



Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
Centro de Ciência e Tecnologia
Laboratório de Ciências Químicas

CRISTIANE MARINHO DOS SANTOS

**Oxidação de etanol em fase gasosa na
presença de catalisadores a base de
heteropoliácidos.**

Campos dos Goytacazes – RJ

Janeiro – 2009

Oxidação de etanol em fase gasosa na presença de catalisadores a base de heteropoliácidos.

CRISTIANE MARINHO DOS SANTOS

Monografia apresentada ao Laboratório de Ciências Químicas do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Luís César Passoni

Campos dos Goytacazes – RJ

Janeiro – 2009

Oxidação de etanol em fase gasosa na presença de catalisadores a base de heteropoliácidos.

Monografia apresentada em 29 de Janeiro de 2009, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela comissão examinadora, formada pelos professores:

Prof. Dr Luis César Passoni
LCQUI-CCT-UENF
(orientador)

*“A vida é uma peça de teatro que
não permite ensaios...
por isso, cante, ria, dance, chore e viva
intensamente cada momento de sua vida...
Antes que a cortina se feche e a peça
termine sem aplausos”.*

Charles Chaplin

*Em memória
ao meu querido tio João do Caio.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, nosso Senhor, pelo seu inestimável auxílio nos momentos mais difíceis.

Ao professor Doutor Luís César Passoni, pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Cacilda e Agostinho por toda dedicação a minha criação e educação, por acreditarem nos meus sonhos, incentivando-me a não desistir deles, ficando sempre do meu lado e, principalmente por me amarem tanto.

A minha avó Aparecida pelas orações, incentivo e confiança nas minhas horas de aperto.

A minha tia e madrinha Cássia pelo carinho e incentivo.

Ao meu namorado Júnior pelo apoio e dedicação.

Em especial a Ozinete pela amizade e todo o apoio a mim prestado.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, bem como pela bolsa de Iniciação Científica.

A todos os meus colegas de graduação, pelo apoio e companheirismo nas horas de aperto.

As amigas Fernanda e Monique que mesmo distante estiveram sempre presentes com incentivo e amizade.

Aos pesquisadores, cujas pesquisas subsidiaram o desenvolvimento deste projeto.

Aos professores que fizeram parte da banca.

Aos professores do LCQUI, pelos ensinamentos de Química.

Resumo

O escopo deste trabalho compreende a síntese de catalisadores a base de heteropoliácidos e sua aplicação na oxidação do etanol a ácido acético com oxigênio molecular como oxidante. Inicialmente procedeu-se a síntese dos compostos $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$, $Na_3[Nb(O_2)_4].13H_2O$, $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$ e suas caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho. O composto $Na_3[Nb(O_2)_4].13H_2O$ foi utilizado como precursor na síntese de $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$. Os compostos $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$, $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$ foram suportados a 10% em massa em SiO_2 e testados como catalisadores nas reações de oxidação do etanol. A análise dos produtos da reação foi realizada por cromatografia a gás. Para o sistema contendo $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$, que apresentou o melhor desempenho, foram testados as variáveis das condições de reação como: temperatura do reator, vazão de ar e tempo de reação. Estes estudos permitiram alcançar uma conversão de 96% para o etanol, obtendo-se acetaldeído como principal produto da reação de oxidação do etanol. Embora o composto $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$ tenha apresentado pouca estabilidade temporal nas reações de oxidação do etanol, chegou a apresentar 93% de conversão do etanol no período de maior atividade.

Lista de Figuras

- Figura 1. Gráfico do aumento da produção de etanol.
- Figura 2. Dados da produção mundial de etanol.
- Figura 3. Possíveis caminhos para a oxidação do etanol.
- Figura 4. Grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin (a); Estrutura de Keggin para heteropoliácidos.
- Figura 5. Os isômeros α e β do heteropoliácidos.
- Figura 6. Esquema proposto para reoxidação do HPMoV por oxigênio molecular.
- Figura 7. Fluxograma da instalação experimental.
- Figura 8 Infravermelho do $Na_3[Nb(O_2)_4] \cdot 13H_2O$.
- Figura 9 Infravermelho do $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$.
- Figura 10 Cristal do heteropoliácido $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$.
- Figura 11 Infravermelho do $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$.
- Figura 12 Cromatograma característico da reação 2.
- Figura 13 Conversão de etanol em função do tempo.
- Figura 14 Formação de acetaldeído em função do tempo.
- Figura 15 Cromatograma característico da reação utilizando catalisador $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$.
- Figura 16 Gráfico da conversão de etanol em função do tempo utilizando catalisador $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tipos de estruturas de heteropoliácidos.

Tabela 2. Potenciais de oxidação de alguns heteropoliácidos.

Tabela 3. Reagentes utilizados no trabalho.

Tabela 4. Condições cromatográficas.

Tabela 5. Picos característicos no espectro de IV do $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$.

Sumário

	Pág.
Lista de figurasviii
Lista de tabelas	ix
1. Introdução	7
1.1. Oxidação de Álcoois.....	9
1.2. Heteropoliácidos.....	11
2. Objetivos	17
3. Parte Experimental	18
3.1 Reagentes.....	18
3.2.1. Síntese de $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	18
3.2.2. Síntese de $\text{TBA}_5[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]$	19
3.2.3. Síntese de $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	19
3.2.4. Preparação dos Catalisadores.....	20
3.2.5. Caracterização dos Heteropoliácidos	20
3.2.6. Reações de Oxidação.....	20
3.2.7. Quantificação dos Produtos.....	21
4. Resultados e Discussões	23
5. Conclusão	32
6. Referências Bibliográficas	33
Anexo	35

1. Introdução

A introdução da produção de cana-de-açúcar no Brasil data do século XIV, início do período colonial. Já em meados do século XVII, o Brasil tornou-se o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, abastecendo toda a Europa por 150 anos. Em 1970, o setor sucroalcooleiro caracterizou-se pela melhoria tecnológica das destilarias, surgindo um novo ciclo de desenvolvimento com a crise do petróleo. Entre os anos de 1975 a 1979, com a implantação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), de incentivo à fabricação e utilização de álcool como fonte alternativa de energia renovável, o Governo Brasileiro introduziu um conjunto de medidas regulatórias, que visavam criar produção e demanda por etanol em larga escala.

Em 1979, o mundo sofreu o efeito do segundo choque do petróleo, proporcionando ao Brasil o amadurecimento e a concretização do Proálcool. A produção de veículos, com utilização de álcool como combustível, apresentou aumento considerável incentivando ainda mais a construção de novas usinas produtoras de etanol. O Brasil tornou-se o primeiro país a promover a utilização em massa de um combustível renovável. [1]

Hoje a indústria canavieira brasileira encontra-se em novo ciclo de expansão, com expectativas de crescimento da produção tanto de açúcar como de etanol. A região sudeste é responsável por um constante acréscimo da produção e responde por 88% do volume de cana-de-açúcar, 89% do álcool, e 90% do açúcar produzido no Brasil [2]. Dentre os municípios produtores, destaca-se Campos dos Goytacazes, na região norte do Estado do Rio de Janeiro, onde se encontra a Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Apenas 57 países produzem etanol, segundo a UNICA – União da Indústria da Cana-de-Açúcar, conforme mostrado na Figura 2, sendo o Brasil o principal produtor e líder na tecnologia de produção de etanol [3]. Desenvolver a alcoolquímica para além da produção de combustíveis é fundamental para a consolidação da liderança na tecnologia do etanol e no desenvolvimento de fontes renováveis de insumos para a indústria química.

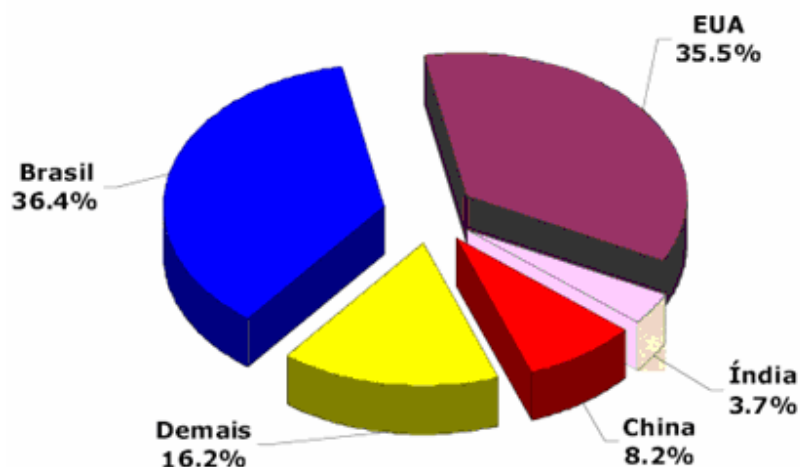


Figura 2: Dados da produção mundial de etanol [3]

1.1. Oxidação de Álcoois

O etanol tem se apresentado como uma possível alternativa para a produção de substâncias químicas, tais como acetaldeído e ácido acético, que atualmente são produzidas a partir de etano, eteno ou metanol. A conversão de álcoois a aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos utilizando oxidantes como, por exemplo, Cr^{VI} [4] e Mn^{VII} [5] leva a formação de resíduos tóxicos como subprodutos. Processos catalíticos usando estequiometricamente O_2 ou peróxido de hidrogênio como oxidante, minimizam os custos e o impacto ambiental destes processos químicos. [6]

A oxidação do etanol por diferentes sistemas catalíticos tem sido estudada por vários grupos de pesquisa, cada qual empregando seu próprio sistema catalítico e condições de reação.

Como exemplo, Kim e colaboradores [7] estudou a oxidação parcial do etanol através de catalisadores de vanádio e de tungstênio sintetizados pelo método sol-gel a partir de óxidos de várias composições. As atividades dos catalisadores na oxidação do etanol para acetaldeído foram investigadas em um reator de leito fixo, com temperatura variando de 240 a 320 °C, por período de uma hora sob uma vazão de ar de 20 mL/min. Apurou-se que a atividade catalítica

foi fortemente dependente da composição do catalisador. Entre as amostras sintetizadas, WO_3 apresentou 5% de conversão enquanto V_2O_5 95%, demonstrando uma elevada atividade catalítica.

Fengping e colaboradores [8] preparou catalisadores de Pd suportado em tungstênio/nanotubos de carbono (Pd - WC/MWCNT) por aquecimento intermitente em um forno de microondas, técnica utilizada pela primeira vez. Os catalisadores foram avaliados e demonstrou-se que o catalisador Pd-WC/MWCNT apresentou uma melhoria cinética três vezes maior do que o análogo Pd / C, suportado em carvão ativo, na reação de oxidação de etanol. Atribuiu-se o aumento significativo da atividade catalítica para a oxidação de etanol em Pd-WC/MWCNT tanto ao efeito sinérgico entre nanopartículas de Pd e o suporte, quanto ao efeito da estrutura dos nanotubos de carbono.

Em outro trabalho, partículas de Au variando de tamanho (3-30 nm) foram imobilizados em suporte inerte (SiO_2) para o estudo sobre o efeito do tamanho da partícula de Au na oxidação de etanol em solução aquosa. Confirmou-se que o tamanho da partícula interfere na reação de oxidação de etanol. Quanto menor a partícula de ouro, maior é a conversão de etanol na reação. O fenômeno foi explicado pelo número crescente de átomos de Au expostos na superfície do catalisador. Obteve-se 30% de conversão em 1 h de reação tendo o acetaldeído como principal produto da reação. [9]

Xuebing e Iglesia [6], realizou a oxidação de etanol a ácido acético catalisada por óxidos metálicos (Mo-V-NbO_x) preparados por precipitação em presença de TiO_2 coloidal. A presença de TiO_2 durante a síntese redundou em alta atividade sem alterar a seletividade do catalisador. As reações foram realizadas em um reator tubular 1,6 MPa e 400°C por 2 horas, utilizando O_2 como agente oxidante. Um cromatógrafo a gás equipado com um detector de ionização em chama (FID) e um detector de condutibilidade térmica (TCD) foram usados para quantificar os produtos da reação, obtendo-se 100% de conversão de etanol e 95% de seletividade para o ácido acético.

Os resultados apresentados na literatura sugerem que a produção de ácido acético ocorre em etapas, sendo que as rotas sintéticas envolvem a produção de

acetaldeído através da desidrogenação oxidativa dos reagentes. O acetaldeído é caracterizado como produto intermediário na síntese de ácido acético, assim como a esterificação do ácido acético com etanol leva a produção de pequena quantidade de acetato de etila.

1.2. Heteropoliácidos

1.2.1. Histórico:

A história dos heteropoliácidos inicia-se em 1826 quando Berzelius descobriu o primeiro heteropolicomposto, o sal de amônio do ácido 12-molibdofosfórico [10]. Mais tarde, em 1848, Svanberg e Struve introduziram este composto na química analítica como a base para determinação de fósforo que são amplamente usados desde então. Até 1908, aproximadamente 750 heteropolicompostos foram relatados. Entretanto, a estrutura dos polioxometalatos permaneceu como um mistério por mais de um século desde sua descoberta. Werner, Miolati, Rosenheim e Pauling propuseram estruturas baseadas no compartilhamento poliédrico metal-oxigênio. Em 1933, Keggin por meio de estudos de difração de raios X, determinou a estrutura do mais importante tipo de heteropoliânion, sendo esta conhecida hoje como estrutura de Keggin.

1.2.2. Estrutura:

Os heteropoliânions são formados por um átomo central, o heteroátomo, tipicamente P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} ou Ge^{4+} , cercado por 6, 9 ou 12 átomos de metais tais como Mo^{6+} , W^{6+} ou V^{5+} , entre outros. A proporção de átomos metálicos para cada heteroátomo é o fator determinante da estrutura. Na Tabela 1 temos um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma.

Tabela 1: Tipo de estruturas de heteropoliácidos [11]

Fórmula	Estrutura	Heteroátomo
$[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$	Keggin	$P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, C^{4+}$
$[X_2M_{18}O_{62}]^{2x-18}$	Wells-Dawson	P^{5+}, As^{5+}
$[XM_2O_{24}]$	Anderson-Evans	Te^{8+}, I^{7+}
$[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$	Dexter-Silverton	Th^{4+}, U^{4+}, Ce^{4+}

Dentre as estruturas mencionadas na Tabela 1, a de Keggin é a estrutura mais estudada para a aplicação em catálise, cuja fórmula geral é apresentada como $XM_{12}O_{40}$, onde X geralmente é P^{5+} ou Si^{4+} e o M é o íon metálico igual a W^{6+} , Mo^{6+} ou V^{5+} .

A unidade básica de construção desses HPAs é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênio (MO_6); três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10} , na qual um átomo de oxigênio é compartilhado pelos três átomos metálicos; é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo. Quatro grupos M_3O_{10} circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica. Cada uma das unidades M_3O_{10} compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com as outras três, formando assim o HPA com a estrutura mostrada na Figura 4.[11,12]

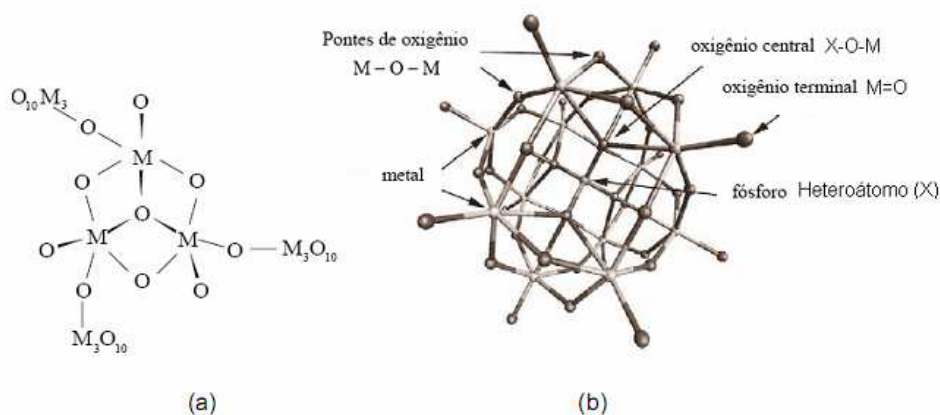


Figura 4 - Grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin (a); estrutura de Keggin para heteropoliácidos (b)[12]

Existem alguns casos de isomeria relacionados com os HPAs. A estrutura de keggin pode apresentar o isômero β , obtido por rotação de 60° de um dos grupos M_3O_{10} [13]. A Figura 5 mostra as representações dos isômeros α e β . A formação dos isômeros α ou β depende do heteroátomo e das condições utilizadas na síntese como o tempo de refluxo. Quando o fósforo é o heteroátomo, o isômero β é muito instável e a tendência é somente a formação do isômero α .

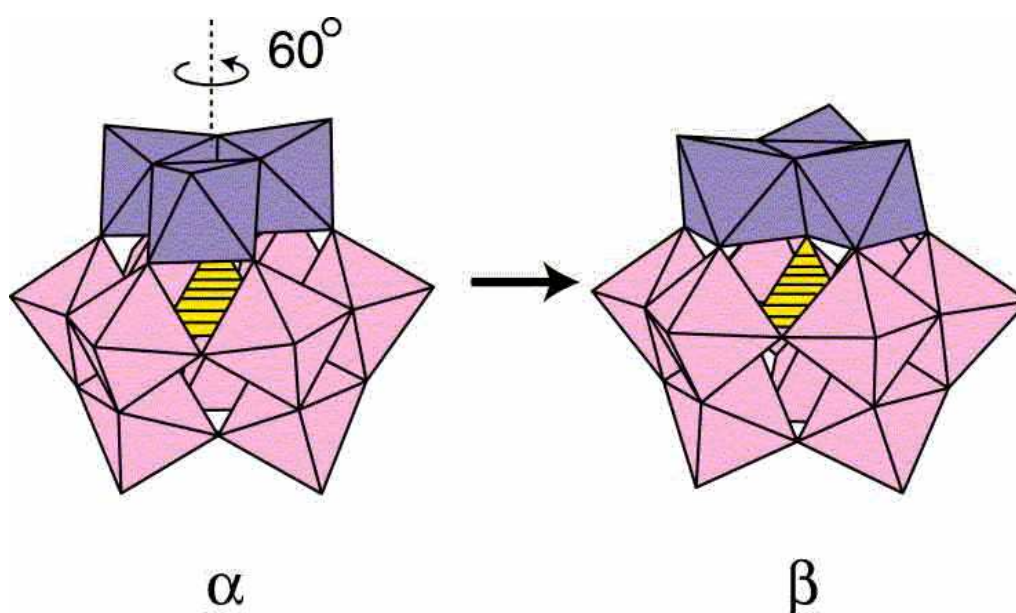


Figura 5: os isômeros α e β do HPA

Pode ocorrer também a isomeria de posição quando o HPA apresenta dois metais diferentes na sua composição, como $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$. Os átomos de vanádio podem se localizar no mesmo grupo M_3O_{10} ou em grupos diferentes, não tendo como controlar a posição que estes átomos ocupam na estrutura do HPA.

1.2.3. Propriedades Físico-Químicas dos Heteropoliácidos:

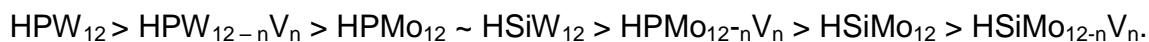
Os heteropoliácidos são bastante estáveis até $300 \sim 450^\circ\text{C}$, dependendo da sua composição. Os HPAs na forma de sais são mais estáveis do que na forma

ácida[14]. HPAs de silício são mais estáveis do que os de fósforo, e de tungstênio são mais estáveis que de molibdênio. A inclusão de átomos de vanádio diminui a estabilidade térmica do HPA. O aumento do pH de uma solução de HPA diminui a sua estabilidade. Os heteropoliácidos de fósforo com tungstênio ou molibdênio são estáveis a $\text{pH} \leq 2$. Acima desse valor eles sofrem hidrólise e formam estruturas lacunares de Keggin devido à perda de uma ou mais unidades de $\text{M}=\text{O}$ [15].

Os heteropoliácidos são altamente solúveis em água e em solventes orgânicos oxigenados, como álcoois, éteres e cetonas, porém insolúveis em hidrocarbonetos. A solubilidade segue a ordem: $\text{HPMoV} > \text{HPMo} > \text{HPW} > \text{HSiMo}$, sendo que os HPMoV podem ser solubilizados em sua própria água de hidratação mediante leve aquecimento. Sais de HPAs com cátions grandes como Cs^+ , Ag^+ , K^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ e Rb^+ são insolúveis, já os de cátions pequenos são solúveis [16].

Outra característica importante é que os HPAs são ácidos de Bronsted muito fortes, sendo mais fortes que até mesmo alguns ácidos inorgânicos, como HNO_3 , H_2SO_4 ou mesmo HClO_4 [17,18].

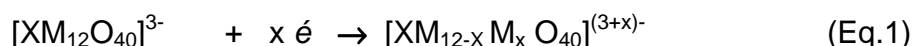
A acidez decresce na ordem:



Os HPAs de tungstênio são mais ácidos que os de molibdênio, e os de fósforo são mais ácidos que os de silício. Uma boa explicação para tal diferença na acidez dos HPAs comparada à de outros ácidos inorgânicos é dada pela teoria de atração eletrostática. Uma vez que nos HPAs as cargas negativas estão deslocalizadas sobre um número muito maior de átomos de oxigênio, a carga efetiva sobre cada centro acceptor de prótons é muito menor do que em qualquer outro ácido, tornando muito menor a atração dos prótons pelo ânion do HPAs. Quando é aumentada a carga negativa total do ânion uma diminuição na acidez é observada, de acordo com o esperado, segundo a teoria da atração eletrostática. A densidade de carga no heteroânion explica, também, a menor acidez observada para heteropoliácidos reduzidos, ou contendo V^{5+} em substituição a W^{6+} ou Mo^{6+} .

Os heteropoliácidos são oxidantes fortes, capazes de participar de reações redox envolvendo mais de um elétron no processo. Após serem reduzidos durante

a reação de oxidação, eles podem ser reoxidados com oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio ou ozônio. A redução dos HPAs pode ser representada pela Equação 1 .



Tanto o heteroátomo quanto os metais de transição influenciam o potencial de óxido redução. Os potenciais redox dos HPAs de silício são menores que os de fósforo. Com relação aos metais que compõem os HPAs, o potencial redox segue a ordem: $V > Mo > W$. Outra característica importante que influencia o potencial redox dos heteropoliácidos é o pH do meio [19]. Normalmente quanto menor o pH maior será esse potencial. Na Tabela 2 estão mostrados os valores de potencial de redução de alguns heteropoliácidos.

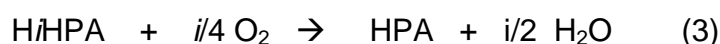
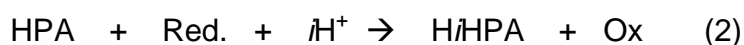
Tabela 2 – Potenciais de oxidação de alguns HPAs [20]

HPA	SiW ₁₂	PW ₁₂	SiMo ₁₂	PMo ₁₂	PMo ₁₁ V	PMo ₁₀ V ₂
E (V)	-0,05	0,15	0,63	0,65	0,68	0,71

Relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio.

A maior vantagem do uso de heteropoliácidos em catálise de oxidação é que eles são, além de agentes oxidantes, também agentes redutores. Alguns heteropoliácidos, em destaque os molibdovanadofosfóricos, têm a habilidade de serem oxidados pelo oxigênio molecular. Assim heteropoliácidos podem ser utilizados diretamente como catalisadores em reações de oxidação com oxigênio molecular. [11]

Tentativas foram realizadas para tentar explicar o mecanismo de óxido-redução dos heteropoliácidos. Kozhevnikov [21] defende que o heteropoliácido deve estar protonado para sofrer a reoxidação (Eq. 2,3), liberando água, e propõe que o potencial de oxidação seja dado pela Equação 4.



$$E = E_o + (RT/ iF) \ln[\text{HPA}][\text{H}^+] / [\text{HHPA}] \quad (4)$$

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

O mecanismo da reoxidação do HPA, proposto por Mizuno [22], também sugere a necessidade do HPA estar protonado para ser reoxidado pelo oxigênio molecular, liberando uma molécula de água, como mostrado no esquema da Figura 6.

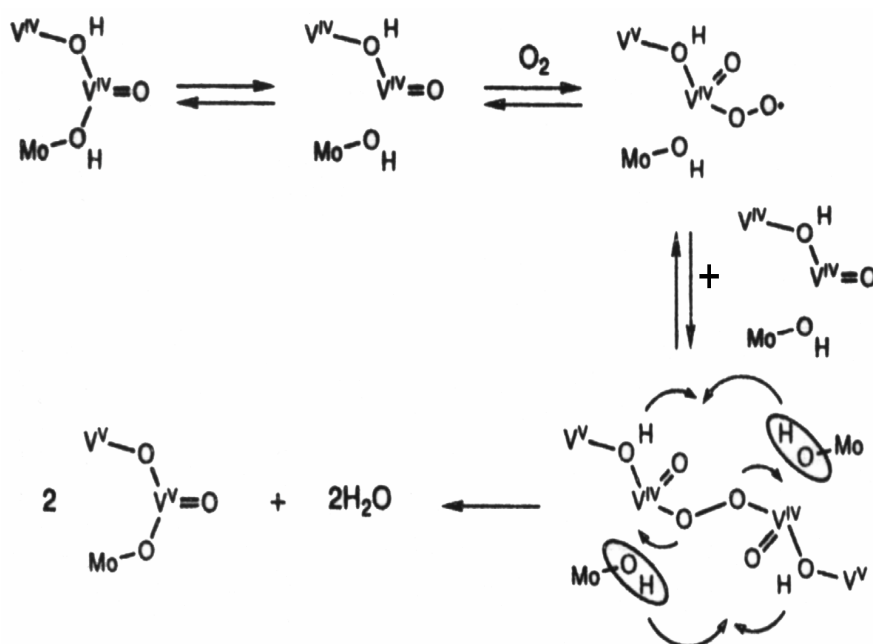


Figura 6: Esquema proposto para reoxidação do HPMoV por oxigênio molecular

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar o heteropoliácido $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ e o sal $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$ e testar a atividade catalítica destes compostos suportados em sílica na oxidação de etanol em fase gasosa.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar o composto $Na_3[Nb_2(O_5)_4]$;
- Preparar o sal $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$;
- Preparar o heteropoliácido $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$;
- Preparar os catalisadores por impregnação em SiO_2 ;
- Testar a atividade catalítica dos catalisadores em fase gasosa.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3 abaixo, e foram utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 3: Reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	Fórmula	Massa Molar	Fabricação
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Synth
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	98,00	Vetec
Éter etílico	$(C_2H_5)_2O$	74,12	Vetec
Molibdato de sódio	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	241,95	Synth
Hidrogeno Sulfato de tetrabutílamônio	$C_{16}H_{37}NO_4S$	339,54	Fluka
Metavanadato de sódio	$NaVO_3 \cdot 2H_2O$	121,93	Synth
Etanol	C_2H_5OH	46,07	Vetec
Sílica gel - 60			Vetec
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	265,8	Cbmm
Hidróxido de sódio	$NaOH$	40,00	Synth
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	34,00	Degussa
Acetonitrila	CH_3CN	41,05	Synth

3.2. Metodologia

3.2.1. SÍNTESE DE $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$:

Misturou-se 7g de Nb_2O_5 e 13g de NaOH (excesso). Fundiu-se a mistura em cadinho de níquel a 600°C , por 45 min. Após esfriado, o produto foi dissolvido em 100 mL de solução aquosa de H_2O_2 1,0 mol/L e filtrado à vácuo. A solução resultante foi deixada em geladeira a 5°C por 3 dias para obtenção de cristais de tetraperoxoniobato de sódio. Em seguida, os cristais coletados foram deixados no dessecador para eliminação de toda água presente.

3.2.2. SÍNTESE DE $\text{TBA}_5[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]$:

Em béquer de 250 mL adicionou-se 100mL de água destilada e, sob agitação, 0,05 mol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,88g de $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ e 0,4 mL de H_3PO_4 85%. Após a solubilização dos sais, adicionou-se H_2SO_4 até $\text{pH} = 2$. Com a adição da solução a 1,0 mol/L de $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{HSO}_4]$ ocorre a formação de precipitado, que foi filtrado, lavado com água gelada e seco em estufa a 80°C por 4 horas.

3.2.3. SÍNTESE DE $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$:

Em béquer de 250 mL adicionou-se 100 mL de água destilada e lentamente sob agitação, 0,06 mol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,012 mol de $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,4 mL de H_3PO_4 85%. Após a solubilização adicionou-se H_2SO_4 concentrado, gota a gota, até $\text{pH} = 2$. A solução acidificada foi deixada sob refluxo por 1h e depois resfriada até temperatura ambiente. O HPA foi extraído em funil de separação com éter etílico e adição de ácido sulfúrico concentrado. A solução de HPA em éter obtida foi aquecida na presença de água para total evaporação do éter. Depois de evaporado o éter, o HPA foi recristalizado em água e seco a 80°C por 4 horas.

3.2.4. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPOSTADOS:

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação com composição de 1% em massa de heteropoliácido. Na preparação do catalisador o SiO_2 foi utilizado como suporte, sem nenhum tratamento prévio. Para preparar o catalisador de $\text{TBA}_5[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]$, 0,0118g do sal de TBA foram dissolvidos em 5 mL de acetonitrila. À solução foi adicionado 1,0237g de óxido de silício e, a mistura resultante foi levada ao evaporador rotativo à vácuo por aproximadamente 5 minutos, até a total evaporação da acetonitrila, obtendo-se o catalisador impregnado no suporte.

Para o composto $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$, 0,0113g do heteropoliácido foram dissolvidos em 5 mL de etanol. À solução foi adicionado 1,0026g óxido de silício e, a mistura resultante foi levada ao evaporador rotativo à vácuo por aproximadamente 5 minutos para total evaporação do etanol, obtendo-se o catalisador impregnado no suporte.

3.2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS HETEROPOLIÁCIDOS

A caracterização dos HPAs foram obtidos por espectrometria de infravermelho num equipamento SHIMADZU – FTIR 8300.

As pastilhas usadas nas análises foram preparadas misturando-se em almofariz 0,4 mg do HPA em 200 mg de KBr. As pastilhas foram prensadas e em seguida analisadas, na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

3.2.6. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

As reações foram realizadas em um reator de vidro contendo 1,0 g do catalisador. A Figura 7 apresenta o fluxograma da instalação experimental dos testes catalíticos composto por duas partes principais: o saturador (A) e o reator (B). Uma bomba de diafragma (C) bombeia ar atmosférico a uma vazão controlada por uma válvula (D). O ar é borbulhado em etanol no saturador (A) mantido a

temperatura constante de 40°C em banho de água (E). O ar saturado com etanol passa pelo reator (B) em fluxo ascendente. O reator é mantido em banho de óleo de silicone a temperatura de 145 °C.

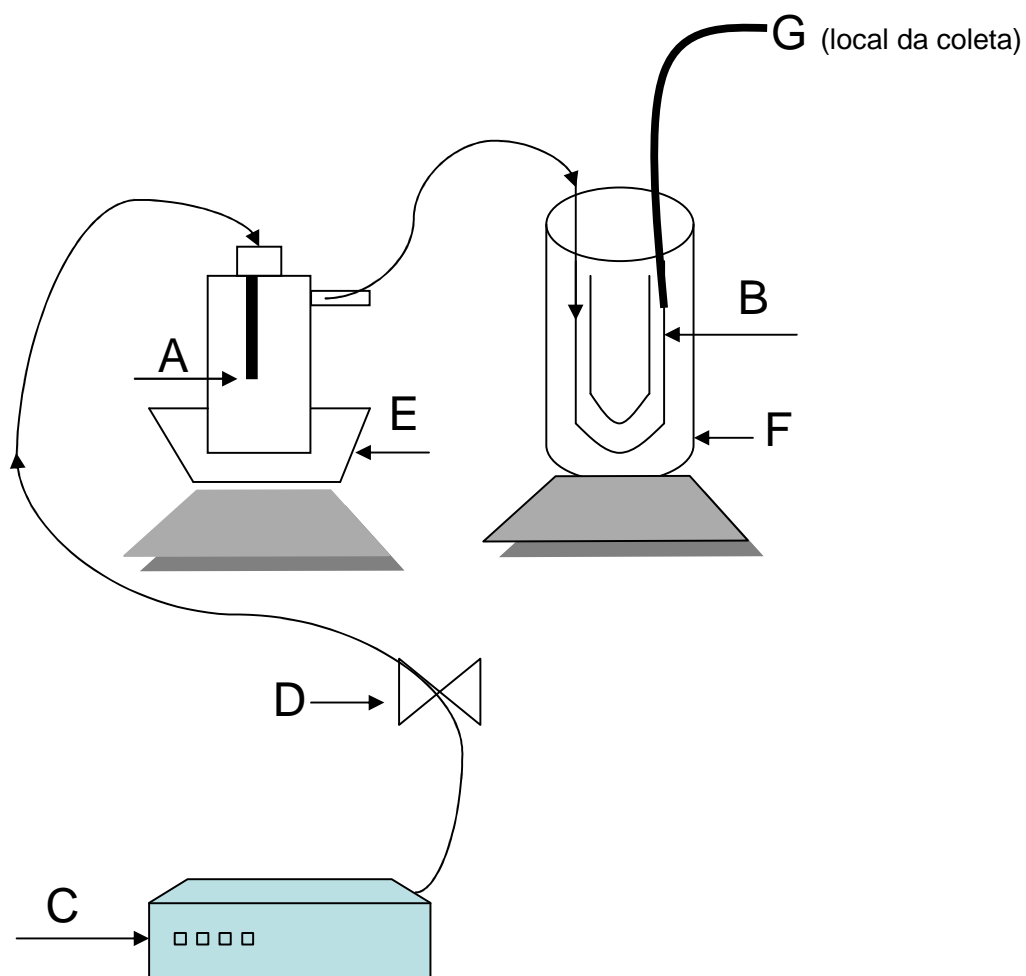


Figura 7: Fluxograma de instalação experimental

3.2.7. QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

Coletou-se os vapores à saída do reator com uma micro seringa gastight própria para amostras gasosas. Com fluxo de ar pelo reator, o sistema foi aquecido até 145^o C na qual foi mantida para a estabilização do sistema. As análises

cromatográficas foram feitas ao longo de duas horas e iniciada após o reator ter atingido uma temperatura de 100⁰C.

A identificação e quantificação dos produtos da reação foram realizadas num cromatógrafo a gás modelo C.G.17A SHIMADZU contra curva de calibração.

Condições cromatográficas:

Coluna: Carbowax LM. 100 de 25 m

Pressão: constante 46kPa

Temperatura do injetor: constante a 240⁰C

Temperatura do detector: constante a 240⁰C

Tabela 5: Condições cromatográficas

Rampa	Temperatura	Tempo
-	35 ⁰ C	5 min
7 ⁰ C/min	90 ⁰ C	10 min
15 ⁰ C/min	200 ⁰ C	5 min

As reações foram realizadas variando-se o tempo de reação, a vazão de ar, a temperatura.

4. Resultados e Discussões

4.1. SÍNTESE DE $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Na síntese do $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ obteve-se cristais com aspecto brilhante e em forma de agulhas. Os cristais obtidos foram secos em dessecador, pois se decompõem explosivamente quando são expostos a altas temperaturas. Foi realizada a caracterização da estrutura por espectroscopia na região do infravermelho, apresentando concordância com a literatura [23] como mostrado na Figura 8. O espectro foi comparado por outro realizado pelo orientador deste trabalho visto que este composto é novo e não encontra-se atribuições das bandas características deste composto nem de outro similar na literatura.

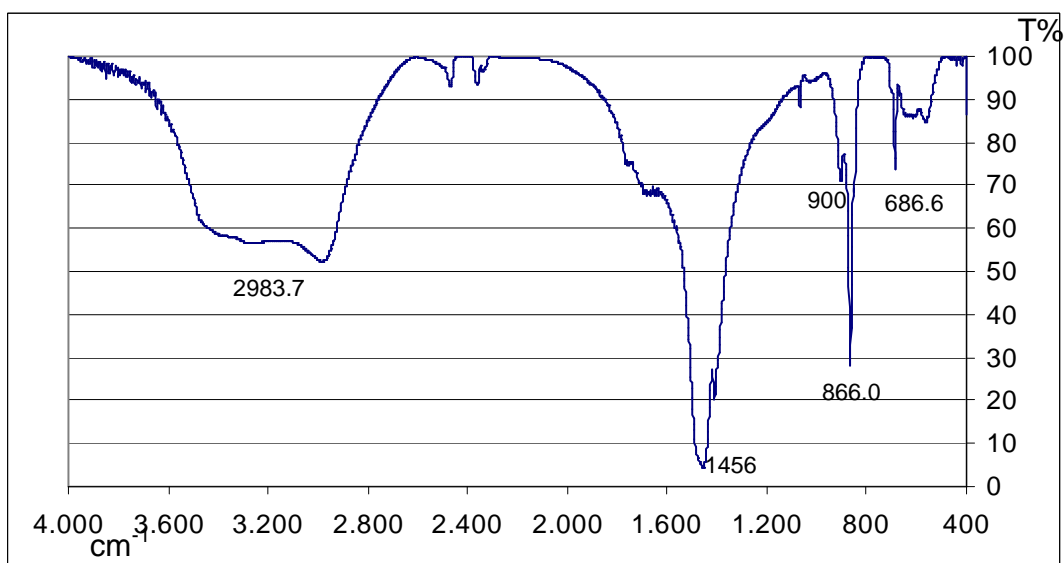


Figura 8: infravermelho do $\text{Na}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

4.2. SÍNTESE DE $\text{TBA}_5[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]$:

Após a solubilização dos sais de molibdato de sódio e tetraperoxoniobato de sódio, a solução apresentava-se incolor, com $\text{pH} = 9$. A adição do ácido fosfórico não alterou o pH , mais atribui uma coloração levemente amarelada à solução, neste momento temos apenas a mistura dos sais em solução. É com a acidificação com H_2SO_4 que o heteropoliânion é formado, a partir de $\text{pH} = 7$ até $\text{pH} = 2$, coloração da solução vai modificando de amarelo claro para alaranjado e finalmente marrom, indicando a presença de nióbio. Se esse procedimento fosse realizado apenas com molibdênio a coloração final seria amarela intensa. O composto formado não pode ser isolado por extração com éter, procedimento para obter-se a forma ácida, pois ocorre precipitação de óxido de nióbio quando o pH assume valores menores que 2. Então, optou-se pela precipitação do sal de tetrabutilamônio. Obtiveram-se 9,16g, indicando um rendimento de 92% da reação. A comparação dos espectros de FTIR foi realizada com a literatura [24,25], visto que não foram encontrados relatos das atribuições das bandas por ser um composto inovador.

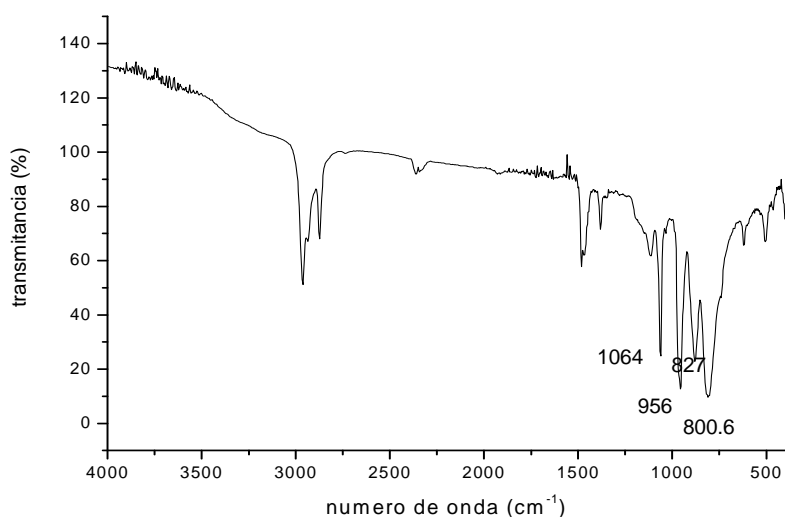


Figura 9: infravermelho do $\text{TBA}_5[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]$

4.3. SÍNTESE DE $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$:

Na síntese do $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ observou-se alteração na coloração da solução de amarelo para vermelho intenso quando atingiu-se um valor de $pH = 2$, indicando a formação do HPA pois, resulta a cor característica deste composto. A solução obtida foi deixada em refluxo por uma hora, para permitir a conversão do isômero β em α [11]. Depois de resfriada, a solução contendo HPA, realizou-se a extração com éter. Com a adição de um pequeno excesso de ácido sulfúrico para promover a transferência do heteropoliácido para a fase etérea. A adição de excesso de ácido é necessária para a transferência de fase, pois o HPA deve estar protonado para ser solúvel em éter, por se tratar de ácido forte, o HPA tende a estar ionizado em solução aquosa. Após a extração, o HPA foi transferido para fase aquosa por evaporação do éter em presença de água e recristalizado. Os cristais obtidos apresentaram cor vermelha intensa e formato hexagonal como mostrado na Figura 10. Obteve-se 5,46 g do HPA que indica um rendimento de 54% da reação.

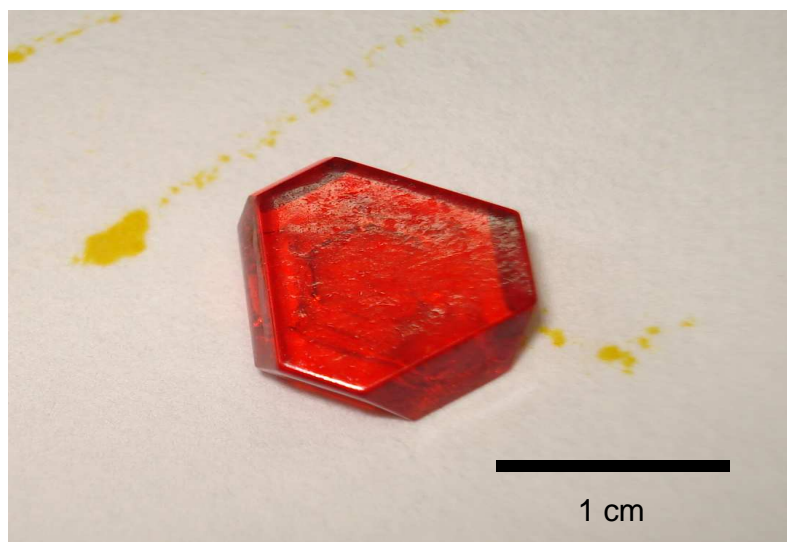


Figura 10: Cristal do heteropoliácido $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$

A caracterização do heteropoliácido foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho, apresentando bandas características comparadas à literatura [17], associadas às ligações químicas dos HPAs. O espectro característico obtido é mostrado na Figura 11 e as atribuições estão sistematizadas na Tabela 5.

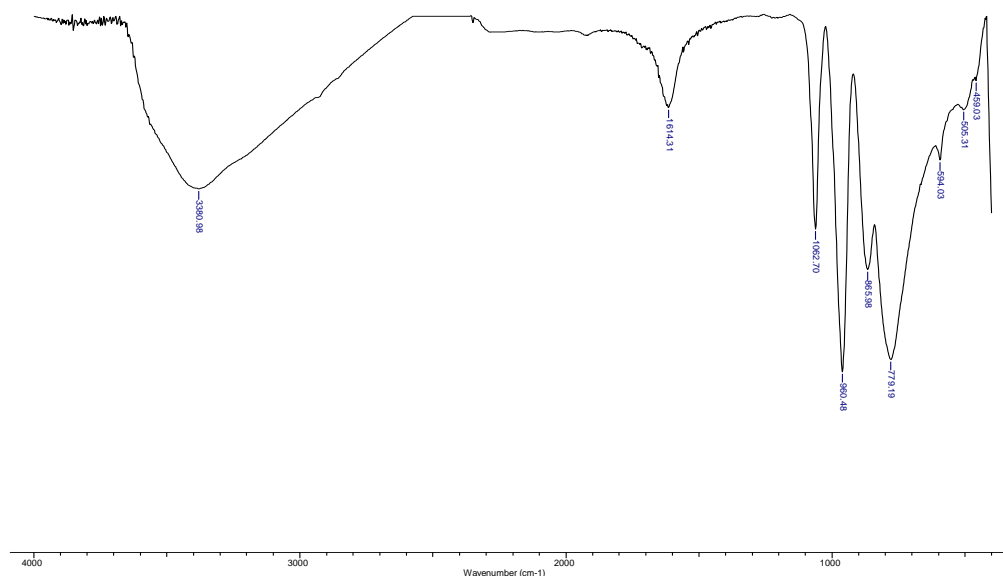


Figura 11: Infravermelho do $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$

Tabela 5: Tabela dos picos característicos no espectro de IV do $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$.

Literatura [17] cm^{-1}	Obtidos (cm^{-1})	Atribuições
3300 - 3400	3380	H_2O
1600 - 1650	1614	H_2O
1055 - 1100	1062	P-O
900 - 1000	960	Mo=O
700 - 850	779	Mo-O-Mo

4.4. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA:

4.4.1. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$:

O heteropoliácido suportado em sílica originou o catalisador testado na oxidação catalítica do etanol. A Figura 12 mostra o cromatograma obtido pela injeção de 100 microlitros de gás após 20 horas de reação, apresentando conversões significativas do etanol. Acetaldeído e acetato de etila são os principais produtos de acordo com os tempos de retenção que foram confirmados por comparação através da injeção de uma amostra padrão.

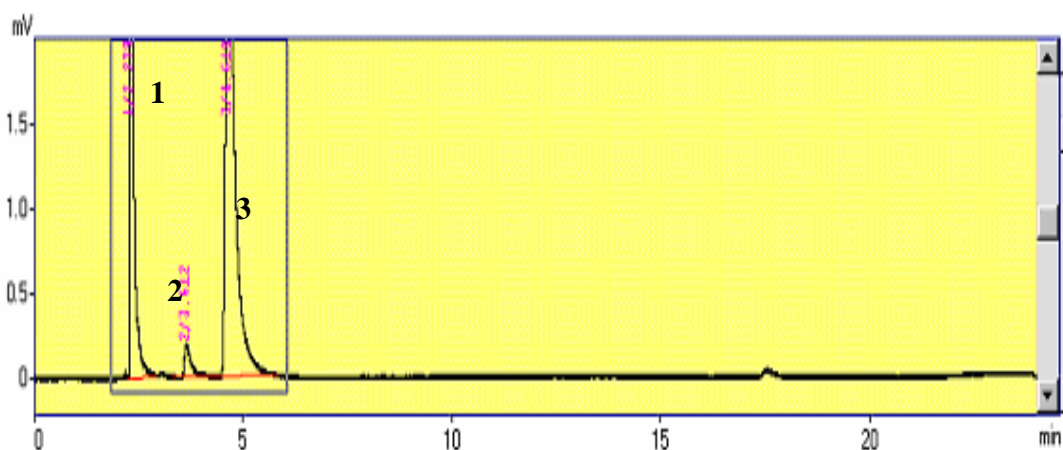


Figura 12: Cromatograma obtido após 24h de reação utilizando $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ como catalisador. 1- acetaldeído (2,279), 2- acetato de etila (3,612) e 3 – etanol (4,618).

Com o catalisador preparado foram feitos dois testes catalíticos. O primeiro (reação 1), foi feito com vazão de ar a 9 mL/min, temperatura do saturador a 40°C, e temperatura do reator a 140°C. O segundo teste (reação 2) foi feito com vazão de 5mL/min, temperatura do saturador a 40°C e temperatura do reator a 145°C. Para reação 1, os resultados foram consideráveis. Porém, o catalisador apresentou conversões significativas do etanol na segunda reação. Indicando uma conversão de cerca de 96% de etanol após um tempo de indução por cerca de 20 horas. A figura 13 não apresenta nenhum resultado no período entre 6 e 20 horas pois não foram coletadas as amostras neste período para a quantificação.

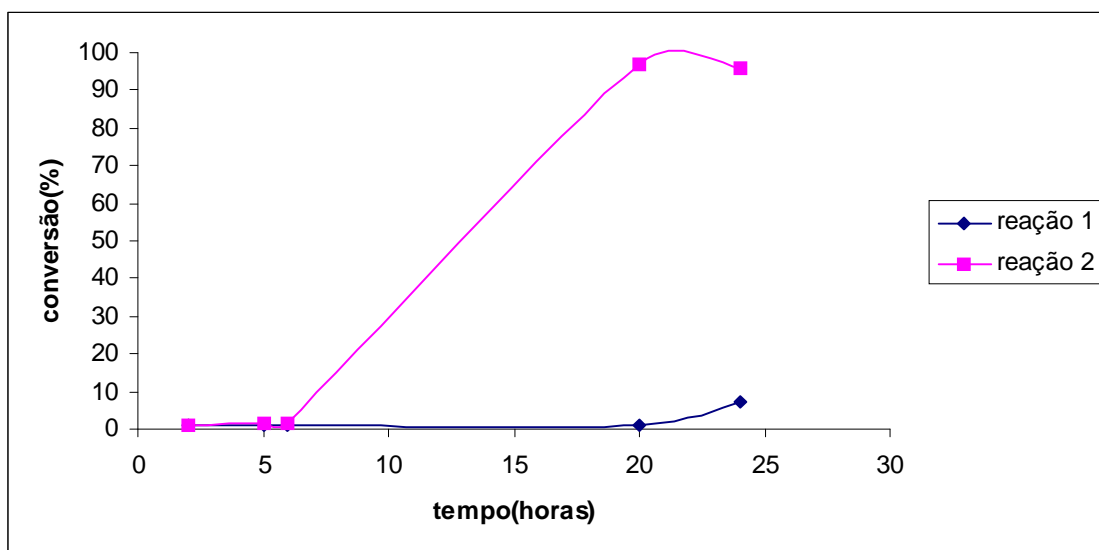


Figura 13: Conversão de etanol em função do tempo

O efeito do aumento da temperatura e a redução da vazão de ar explicariam a diferença observada entre as reações. Nestas reações o acetaldeído formado foi o principal produto da reação, obtendo – se 88% de seletividade para este composto. Na Figura 14 mostramos a formação de acetaldeído. O aldeído formado é, provavelmente, um intermediário na oxidação do etanol para ácido acético. Eventualmente, uma ulterior redução da vazão pode favorecer a formação de ácido acético. Por outro lado, o acetato de etila observado, é formado, muito provavelmente, pela esterificação do ácido acético produzido com o etanol. Desta forma, a redução da vazão pode resultar no aumento da formação do acetato de etila e não do ácido acético. Eventualmente a diminuição da concentração de etanol na fase gasosa pode evitar a esterificação do ácido acético, esta diminuição da concentração de etanol pode ser obtida diminuindo a temperatura do saturador.

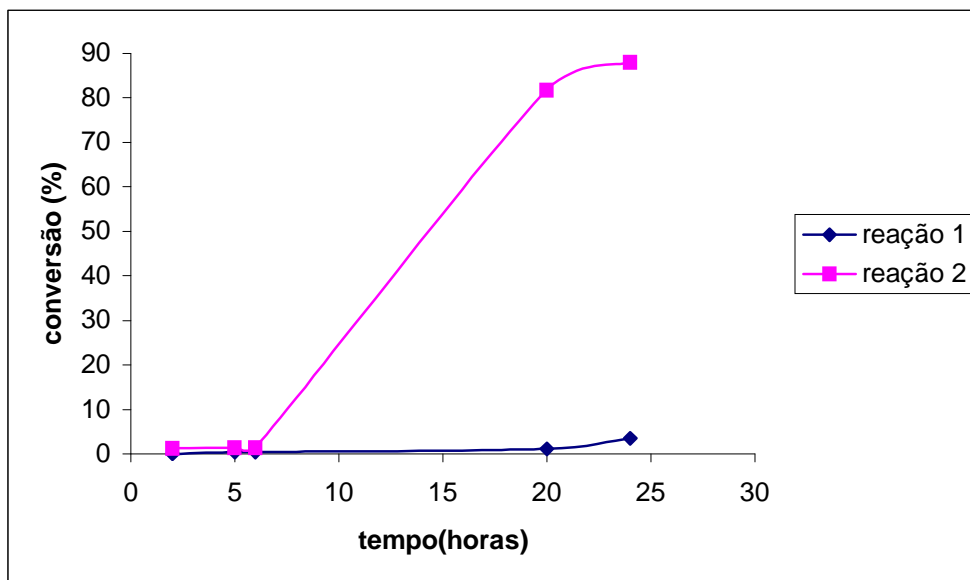


Figura 14: Formação de acetaldeído em função do tempo

Após os testes catalíticos foi observada mudança na cor do catalisador de amarelo para verde, indicando redução parcial do catalisador que, em seu estado reduzido apresenta cor azul.

4.4.2. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$:

O sal de TBA do ácido dodecamolibdofosfórico suportado em sílica originou o catalisador testado na oxidação do etanol. Os resultados obtidos foram bastante distintos dos obtidos quando da utilização do $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$. A Figura 15 mostra o cromatograma obtido pela injeção de 100 microlitros de gás após 4 horas de reação.

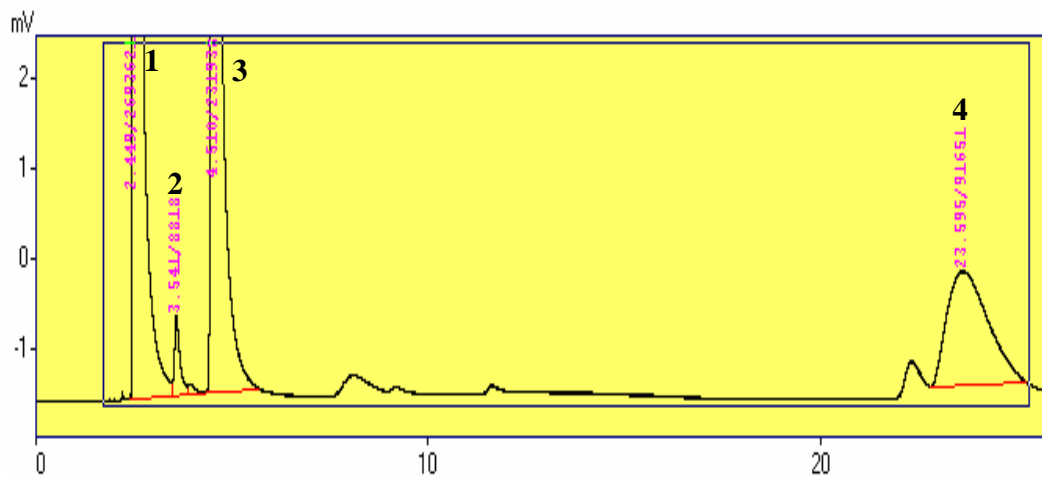


Figura 15: Cromatograma obtido após 4h de reação utilizando $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$ como catalisador. 1 - acetaldeído (2,449), 2 - acetato de etila(3,541), 3 – etanol (4,510) e 4 - ácido acético(23,595).

Os testes catalíticos foram realizados com vazão de ar a 5 mL/min, temperatura do saturador a 40^oC e temperatura do reator a 145^oC. Não foram encontrados relatos na literatura a respeito da atividade catalítica deste composto. Porém o catalisador apresentou conversões significativas do etanol, indicando uma conversão de 93% no início da reação, perdendo sua seletividade ao longo do tempo.

Dados da Figura 16 mostram o desempenho do catalisador na reação de oxidação do etanol. Os valores apresentados para conversão do etanol foram obtidos em intervalos regulares de 60 minutos desde o início da reação, percebendo-se que o catalisador perdeu a sua atividade após as cinco horas de reação.

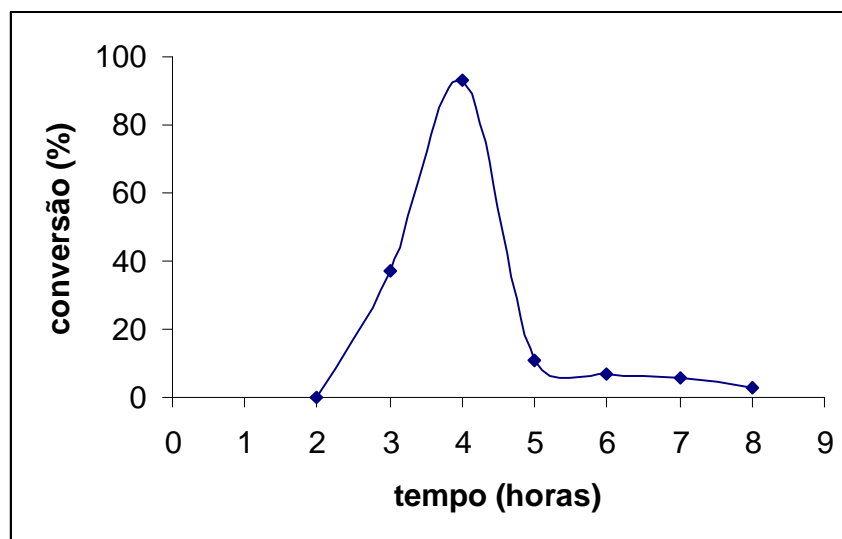


Figura 16: Gráfico da conversão de etanol em função do tempo, utilizando o catalisador de $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$.

Os resultados observados foram bastante distintos dos obtidos quando da utilização do catalisador de divanadodecamolibdofosfórico. A reação foi realizada num menor intervalo de tempo, indicando que o catalisador possui boa atividade, porém pouca estabilidade, em reações de oxidação.

6. Conclusões:

A síntese dos heteropoliácidos foi bem sucedida, tendo sido alcançado a obtenção dos precursores e dos catalisadores previamente estabelecidos para serem testados. Isto foi confirmado nas caracterizações efetuadas por espectroscopia de infravermelho.

Nos testes catalíticos foram alcançados resultados interessantes, o composto $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ apresentou 96% de conversão do etanol e uma seletividade de 88% para o acetaldeído demonstrando uma boa atividade e seletividade para acetaldeído nas reações de oxidação de etanol. Para o catalisador do $TBA_5[PMo_{10}Nb_2O_{40}]$ a conversão do etanol foi de 93% com 84% de seletividade para o acetaldeído embora tenha mostrado pouca estabilidade na reação de oxidação em fase gasosa.

7. Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2501.pdf>. Acesso em 15.08.2008
- [2] INSTITUTO EUVALDO LODI. *O Novo Ciclo da Cana: Estudo sobre a Competitividade do Sistema Agroindustrial da Cana-de-Açúcar e Prospecção de Novos Investimentos*. IEL/NC/SEBRAE, 2006. Disponível em: <http://www.iel.cni.org.br>. Acesso em 08.07.2007.
- [3] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Plano Nacional de Agroenergia - 2006/2011**. 2ª edição revisada. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>, acesso em 20-09-2008.
- [4] Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1984.
- [5] D. G. Lee, **Tetrahedron Lett.** 2001, 42, 5833 –5836.
- [6] XUEBING LI, E. IGLESIA; “Selective Catalytic Oxidation of Ethanol to Acetic Acid on Dispersed Mo-V-Nb Mixed Oxides” **Journal A. European**.
- [7] D.W. KIM, H. KIM, Y.S. JUNG, I.K. SONG, S.H. BAECK; “Synthesis of tungsten–vanadium mixed oxides for ethanol partial oxidation” **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 69 (2008) 1513–1517.
- [8] FENGPING H., GUOFENG C., ZIDONG WEI, PEI KANG SHEN; “Improved kinetics of ethanol oxidation on Pd catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes”, **Electrochemistry Communications**.
- [9] KE-QIANG SUN, SI-WEI LUO, NA XU, BO-QING XU; “Gold Nano-size Effect in Au/SiO₂ for Selective Ethanol Oxidation in Aqueous Solution”, **Journal Catal Lett** (2008) 124:238–242.
- [10] KOZHEVNIKOV, I. V.; **Catalysis for Fine Chemical Synthesis** Volume: Catalysis by Polyoxometalates, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd:Chichester,2002.
- [11] PASSONI, L. C.; **Oxidação direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido**; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- [12] KOZHEVNIKOV I. V., **Cat. Rev. Sci. Eng.** 37(1995) 311.

[13] MIZUNO N.; MISONO M.; Heterogeneous Catalysis, **Chemical reviews**, 1998, 98,199-217.

[14] http://www.res.titech.ac.jp/~kako/yamase_j/hp_naruke/ab-Keggin.html, acesso em 12-08-2008.

[15] KOZHEVNIKOV, I. V., **Catalysis Reviews** 98(1998) 171.

[16] KOZHEVNIKOV, I. V.; Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions, **Chemical reviews**, 1998, 98,171198.

[17] TISIGDINOS G. A.; "Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten", **Topical Current Chemical** ., 76 (1978)1.

[18] SCHWEGLER M.A., H.M. VAN VELDHUISEN, R.J.J. JANSEN, H. VAN BEKKUM; "Recent (1987-1993) developments in heteropolyacid catalysts in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis", *recl. Trav. Chim. PaysBas*, 113 (1994) 115.

[19] KOZHEVNIKOV I. V.; "Advances in Catalysis by Heteropolyacids", **Russ. Chemical Reviews** 56, 811, 1987.

[20] MISONO M , MIZUNO N ., "Heteropolyanions in catalysis", **Journal Molecular Catalysis** ., 86, 319, 1994.

[21] CADOT E., BERAU V., SÉCHERESSE F.; "Synthesis and characterization of the polyoxoanion $[PW_{11}NbSO_{39}]^{4-}$ ", *Inorganica Chimica Acta* 239, 39, 1995.

[22] MISONO M., MIZUNO N.; "Heteropolyanions in catalysis", **Journal Molecular Catalysis**., 86 (1994) 319.

[23] PASSONI L. C., SIDDIQUI M. R. H., STEINER A., KOZHEVNIKOV I. V.; "Niobium peroxy compounds as catalysts for liquid-phase oxidation with hydrogen peroxide" **Journal Molecular Catalysis** ,153(2000)103-108.

[24] NOMIYA K., KANEKO M., KASUGA N. C., FINKE R.G., POHL M. "The Nonasodium Salt of the Triniobium-Substituted Polyoxoanion P₂W₁₅Nb₃O₆₂(9-) – a Water-Soluble, Readily Crystallized Form of This Dawson-Based Soluble Metal-Oxide Organometallics-Support System", **Inorganic Chemistry**., 33 (1997) 1469.

[25] EDLUND D. J., SAXTON R. J., LYON D. K., FINKE R. G.; "Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogues. 4. 1a-c The Synthesis and Characterization of Organic Solvent-Soluble (Bu₄N)₁₂H₄P₄W₃₀Nb₆O₁₂₃ and (Bu₄N)₉P₂W₁₅Nb₃O₆₂ and Solution Spectroscopic and Other Evidence for the Supported Organometallic Derivatives (Bu₄N)₇[(C₅Me₅)Rh-P₂W₁₅Nb₃O₆₂] and (Bu₄N)₇[(C₅Me₅)Ru-P₂W₁₅Nb₃O₆₂]", **Organom.**,7 (1988) 1692.

Anexo

Sistema montado no laboratório de Ciências Químicas - CCT