



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Grupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS BASEADOS EM HETEROPOLIÁCIDO PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE

MICHAEL CAVALCANTE LIMA

ORIENTADOR: PROF. DR. JULIO LEMOS DE MACEDO

Brasília, DF
2019

Síntese e Caracterização de
Materiais Baseados em Heteropoliácido para Aplicação em Catálise

MICHAEL CAVALCANTE LIMA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Michael Cavalcante Lima

“Síntese e Caracterização de Materiais Baseados em Heteropoliácido para Aplicação em Catálise”

Dissertação apresentada à banca examinadora como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ensino de Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências (PPGEC) da Universidade de Brasília (UnB).

Aprovada em 9 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo - UnB
(Presidente)

Prof.^a Dra. Andréia Alves Costa - FGA / UnB
(Membro Titular)

Prof. Dr. Fernando de Magalhães Coutinho Vieira - IQ/UnB
(Membro Titular)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos - IQ/UnB
(Membro Suplente)

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família, a todos que me apoiaram e que acreditam na educação.

*“Eu plantei; Apolos regou; mas Deus deu o crescimento.
Pelo que, nem o que planta é alguma coisa,
nem o que rega, mas Deus, que dá o crescimento.”*

I Coríntios 3:6,7

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que me deu condições de ser aprovado no processo seletivo, pela força e saúde para chegar até aqui. Sem Ele não seria possível que nada disso acontecesse.

Aos meus pais, Raimundo e Sonia e à minha irmã, Raiane, por acreditarem no meu potencial, me dando apoio e amor incondicional. Foram os principais incentivadores durante todo o meu processo de formação.

À minha esposa Raquel, meu presente de Deus e minha melhor amiga, pela companhia, incentivo e pelos simples gestos que alegam meus dias.

Ao professor Dr. Julio Lemos de Macedo, meu orientador, por ser um exemplo de profissional e pela iniciação científica na área da catálise, ainda na graduação. Sou imensamente grato pela oportunidade e por toda paciência que teve comigo nesses dois anos.

Ao meu grande amigo Daniel Cunha, que conheci durante a graduação e que, sem dúvidas, foi uma pessoa que contribuiu bastante para que eu concluísse o curso de Mestrado. Jamais esquecerei da sua matrícula, das piadas sem graça, das imitações e dos comentários sobre futebol. Não posso esquecer também dos amigos que fiz no LASIB: Prof. Dra. Maryene Alves Camargo, Fernanda Sodr e e Victor Marques.

Ao Carlos Martins, um exemplo de pesquisador, pelas conversas, contribui es e pelas infinitas an lises de resson ncia magn tica nuclear.

  UnB, pela oportunidade de fazer parte dos estudantes de p s-gradua o, pelo fornecimento de equipamentos, estrutura, de material e local para o desenvolvimento desse trabalho e ao CNPq, pela bolsa de estudos.

E a todos que contribuíram de alguma forma   realiza o deste trabalho.

Sumário

Lista de Abreviaturas e Acrônimos	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Estado da Arte	4
1.1.1. Polioxometalatos (POMs)	4
1.1.2. Heteropoliácidos em Catálise	9
1.1.2.1 Materiais Baseados em Heteropoliácidos em Catálise Heterogênea	10
1.1.3. Reação de Esterificação na Química Fina	14
1.1.4. Reação de Oxidação na Química Fina	17
1.2. Objetivos	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1. Lista de Materiais	23
2.2. Síntese dos Catalisadores	23
2.2.1. Síntese dos Materiais Baseados em Zircônio e Heteropoliácido	23
2.2.1.1. Síntese do Material ZrPW1	23
2.2.1.2. Síntese dos Materiais ZrPW2 e ZrPW3	24
2.2.1.3. Síntese dos Materiais ZrPW4, ZrPW5 e ZrPW6	24
2.2.2. Síntese do Material Baseado em Estanho e Heteropoliácido	24
2.2.2.1. Síntese do Material SnPW1	25
2.2.2.2. Síntese do Material SnPW2	25
2.2.2.3. Síntese do Material SnPW3	25
2.2.2.4. Síntese do Material SnPW3	25

2.3. Técnicas de Caracterização	25
2.3.1. Difração de Raios X de Pó (DRX)	26
2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	26
2.3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	26
2.3.4. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)	27
2.4. Testes Catalíticos	27
2.4.1. Reação de Esterificação	27
2.4.2. Reação de Oxidação	28
2.4.3. Quantificação da Reação	28
3. RESULTADOS & DISCUSSÃO	31
3.1. Testes Catalíticos Iniciais dos Materiais Baseados em Zr ou Sn e HPW	31
3.2. Caracterização do Material Baseado em Zr e HPW	32
3.2.1. Síntese do Material ZrPW1	32
3.2.2. Análise Elementar do Material ZrPW1	33
3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho do Material ZrPW1	33
3.2.4. Difração de Raios X do Material ZrPW1	35
3.2.5. Análise Térmica do Material ZrPW1	36
3.3. Caracterização do Material Baseado em Sn e HPW	38
3.3.1. Análise Elementar do Material SnPW2	38
3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho do Material SnPW2	39
3.3.3. Difração de Raios X do Material SnPW2	41
3.3.4. Análise Térmica do Material SnPW2 200.....	42
3.4. Testes Catalíticos	44
3.4.1. Variação do Parâmetro Razão Molar	44
3.4.2. Variação dos Parâmetros Temperatura e Quantidade de Catalisador	47
3.4.3. Estudo Cinético	48

4. PERSPECTIVAS	52
5. CONCLUSÕES	53
6. REFERÊNCIAS	54
7. ANEXOS	59

Lista de Abreviaturas e Acrônimos (ordem alfabética)

AcBz: Acetato de Benzila.

BzH: Benzaldeído.

BzOH: Álcool benzílico.

DRX: Difração de raios X.

EtOH: Etanol.

FRX/EDX: Fluorescência de raios X por energia dispersiva.

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

HAc: Ácido acético.

HBz: Ácido Benzóico.

HPA: Heteropoliácido.

HPW: $H_3PW_{12}O_{40}$.

POM: Polioxometalato.

TBHP: *Terc*-butil hidroperóxido.

T.A.: Temperatura ambiente.

TG: Termogravimetria.

Lista de Tabelas

Tabela 1 –Tipos de heteropoliânions e suas respectivas fórmulas e estruturas.....	6
Tabela 2 – Reatividade do $H_3PW_{12}O_{40}$ em diferentes solventes para a síntese de compostos 2,3-dihidro-4-(1H)-quinazolinona.....	9
Tabela 3 – Efeito do raio iônico na solubilidade e na área superficial de sais de HPAs	11
Tabela 4 – Métodos de heterogeneização de heteropoliácidos a partir da imobilização desses materiais em suportes sólidos.....	12
Tabela 5 – Dados referentes à produção de acetato de benzila utilizando diferentes zeólitas	16
Tabela 6 – Resultados de conversão para os testes catalíticos realizados em reação de esterificação utilizando diferentes materiais.	31
Tabela 7 – Porcentagem teórica e experimental para o material ZrPW1.	33
Tabela 8 – Identificação das bandas dos espectros de FTIR das amostras ZrPW1 e HPW.....	34
Tabela 9 – Dados da decomposição térmica do material ZrPW1.....	37
Tabela 10 – Porcentagem teórica e experimental para o material SnPW2.	38
Tabela 11 – Identificação das bandas dos espectros de FTIR das amostras SnPW2 e HPW.....	40
Tabela 12 – Dados da decomposição térmica do material SnPW2 200.	43
Tabela 13 – Conversão dos catalisadores ZrPW1 e SnPW2 200 nas razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (HAc:BzOH).....	44
Tabela 14 - Conversão (%C) em AcBz dos materiais ZrPW1, SnPW2 200 e de outros catalisadores na reação de esterificação do HAc com BzOH.....	46

Tabela 15 – Constantes de velocidade para a reação de esterificação do HAc com BzOH utilizando diferentes zeólitas	50
Tabela 16 – Conversão e seletividade da oxidação do BzOH em BzH, utilizando como catalisador o material ZrPW1.	52
Tabela A1 – Dados obtidos para o material ZrPW1 e utilizados na construção da curva cinética da Figura 26.	61
Tabela A2 – Dados obtidos para o material SnPW2 200 e utilizados na construção da curva cinética da Figura 27.	61

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação gráfica do número de publicações desde 1990, usando as palavra-chave <i>polyoxometalate or heteropolyacid</i> no <i>Web of Science</i>	4
Figura 2 – Possibilidades de união entre as unidades MO_6 : face, aresta e vértice.....	5
Figura 3 – Representação de uma tríade M_3O_{13} em diferentes perspectivas.....	7
Figura 4 – Estrutura do ânion de Keggin do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (estrutura primária).....	7
Figura 5 – Estrutura secundária, rede cristalina cúbica de corpo centrado e interação entre a espécie $H_2O_5^+$ e os poliânions.....	8
Figura 6 – Estrutura terciária de um HPA	8
Figura 7 – Métodos para heterogeneização de HPAs para utilização em catálise heterogênea.	10
Figura 8 – Alguns produtos cosméticos contendo AcBz em sua composição.....	15
Figura 9 – Mecanismo da reação de esterificação: produção de AcBz a partir da reação de HAc com BzOH.	16
Figura 10 – Alguns produtos que possuem BzH na composição	18
Figura 11 – Esquema para a oxidação do estireno.....	19
Figura 12 – Procedimento dos testes catalíticos na reação de esterificação.	28
Figura 13 – Representação dos hidrogênios utilizados para quantificação das reações nas estruturas do BzOH, AcBz, BzH e HBz.	29
Figura 14 – <i>Cluster</i> tetrâmero $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$	32
Figura 15 – Espectro de FTIR das amostras ZrPW1 e HPW.	34
Figura 16 – DRX da amostra ZrPW1 preparada e tratada a 200 °C.	36

Figura 17 – Curvas DTA e DTG do material ZrPW1.	37
Figura 18 – Espectro de FTIR das amostras SnPW2 e HPW.	40
Figura 19 – DRX da amostra SnPW2.	41
Figura 20 – DRX da amostra SnPW2 200 e do padrão JCPDS 41-1445 para o SnO ₂ referente à estrutura do tipo rutilo com cela unitária do sistema tetragonal.	42
Figura 21 – Curvas DTA e DTG da amostra SnPW2 200.	43
Figura 22 – Tipos de reação com HPAs: superfície e pseudo-líquida.	45
Figura 23 – Variação dos parâmetros de temperatura e de quantidade de catalisador para o material de zircônio(IV).	47
Figura 24 – Variação dos parâmetros de temperatura e de quantidade de catalisador para o material de estanho(IV).	48
Figura 25 – Curva cinética da reação utilizando os materiais ZrPW1 e SnPW2 200.	48
Figura 26 – Curva cinética da reação utilizando o material ZrPW1.	49
Figura 27 – Curva cinética da reação utilizando o material SnPW2 200.	49
Figura A1 – Espectro de FTIR do cluster tetrâmero [Zr ₄ (H ₂ O) ₁₆ (OH) ₈] ⁸⁺	59
Figura A2 – Análise DRX do ZrOCl ₂ ·8H ₂ O.	59
Figura A3 – Difratoograma para o HPW em fase triclinica (n = 14 H ₂ O).	60
Figura A4 – Difratoograma para o HPW em fase cúbica (n = 6 H ₂ O)	60

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a síntese e caracterização de materiais à base de zircônio ou estanho e do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) para aplicações em catálise na química fina. Como os heteropoliácidos são substâncias solúveis em solventes polares, foram utilizados os métodos troca iônica ou imobilização para sua heterogeneização. Para os materiais à base de zircônio (ZrPW), as diferentes rotas sintéticas consistiram na troca iônica dos prótons do HPW pelos íons $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. Os materiais à base de estanho (SnPW) foram sintetizados a partir da impregnação do HPW em um suporte sólido (SnO_2). A composição dos materiais foi determinada por análise elementar (FRX/EDX) e análise térmica (TG/DTG/DTA), evidenciando as fórmulas $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_{2,747}H_{2,024}(PW_{12}O_{40})_8$ para o material identificado como ZrPW1 e $34,5HPW/SnO_2$ para o SnPW2 200. Este último, foi preparado a partir de uma nova rota sintética, onde a impregnação do HPW e a formação de um suporte nanocristalino (SnO_2) ocorreram simultaneamente. Análises de FTIR demonstraram que a estrutura primária dos heteropoliácidos (ânions de Keggin) foi mantida após as sínteses e que as interações ânion-ânion foram reduzidas. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada em reações de esterificação do ácido acético com álcool benzílico. Para encontrar as melhores condições reacionais foi variada inicialmente a razão molar dos reagentes nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool). Os resultados mostraram que para o ZrPW1, o excesso de álcool (1:2) apresentou o melhor resultado de conversão (55,6%), enquanto que para o SnPW2 200 o melhor resultado (27,8%) foi obtido ao utilizar excesso de ácido (2:1). Nestes valores de razão molar foram estudadas a variação da temperatura (60, 80 e 100 °C) e a quantidade de catalisador (10, 15 e 20% m/m), sendo obtidos melhores resultados com 20% de catalisador e 100 °C de temperatura para ambos os materiais. Nas condições ideais de reação para cada catalisador foi realizado o estudo cinético dos materiais ZrPW1 e SnPW2 200, apresentando valores para a constante de velocidade da reação de $9,3 \times 10^{-3}$ e $20,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados mostram que os materiais obtidos apresentam potencial para aplicação como catalisadores heterogêneos em química fina.

Palavras-chave: Polioxometalato; Heteropoliácido; Zircônio; Estanho; Esterificação; Oxidação.

Abstract

In this work, the synthesis and characterization of materials based on zirconium or tin and the heteropolyacid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) were studied for applications in fine chemistry catalysis. Since heteropolyacids are soluble in polar solvents, ion exchange and immobilization methods were used for its heterogenization. For the zirconium-based materials (ZrPW), the different synthetic routes consisted of exchange the HPW protons by $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ ions. Tin-based materials (SnPW) were synthesized from the impregnation of HPW on a solid support (SnO_2). The composition of the materials was determined by elemental analysis (XRF/EDX) and thermal analysis (TGA/DTG/DTA), showing the formulas $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_{2,747}\text{H}_{2,024}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_8$ for the material identified as ZrPW1 and $34.5\text{HPW}/\text{SnO}_2$ for SnPW2 200. The later was prepared by a new synthetic route, where impregnation of HPW and formation of a nanocrystalline support (SnO_2) occurred simultaneously. FTIR analyzes showed that the primary structure of the heteropolyacids (Keggin anions) was maintained after the syntheses and that anion-anion interactions were reduced. The catalytic activity of the materials was evaluated in the esterification reaction of acetic acid with benzyl alcohol. To find the best reaction conditions, the molar ratio of the reactants was varied in the 1:1, 1:2 and 2:1 (acid:alcohol) ratios. The results showed that for ZrPW1, the excess alcohol (1:2) presented the best conversion (55.6%), while for SnPW2 200 the best result (27.8%) was obtained when using an excess of acid (2:1). In these molar ratios, temperature (60, 80 and 100 °C) and amount of catalyst (10, 15 and 20% m/m) were also studied, showing best results with 20% of catalyst and 100 °C of temperature for both materials. In the ideal reaction conditions for each catalyst, the kinetic study of ZrPW1 and SnPW2 200 materials was performed, presenting reaction rate constant values of 9.3×10^{-3} and $20.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. These results evidenced that the obtained materials showed great potential as heterogeneous catalysts for application in fine chemistry.

Keywords: Polyoxometalate; Heteropolyacid; Zirconium; Tin; Esterification; Oxidation.

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

A busca de processos e metodologias químicas que não agridem o meio ambiente tem recebido muita atenção nos últimos anos. Grande parte dos produtos químicos produzidos na indústria moderna usam catalisadores em algum estágio do processo de produção. Por esse motivo, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a síntese de produtos da química fina tornou-se uma área de pesquisa muito importante. Estes catalisadores estão dentro dos preceitos da química verde, ou seja, não produzem resíduos indesejados, não são corrosivos, não exigem uma etapa de neutralização, são mais seletivos e podem ser reutilizados.

Dentre os inúmeros materiais reportados na literatura, destaca-se a aplicação de heteropoliácidos (HPAs) e seus sais como catalisadores tanto em reações de oxirredução como em reações ácido-base. Os HPAs são ácidos fortes de Brønsted que apresentam alta solubilidade em solventes polares, de modo que diversos métodos vêm sendo empregados para sua heterogeneização. Dentre eles, os métodos mais utilizados são a impregnação em materiais com alta área superficial e a troca parcial ou total dos prótons do HPA por cátions metálicos.

O presente trabalho envolve o estudo da síntese de materiais baseados na interação entre o ácido 12-tungstosfosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou HPW) e cátions metálicos de zircônio(IV) e estanho(IV). Os materiais obtidos serão caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX). Além disso, os catalisadores serão testados em reações ácido-base (esterificação do ácido acético com álcool benzílico) e de oxirredução (oxidação do álcool benzílico com *tert*-butil hidroperóxido).

A organização do trabalho será realizada em 7 partes: (i) na primeira será apresentado o estado da arte, a conceituação teórica dos materiais e reações que serão estudadas; (ii) na segunda será apresentada a metodologia utilizada para a síntese dos materiais e as técnicas de caracterização empregadas; (iii) na terceira serão discutidos os resultados obtidos; (iv) na quarta serão apresentadas as perspectivas; (v) na quinta serão apresentadas as conclusões; (vi) na sexta, as referências e (vii) na sétima os anexos.

1.1. Estado da Arte

1.1.1. Polioxometalatos (POMs)

Oxoânions que possuem mais de um átomo metálico em sua estrutura podem ser descritos como polioxometalatos (POMs).¹ O primeiro relato na história utilizando o termo polioxometalato foi realizado por Berzelius em 1826, ao descrever um precipitado amarelo formado na reação do molibdato de amônio com excesso de ácido fosfórico.¹ Mais tarde, pesquisadores como Werner e Pauling investigaram molibdatos e tungstatos com o objetivo de compreender a estrutura e a composição desses materiais. Para determinar a estrutura cristalina do produto da reação realizada por Berzelius, foi necessário um grande avanço científico. Com o início da utilização da técnica de difração de raios X (DRX), descoberta por Laue em 1912, a estrutura do ácido 12-tungstofosfórico foi resolvida em 1933 por Keggin.²

Desde o seu descobrimento, os POMs apresentaram uma série de desafios tanto para os fundadores da química de coordenação, quanto para outros pesquisadores. Com a evolução dos instrumentos de análise, o estudo desses compostos se desenvolveu muito rapidamente e tem sido relatado cada vez na literatura.³ Dentre os relatos, estão as aplicações de POMs como catalisadores, tanto em condições homogêneas quanto heterogêneas.⁴ A Figura 1 apresenta o número de publicações envolvendo POMs desde 1990 no *Web of Science*.

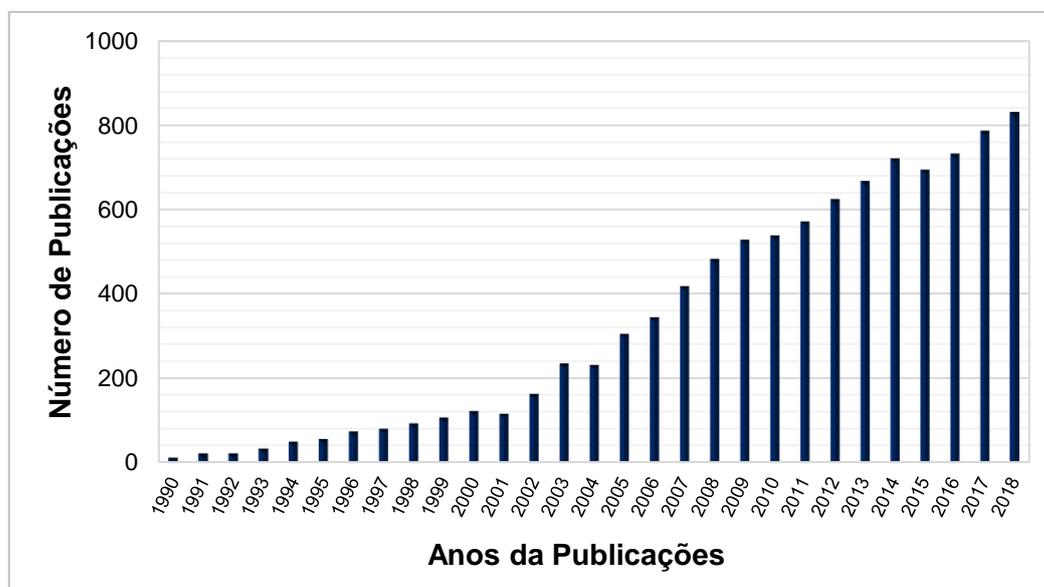


Figura 1 – Representação gráfica do número de publicações desde 1990, usando as palavra-chave *polyoxometalate* or *heteropolyacid* no *Web of Science*.

Esses compostos inorgânicos possuem características singulares pela sua versatilidade estrutural, eletrônica e sua relevância nas áreas de catálise, geoquímica, química analítica, biologia e até mesmo medicina.¹

Na medicina, por exemplo, os POMs possuem duas principais aplicações: antiviral e antitumoral. Do final do século XX, até a década de 90, estudos *in vitro* já mostravam a atividade desses materiais contra vírus como o da poliomielite, rubéola e raiva. Sua atividade antitumoral foi relatada pela primeira vez ao realizar estudos *in vivo* com pacientes contendo adenocarcinomas (tumores na região do trato gastrointestinal). Com algumas semanas de tratamento, foi observado que o crescimento dos adenocarcinomas havia sido interrompido.³

Uma das características que torna a utilização desses compostos vantajosa, é a possibilidade de alteração de suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, sua reatividade. Dentre as propriedades que podem ser alteradas estão a polaridade, distribuição de carga, potencial de redução e acidez,³ sendo estas duas últimas responsáveis por muitas das aplicações dos POMs.⁵

Os POMs possuem carga negativa e são formados por metais de transição ligados por grupos oxo (O^{2-}).⁶ Na estrutura dos POMs, são encontradas unidades do tipo MO_6 ($M = V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, etc.$) com geometria octaédrica. Estas unidades podem se unir através das faces, arestas ou vértices, como ilustrado na Figura 2. Como o O^{2-} é caracterizado como um ligante duro, os metais M geralmente estão em altos estados de oxidação, com configuração d^0 e d^1 .⁵

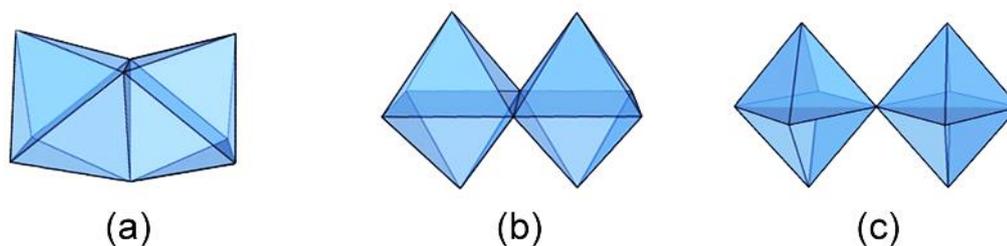


Figura 2 – Possibilidades de união entre as unidades MO_6 :
(a) face, (b) aresta e (c) vértice.

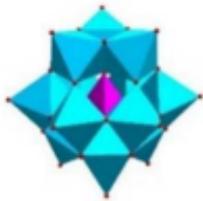
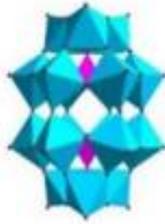
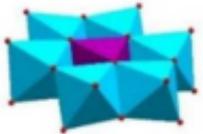
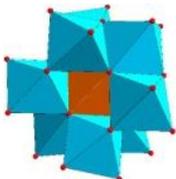
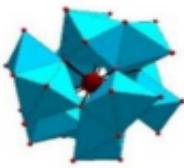
Um polioxometalato pode ser classificado como um isopoliânion de fórmula $[M_mO_y]^{q-}$, apresentando um elemento metálico M, ou um heteropoliânion de fórmula $[X_rM_mO_y]^{q-}$ contendo, adicionalmente, um heteroátomo X localizado no centro do

poliânion.⁵ Os heteropoliânions são formados a partir da condensação de dois ou mais tipos de oxoânions, como ilustrado na Equação 1.⁷



O heteropoliânion pode possuir cátions de compensação e, quando esses cátions são prótons, esses compostos são chamados de heteropoliácidos (HPAs). A Tabela 1 mostra a grande diversidade de estruturas desses materiais.

Tabela 1 –Tipos de heteropoliânions e suas respectivas fórmulas e estruturas.⁸⁻⁹

Tipo	Fórmula do Heteropoliânion	Unidade central	Estrutura
Keggin	$[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$	XO_4	
Dawson	$[\text{X}_2^{n+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$	XO_4	
Anderson	$[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$	XO_6	
Allman-Waugh	$[\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{32}]^{(10-n)-}$	XO_6	
Dexter-Silverton	$[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{42}]^{(12-n)-}$	XO_{12}	

Dentre os heteropoliânions reportados na Tabela 1, o mais estudado e melhor caracterizado por métodos espectroscópicos é o de Keggin. Na estrutura de Keggin, o heteroátomo X está ligado a quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro XO_4 , e cada átomo do metal M está ligado a seis átomos de oxigênio, formando octaedros MO_6 . Três octaedros MO_6 produzem uma tríade M_3O_{13} (Figura 3) que estão conectadas a outras tríades e ao heteroátomo central X.⁴



Figura 3 – Representação de uma tríade M_3O_{13} em diferentes perspectivas.

A fórmula geral desses ânions pode ser escrita como $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, onde o heteroátomo X^{n+} pode ser um elemento do bloco p (P^{5+} ou Si^{4+}), e o átomo metálico M é um elemento de transição (W^{6+} ou Mo^{6+}). Apesar de diferentes heteroátomos X e átomos metálicos M em estruturas do ânion de Keggin, os compostos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ são os mais estudados nas últimas décadas e os mais acessíveis comercialmente. O heteropoliânion é a unidade principal dos HPAs e é definido como estrutura primária.⁹ A Figura 4 representa a estrutura poliédrica primária do ânion de Keggin para o $H_3PW_{12}O_{40}$ (ácido 12-tungstofosfórico).

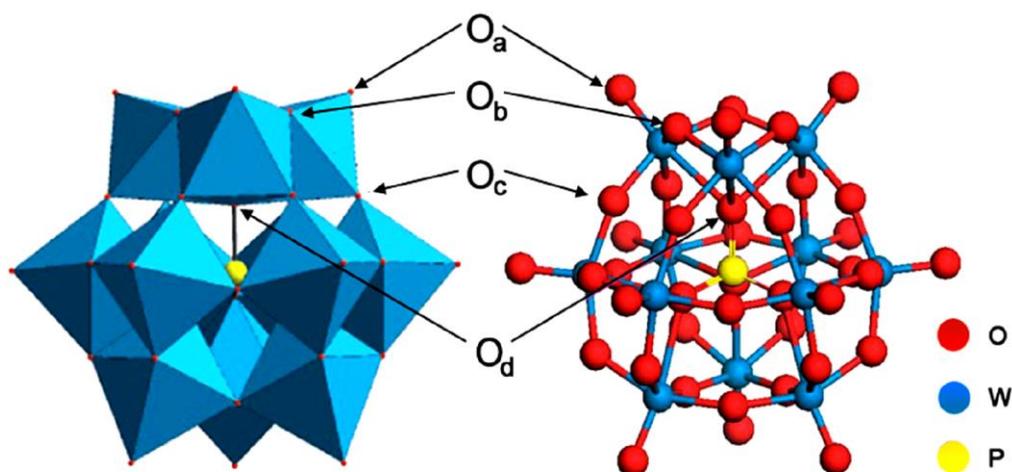


Figura 4 – Estrutura do ânion de Keggin do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (estrutura primária): O_a , O_b , O_c e O_d mostram os quatro tipos de oxigênio na estrutura.^{5, 10}

A estrutura primária do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ apresenta quatro tipos de átomos de oxigênio: (i) 12 oxigênios terminais ligados a um W (O_a); (ii) 12 oxigênios entre os octaedros sendo compartilhados na mesma tríade W_3O_{13} (O_b); (iii) 12 oxigênios compartilhados entre as tríades (O_c); e (iv) 4 oxigênios internos ligando o P ao W (O_d).¹¹ Essas estruturas estão ligadas entre si em heteropoliácidos no estado sólido, gerando a estrutura secundária (Figura 5a). A rede cristalina é formada pelo empacotamento de 9 unidades do poliânion em uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado.⁹ A estrutura secundária é estabilizada por ligações hidrogênio entre a espécie $H_2O_5^+$ e oxigênios terminais das estruturas primárias (Figura 5b).

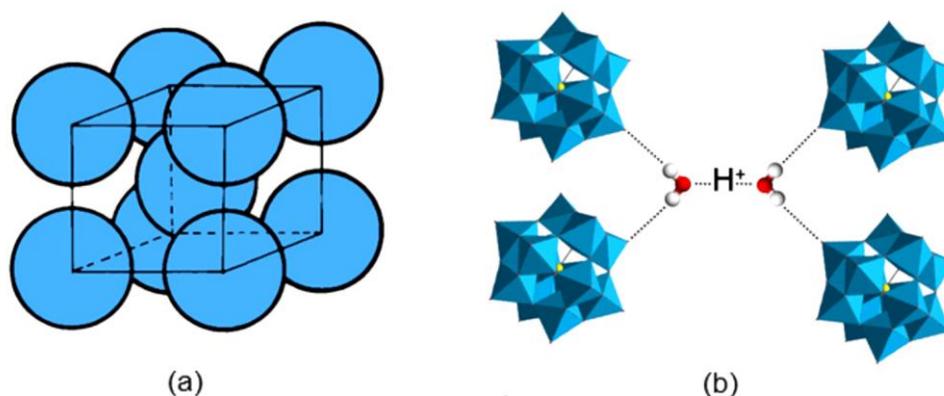


Figura 5 – Estrutura secundária, rede cristalina cúbica de corpo centrado (a) e interação entre a espécie $H_2O_5^+$ e os poliânions (b).¹¹

A Figura 6 apresenta a estrutura terciária dos HPAs. Propriedades como o tamanho das partículas constituintes, área superficial, tamanho dos poros e a distribuição dos prótons nesses materiais partem da estrutura terciária.

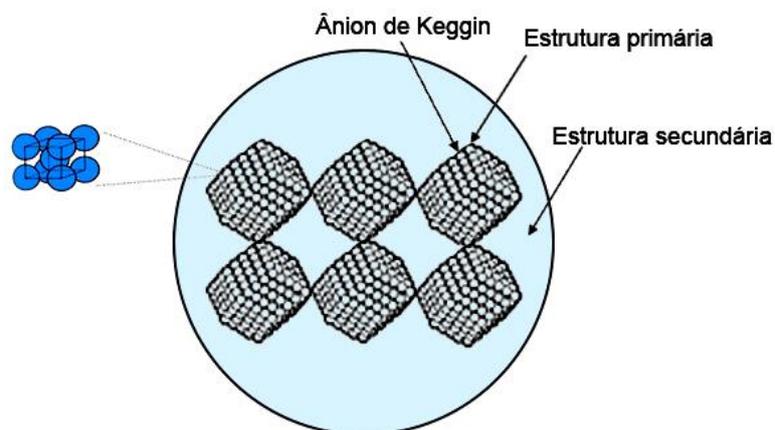
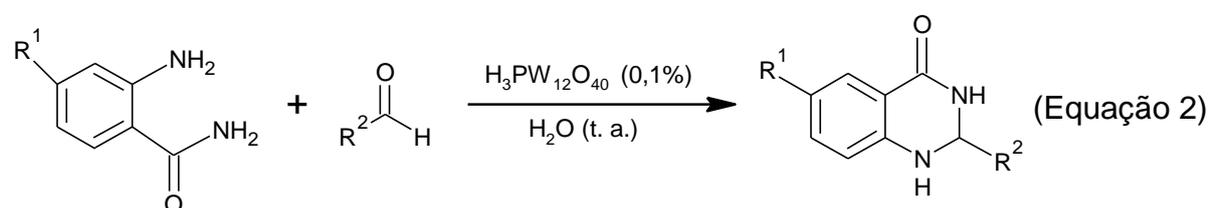


Figura 6 – Estrutura terciária de um HPA, modificada de Okuhara e colaboradores.¹²

Pela alta estabilidade dessas estruturas, catalisadores desse tipo são alvo de investigação há muitas décadas. Na literatura, são citadas diversas reações que utilizam os POMs/HPAs como catalisadores, por exemplo, na hidratação do propeno, oxidação do isobutiraldeído, polimerização do tetrahydrofurano, esterificação do ácido acético, entre outras.¹³

1.1.2. Heteropoliácidos em Catálise

Os HPAs são bastante utilizados na literatura como catalisadores homogêneos. Um exemplo da utilização desses materiais na catálise homogênea é na condensação da antranilamida, utilizando aldeídos em água a temperatura ambiente (Equação 2). Essa reação permite a formação de compostos 2,3-dihidro-4-(1H)-quinazolinona com altos valores de rendimento.¹⁴



Para essa ciclocondensação, o catalisador $H_3PW_{12}O_{40}$ se mostrou mais reativo em água do que em outros solventes, como indicado na Tabela 2. O estudo para essa reação mostrou que a utilização de apenas 0,1% de catalisador foi necessária para obter alto rendimento à temperatura ambiente.¹⁴

Tabela 2 – Reatividade do $H_3PW_{12}O_{40}$ em diferentes solventes para a síntese de compostos 2,3-dihidro-4-(1H)-quinazolinona.¹⁴

Solvente	Catalisador	Rendimento (%)
Água	Nenhum	6
Água	$H_3PW_{12}O_{40}$	94
Metanol	$H_3PW_{12}O_{40}$	85
Etanol	$H_3PW_{12}O_{40}$	78
Éter dietílico	$H_3PW_{12}O_{40}$	30
Tolueno	$H_3PW_{12}O_{40}$	47
Acetonitrila	$H_3PW_{12}O_{40}$	72

1.1.2.1 Materiais Baseados em Heteropoliácidos em Catálise Heterogênea

A Química Verde tem como objetivo buscar processos e produtos que reduzam o impacto negativo causado ao homem e ao meio ambiente.¹⁵ O desenvolvimento de alternativas para evitar ou minimizar a produção de resíduos oriundos de atividades industriais foi uma das razões para o surgimento da Química verde. A catálise é uma área na qual a Química Verde teve um progresso significativo devido ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos.¹⁶ Seus avanços contribuíram tanto na segurança de processos industriais, como na produção de energia limpa e redução de substâncias nocivas ao meio ambiente.¹⁷

Um dos desafios enfrentados pela pesquisa em catálise é o desenvolvimento de novas estratégias para a reutilização de catalisadores em indústrias químicas, pois se trata de uma tarefa de extrema importância econômica e ambiental. Embora os HPAs sejam utilizados como catalisadores heterogêneos em solventes apolares, possuem alta solubilidade em solventes polares, impossibilitando sua separação após uma reação. Nesse caso, uma boa estratégia para a reutilização é a heterogeneização desses catalisadores.

Nos últimos anos, diversos métodos para a utilização dos HPAs como catalisadores heterogêneos têm sido reportados na literatura. Esses métodos podem ser classificados em dois grupos, apresentados no esquema da Figura 7: troca dos prótons do HPA por outros cátions (sal de HPA) e imobilização do HPA em suportes sólidos (HPA suportado).¹⁸

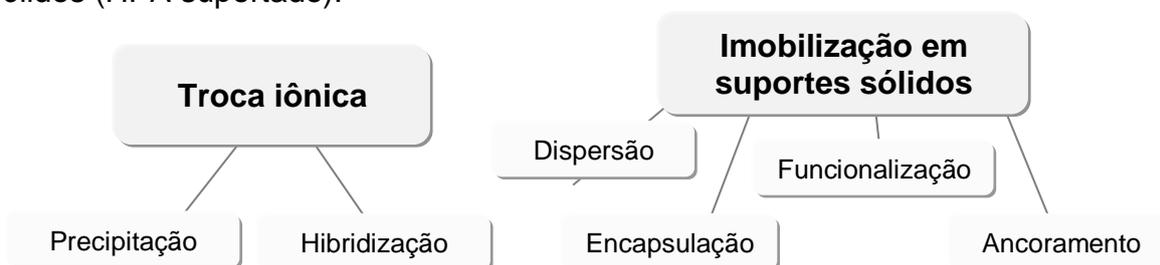


Figura 7 – Métodos para heterogeneização de HPAs para utilização em catálise heterogênea.

O método de troca iônica consiste na substituição parcial ou total dos prótons da estrutura do HPA. Quando os sólidos são preparados com uma substituição parcial, os prótons residuais na estrutura do material podem explicar a atividade catalítica

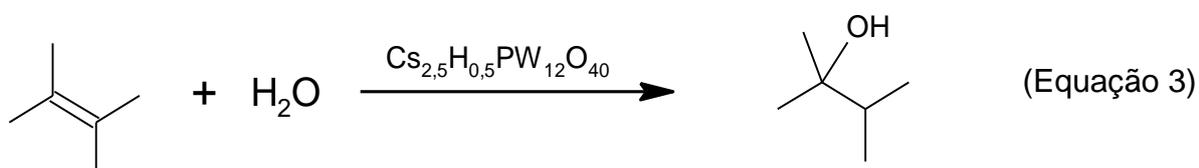
desses sais. No entanto, alguns cátions também podem apresentar atividade catalítica como ácidos de Lewis.¹⁸

As propriedades físicas e químicas dos sais de HPAs variam de acordo com o tipo de cátion utilizado para a troca iônica,¹⁹ podendo levar a mudanças significativas na área superficial e no tamanho dos poros.¹⁸ A substituição de prótons por cátions com tamanho, quantidade, carga e hidrofobicidade adequados podem resultar em materiais insolúveis através da forte interação iônica entre o cátion e o poliânion.⁸ Em geral, os sais são divididos em dois grupos pelo tamanho do cátion. Os sais com cátions com raio menores que 1,3 Å são solúveis em água e possuem baixa área superficial, enquanto os com raios maiores que 1,3 Å são insolúveis e possuem alta área superficial,⁹ como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Efeito do raio iônico na solubilidade e na área superficial de sais de HPAs.²⁰

Cátion	Raio iônico (Å)	Solubilidade em água	Área superficial (m ² g ⁻¹)
Li ⁺	0,68	Solúvel	< 10
Na ⁺	0,97	Solúvel	< 10
Fe ³⁺	0,79	Solúvel	< 10
K ⁺	1,33	Insolúvel	> 100
Rb ⁺	1,47	Insolúvel	> 100
Cs ⁺	1,67	Insolúvel	> 100

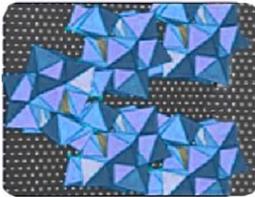
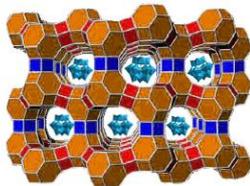
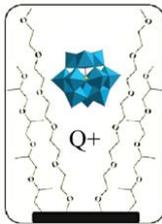
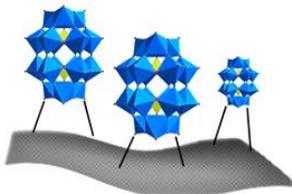
A alta acidez e a elevada área superficial do sal de HPA substituído parcialmente por íons Cs⁺ proporcionou a utilização desse material como catalisador em reações de hidratação de alcenos. O Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀, por exemplo, pode ser utilizado como catalisador heterogêneo para a reação de hidratação do 2,3-dimetilbut-2-eno com excesso de água, como representado pela Equação 3.¹⁴



Os resultados para a aplicação desse material na reação de hidratação mostraram seletividade próxima de 100% para a formação do produto 2,3-dimetilbutan-2-ol. Além disso, o catalisador manteve sua atividade catalítica mesmo após três reutilizações.²¹

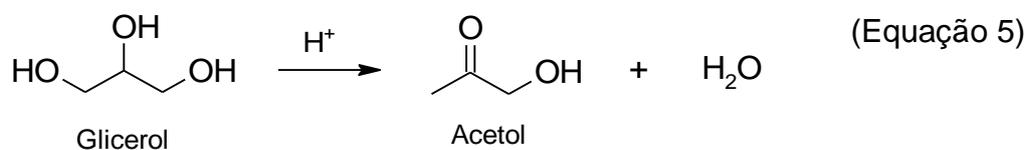
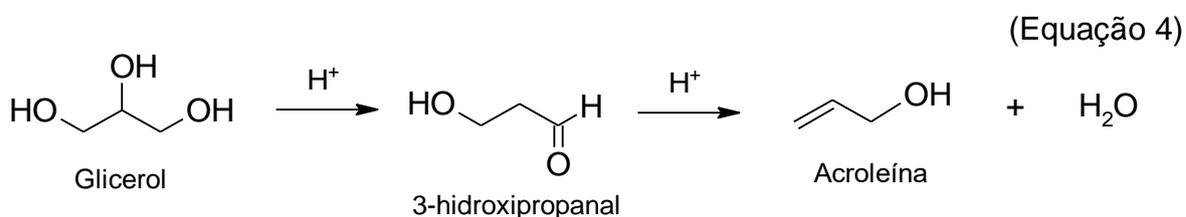
Além do método de troca iônica, outra forma de utilizar os HPAs em catálise heterogênea é através da imobilização em suportes sólidos, por meio de dispersão, encapsulação, funcionalização e ancoramento. A Tabela 4 apresenta, de forma resumida, os quatro métodos que podem tornar os HPAs insolúveis em solventes polares.

Tabela 4 – Métodos de heterogeneização de heteropoliácidos a partir da imobilização desses materiais em suportes sólidos. Adaptado de Rafiee e Eavani.¹⁸

Método	Representação	Características
Dispersão		Dispersão do HPA pela superfície do suporte.
Encapsulação		Confinamento do HPA em suportes porosos.
Funcionalização		Interação eletrostática do HPA com a superfície funcionalizada do suporte.
Ancoramento		Ligação covalente do HPA com a superfície do suporte.

A dispersão consiste na imobilização do heteropoliácido em suportes para formar partículas dispersas de HPA. Sólidos com caráter ácido, como a sílica e o carbono ativado, ou mesmo neutro são suportes adequados, enquanto sólidos básicos, como alumina e titânia, tendem a decompor o HPA. Suportes sólidos porosos com alta área superficial podem ser utilizados no encapsulamento de HPAs. Nesse caso, o diâmetro e a alta quantidade de poros são características que podem melhorar o desempenho catalítico desses materiais.¹⁸ Mukai e colaboradores²² estudaram a síntese do $H_3PMo_{12}O_{40}$ encapsulado na zeólita Y pelo método chamado do barco na garrafa (*ship in a bottle*). No método de funcionalização, a superfície de suporte é modificada com moléculas que interaçaõ eletrostaticamente com o ânion de Keggin.¹⁸ O ancoramento se refere à ligação covalente de um HPA com a superfície do suporte. Apesar desse método ser bastante promissor na heterogeneização de catalisadores, poucos exemplos foram relatados na literatura utilizando HPAs. Esse processo requer âncoras que simplifiquem as etapas de preparação, evitando altos custos na aplicação desses materiais em escalas maiores.¹⁸

A reação de desidratação da glicerina (glicerol), por exemplo, é uma reação na qual catalisadores de HPAs suportados apresentam resultados interessantes. As Equações 4 e 5 mostram que essa reação pode ocorrer de duas formas: A primeira apresenta o produto (3-hidroxiopropanal) quando a desidratação é da hidroxila central, que também pode sofrer desidratação formando acroleína e a segunda mostra quando a desidratação é na hidroxila terminal, formando acetol.²³



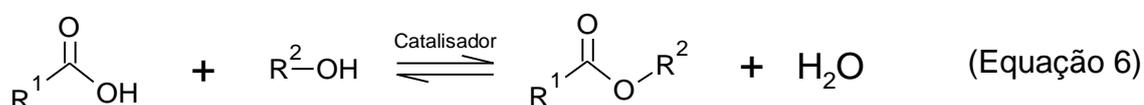
Para a obtenção de acroleína, um dos possíveis produtos da desidratação do glicerol, Chai e colaboradores²⁴ estudaram a utilização de HPW suportado em zircônia como catalisador e observaram que este apresentava valores de seletividade e conversão considerados significativos. Uma conversão de glicerol de 54% e seletividade de 70% para a formação de acroleína foi observada ao utilizar o material HPW/ZrO₂.²³

Tsukuda e colaboradores²⁵ verificaram que HPW suportados em sílica mesoporosa eram ainda mais seletivos à acroleína. A uma temperatura de 275 °C observou-se que a conversão de glicerol chegava aos 98% e a seletividade à acroleína atingia os 86%.²³

1.1.3. Reação de Esterificação na Química Fina

A Química Fina é uma atividade que busca obter compostos a partir de sínteses de produtos com grande valor agregado em pequenas quantidades. As reações de esterificação são processos de extrema importância para a área de síntese orgânica, principalmente pela vasta aplicação dos produtos formados. Ésteres são utilizados como reagentes na síntese de fármacos, perfumes, flavorizantes, conservantes de alimentos, entre outros²⁶, e podem ser preparados a partir da reação entre ácidos carboxílicos e álcoois.

Ostwald, um dos pioneiros da físico-química, considerou a reação de esterificação como a melhor reação para estudar a atividade catalítica dos ácidos, devido à facilidade e precisão com que as velocidades dessas reações podiam ser medidas.²⁷ Normalmente, a esterificação ocorre pela ativação do grupo carboxila (-COOH), seguida pela reação com o álcool apropriado.²⁸ Na ausência de catalisadores, essas reações são muito lentas e requerem muito tempo para atingir o equilíbrio.²⁹ Sendo assim, a formação de água como subproduto em reações de esterificação pode ser um problema, pois favorece a hidrólise do éster, diminuindo o rendimento.³⁰ A equação geral para uma esterificação é apresentada pela Equação 6.



Com o objetivo de acelerar as taxas de reação em esterificações, diversos catalisadores têm sido reportados na literatura. Dentre eles, estão incluídas as zeólitas, os óxidos metálicos, os hidróxidos metálicos, os catalisadores enzimáticos e os heteropolíácidos.^{29,31}

A esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH) tem sido bastante reportada na literatura nos últimos anos. O produto dessa reação, o acetato de benzila (AcBz) é de grande interesse para a indústria, pois é utilizado em cosméticos como aromatizante artificial.³² A Figura 8 mostra algumas das aplicações do AcBz nesse área da indústria.

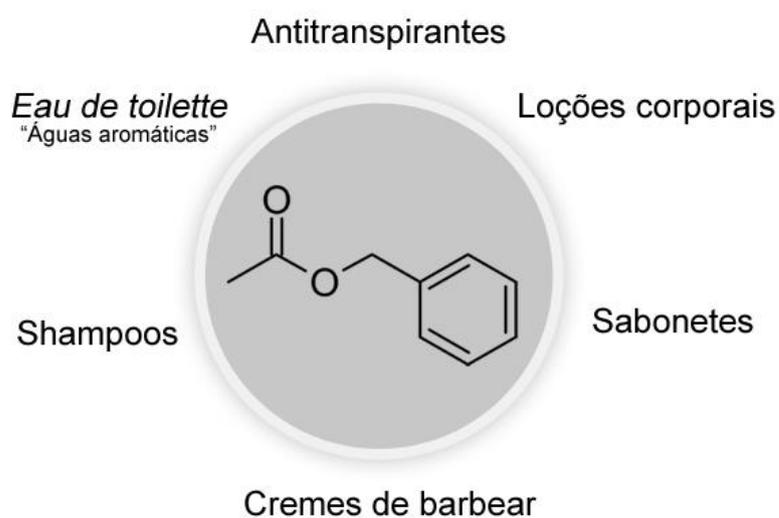


Figura 8 – Alguns produtos cosméticos contendo AcBz em sua composição.³³

O mecanismo da reação de esterificação do HAc com BzOH via catalisador ácido de Brønsted está representado na Figura 9. A primeira etapa consiste na protonação do oxigênio da carbonila do ácido carboxílico pelo ataque nucleofílico a um sítio de Brønsted do catalisador. A ressonância na espécie protonada permite a formação de um carbocátion que, ao sofrer um ataque nucleofílico do grupo hidroxila do BzOH, gera um intermediário tetraédrico. Na penúltima etapa, ocorre a liberação de uma molécula de água e, por fim, a formação do éster e a regeneração do catalisador.

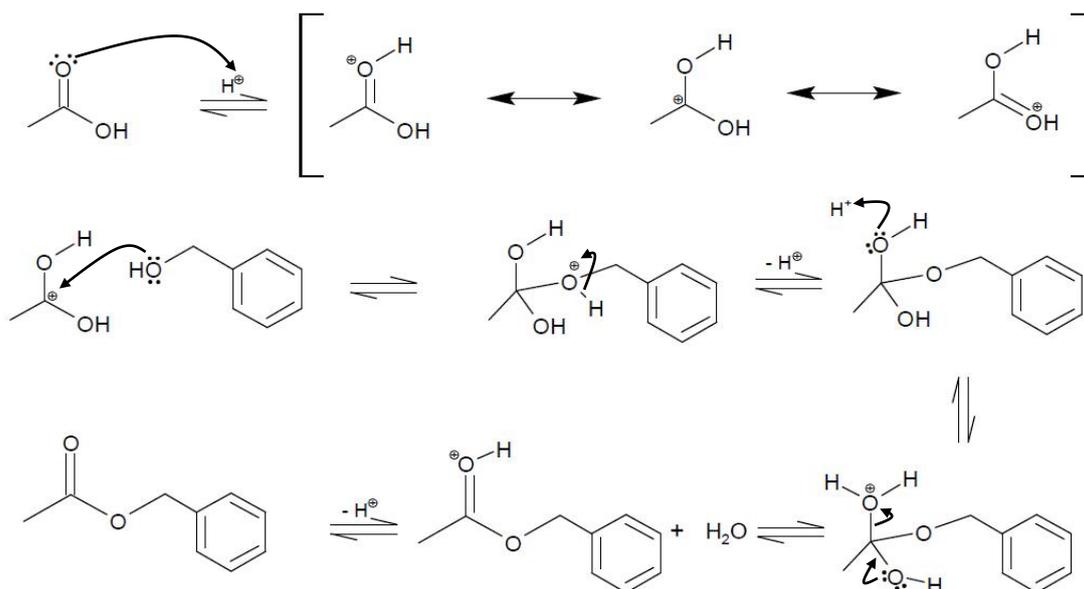


Figura 9 – Mecanismo da reação de esterificação: produção de AcBz a partir da reação de HAc com BzOH.

Com a finalidade de investigar a atividade catalítica de zeólitas e aperfeiçoar as condições de reação para aumentar a seletividade e a conversão dos produtos, Sharath e colaboradores³² relataram a aplicabilidade dos materiais Na- β , Na-Y, Na-ZSM5 e suas formas após troca iônica com cobre na esterificação em fase líquida do HAc com BzOH. Os resultados mostraram valores consideráveis de conversão (Tabela 5), sendo a seletividade 100% em todos os casos. Os testes foram realizados utilizando uma razão molar ácido:álcool 2:1 e a mesma condição de temperatura (130 °C).

Tabela 5 – Dados referentes à produção de acetato de benzila utilizando diferentes zeólitas.³²

Catalisador	Conversão (%) após 1 h de reação	Conversão (%) após 2 h de reação
Na- β	44	53
Cu- β	38	53
Na-Y	40	60
Cu-Y	45	58
Na-ZSM5	43	59
Cu-ZSM5	50	62

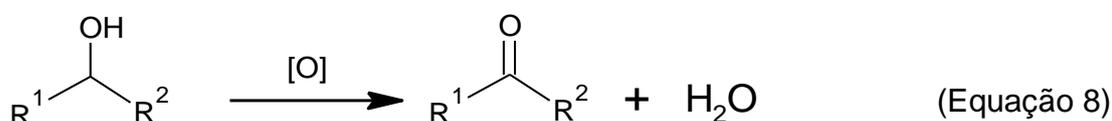
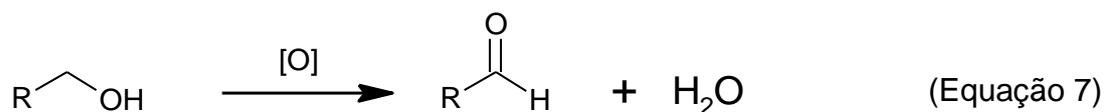
Muitos dos catalisadores ácidos utilizados em reações de esterificação são suportados, pois esses materiais disponibilizam uma alta área superficial, acessibilidade aos centros reativos e possuem alta estabilidade química e térmica.³⁴ Sawant e colaboradores³⁵ utilizaram o ácido 12-silicotungstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$) suportado em zircônia (ZrO_2) no material mesoporoso SBA-15 como catalisador na reação de esterificação do HAc com BzOH. Os maiores valores de conversão atingidos foram obtidos ao utilizar os catalisadores com 15 e 30% em massa do $H_4SiW_{12}O_{40}$ no suporte ZrO_2 /SBA-15. As conversões foram de 59,0 e 49,2%, respectivamente, com seletividade maior que 96% em ambos os casos.

1.1.4. Reação de Oxidação na Química Fina

As reações de oxidação desempenham um papel fundamental na indústria química, contribuindo com cerca de 30% de sua produção total.³⁶ Dessa forma, produtos de reações de oxidação também podem ser de grande importância para a Química Fina. A oxidação é considerada a reação mais importante dos alcoóis e, normalmente, utiliza-se oxidantes inorgânicos a base de cromo (trióxido de cromo, dicromato de piridínio e clorocromato de piridínio) ou de manganês (permanganato de potássio e dióxido de manganês). Atualmente, os padrões ecológicos estão mais rigorosos e requerem o desenvolvimento de métodos ambientalmente corretos, de modo que a demanda por catalisadores sólidos tem crescido nos últimos anos. Com isso, novos processos que visam a redução ou eliminação de resíduos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de substituir os reagentes clássicos, como os oxidantes a base de cromo e manganês.³⁷

A catálise homogênea na oxidação de álcoois pode fornecer resultados excelentes de rendimento, porém problemas como a recuperação e a reutilização desses catalisadores representam limitações graves nesses processos.³⁸ Nessas reações, a catálise colabora tanto na produção de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos quanto no desenvolvimento de processos químicos sustentáveis.³⁶ Álcoois primários podem ser oxidados para formar aldeídos ou ácidos carboxílicos, enquanto os secundários oxidam formando cetonas. Os terciários não se oxidam, pois não possuem ligações C-H reativas. A Equação 7 mostra a equação geral para a oxidação de um álcool primário, produzindo um aldeído e a Equação 8 para um

álcool secundário, produzindo uma cetona. O reagente oxidante para ambas as reações é representado nas equações por [O].



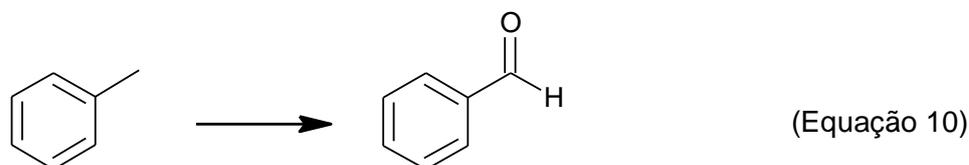
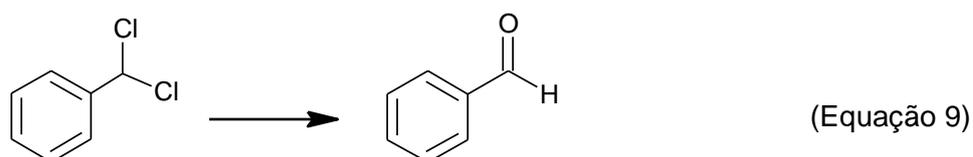
O benzaldeído (BzH) é um composto orgânico muito importante na perfumaria, na produção de fármacos e na área de produtos que otimizam a atividade agrícola.²⁸ Na agricultura, ao buscar novas estratégias para o controle de insetos em plantações, estudos realizados com benzaldeído mostraram excelentes resultados. Essa substância apresentou uma atividade inseticida muito eficaz contra a *Galleria mellonella*, uma espécie de traça conhecida como traça da cera.³⁹

Considerado a segunda substância aromática mais importante na indústria de cosméticos e aromas, o BzH fica atrás somente da vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído), substância com aroma de baunilha que pode ser extraída da *Vanilla planifolia*, uma espécie de orquídea.⁴⁰⁻⁴¹ Além disso, é reagente na produção de outros aldeídos, como o cinâmico, metilcinâmico, amilcinâmico e hexilcinâmico.⁴² Algumas aplicações do BzH estão ilustradas na Figura 10.



Figura 10 – Alguns produtos que possuem BzH na composição.⁴³

Tradicionalmente, a produção do BzH pode ser feita a partir da hidrólise do cloreto de benzal com $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e Na_2CO_3 (Equação 9)⁴⁴ ou pela oxidação do tolueno utilizando óxido de molibdênio como catalisador (Equação 10).⁴⁵ Essas reações tradicionais de obtenção do aldeído apresentam ou alta geração de resíduos, no caso da hidrólise do cloreto de benzal, ou a utilização de solventes orgânicos ambientalmente indesejáveis, no caso da oxidação do tolueno.⁴⁶



Patel e colaboradores⁴⁰ realizaram a síntese de BzH a partir da oxidação do estireno com H_2O_2 e HPW suportado em alumina. Essa oxidação leva a formação de óxido de estireno, BzH e ácido benzóico (HBz), como mostrado no esquema ilustrado pela Figura 11. Nesse estudo, o produto obtido em maior quantidade foi o BzH, podendo ser explicado pela rápida conversão de óxido de estireno em BzH ou pela clivagem oxidativa da ligação C=C do estireno. O BzH também pode ser produzido a partir da oxidação do BzOH, sendo que a oxidação adicional leva a produção de ácido benzóico.

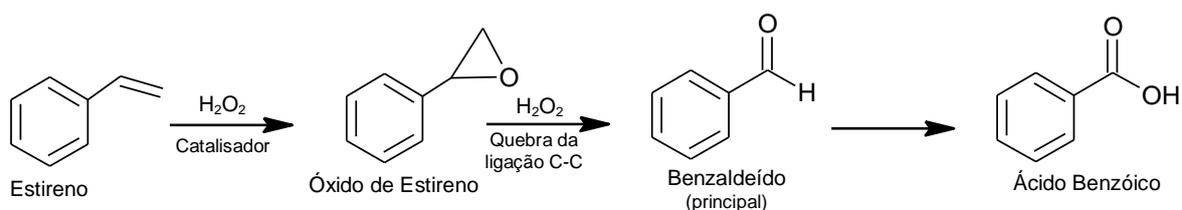


Figura 11 – Esquema para a oxidação do estireno.⁴⁰

Catalisadores contendo nanopartículas de Au e Pd suportados em óxidos metálicos, como o TiO₂, são utilizados para diversos tipos de reações. Dentre essas reações estão a oxidação seletiva de álcoois. Santonastaso e colaboradores⁴⁷ demonstraram a possibilidade de conversão do BzOH a BzH com seletividade maior que 85% utilizando o H₂O₂ gerado *in situ* a 50 °C.

O grafeno e suas formas funcionalizadas são materiais bastante promissores para aplicação em catálise heterogênea. O N-grafeno pode ser utilizado em uma imensa variedade de reações orgânicas, tais como a oxidação de hidrocarbonetos e de álcoois aromáticos.⁴⁸ Long e colaboradores⁴⁹ verificaram um aumento na conversão de BzOH à BzH de 4% a 40 °C para 12,8% a 70 °C ao utilizar N-grafeno como catalisador, com seletividade de 100%.

1.2. Objetivos

Este projeto tem por propósito o estudo da síntese, caracterização e aplicação de materiais baseados no heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em catálise. Esses materiais serão aplicados em reações de esterificação e oxidação. Dentre os objetivos específicos deste trabalho, estão:

- estudo dos parâmetros de síntese de materiais baseados na interação entre o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ e cátions de zircônio(IV) e estanho(IV);
- caracterização dos materiais por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) e análise térmica;
- estudo da atividade catalítica dos catalisadores nas reações de esterificação do HAc com BzOH e na oxidação do BzOH com *terc*-butil hidroperóxido (TBHP);
- estudo dos parâmetros razão molar, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação na conversão dos produtos nas reações de esterificação e de oxidação;
- quantificação dos produtos formados nas reações de esterificação e oxidação por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado líquido de 1H ;
- estudo da influência das características dos materiais em seu desempenho catalítico.

PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Lista de Materiais

- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, pureza $\geq 99,9\%$, Vetec;
- Ácido acético, CH_3COOH , pureza $\geq 99,7\%$, Vetec;
- Álcool benzílico, $C_6H_5CH_2OH$, pureza $\geq 99,7\%$, Quimex;
- Cloreto de estanho(IV) pentahidratado, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, pureza 98%, Sigma-Aldrich;
- Etanol (EtOH), CH_3CH_2OH , pureza $\geq 99,8\%$, Vetec;
- Oxidocloreto de zircônio octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, pureza 98%, Sigma-Aldrich;
- Resina de troca-iônica Dowex[®] 50WX8, forma protônica (grupo funcional ácido sulfônico), 200 a 400 mesh, matriz de estireno-divinilbenzeno (gel) com 8% de cross-linkage, 50 a 58% de umidade e capacidade maior ou igual a $1,7 \text{ meq mL}^{-1}$, Sigma-Aldrich;
- *tert*-Butil hidroperóxido (TBHP), $C_4H_{10}O_2$, pureza 70%, Aldrich.

2.2. Síntese dos Catalisadores

2.2.1. Síntese dos Materiais Baseados em Zircônio e Heteropoliácido

As sínteses dos materiais baseados em zircônio foram realizadas dissolvendo $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (HPW) em um solvente polar. Para cada uma das sínteses, a solução foi mantida em um béquer sob agitação constante durante todo o processo. Diferentes rotas sintéticas, detalhadas a seguir, foram investigadas para estudar seus efeitos na atividade catalítica do material ZrPW.

2.2.1.1. Síntese do Material ZrPW1

A síntese do material denominado ZrPW1 foi realizada dissolvendo 0,0140 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e 1,00 g de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (HPW) em etanol à temperatura ambiente durante 60 min. O material após a síntese foi mantido em geladeira até precipitação. Após a evaporação de todo o solvente, o material sólido foi coletado. O

ZrPW1 foi seco a 200 °C por 60 min (identificado como ZrPW1 200) para ser analisado por DRX e calcinado a 1000 °C para ser analisado por FRX/EDX.

2.2.1.2. Síntese dos Materiais ZrPW2 e ZrPW3

Para essa síntese, utilizou-se uma resina de troca iônica Dowex[®] 50WX8 para eliminar a fonte de íons cloreto provenientes do $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. A resina foi preparada por troca iônica com uma solução aquosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a 80 °C durante 24 h. Após esse período, a resina foi filtrada e lavada com água destilada até estar livre de íons cloreto (teste com solução de $AgNO_3$). Para a síntese do sal de HPW, foram adicionados a um tubo de ensaio 1,3212 g do HPW e 2,5 mL de água. Após completa solubilização, adicionou-se 0,25 g da resina e o material foi deixado sob agitação durante 24 h a 80 °C. O material obtido a partir da evaporação natural do solvente foi identificado como ZrPW2 e o material precipitado durante a síntese como ZrPW3. No entanto, como a quantidade dos produtos obtidos foi baixa, o método de síntese utilizando a resina de troca iônica foi descartado.

2.2.1.3. Síntese dos Materiais ZrPW4, ZrPW5 e ZrPW6

Os três materiais foram obtidos a partir de tentativas de síntese em maior escala do material ZrPW1. Após a síntese, o material obtido por precipitação na geladeira foi identificado como ZrPW4, o obtido por evaporação do solvente sob aquecimento a 80 °C foi identificado como ZrPW5 e, por último, o precipitado durante a síntese foi adicionado em um tubo para secagem em um dessecador e identificado como ZrPW6.

2.2.2. Síntese do Material Baseado em Estanho e Heteropoliácido

As sínteses dos materiais baseados em estanho foram realizadas ao se dissolver $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ e HPW em um solvente polar. Em todos os casos, exceto quando explicitado no texto, os materiais foram mantidos sob agitação constante por 1 h a 60 °C. As diferentes rotas sintéticas para investigar seus efeitos na atividade catalítica do material SnPW foram detalhadas a seguir.

2.2.2.1. Síntese do Material SnPW1

A síntese do material denominado SnPW1 foi realizada ao se dissolver 0,04567 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,50792 g de HPW em 50 mL de água. Não houve precipitação após a síntese, mesmo após ter sido mantido à temperatura baixa em geladeira. Desse modo, o método de síntese foi descartado.

2.2.2.2. Síntese do Material SnPW2

Em 50 mL de etanol foram dissolvidos 0,4720 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 5,0001 g de HPW. Durante a síntese, foram adicionados 100 mL de água destilada e o material precipitado foi separado por centrifugação e armazenado em dessecador para remoção do solvente. O material identificado como SnPW2 foi seco a 200 °C por 1 h (SnPW2 200) para ser analisado por DRX e calcinado a 1000 °C para ser analisado por FRX/EDX.

2.2.2.3. Síntese do Material SnPW3

As mesmas quantidades descritas para a síntese do material SnPW2 foram dissolvidas em 50 mL de etanol para preparar o material denominado SnPW3. Após a adição de 50 mL de água houve precipitação parcial e o sistema foi mantido em geladeira por uma semana. Entretanto, não foi observado uma maior quantidade de material precipitado e o método de síntese foi descartado.

2.2.2.4. Síntese do Material SnPW4

O material SnPW4 foi preparado por uma rota de síntese clássica de dispersão para comparação com os materiais obtidos. O preparo do material consistiu em adicionar 1,405 g de SnO_2 e 0,605 g de HPW em um balão de fundo redondo com 20 mL de etanol. Todo o processo foi realizado até a completa evaporação do solvente.

2.3. Técnicas de Caracterização

Todos os equipamentos descritos abaixo, exceto quando explicitados no texto, fazem parte da infraestrutura da Central Analítica do Instituto de Química (CAIQUI) da universidade de Brasília.

2.3.1. Difração de Raios X de Pó (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a 1° min^{-1} , incremento de 0,05 e a região 2θ selecionada foi entre 5 e 50° .

Devido às condições experimentais que serão discutidas posteriormente em Resultados & Discussão, o difratograma da amostra SnPW2 200 foi obtido no difratômetro Rigaku Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 35 kV e 15 mA, do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB). A varredura foi feita a 1° min^{-1} , incremento de 0,05 e a região 2θ selecionada foi entre 5 e 80° . Neste equipamento, a preparação da amostra não necessitou de maceramento e prensagem, de modo que o difratograma obtido preservou suas propriedades morfológicas. Em adição, o tamanho de cristalito (D) da amostra, foi determinado segundo a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 11})$$

onde, β é a largura à meia-altura do pico de difração.

O software utilizado para realizar os gráficos foi o OriginPro (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS. Para a caracterização estrutural dos catalisadores foi utilizada uma mistura contendo 1% de amostra em KBr seco. Foram utilizadas 128 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}). O software utilizado para realizar os gráficos foi o OriginPro (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

2.3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Os dados de FRX/EDX foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720, com tubo de raios X de ródio (Rh). As medidas foram realizadas sob vácuo em um porta-amostra coberto com polipropileno e a quantificação dos

elementos foi realizada pelo método quali-quantitativo. O software usado para a leitura dos dados foi o DXP-700E (versão 1.00 da Shimadzu).

2.3.4. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um analisador termogravimétrico DTG-60H da Shimadzu. As análises foram conduzidas em atmosfera oxidante (ar sintético a 30 mL min⁻¹), da temperatura ambiente até 400 °C (10 °C min⁻¹). O software utilizado para ler os dados foram o Universal Analysis (versão 4.5A da TA Instruments).

2.4. Testes Catalíticos

2.4.1. Reação de Esterificação

Os catalisadores foram avaliados na reação de esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH). Os parâmetros variados na reação foram a razão molar HAc:BzOH (1:1, 1:2 e 2:1), a massa de catalisador (10, 15 e 20% em relação à massa de HAc) e a temperatura (60, 80 e 100 °C). Inicialmente, para determinar os melhores parâmetros de reação, o tempo foi mantido constante em 60 min. Os ensaios catalíticos foram realizados em fase líquida em tubos de ensaio fechados e, após a reação, os tubos foram centrifugados e armazenados em geladeira para análise posterior por RMN de ¹H, vide item 2.4.3. A Figura 12 mostra um resumo do procedimentos utilizado para os testes catalíticos.

Os estudos cinéticos dos foram realizados nas melhores condições de reação para cada catalisador, *i.e.*, razão molar, massa de catalisador e temperatura. O procedimento experimental utilizou a mesma metodologia descrita na Figura 12, sendo que em tempos determinados (5, 10, 15, 20, 25 e 30 min) o tubo de ensaio foi removido do sistema de reação para retirada de uma alíquota de 0,02 mL com uma seringa Hamilton. Durante esta última etapa, o tubo era resfriado antes de ser aberto para evitar a perda de reagentes por evaporação.

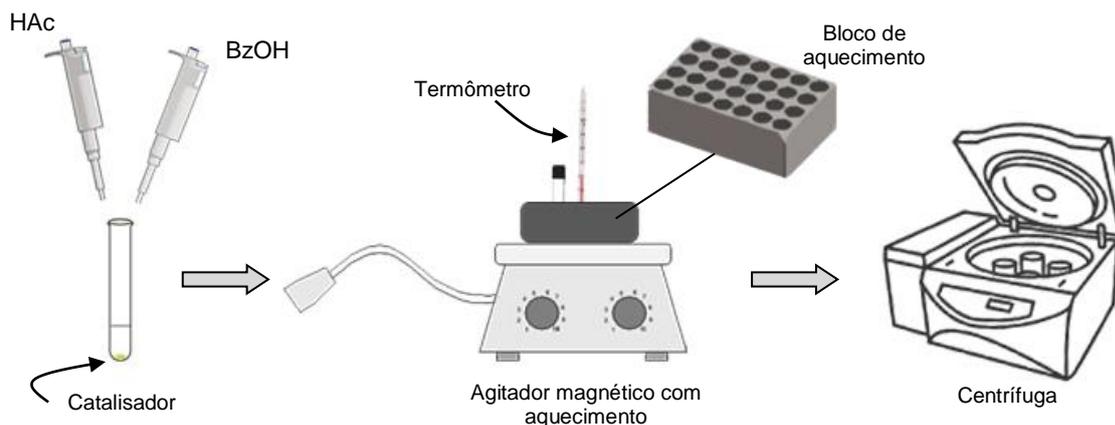


Figura 12 – Procedimento dos testes catalíticos na reação de esterificação.

2.4.2. Reação de Oxidação

Os procedimentos para os ensaios catalíticos para oxidação foram conduzidos em um sistema análogo ao descrito no item 2.4.1. A fim de avaliar o efeito do catalisador, foi feita a reação de oxidação do BzOH com TBHP na proporção 1:1 (TBHP:BzOH) a 60 °C por 60 min utilizando 10% de catalisador (em relação à massa de BzOH).

2.4.3. Quantificação da Reação

As amostras dos materiais obtidos após as reações foram analisadas por RMN de ^1H em um equipamento da Varian de 300 MHz, modelo Mercury Plus, com duração de pulso de $4,9 \mu\text{s}$ ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,36 s e 16 varreduras. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado e os espectros foram referenciados com tetrametilsilano (TMS).

Para determinação da conversão (%C) do BzOH em acetato de benzila (AcBz) utilizou-se a Equação 12:

$$\%C = \frac{A_{\text{BzOH}}}{A_{\text{BzOH}} + A_{\text{AcBz}}} \times P\% \quad (\text{Equação 12})$$

onde A_{BzOH} e A_{AcBz} correspondem às áreas dos hidrogênios H_a e H_b dos grupos $\alpha\text{-CH}_2$ em 4,64 e 5,10 ppm, respectivamente (Figura 13). P será 100 para reações sem excesso de álcool (*i.e.*, com razão molar ácido:álcool 2:1 e 1:1) e 200 com excesso de álcool (razão molar ácido:álcool 1:2).

No caso da reação de oxidação do BzOH em benzaldeído (BzH) e ácido benzóico (HBz), foram utilizadas as Equações 13 e 14 para determinação da conversão (%C) e seletividade (S_{BzH}) dos catalisadores, respectivamente.

$$\%C = \frac{2A_{BzH} + A_{HBz}}{2A_{BzH} + A_{HBz} + A_{BzOH}} \times 100\% \quad (\text{Equação 13})$$

$$S_{BzH} = \frac{2A_{BzH}}{2A_{BzH} + A_{HBz}} \times 100\% \quad (\text{Equação 14})$$

onde A_{BzH} , A_{HBz} e A_{BzOH} correspondem às áreas dos hidrogênios H_c , H_d e H_a dos grupos aldeído, aromático e α -CH₂ em 10,03, 8,12 e 4,64 ppm, respectivamente. A Figura 13 mostra as estruturas e hidrogênios com seus respectivos deslocamentos químicos citados para cada cálculo de conversão.

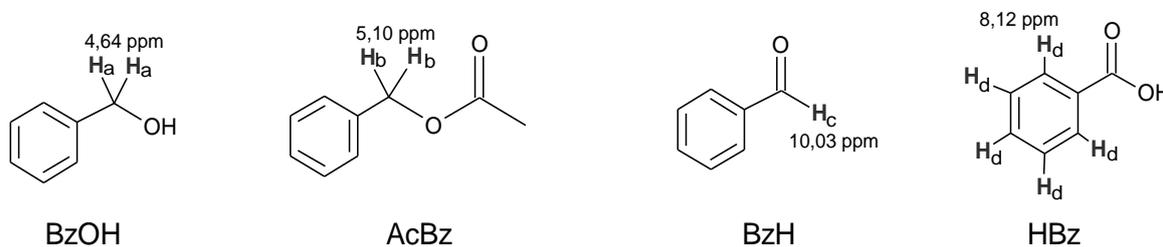


Figura 13 – Representação dos hidrogênios utilizados para quantificação das reações nas estruturas do BzOH, AcBz, BzH e HBz.

Para a identificação correta dos sinais dos hidrogênios, foram gerados espectros simulados de RMN de ¹H do BzOH, AcBz, HAc, BzH e HBz. Os softwares utilizados para realizar as simulações e quantificações foram o ChemSketch/HNMR Predictor e Specmanager, respectivamente (versão 10.0 da ACD/Labs).

RESULTADOS & DISCUSSÃO

3. RESULTADOS & DISCUSSÃO

3.1. Testes Catalíticos Iniciais dos Materiais Baseados em Zr ou Sn e HPW

A fim de verificar os catalisadores mais eficientes, foram realizados testes catalíticos nas mesmas condições para todos os materiais (Tabela 8) utilizando a reação de esterificação do HAc com BzOH. Testes iniciais estabeleceram que os materiais baseados em Zr e HPW tiveram melhor atividade numa razão molar 1:2 ácido:álcool, enquanto que os materiais baseados em Sn e HPW apresentaram melhores resultados numa razão 2:1 (a ser discutido posteriormente no item 3.3). As outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, 60° C de temperatura, 10% de catalisador e 60 min de tempo de reação.

Tabela 6 – Resultados de conversão para os testes catalíticos realizados em reação de esterificação utilizando diferentes materiais.

Material baseado em Zr e HPW	Conversão (%)^a	Material baseado em Sn e HPW	Conversão (%)^b
ZrPW1	55,6	SnPW1	-
ZrPW2	43,2	SnPW2	16,7
ZrPW2 200	19,4	SnPW2 200	27,8
ZrPW3	4,3	SnPW3	-
ZrPW4	32,9	SnPW4	20,8
ZrPW5	42,0	-	-
ZrPW6c	39,2	-	-

^aRazão molar ácido:álcool de 1:2. ^bRazão molar ácido:álcool de 2:1.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 8, os melhores catalisadores (ZrPW1 e SnPW2 200) foram selecionados para serem caracterizados pelas técnicas descritas na seção experimental, sendo que o SnPW2, material de origem do SnPW2 200, também foi utilizado nas etapas de caracterização. Em seguida, os parâmetros da reação escolhida (razão molar, temperatura, quantidade de catalisador e tempo) foram estudados para determinar as melhores condições de reação.

3.2. Caracterização do Material Baseado em Zr e HPW

3.2.1. Síntese do Material ZrPW1

Ao realizar a síntese do material identificado com ZrPW1, o objetivo seria a obtenção do sal $Zr_3(PW_{12}O_{40})_4$, com substituição total dos prótons da estrutura do HPA por cátions de zircônio(IV). No entanto, o cátion Zr^{4+} somente é estável em condições muito ácidas e em valores de pH menores que zero. Além disso, a formação de complexos de hidróxido mononucleares é observada apenas em soluções com concentrações de zircônio menores que 10^{-5} mol L^{-1} . Em concentrações mais altas ou em valores de pH maiores que zero, o íon Zr^{4+} solvatado, $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$, hidrolisa formando as espécies $[Zr(H_2O)_7(OH)]^{3+}$ e $[Zr(H_2O)_6(OH)_2]^{2+}$. A condensação do último complexo leva à formação de um *cluster* tetrâmero cíclico, de fórmula $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, apresentado na Figura 14.⁵⁰ No *cluster*, os átomos de Zr^{4+} estão ligados através de grupos OH^- ponte, sendo a coordenação finalizada por 4 moléculas de H_2O .⁵¹

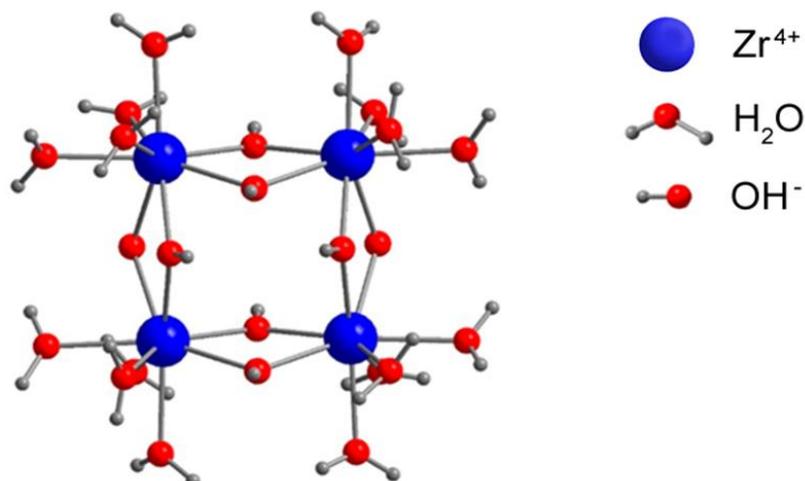


Figura 14 – *Cluster* tetrâmero $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$ modificado de Hennig e colaboradores.⁵¹

3.2.2. Análise Elementar do Material ZrPW1

Para quantificação da amostra, o material ZrPW1 foi calcinado a 1000 °C para obtenção dos óxidos ZrO₂ e WO₃. Em seguida, a amostra calcinada foi analisada por FRX/EDX e os dados obtidos em porcentagem dos óxidos foram convertidos em porcentagem do *cluster* e de PW₁₂O₄₀³⁻. A análise mostrou que o material apresenta a composição [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]_{2,747}H_{2,024}(PW₁₂O₄₀)₈, indicando que a substituição dos prótons não foi total. Esse fato pode ser explicado pela hidratação do HPW comercial. Como a quantidade água associada ao HPW não foi determinada experimentalmente, a massa de HPW utilizada no procedimento de síntese foi menor do que a calculada ao considerar o HPW anidro. A Tabela 9 mostra os valores experimentais e os calculados teoricamente.

Tabela 7 – Porcentagem teórica e experimental para o material ZrPW1.

Composto	Teórico (%)	Experimental (%)
[Zr ₄ (OH) ₈ (H ₂ O) ₁₆] ⁸⁺	8,61	8,61
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	91,38	91,39

3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho do Material ZrPW1

A análise por FTIR foi utilizada para evidenciar se a estrutura de Keggin no material preparado foi mantida após o procedimento de síntese. No espectro de FTIR do ZrPW1, apresentado na Figura 15, as bandas de impressão digital do ânion de Keggin foram observadas entre 1200 e 400 cm⁻¹.

As bandas relacionadas aos diversos modos vibracionais foram assinaladas na Tabela 10. As bandas que evidenciaram mudanças consideráveis foram aquelas associadas aos átomos de oxigênio terminais ($\nu_{as}W=O_{terminal}$), deslocada para número de onda menor, e aos átomos de oxigênio compartilhados pela aresta ($\nu_{as}W-O_{aresta}-W$), deslocada para um número de onda maior.

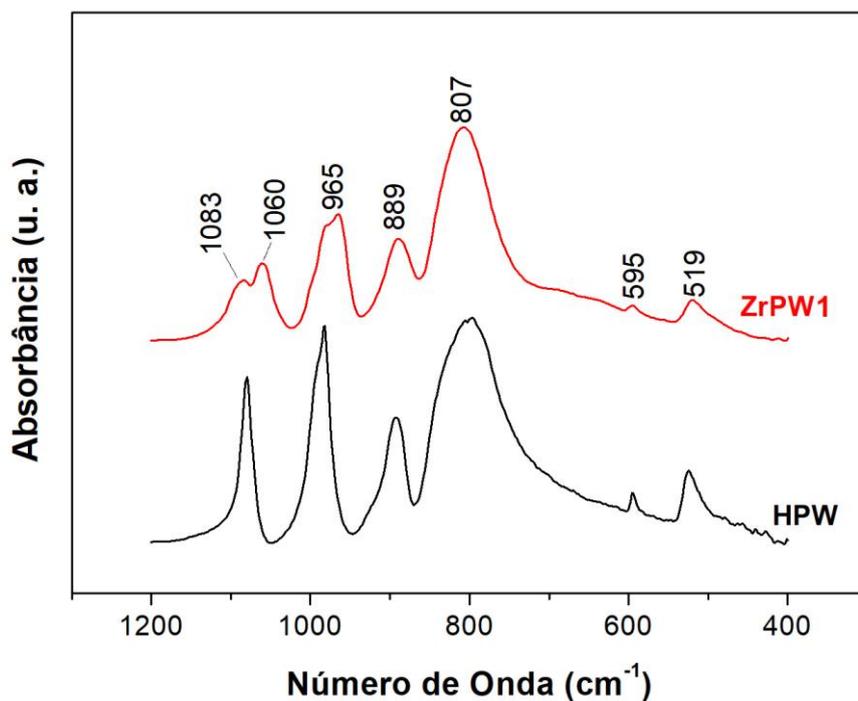


Figura 15 – Espectro de FTIR das amostras ZrPW1 e HPW.

Tabela 8 – Identificação das bandas dos espectros de FTIR das amostras ZrPW1 e HPW.

Modos Vibracionais	Número de Onda (cm ⁻¹)	
	ZrPW1	HPW
ν_{as} P-O	1083	1080
ν_{as} W=O _{terminal}	965	982
ν_{as} W-O _{vértice} -W	889	892
ν_{as} W-O _{aresta} -W	807	797
δ O-P-O	595	595
ν_s W-O-W	519	525

Como os cátions utilizados na literatura para preparar sais de HPAs são normalmente pequenos, quando comparados com o *cluster* de Zr(IV), o espectro de FTIR da amostra ZrPW1 foi comparada com sais de HPA com cátions orgânicos volumosos. A utilização de cátions orgânicos grandes como contra-íons de poliânions foram estudadas por Rocchicciolo-Deltcheff e colaboradores.⁵² Esses cátions provocam uma redução das interações ânion-anion, resultando em

deslocamentos das bandas $\nu_{\text{as}}\text{W-O}_{\text{aresta}}\text{-W}$ para números de onda mais altos e das bandas $\nu_{\text{as}}\text{W=O}_{\text{terminal}}$ para valores mais baixos. O deslocamento deste último está relacionado com a menor interação entre os átomos de oxigênio terminais e os *clusters* de zircônio(IV), quando comparados com a interação do poliânion com o íon H_5O_2^+ .^{53,54} Além disso, a intensidade relativa da banda $\nu_{\text{as}}\text{W-O}_{\text{aresta}}\text{-W}$, quando comparada com a do HPW, aumenta de intensidade e se torna menos larga. Lee e colaboradores⁵⁵ atribuíram este fenômeno à presença de átomos de oxigênio da aresta não protonados.

A banda observada em 1060 cm^{-1} no espectro da amostra ZrPW1 pode ser associada com a ligação Zr-O do *cluster* tetrâmero. Ameta e Penoni⁵⁶ reportaram o espectro de FTIR do *cluster* e uma banda nessa região pode ser identificada, vide Figura A1 em Anexos.

3.2.4. Difração de Raios X do Material ZrPW1

Para realização das análises por DRX, o material sintetizado foi seco a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, vide Figura 16. O material sintetizado mostrou picos que podem estar relacionados ao *cluster* tetrâmero em $8,4$ e $26,6^\circ$ (vide Figura A2), sendo a intensidade relativa destes picos reduzida após a amostra ter sido tratada a $200\text{ }^\circ\text{C}$. O mesmo comportamento foi observado por Mosaddegh e colaboradores.⁵⁷ Vale ressaltar que o HPW apresenta dois padrões cristalinos que são dependentes do grau de hidratação (n), um triclinico ($n = 14\text{ H}_2\text{O}$) e um cúbico ($n = 6\text{ H}_2\text{O}$), vide Figuras A3 e A4.⁵⁸⁻⁵⁹ O primeiro apresenta o pico de maior intensidade em $8,0^\circ$ e o segundo em $25,4^\circ$, de modo que os picos observados para o ZrPW1 podem também estar associados a uma mistura de fases do HPA. Essas observações, em combinação com os dados de FTIR, sugerem que não só os ânions de Keggin estão isolados um do outro, como também os *clusters* devido à sua atuação como contra-íon. Em ambos os casos, não foi observado um padrão cristalino característico do HPW ou do *cluster* tetrâmero. Como as interações entre o ânion de Keggin e o *cluster* tetrâmero não são as mesmas que a com o cátion H_5O_2^+ , uma desordem estrutural pode acontecer.⁶⁰

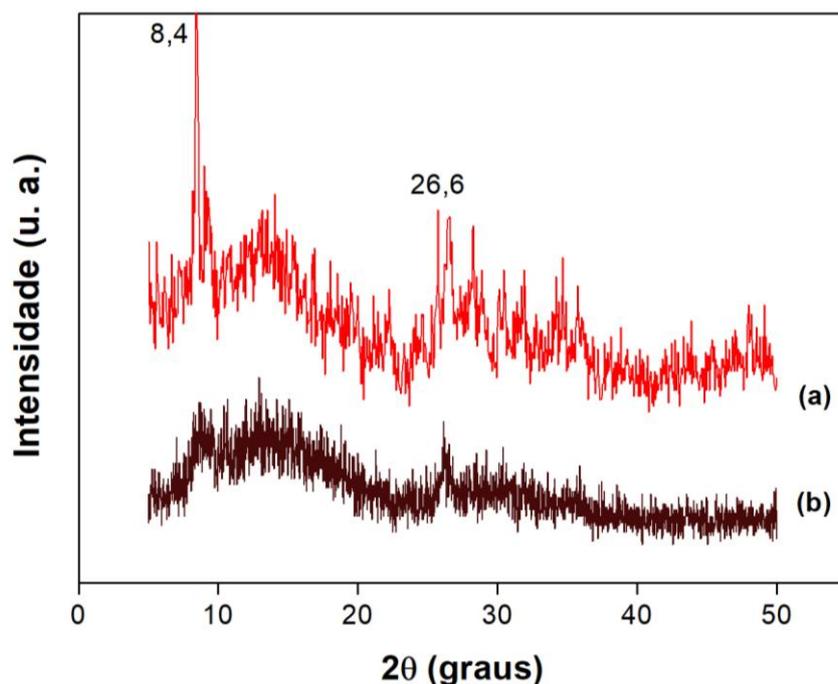


Figura 16 – DRX da amostra ZrPW1 preparada (a) e tratada a 200 °C (b).

Poucos trabalhos na literatura reportaram a síntese de sais de HPW baseados em cátions de Zr(IV). Borges⁶¹ sintetizou um sal do tipo ZrPW utilizando uma mistura de água e etanol como solvente para obtenção de um material microcristalino após completa evaporação do solvente à temperatura ambiente. Zhang e colaboradores⁶² reportaram a síntese de um nanotubo com fórmula $Zr_{0,7}H_{0,2}PW_{12}O_{40}$ utilizando celulose como agente direcionador de estrutura. Em ambos os trabalhos foi observado o padrão cúbico do HPW, evidenciando que a rota sintética utilizada neste trabalho resultou em um novo material.

3.2.5. Análise Térmica do Material ZrPW1

A análise térmica do material ZrPW (Figura 17 e Tabela 11) exibiu apenas duas regiões de perdas de massa: (i) a primeira, entre a temperatura ambiente e 241 °C, apresentou um máximo em 72 °C e foi atribuída à evolução endotérmica de moléculas de água adsorvidas fisicamente (água de hidratação). Essa região de perda de massa também pode estar relacionada a moléculas de água adsorvidas quimicamente (água presente no *cluster* $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, representada na

Figura 14, e nas espécies H_2O_5^+ entre ânions de Keggin, representadas na Figura 5); e (ii) a segunda, entre 241 e 359 °C, apresentou um máximo em 318 °C, podendo ser associada à formação da fase anidrido do HPW, a espécie $\text{PW}_{12}\text{O}_{38,5}$, seguido da sua decomposição aos óxidos WO_3 e P_2O_5 .⁶³⁻⁶⁴ Além disso, é importante destacar que a formação de ZrO_2 ocorre em temperaturas acima de 230 °C a partir do *cluster* anidro.⁶⁵

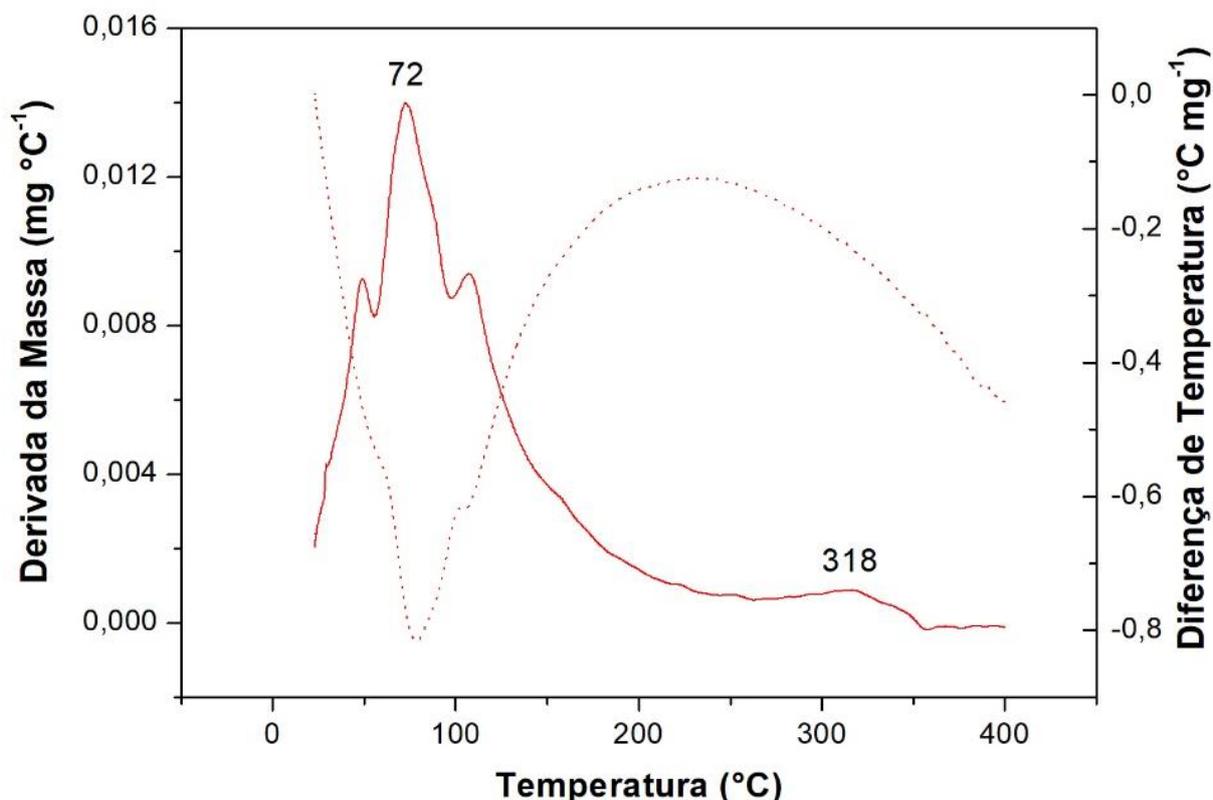


Figura 17 – Curvas DTA (linha pontilhada) e DTG (linha cheia) do material ZrPW1.

Tabela 9 – Dados da decomposição térmica do material ZrPW1.

Temperatura (°C)	Máximo (°C)	Perda de Massa (%)	Processo
T.A. ^a – 241	72	7,14	Evolução de H_2O fisicamente e quimicamente adsorvida.
241 – 359	318	0,443	Evolução de H_2O estrutural do sal ZrPW1.

^aT.A. = temperatura ambiente.

Vale ressaltar que a formação do anidrido na decomposição térmica do HPW puro ocorre numa temperatura mais alta (483 °C)⁶⁶, indicando que a presença do *cluster* resulta em um material com menor estabilidade térmica. Este resultado está de acordo com os dados obtidos por DRX, onde a introdução do *cluster* tetrâmero resultou numa desordem estrutural.

3.3. Caracterização do Material Baseado em Sn e HPW

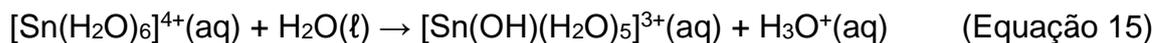
3.3.1. Análise Elementar do Material SnPW2

Ao realizar a síntese do material identificado com SnPW2, o objetivo seria a obtenção do sal $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_4$, com substituição total dos prótons da estrutura do HPA por cátions de estanho(IV). No entanto, a análise elementar por FRX/EDX do SnPW2 calcinado a 1000 °C mostrou que o material apresentou a composição 33,35% de WO_3 e 66,65% de SnO_2 . A transformação desses últimos dados de WO_3 para o heteropoliácido resultou em 34,53% de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e 65,47% de SnO_2 , ou seja, um valor muito distante do esperado para o sal $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_4$, que seria 97% de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e 3% de Sn(IV), vide Tabela 12.

Tabela 10 – Porcentagem teórica e experimental para o material SnPW2.

Composto	Teórico (%)	Experimental (%)
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	97,00	34,53
SnO_2	3,00	65,47

Esse resultado mostrou que não houve a formação do sal de Sn(IV) desejado, porém indica a formação de um outro composto. Em solução aquosa, o íon Sn(IV) se encontra complexado com moléculas de água formando as espécies octaédricas, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ou $[\text{SnCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(4-x)+}$. No entanto, em concentrações de estanho iguais ou menores a 0,100 mol L⁻¹, apenas a espécie $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ pôde ser observada, indicando que os íons cloreto estão completamente dissociados.⁶⁷ Além disso, o íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ pode sofrer hidrólise para formar espécies $[\text{Sn}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{6-y}]^{(4-y)+}$ e liberar prótons em solução, vide Equação 15.



A hidrólise completa do íon $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ à temperatura ambiente resulta na formação do composto anfótero $\alpha\text{-Sn}(\text{OH})_4$ que, ao ser aquecido em temperaturas iguais ou superiores a 100 °C, forma o SnO_2 , vide Equação 16.⁶⁸ No procedimento experimental utilizado neste trabalho para síntese do SnPW2, a concentração de Sn(IV) foi de 0,065 mol L⁻¹ e a adição de água durante a síntese pode ter levado à hidrólise do Sn(IV). Vale ressaltar que o composto $\alpha\text{-Sn}(\text{OH})_4$ é solúvel em soluções ácidas⁶⁸, como a do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ utilizada durante a síntese, e pode ter interagido com os ânions de Keggin via ligação hidrogênio para formar um precipitado. Dessa forma, o material obtido seria similar a materiais baseados em heteropoliácido suportado em óxidos, sendo o SnO_2 formado após a etapa de aquecimento a 200 °C (amostra SnPW2 200). Pelos valores obtidos na Tabela 12, a fórmula do SnPW2 seria 34,5HPW/ SnO_2 , *i.e.*, 34,5% de HPW em SnO_2 .



3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho do Material SnPW2

Com o objetivo de verificar se a estrutura de Keggin no SnPW2 foi mantida após o procedimento de síntese, foi feita uma análise por FTIR do material logo após a síntese (Figura 18). As bandas em 1079, 963, 892 e 812 cm⁻¹ são características da estrutura primária do HPW e estão relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações P-O, W=O_{terminal}, W-O_{vértice}-W e WO_{aresta}-W, presentes no ânion de Keggin, respectivamente (Tabela 13).

Da mesma forma como para o ZrPW1, as bandas que apresentaram deslocamentos consideráveis foram aquelas associadas aos átomos de oxigênio terminais, deslocada para número de onda menor, e aos átomos de oxigênio compartilhados pela aresta, deslocada para número de onda maior. Isso evidencia que os ânions de Keggin também estão isolados um do outro, provavelmente por estarem bem dispersos na superfície do suporte. A banda larga em 520 cm⁻¹ pode ser associada à vibração de oxigênios terminais ($\nu\text{Sn-OH}$) do composto $\alpha\text{-Sn}(\text{OH})_4$.⁶⁹ Esta banda é esperada deslocar para 620 cm⁻¹ após aquecimento e formação de

pontes Sn-O-Sn relacionadas ao SnO₂, podendo ser atribuída ao acoplamento entre os modos $\nu_{\text{Sn-O}}$ e $\nu_{\text{aSn-O-Sn}}$.⁷⁰ Em adição, as bandas em 1102 e 1054 cm⁻¹ podem ser associadas a bandas de *overtone* de unidades Sn-OH.⁷¹

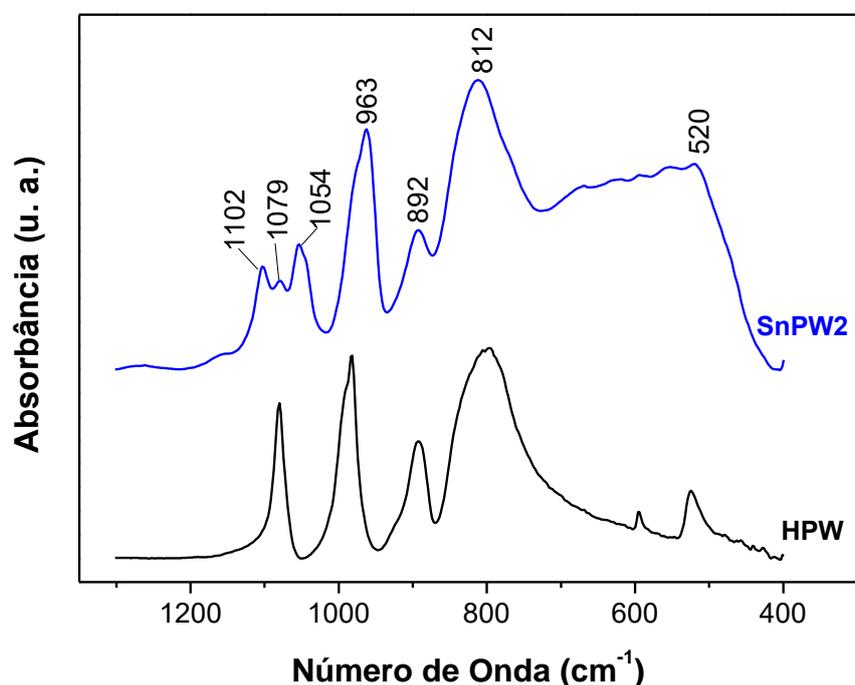


Figura 18 – Espectro de FTIR das amostras SnPW2 e HPW.

Tabela 11 – Identificação das bandas dos espectros de FTIR das amostras SnPW2 e HPW.

Modos Vibracionais	Número de Onda (cm ⁻¹)	
	SnPW	HPW
ν_{as} P-O	1079	1080
ν_{as} W=O _{terminal}	963	982
ν_{as} W-O _{vértice} -W	892	892
ν_{as} W-O _{aresta} -W	812	797
δ O-P-O	-	595
ν_{s} W-O-W	-	525

3.3.3. Difração de Raios X do Material SnPW2

A Figura 19 exibe o padrão de DRX da amostra SnPW2 logo após a síntese. O material sintetizado mostrou um pico que pode estar relacionado à fase triclinica do HPW em 8,1° (Figura A4), sendo que a ausência de qualquer padrão cristalino do HPW indica que este está bem disperso na superfície do suporte. Essas observações estão de acordo com os dados de FTIR, que sugerem que os ânions de Keggin estão isolados um do outro. A ausência de picos do SnO₂ pode estar relacionado com o tamanho dos cristais obtidos ou com uma fase pouco cristalina de α -Sn(OH)₄.

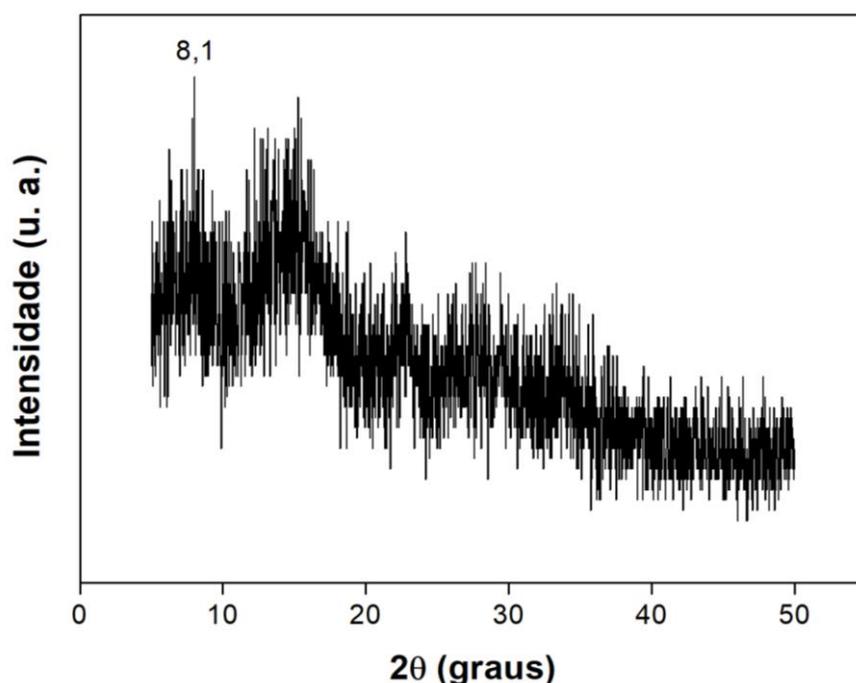


Figura 19 – DRX da amostra SnPW2.

Após aquecimento a 200 °C, o DRX da amostra SnPW2 200 (Figura 20) exibiu um difratograma com picos largos, mas com um padrão cristalino do SnO₂ com estrutura do tipo rutilo e cela unitária tetragonal, vide padrão JCPDS 41-1445 na Figura 20. Em adição, o difratograma não exibiu nenhum pico característico do HPW, uma alta distribuição dos ânions de Keggin na superfície do SnO₂ e confirmando os dados de FTIR, onde foi observado que os poliânions estão isolados um do outro. O cálculo do tamanho de cristalito dos picos mais intensos, planos 110 e 101,

utilizando a equação de Scherrer (Equação 10) apresentou um valor médio de 2,92 nm. Esse valor mostra que as partículas de SnO₂ estão em escala nanométrica e que o ânion de Keggin, por apresentar um tamanho de ~1,1 nm⁶³ e uma percentagem de 34,5%, estará consideravelmente disperso na superfície destas nanopartículas de SnO₂ e não formará aglomerados que possam ser identificados por DRX. Embora a preparação deste material tenha sido acidental, tendo em vista que se pretendia obter um sal do HPW, a preparação do material SnPW2 200 é uma nova rota sintética, onde a impregnação do HPW e a formação do suporte nanocristalino (SnO₂) ocorreram simultaneamente.

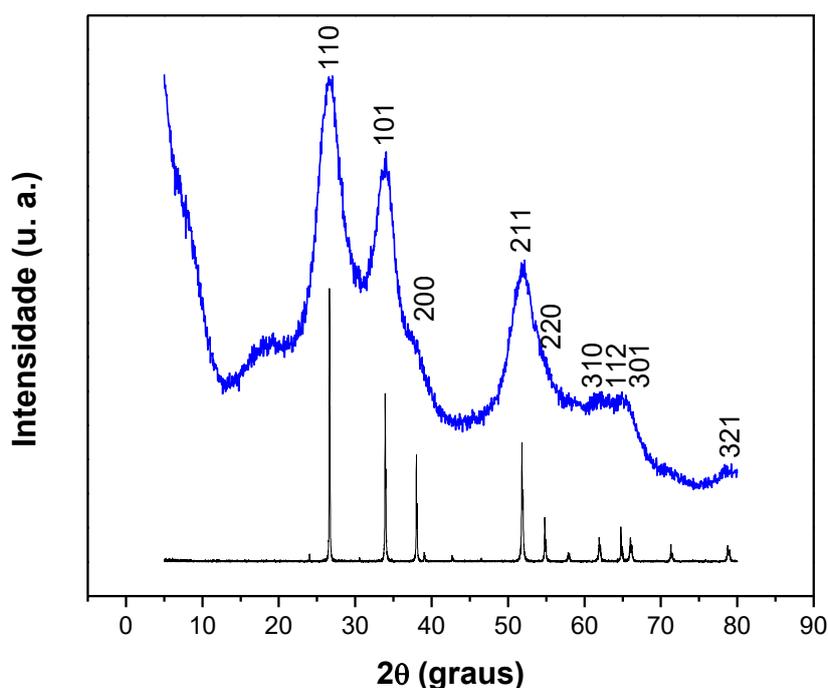


Figura 20 – DRX da amostra SnPW2 200 (linha azul) e do padrão JCPDS 41-1445 para o SnO₂ referente à estrutura do tipo rutilo com cela unitária do sistema tetragonal (linha preta).

3.3.4. Análise Térmica do Material SnPW2 200

A análise térmica do material SnPW2 200 (Figura 21 e Tabela 14) exibiu também duas regiões de perdas de massa: (i) a primeira, entre a temperatura ambiente e 150 °C, apresentou um máximo em 51 °C e foi atribuída à evolução endotérmica de moléculas de água fisicamente adsorvidas; e (ii) a segunda, entre 150 e 204 °C, apresentou um máximo em 184 °C e pode ser associada à evolução endotérmica de

moléculas de água quimicamente adsorvidas. O baixo valor de percentagem de água de ambas as perdas de massa (3,03%) está relacionada ao tratamento térmico previamente realizado a 200 °C para este material.

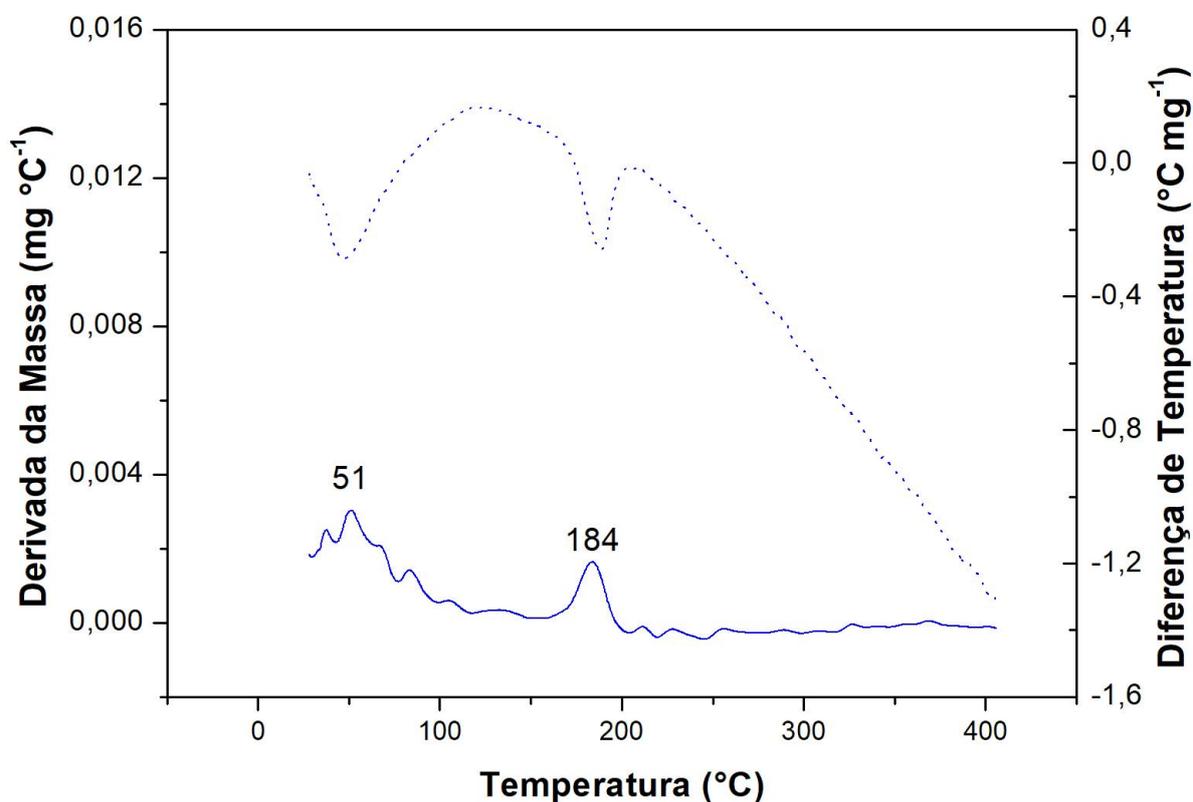


Figura 21 – Curvas DTA (linha pontilhada) e DTG (linha cheia) da amostra SnPW2 200.

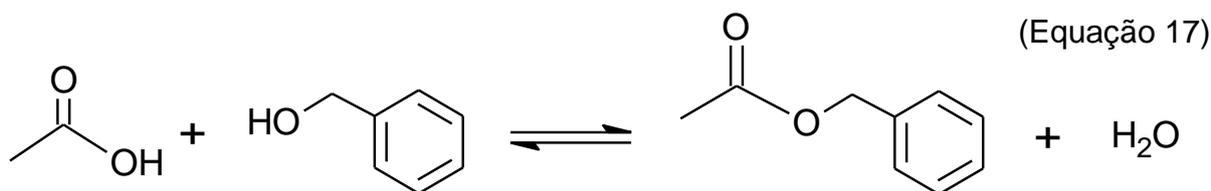
Tabela 12 – Dados da decomposição térmica do material SnPW2 200.

Temperatura (°C)	Máximo (°C)	Perda de Massa (%)	Processo
T.A. ^a – 150	51	2,53	Evolução de H ₂ O fisicamente adsorvida.
150 – 204	184	0,50	Evolução de H ₂ O quimicamente adsorvida.

^aT.A. = temperatura ambiente.

3.4. Testes Catalíticos

Com o intuito de aperfeiçoar o rendimento de reações catalíticas, foi avaliado o efeito da variação dos parâmetros razão molar ácido:álcool, da temperatura e da quantidade de catalisador em reações de esterificação do HAc com BzOH (Equação 17).



3.4.1. Variação do Parâmetro Razão Molar

Como a esterificação é uma reação de equilíbrio, deve-se colocar um dos reagentes em excesso, pois se as proporções de álcool e ácido forem iguais a reação atinge o equilíbrio com o consumo de 2/3 dos reagentes. Dessa forma, a proporção entre o HAc e o BzOH foi o primeiro parâmetro a ser estudado. Os testes iniciais foram realizados utilizando razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool). Outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, duração de 60 min, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador em relação à massa do HAc. Os resultados para os melhores catalisadores (ZrPW1 e SnPW2 200) estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 13 – Conversão dos catalisadores ZrPW1 e SnPW2 200 nas razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (HAc:BzOH).

Razão Molar (HAc: BzOH)	Conversão (%)	
	ZrPW1	SnPW2 200
1:1	38,1	22,0
1:2	55,6	17,5
2:1	44,5	27,8

Os resultados obtidos mostram que a variação da razão molar possui grande influência na conversão em AcBz. A maior conversão (55,6%) para o ZrPW1 foi com excesso de álcool (1:2), enquanto que para o SnPW2 200, a maior conversão (27,8%) foi observada com excesso de ácido (2:1). Para este último, o mesmo comportamento foi observado para outros catalisadores heterogêneos na literatura⁷², ou seja, um aumento da conversão com o aumento da concentração do HAc no meio reacional. Esses casos indicam que a interação do ácido carboxílico com sítio de Brønsted do catalisador é uma etapa essencial na reação de esterificação, confirmando o mecanismo proposto na Figura 8. Os dados também sugerem que a reação de esterificação utilizando SnPW2 200 como catalisador segue o mecanismo de Eley–Rideal, no qual um aumento na concentração do álcool provoca uma adsorção competitiva e saturação da superfície do catalisador.⁷²

O resultado diferente obtido com o material ZrPW1 pode ser associado às diferentes estruturas deste material quando comparado com o SnPW2 200. O ZrPW1 é um sal insolúvel do H₃PW e, embora sais de HPAs não apresentem estruturas com porosidade definida, eles apresentam atividade catalítica singular devido a um comportamento chamado “fase pseudo-líquida”,⁷³ vide Figura 22. Nesta condição, os HPAs e seus sais podem realizar reações no interior do catalisador como se fossem sistemas homogêneos. A adsorção de moléculas depende da polaridade e do tamanho e podem mudar a distância entre os poliânions.⁷⁴ A maior polaridade e menor tamanho do HAc pode fazer com que este tenha uma difusão mais rápida no interior do catalisador, enquanto a molécula de BzOH, maior e menos polar, permanece na superfície para posterior reação com o ácido. Um excesso de ácido poderia comprometer a adsorção do álcool na superfície, mas um excesso de álcool não impediria a adsorção do HAc.

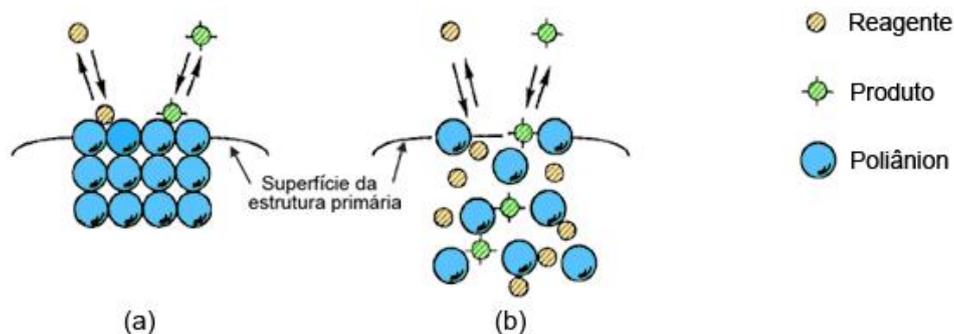


Figura 22 – Tipos de reação com HPAs: superfície (a) e pseudo-líquida (b).

Os dados da Tabela 16 mostram alguns resultados obtidos da literatura com o catalisador homogêneo ($H_3PW_{12}O_{40}$) e os catalisadores heterogêneos (HZSM-5, HY, HBEA e $15\%H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2/SBA-15$).^{35, 72}

Tabela 14 - Conversão (%C) em AcBz dos materiais ZrPW1, SnPW2 200 e de outros catalisadores na reação de esterificação do HAc com BzOH.

Catalisador	%C ^a	Referência
Branco ^b	5,0	61
$H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) ^b	80,5	61
Zeólita HZSM-5 ^c	~50,0	72
Zeólita HY ^c	~50,0 (~85,0)	72
Zeólita HBEA ^c	~60,0 (~80,0)	72
$15\%HSiW/ZrO_2/SBA-15$ ^d	59,0	35
ZrPW1 ^e	55,6	-
SnPW2 200 ^f	27,8	-

^aOs valores em parênteses indicam a seletividade (S), quando não indicados S = 100%. ^bConversão após 2 h de reação, com razão molar 1:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 60 °C e usando 10% m/m de catalisador em relação ao HAc. ^cRazão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 110 °C e 0,5 g de catalisador. ^dConversão após 3 h, com razão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 100 °C e 0,15 g de catalisador. ^eConversão após 1 h, com razão molar 1:2 (ácido:álcool), numa temperatura de 60 °C e 10% m/m de catalisador em relação ao HAc. ^fConversão após 1 h, com razão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 60 °C e 10% m/m de catalisador em relação ao HAc.

O heteropoliácido HPW apresentou 80,5% de conversão, mas atua como catalisador homogêneo e não pode ser recuperado após a reação para ser reutilizado. Os parâmetros tempo e temperatura utilizados para os catalisadores heterogêneos da Tabela 16 foram superiores aos utilizados neste trabalho, 2-3 h e 100-110 °C, respectivamente.^{35, 72} Essas variações de parâmetros reacionais na literatura impedem uma comparação efetiva com os resultados obtidos neste trabalho. Desta forma, além da razão molar, foi realizado um estudo dos principais parâmetros reacionais (temperatura, quantidade de catalisador e tempo) para obter as melhores condições para obtenção de acetato de benzila.

3.4.2. Variação dos Parâmetros Temperatura e Quantidade de Catalisador

A temperatura foi o segundo parâmetro a ser estudado. Os testes foram feitos variando 20 e 40 °C acima da temperatura padrão (60 °C) a fim de verificar a influência na conversão em AcBz. Outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, razão molar 1:2 (ácido:álcool) para o catalisador baseado em Zr(IV) e 2:1 (ácido:álcool) para o catalisador baseado em Sn(IV), duração de 60 min e 10% m/m de catalisador em relação ao HAc. Em seguida, foi verificada a influência da variação da quantidade de catalisador para a conversão em AcBz. As quantidades utilizadas nos testes foram foram 10, 15 e 20% (m/m) de sólido em relação à massa de HAc. Assim como nos testes anteriores, outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, razão molar 1:2 (ácido:álcool) para o catalisador baseado em Zr(IV) e 2:1 (ácido:álcool) para o catalisador baseado em Sn(IV), duração de 60 min e temperatura de 100 °C As Figuras 23 e 24 exibem a variação dos parâmetros temperatura e quantidade de catalisador para os catalisadores baseados em zircônio(IV) e estanho(IV) na conversão do BzOH, respectivamente.

Os resultados mostraram que os melhores valores de conversão foram obtidos utilizando-se 20% m/m de catalisador em relação ao HAc e temperatura de 100 °C para ambos os materiais testados. Essas condições serão utilizadas para o estudo cinético dos materiais ZrPW1 e SnPW2 200.

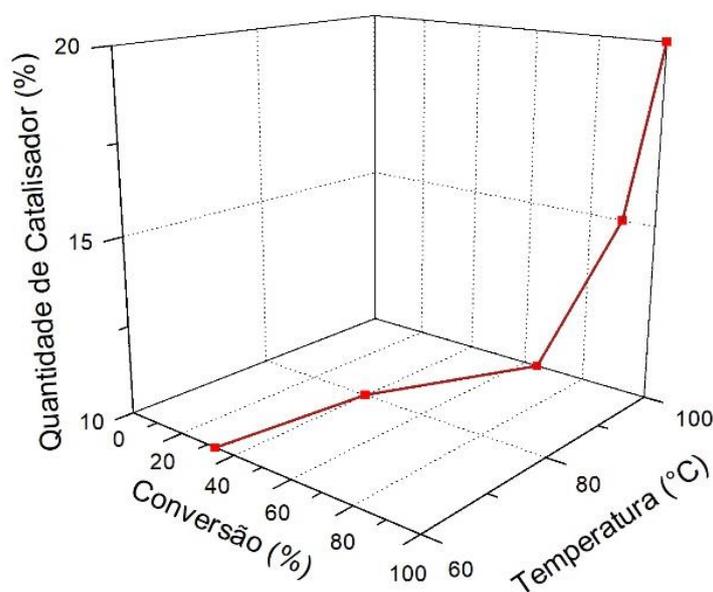


Figura 23 – Variação dos parâmetros de temperatura e de quantidade de catalisador para o material de zircônio(IV).

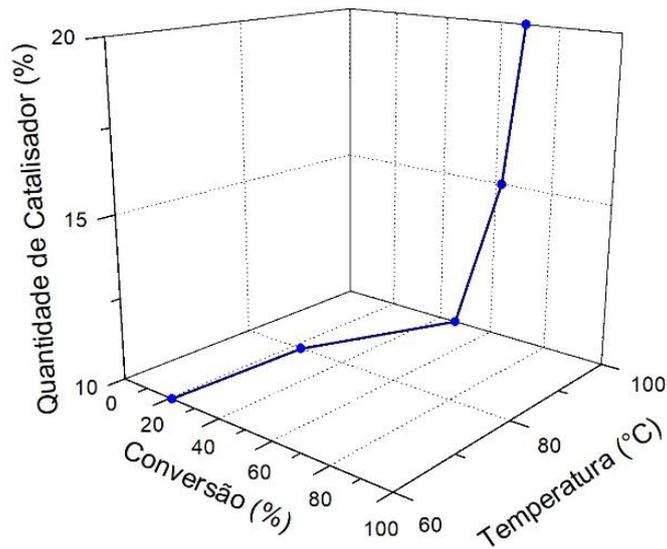


Figura 24 – Variação dos parâmetros de temperatura e de quantidade de catalisador para o material de estanho(IV).

3.4.3. Estudo Cinético

A curva cinética foi construída usando as melhores condições para os melhores catalisadores modificados com Zr e Sn, *i.e.*, razão molar 1:2 (ácido:álcool) para o ZrPW1 e 2:1 para o SnPW2 200, temperatura de 100 °C e 20% m/m de catalisador em relação à massa de HAc. O estudo cinético foi realizado utilizando dados obtidos no início da reação, *i.e.*, até o tempo final de 30 min. A Figura 25 apresenta os resultados de conversão para os materiais ZrPW1 e SnPW2 200.

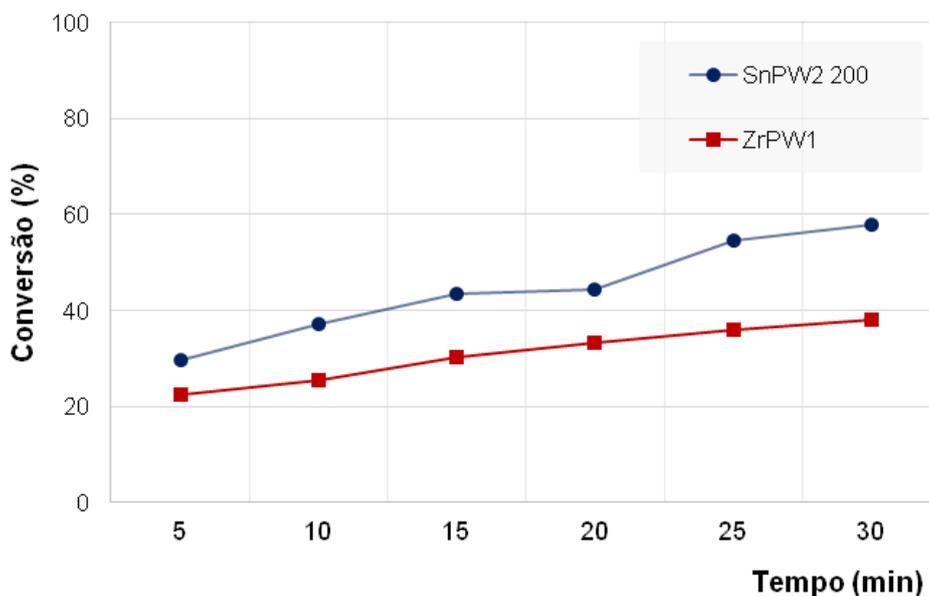


Figura 25 – Curva cinética da reação utilizando os materiais ZrPW1 e SnPW2 200.

Segundo Kirumakki e colaboradores,⁷² a tendência linear de um gráfico de $-\ln(1-C)$ versus o tempo (t) de reação, onde C é a conversão, indica um comportamento de reação de primeira ordem para a reação de esterificação. As Figuras 26 e 27 exibem os gráficos de $-\ln(1-C)$ versus t para os catalisadores ZrPW1 e SnPW2 200, respectivamente. Os dados estão apresentados nas Tabelas A1 e A2, em anexo.

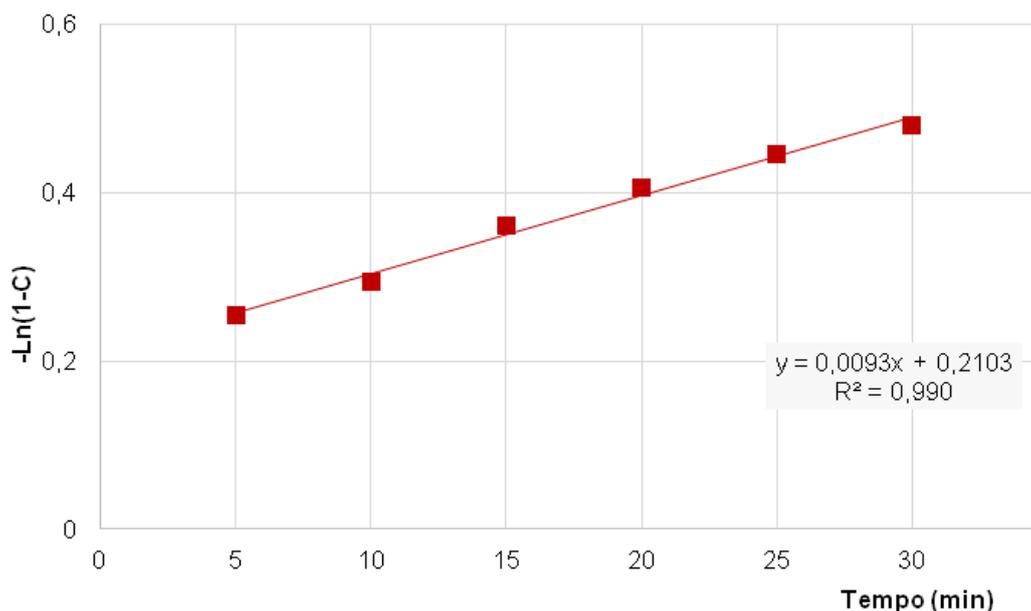


Figura 26 – Curva cinética da reação utilizando o material ZrPW1.

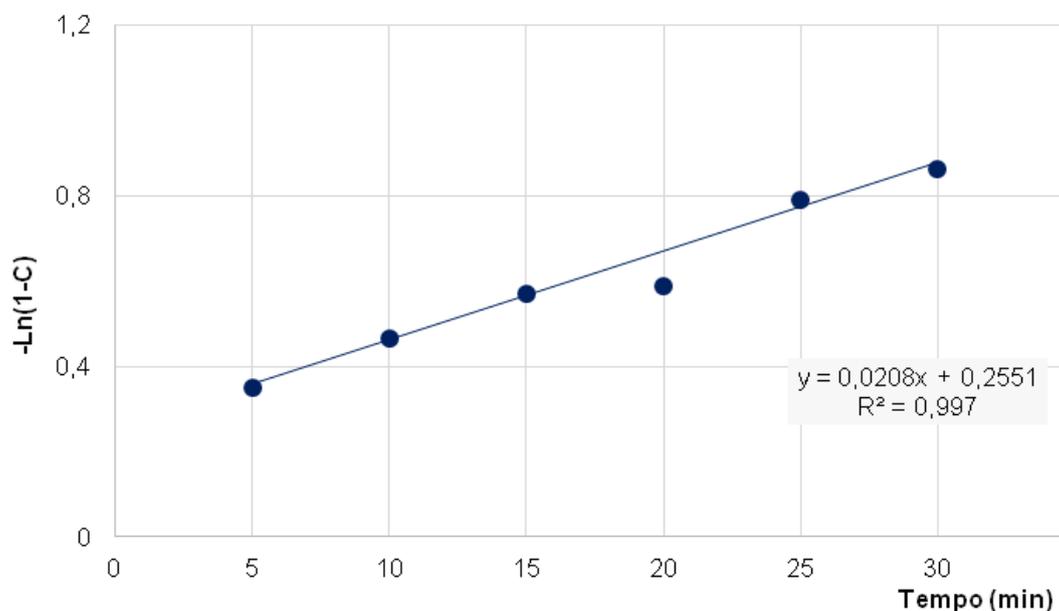


Figura 27 – Curva cinética da reação utilizando o material SnPW2 200.

A partir do coeficiente angular das retas de regressão linear apresentadas nas Figuras 26 e 27, foi possível obter a constante de velocidade da reação. Ao verificar os gráficos das Figuras, observou-se um valor de $9,3 \times 10^{-3}$ e $20,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os materiais de Zr e Sn, respectivamente. Com o objetivo de realizar uma comparação dos resultados, dados para a constante de velocidade dessa reação ao utilizar as zeólitas HZSM-5, HY e H β foram apresentados na Tabela 17.

Tabela 15 – Constantes de velocidade para a reação de esterificação do HAc com BzOH utilizando diferentes zeólitas.⁷²

Catalisador	Constante de Velocidade (10^{-3} min^{-1})	
	110 °C	120 °C
HZSM-5	5,7	7,9
HY	5,9	8,3
H β	8,8	11,5

Diferentes condições reacionais foram utilizadas por Kirumakki e colaboradores,⁷² fazendo com que a comparação com esses materiais seja limitada. Todavia, em condições reacionais mais brandas, os catalisadores ZrPW1 e SnPW2 200 apresentaram valores superiores aos das zeólitas citadas. Ainda foi possível notar que o catalisador de Sn apresentou um valor quase 50% maior que o de Zr. No entanto, em tempos maiores o catalisador de Zr apresenta resultados melhores que o catalisador de Sn. Essas diferenças podem ser associadas aos diferentes mecanismos discutidos anteriormente para esses catalisadores. Enquanto o catalisador de Sn apresenta um mecanismo de superfície clássico, o material de Zr apresenta um mecanismo pseudo-líquido. Desta forma, os sítios ácidos na superfície do SnPW2 200 estarão mais suscetíveis a desativação do que os sítios estruturais do sal ZrPW1, vide discussão no tópico 3.3.1.

CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

4. PERSPECTIVAS

As principais perspectivas do presente trabalho referem-se à utilização dos materiais baseados em Zr(IV) e Sn(IV) como catalisadores na reação de oxidação parcial do BzOH (Equação 18). O teste inicial, utilizando o material ZrPW1, avaliou a conversão e a seletividade para formação de benzaldeído (BzH). As condições reacionais já foram descritas anteriormente (2.4.1.) e os dados para o teste estão apresentados na Tabela 18.

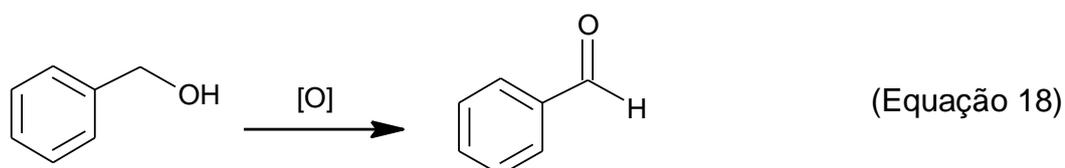


Tabela 16 – Conversão e seletividade da oxidação do BzOH em BzH, utilizando como catalisador o material ZrPW1.

Razão Molar (TBHP:BzOH)	ZrPW1	
	Conversão (%)	Seletividade (%)
1:1	38,2	100

Um dos obstáculos industriais para oxidação do álcool benzílico a benzaldeído é a formação do ácido benzóico e outros subprodutos, como benzoato de benzila, acetal dibenzílico, éter dibenzílico e tolueno. Dessa forma, uma seletividade de 100% indica que o catalisador ZrPW1 é promissor para a produção do aldeído. O mecanismo desta reação pode estar relacionado com a formação de um complexo entre o TBHP e um átomo metálico com alto estado de oxidação, seguido da adsorção do álcool. Este metal pode ser o W(VI) do ânion de Keggin ou o Zr(IV) do *cluster*, de modo que mais reações deverão ser realizadas para entender a atividade do sal ZrPW1.

Além disso, pretende-se estudar a atividade catalítica do material SnPW2 200 na reação de oxidação do BzOH para produção de benzaldeído.

5. CONCLUSÕES

Materiais baseados em heteropoliácidos foram preparados, caracterizados e aplicados em reações de esterificação e oxidação. A elucidação das fórmulas químicas foi evidenciada por dados de FRX/EDX. A análise mostrou que o material ZrPW1 possui fórmula $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_{2,747}\text{H}_{2,024}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_8$. Esperava-se que a troca dos prótons acontecesse também com o Sn, porém foi verificado que o SnPW2 teria semelhança com materiais suportados em óxidos. Dessa forma, a fórmula determinada para o SnPW2 foi $34,5\text{HPW}/\text{SnO}_2$, sendo o óxido de estanho formado após o aquecimento a 200 °C (SnPW2 200).

Dados de espectroscopia por FTIR evidenciaram que a estrutura de Keggin foi mantida após a síntese dos materiais ZrPW1 e SnPW2. Além disso, a substituição de parte dos prótons da estrutura do HPW por *clusters* de Zr mostrou que o novo material (ZrPW1) possui comportamento de um catalisador heterogêneo nas reações de esterificação do ácido acético e na oxidação do álcool benzílico, podendo ser separado e reutilizado em outros ensaios catalíticos. Em adição, o catalisador SnPW2 200 apresentou nanopartículas do óxido que levaram a uma alta dispersão dos ânions de Keggin em sua superfície, atuando também como catalisador heterogêneo. Este material foi preparado a partir de uma nova rota sintética, onde a impregnação do HPW e a formação de um suporte nanocristalino (SnO_2) ocorreram simultaneamente.

Os resultados dos testes catalíticos demonstraram que a variação da razão molar influenciou de forma significativa na conversão. Para o ZrPW1, o excesso de álcool (1:2) na reação de esterificação apresentou o melhor resultado de conversão (55,6%), enquanto que para o SnPW2 200, o melhor resultado (27,8%) foi observado ao utilizar o excesso de ácido (2:1).

Nos testes catalíticos, além da razão molar, foram variados os seguintes parâmetros: quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação. Nos dois primeiros, as condições ideais foram 20% m/m de catalisador e 100 °C para ambos os materiais. Nestas condições, foram realizados estudos cinéticos dos materiais, obtendo-se valores para a constante de velocidade da reação de $9,3 \times 10^{-3}$ e $20,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os materiais de Zr e Sn, respectivamente.

6. REFERÊNCIAS

1. Gouzerh, P.; Che, M., *Actual. Chim.* **2006**, 298, 14.
2. Hutin, M.; Rosnes, M. H.; Long, D. L.; Cronin, L., *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **2013**, 2.
3. Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F., *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 327-358.
4. Ammam, M., *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (21), 6291-6312.
5. Gumerova, N. I.; Rompel, A., *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 0112.
6. Hasenknopf, B., *Front. Biosci.* **2005**, 10, 275-87.
7. Corma, A., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2 (1), 63-75.
8. Enferadi-Kerenkan, A.; Do, T.-O.; Kaliaguine, S., *Catalysis Science & Technology* **2018**, 8 (9), 2257-2284.
9. da Silva, M. J.; de Oliveira, C. M., *Curr. Catal.* **2018**, 7 (1), 26-34.
10. Jiang, S. P., *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (21), 7637-7655.
11. Misono, M., *Cataly. Rev.* **1987**, 29 (2-3), 269-321.
12. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M., Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. In *Adv. Catal.*, Eley, D. D.; Haag, W. O.; Gates, B., Eds. Academic Press: 1996; Vol. 41, pp 113-252.
13. Wang, S.-S.; Yang, G.-Y., *Chem. Rev.* **2015**, 115 (11), 4893-4962.
14. Heravi, M. M.; Vazin Fard, M.; Faghihi, Z., *Green Chem. Lett. Rev.* **2013**, 6 (4), 282-300.
15. Lenardao, E.; Freitag, R.; Miguel J, D.; Batista, A.; Silveira, C., *Quim. Nova* **2003**, 26.
16. Sousa-Aguiar, E. F.; Almeida, J. M. A. R. d.; Romano, P. N.; Fernandes, R. P.; Carvalho, Y., *Quim. Nova* **2014**, 37, 1257-1261.
17. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M., *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35 (9), 686-694.
18. Rafiee, E.; Eavani, S., *RSC Adv.* **2016**, 6 (52), 46433-46466.

19. Lapham, D.; Moffat, J. B., *Langmuir* **1991**, 7 (10), 2273-2278.
20. Matachowski, L.; Zimowska, M.; Mucha, D.; Machej, T., *Appl. Catal., B* **2012**, 123-124, 448-456.
21. Nakato, T.; Toyoshi, Y.; Kimura, M.; Okuhara, T., *Catal. Today* **1999**, 52 (1), 23-28.
22. Mukai, S. R.; Lin, L.; Masuda, T.; Hashimoto, K., *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56 (3), 799-804.
23. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A. d.; Gonçalves, V. L. C., *Quim. Nova* **2009**, 32, 639-648.
24. Chai, S.-H.; Wang, H.-P.; Liang, Y.; Xu, B.-Q., *Green Chem.* **2007**, 9 (10), 1130-1136.
25. Tsukuda, E.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T., *Catal. Commun.* **2007**, 8 (9), 1349-1353.
26. Yadav, G. D.; Mehta, P. H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* **1994**, 33 (9), 2198-2208.
27. Reid, E. E., *Ind. Eng. Chem.* **1937**, 29 (12), 1344-1350.
28. Jia, M.; Jiang, L.; Niu, F.; Zhang, Y.; Sun, X., *R. Soc. Open Sci.* **2018**, 5 (2), 171988.
29. Rajabi, F.; Abdollahi, M.; Luque, R., *Materials (Basel)* **2016**, 9 (7).
30. Yahya, A. R. M.; Anderson, W. A.; Moo-Young, M., *Enzyme Microb. Technol.* **1998**, 23 (7), 438-450.
31. Aboelhassan, M. M.; Peixoto, A. F.; Freire, C., *New J. Chem.* **2017**, 41 (9), 3595-3605.
32. Sharath, K. R.; Vijayashree, S.; Nagaraju, N., *Indian J. Chem. Technol.* **2001**, 8, 362-367.
33. McGinty, D.; Vitale, D.; Letizia, C. S.; Api, A. M., *Food Chem. Toxicol.* **2012**, 50 Suppl 2, S363-84.
34. Sirsam, R.; Hansora, D.; Usmani, G. A., *J. Inst. Eng. India Ser. E* **2016**, 97 (2), 167-181.
35. Sawant, D. P.; Vinu, A.; Justus, J.; Srinivasu, P.; Halligudi, S. B., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 276 (1), 150-157.

36. Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (10), 3480-3524.
37. Zorzanelli, B. C.; Muri, E. M. F., *Rev. Virtual Quim.* **2015**, *7*, 663-683.
38. Mallat, T.; Baiker, A., *Chem. Rev.* **2004**, *104* (6), 3037-3058.
39. Ullah, I.; Khan, A. L.; Ali, L.; Khan, A. R.; Waqas, M.; Hussain, J.; Lee, I.-J.; Shin, J.-H., *J Microbiol.* **2015**, *53* (2), 127-133.
40. Patel, A.; Pathan, S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* **2012**, *51* (2), 732-740.
41. Dausch, A.; Pastore, G., *Quim. Nova* **2005**, *28*, 642-645.
42. Satrio, J. A. B.; Doraiswamy, L. K., *Chem. Eng. J.* **2001**, *82* (1), 43-56.
43. Andersen, A., *Int J Toxicol* **2006**, *25 Suppl 1*, 11-27.
44. Lipper, K.-A.; Löser, E.; Brücher, O., Benzyl Chloride and Other Side-Chain Chlorinated Aromatic Hydrocarbons. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2017; pp 1-22.
45. Reddy, K. A.; Doraiswamy, L. K., *Chem. Eng. Sci.* **1969**, *24* (9), 1415-1426.
46. Jia, A.; Lou, L.-L.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Liu, S., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *306* (1), 123-129.
47. Santonastaso, M.; Freakley, S. J.; Miedziak, P. J.; Brett, G. L.; Edwards, J. K.; Hutchings, G. J., *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18* (11), 1455-1460.
48. Vijaya Sundar, J.; Subramanian, V., *Org. Lett.* **2013**, *15* (23), 5920-5923.
49. Long, J.; Xie, X.; Xu, J.; Gu, Q.; Chen, L.; Wang, X., *ACS Catal.* **2012**, *2* (4), 622-631.
50. Walther, C.; Rothe, J.; Fuss, M.; Buchner, S.; Koltsov, S.; Bergmann, T., *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388* (2), 409-31.
51. Hennig, C.; Weiss, S.; Kraus, W.; Kretzschmar, J.; Scheinost, A. C., *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2473-2480.
52. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R., *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (2), 207-216.
53. Essayem, N.; Holmqvist, A.; Gayraud, P. Y.; Vedrine, J. C.; Ben Taarit, Y., *J. Catal.* **2001**, *197* (2), 273-280.

54. Rao, G. R.; Rajkumar, T., *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 324 (1), 134-141.
55. Lee, K. Y.; Mizuno, N.; Okuhara, T.; Misono, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62 (6), 1731-1739.
56. Ameta, K. L.; Penoni, A., *Heterogeneous Catalysis: A Versatile Tool for the Synthesis of Bioactive Heterocycles*. 1 ed.; CRC Press: 2014.
57. Mosaddegh, E.; Islami, M. R.; Hassankhani, A., *Arab. J. Chem.* **2012**, 5 (1), 77-80.
58. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M.-R.; Busing, W. R.; Levy, H. A., *Acta Crystallogr. B* **1977**, 33 (4), 1038-1046.
59. Mioč, U. B.; Dimitrijević, R. Ž.; Davidović, M.; Nedić, Z. P.; Mitrović, M. M.; Colombar, P., *J. Mater. Sci.* **1994**, 29 (14), 3705-3718.
60. Haber, J.; Matachowski, L.; Mucha, D.; Stoch, J.; Sarv, P., *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (19), 6695-6703.
61. Borges, L. D. Desenvolvimento de catalisadores nano e microestruturados para produção de bio-olefinas. Tese (Doutorado em Química), Universidade de Brasília, 2014.
62. Zhang, X.; Li, J.; Chen, Y.; Wang, J.; Feng, L.; Wang, X.; Cao, F., *Energ. Fuel.* **2009**, 23 (9), 4640-4646.
63. Moffat, J. B., *Metal-Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalate*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 2001; Vol. I.
64. Kozhevnikov, I. V., *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 171-198.
65. Gorodylova, N.; Šulcová, P.; Bosacka, M.; Filipek, E., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 118 (2), 1095-1100.
66. Matias, A. E. B. Síntese de Materiais Híbridos Baseados em Polioxometalatos: Estudo das Propriedades Estruturais e Catalíticas. Tese (Doutorado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
67. Taylor, M. J.; Coddington, J. M., *Polyhedron* **1992**, 11 (12), 1531-1544.
68. Ohya, Y., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications*. Kluwer Academic Publishers: 2005; Vol. I.
69. Zhang, J.; Gao, L., *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7 (1), 91-93.

70. Batzill, M.; Diebold, U., *Prog. Surf. Sci.* **2005**, 79 (2), 47-154.
71. Yu, W.; Idalia, R.; Jorge, J. S.-A., *Nanotechnology* **2007**, 18 (29), 295601.
72. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Narayanan, S., *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, 273 (1), 1-9.
73. Misono, M., *Chem. Commun.* **2001**, (13), 1141-1152.
74. Misono, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1985**, 20, 147-156.

7. ANEXOS

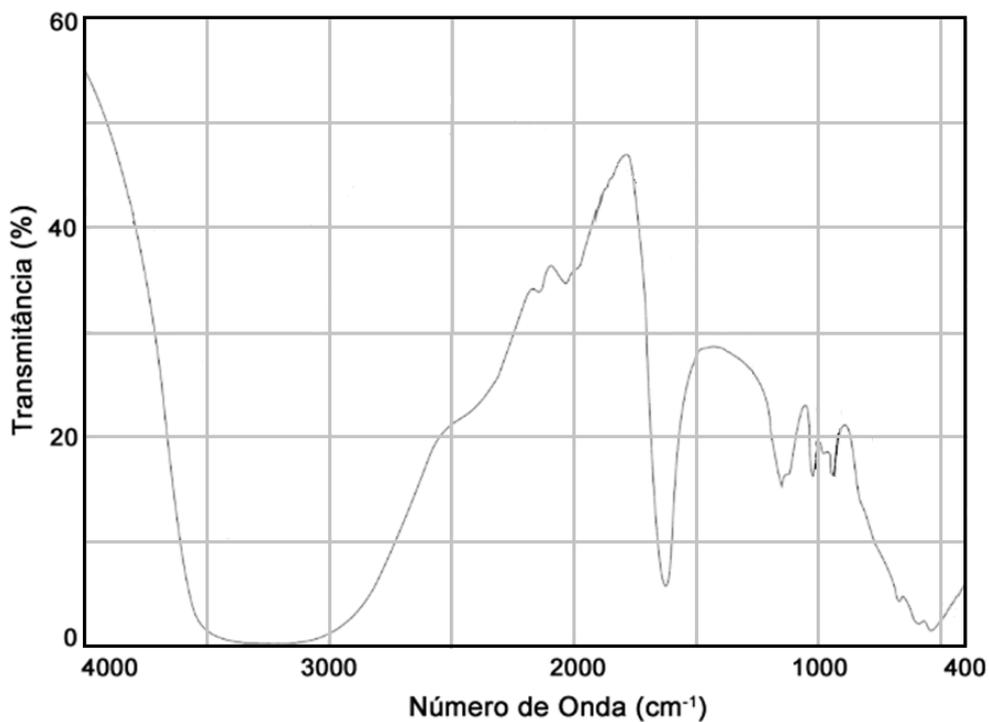


Figura A1 – Espectro de FTIR do cluster tetrâmero $[\text{Zr}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_8]^{8+}$ adaptado de Ameta e Penoni.⁵⁶

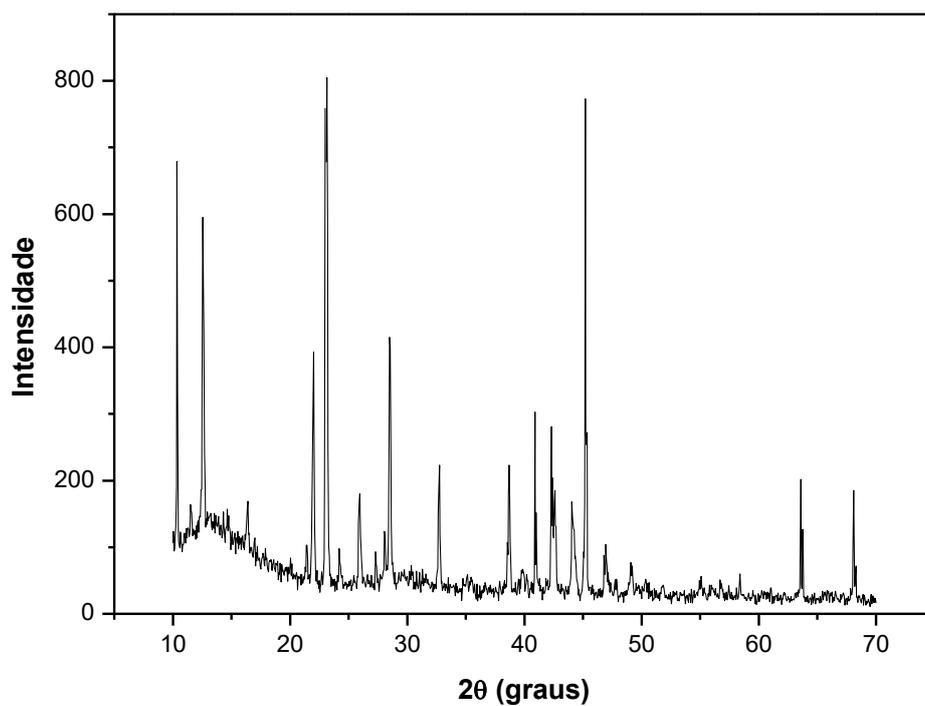


Figura A2 – Análise DRX do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

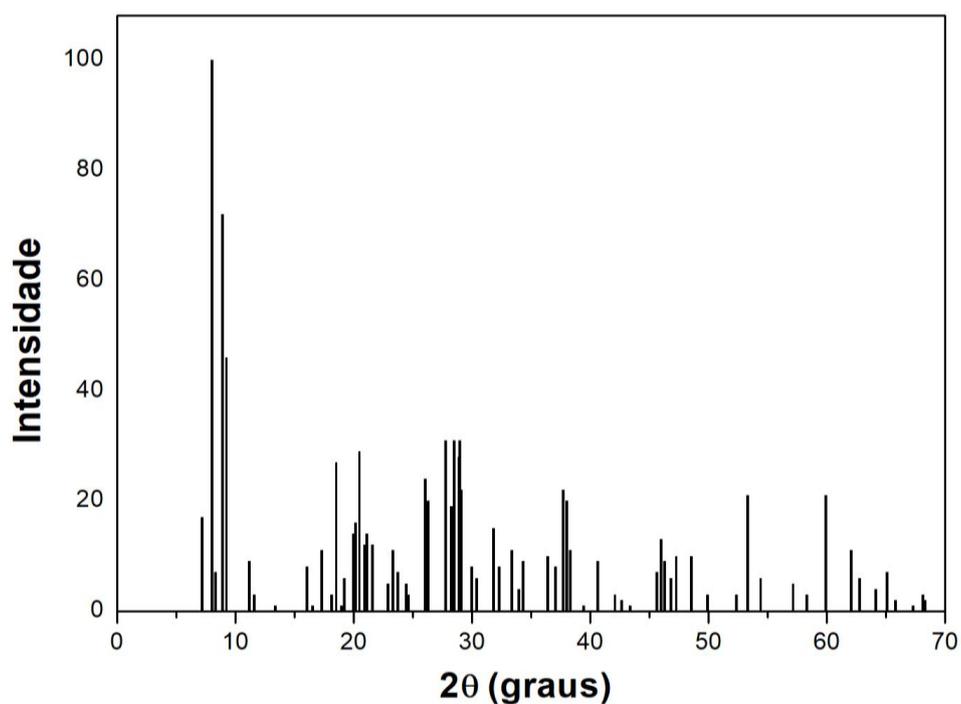


Figura A3 – Difratoograma para o HPW em fase triclinica ($n = 14 \text{ H}_2\text{O}$). O pico de maior intensidade pode ser observado em $8,0^\circ$.

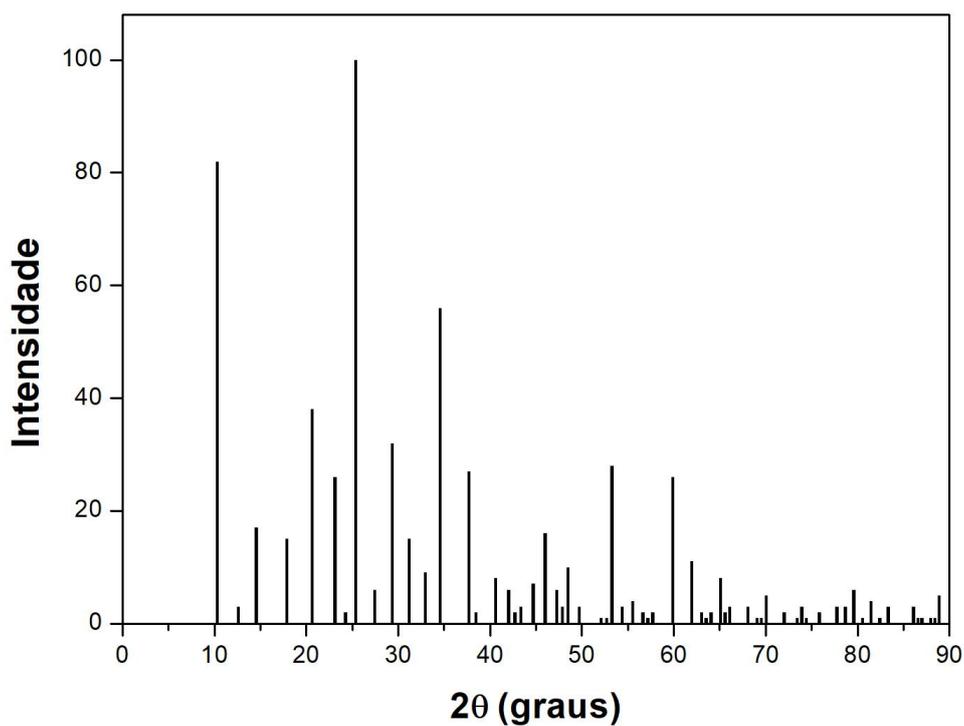


Figura A4 – Difratoograma para o HPW em fase cúbica ($n = 6 \text{ H}_2\text{O}$). O pico de maior intensidade pode ser observado em $25,4^\circ$.

Tabela A1 – Dados obtidos para o material ZrPW1 e utilizados na construção da curva cinética da Figura 26.

Tempo (min)	C (%)	C/100%	1-C	-Ln(1-C)
5	22,4	0,224	0,776	0,254
10	25,5	0,255	0,745	0,294
15	30,3	0,303	0,697	0,361
20	33,3	0,333	0,667	0,405
25	36,0	0,360	0,640	0,446
30	38,1	0,381	0,619	0,480

Tabela A2 – Dados obtidos para o material SnPW2 200 e utilizados na construção da curva cinética da Figura 27.

Tempo (min)	C (%)	C/100%	1-C	-Ln(1-C)
5	29,6	0,296	0,704	0,351
10	37,2	0,372	0,628	0,465
15	43,5	0,435	0,565	0,571
20	44,4	0,444	0,556	0,587
25	54,6	0,546	0,454	0,790
30	57,8	0,578	0,422	0,863