obtém-se 13,8 mmol de fenol com 70 % de seletividade e um número de *turnover* de 280.

Considerações Mecanísticas:

Um aspecto notável deste sistema é a necessidade de um oxidante forte para a obtenção de fenol. Este é um forte indício de que o mecanismo da reação passa pela formação de um intermediário com paládio(IV). Lyons [13] propõe que o benzeno sofre ataque eletrofilico pelo acetato de paládio. Na ausência de um oxidante forte o complexo acetato de fenilpaládio(II) sofre eliminação redutiva, produzindo bifenila e paládio(0). Na presença de um oxidante forte, forma-se triacetato de fenilpaládio(IV), que sofre eliminação redutiva para produzir acetato

de fenila e acetato de paládio(II). Na presença de água, o acetato de fenila é hidrolisado para fenol (Eq. 5).

O complexo de paládio(IV) pode sofrer termólise, resultando na oxidação de um acetato, formando um radical metila (Eq. 6) ou um radical $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ (Eq.7), que reagem com oxigênio molecular formando, principalmente, formaldeído.



Por outro lado o benzeno também pode sofrer ataque eletrofilico pelo formaldeído, produzindo benzaldeído, ácido benzóico, benzofenona e outros sub-

produtos. A acetofenona, provavelmente, é obtida por acetilação do benzeno catalisada por ácido.

Quando utilizamos fenol como substrato nesta reação observamos uma produção muito grande do resíduo sólido. Também a formação de para-formaldeído deve ser considerada, embora a cor do resíduo seja marrom escuro.

CONCLUSÕES:

O sistema catalítico proposto para a oxidação direta de benzeno a fenol mostrou-se muito ativo. Quando da utilização de 0,02 mmol de $\text{Pd}(\text{Oac})_2$, o catalisador efetuou cerca de 800 ciclos catalíticos, com seletividade de 75 %. Nas condições ótimas para a reação (0,07 mmol de $\text{Pd}(\text{Oac})_2$, 0,30 g de HPA, 10 mmol de LiOAc , 200 mmol de HOAc , 400 mmol de H_2O , 60 bar de O_2 , 4 h e $130\text{ }^\circ\text{C}$) obtivemos 13,8 mmol de fenol com 70 % de seletividade, o que implica em um número de *turnover* de 280. Números ainda maiores poderiam ser obtidos, contudo, a conversão do benzeno deve ser limitada para manter-se boa seletividade na conversão para fenol. O processo é pouco atraente para aplicação industrial devido à dificuldade em separar os produtos do meio reacional. Desta forma, a heterogeneização do sistema apresenta-se como alternativa natural para viabilizar a aplicação prática deste processo.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz eds.; "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, A-19 (1991) 299
- [2] D.R. Harvy, R.O. Norman; "Reactions of Lead Tetra-acetate. Part I. Reactions with Some Benzenoid Compounds", J. Chem. Soc., (1964) 4860.
- [3] R. Van Helden, G. Verberg; "The Oxidative Coupling of Aromatic Compounds with Palladium Salts", *Recueil*, **84** (1965) 1263.
- [4] J.M. Davidson, C. Triggs; "Reactions of Palladium Complexes with Benzene and Toluene", *Chem. And Ind.*, (1966) 457.
- [5] P.M. Henry; "Palladium(II) Catalyzed Aromatic Substitution", *J. Org.*

Chem.,**36** (1971) 1886.

- [6] K.I. Matveev, I.V. Kozhevnikov; "New Homogeneous Catalysts Based on Heteropoly Acids", *Kinet. Katal.*, **21** (1980) 855
- [7] D.J.R. Pereira, U. Schuchardt, resultados não publicados.
- [8] A.T. Cruz; "Oxidação Direta de Benzeno para Fenol, Catalisada por Paládio(II), Utilizando-se Oxigênio Molecular", Dissertação de Mestrado, UNICAMP 1995
- [9] U. Schuchardt, A.T. Cruz, L.C. Passoni, C.H. Collins; "Palladium Catalysed Oxidation of Benzene to Phenol Using Molecular Oxygen", *Stud. on Surf. Sci. & Catal.*, **82** (1994) 551
- [10] U. Schuchardt, L.C. Passoni, A.T. Cruz; "Processo de Obtenção de Fenol por Oxidação Direta de Benzeno", Patente INPI/SP # 93/02551, 1993
- [11] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill; "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 4th Ed., John Wiley & Sons, NY (1981)
- [12] I.V. Kozhevnikov; Russ. "Advances in Catalysis by Heteropolyacids", *Chem. Rev.*, **56** (1987) 811.
- [13] J.E. Lyons, A.E. Martell, D.J. Sawyer; "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", Plenum Press, NY, 1988, pp 233
- [14] B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns; "Planejamento e Otimização de Experimentos" Campinas, ED. UNICAMP (1995).

CAPÍTULO III

HETEROGENEIZAÇÃO DO SISTEMA

INTRODUÇÃO:

Fase Pseudo-Líquida:

Devemos fazer uma pequena distinção entre as estruturas primárias e secundárias dos heteropoliácidos no estado sólido. A estrutura primária refere-se ao heteropoliânion em si, e foi descrita em certo detalhe no capítulo I. A estrutura secundária refere-se ao arranjo tridimensional que inclui, além do heteroânion e dos contra-íons, águas de hidratação e/ou outras moléculas.

Na estrutura secundária, os heteropoliânions de um heteropoliácido hexahidratado estariam ligados entre si por pontes de $(H(H_2O)_2)^+$ (Fig 1a), formadas a partir dos prótons, dissociados mesmo em estado sólido (vide "acidez", Capítulo I). Quando do empacotamento dessa rede obtemos um cristal cúbico de corpo centrado, representado na figura 1b, com aresta de cerca de 12\AA , que denota um empacotamento muito denso da estrutura. Estruturas com empacotamento menos denso são exibidas por HPAs contendo mais moléculas de água de hidratação, onde observa-se aumento do tamanho da aresta, porém, mantendo a estrutura cúbica de corpo centrado. A estrutura secundária também é mantida quando da substituição do H^+ por outro cátion como contra-íon [1].

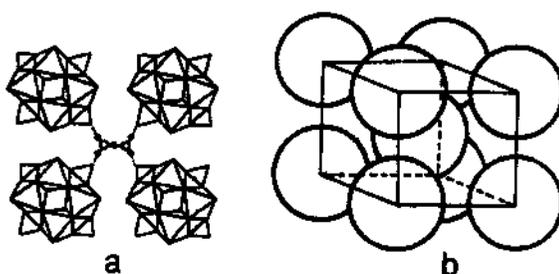


Figura 1. a) rede de heteropoliânions ligados por $H_5O_2^+$. b) representação da cela unitária cúbica de corpo centrado

Outras moléculas, notadamente moléculas polares como álcoois, podem ser absorvidas dentro da estrutura secundária do HPA, em quantidades da ordem de 10 a 100 vezes maior do que seria possível por deposição de monocamada na superfície. A tabela 1 traz o número de mols de algumas substâncias absorvidas por mol do HPA.

Tabela 1. Quantidade absorvida de algumas moléculas pelo heteropoliácido [1].

Molécula	Mols Absorvidos/ Mol HPA
Piridina	9
Amonia	4,3
Etanol	indeterminado
2-Propanol	indeterminado
Benzeno	0,5
Tolueno	0,4

Como resultado desta substancial absorção de outras moléculas o heteropoliácido perde a sua estrutura secundária, formando o que se convencionou chamar de fase pseudo-líquida, onde, apesar do estado sólido, as espécies têm mobilidade. Estas substâncias absorvidas reagem dentro do bojo do HPA, conforme o esquema da figura 2

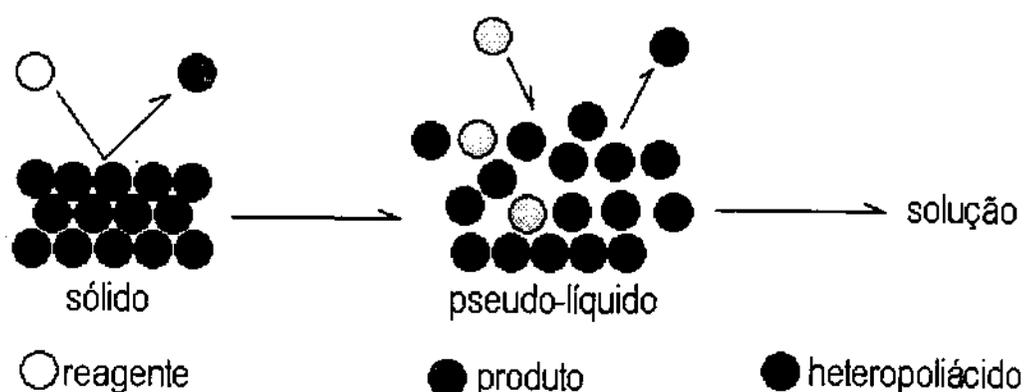


Figura 2. Representação da fase pseudo-líquida.

Catálise Heterogênea em Fase Gasosa:

Devido à formação da fase pseudo-líquida, os HPAs apresentam alta atividade em reações efetuadas em fase gasosa. Se os reagentes forem mais polares do que os produtos, então a reação se processará, inclusive, de modo seletivo, pois os HPAs tendem a absorver melhor substâncias mais polares.

Izumi [2] e outros realizaram um extenso estudo sobre a atividade catalítica de heteropoliácidos 12-tungstofosfóricos, 12-tungstosilícicos, 12-molibdofosfóricos e 12-molibdosilícicos suportados em sílica-gel com área superficial 319, 363 e 662 m²/g, carvão ativo com 920, 1090, 1200 e 1656 m²/g, alumina e titânia. Testaram estes catalisadores na alquilação de benzeno com etileno, esterificação de ácido acético com etanol e na desidratação de 2-propanol.

Para a alquilação, observaram conversões de benzeno da ordem de 4%, equivalente à observada com zeólitas do tipo Y, porém com seletividade para etilbenzeno muito superior, da ordem de 80% contra 50% para as zeólitas. Nas reações de esterificação, observaram uma atividade muito maior, com conversão do ácido acético de até 99%, cerca de tres vezes superior ao observado para os suportes, com seletividade para acetato de etila em torno de 80%. As reações de desidratação não foram tratadas em detalhes, apenas comentou-se que os resultados foram parecidos com os obtidos para a esterificação, e muito coerentes com o modelo da fase pseudo-líquida. Para o benzeno, a reação se daria apenas na superfície do catalisador, resultando em atividade muito parecida com a apresentada por outros ácidos sólidos (zeólita Y). Já nos testes com reagentes polares, situação na qual a reação ocorre no bojo do catalisador, a atividade foi muito maior.

Resinas de troca iônica também podem ser utilizadas como suporte para HPAs. Baba e outros [3] suportaram heteropoliácidos 12-tungstofosfóricos, 12-tungstosilícicos e 12-molibdofosfóricos em Amberlist-15 e testaram os sistemas resultantes como catalisadores na conversão de isobuteno e metanol para éter metil-terc-butílico. Foram observadas conversões da ordem de 40% com seletividade de 100%. É interessante notar que, com um reagente polar e outro apolar, a conversão se situa entre os extremos observados por Izumi.

Resultados mais interessantes foram obtidos por Stoobe-Kreemers e outros [4]. Esses autores demonstraram que não é necessário utilizar-se suporte para as reações em fase gasosa. Utilizando heteropoliácidos 12-molibdofosfórico, 10-molibdo-2-vanadiofosfórico e 9-molibdo-3-vanádiofosfórico como reoxidante do paládio, empregado na forma de PdSO_4 , na oxidação de 1-buteno, observaram um rendimento para butanona, após 6 h de reação, de 2, 3 e 10 mg/g.h com seletividade de 60, 90 e 95% para os heteropoliácidos contendo 0, 2 e 3 átomos de vanádio, respectivamente. Utilizaram também, 12-molibdofosfato ácido de paládio, 10-molibdo-2-vanadiofosfato ácido de paládio e 9-molibdo-3-vanádiofosfato ácido de paládio, observando rendimentos e seletividades para butanona, após 6 h de reação, de, respectivamente, 8, 8 e 17 mg/g.h e 90, 100 e 95%. Infelizmente, não realizaram nenhum teste comparativo com o sistema suportado, mas os resultados demonstram que o sistema sem suporte é ativo, seletivo e estável.

Catálise Heterogênea em Fase Líquida:

A desidratação de 1-butanol e terc-butanol para éter butil terc-butílico foi estudada por Izumi e Urabe [5], que impregnaram ácidos 12-tungstosilícico e 12-molibdo-fosfórico em carvão ativo. Esses autores observaram ser possível suportar cerca de 10% em massa dos HPAs sobre o carvão sem que houvesse lixiviação durante a extração com água ou metanol a quente. Quando dos testes catalíticos, observaram uma conversão de 35% do terc-butanol após 120 min, resultado que se repetiu por 4 ciclos de reação.

Estes mesmos autores, e colaboradores [6], utilizaram os mesmos HPAs além do ácido 12-tungstosilícico, suportados em sílica, na alquilação de benzeno com octeno e cloreto de fenila. Em ambos os casos a conversão foi da ordem de 70%, quando utilizando 0,02 mmol de HPA e 5 mmol de 1-octeno ou cloreto de fenila.

Okuhara e outros [7] também estudaram reações de alquilação em fase líquida, reagindo *m*-xileno ou trimetilbenzeno com cicloexeno. Utilizando o ácido 12-tungstosilícico ou 12-tungstosilícato ácido de cézio, sem suporte, observaram uma atividade 20 vezes maior para o sal de cézio do que para sua forma ácida.

Explicaram esses resultados com base na maior área superficial observada para o sal de céσιο.

Resultados muito interessantes foram observados por Jansen e outros [8], quando da tentativa de suportar $H_3PMo_9V_3O_{40}$ em carvão ativo modificado. Esses autores testaram carvão ativo (C), carvão oxidado com HNO_3 (CN), carvão oxidado e depois aminado em fluxo de amônia (CNA), e carvão amoxidado em fluxo de amônia e oxigênio molecular (CAm). As espécies encontradas na superfície do carvão ativo após cada tratamento estão representadas na figura 3.

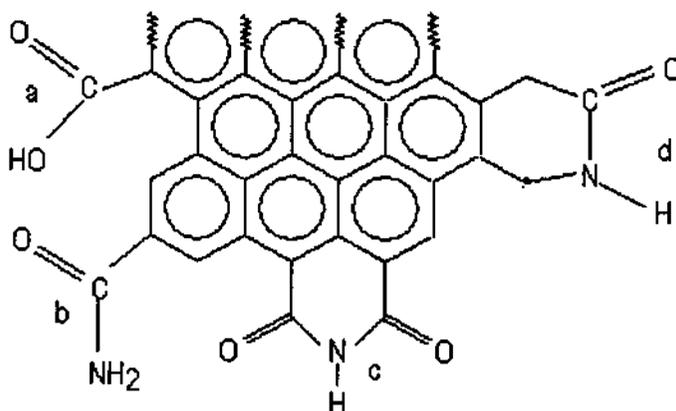


Figura 3) Representação dos grupos funcionais na superfície do carvão ativo modificado. a) ácido carboxílico (CN), b) amida, c) imida, d) lactama (CNA e CAm) [8].

Apesar de atribuírem aos carvões modificados CNA e CAm os mesmos grupos funcionais, nem ao menos distinguindo grupos principais em um ou outro tipo, os autores observaram resultados diferentes quando da realização de testes de lixiviação. Infelizmente não realizaram testes com o mesmo solvente para todos os suportes, mas os resultados por eles obtidos, mostrados na tabela 2, demonstram que o carvão amoxidado retém o $H_3PMo_9V_3O_{40}$ de maneira mais eficiente.

Os autores utilizaram estes catalisadores na oxidação de trimetilfenol a trimetilbenzoquinona. Todos os catalisadores converteram 100% do trimetilfenol após 1380 min de reação, com seletividade de 55, 71, 64, 59% para C, CN, CNA, CAm, respectivamente. Não foram apresentados resultados para o reaproveitamento dos catalisadores em ciclos subseqüentes.

Tabela 2) lixiviação de $H_3PMo_9V_3O_{40}$ a partir de vários suportes

Carvão	Meio de Lixiviação	Carga de HPA (%)	
		Antes	Depois
C	Água / 50°C	43	23
CN	Água / 50°C	34	19
CNA	Água / 50°C	53	27
CAm	HOAc 100% / 20°C	36	35
CAm	0,01M HCl / 50°C	34	34
CAm	HOAc 95% (aq)/50°C	34	33

Recentemente, Kozhevnikov e outros [9] prepararam um catalisador que consistia de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 com uma carga de 10 até 70% em massa. Demonstraram que o HPA mantém sua estrutura quando depositado nos poros da MCM-41, mas os picos característicos para o HPA no difratograma de raios-X só podem ser observados com carga de 70% de HPA, quando começa a surgir a estrutura secundária do HPA. O catalisador obtido mostrou atividade catalítica superior à do H_2SO_4 , ou mesmo à do HPW sólido, na alquilação de 4-*t*-butilfenol com isobuteno ou estireno em fase líquida. Quando do uso de estireno, o catalisador mostrou maior seletividade para o produto mono-substituído do que o HPW sólido.

Sulikowski e outros [10] sugerem a possibilidade de construir um HPA "ship in the bottle" na supercavidade da faujasita. Esses autores afirmam ter conseguido construir $H_3PW_{12}O_{40}$ dentro de uma faujasita NH_4Y . Porém, não apresentam o procedimento para obtenção do material, nem qualquer teste catalítico ou de lixiviação, citando apenas um pedido de patente como referência. A única comprovação do encapsulamento foi o alargamento do sinal obtido no espectro RMN de ^{31}P .

Quando o meio reacional utilizado é apolar, é fácil manter o HPA heterogeneizado em fase líquida. A farta literatura existente sobre o assunto demonstra que pode-se apenas impregnar o HPA em um suporte qualquer ou, de modo ainda mais simples, utilizar o próprio HPA ou um seu sal que este permanecerá heterogêneo. Apenas um artigo encontrado numa extensa pesquisa bibliográfica mostra a tentativa de se heterogeneizar o HPA para utilização em

fase líquida polar [8], mas os resultados apresentados não permitem propor o modo com que o HPA se prende ao suporte; especula-se que seja sob a forma de sal de amônio.

Peneiras Moleculares:

O termo 'peneira molecular' se aplica a minerais, sintéticos ou naturais, microporosos com alta área superficial, constituídos a partir de tetraedros de TO_4 ($T = Si, Al, P, Co, Ge, etc.$) que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum para formar unidades básicas de construção (u.b.c.), como esquematizado na figura 4 [19].

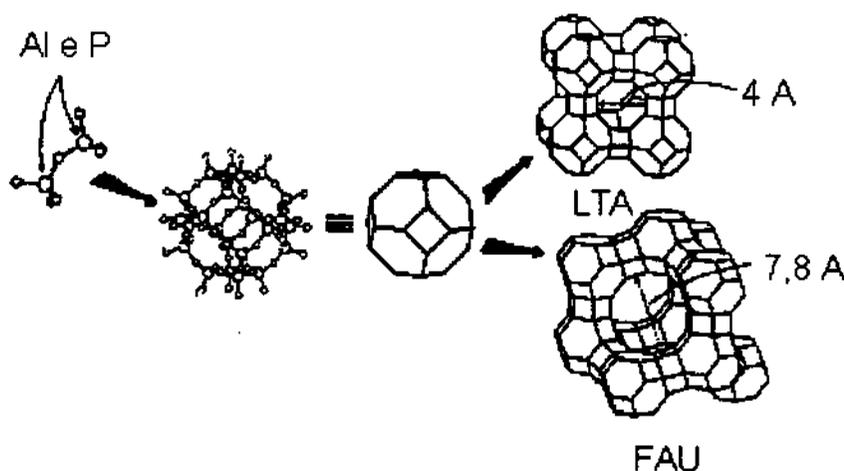


Figura 4. Gênese das estruturas FAU e LTA a partir de tetraedros de TO_4 [19].

Os tetraedros seminais são formados por um átomo chamado T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares variados que caracterizam as peneiras moleculares. O sistema poroso pode ser mono-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais determina a mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma peneira molecular, quando esta contiver canais em todas as três direções a mobilidade será maior do que num sistema monodimensional, e portanto menor a possibilidade de bloqueamento dos canais [16].

Em alguns casos, dependendo da sua composição, as peneiras moleculares recebem classificação mais específicas. Assim o termo zeólita refere-se aos aluminossilicatos, peneiras moleculares contendo apenas silício, alumínio e oxigênio na sua composição. Quando a peneira for composta apenas por silício e oxigênio recebe a classificação de silicalita, é esse o caso da MCM-41. AIPO é a classificação dada para peneiras moleculares constituídas por alumínio, fósforo e oxigênio, caso em que se enquadram os AIPO VPI-5 e 8. Outra classificação das peneiras moleculares, aplicável quando esta for formada por silício, alumínio, fósforo e oxigênio é o SAPO [16].

A principal aplicação das peneiras moleculares, atualmente, está no refino de petróleo e na indústria petroquímica, onde são largamente empregadas como catalisadores ácidos sólidos. Recentemente começou-se a estudar a aplicabilidade das peneiras moleculares em química fina. Com a introdução de metais redox na estrutura de zeólitas, entre outros tipos de peneiras moleculares, ampliou-se consideravelmente o campo de aplicações destes materiais na indústria. As peneiras moleculares redox catalisam uma grande variedade de reações de oxidação em fase líquida sob condições brandas [16].

Devido à diversidade de estruturas possíveis para as peneiras moleculares, podemos variar, de modo controlado, o tamanho dos poros, a polaridade da estrutura, o metal redox utilizado podendo, ainda, utilizar complexos metálicos. Essa diversidade permite, também, desenvolver catalisadores sólidos seletivos, também chamados de enzimas inorgânicas, para oxidações em fase líquida utilizando agentes oxidantes 'limpos' como oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos, possibilitando o desenvolvimento de processos industriais menos agressivos ao meio ambiente [16].

As peneiras moleculares do tipo MCM apresentam a particularidade de serem amorfas. As paredes destes materiais não apresentam estrutura cristalina definida. Contudo, pode-se observar um arranjo de poros hexagonais e unidimensionais bem definidos. O tamanho dos poros deste tipo de peneira molecular pode ser variado dentro de uma faixa ampla, de 1,5 a 10 nm, dependendo do tamanho da cadeia carbônica do surfactante, mas todas apresentam o mesmo arranjo hexagonal de poros. A figura 5 mostra uma

micrografia de transmissão eletrônica para uma MCM-41 com diâmetro de poro da ordem de 10nm. O mecanismo proposto para a formação das MCMs , mostrado na figura 6, envolve a formação de micelas em forma de bastão, estes bastões formariam o arranjo hexagonal e depois ocorreria a deposição de silício na superfície dos bastonetes, formando a peneira [17]

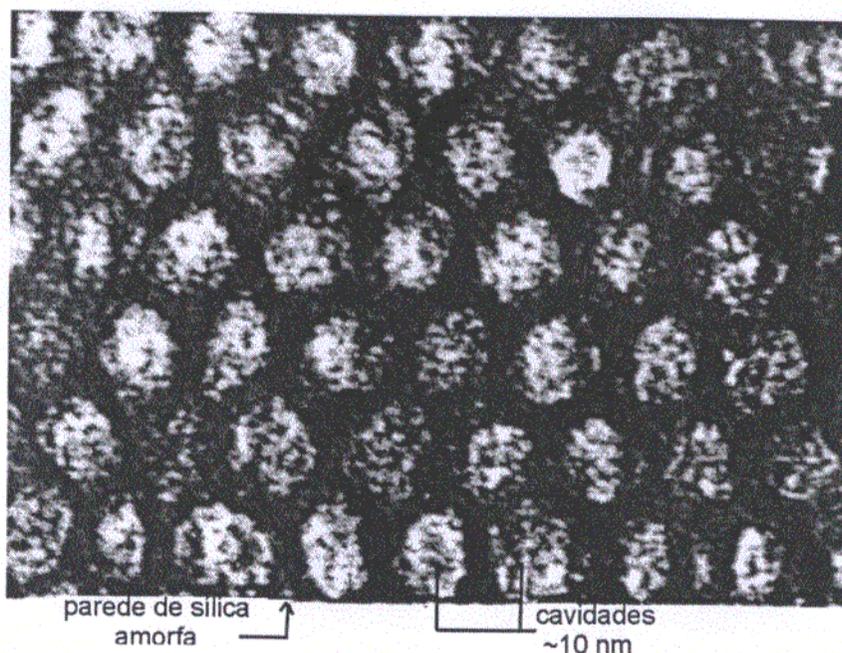


Figura 5. MTE de MCM-41 com poros de 10 nm [17]

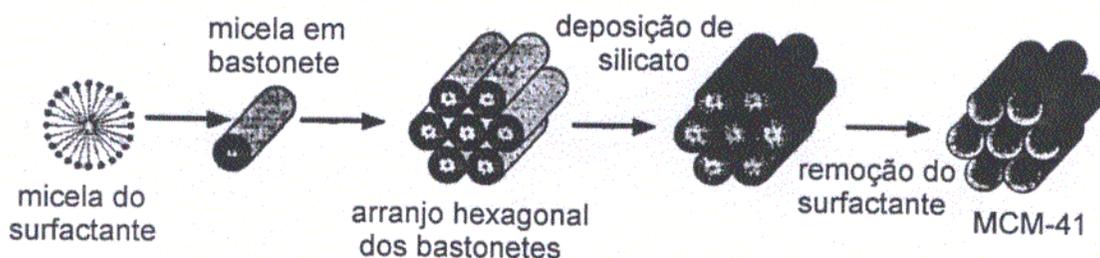


Figura 6. esquema proposto para formação da MCM-41 [17]

A quase totalidade das peneiras moleculares apresenta estrutura cristalina bem definida, a figura 7 mostra as estruturas dos alumino-fosfatos com estrutura "8" e "VPI-5" [18].

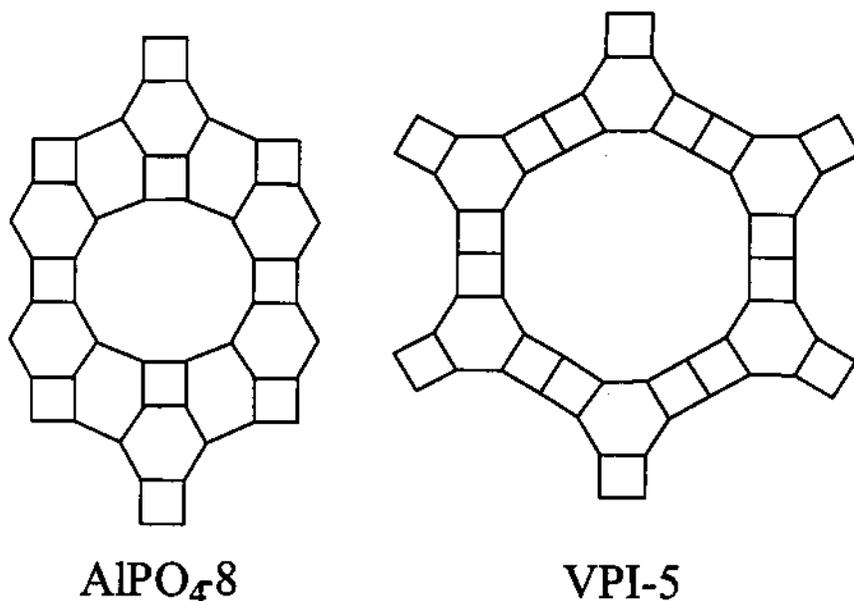


Figura 7. estruturas cristalinas para AlPO-8 e AlPO VPI-5 [18]

OBJETIVOS:

Heterogeneizar o sistema catalítico para a oxidação do benzeno a fenol com oxigênio molecular utilizando Pd e HPA, de modo a obter um catalisador sólido estável para uso em fase líquida.

EXPERIMENTAL:

Impregnação de Suportes:

As impregnações foram feitas utilizando-se 0,016 g (0,07 mmol) de acetato de paládio solubilizado em 5 mL de HOAc e 0,30 g (0,18 mmol) de $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ solubilizado em 20 mL de H_2O . À mistura destas duas soluções acresceu-se 1,00 g do suporte, (pseudobohemita, sílica aerosil-200 ou carvão ativo). Deixou-se sob agitação a 50 °C por 4 h e evaporou-se as soluções em rota-evaporador. Para as amostras impregnadas em sílica fez-se, ainda, a calcinação do catalisador obtido a 50, 100 e 200 °C. Todo o material (ca. 1,3 g) foi utilizado na oxidação tal como preparado. Após a reação, filtrou-se a solução e reutilizou-se o catalisador em nova reação.

Síntese das peneiras contendo HPA ou HPA-Pd:

MCM-41:

Primeiramente, testamos a síntese incluindo apenas o HPA no gel precursor. Utilizamos o procedimento descrito por Beck et alli [11], acrescentando HPA na última etapa. A tabela 3 traz as formulações dos géis para as peneiras "A", "B", "C" e "D". A tabela 4 traz as variações para síntese das peneiras "E", "F", "G", "H" e "Me".

Tabela 3. Composição dos Géis de Síntese de MCM-41

Componente	A	B	C	D
H ₂ O	20 mL	20 mL	20 mL	20 mL
CTAB	5,00 g	5,00 g	-	-
SDS	-	-	4,0 g	4,0 g
HCl	8 mL	8 mL	1 mL	8 mL
TEOS	5,8 g	-	5,8 g	-
Na ₂ SiO ₃	-	3,4 g	-	3,4 g
HPA	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g

CTAB=brometo de cetiltrimetilamônio. SDS=sódio dodecilsulfato.

TEOS=tetraetilortossilicato.

Tabela 4. Variações para síntese de peneiras contendo HPA e Pd

Peneira	Formulação
E	Idem peneira "B" + 0,19g de Pd(Oac) ₂
F	Idem peneira "B" + 0,27g de Pd(Oac) ₂
G	Idem peneira E, sob refluxo
H	Idem peneira "B", substituindo TEOS por H ₃ PO ₄ e Al ₂ O ₃
Me	Idem peneira "B" Substituindo 30% de TEOS por Me-TEOS

Me-TEOS = metil-tetraetilortossilicato

O ácido clorídrico é utilizado para solubilizar o CTAB, quando do uso desde, ou para ajustar o pH para 1, quando do uso de SDS. Nas peneiras A e B a

adição do HPA ao gel de síntese provoca a formação de um precipitado, o sal nanomolibdotrivanadiofosfato de cetiltrimetilamônio. Após a síntese, as peneiras foram lavadas com solução salina 20%, água em abundância, e aquecidas sob refluxo em duas porções de 100mL de etanol. As reações foram feitas utilizando-se 0,5 g de uma das peneiras "A, B, C ou D" ao invés do heteropoliácido, ou 1 g de uma das peneiras "E, F, G, H ou Me" ao invés do HPA e do acetato de paládio.

AlPO₄-VPI-5:

A síntese foi realizada a partir de uma suspensão de 6,96 g de pseudoboemita em 20 g de H₂O, à qual foram acrescentados 11,50 g de ácido fosfórico 85 % em 10 g de H₂O. A mistura foi agitada por 2 h e acrescida de 2,00 g de H₆PMo₉V₃O₄₀ e 0,20 g de acetato de paládio. Após a solubilização, adicionaram-se 5,10 g de dipropilamina e agitou-se por 2 h. O gel foi, então, levado à estufa em autoclave por 4 h a 140 °C. As reações de oxidação foram realizadas substituindo o Pd e HPA por 2,00 g do AlPO-Pd-HPA.

Reações de Oxidação:

As reações foram realizadas nas condições ótimas para o sistema homogêneo, ou seja, 12,00 g de HOAc, 7,20 g de H₂O, 1,02 g de LiOAc, 12,48 g de benzeno por 4 h a 130 °C, 60 bar de O₂ e 550 rpm, sendo o HPA e o Pd(OAc)₂ substituídos pelos catalisadores sintetizados.

Caracterização:

As peneiras moleculares foram caracterizadas, quanto à cristalinidade, por difratometria de raios-X em aparelho Shimadzu modelo XD-3A, quanto à composição, por fluorescência de raios-X em equipamento Tracor Spectrace 5000. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-T300.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:**Catalisador Preparado por Impregnação em Suporte:**

A tabela 5 traz os resultados obtidos para a 1ª e 2ª (reciclagem) reações feitas com cada um dos catalisadores resultantes da impregnação.

Tabela 5. Reações de Oxidação de Benzeno

Catalisador	Fenol (mmol)	Outros (mmol)	Seletividade para fenol (%)	Número de <i>Turnovers</i>
Carvão (1)	13,25	3,35	79,8	237
Carvão (2)	0	0	0	0
Alumina (1)	12,85	5,54	69,9	262
Alumina (2)	0	0	0	0
Sílica 50 (1)	12,63	4,20	75,0	240
Sílica 50 (2)	0	0	0	0
Sílica 100 (1)	12,94	4,71	73	252
Sílica 100 (2)	0	0	0	0
Sílica 200 (1)	10,96	3,83	72	211
Sílica 200 (2)	0	0	0	0

(2)- refere-se à reciclagem do catalisador. 50, 100 e 200 referem-se à temperatura de calcinação, em graus Centígrados. Outras condições: 12,00 g de HOAc, 7,20 g de H₂O, 1,02 g de LiOAc, 12,48 g de benzeno por 4 h a 130 °C, 60 bar de O₂ e 550 rpm

Os resultados demonstram a completa lixiviação do catalisador pois, em todos os testes de reciclagem, a conversão foi nula. Nota-se, ainda, que os resultados, para a 1ª reação, são muito parecidos com os obtidos na catálise homogênea, não se observando diminuição na atividade devido a fenômenos de difusão, como poderia ser esperado. Observou-se, ainda, que a massa do catalisador foi diminuída de 1,30 g no catalisador inicial para ca. 0,90 - 1,00 g no resíduo sólido filtrado, bastante coerente com a quantidade (0,3 g) de HPA introduzida por impregnação. Segundo a literatura, o método de impregnação é bastante efetivo para a catálise em fase gasosa (ver item "Catálise heterogênea

em fase gasosa”, na introdução deste capítulo). Também para reações em fase líquida apolar (vide item “ Catálise heterogênea em fase líquida”) a impregnação se mostra bastante eficiente como forma de se obter catalisadores estáveis à lixiviação. Entretanto, provavelmente, isso só ocorre porque o HPA é insolúvel em solventes que não contenham oxigênio.

Aparentemente, o problema está em não termos o HPA quimicamente ligado ao suporte. Desta forma, devido à sua alta solubilidade em solventes polares, este é perdido para a solução. A calcinação nas temperaturas testadas mostrou-se ineficiente para criar a ligação do suporte com o catalisador, e a instabilidade do HPA em altas temperaturas nos impede de tentar temperaturas mais elevadas. Jansen [8] utilizou HPA suportado em carvão amoxidado para a oxidação de 2,3,6-trimetil-fenol em fase líquida, utilizando $H_2O/HOAc$ como solvente. A amoxidação do carvão gera grupos $-NH_2$, que formam um sal, insolúvel, de amônio com o HPA, ligando-o quimicamente ao suporte e originando um catalisador heterogêneo.

Decidiu-se, então, tentar a síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 contendo HPA ou HPA-Pd incorporado em sua estrutura.

MCM-41 como Suporte:

Contrariamente aos experimentos realizados por Kozhevnikov [9], que envolveram apenas a inclusão do HPW nos poros da MCM-41, incluímos o $H_8PMo_9V_3O_{40}$ no gel de síntese da peneira molecular, esperando que o HPA pudesse vir a fazer parte da própria estrutura da peneira, criando uma ligação química entre o HPA e a peneira, garantindo a heterogeneização do sistema.

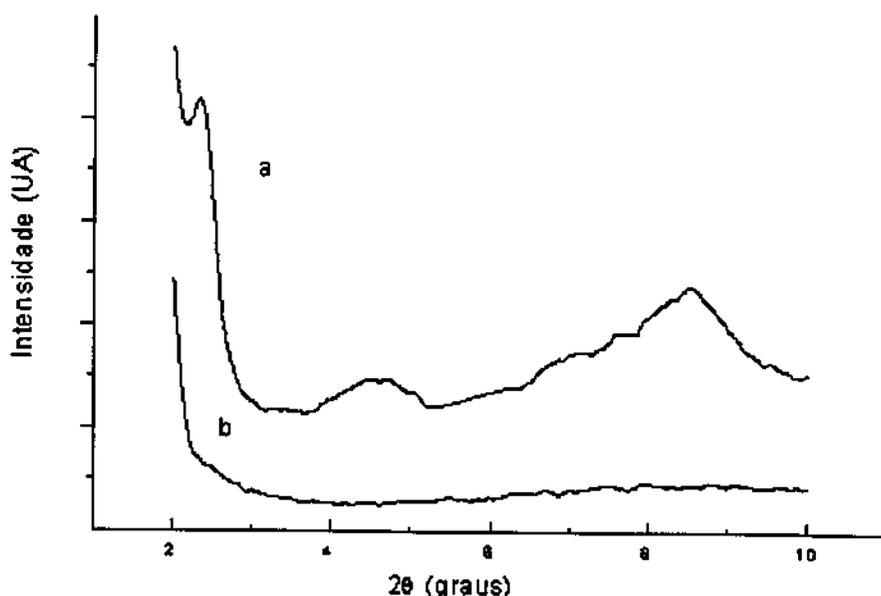


Figura 8. Difratogramas de raios-X: a) peneiras moleculares tipo MCM-41, peneiras A e B. b) sistemas C, D, E, F, G, H e Me.

Entretanto, observou-se a inclusão do HPA dentro dos poros da MCM-41: a curva superior nos difratogramas de raios-X, figura 8, mostra um pico em $2\theta = 2,3^\circ$ e outro em $2\theta = 4,6^\circ$, típicos de MCM-41. Além disso mostra, também, um pico largo próximo a $2\theta = 9^\circ$, idêntico ao observado por Kozhevnikov [9] quando da inclusão de HPA nos poros da MCM-41. Esta é a maior evidência da inclusão do HPA nos poros, e não a sua deposição na parede da peneira molecular. Os difratogramas também mostram que só conseguimos obter o material cristalino nas sínteses sem paládio e utilizando CTAB como surfactante (peneiras A e B), sendo que todas as outras tentativas de síntese de peneiras moleculares tipo MCM-41 resultaram em materiais amorfos.

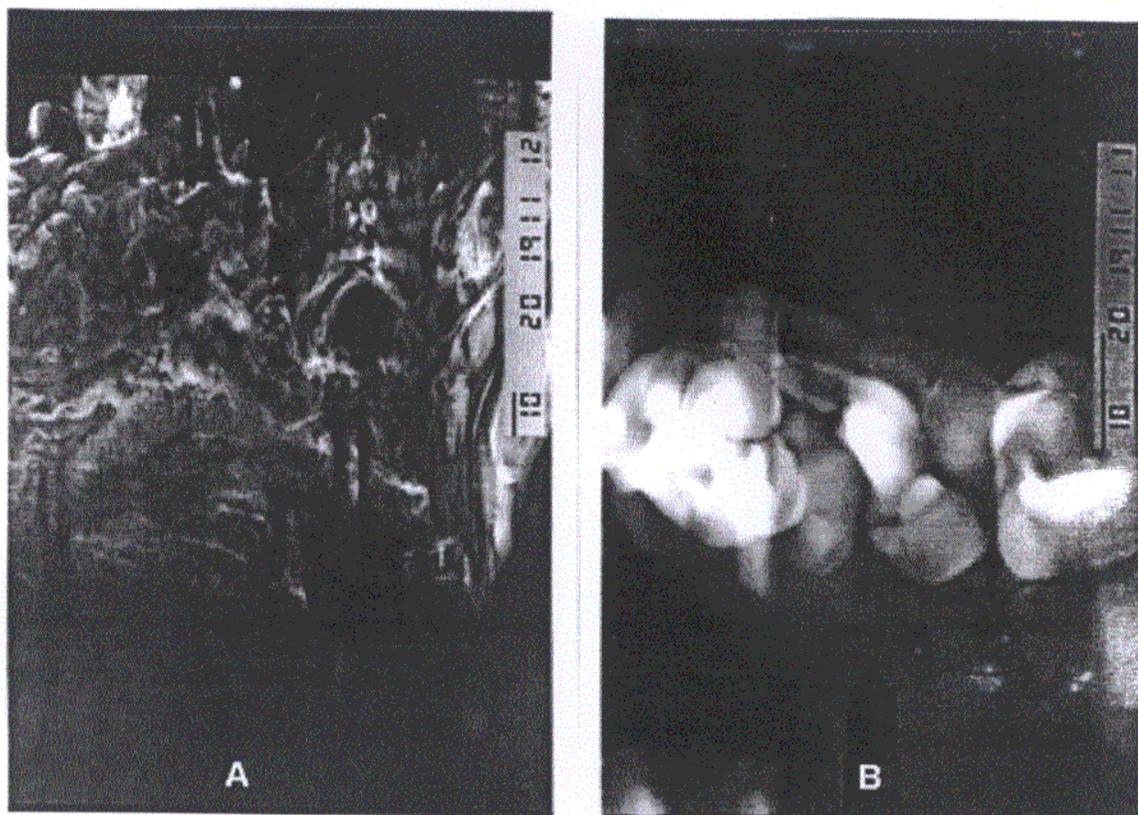


Figura 9. Micrografias das Peneiras MCM-41, A) material amorfo B) material cristalino

Também nas micrografias dos materiais sintetizados, apenas para as peneiras A e B apresentaram-se cristalinas (fig. 9B); nos casos dos demais materiais só se observou a fase amorfa mostrada na figura 9A.

A tabela 6 traz os resultados de fluorescência de raios-X e da atividade catalítica da MCM-HPA nas reações de oxidação do benzeno. Nota-se que as peneiras sintetizadas utilizando CTAB como agente direcionador de estrutura incorporaram 6 a 7 vezes mais heteropoliácido que as peneiras sintetizadas com SDS como “template”. É sabido que os sais de amônio dos HPAs são insolúveis, aparentemente a formação do sal insolúvel do HPA com o CTAB garante sua permanência na peneira molecular. Quando utilizamos SDS não ocorre a formação do sal, e o HPA permanece em solução não sendo incorporado à MCM-41. O fato de terem maior quantidade de HPA é, provavelmente, o principal fator da maior atividade das peneiras A e B em relação às C e D. Mesmo para as peneiras A e B nota-se um número de *turnover* baixo quando comparado com o

sistema homogêneo que atingiu 800 ciclos catalíticos. Esse resultado poderia ser esperado, visto que, quando utilizamos as peneiras moleculares é necessária a difusão do Pd(II) na peneira molecular para sua reoxidação, e de O₂ para reoxidar o HPA. Devido a esses fenômenos, o rendimento da reação foi menor. Contudo, observa-se que o sistema pode funcionar, desde que o surfactante utilizado seja o CTAB.

Tabela 6. Resultados para a oxidação com MCM-41+HPA

Peneira	% HPA	Fenol (mmol)	outros (mmol)	seletividade (%)	turnover
A	12,3	4,50	1,22	78,6	82
B	15,8	7,06	1,57	81,8	123
C	2,5	0,70	0,52	57,3	17
D	2,2	0	0,09	0	-

Condições: 12,00 g de HOAc, 7,20 g de H₂O, 1,02 g de LiOAc, 12,48 g de benzeno por 4 h a 130 °C, 60 bar de O₂ e 550 rpm.

Com base nestes resultados decidimos preparar uma peneira que contivesse tanto o heteropoliácido quanto o paládio. Sintetizamos, então, os materiais E, F e G. Não foi obtida a peneira desejada, apenas um material amorfo, que apresentava difratograma análogo ao apresentado na figura 4b e micrografia como o da figura 5A. Apesar de não se ter obtido a peneira molecular, realizaram-se os testes catalíticos. Em todos os três casos observou-se uma completa mudança na distribuição dos produtos (Tab. 6): nenhum dos três sistemas produziu fenol, apenas observou-se a formação de benzofenona, dihidroxi-benzeno, bifenol, ácido hidroxibenzóico e outros produtos de sobreoxidação. Isto provavelmente ocorreu devido aos grupos -OH presentes na superfície do material. O fenol inicialmente produzido forma ligações de hidrogênio com aqueles grupos -OH ficando retido na superfície externa da peneira, sofrendo sobreoxidação.

Sintetizamos, também, um material com alumina e ácido fosfórico como materiais de partida (H), na mesma proporção usada para preparação de AIPOs, porém com CTAB como agente direcionador e contendo, ainda, acetato de paládio e heteropoliácido na formulação. Outra tentativa de resolver o problema

da sobreoxidação foi sintetizar um material utilizando 30% de trietoximetilsilano como material de partida (Me). Com tal precursor, esperar-se-ia a formação de uma peneira com grupos metila na superfície, o que diminuiria sua polaridade, solucionando o problema da sobreoxidação. Estes materiais não mostraram atividade catalítica (Tab. 7).

Tabela 7) Resultados de testes catalíticos e fluorescência de R-X

Mate rial	% HPA	% Pd	Fenol	Ac. H.ben	Cresol (mmol)	Difenol	Outros	NT
E	14,5	1,5	0	0,5	1,2	0,3	0,7	39
F	15,7	2,0	0	1,1	2,2	0,8	1,1	55
G	13,6	1,3	0	0,8	1,0	0,4	0,8	47
H	12,7	0,3	0	0	0	0	0	0
Me	15,3	0,7	0	0	0	0	0	0

Ac H.ben = ácido hidróxi-benzóico. Condições: 12,00 g de HOAc, 7,20 g de H₂O, 1,02 g de LiOAc, 12,48 g de benzeno por 4 h a 130 °C, 60 bar de O₂ e 550 rpm.

Mesmo no caso dos materiais que funcionaram sem nenhuma seletividade (E, F e G), a atividade catalítica foi muito baixa, com números de *turnover* estimados em cerca de 50 (a partir de semi-quantificação por CG-EM), abaixo ainda do observado para as peneiras "A e B". Estes resultados devem-se, provavelmente, ao fato de não termos conseguido produzir um material mesoporoso. O difratograma de Raios-X para os materiais "E, F, G, H e Me" mostra apenas uma banda larga, característica de materiais amorfos. Esperar-se-ia um pico em $2\theta \approx 2^\circ$, como mostrado na figura 4a para as peneiras "A e B".

Tais resultados nos permitem afirmar que conseguimos, em alguns casos, sintetizar peneiras moleculares com estrutura do tipo MCM-41. Apesar da maioria dos difratogramas de raios-X nos indicar a obtenção de material amorfo, eventualmente (peneiras "A e B") observamos um pico próximo a $2\theta \approx 2^\circ$, o que indica um material com poros de, aproximadamente, 40 Å.

A melhor atividade apresentada pelas peneiras "A e B" está diretamente ligada ao fato de estas apresentarem um certo percentual de estrutura cristalina, e uma boa incorporação do HPA. As peneiras "C e D" não apresentam atividade

pois possuem pouco HPA, além de serem amorfas. Os materiais "E, F e G", apesar de terem incorporado tanto o HPA quanto o Pd, são pouco ativas e apresentam baixa seletividade, devido aos grupos -OH existentes em sua superfície que retêm o fenol próximo aos sítios catalíticos. Os materiais "H e Me" não apresentam qualquer atividade por serem amorfas.

AIPO VPI-5 como Suporte:

Acreditando que a baixa atividade catalítica da série de peneiras do tipo MCM seja devida às dificuldades em se controlar a síntese, resultando na incerteza de obter-se efetivamente o material com estrutura desejada, decidimos testar outra série de materiais, um tipo de peneira sem grupos -OH e de síntese fácil, onde pudéssemos incorporar o HPA e o Pd. Escolhemos a peneira do tipo AIPO VPI-5, que apresenta as características desejadas e diâmetro de poro da ordem de 12 Å [14], grande o bastante para alojar o heteropoliácido.

Os resultados das análises da composição do AIPO estão na tabela 8.

Tabela 8. Composição do catalisador em função da reciclagem.

ciclo	HPA (%)	Mo (%)	V (%)	Pd (%)	Área sup. (m ² /g)
1	5,5	2,9	0,4	0,7	14
2	5,2	2,8	0,3	0,7	nd
3	5,0	2,7	0,3	0,7	nd
4	4,7	2,6	0,2	0,7	28

Observamos que não há nenhuma lixiviação do paládio, mesmo após 4 ciclos de reação. Observamos, também, que, proporcionalmente, a lixiviação do vanádio é maior do que a do molibdênio.

Os resultados dos testes catalíticos (tabela 9) indicam uma queda acentuada no rendimento da reação de um ciclo para outro. Esta diminuição não pode ser explicada por simples lixiviação do catalisador, uma vez que o paládio não é lixiviado, e que a lixiviação do HPA não é proporcional à queda no NT.

Enquanto observamos uma diminuição da ordem de 14 % para a quantidade do HPA, registramos uma queda de cerca de 98 % na atividade catalítica.

Tabela 9. Resultados dos testes catalíticos em função da reciclagem.

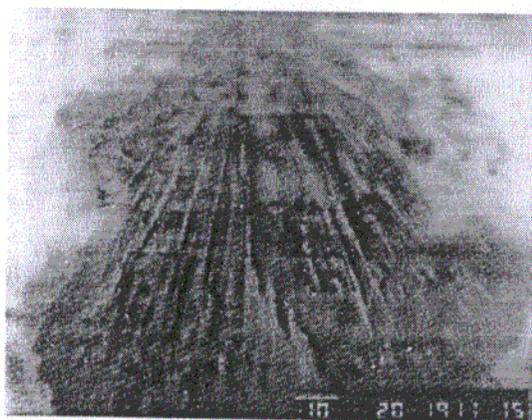
ciclo	fenol (mmol)	outros (mmol)	seletividade (%)	TN
1	0,63	0,25	72	7
2	0,21	0,06	78	2
3	0,12	0,04	75	1
4	0,02	0	-	-

outros: ácido benzóico, benzaldeído, acetofenona, benzofenona e bifenila.

Condições: 12,00 g de HOAc, 7,20 g de H₂O, 1,02 g de LiOAc, 12,48 g de benzeno por 4 h a 130 °C, 60 bar de O₂ e 550 rpm.

Explicações melhores podem ser obtidas quando consideramos a relação Mo:V no HPA. Nota-se uma menor lixiviação para o molibdênio do que para o vanádio: enquanto o primeiro cai de 2,9 para 2,6% (+/-0,1), o outro perde metade da massa, caindo para 0,2% (+/-0,1), indicando uma mudança na fórmula do HPA incorporado ao AIPO de $\text{PMo}_{9,4}\text{V}_{2,6}\text{O}_{40}(\text{I})$ para $\text{PMo}_{10,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_{40}(\text{II})$ após o 4º ciclo. O vanádio desempenha papel fundamental na catálise de oxidação: a diminuição do número de átomos de vanádio diminui o potencial redox do HPA de 0,7 V em (I) para 0,4 V em (II)[12], de modo que o HPA perde a capacidade de reoxidar o paládio. Portanto, observa-se uma forte diminuição no desempenho do catalisador.

As micrografias mostradas na figura 10 indicam perda parcial da estrutura do AIPO após a aplicação em catálise. Nota-se a mudança de fase no suporte do catalisador também por difratometria de raios-X (figuras 11 e 12). Houve colapso da estrutura VPI-5 (figura 11) para AIPO 8 (figura 12), com menor diâmetro de poros, que pode ser parcialmente responsável pela diminuição da atividade, pois dificultaria o acesso do benzeno aos sítios catalíticos no interior da peneira molecular



(A)



(B)

Figura 10. Micrografias de AlPOs. (A) recém preparado. (B) após 4 ciclos de reação

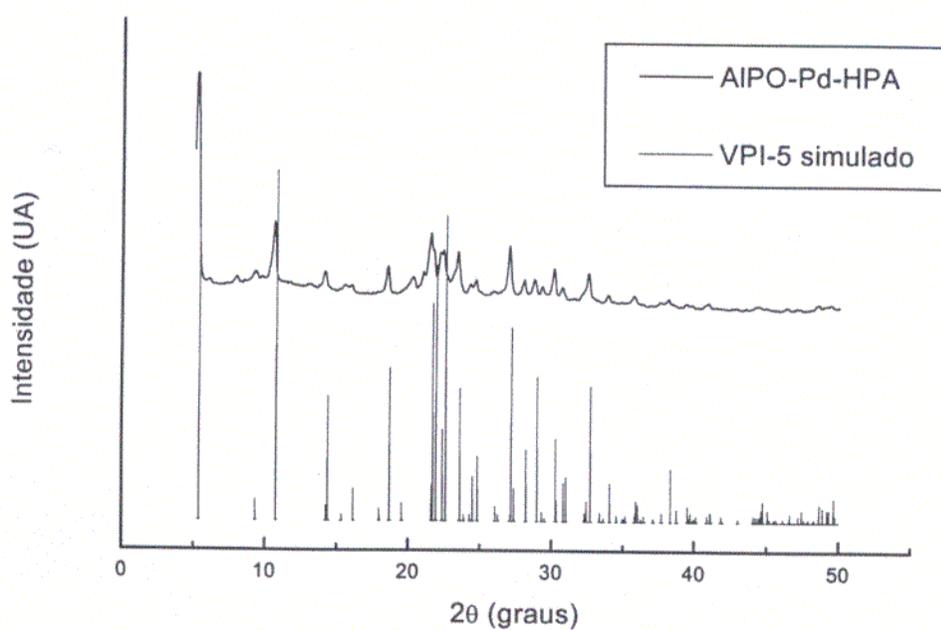


Figura 11. Difratograma de raios-X do AlPO VPI-5

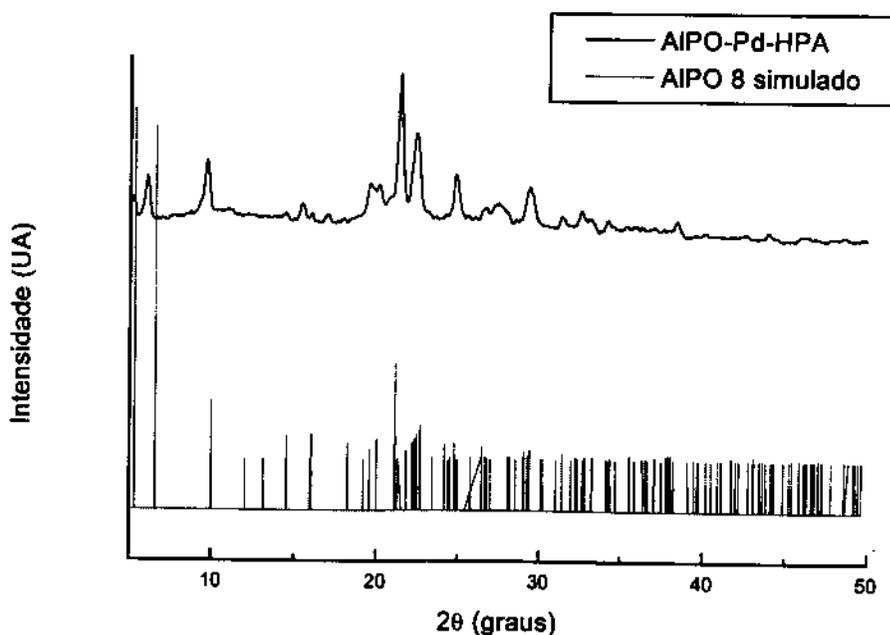


Figura 12. Difratoograma de raios-X do AIPO 8.

Os resultados obtidos nas medidas de área superficial (pelo método BET tendo N_2 como adsorvente) do AIPO VPI-5, contendo HPA e Pd recém preparado correspondem a apenas 36% da área esperada para uma peneira deste tipo, que seria $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Após 4 ciclos de reação, observa-se um aumento significativo da área superficial, chegando a 70% do esperado. Podemos atribuir a diminuição da área superficial ao fato do heteropoliácido estar obstruindo os canais da peneira. Desta forma, após 4 ciclos de reação, e lixiviação do HPA, a área superficial aumenta.

O fato do HPA estar obstruindo os poros do AIPO VPI-5 nos indica que apenas os sítios ativos localizados nas entradas dos poros participam da reação. Desta forma, podemos inferir que o número real de ciclos do catalisador para o sistema é maior do que o calculado.

Podemos ter certeza de que o HPA ocupa o interior dos poros do AIPO VPI-5 devido a três fatores. O primeiro deles, já mencionado, é a diminuição da área superficial. Outro é que o heteropoliácido forma um sal insolúvel com a DPA quando da formulação do gel de síntese e, considerando que a DPA é o agente direcionador, a estrutura formar-se-á em torno da DPA e, conseqüentemente, em

torno do HPA. Por fim, a figura 14 mostra como se altera o espectro de RMN do AIPO contendo o HPA em relação ao AIPO VPI-5 padrão.

Os três sinais observados em δ -24,1, -27,8 e - 33,4 ppm podem ser atribuídos, segundo Akiporiaye e Stroker [14], respectivamente, aos sítios S1*, S1 e S2 representados na figura 13. Segundo estes mesmos autores, a diferenciação entre os sítios S1 e S1* seria dada pela presença de águas de hidratação, uma vez removidas essas águas, os sítios S1 e S1* se igualariam e apareceriam sobrepostos ao sinal do sítio S2, resultando em um único sinal no espectro.

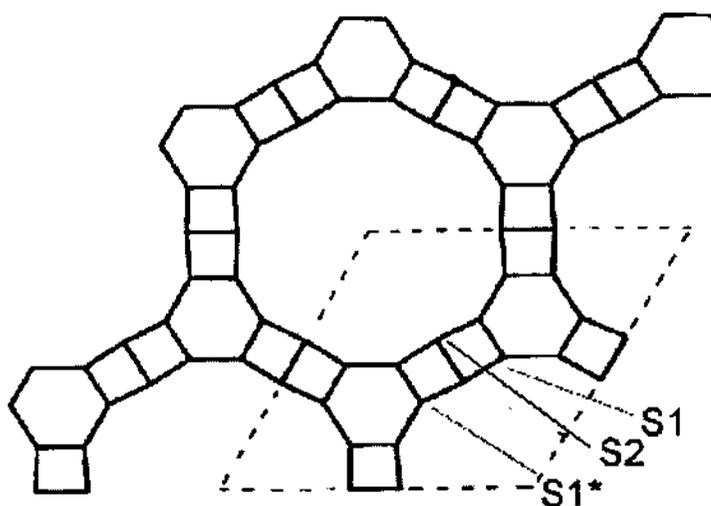


Figura 13. Representação da estrutura do AIPO-VPI5

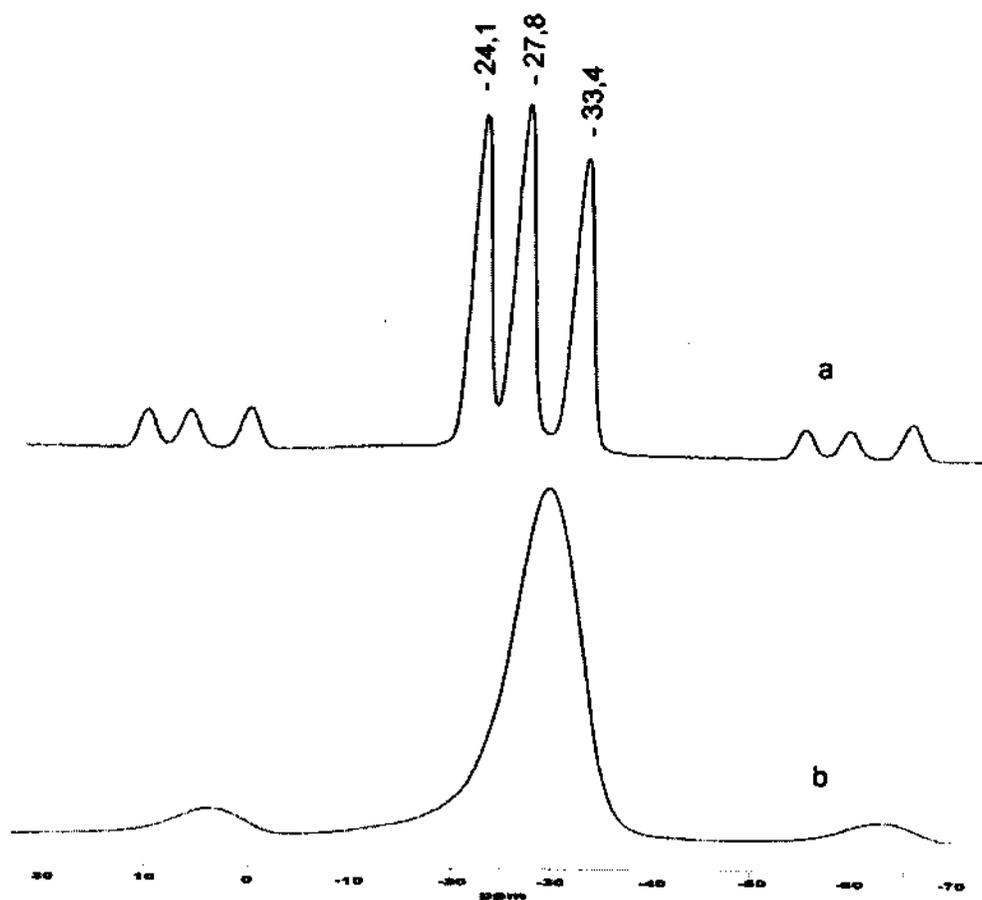


Figura 14) espectros de ^{31}P RMN do AIPO VPI-5. a) AIPO padrão. b) AIPO VPI-5 contendo HPA

Resultado semelhante ao nosso foi obtido por Jacobs et alii [13] quando da inclusão de metalo-porfirina em AIPO VPI-5. Jacobs atribuiu a mudança no espectro RMN ao “*tight fitting*” da metalo porfirina no poro da peneira molecular, o que é também nosso caso, pois o diâmetro da molécula do HPA é ligeiramente inferior ao do AIPO. Por outro lado, Stöcker e Akiporiaye [14] obtiveram o mesmo tipo de espectro RMN ao secar um AIPO VPI-5, explicando o resultado como sendo devido à ausência de moléculas de água nos poros. Provavelmente o que está ocorrendo é que, como o HPA, ou a porfirina, ocupam todo o diâmetro da cavidade, não há espaço suficiente para a coordenação de água nas paredes internas, resultando na mudança observada no espectro de RMN. Explicação semelhante foi dada por Ryoo e Chon [15], que observaram o mesmo tipo de comportamento nos espectros de RMN de ^{31}P quando da inclusão de Co(saloph) em AIPO-VPI5.

CONCLUSÕES:

Houve a heterogeneização eficiente do paládio em AIPO VPI-5, talvez por termos conseguido incluí-lo na estrutura da peneira.

A síntese de peneiras do tipo MCM-41 contendo HPA é possível, desde que se utilize CTAB como surfactante; no entanto, devido ao fato de se encontrar apenas depositado nos poros, o HPA sofre lixiviação completa nas condições de reação. Também o paládio é lixiviado das peneiras tipo MCM-41.

Concluimos, também, que a heterogeneização eficiente do HPA está atrelada à formação de um sal insolúvel deste. Os melhores resultados foram obtidos quando se produziu sais de amônio com o HPA (CTAB e DPA).

Não foi obtida a heterogeneização eficiente do HPA, principalmente devido à labilidade dos átomos de vanádio. A lixiviação do HPA ocorreu numa extensão menor do que a observada para a MCM-41.

A impregnação de HPA em suportes comerciais, como sílica, alumina ou carvão ativo, não leva a um catalisador heterogêneo, pois a alta solubilidade dos HPAs faz com que este lixivie nas condições testadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Misono; "Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molibdenum and Tungsten", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29** (1987) 269.
- [2] Y. Izumi, R. Hasabe, K. Urabe; "Catalysis by Heterogeneous Supported Heteropolyacid", *J. Catal.*, **84** (1983) 402.
- [3] T. Baba, Y. Ono, T. Ishimoto, S. Moritaka, S. Tanooka; "Heteropolyacids Suported on Acidic Ion-exchange Resin as Highly Active Solid-acid Catalysts", *Bull Chem Soc. Jpn.*, **58** (1985) 2155
- [4] A. W. Stobbe-Kreemers, M. van der Zon, M. Makee, J. J. F. Scholten; "Palladium Salts of Heteropolyanions as catalysts in Heterogeneous Wacker Oxidation of 1-Buteno", *J. Mol. Catal.* **107** (1996) 247.
- [5] Y. Izumi, K. Urabe; "Catalysis of Heteropolyacids Entrapped in

- Activated Carbon", Chem. Lett. (1981) 663.
- [6] Y. Izumi, N. Natsume, H. Takamine, I. Tamaoki, K. Urabe; "Silica Supported Heteropolyacid Catalyst for Liquid Phase Friedel-Crafts Reactions", Bull. Chem. Soc. Jpn., **62** (1989) 2159.
- [7] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanebe, M. Misono; "Insoluble Heteropolicompounds as Highly Active Catalysts for Liquid Phase Reactions", J. Molec. Catal., **74** (1992) 247.
- [8] R. J. J. Jansen, H. M. Veldhuizen, H. van Bekkum; "Heteropoly Anion on Carbon: Characterization and Use in 2,3,6-Trimethylphenol Oxidation", J. Mol. Catal. **107** (1996) 241.
- [9] I.V. Kozhevnikov, A. Sinema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. van Bekkum; "New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41", Catal. Lett., **30** (1995) 241.
- [10] B. Sulikovsky, J. Haber, A. Kubacka, K. Pamin, Z. Olejniczak, J. Ptaszynski; "Novel "ship-in-the-bottle" type catalyst: evidence for encapsulation of 12-tungstophosphoric acid in the supercage of syntetic faujasite". Catal. Lett., **39** (1996) 27.
- [11] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonovicz, C. T. Kresgl, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker; "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10834.
- [12] I.V. Kozhevnikov; "Advances in Heteropolyacids", Russ. Chem. Rev., **56** (1987) 811.
- [13] R. F. Parton, F. Thibault-Starzyk, R. A. Reynders, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, C. P. Bezoukanova, W. Sun, Y. Wu; "Stacked Phtalocyanines in VPI-5 Pores as Evidenced by CPDOR and ^1H - ^{27}Al NMR", J. Mol. Catal. **97** (1995) 183
- [14] D. Akiporiaye, M. Stöcker; "Solid-State NMR and XRD Study of the Thermal Stability of VPI-5: Assignement of ^{31}P and ^{27}Al MAS-NMR Spectra", Zeolites **12** (1992) 351
- [15] M. H. Ryoo, H. Chon; "The Characterization of Co(saloph) Complexes Encapsulated into VPI-% and $\text{AlPO}_4\text{-8}$ ", J. Microp. Mat. **10** (1997) 35.

- [16] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt; "Oxidative Transformation of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves", *Angew. Chem.* **36** (1997) 1144.
- [17] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Template", *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [18] W. M. Meier e D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3ª. ed., Butterworth-Heinemann, Londres, (1992).
- [19] J. M. Thomas; "Uniform Heterogeneous Catalysis: The Role of Solid-State Chemistry in their Development and Design", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1673.

EPÍLOGO

Ao concluir uma etapa na sua formação, e porque não dizer, na vida, é natural que a pessoa faça uma reflexão, uma avaliação, do que, e como, foi feito. Sinto forte essa vontade, também porque estou escrevendo logo após a virada do ano, outra oportunidade que nos convida a avaliações... Este texto é absolutamente pessoal. Mas, o leitor não é obrigado a ler, não vai acrescentar nada ao conhecimento científico almejado por quem busca ler uma tese.

Acredito que a tese em si tenha sido desenvolvida a contento, alcançamos bons números de turnover, demonstramos ser possível incluir heteropoliácidos em peneiras moleculares do tipo MCM-41 adicionando e HPA no gel de síntese, o que constitui uma novidade. Outra novidade foi a inclusão do HPA em AIPO VPI-5, por qualquer método, esta foi a primeira vez que se incluiu um heteropoliácido em VPI-5. Talvez devêssemos ter-nos preocupado um pouco mais com publicações e coisas do gênero, ao terminar este Doutorado tenho 3 artigos em revistas indexadas, 9 participações em congressos, sendo duas em congressos internacionais e uma em seção coordenada, além de uma patente, falando assim parece até bom, mas tenho visto colegas concluindo o Doutorado com 7, 10 artigos publicados.

Também faço uma avaliação positiva da minha passagem pela universidade como um todo, de modo algum pode-se dizer que fui um "bitolado" que só fez cumprir o programa. Particpei de forma intensa na vida da universidade, desde a graduação, como Representante Discente na Congregação do IQ e no Conselho Universitário, presidente do CAEQ ou coordenador do DCE e da ANPG, foi um aprendizado muito rico, complementar à formação acadêmica. Lembro-me já com alguma saudade de muitas passagens, e de algumas coisas que foram bem feitas. Do sistema de parceria para eventos, o pessoal juntava uma grana e o CAEQ punha outro tanto em cima, isso em 89, outro dia ouvi falar de alguma coisa assim na Prefeitura. Lembro das comissões autônomas, que eram realmente autônomas. Das reuniões com toda a representação discente que nos deu coesão e força. Do tempo de DCE tenho menos boas lembranças, mas teve o 'trote ecológico' cada calouro plantou uma árvore naquele ano. Teve também um Reitor, o Vogt, com o dedo em riste me

ameaçando de jubilamento quando a gente fez cumprir uma decisão da CGPM. E muitas outras coisas que deixariam este texto muito longo, mas a última delas vale a pena comentar, durante a minha passagem pela ANPG, fizemos um movimento muito forte e derrubamos uma emenda do ACM, o inciso II do artigo 51 da LDB da Educação, que equiparava uma especialização como uma pós graduação.

Já com saudades também me lembro dos amigos, das festas, da cerveja, dos dias perdidos (ou deveria dizer ganhos?) com feriados decretados por conta própria, das rosas e também dos espinhos. Definitivamente, sem falsa modéstia, poucos aproveitaram sua passagem pela universidade, no caso 10 anos, como eu. É uma pena que tenha chegado ao fim.

Mas é assim que funciona, este é só mais um passo de uma caminhada que começou antes de eu nascer. Isso tudo só foi possível porque meus pais, gente simples da roça, que nunca tiveram a oportunidade de estudar, perceberam a importância do estudo, e incentivaram a mim e meus irmãos a estudar. Sorte mesmo tive eu, caçula de 7 e temporão, que tive também o apoio e incentivo dos meus irmãos. Serei, em breve, o primeiro Doutor da família e é para ela dedico e agradeço esta tese, à minha mãe Paschoa, à memória do meu pai Santo, aos meus irmãos Carlos, Armelindo, Osvalte, Zenaide, Luiza e Francisco. Tem muito de vocês em tudo que está aqui, tem muito de vocês em mim. Obrigado.

Campinas, 07 de Janeiro de 1998