

**OXIBROMAÇÃO DO ANISOL NA PRESENÇA DO ÁCIDO
DODECAFOSFOTUNGSTICO (HPW) E PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO– UMA ALTERNATIVA “LIMPA”.**

Luciano Souza Sampaio

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto M. Cardoso



Programa de Pós-Graduação em Química Analítica
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Jequié

Maio/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Luciano Souza Sampaio

Oxibromação do Anisol na Presença do Ácido Dodecafotungstico
(HPW) e Peróxido de Hidrogênio – uma alternativa “limpa”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso

Jequié

Maio/2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PGQUI

LUCIANO SOUZA SAMPAIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____ / ____ / ____.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso
(Orientador)

“Sempre é madrugada para quem caminha ao encontro do Sol”

Para os amigos,

Poliana, Ricardo, Juli e Vitor por uma tarde agradável e cheia de
conhecimentos e descobertas.

*À Sofia e Luciane,
Luz e Razão da minha*

Agradecimentos

Acolhimento e cooperação resumem os dois anos em que pude conviver com professores e colegas do Mestrado em Química da UESB, Jequié. Não poderia enumerar, facilmente, aqueles que seriam mais importantes, na realização deste trabalho, pois acredito que cada um ensinou-me algo que jamais poderei esquecer. Entretanto agradeço especialmente a Creusa e Gil sem os quais as horas no laboratório não teriam a aura necessária a um labor tão sombrio por sua natureza desconhecida que a mim levava descrença e medo de fracassar. Especial agradecimento ofereço a Rosane e a Prof. Vanda com a sua equipe pela paciência e gentileza em atender-nos ajudando-nos com os cromatogramas em camada fina e com o RMN. Presto meu sincero reconhecimento ao trabalho da professora Regina ao mostrar-nos o quão sério devemos nos colocar com nossas responsabilidades. Aos colegas da iniciação científica presto meus agradecimentos pelo bom papo e ajuda incondicional – peço também desculpas por ser em algum momento egoísta, pois não foi minha intenção sê-lo.

Aos meus colegas Valter e Paulo, que o tempo nos colocou um tanto quanto distantes, mas que ele mesmo serviu de confirmação da amizade pois não os impediu de serem solidários ao nos cederem alguns materiais os quais não dispúnhamos, os quais se mostraram importantíssimos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valfredo Lemos ofereço meu respeito por sua dedicação incomum e habilidade necessária para com o curso do Mestrado em Química do campus de Jequié, que com sua presença mantém o espírito de luta e esperança em todos os seus alunos e certamente em seus colegas.

Ofereço especial e sincero agradecimento ao Prof. Luiz Augusto M. Cardoso por sua dedicação, seus conselhos que transcendem a sua função de orientador acadêmico. Percebo que ao longo desse pouco mais de dois anos,

muito foi aprendido e mais que um professor, o “Prof. Metileno” tornou-se um grande amigo e certamente, seus ensinamentos ecoarão por toda a minha vida profissional; não tenho dúvidas.

Agradeço à FAPESB, UESB, CNPq, CAPES, FINEP, SEC-BA, por possibilitar a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xv
Resumo	xviii
Abstract.....	xix
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	19
1.1 Química Verde - processos catalíticos ambientalmente menos agressivos: uma introdução geral.....	20
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	26

2.1 Objetivo geral	27
2.2 Objetivos específicos:	28
CAPÍTULO 3- REVISÃO DA LITERATURA.....	29
3.1 Bromo Derivados	30
3.2 Peróxido de Hidrogênio.....	34
3.2.1 Aplicação ambiental do peróxido de hidrogênio	38
3.2.2 Ativação do peróxido de hidrogênio usando o HPW como precursor catalítico.....	39
3.2.3 Aplicação do peróxido de hidrogênio na síntese da química fina	42
3.3 Heteropoliácidos	45
CAPÍTULO 4 – PARTE EXPERIMENTAL.....	59
4.1 Metodologia	59
4.2 Procedência dos reagentes utilizados.....	61
4.3 Vidrarias.....	61
4.4 Materiais diversos	62
4.5 Acompanhamento cinético da reação	62
4.6 Teste em branco	64
4.7 Teste de recuperação do catalisador	65
4.8 Caracterização do HPW por difração de raios X e FTIR.....	66
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1 Caracterização do HPW.....	68
5.1.1 Estudo da estrutura secundária por difração de raios X	68
5.1.2 Estudo da estrutura primária do HPW por FTIR.	69
5.1.3 Estudo da estrutura primária do HPW por UV-VIS	70
5.2 Perfil cinético e seletividade da bromação do anisol.....	71
5.3 Análise do produto obtido	72
5.4 Variação da concentração do Brometo de Sódio.....	72

5.5 Variação da concentração do Peróxido de Hidrogênio	77
5.6 Variação da concentração do ácido 12-tungstofosfórico.....	80
5.7 Variação da concentração do anisol.	82
5.8 Testes comparativos	85
5.9 Turnover number do tungstato de sódio X turnover number do HPW/H ₂ O ₂	85
5.10 Teste de recuperação do heteropoliácido a 25°C	87
5.11 Teste com substratos com anéis aromáticos não ativados: nitrobenzeno e acetofenona	89
5.12 Mecanismo proposto.....	91
5.12.1 Tratamento matemático: aproximação (estado estacionário)	93
5.12.2 Tratamento matemático da lei cinética geral para a determinação da constante cinética da reação	94
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	98
CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS.....	100
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
APÊNDICES E ANEXOS.....	106
APÊNDICE 1 - CROMATOGRAMAS	107
ANEXO 1- TRABALHOS APRESENTADOS E SUBMETIDOS.....	108

Lista de Figuras

Figura 1- Mecanismo de ativação do peróxido de hidrogênio (Jones, 1999). ...	37
Figura 2 – Complexo de Venturello (Kozhevnikov, 2002).	41
Figura 3 - A estrutura do peroxo poliânion $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ (Kozhevnikov, 1998).	42
Figura 4 - Estrutura do ânion Keggin, polioxometalato.....	42
Figura 5 - Hierarquia estrutural do HPA (Cardoso, 2004), (Tsuji, et al., 2007). 46	
Figura 6 – Estrutura secundária cúbica do ácido dodecafotungstico (Bélanger, et al., 1998).	47
Figura 7- Representação “boll & stick” da estrutura do Keggin para o ácido dodecafotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (Burrington, 2003).....	48

Figura 8 - Isômeros do ânion Keggin. A rotação de 60° da tríade (M_3O_{13}) no topo da estrutura, possibilita a formação do isômero α (a) e do isômero β (b) (Jeannin, 1998).	49
Figura 9 – Vários campos de reação de catálise por HPA's em sistemas contendo fase líquida (Misono, 2001).	51
Figura 10 - Unidade Keggin: estrutura poliédrica apresentando as ligações de oxigênio (Finke e colaboradores, 1987).	53
Figura 11- Esquema de reator para reação de bromação homogênea do anisol.	63
Figura 12 – Perfil de difração de raios X do ácido dodecafosfotungstico mássico – HPW.....	69
Figura 13 – Espectro de FTIR do ácido dodecafosfotungstico (HPW).	70
Figura 14 – Espectro UV-VIS para solução ácida de HPW.....	71
Figura 15 – Seletividade e perfil de formação do p-bromo anisol.....	71
Figura 16 – Perfil de formação do p-bromo-anisol. Para os resultados acima usou-se: NaBr variando (0,1g, 0,3g, 0,4g, 0,5g, 0,7g); HPW=0,4g; anisol=0,5g; peróxido= 3mL; acetonitrila=10mL.	75
Figura 17 – Determinação das velocidades iniciais com a variação do NaBr. .	76
Figura 18 – Coeficiente angular B aproximadamente 1, indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao reagente NaBr.....	77
Figura 19 – Perfil de conversão a 28°C para a variação do H_2O_2 . NaBr= 0,7g; HPW = 0,4g; anisol = 0,5g; peróxido de hidrogênio = 1mL; acetonitrila = 10mL.	78
Figura 20 – Determinação das velocidades iniciais em função do tempo com respeito a variação da concentração do peróxido de hidrogênio.	79
Figura 21 – Coeficiente angular aproximadamente 0,5 sugere ordem $\frac{1}{2}$, para o peróxido de hidrogênio.....	80
Figura 22 – Conversão a 28°C com a variação do HPW.	81
Figura 23 – Determinação das velocidades iniciais com a variação da concentração do HPW.	81
Figura 24 - Coeficiente angular B, aproximadamente, 1 indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao reagente HPW.	82

Figura 25 – Perfil de formação do p-bromo anisol; condições: anisol variando (0,2g, 0,5g, 0,7g), peróxido de hidrogênio = 3 mL, NaBr = 0,7g e acetonitrila = 10 mL.	83
Figura 26 – Determinação das velocidades iniciais obtidas com a variação do anisol.	84
Figura 27 – Coeficiente angular B aproximadamente 1, indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao reagente anisol.	84
Figura 28 – Conversão do anisol utilizando tungstato de sódio como catalisador.	86
Figura 29 – Comparação entre os <i>turnover numbers</i> do ácido12-tungstofosfórico e do tungstato de sódio.	87
Figura 30 - Espectro para amostra da solução de referência com 0,055g de HPW e com 0,4g de HPW recuperados da reação.	i
Figura 31 – Espectro UV-VIS para o tungstato de sódio.	89
Figura 32– Conversão do nitrobenzeno. Catalisador HPW = 0,2g ($6,940 \times 10^{-5}$ mol); acetonitrila = 10 mL; H_2O_2 = 3 mL($1,23 \times 10^{-1}$ mol); NaBr = 0,7g ($6,796 \times 10^{-3}$ mol) e nitrobenzeno = 0,57g ($4,625 \times 10^{-3}$ mol).....	90
Figura 33 – Conversão da acetofenona. Catalisador HPW = 0,2g ($6,940 \times 10^{-5}$ mol); H_2O_2 = 3 mL ($1,23 \times 10^{-1}$ mol); NaBr = 0,7g ($6,796 \times 10^{-3}$ mol); acetonitrila = 10 mL e acetofenona = 0,5g ($4,167 \times 10^{-3}$ mol).	91
Figura 34 – Mecanismo proposto para a reação de bromação do anisol por ativação do peróxido de hidrogênio por HPW.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1- Potencial de oxidação de vários oxidantes	35
Tabela 2- Principais doadores de oxigênio ativo Principais doadores de oxigênio ativo.....	56
Tabela 3 - Valores para solução 250 mL de HPW para resto da reação e para solução de referência.	88

Lista de Símbolos e Abreviaturas

HPW	Ácido dodecafosfotungstico
HPW/H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio ativado pelo ácido dodecafosfotungstico
Fator E	Fator de eficiência
HPA's	Heteropoliácidos
X	Heteroátomo
M	Metal
Od	Oxigênio distal

O _a	Oxigênio apical
O _e	Oxigênio <i>bridging edge</i> (oxigênio ponte na aresta)
O _c	Oxigênio <i>bridging corner</i> (oxigênio ponte no ângulos)
UFBA	Universidade Federal da Bahia
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
UV-VIS	Ultravioleta – visível
CG	Cromatografia gasosa
FID	Detector de Ionização de Chama
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa
RMN	Ressonância magnética nuclear
DRX	Difração de raios X
rpm	Rotação por minuto
TON	<i>Turn over number</i>
k	Constante da velocidade
v ₀	Velocidade inicial
k _T	Constante da velocidade da reação a uma dada temperatura
λ	Comprimento de onda
E _a	Energia de ativação
POM	Polioxometalato
A	Fator pré-exponencial
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura absoluta
RED	Espécie reduzida
OX	Oxidante
V-BrPO	Vanadio-Bromoperoxidase
Br ⁺	Íon bromônio

Enz	Enzima
ORG	Espécie orgânica
SUB	Substrato
DO	Espécie doadora de oxigênio
E°	Potencial redox
HOX	Ácido hipo-haloso
HOBr	Ácido hipo-bromoso
Br ₃ ⁻	Tribrometo
μ ₂	Grupo oxo ponte
L _n M	ligantes ligado ao metal

Resumo

Neste estudo, foi investigado o comportamento catalítico do ácido dodecafosfotungstico na oxibromação do anisol, usando-se peróxido de hidrogênio como oxidante auxiliar, acetonitrila como solvente “verde” e brometo de sódio como fonte de bromo.

O trabalho teve duplo escopo:

- a) Sintetizar um bromo derivado importante para a Química Fina, por via catalítica limpa, evitando-se o uso direto de bromo molecular que é difícil de se manipular, tóxico e com certos substratos orgânicos, exige grandes quantidades de haletos metálicos que formam grandes quantidades de resíduos perigosos.
- b) Contribuir para o entendimento do mecanismo de ação das haloperoxidases e especificamente das bromoperoxidases, que são enzimas extremamente importantes na formação *in vivo* de organobromados os quais são de grande importância biológica, pois possuem atividades biológicas das mais variadas natureza, atuando como antiinflamatórios, antivirais ou no combate ao câncer.

O ácido dodecafosfotungstico (HPW) mostrou-se ativo na oxibromação do anisol na presença de peróxido de hidrogênio, que sob as condições estudadas, apresentou uma conversão média do anisol de 50% e uma seletividade para o p-bromoanisol de, aproximadamente, 100%. Como fonte de sítio metálico ativo, o heteropoliácido mostrou-se aproximadamente 50 vezes mais eficiente que o tungstato de sódio, não sendo observada aparentemente a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Após a reação, o heteropoliácido foi facilmente separado da mistura reacional mantendo a estrutura Keggin intacta, sendo recuperado em mais de 96%.

Palavras-chave: oxibromação, heteropoliácido, peróxido de hidrogênio, química verde, catálise homogênea.

Abstract

Herein is reported a survey of the catalytic behavior of dodecaphosphotungstic acid (HPW) in the oxybromination of anisole by using hydrogen peroxide as auxiliary oxidant, acetonitrile as green solvent and sodium bromide as source of bromine.

The aim is doubly scoped:

- a) To synthesize p-bromoanisole as an important intermediate for Fine Chemistry through a clean catalytic via without employing molecular bromine (usual brominating agent) which is toxic, of difficult workup and in certain circumstances demanding dangerous auxiliary metal halides which generate ecological unfriendly drifts.
- b) To contribute to the desired understanding of the mechanisms of action of VBPO in the production of organic-bromine compounds which are essential to living beings.

Dodecaphosphotungstic acid showed up as an effective catalyst in the oxybromination of anisole in the presence of hydrogen peroxide, yielding an average conversion of 50% with approximately 100% selectivity to p-bromoanisole. Dodecaphosphotungstic acid proved 50-fold more active than sodium tungstate being not observed severe hydrogen peroxide decomposition.

After catalytic work up the heteropolyacid was easily recovered unchanged in approximately 96% as shown by spectral analysis.

Key words: Oxybromination, heteropolyacids, hydrogen peroxide, green chemistry, homogeneous catalysis

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 Química Verde - processos catalíticos ambientalmente menos agressivos: uma introdução geral

A visão tradicional da ciência cada vez mais dá espaço ao pensamento sistêmico, o qual tenta compreender a natureza e o homem de forma global como partes complementares e necessárias (CAPRA, 1996). Nesse contexto a química tem um papel fundamental e que a coloca como peça chave para uma mudança de paradigma na maneira de fazer ciência.

O termo Química Verde foi criado por Paul T. Anastas juntamente com J.C. Warner, em 1992 (IQ.UFRJ, 2007). Nas palavras de (Anastas apud IQ):

“Química Verde consiste na utilização de um conjunto de princípios que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas durante o planejamento, manufatura e aplicação de produtos químicos” (IQ.UFRJ, 2007).

Esta filosofia tem doze princípios, os quais podem assim ser citados:

1. **Prevenção:** É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são produzidos;
2. **Eficiência Atômica:** As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;

3. **Síntese Segura:** Deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
4. **Desenvolvimento de Produtos Seguros:** Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos, que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;
5. **Uso de Solventes e Auxiliares Seguros:** A utilização de substâncias auxiliares, como solventes agentes de purificação e secantes, precisam ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
6. **Busca pela Eficiência de Energia:** Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambiente;
7. **Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis:** O uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
8. **Evitar a Formação de Derivados:** Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;
9. **Catálise:** O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;
10. **Produtos Degradáveis:** Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;
11. **Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição:** O monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes: A

escolha das substâncias bem como sua utilização em um processo químico deve procurar a minimização do risco de acidentes, tais quais vazamentos, incêndios e explosões.

Atualmente, a química verde estabelece-se como referencial na busca de vias saudáveis de produção química através de métodos que geram nenhum ou poucos resíduos e que não sejam prejudiciais à saúde e ao ambiente, mantendo-se desta forma, em sintonia com uma nova mentalidade que preza os aspectos auto-sustentáveis. De acordo com Dupont (2002), a catálise está presente em mais de 85% dos processos industriais, portanto, os processos catalíticos devem estar inseridos como um dos pilares fundamentais da química, isto posto, nos remete aos problemas de geração de resíduos e consumo de matéria-prima e por esta via a filosofia química do novo milênio deve ser aquela voltada para a manutenção da vida. A busca de processos mais suaves e catalisados é citada por Dupont (2002) e Anastas e colaboradores (2001). Esses autores relatam diversos trabalhos realizados nessa área. A busca de catalisadores eficientes e processos catalíticos com fatores ótimos no que diz respeito à estabilidade, *turnover number*, solubilidade e fácil separação dos produtos, são alguns dos pontos tratados no contexto da catálise.

Há de se observar que no segmento da química fina, o qual contempla a produção de compostos de alto valor comercial agregado é de importância estratégica, o *modus operandum* é essencialmente tradicional, isto é, com o uso intensivo de procedimentos estequiométricos onde haletos metálicos são largamente utilizados, de forma que o impacto ambiental é muito negativo devido à baixíssima economia atômica e ao excessivo acúmulo de resíduos (Dupont, 2000).

Catalisadores baseados em complexos de tungstênio (VI) e molibdênio (VI) e outros metais de transição são conhecidos há mais de 50 anos (Sanderson, 2000) e o uso de peroxo derivados desses compostos tem sido investigado há algum tempo, contudo, a compreensão detalhada da sua química ainda necessita de muito estudo. O uso de peróxido de hidrogênio

nestes sistemas é um desafio interessante, uma vez que, pode constituir-se em pedra angular na síntese oxidativa catalítica, principalmente na química fina, que é o segmento da produção química que mais demanda o uso de processos catalíticos (Sanderson, 2000). De acordo com Sanderson (2000), os sistemas HPA/H₂O₂ são versáteis mostrando grande aplicação nos processos verdes, isso porque, os heteropoliácidos com tungstênio e molibdênio trabalham eficientemente em sistemas aquosos diferentemente de muitos outros catalisadores (Sanderson, 2000).

Os polioxometalatos pertencem a uma grande classe de *clusters* de óxidos metálicos (Kozhevnikov, 2002), assim dois tipos de polioxocompostos são observados com base em sua composição química: isopoliânios [M_mO_y]^{p-} e heteropoliânios [X_xM_mO_y]^{q-} (x menor ou igual a m).

A história dos polioxometalatos remonta a 1826, quando Berzelius sintetizou o primeiro heteropolisal (amônio 12-molibdofosfato). Em 1848 Svanberg e Struve introduziram esses compostos em química analítica na determinação de fósforo (Kozhevnikov, 2002). De acordo com Kozhevnikov e colaboradores (2002), entre as inúmeras aplicações dos heteropoliácidos a catálise é de longe a mais importante. Mais de 80% das patentes estão relacionadas aos polioxometalatos aplicados como catalisadores em diversas áreas da química fina (Cavani, 1998). Isso se dá por conta de dois fatores:

- (i) A versatilidade na composição e características físico-químicas, aliada a fácil preparação e
- (ii) A possibilidade de modelar a composição e introduzir elementos que são necessários às propriedades definidas (Cavani, 1998).

A aplicabilidade, entretanto, vai além da catálise homogênea e heterogênea encontrando aplicações na medicina no tratamento do HIV (quimioterapia), fotoquímica, materiais e tecnologia de micro-dispositivos (Cavani, 1998).

O trabalho proposto é a bromação do anisol por via oxidativa de brometo transformando-o em uma espécie eletrofílica formada pela ação do ácido tungstofosfórico (HPW) ativando o peróxido de hidrogênio.

Utilizar-se-á a acetonitrila como solvente e brometo de sódio como fonte de brometo para tanto será estudada a eficiência catalítica do sistema observando-se a conversão, a seletividade para p-bromo anisol, a estabilidade e recuperação do catalisador.

Esta investigação toma significado maior com a busca de processo químicos menos danosos ao ambiente ao entendermos que outros processos semelhantes já ocorrem na natureza os quais com altíssimo aproveitamento dos reagentes, e baixíssima geração de resíduos como é o caso de geração de bromo-derivados em animais, plantas e mesmo humanos (Gribble, 1999). Tais processos de bromação ocorrem por meio de vanádio-bromo-peroxidase (V-BrPO) uma enzima que promove, cataliticamente em presença de H_2O_2 , a conversão de brometo (Br^-) em uma espécie eletrofílica (Br^+) (Butler, 1998).

Portanto é de grande importância o estudo do comportamento catalítico de polioxometalatos, em conjunção com peróxido de hidrogênio, a fim de se entender ou mesmo obter alternativas laboratoriais de processos semelhantes aos conhecidos na natureza.

*Oxibromação do Anisol na Presença do Ácido Dodecafotungstico (HPW) e
Peróxido de Hidrogênio – uma alternativa “limpa”.*

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento catalítico do ácido dodecafosfotúngstico (HPW) na oxibromação do anisol, para a produção de p-bromo anisol, importante insumo da Química Fina, através da oxidação homogênea de brometo na forma de NaBr, na presença de peróxido de hidrogênio e do substrato.

2.2 Objetivos específicos:

- ❖ Caracterizar os catalisadores obtidos.
- ❖ Avaliar o desempenho catalítico, usando acetonitrila como solvente, observando-se a conversão do anisol.
- ❖ Fazer ensaios cinéticos, variando as concentrações dos diversos reagentes participantes do processo: HPW, NaBr, H₂O₂, anisol, sob condições de tamponamento de pH para se determinar a lei cinética geral do processo catalítico.
- ❖ Propor mecanismo adequado para a formação do intermediário ativo e sua substituição eletrofílica no anel aromático.
- ❖ Verificar se o catalisador manteve-se estruturalmente estável e ativo após a reação.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo faremos uma breve descrição da dinâmica química por trás da interação do peróxido de hidrogênio, com polioxometalatos, para a obtenção de organobromados.

A produção de bromo derivados é de grande importância para a indústria farmacêutica devido a suas várias atividades biológicas tais como atividade antifúngica, antibacteriana, antineoplásica, atividade antiviral, por exemplo, anti-HIV, antiinflamatória, destacando que a sua produção na natureza ocorre em várias plantas e animais, tanto terrestres quanto marinhos, inclusive em seres humanos.

3.1 Bromo Derivados

Existe uma série de elementos químicos que são considerados essenciais para a vida humana, ou para algum outro organismo. Para que se considere um elemento químico essencial ele deve cumprir quatro condições (Wikipedia, 2007):

- ❖ A ingestão insuficiente do elemento provoque deficiências funcionais ao organismo que são reversíveis, se o elemento voltar a ficar nas concentrações adequadas;
- ❖ Sem o elemento o organismo não cresce nem completa seu ciclo vital;
- ❖ O elemento influi diretamente no organismo e está envolvido em seus processos metabólicos;
- ❖ O mesmo efeito no organismo não pode ser conseguido por nenhum outro elemento.

A maioria dos elementos que compõem os seres vivos é denominada elementos organógenos isto é entram na composição e formação dos organismos vivos, ou bioelementos quer dizer, elementos constitutivos dos seres vivos.

Com respeito a informações presentes no sítio da internet www.wikipedia.org (Wikipedia, 2007), geralmente são classificados segundo a

sua abundância em majoritários, traços e micro-traços. Os elementos em quantidades muito pequenas, traços e micro-traços, são denominados oligoelementos. O bromo é considerado um elemento traço (Wikipedia, 2007).

Algumas características do bromo molecular são:

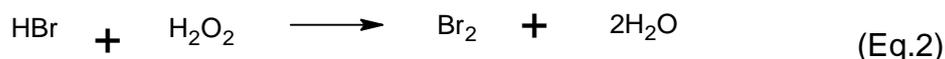
- ❖ altamente reativos;
- ❖ forte agente oxidante;
- ❖ reage vigorosamente com aminas, alquenos e fenóis, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos;
- ❖ não é muito solúvel em água;
- ❖ dissolve-se bem em solventes orgânicos apolares como CS₂ ou CCl₄.

A bromação de compostos orgânicos é geralmente realizada pelo uso de razões equimolares de bromo molecular com o substrato (Choudary, et al., 2003), contudo a inserção de bromo em moléculas orgânicas é uma importante e fundamental reação na química orgânica devido, a considerável importância comercial de tais compostos (Choudary e colaboradores, 2003); (Butler e colaboradores, 1993); (Meister e colaboradores, 1994) e a bromação seletiva de aromáticos. Tal reação representa um grande desafio na preparação de muitos intermediários importantes para a indústria química, em especial a indústria da química fina (Smith e colaboradores, 1998).

A bromação tradicional faz uso de bromo elementar com uma eficiência atômica máxima de 50% em termos do consumo de bromo (Choudary e colaboradores, 2003), o que torna o processo muito caro, sem citar a geração de HBr como subproduto que se constitui em fonte de bromo, halogênio altamente reativo (Equação 1).



O HBr obtido é perigoso ao ambiente, e esforços são realizados para que ele seja reutilizado com peróxido de hidrogênio para se produzir Br₂ e água (Eq. 2) (Choudary e colaboradores, 2003).



A composição média da água do mar é de 0,5M para o cloreto, 1mM de brometo e 1μM de iodeto. Isto torna esse ambiente o habitat perfeito para organismos capazes de incorporar halogênios em seu metabolismo sendo estes as grandes fontes de bromo derivados (Butler e colaboradores, 1993). A importância dessas substâncias halogenadas nesses organismos está relacionada com aspectos de sobrevivência, seja para manter predadores distantes ou combater outros organismos, tais como fungos, ou bactérias. (Choudary e colaboradores, 2003); (Butler e colaboradores, 1993); (Meister e colaboradores, 1994). Por outro lado, muitas dessas substâncias halogenadas são de elevadíssimo interesse farmacêutico, devido às suas atividades biológicas as quais incluem atividade antifúngica, antibacteriana, antineoplástica, atividade antiviral (p.e. anti-HIV), antiinflamatória, dentre outras (Choudary e colaboradores, 2003); (Butler e colaboradores, 1993).

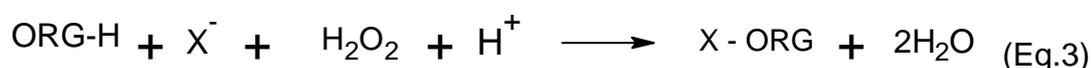
Dos 3.200 compostos organohalogenados conhecidos, 1.600 contêm bromo (Gribble, 1999); (Malmvärn, 2007) dos quais a maior parte desses compostos é encontrada em organismos marinhos. Aproximadamente 500.000 espécies de plantas marinhas, animais e bactérias tornam-se, desse modo, fonte virtualmente inesgotável de organobromados.

Apesar das pesquisas realizadas em organismos marinhos, por conta de seu habitat, pode-se encontrar organobromados em plantas marinhas ou terrestres, animais marinhos tais como poríferos, tunicatos, briozoários, gorgonianos, lebres do mar, nudibranches além de se encontrar em bactérias, fungos, alguns animais de alto porte e em poucos mamíferos dos quais os humanos fazem parte (Gribble, 1999).

De acordo com Butler e colaboradores (1993), esses compostos naturais compõem uma larga faixa de substâncias, compreendendo: halohidrocarbonos voláteis produzidos em grandes quantidades (Butler e colaboradores, 1993) e

(Gribble, 1999); dibromometano; iodeto de metila; bromo-anisóis e cloro-anisóis, dentre outros.

Na grande totalidade dos organismos marinhos, a bromação de substratos orgânicos é realizada pelas enzimas haloperoxidases. Elas catalisam a oxidação de haletos (Cl^- , Br^- e I^-) pelo peróxido de hidrogênio resultando assim na halogenação de substratos orgânicos (Butler e colaboradores, 1993); (Butler, 1998); (Gribble, 1999); (Meister e colaboradores, 1994); (Natálio e colaboradores, 1997); (Reynolds e colaboradores, 1997) (Equação 3).



As haloperoxidases têm sido isoladas de toda classe de algas marinhas e muitos outros organismos marinhos. De acordo com Butler e colaboradores (1993), dois tipos de haloperoxidases marinhas já foram identificadas:

- ❖ vanádio-bromoperoxidase (V-BrPO) – enzima não hêmica, isto é, enzimas que possuem um grupo hemo em que o íon de ferro se encontra no estado de oxidação Fe(III);
- ❖ FeHeme bromoperoxidase.

Haloperoxidases em animais terrestres também são conhecidas, incluindo a primeira haloperoxidase descoberta – a cloroperoxidase, contida no fungo *Caldaromyces fumago*; haloperoxidase presente em mamíferos a exemplo eosinofil-peroxidase e mieloperoxidase, encontradas em glóbulos brancos no sangue de humanos; salivar-peroxidase e lactoperoxidase, ambas encontradas respectivamente na saliva e na lágrima; haloperoxidase bacteriana – bromoperoxidase do *Streptomyces* e cloroperoxidase das *Pseudomonads* (Butler e colaboradores, 1993).

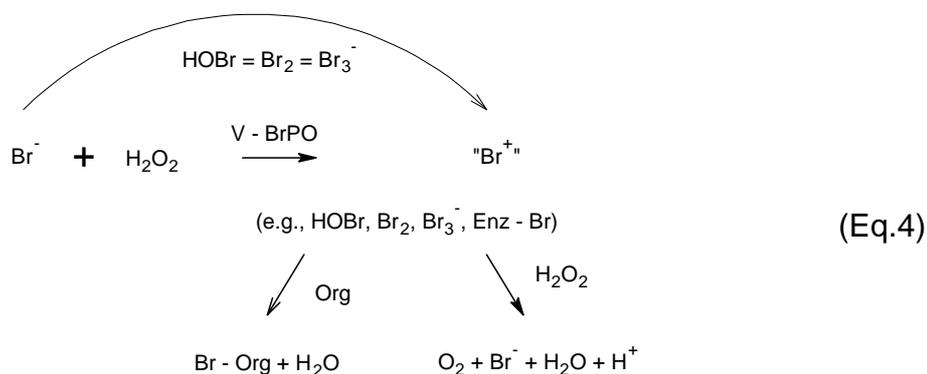
Segundo Gribble (1999), os organo-haletos estão definitivamente dispersos na natureza, e em muitos casos são mais abundantes do que

aqueles antropogênicos. Ainda baseando-se nos dados de Gribble, em 1973, 60 organo-haletos eram conhecidos, ao passo que, em um intervalo de 25 anos, esse número passou para mais de 1.600 (Gribble, 1992); (Gribble, 1999).

Acredita-se que a bromação, catalisada por vanádio bromoperoxidase, de substratos orgânicos acontece segundo o mecanismo mostrado na Equação 4, (Butler e colaboradores, 1993); (Meister e colaboradores, 1994).

Este mecanismo mostra a formação de um íon bromônio, (Br^+ , altamente eletrofílico) e que os caminhos mostrados na reação (Equação 4) ocorrem via a formação de um intermediário comum. O mecanismo mostra, ainda que o intermediário brominante, poderia ser o íon halobromoso (HOBr), bromo molecular (Br_2 , formado *in situ*) a espécie Br_3^- , ou pela interação do bromo presente no meio, em um estado desconhecido com os grupos peróxidos coordenados ao metal de transição, no caso o vanádio (Enz-Br). Segundo Colpas e colaboradores (1996) esta espécie “ Br^+ ”, é um equilíbrio da mistura de $\text{HOBr}/\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$.

O mecanismo mostrado na Equação 4, representa a oxidação que ocorre, *in vivo*, do íon brometo (Br^-) a íon bromônio (Br^+). A oxidação ocorre em presença de uma haloperoxidase (vanádio bromoperoxidase, V-BrPO) e peróxido de hidrogênio.



Duas rotas, simultâneas ocorrem: (1) uma em que o íon bromônio, altamente eletrofílico ataca um substrato orgânico resultando em um

organobromado; (2) ou outra em que o íon bromônio é reduzido a íon brometo inserindo-o novamente no ciclo catalítico, com formação de O₂ e água, além da liberação de um próton que resulta em acidez do meio reacional.

3.2 Peróxido de Hidrogênio

O potencial de redução, E°, para o peróxido de hidrogênio é de 1,770 V, medido para a meia reação, Equação 5:



O valor de E° (Tabela 1) sugere que o peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante, contudo o peróxido de hidrogênio, de fato é um agente oxidante relativamente fraco (Seifriz, 2004).

Para a maioria das aplicações redox é requerido ativação do peróxido de hidrogênio por algum tipo de substância (Jones, 1999). Este composto pode formar radicais livres altamente reativos em presença de íons metálicos de transição (Seifriz, 2004). Dessa forma, a decomposição do H₂O₂, catalisada por íons metálicos, leva a formação de radicais tais como HO₂⁻ e OH⁻ (Jones, 1999) (Seifriz, 2004).

Tabela 1- Potencial de redução de vários oxidantes

Oxidante	E°V
F ₂	3,00
(Radical hidroxila) HO ⁻	2,80
O ₃	2,01
H ₂ SO ₅	1,81
H ₂ O ₂	1,76
KMnO ₄	1,70

HO_2^-	1,70
HOCl	1,49
Cl_2	1,27
ClO_2	1,27
O_2	1,20

Fonte: <www.wikipedia.org>, 03 de maio de 2007.

A aplicação do peróxido de hidrogênio, que não seja a de branqueamento, foi descoberta nos últimos 50 anos, e suas aplicações em métodos catalíticos são ainda mais recentes (Moiseev, 1997).

A baixa reatividade do peróxido de hidrogênio é atualmente uma vantagem, uma vez que ela permite que o peróxido de hidrogênio seja ativado seletivamente, obtendo assim uma oxidação específica. Deste modo, o peróxido de hidrogênio pode dar origem a diversas classes de oxidantes resultantes da sua ativação, conforme é representado na Figura 1, em que ele pode sofrer ativação por ácidos, ativação direta ou ativação por metais, sendo esta última aquela que ocorre entre polioxometalatos e o peróxido de hidrogênio.

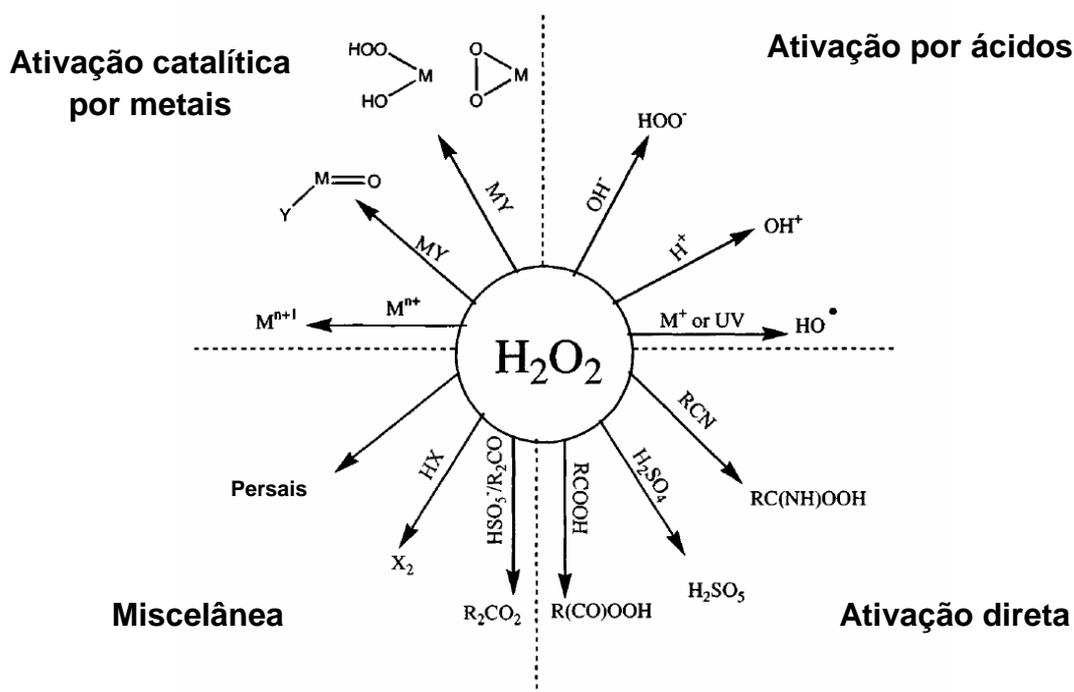


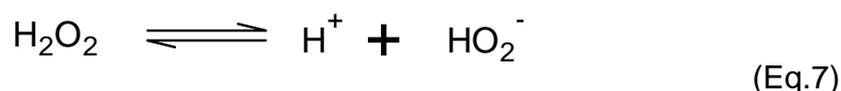
Figura 1- Mecanismo de ativação do peróxido de hidrogênio (Jones, 1999).

Diversos autores como Jones (1999) e Seifriz (2004), reportam o fato de que o peróxido de hidrogênio seja um oxidante fraco, além de possuir características eletrofílicas bem como nucleofílicas.

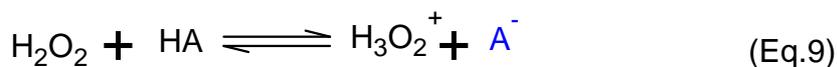
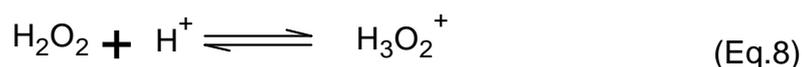
O caráter eletrofílico provém do fato de que a ligação O–O seja facilmente polarizada conforme é mostrado na Equação 6.



O peróxido de hidrogênio não dissociado possui um comportamento nucleofílico, podendo até mesmo ser 10^4 vezes mais nucleofílico do que a água (Jones, 1999). Em solução alcalina o peróxido de hidrogênio dissocia-se conforme é representado na Equação 7 formando o ânion per-hidroxil, OH_2^- , o qual possui características nucleofílicas.



Sob condições fortemente ácidas, em sistemas reacionais não aquosos, o peróxido de hidrogênio pode ser protonado ou convertido ao cátion equivalente ao ânion per-hidroxil, conforme é mostrado nas Equações 8 e 9.



A protonação resulta em um eletrófilo altamente poderoso o que permite seu uso em diversas oxidações. Outro aspecto a se destacar é o fato de que a ligação O—O no peróxido de hidrogênio é relativamente fraca, com cerca de 213 kJ.mol^{-1} a qual é suscetível a homólise, seja por causas térmica, fotolítica, radioativa ou oxidação – redução com metais (Jones, 1999).

A espécie ativa é o radical hidroxila, que perde apenas para o flúor no caráter oxidante, portanto, o peróxido de hidrogênio por conta de possuir características mais adequadas a aplicações ambientais em comparação ao flúor, mostra-se altamente versátil no que diz respeito à formação de halogenatos eletrofílicos (Jones, 1999).

3.2.1 Aplicação ambiental do peróxido de hidrogênio

Peroxigenos são as espécies que surgem da ativação do peróxido de hidrogênio. As propriedades únicas dos peroxigenos os tornam particularmente, apropriados a proporcionar proteção ambiental em vários campos da vida cotidiana (Jones, 1999).

Espécies peroxogênicas com oxigênios ativos são agentes oxidantes altamente eficientes, capazes de destruir muitos resíduos, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos, levando à produção de subprodutos inócuos, ou facilmente biodegradáveis. O poder do peróxido de hidrogênio é, especialmente, melhorado por conta da sua aplicação conjunta com metais a exemplo de polioxometalatos (Sanderson, 2000) ou radiação U.V. (Jones, 1999). Estes processos são denominados processos avançados de oxidação (PAOs), os quais são muito poderosos e podem ser usados para promover a biodegradabilidade de fluxo de resíduos (Jones, 1999) (Nogueira e colaboradores, 1997). Segundo Nogueira e colaboradores (1997) estes processos têm atraído grande atenção por serem mais sustentáveis, a longo prazo, pois são baseados na formação do radical hidroxila ($E^\circ = 2,8\text{V}$) os quais

podem reagir com uma larga variedade de compostos, resultando em subprodutos inócuos tais como CO₂ e água.

Estes processos avançados de oxidação podem envolver a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton) e semicondutores de dióxido de titânio.

O oxigênio ativo, contido nos peroxigenos, pode ser também utilizado como uma fonte de oxigênio para aumentar a degradação microbiana de muitas outras espécies poluidoras.

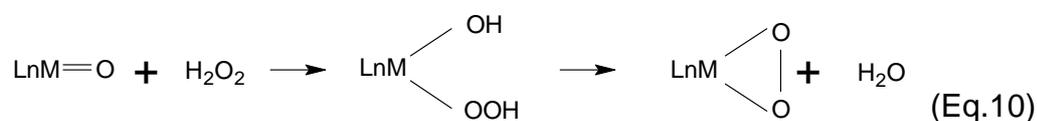
3.2.2 Ativação do peróxido de hidrogênio usando o HPW como precursor catalítico

A ativação do peróxido de hidrogênio por compostos com metais de transição dos grupos, 5 e 6 (molibdênio, tungstênio e vanádio) (Bielanski e colaboradores, 2005), está relacionada com a sua utilização em processos catalíticos oxidativos baseados em poliperoxometalatos formados a partir de polioxometalatos (Bora e colaboradores, 2001), (Hill e colaboradores, 1995), (Jones, 1999), (Sanderson, 2000).

Peroxometais e sistemas hidropoxo são os maiores e, provavelmente, os mais importantes da classe de oxidantes, dentro da categoria dos peroxogenos conhecidos (Misono e colaboradores, 2000). Complexos peroxometais dos quais os polioxoperoxometalatos fazem parte, são formados rapidamente em água em uma ampla faixa de pH. Eles são formados a partir de uma variedade de metais de transição d⁰, principalmente dos grupos IVb, Vb e VIb, merecendo atenção especial o titânio(IV), vanádio(V), molibdênio(VI) e tungstênio(VI) (Jones, 1999). Esses complexos são eletrofílicos por natureza e vários deles possuem propriedades de transferência de oxigênio (Adam e colaboradores, 2002), além disso, são considerados os mais importantes ativadores de peróxido de hidrogênio (Brègeault e colaboradores, 2006). A sua

reforma a partir do peróxido de hidrogênio é rápida o bastante para serem usados cataliticamente em sistemas de oxidação (Jones, 1999). São considerados análogos catalíticos dos ácidos percarbóxílicos.

A síntese de peroxometais com o peróxido de hidrogênio é facilmente realizada, normalmente por dois métodos: usando-se metais de transição no qual os óxidos metálicos são dissolvidos em peróxido de hidrogênio aquoso podendo estar em presença de ligantes conforme é mostrado na Equação 10.



Os ligantes podem ser orgânicos ou inorgânicos ou mesmo a mistura de ambos. O complexo hidroperóxido é raramente isolado, especialmente na presença de peróxido de hidrogênio. O outro método empregado para a preparação de um peroxometal envolve também o uso de metais de transição e explora, a leve acidez do peróxido de hidrogênio Equação 11.



Os mais comuns peroxometais, mostrando claro comportamento eletrofílico na oxidação de uma variedade de substratos orgânicos são os de molibdênio e tungstênio. (Jones, 1999) .

De acordo com Kozhevnikov (1998) compostos de tungstênio e molibdênio são catalisadores conhecidos, há um bom tempo, com boa eficiência para oxidações com H₂O₂ e íons tungstato e fosfato na presença de

peróxido de hidrogênio também formam um intermediário peroxo POM que é conhecido como complexo de Venturello $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, Figura 2.

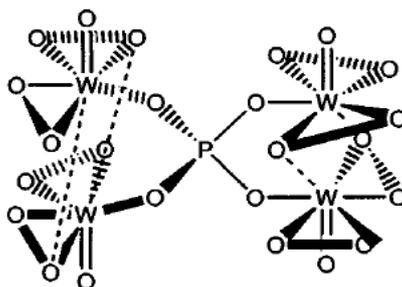


Figura 2 – Complexo de Venturello (Kozhevnikov, 2002).

De acordo com Kozhevnikov (1998) este ânion foi caracterizado cristalograficamente, ver Figura 3, em que se verificou que ele consiste de um tetraedro central, PO_4 ligado por meio de seus átomos de oxigênio a dois pares de bipirâmides pentagonais $W(O_2)_2O_3$ as quais são deformadas e compartilham suas arestas. Cada átomo de tungstênio estando ligado a dois grupos peroxo – um *nonbridging* (sem formar ponte) (η^2) e o outro *bridging* (ponte) (η^2, η^1) – localizados no plano equatorial da bipirâmide pentagonal.

A representação poligonal do complexo de Venturello encontra-se na Figura 3, e na Figura 4, pode-se observar o arranjo dos elementos W, O e o heteroátomo P (Wikipedia, 2007), do ânion Keggin. Pode-se comparar as estruturas da Figura 2 da Figura 4 e a presença dos grupos oxo.

Uso industrial desses peroxometais encontra-se em sistemas bifásicos com um agente transferidor de fase, podendo ainda ocorrer em sistemas homogêneos ou na preparação de materiais meso-porosos, isto é, materiais com poros do diâmetro de 2nm a 50nm (Brègeault e colaboradores, 2006) (Kozhevnikov, 1998).

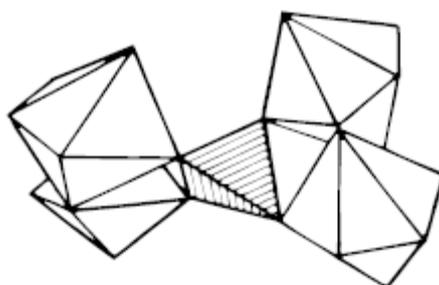


Figura 3- A estrutura do peroxo poliânion $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ (Kozhevnikov, 1998).

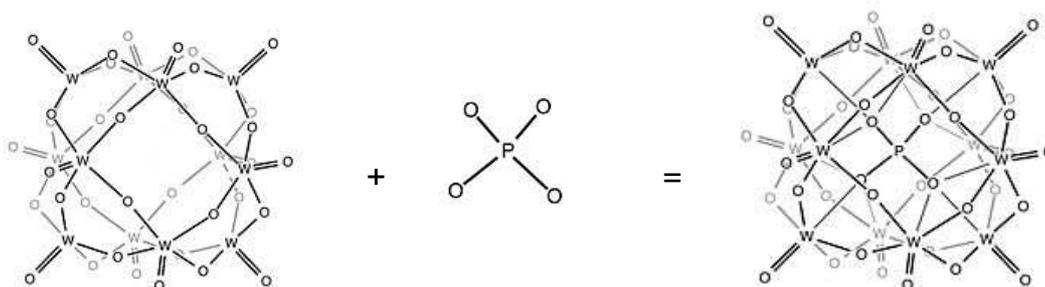


Figura 4 - Estrutura do ânion Keggin, polioxometalato (Wikipedia, 2007).

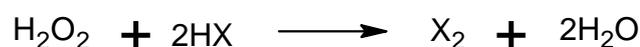
3.2.3 Aplicação do peróxido de hidrogênio na síntese da química fina

O uso do peróxido de hidrogênio na manufatura dos produtos químicos da química de base é bastante limitado e isso se deve a questões econômicas

o que ocasiona a preferência por oxigênio molecular. Entretanto fatores de ordem econômica da química fina e farmacêutica permitem uma ampla faixa de oxidantes primários para serem empregados e custo de operação com o oxigênio se tornaria muito mais caro sem contar os equipamentos empregados.

Durante a última década um grande número de pesquisadores tem realizado a oxidação seletiva de grupos funcionais orgânicos com o oxigênio, contudo, oxidações em fase líquida com oxigênio molecular são processos com geração de radicais em cadeia e os intermediários alquil, peroxi e alcoxi são grandemente indiscriminados em sua reatividade e as oxidações com boa seletividade são normalmente apenas observadas em moléculas pequenas contendo um grupo reativo, por exemplo. Sabe-se, contudo, que o oxigênio por si só, é um oxidante barato (com limitada geração de resíduos) e que o seu alcance limita-se a um número de poucos petroquímicos (Sanderson, 2000). Ao contrário, um dos processos muito utilizado na química fina, para síntese de fármacos é a halogenação de aromáticos, para a bromação devido as atividades biológicas anteriormente mencionadas do bromo derivados, que os tornam intermediários altamente importantes na indústria da química fina.

O peróxido de hidrogênio oxida haletos de hidrogênio e sais correspondentes, com exceção do flúor (Choudary, et al., 2003), Equação 12.



(Eq.12)



A reação é exotérmica e rápida desde que o haleto esteja em alta concentração.

A investigação do mecanismo sustenta a opinião de que a reação pode ocorrer via oxidação iônica com ácido hipo-haloso (HOX) como um intermediário. No entanto, meios bastantes ácidos são requeridos para que não

haja perda de oxigênio disponível por reação adicional com peróxido de hidrogênio e HOX.

O uso de catalisadores ácidos tais como ácido sulfúrico ou fosfórico promoverá a reação citada anteriormente, permitindo que HX fracos sejam utilizados. Outras rotas de bromação, com peróxido de hidrogênio e compostos POM, também são pesquisadas como alternativas limpas na produção de intermediários Br_2 , Br_3^- envolvidos na formação do íon bromônio, (Br^+). Esta é a espécie eletrofílica responsável pela bromação de substratos aromáticos (Bora e colaboradores, 2001).

Nessas novas propostas existe a preocupação de se obter processos mais voltados para a química verde com foco nos mecanismos catalíticos naturais. (Bora e colaboradores, 2001)

Na maior parte dos processos de halogenação, convencionais, que são utilizados halogênio elementar, apenas a metade do halogênio é utilizada, sendo o restante convertido em HBr. Usando-se H_2O_2 , o halogênio pode ser regenerado do HBr através disso dividindo o consumo de halogênio aumentando o rendimento do produto desejado e produzindo água e não ácido como subproduto principal (Choudary e colaboradores, 2003) (Jones, 1999).

A oxidação com geração *in situ* de halogênios mostra-se como meio que utiliza todo o halogênio no mesmo processo, a Equação 12 mostra a reação. Esta técnica tem vantagens comparadas com a adição de halogênio pré-formado:

- ❖ O halogênio não é utilizado diretamente e, portanto, questões relacionadas ao transporte, manipulação e estocagem com halogênio elementar é evitada;
- ❖ Maior seletividade pode ser alcançada com substratos sensíveis a acidez permitindo evitar o acúmulo de HBr.

O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaBr}$ é conveniente para halogenação de uma ampla faixa de compostos aromáticos tais como fenóis, fenil-éteres, aminas

aromáticas e amidas. Verifica-se, que aromáticos com grupos ativadores tais como hidroxil são prontamente halogenados usando-se o sistema $H_2O_2/NaBr$ (Jones, 1999), Equações [13-14].



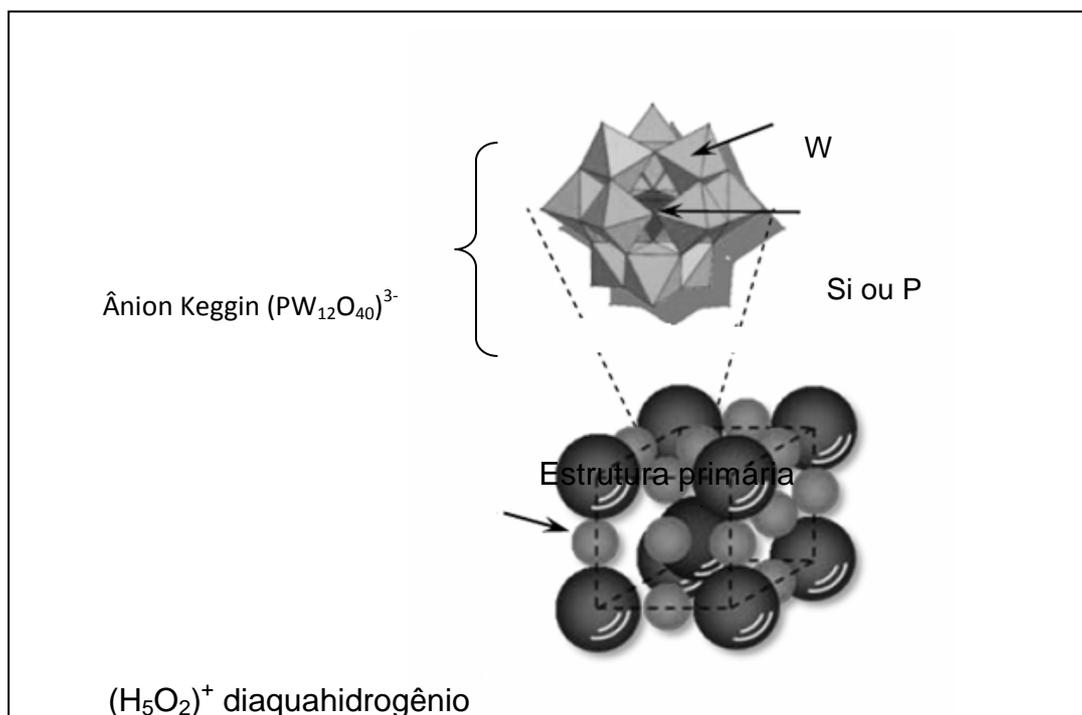
3.3 Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos (HPAs) segundo Melgo e colaboradores (2004), têm mostrado grande importância na catálise nos últimos anos, devido à sua eficiência como catalisadores, inclusive em oxidações (Kozhevnikov, 2002) (Cavani, 1998) (Bielanski e colaboradores, 2005) (Burrington e colaboradores, 2003) (Dias e colaboradores, 1999) (Horcajo, 2003). São oxidantes eficientes e ácidos fortes de Brønsted apresentando vantagens com grande solubilidade em solventes polares e grande estabilidade térmica, além de química, o que os tornam ideais para serem utilizados em condições extremas de reação (Melgo e colaboradores, 2004).

Constituídos por ânions polioxometalatos, que correspondem a *clusters* de metal-oxigênio (MO_6), ligados a um heteroátomo que pode ser fósforo; silício; germânio; estrôncio dentre outros (Keggin, 1933).

Os heteropoliácidos de interesse em catálise são aqueles do tipo Keggin (Figura 4). São sólidos iônicos com cátions discretos e ânions em contraste com uma estrutura em cadeia freqüentemente encontrada nas zeólitas. Os ânions são grandes estruturas com cerca de 10 Å de diâmetro nos quais tanto o fósforo quanto o silício estão em seus centros, os quais se ligam tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio (Figura 4). Doze octaedros com átomos de oxigênio em seus vértices e tungstênio (ou molibdênio) em seus centros e cercados por átomos de oxigênio que formam um tetraedro central e

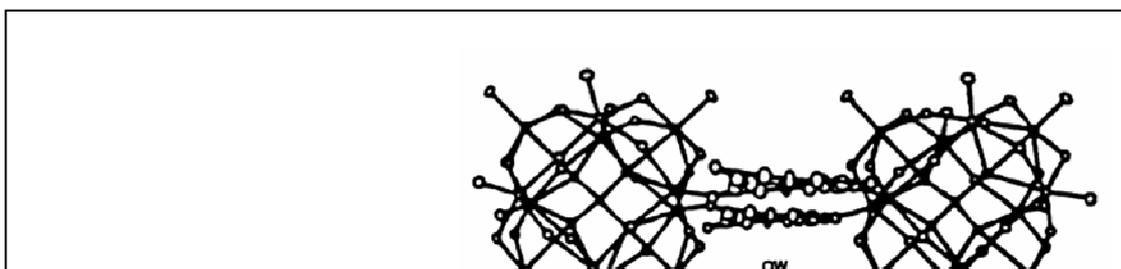
compartilham oxigênio com outros tetraedros semelhantes (Bélanger e colaboradores, 1998).



Estrutura secundária

Figura 5 - Hierarquia estrutural do HPA (Cardoso, 2004), (Tsuji, et al., 2007).

Conforme é mostrado nas Figuras 5 e 6, prótons promovem o equilíbrio de cargas, o que permite a formação de um sólido ácido, (Bélanger e colaboradores, 1998) (Timofeeva, 2003), e revelam para a estrutura do $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ hexa hidratado com cristais de estrutura cúbica, na qual os prótons estão ligados a moléculas de água e que, por sua vez estão do mesmo modo ligadas aos átomos de oxigênio dos ânions Keggin (Figura 5), (Bélanger e colaboradores, 1998); (Kozhevnikov, 2002); (Timofeeva, 2003).



Estrutura primária

ânion Keggin



(H₅O₂)⁺ diaquahidrogênio



Figura 6 – Estrutura secundária cúbica do ácido dodecafosfotungstico (Bélanger, et al., 1998).

Para a catálise os heteropoliácidos mais estudados, entretanto, são aqueles que apresentam a estrutura Keggin, representada nas Figuras [4], [7], [8], cuja fórmula geral pode ser escrita como $X^{n+}M_{12}O_{40}^{-(8-n)}$, em que o X representa um heteroátomo, que normalmente é P⁵⁺ ou Si⁴⁺. O metal M representa Mo⁶⁺, W⁶⁺ ou V⁵⁺ (Melgo e colaboradores, 2004).

A estrutura desses ácidos é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênio MO₆. A cada três octaedros há a formação de uma estrutura M₃O₁₀, na qual um átomo de oxigênio é compartilhado pelos três átomos metálicos (Kozhevnikov, 2002); (Melgo e colaboradores, 2004); (Keggin, 1933).

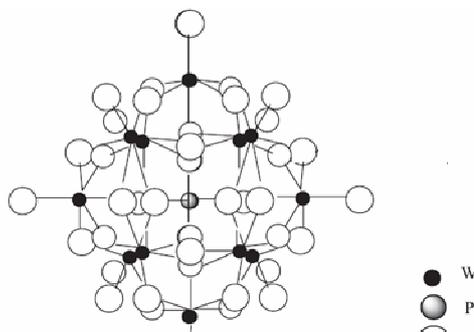
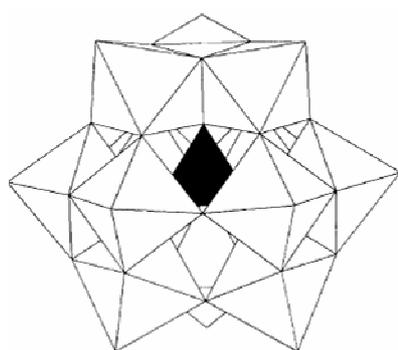
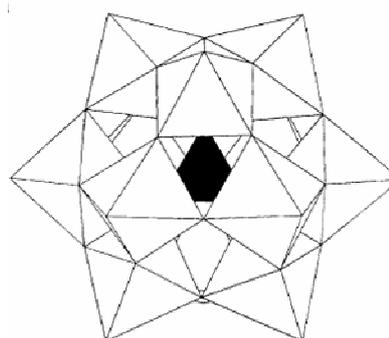


Figura 7- Representação atômica espacial da estrutura do Keggin do ácido dodecafosfotungstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) (Burrington, 2003).

A isomerização pode acontecer com heteropoliácidos, e isso pode ocorrer quando alguns dos grupos M_3O_{13} (tríade) sofrem rotação de 60° . Pode-se reconhecer isômeros α , β , δ , γ e ϵ na estrutura de um heteropoliácido e pode ocorrer, também, a isomeria de posição quando o HPA apresenta dois metais diferentes na sua composição (Melgoe colaboradores, 2004). De acordo com Melgo, na prática, somente os isômeros α ou β (Figura 8) foram observados, sendo os outros apenas possibilidades teóricas.



a



b

Figura 8 - Isômeros do ânion Keggin. A rotação de 60° da tríade (M_3O_{13}) no topo da estrutura, possibilita a formação do isômero α (a) e do isômero β (b) (Jeannin, 1998).

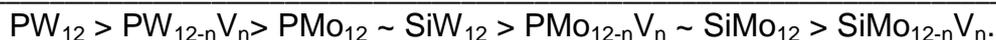
Os heteropoliácidos apresentam estabilidade ótima a temperaturas em torno de 300-450°C e o aumento de pH de solução de HPA diminui a sua estabilidade. Os heteropoliácidos de fósforo com tungstênio ou molibdênio são estáveis a $\text{pH} \leq 2$, e acima desse valor podem sofrer hidrólise formando estruturas lacunares de Keggin ocasionado pela perda de uma ou mais unidades de $L_nM=O$ (Melgo e colaboradores, 2004).

Os heteropoliácidos, devido às suas propriedades físico-químicas únicas tais como ponto de fusão elevado e estabilidade térmica e alta solubilidade em meio aquoso, são amplamente utilizados tanto como catalisadores heterogêneos quanto como catalisadores homogêneos (Timofeeva, 2003) são por isso de grande interesse como modelos de sistemas, que são estudados nos problemas fundamentais da catálise.

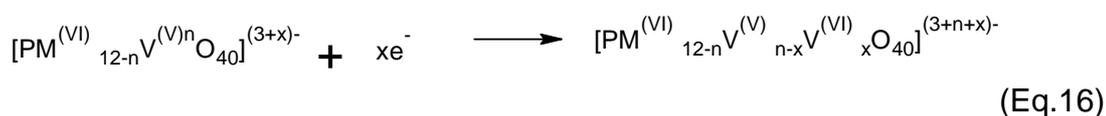
Os HPA's são muito solúveis em água e solventes orgânicos polares, por outro lado são insolúveis em solventes apolares.

No caso dos sais de HPA, a solubilidade depende do cátion: quanto menor a energia de hidratação do cátion menos solúvel é o composto.

Nos HPA's a alta acidez se deve às cargas negativas que estão deslocadas sobre um número maior de átomos de oxigênio na estrutura do HPA. São ácidos de Brønsted muito fortes, e mais fortes, mesmo que alguns ácidos inorgânicos como o HNO_3 , H_2SO_4 e o HClO_4 . A carga efetiva, desta forma sobre cada centro acceptor de prótons é muito menor do que em qualquer outro ácido, tornando pequeníssima a atração dos prótons pelo heteropoliânion. (Konishi e colaboradores, 1989). A série abaixo orienta a acidez para os HPA's (Kozhevnikov, 1998), (Kozhevnikov, 2002), (Melgo e colaboradores, 2004):



Além de ácidos de Brønsted fortes, os heteropoliácidos, são também oxidantes fortes, capazes de participar de reações redox envolvendo mais de um elétron. Após serem reduzidos durante a reação de oxidação, eles podem ser re-oxidados com oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio ou ozônio. Esta redução dos HPAs pode ser representada pelas Equações 15 e 16.



Devido às propriedades únicas dos HPA's têm se tornado objeto de estudo como catalisadores ou co-catalisadores (precursor catalítico) em vários tipos de reações. Uma das primeiras aplicações industriais dos HPA's, foi na oxidação em fase gasosa de metacroleína a ácido metacrílico, utilizando $(NH_4)_2HPMo_{12}O_{40}$ como catalisador em 1975, segundo Melgo e colaboradores (2004).

Em sistemas homogêneos, os heteropoliácidos vêm se tornando uma ótima opção à química verde, graças à menor corrosão e maior eficiência, quando comparados aos processos químicos que utilizam ácidos minerais convencionais. Apresentam, como citado anteriormente, alta solubilidade em solventes polares e insolubilidade em hidrocarbonetos apolares, o que os tornam ideais para serem utilizados em sistemas bifásicos.

Existe uma hierarquia estrutural nos HPA's que está diretamente relacionada ao comportamento deles, seja como catalisador homogêneo ou heterogêneo.

A estrutura primária é a própria estrutura do heteropoliânion, ou seja, o *cluster* do óxido metálico. A estrutura secundária consiste em uma armação tri-dimensional formada pelo poliânion e o cátion além de moléculas adicionais, que podem estar presentes a exemplo de moléculas de água. A extensão desta estrutura depende do cátion. A estrutura terciária representa a maneira pela qual a estrutura secundária se reúne em partículas sólidas (Misono, 2001).

Pode-se resumir a hierarquia estrutura de um HPA da seguinte maneira, conforme já indicado na Figura 5:

- ❖ Estrutura primária: corresponde ao heteropoliânion;
- ❖ Estrutura secundária: aos cristais iônicos que por sua vez são também denominados partículas primárias;
- ❖ Estrutura terciária: corresponde ao agregado de partículas.

Com heteropoliácidos pode-se executar várias reações em fase líquida: (a) por superfície (liq.-sol.); (b) heteropoliácido com comportamento de pseudolíquido (liq.-sol.).

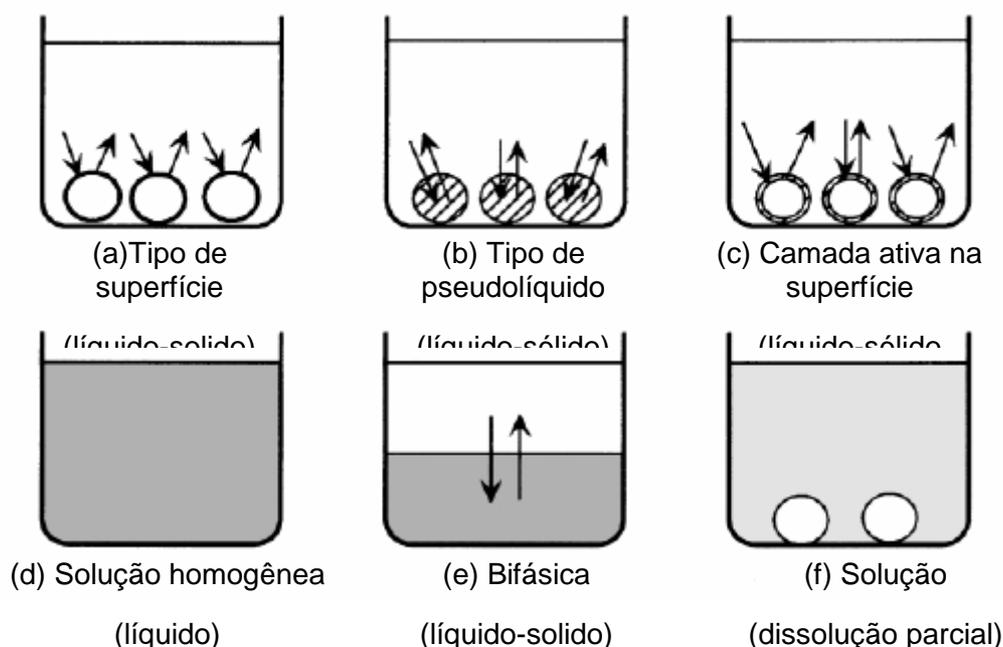


Figura 9 – Vários campos de reação de catálise por HPA's em sistemas contendo fase líquida (Misono, 2001).

(c) camada ativa em uma superfície (HPA suportado); (d) homogêneo (liq.); (e) bifásico (liq.-liq.), por transferência de fase; (f) solução (dissolução parcial), Figura 9 (Misono, 2001).

O tipo (a) corresponde à catálise heterogênea bem como os tipos (b) e (c). A catálise por transferência de fase é bem conhecida de acordo com Misono e colaboradores (Misono e colaboradores, 2000) (Misono, 2001) (Mizuno e colaboradores, 1997), existindo processos comerciais em larga escala que já utilizam os HPAs como catalisadores. Por outro lado, reações com HPA por camada ativa são processos relativamente novos (Misono, 2001).

Os principais íons metálicos d^0 que formam a armação estrutural dos polioxometalatos são W^{VI} , Mo^{VI} , V^V , Nb^V , Ta^V e Ti^{IV} (Hill e colaboradores, 1995). Esses íons (ou seus poliedros de coordenação MO_x) são conhecidos como íons “adenda”, isto é, anexos a estrutura. São quase sempre carregados negativamente, embora a densidade de carga negativa seja amplamente variável e isto depende da composição elementar e da estrutura molecular (Hill, 1995).

A compreensão da estrutura dessas moléculas deve iniciar pelo entendimento de que são formadas por octaedros MO_6 , contudo em alguns casos por pentaedros MO_5 e por tetraedros MO_4 , sendo mais comum ocorrer os octaedros MO_6 . Essas estruturas octaédricas possuem um grupo terminal oxo e cinco grupos ponte e aqueles contendo dois grupos oxo terminais e quatro grupos oxo ponte. A estrutura tri-dimensional de polioxometalatos é definida por ângulos compartilhados (um grupo μ_2 – oxo ponte), bordas compartilhadas (dois grupos μ_2 – oxo ponte) ou em algumas situações por faces compartilhadas (três grupos μ_2 – oxo ponte) do octaedro MO_6 (Jeannin, 1998). A estrutura mais investigada, de acordo com (Hill e colaboradores, 1995) são as do tipo Keggin de fórmula $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, com $M = W^{VI}$ ou por Mo^{VI} e X^{n+} , podendo ser P ou Si. A estabilidade térmica é fator que os tornam atraentes para os processos catalíticos, além disso, exibem uma variada e elaborada química de substituição pela qual um (ou mais) íon “adenda” de W ou Mo podem ser substituídos com outro íon de metal de transição d^0 , íons,

organometálicos ou mesmo grupos orgânicos (Hill e colaboradores, 1995), (Jones, 1999).

Na estrutura, o poliátomo M exibe o número de coordenação 6 nos octaedros $[MO_6]$. Tais octaedros reunidos por arestas comuns formam subunidades chamadas tríades, $[M_3O_{13}]$ (Figura 10). O heteroátomo ocupa no ânion Keggin um tetraedro coordenado por μ_3O átomos fazendo parte de quatro diferentes subunidades tríade (Figura 10).

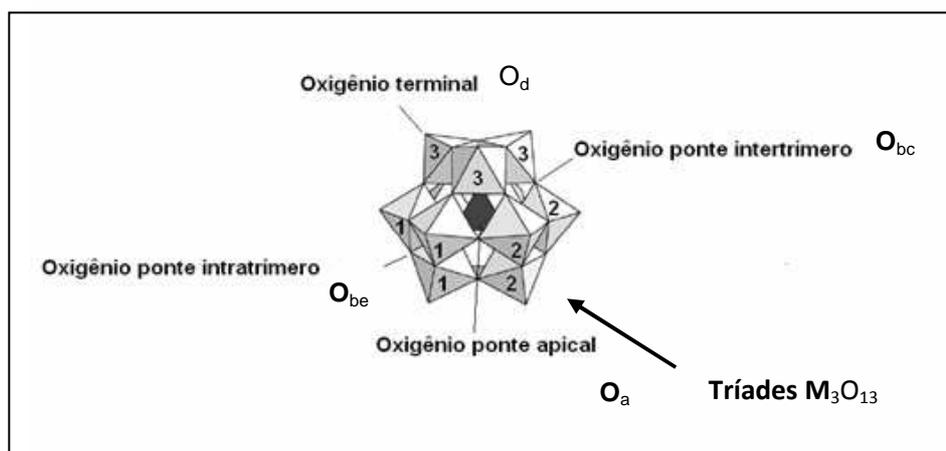


Figura 10 - Unidade Keggin: estrutura poliédrica apresentando as ligações de oxigênio (Finke e colaboradores, 1987).

Assim, na estrutura do ânion Keggin tem-se O_a , para oxigênio apical que refere-se a ligação P-O; O_{bc} , para o oxigênio do vértice (corner) nas tríades; O_d , oxigênio distal (terminal), referente a ligação M=O; O_{be} , oxigênio ponte (bridge) que ligam as unidades $[M_3O_{13}]$. (Bielanski e colaboradores, 2005) (Finke e colaboradores, 1987), Figura 10.

Para que o catalisador seja adequado a catálise homogênea ele deve ser solúvel no sistema catalítico proposto, e os HPA's são solúveis na água e até mais em alguns hidrocarbonetos, dependendo da escolha adequada do contra-íon (cátions) do polioxometalato resultando em controle de propriedades redox que são de extrema importância para a catálise homogênea (Hill e colaboradores, 1995).

O fator responsável pela variabilidade de potencial redox é a densidade de carga negativa e a composição elementar do polioxometalato, embora a densidade de carga dependa, principalmente, do tipo de estrutura, do estado de protonação, além da composição elementar.

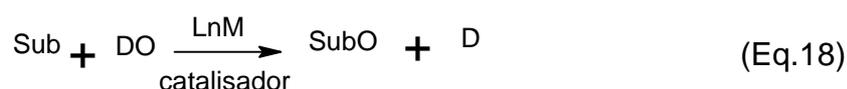
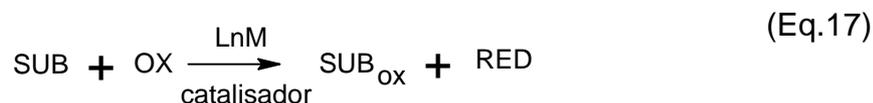
Uma série decrescente de potencial redox dos polioxometalatos, em função da presença dos íons adenda é sugerida por Hill e colaboradores (1995), em que a estrutura formada pelo V^V (mais oxidante) $> Mo^{VI} > W^{VI}$ (como o menos oxidante) (Hill e colaboradores, 1995).

O cátion, H^+ , presente nos polioxometalatos ácidos tem relevância particular para a catálise homogênea porque o próton ou a forma ácida livre dos polioxometalatos são estáveis e altamente solúveis. Em sua revisão Hill e colaboradores (1995) cita um dado importante ao informar que as formas ácidas livres transformam-se em super ácidos quando desidratados e como tal eles podem funcionar como catalisadores efetivos e recuperáveis, para uma gama de processos ácidos.

Desde 1995, a pesquisa em catálise homogênea oxidativa, com heteropoliácidos, tem se mostrado intensa por conta de alguns fatores como:

1. Oxidações catalíticas são, muitas vezes, das mais desafiadoras para se obter resultados satisfatórios com alto rendimento e seletividade;
2. A existência de processo catalíticos deixa, freqüentemente, espaço para melhorias;
3. Os mecanismos possíveis são bastante complexos, isto é, podem ocorrer em múltiplas etapas;
4. Esses processos têm extensiva aplicação em áreas de manufatura de química fina ou para a degradação de espécies de materiais tóxicos (Jones, 1999) (Mattos e colaboradores, 2003) (Hill e colaboradores, 1995).

Dois tipos de processos podem ocorrer para catálise oxidativa com a presença de polioxometalatos. Na Equação 17 um processo genérico de oxidação catalítica é mostrado e um sub-sistema desse processo é mostrado na Equação 18. A Equação 17 representa um oxidante OX reagindo com um substrato – que pode ser orgânico - sob ação de um polioxometalato como catalisador (L_nM) resultando em um substrato oxidado e um produto reduzido (RED). Na Equação 18 alguns desses oxidantes podem funcionar como doadores de oxigênio onde uma reação de oxo transferência ocorreria. Nessas equações SUB corresponde ao substrato; OX ao oxidante; DO ao doador de oxigênio e D a espécie desprovida do oxigênio depois da reação (Hill e colaboradores, 1995).



Para os dois tipos de processos, um bom número de oxidantes pode funcionar como doadores de oxigênio.

Outro fator a ser levado em consideração é o percentual de oxigênio ativo em um oxidante além da seletividade associada com seu uso, não se deixando de considerar os fatores de ordem prática como: custo e impacto que se possa causar ao ambiente (Cavani, 1998) (Mattos e colaboradores, 2003) (Hill e colaboradores, 1995). Na Tabela 2 pode-se encontrar uma relação com alguns oxidantes com o percentual de oxigênio ativo desde os mais elevados até aqueles de menores índices.

Vale a pena ressaltar que os oxidantes tais quais OCl^- , Cl_2 e ClO_2 , listados na Tabela 2, provocam variações de rendimento para compostos orgânicos clorados incluindo a altíssima toxicidade e efeitos carcinogênicos que

os tornam inaceitáveis ambientalmente. Outros oxidantes que produzem mínimo resíduo tóxico inorgânico ou subprodutos como é o caso de sulfatos do persulfato são desfavoráveis, sob o ponto de vista ecológico, portanto considerados inaceitáveis. O oxidante mais indicado conforme critérios econômicos e ambientais é o O_2 e o H_2O_2 como já mencionado (Sanderson, 2000) (Jones, 1999) (Mattos e colaboradores, 2003) (Moiseev, 1997) (Hill e colaboradores, 1995) (Hashimoto e colaboradores, 2001) (Bora e colaboradores, 2001) sendo, infelizmente, também aqueles que exibem os mais complexos e menos controláveis processos redox dos oxidantes citados.

Tabela 2- Principais doadores de oxigênio ativo Principais doadores de oxigênio ativo

Doador de oxigênio (DO)	% O ativo	Subproduto	Comentários
O_2	100	Nenhum	Um sistema comercialmente bem sucedido
H_2O_2	47	H_2O	Ambientalmente atraente
N_2O_2	36,4	N_2	Atraente justamente, minimamente usado e oxidante barato. Usualmente não reativo do ponto de vista cinético. Pode-se tornar caro em breve.
O_3	33,3	O_2	Potencialmente atraente do ponto de vista ambiental. Vida curta e difícil de armazenar, corrosivo.
ClO_2	23,9	Cl^- , ClO^-	Sais inorgânicos como subprodutos. Sub-produtos tóxicos e carcinogênicos.
ClO^-	21,6	Cl^-	Semelhante ao ClO_2 .
$(CH_3)_2CO_2$	21,6	$(CH_3)_2CO$	Altamente reativo com metais.

Oxibromação do Anisol na Presença do Ácido Dodecafosfotungstico (HPW) e Peróxido de Hidrogênio – uma alternativa “limpa”.

t-BuOOH (TBHP)	17,8	t-BuOH	Comercialmente importante.
C ₅ H ₁₁ NO ₂	13,7	C ₅ H ₁₁ NO	Caro
ClO ₃ ⁻	13,1	ClO ₂ , Cl ⁻	Sub-produtos como sais orgânicos e clorados.
HSO ₅ ⁻	10,5	HSO ₄ ⁻	Sal inorgânico indesejável.
ClC ₆ H ₄ CO ₃ H(MCP BA)	10,2	ClC ₆ H ₄ CO ₂ H	Certamente caro
NCC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ O	9,9	NCC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	Seletivo de fato em oxidações catalisadas por metais; caro.
IO ₄ ⁻	7,5	IO ₃ ⁻	Sal inorgânico indesejável como produto.
C ₆ H ₅ IO(PhIO)	7,3	C ₆ H ₅ I	Bastante seletivo em oxidações catalisadas por metais. Proibitivamente caro.
C ₆ F ₅ IO(PFIB)	5,2	C ₆ F ₅ I	Semelhante ao C ₆ H ₅ IO.

Fonte: (Jones, 1999).

CAPÍTULO 4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Metodologia

Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

As reações foram realizadas em balão de vidro boro-silicato de fundo redondo sob refluxo e agitação magnética. A investigação da ordem dos reagentes foi realizada tomando-se como parâmetro a concentração dos reagentes (anisol, peróxido de hidrogênio, brometo de sódio e ácido dodecafosfotungstico). As reações foram realizadas em uma faixa de temperatura de 0°C a 75°C. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa; usando-se uma coluna capilar, DB-5, com velocidade de aquecimento de 15°C/min, entre 120°C e 250°C, após 1 minuto a 50°C. Utilizou-se um detector FID na temperatura de 250°C e injetor ajustado para 200°C. As concentrações foram obtidas a partir da integração dos picos cromatográficos, observando os fatores de resposta do detector para cada produto obtido usando soluções-padrão desses. Os reagentes e produtos foram caracterizados por espectrometria de massas CG-FID e CG-MS.

O catalisador $H_3PO_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, foi caracterizado por difração de raios X, espectroscopia UV-VIS, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados foram apresentados em forma de gráficos e tabelas. Foi feito o estudo cinético da reação para se construir uma proposta adequada do possível mecanismo da bromação, sob as condições de estudo.

Os experimentos relacionados com a caracterização do catalisador foram realizados nos laboratórios de cinética e catálise da UFBA, sendo os seguintes:

- ❖ Difração de raios X (DRX);
- ❖ Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Nos laboratórios da UESB foi realizada a caracterização do catalisador por:

- ❖ Espectrofotometria UV-VIS.

Com respeito à caracterização e quantificação do produto foram realizados CG-MS e H^1 RMN nos laboratório da Universidade Federal da Bahia e CG-FID, com uso de padrões.

4.2 Procedência dos reagentes utilizados

- ❖ Anisol p.a. (99,7%) Merck-Aldrich
- ❖ Ácido dodecafosfotungstico ($H_3 PW_{12} O_{40}$) p.a. (99%) Merck
- ❖ Acetonitrila p.a. (99,8%), EM Science
- ❖ Nitrobenzeno p.a. Merck
- ❖ Dicloroetano p.a. Merck
- ❖ Água deionizada (Lab. UESB)
- ❖ Ácido clorídrico (p.a. Vetec)
- ❖ Benzeno p.a. Merck
- ❖ Éter etílico p.a. Merck
- ❖ Ácido clorídrico P.A. da MERCK;
- ❖ Acetofenona;
- ❖ Acetonitrila (99,8%) Ventec;
- ❖ Brometo de Sódio (NaBr) MERCK;
- ❖ HPW ($H_3 PW_{12} O_{40}$) MERCK;
- ❖ Peróxido de hidrogênio (30%) Ventec ;

4.3 Vidrarias

- ❖ Balão de fundo redondo Pyrex de 100 mL
- ❖ Pipetas de Pasteur
- ❖ Condensador Allihn
- ❖ Béquer 50 mL, 100 mL
- ❖ Vidro relógio
- ❖ Funil de vidro
- ❖ Reservatórios de vidro 5 mL
- ❖ Proveta 10mL
- ❖ Placas de Petri
- ❖ Bureta
- ❖ Funil de decantação 50mL, 100mL
- ❖ Balança Analítica (Sartorius, BL 210 S)

- ❖ Estufa (Eurobrás 1.3)

4.4 Materiais diversos

- ❖ Bagueta magnética 9mm
- ❖ Conta-gotas
- ❖ Termômetro
- ❖ Cronômetro
- ❖ Papel filtro
- ❖ Espátula
- ❖ Aquecedor elétrico com agitação magnética (Ikamag Ret)
- ❖ Cromatógrafo a gás (CG-Varian 3800, Coluna capilar DB -5, FID)
- ❖ Espectrômetro UV-VIS (Varian, Cary, 50 conc)
- ❖ Bomba a vácuo (Diapump 089-CAL)
- ❖ Capela (Permuton, CE 07020)
- ❖ Evaporador rotatório (Fisatom)

4.5 Acompanhamento cinético da reação

O acompanhamento cinético da reação foi realizado a fim de se obter uma lei cinética que pudesse indicar um mecanismo plausível.

O método utilizado para verificar o comportamento cinético foi baseado na determinação das velocidades iniciais, com isso pode-se verificar o perfil cinético por meio de gráficos de $v \times t$. Para tanto a reação foi realizada várias vezes com um dos reagentes tendo sua concentração variando enquanto os demais foram mantidos com suas concentrações constantes seguindo-se o perfil de formação dos produtos em função do tempo de reação, esses resultados encontram-se nas seções 5.4 a 5.7 do Capítulo 5.

Não se realizou estudo da influência do solvente sobre o sistema estudado.

As reações foram realizadas a temperatura de 0°C a 75°C, em pH = 2, sob tamponamento, em balão de vidro boro-silicato de fundo redondo de 125

mL com três gargalos acoplado a um condensador tipo Allihn, conforme Figura 11.

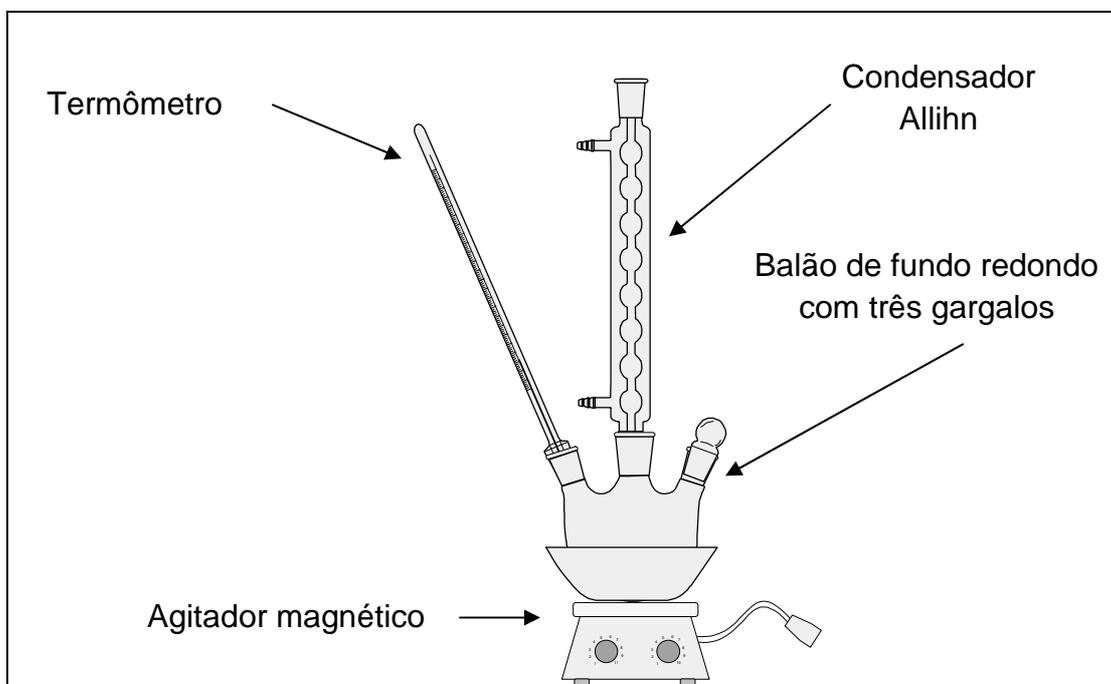


Figura 11- Esquema de reator para reação de bromação homogênea do anisol.

As reações foram conduzidas em meio homogêneo, sob agitação magnética a 700 r.p.m. durante 80 min. Em cada reação foram adicionados o substrato, o brometo de sódio, o solvente acetonitrila e o peróxido de hidrogênio a 30%, mantendo a solução tamponada com a adição de 1 mL de HCl 1M. Por fim adicionou-se o heteropoliácido (HPW) mássico, sendo neste instante acionado o cronômetro para acompanhamento do tempo de reação.

Os substratos orgânicos escolhidos não possuem solubilidade com o peróxido de hidrogênio e água, sendo usada a acetonitrila para garantir a homogeneidade da mistura além do que este solvente é tido como solvente “verde”.

Ao final da reação, separou-se a fase orgânica (presença do produto desejado) da fase aquosa (presença do catalisador) com dicloroetano e solução de HCl 0,1M.

Alíquotas, de 0,15 mL, da mistura reacional foram coletadas a intervalos de 5, 10, 15, 20, 40, 60 e 80 minutos do início da reação. Foram acondicionadas em recipientes apropriados com água deionizada, cerca de 1mL. Em seguida, foram adicionados 1,5mL de dicloroetano a fim de ocorrer a separação da fase orgânica da aquosa. As amostras obtidas foram analisadas por cromatografia gasosa para se acompanhar a formação do produto ao longo do tempo estabelecido.

Fez-se o estudo cinético da reação com anisol e utilizou-se o nitrobenzeno e acetofenona como substratos para se buscar informações a respeito da natureza eletrofílica da bromação, além, de variações da temperatura, e da proporção dos componentes do sistema catalítico não sendo realizado estudo do efeito do solvente.

Para as análises cromatográficas utilizou-se um CG-Varian 3800 com detector FID e com coluna capilar DB-5 ajustada para aquecimento inicial de 120°C por 1 min e 250°C por 12 min, injetor a 200°C, detector a 250°C, utilizou-se ar sintético, nitrogênio e hidrogênio como gases de arraste. A maioria das reações foi realizada em triplicata e duplicata tais quais as análises no cromatógrafo.

4.6 Teste em branco

Este teste foi realizado antes da verificação das ordens dos reagentes. Com o teste do branco procurou verificar a função catalítica do peróxido de hidrogênio e do HPW. Foram adicionados 10 mL de acetonitrila, 3 mL ($1,23 \times 10^{-1}$ mol) de peróxido de hidrogênio, 1 mL de HCl 1 M, 0,5 g de anisol ($4,63 \times 10^{-3}$ mol), e 0,7 g ($6,796 \times 10^{-3}$ mol) de NaBr, suprimindo-se o HPW. Nestas condições, após 80 minutos, observou-se uma conversão < 0,5%. Sob

condições parecidas, sem peróxido de hidrogênio, adicionando-se 0,5g de HPW observou-se que não houve conversão.

O resultado mostra que o peróxido de hidrogênio sem o heteropolioxometalato, em meio ácido tamponado, apresenta conversão insignificante. Da mesma forma, com a presença do heteropoliácido e na ausência de H_2O_2 o sistema foi inativo. Esses resultados indicam que a espécie ativa no processo advém da reação entre o catalisador (HPW) e o oxidante auxiliar (peróxido de hidrogênio).

4.7 Teste de recuperação do catalisador

O teste de recuperação do catalisador foi realizado com a transferência da mistura reacional para um funil de separação onde a mesma foi lavada com cerca de 10 mL de éter etílico (p.a.) e posterior lavagem com ácido clorídrico 0,05M (pH = 1,8). Tal procedimento é realizado porque tanto o produto orgânico quanto o resto da reação onde encontram-se o catalisador, dissolvido, estão formando uma única fase; desta maneira para que se possa analisar em espectrofotometria UV-VIS, o produto deve ser separado da fase aquosa, onde se encontra o HPW. Efetuou-se, portanto, a separação das fases formadas no funil de separação.

A fase aquosa era composta por ácido clorídrico, acetonitrila e HPW. Enquanto que na fase orgânica estavam o produto (p-bromo anisol) e o excesso de anisol que eventualmente não reagiu e acetonitrila.

Avolumou-se a fase aquosa para 250 mL com HCl 0,05M e posteriormente retirou-se uma alíquota de 1 mL para um balão de 50 mL (avolumou-se com HCl 0,05M). Preparou-se também outra solução com 0,055g de HPW e avolumou-se para 250 mL com HCl 0,05M. Retirou-se uma alíquota de 1 mL desta solução e transferiu-se para um balão de 50 mL, avolumando-se com HCl 0,05M. Para cada análise de recuperação todo o procedimento foi repetido. Foi realizada a leitura de ambas as soluções em um

espectrofotômetro Cary UV-VIS na faixa de comprimento de onda de 190 a 400 nm. Para cada teste utilizou-se como branco água deionizada.

4.8 Caracterização do HPW por difração de raios X e FTIR

Realizada por difração de raios X onde as medidas foram registradas em um difratômetro LABX XRD 6000 Shimadzu, usando-se um tubo de cobre e radiação de $k\alpha = 1,54$, na faixa de 2θ (5° - 50°). A estrutura primária do íon Keggin foi confirmada através do FTIR (Perkin-Elmer Spectrum BX, utilizando pastilhas de KBr numa extensão de 4000 - 400 cm^{-1}).

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do HPW

5.1.1 Estudo da estrutura secundária por difração de raios X

A Figura 12 mostra o perfil de difração da estrutura secundária do HPW. O difratograma revela um padrão de difração muito definido, característico do ácido docecafosfotúngstico hidratado (Caliman e colaboradores, 2007). O espectro encontra-se na Figura 12. Pode-se observar picos de difração mais largos e bem mais definidos [10,62 – 18,48 – 21,48 (baixa intensidade) – 23,87 – 26,25 (mais intenso) – 30,39 – 32,13 – 35,67 – 38,88 – 41,86 – 43,42 – 47,35] (Keggin, 1933), (Misono, 1982). Isto indica que as condições experimentais foram adequadas para a formação da fase desejada, correspondente à do sólido ácidos $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6 H_2O$, que apresenta estrutura cúbica, (Bélangier e colaboradores, 1998); (Keggin, 1933) (Kozhevnikov, 2002); (Timofeeva, 2003).

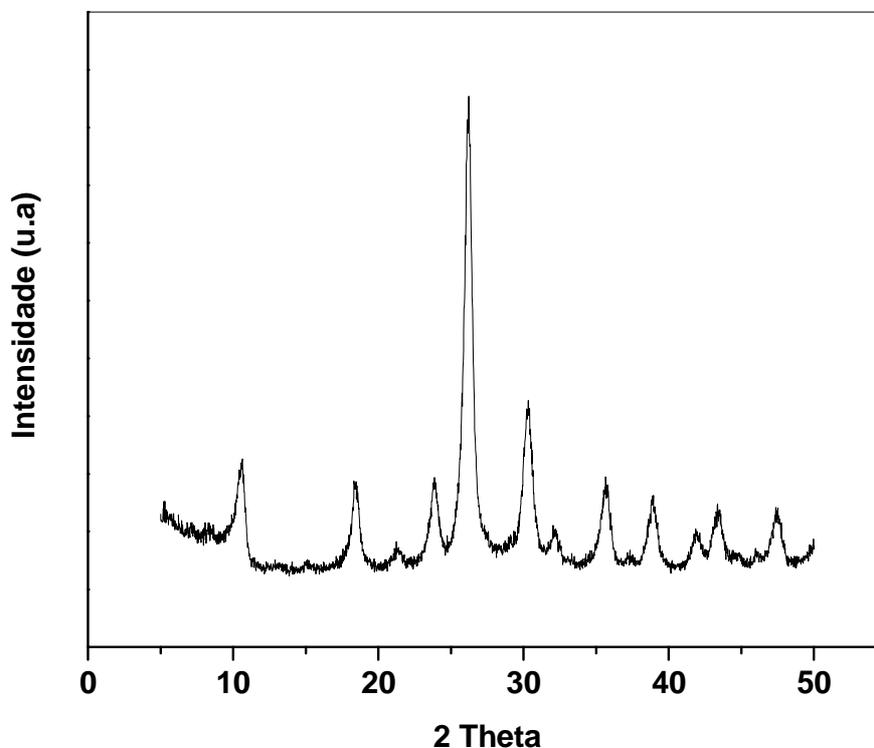


Figura 12 – Perfil de difração de raios X do ácido dodecafosfotungstico mássico – HPW.

5.1.2 Estudo da estrutura primária do HPW por FTIR.

As bandas de transmitância indicadas para o ânion Keggin na região 800-1100 cm^{-1} do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mássico são mostradas na Figura 13.

Em 804,5 cm^{-1} pode-se observar a banda indicando o oxigênio ponte (*bridge*) intratrímico (O_{be}), referente àquele que ligam as unidades $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$. Em 894,1 cm^{-1} pode-se verificar a banda com respeito ao oxigênio ponte intertrímico (O_{bc}) àquele do vértice (*corner*) nas tríades.

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier obtido, mostra uma banda em 1082,6 cm^{-1} que corresponde à vibração de estiramento da ligação P—O, referente ao oxigênio apical (O_a). Além dessa, observa-se uma banda em 985,5 cm^{-1} que corresponde à vibração de estiramento da ligação W=O. Isto confirma a presença de oxigênio terminal (O_d), ligado ao tungstênio (W=O) (Finke e colaboradores, 1987); (Misono, 1982). A banda observada em 518,9 cm^{-1} corresponde a vibrações angulares dos oxigênios apicais ligados ao fósforo.

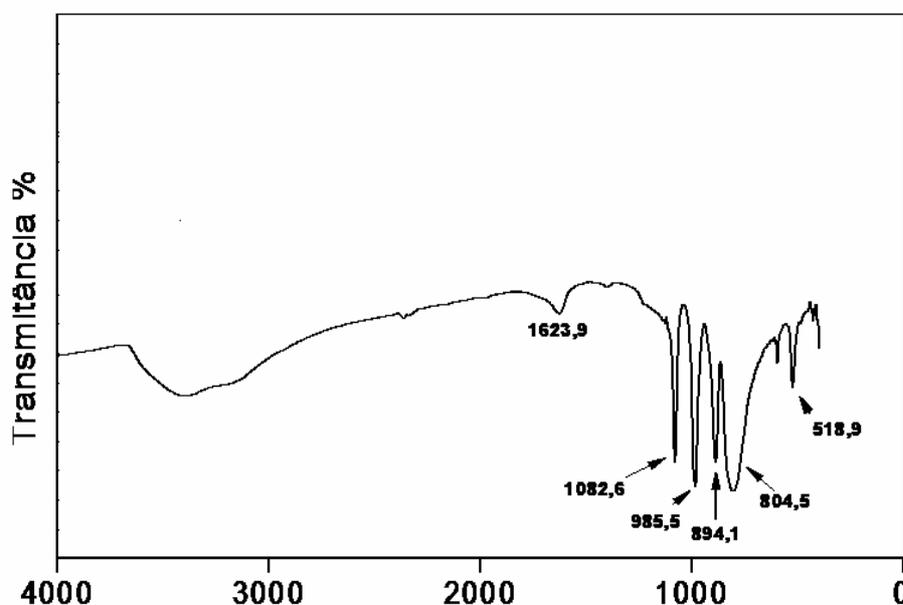


Figura 13 – Espectro de FTIR do ácido dodecafosfotungstico (HPW).

5.1.3 Estudo da estrutura primária do HPW por UV-VIS

A presença de bandas em 220 nm (W=O) e 265nm (W-O-W) estão relacionadas à transferência de carga oxigênio-tungstênio que é característica do ânion Keggin. Isto indica que as condições de temperatura escolhida (0°C – 75°C) e pH = 2 de solução foram favoráveis à estabilidade da estrutura do ânion Keggin $[(PW_{12}O_{40})^{3-}]$, que se manteve durante a reação. Estas bandas se referem aos oxigênios terminais (O_d) e oxigênios ponte (O_b), respectivamente.

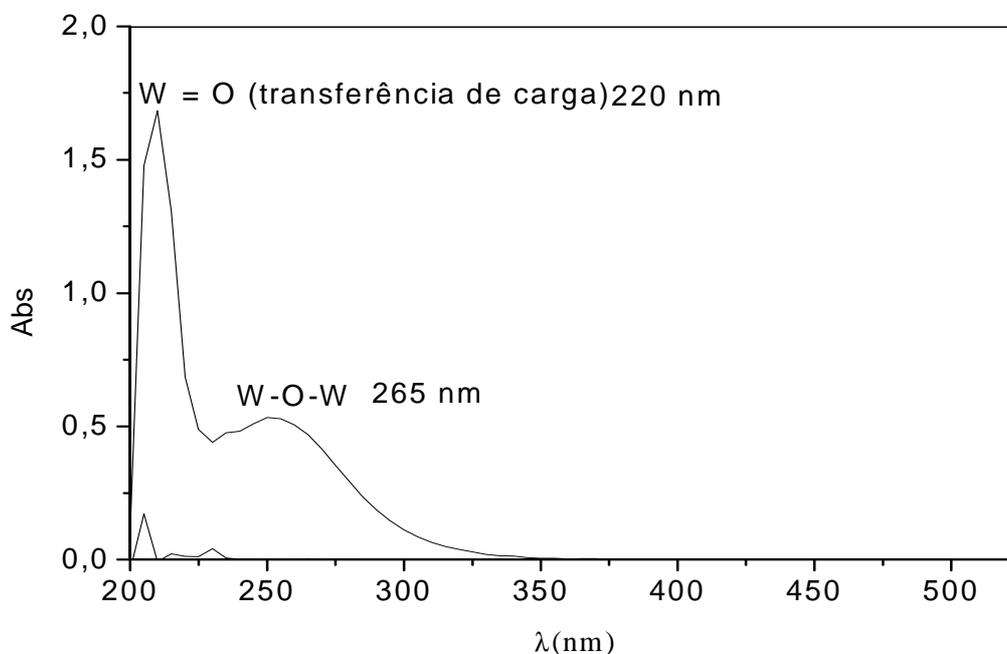


Figura 14 – Espectro UV-VIS para solução ácida de HPW.

5.2 Perfil cinético e seletividade da bromação do anisol

Efetuo-se uma reação com NaBr = 0,7g; HPW=0,4g; anisol=0,5g; peróxido= 3mL; acetonitrila=10mL para se verificar a seletividade e o perfil cinético.

A seletividade manteve-se em torno de um valor médio de 99,5%. Verificou-se, também, um aumento não muito expressivo de seletividade com o aumento de temperatura não excedendo 0,5% do valor citado, isto sugere que a reação é muito seletiva para o p-bromo anisol na faixa de temperatura estudada.

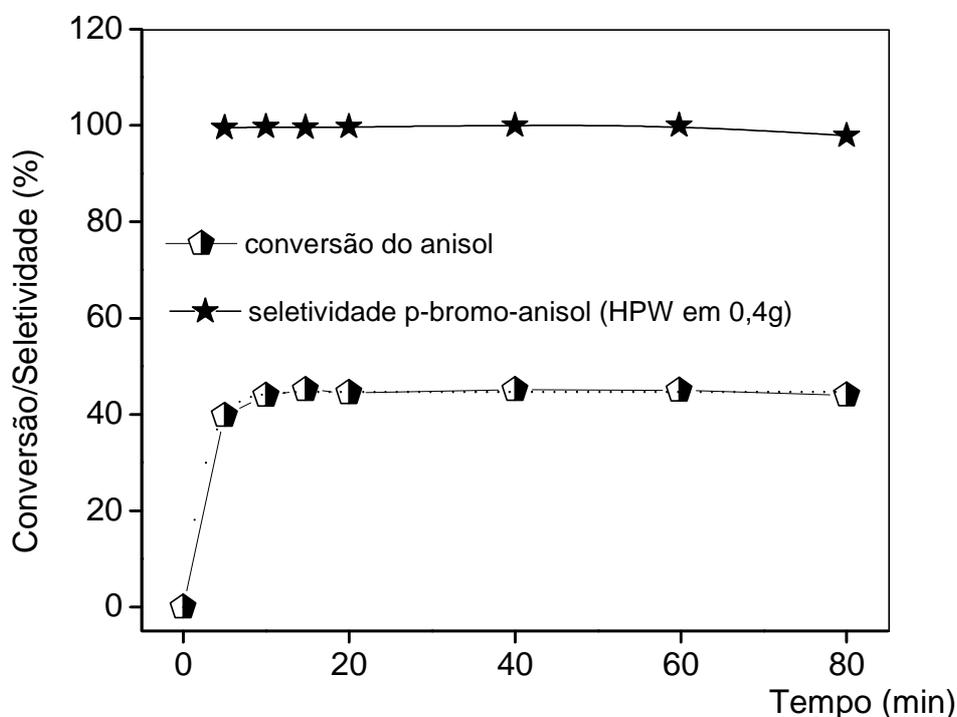


Figura 15 – Seletividade e perfil de formação do p-bromo anisol.

A conversão do anisol foi de, aproximadamente, 50%, o que indica que a oxibromação do anisol tem um rendimento semelhante ao método clássico baseado em haletos metálicos usados como catalisadores, em quantidades estequiométricas. Este resultado mostra-se satisfatório ao se levar em consideração as vantagens do uso do peróxido de hidrogênio ativado pelo HPW. A recuperação do HPW, o alto valor de TON e utilização de quantidades catalíticas do catalisador são algumas das vantagens a se destacar.

5.3 Análise do produto obtido

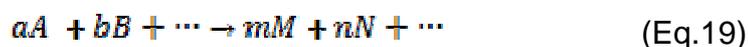
Realizou-se a quantificação e confirmação do produto obtido por CG-FID e CG-MS.

A análise foi realizada por injeção de 0,5µL da fase orgânica. Tentou-se a separação com éter etílico, entretanto o éter mostrou-se bastante miscível com a água, não tornando-se portanto, uma escolha adequada para a separação do produto orgânico da fase aquosa do catalisador; o solvente escolhido foi o dicloroetano pois com ele obteve-se um sistema heterogêneo dos solventes orgânicos e produto e da fase aquosa com o catalisador. O cromatograma GC-FID é mostrado no Apêndice 1, com os picos (1) referentes a mistura dicloroetano e acetonitrila (o solvente na reação), (2) referente ao anisol e o pico (3) referente ao produto p-bromo-anisol.

Os resultados obtidos revelam que o p-bromo-anisol possui seletividade de aproximadamente de 100%, indicando que a reação, catalisada por peróxido de hidrogênio ativado por HPW, possui excelente resultado na produção de p-bromo anisol, o que dispensaria possíveis procedimentos para a separação de eventuais subprodutos.

5.4 Variação da concentração do Brometo de Sódio

A determinação da ordem de uma reação é um processo exclusivamente experimental para uma reação genérica:



$$-1/a \frac{d[A]}{dt} = -1/b \frac{d[B]}{dt} = 1/m \frac{d[M]}{dt} = 1/n \frac{d[N]}{dt} = \dots = v \quad (\text{Eq.20})$$

Onde v é a velocidade da reação (de Souza, 2005) (Formosinho, 1982).

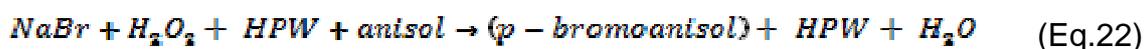
Ordem parcial da reação é potência na qual a concentração de uma espécie química é elevada na lei da velocidade de uma reação e que não representa necessariamente os coeficientes de uma equação (por exemplo a Equação 19).

A lei de velocidade para a Equação 19 será:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \quad (\text{Eq.21})$$

A determinação da ordem dos reagentes de uma reação é essencialmente um procedimento experimental.

A equação que representa a oxibromação do anisol por ativação do peróxido de hidrogênio em presença do HPW é representada na Equação 22.



Utilizou-se o método das velocidades iniciais para se obter as ordens dos reagentes da Equação 22.

Determinar a ordem parcial de uma reação pelo método das velocidades iniciais, consiste em estimar o valor dos expoentes da Equação 22, partindo de diferentes concentrações de H₂O₂, anisol, NaBr, HPW.

Em nossa investigação variou-se as concentrações dos diferentes reagentes enquanto outros foram mantidos constantes. Assim cada componente da reação teve sua velocidade inicial determinada conforme a Equação 23.

$$v_0 = k' [R]^\alpha \quad (\text{Eq.23})$$

Onde k' representa o produto da constante cinética pela concentração dos reagentes cujas concentrações foram mantidas constantes e [R] a concentração do reagente da reação representada pela Equação 22.

Os resultados foram colocados em gráficos de concentração em função do tempo em que v_0 corresponde à tangente da curva, $\frac{d[R]}{dt}$, que é diferente para cada experimento, Figuras [16-27].

Toda a operação matemática foi simplificada com o uso do software Origin 7.5 Pro com o qual os gráficos da variação da concentração em função do tempo tiveram suas tangentes calculadas para cada curva. Um novo gráfico com todas as velocidades durante o tempo de reação foram construídos, Figuras 17, 20, 23 e 26.

Finalmente construiu-se um último gráfico ao aplicar logaritmo neperiano à concentração dos reagentes e suas respectivas velocidades iniciais, Figuras 18, 21, 24 e 27.

O logaritmo é aplicado à Equação 23, resultando a Equação 24, no qual o coeficiente angular corresponde a ordem do reagente em diferentes concentrações e o coeficiente linear ao valor de \ln de k (constante cinética).

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [R] \quad (\text{Eq. 24})$$

Para a determinação das ordens dos reagentes utilizou-se o método das velocidades iniciais.

Para os resultados obtidos com a variação do brometo de sódio usou-se; HPW = 0,4g; anisol = 0,5g; peróxido de hidrogênio = 3mL; acetonitrila = 10mL.

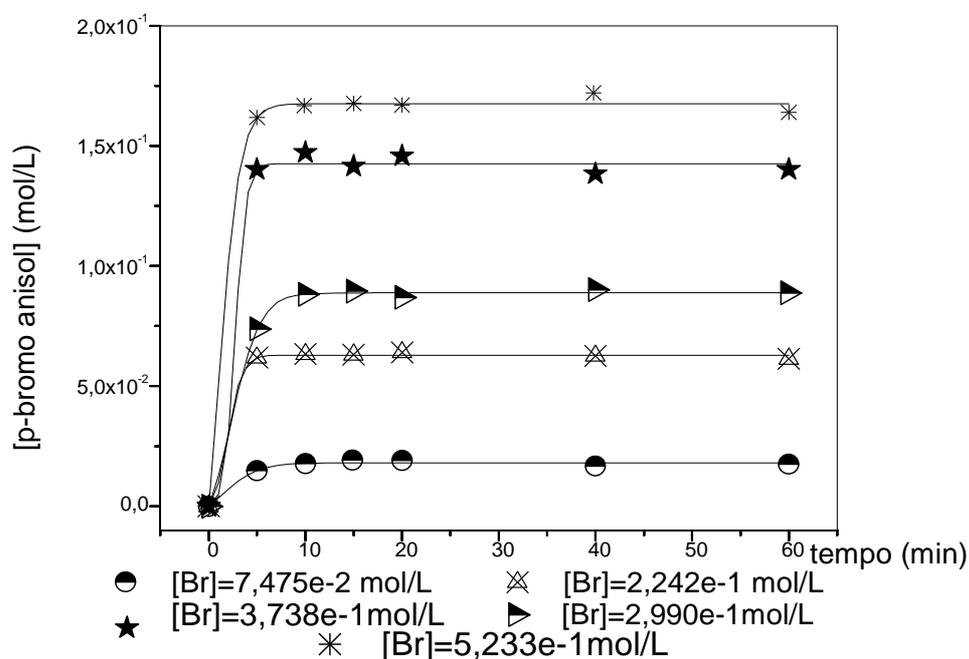


Figura 16 – Perfil de formação do p-bromo-anisol. Para os resultados acima usou-se: NaBr variando (0,1g, 0,3g, 0,4g, 0,5g, 0,7g); HPW=0,4g; anisol=0,5g; peróxido= 3mL; acetonitrila=10mL.

A quantidade de NaBr no primeiro ensaio $9,718 \times 10^{-4}$ mol (0,1g), seguido de $2,915 \times 10^{-3}$ mol (0,3g), $3,887 \times 10^{-3}$ mol (0,4g), $4,859 \times 10^{-3}$ mol (0,5g) e $6,803 \times 10^{-3}$ mol (0,7g). Na Figura 16 estão registradas as concentrações do NaBr, sendo os valores de $7,475 \times 10^{-2}$ mol/L; $2,242 \times 10^{-1}$ mol/L; $2,990 \times 10^{-1}$ mol/L; $3,738 \times 10^{-1}$ mol/L e $5,233 \times 10^{-1}$ mol/L.

Realizou-se a diferenciação para os resultados obtidos para a conversão do p-bromo anisol, Figura 17.

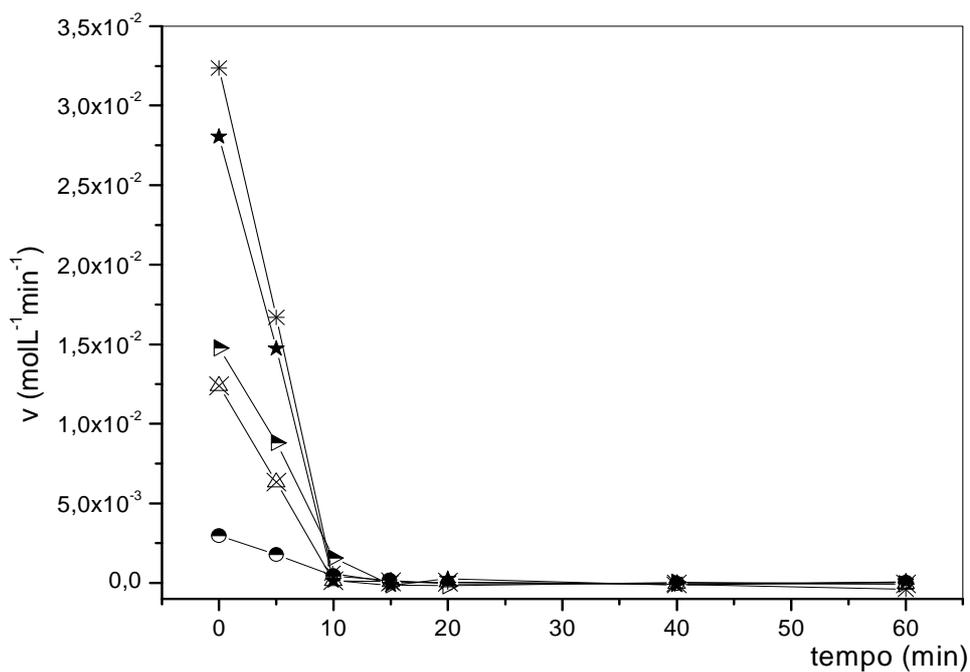


Figura 17 – Determinação das velocidades iniciais com a variação do NaBr.

Foi colocado em gráfico o logaritmo da velocidade inicial em função do logaritmo da concentração de NaBr ($\ln v_0$ versus $\ln [\text{NaBr}]$), obtendo-se uma

reta com coeficiente angular igual a aproximadamente 1, sugerindo que a reação seja de primeira ordem com respeito ao NaBr, Figura 18.

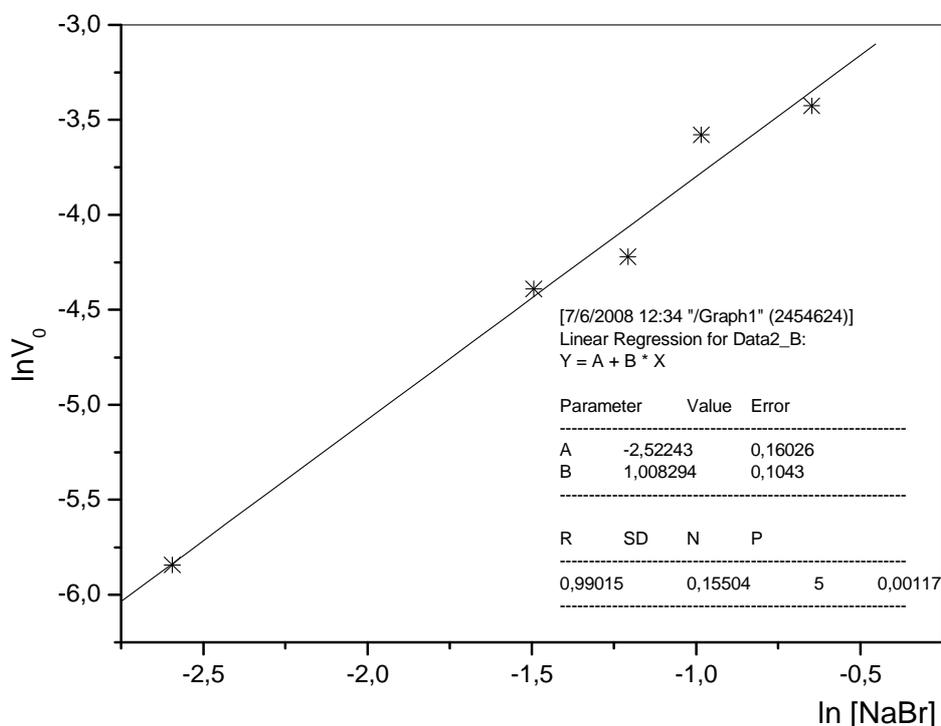


Figura 18 – Coeficiente angular B aproximadamente 1, indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao reagente NaBr.

5.5 Variação da concentração do Peróxido de Hidrogênio

As condições para a verificação do perfil cinético com a variação do peróxido de hidrogênio teve, fixada, as seguintes condições: NaBr=0,7g; HPW=0,4g; anisol=0,5g, acetonitrila=10mL. O peróxido de hidrogênio teve sua variação começando com $4,12 \times 10^{-2}$ mol (1mL), $8,24 \times 10^{-2}$ mol (2 mL) e $1,23 \times 10^{-1}$ mol (3mL).

Nesta reação tivemos NaBr com $6,796 \times 10^{-3}$ mol reagindo com $4,63 \times 10^{-3}$ mol de anisol, isto significa ter havido um excesso de Br^- , o que tornou o substrato o reagente limitante na reação. Na Figura 19 são mostrados os valores de variação do peróxido de hidrogênio: 3,169 mol/L; 6,338 mol/L e 9,462 mol/L.

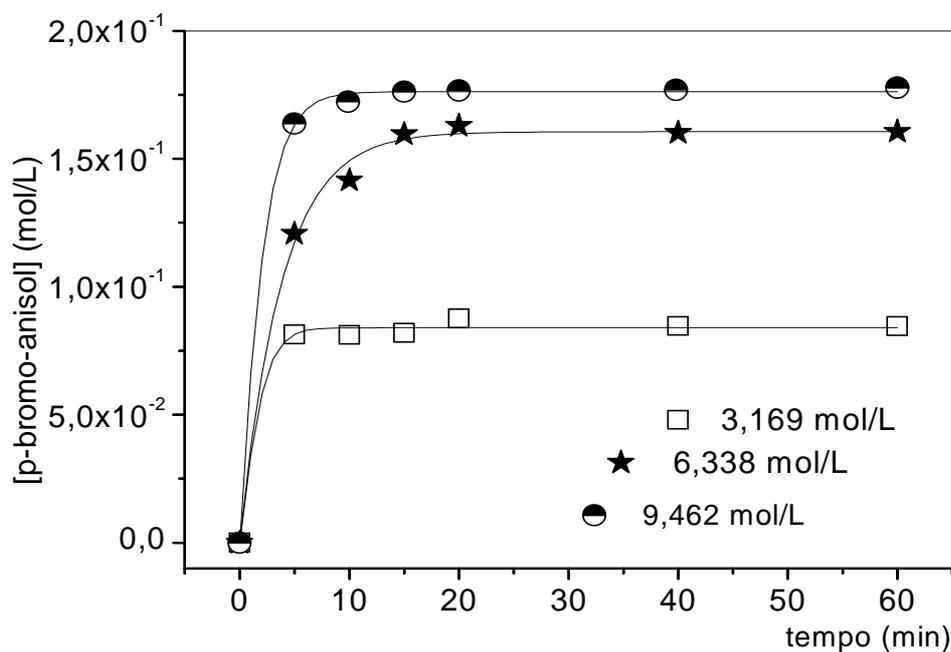


Figura 19 – Perfil de conversão a 28°C para a variação do H_2O_2 . NaBr= 0,7g; HPW = 0,4g; anisol = 0,5g; peróxido de hidrogênio = 1mL; acetonitrila = 10mL.

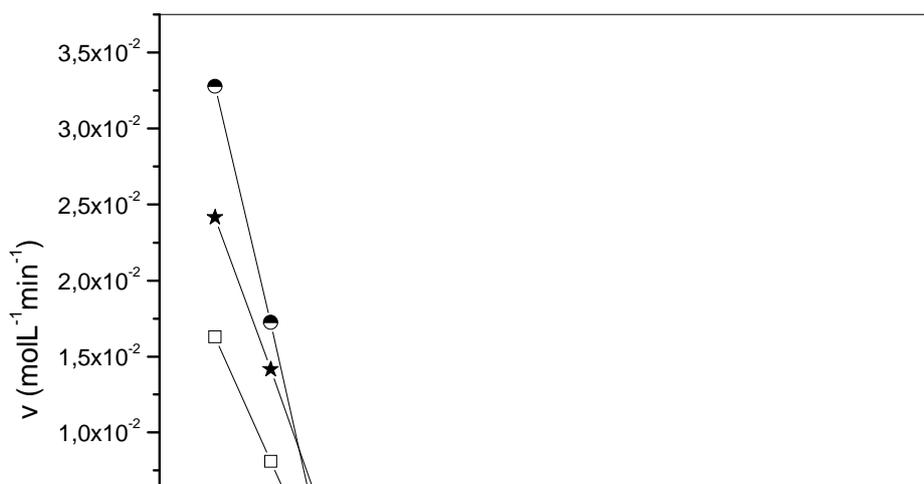


Figura 20 – Determinação das velocidades iniciais em função do tempo com respeito a variação da concentração do peróxido de hidrogênio.

Usou-se o software Orin 7.5 Pro, para efetuar a diferenciação do perfil de conversão, Figura 17. Traçou-se o gráfico de $\ln v_0$ versus $\ln \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ no qual obtivemos uma reta com coeficiente angular igual a 0,51, indicando que a reação possivelmente seja de ordem 0,5 com relação ao peróxido de hidrogênio, Figura 21.

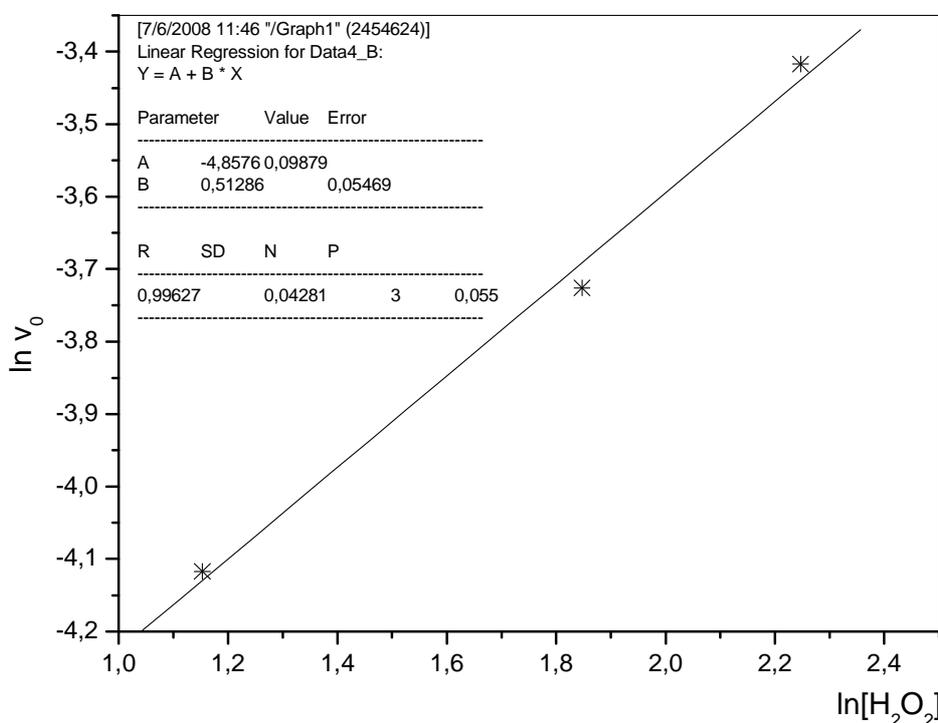


Figura 21 – Coeficiente angular aproximadamente 0,5 sugere ordem $\frac{1}{2}$, para o peróxido de hidrogênio.

5.6 Variação da concentração do ácido 12-tungstofosfórico.

Para os resultados variando o HPW, em $3,470 \times 10^{-5}$ mol (0,1g), $6,940 \times 10^{-5}$ mol (0,2g), e $1,388 \times 10^{-4}$ mol (0,4g); NaBr=0,7g; anisol=0,5g; peróxido= 3mL; acetonitrila=10m.

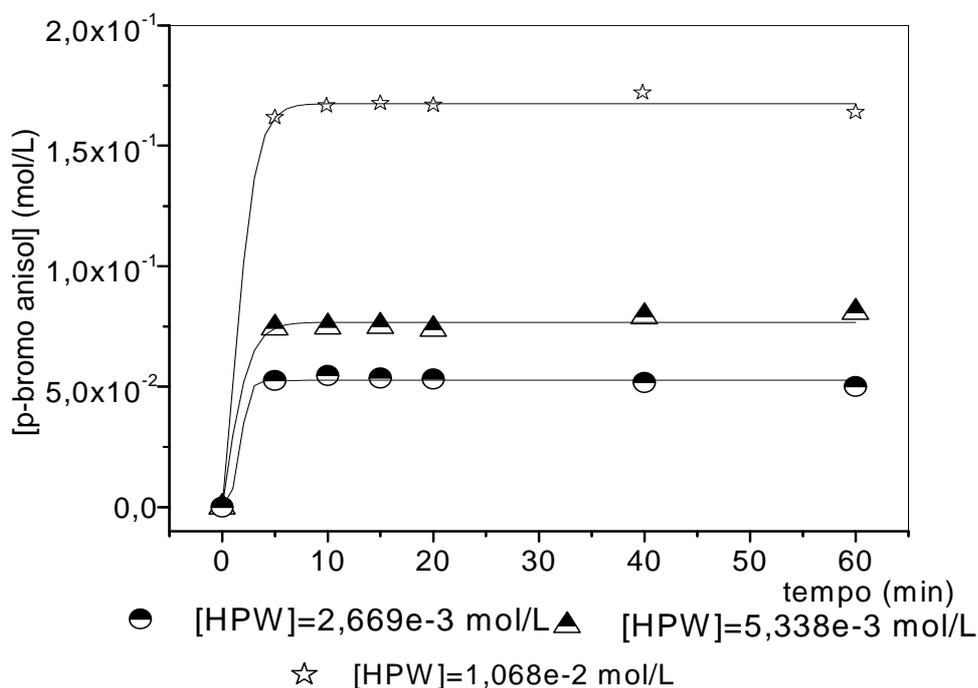


Figura 22 – Conversão a 28°C com a variação do HPW.

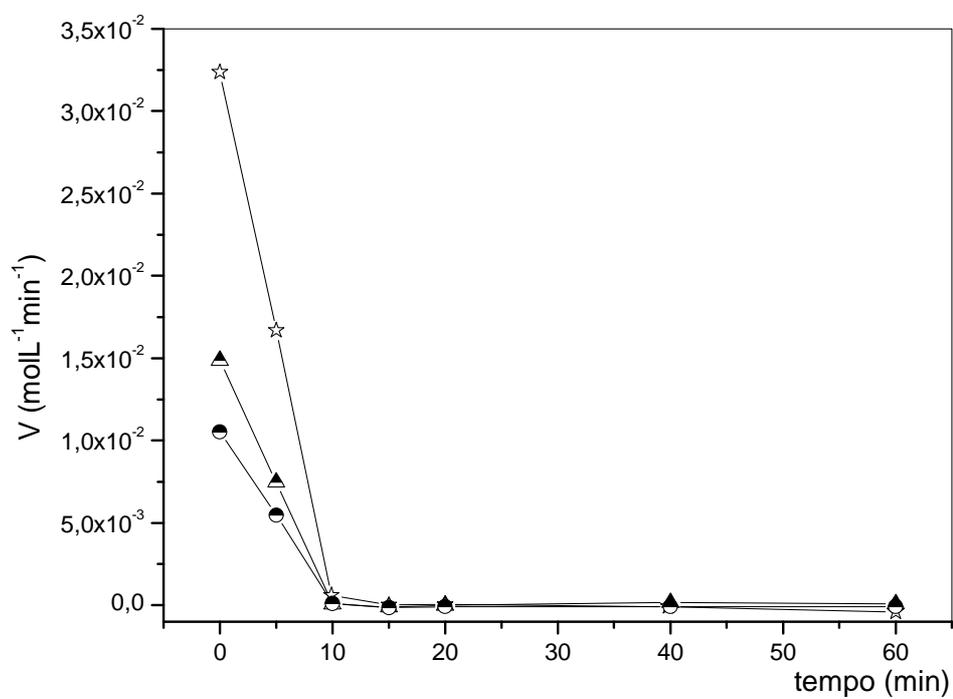


Figura 23 – Determinação das velocidades iniciais com a variação da concentração do HPW.

Foi colocado em gráfico ($\ln V_0$ versus $\ln [\text{HPW}]$), resultando em um coeficiente angular com valor de 0,98908, indicando que a reação é de primeira ordem com respeito ao HPW.

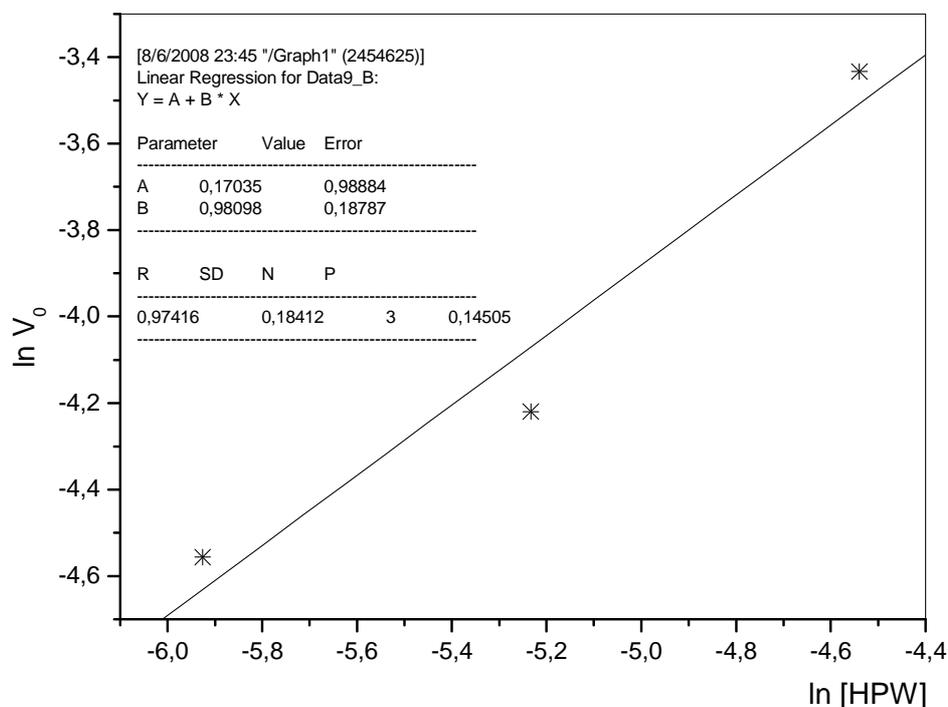


Figura 24 - Coeficiente angular B, aproximadamente, 1 indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao reagente HPW.

5.7 Variação da concentração do anisol.

O anisol variou com $1,849 \times 10^{-3}$ mol (0,2g), $4,624 \times 10^{-3}$ mol (0,5g) e $6,473 \times 10^{-3}$ mol (0,7g). Os valores foram mantidos constantes para o HPW = 0,5g, o NaBr = 0,7g, o peróxido de hidrogênio = 3mL e acetonitrila 10mL.

Com o Origin 7.5 Pro realizou-se os cálculos diferenciais para determinação das velocidades iniciais com respeito a variação do anisol.

Traçou-se um gráfico de $\ln v_0$ versus $\ln [C_6H_5OCH_3]$ obtendo-se um coeficiente angular com valor muito próximo de 1, o que nos permitiu formular a lei cinética para a reação, Equação 25

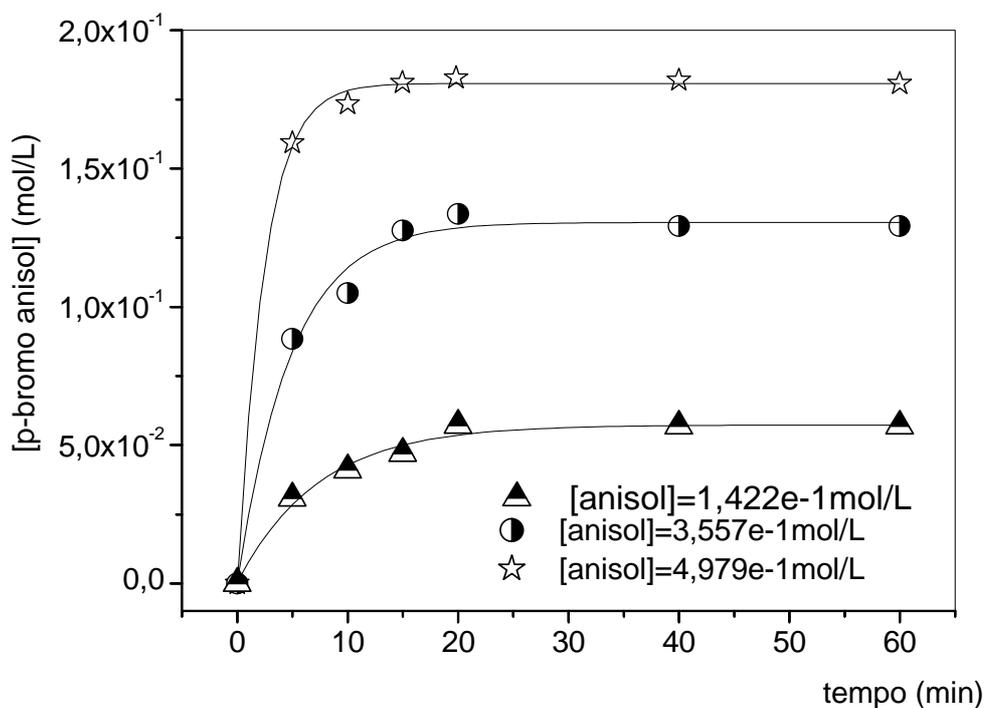


Figura 25 – Perfil de formação do p-bromo anisol; condições: anisol variando (0,2g, 0,5g, 0,7g), peróxido de hidrogênio = 3 mL, NaBr = 0,7g e acetonitrila = 10 mL.

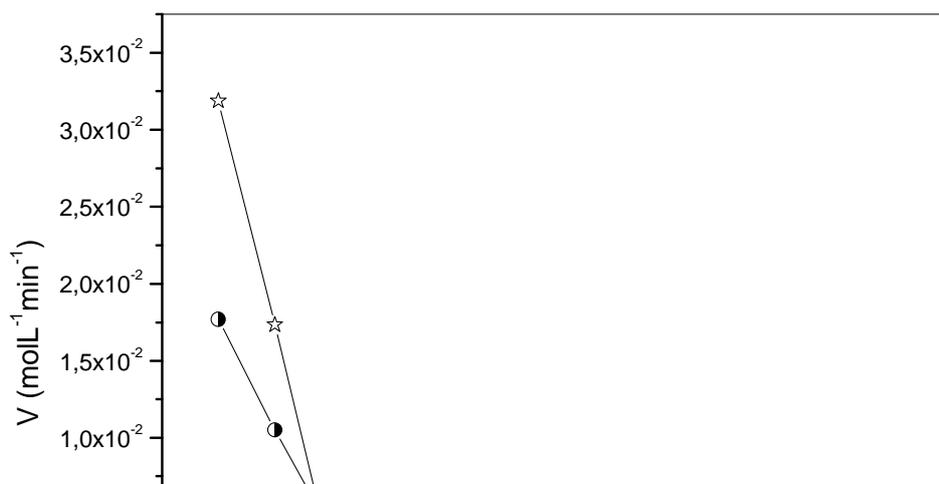


Figura 26 – Determinação das velocidades iniciais obtidas com a variação do anisol.

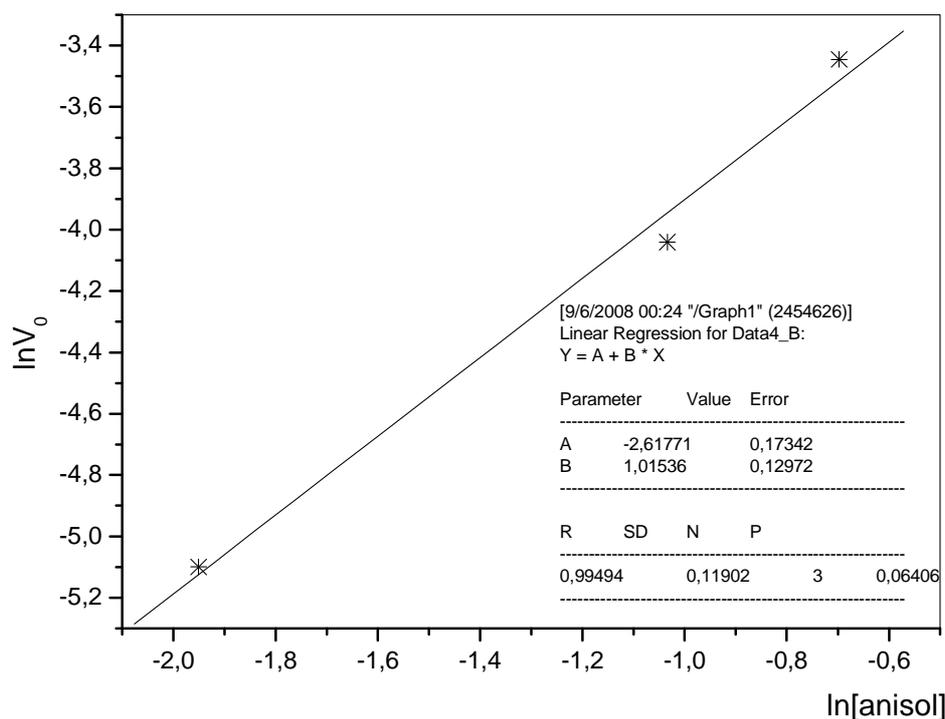


Figura 27 – Coeficiente angular B aproximadamente 1 indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao reagente anisol.

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [H_2O_2]^{1/2} [HPW] [NaBr] [Anisol]$$

5.8 Testes comparativos

Alguns testes comparativos foram realizados sendo eles:

- (1) Teste para verificar o TON do tungstato de sódio comparando-o com o do HPW;
- (2) Avaliação da quantidade de catalisador recuperada ao final da reação;
- (3) Teste para comparar o comportamento da reação com substrato possuidor de anel benzênico desativado. Usou-se a acetofenona e o nitrobenzeno, conhecidas substâncias possuidoras de anel benzênico desativado.

5.9 Turnover number do tungstato de sódio X turnover number do HPW/H₂O₂

A finalidade da realização do teste com o tungstato de sódio foi verificar se a sua estrutura teria um comportamento similar à do ânion Keggin. O teste revelou que a reação com tungstato de sódio e peróxido de hidrogênio ocorre de forma altamente exotérmica e, relativamente, instantânea. Alta liberação de gás (provavelmente da decomposição do peróxido de hidrogênio que ocorre com liberação de oxigênio) o que não se observou com a reação do HPW/H₂O₂. Isso sugere que o *cluster* presente no HPW tem um papel decisivo no controle da reação. Na Figura 28 é mostrado que a conversão não ultrapassa os 6%.

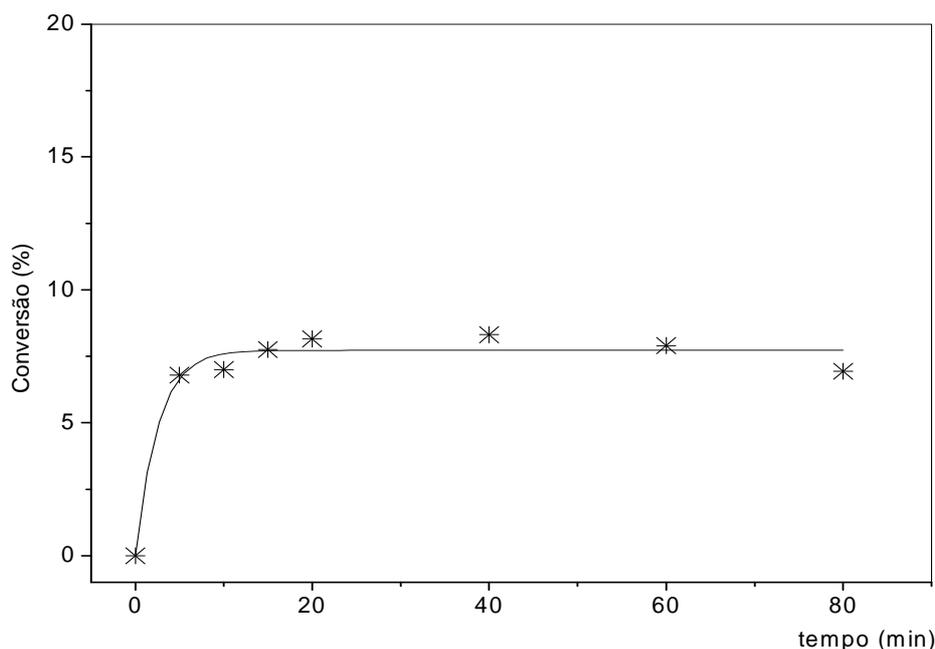


Figura 28 – Conversão do anisol utilizando tungstato de sódio como catalisador.

Estes resultados foram obtidos com $[\text{NaBr}] = 5,233 \text{ mol/L}$; $[\text{Na}_2\text{WO}_4] = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (0,56g); anisol = $3,557 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,462 \text{ mol/L}$ (3mL); acetonitrila = 10mL sendo, pois, claro TON significativo para o HPW/ H_2O_2 se compararmos ao do $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$.

Nestas condições de reação considerou-se a massa de tungstênio presente nos catalisadores HPW e tungstato de sódio. Estão presentes 0,3g de tungstênio tanto para o ensaio com HPW quanto para o ensaio com tungstato de sódio os quais possuíram volumes de solução $13 \times 10^{-3} \text{ L}$. As condições para a reação do HPW são as mesmas do tungstato de sódio, com exceção das quantidades do HPW e do tungstato de sódio, entretanto a massa de tungstênio no sistema é a mesma. Na Figura 15 é mostrado o perfil para formação de p-bromoanisol e pode-se observar seus valores excedem em muito os valores mostrados na Figura 28 a qual mostra o perfil de formação do p-bromoanisol usando-se o tungstato de sódio em substituição ao HPW.

$$\text{TON} = \text{mol de produto/mol de catalisador} \quad (\text{Eq.26})$$

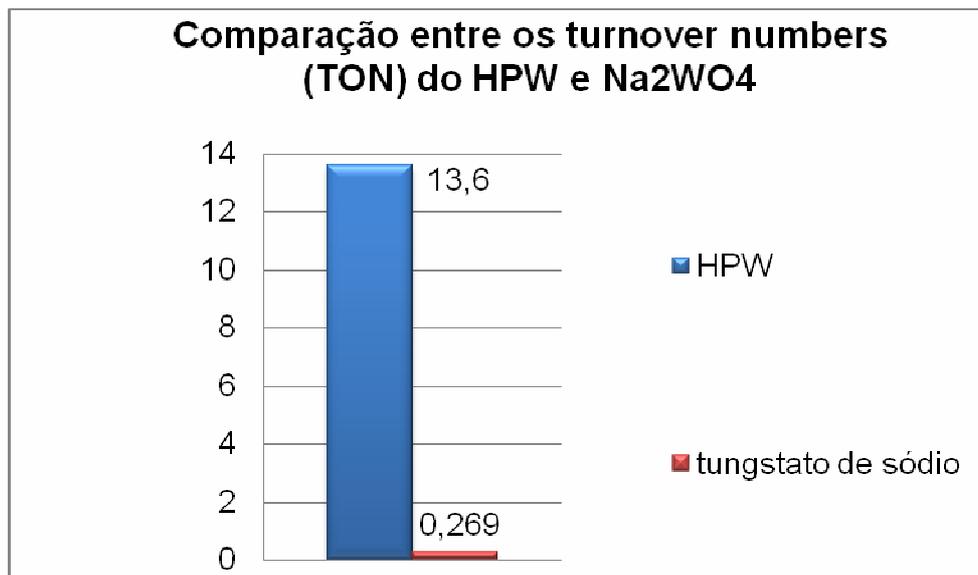


Figura 29 – Comparação entre os *turnover numbers* do ácido 12-tungstofosfórico e do tungstato de sódio.

Para as condições do tungstato de sódio descritas acima teremos:

Mol de produto = $1,39 \times 10^{-4}$ mol de 1-bromo-4-metoxi-benzeno

Mol de tungstato = $1,516 \times 10^{-3}$ mol de tungstato de sódio

$$\text{TON} = 0,269.$$

Se calcularmos o *turnover number* do HPW para condições equivalentes obteremos um valor 50,2 vezes maior.

Mol de produto = $2,35 \times 10^{-3}$ mol de p-bromo-anisol;

Mol de HPW = $1,735 \times 10^{-4}$ mol de HPW.

$$\text{TON} = 13,5$$

Os resultados mostram que a reação, usando HPW, é um processo catalítico altamente eficiente.

5.10 Teste de recuperação do heteropoliácido a 25°C

Na Figura 30 pode-se observar o espectro referente à solução de HPW usada como referência cuja massa conhecida foi de 0,055g de ácido 12-tungstofosfórico o espectro para amostra proveniente da reação no qual se pode notar uma absorvância maior, proporcional à concentração referente a massa de HPW usado na reação (0,4g de HPW), conforme é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores para solução 250 mL de HPW para resto da reação e para solução de referência.

Soluções	Absorbância (265nm)	Massa (g)
Referência	0,0643	0,055
Reação	0,4625	0,400

A recuperação do catalisador com um valor em torno de 90% mostrou que a reação catalisada com HPW/H₂O₂, possui um bom aproveitamento do ácido 12-fosfotungstico, diante das condições em que foram executados os experimentos (NaBr = 3,887x10⁻³ mol; HPW = 1,388x 10⁻⁴mol; H₂O₂ = 1,235 x 10⁻¹mol e anisol = 4,630x10⁻³ mol).

Pode-se observar que o espectro Uv-Vis para o tungstato de sódio na Figura 31, não apresenta banda que caracteriza a ligação oxigênio ponte do ânion Keggin (265 nm) que é típico na estrutura do polioxometalato. Verificou-se o percentual de recuperação do catalisador após a reação comparando-se duas soluções com concentrações distintas por espectrofotometria UV-Vis.

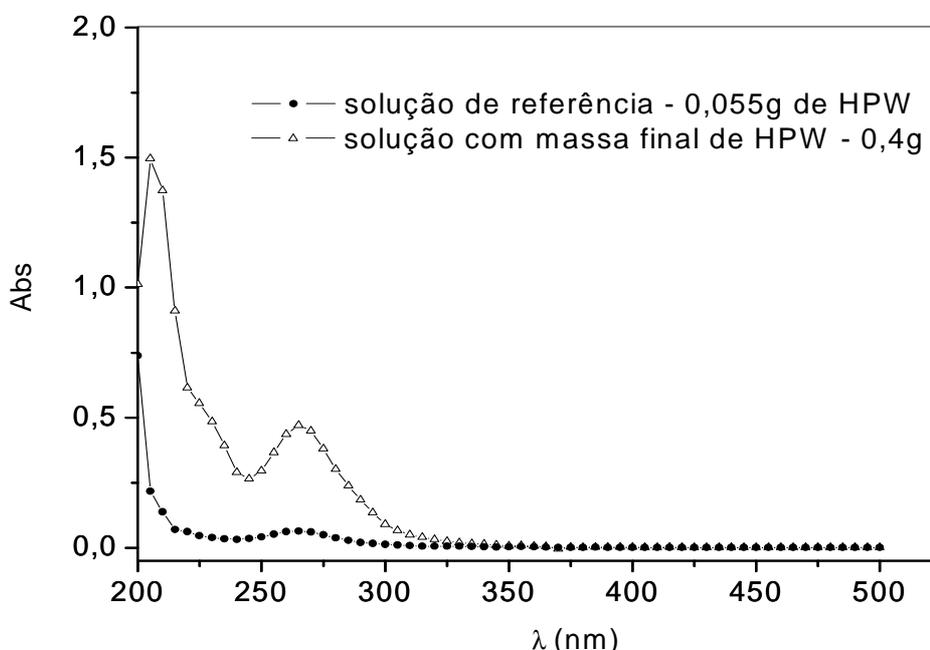


Figura 30 - Espectro para amostra da solução de referência com 0,055g de HPW e com 0,4g de HPW recuperados da reação.

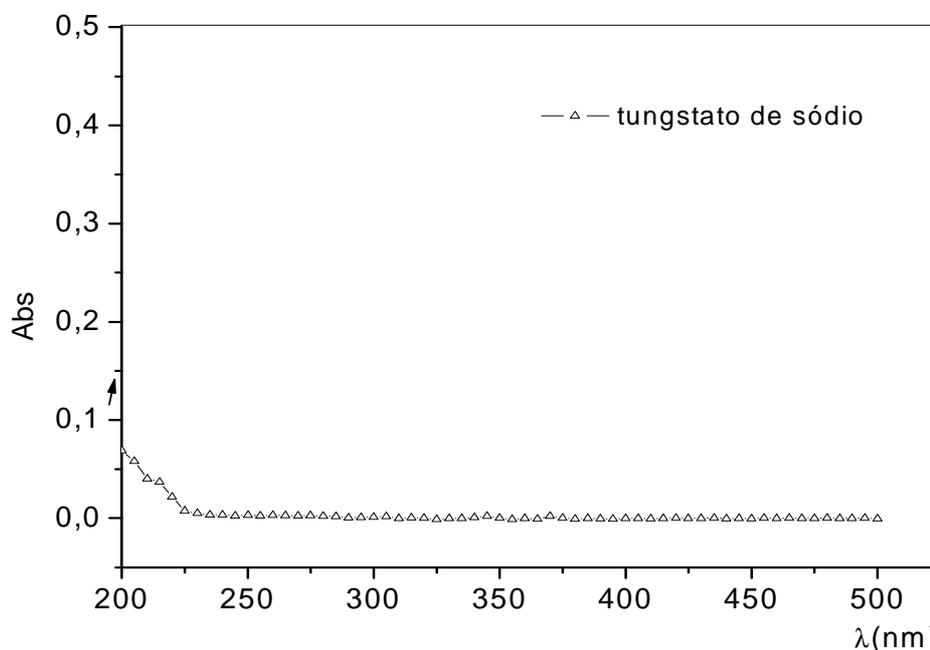


Figura 31 – Espectro UV-VIS para o tungstato de sódio.

5.11 Teste com substratos com anéis aromáticos não ativados: nitrobenzeno e acetofenona

Outros testes catalíticos foram realizados com alguns substratos o nitrobenzeno e a acetofenona, a fim de se observar o efeito dos substituintes na bromação do anel aromático sob as condições catalíticas propostas.

Observou-se uma conversão máxima de 1,0% depois de 20 min a 28 °C para a reação com nitrobenzeno, ver Figura 32. Para o referido teste usou-se

0,57 g de nitrobenzeno, 3 mL de peróxido de nitrogênio 0,7g de NaBr, 0,2g de HPW e 10 mL de acetonitrila.

Para a acetofenona obteve-se uma conversão máxima de 1,5 % depois de 80 min de reação a 28°C, Figura 33. As condições estabelecidas para a reação foram de: acetonitrila = 10 mL; H₂O₂ = 3 mL; NaBr = 0,7g HPW = 0,2g e acetofenona = 0,556g ($4,625 \times 10^{-3}$ mol).

Em ambos os casos os substituintes possuidores de anéis não ativados não favorecem a formação do produto o que pode ser um indício de que a bromação do anisol em presença do HPW/H₂O₂ ocorreu de fato por um processo eletrofílico.

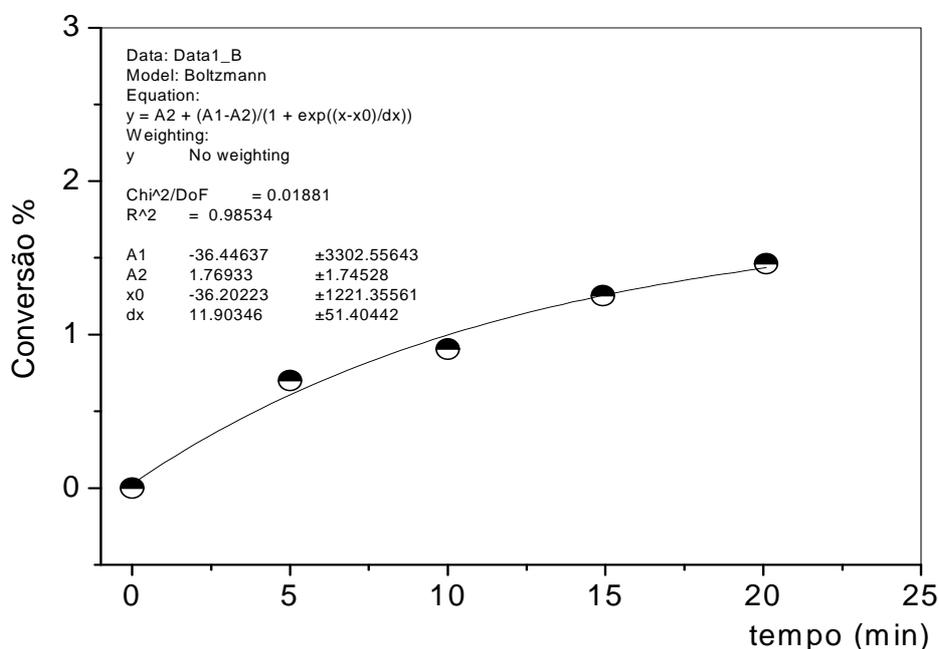


Figura 32– Conversão do nitrobenzeno. Catalisador HPW = 0,2g ($6,940 \times 10^{-5}$ mol); acetonitrila = 10 mL; H₂O₂ = 3 mL ($1,23 \times 10^{-1}$ mol); NaBr = 0,7g ($6,796 \times 10^{-3}$ mol) e nitrobenzeno = 0,57g ($4,625 \times 10^{-3}$ mol).

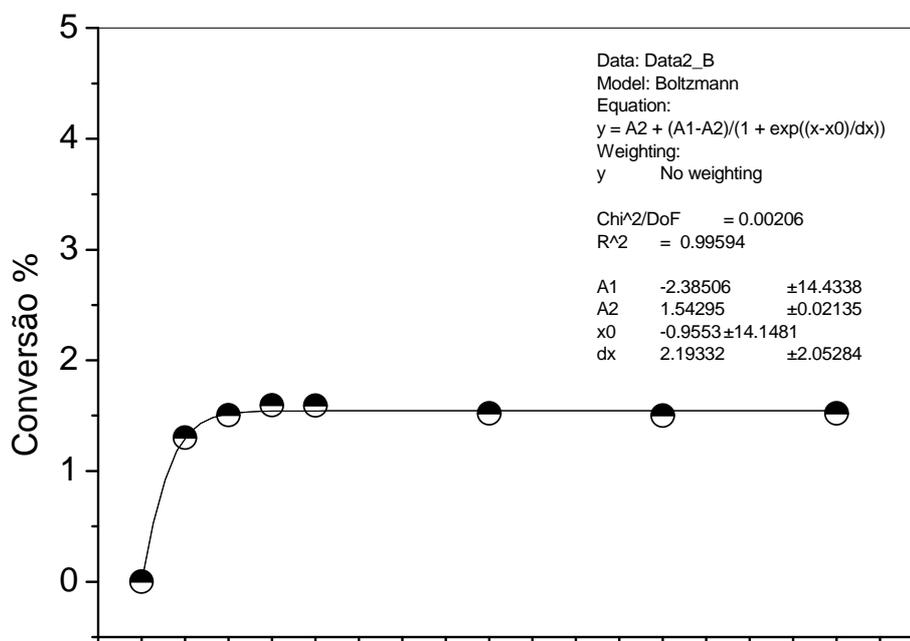


Figura 33 – Conversão da acetofenona. Catalisador HPW = 0,2g ($6,940 \times 10^{-5}$ mol); H_2O_2 = 3 mL ($1,23 \times 10^{-1}$ mol); NaBr = 0,7g ($6,796 \times 10^{-3}$ mol); acetonitrila = 10 mL e acetofenona = 0,5g ($4,167 \times 10^{-3}$ mol).

5.12 Mecanismo proposto

A lei cinética obtida (Equação 19) com base nos resultados experimentais, juntamente com a consulta bibliográfica, nos permitiu propor, como ilustrado na Figura 34, um mecanismo plausível para a reação de oxibromação do anisol sob as condições experimentais usadas neste trabalho. Este mecanismo apresenta similaridades com os mecanismos propostos na literatura para a ação das V-BPO (vanádio-bromoperoxidases) *in vivo* (Butler e colaboradores, 1993) (Butler, 1998), indicando possivelmente que heteropoliácido usado, nas condições deste trabalho, de certa forma, mimifica a ação daquelas enzimas, constituindo-se em importante contribuição para o entendimento da ação das enzimas em processos biológicos naturais.

Observando-se a lei cinética geral obtida na oxibromação do anisol, levando-se em conta os possíveis equilíbrios rápidos estabelecidos durante o

processo e usando-se a aproximação do Estado Estacionário, foi possível chegar à lei cinética geral da reação encontrada experimentalmente, sugerindo, assim, a provável composição do Estado de Transição, cuja etapa de formação é a etapa de controle cinético da reação.

Na lei cinética geral não aparece um termo de concentração de H^+ pois não foi feito o estudo do efeito desta variável já que o sistema foi mantido em meio ácido para a estabilização da unidade Keggin durante a reação. Contudo no mecanismo foi considerada a assistência do próton H^+ na ativação do peroxometal para a oxidação do brometo. Como se observa na etapa 1, há um equilíbrio rápido na formação do peroxometal (intermediário $[I]_1$ – $HPW(O)_2H$), representado pela constante de equilíbrio K_1 , observando-se neste equilíbrio a assistência do H^+ .

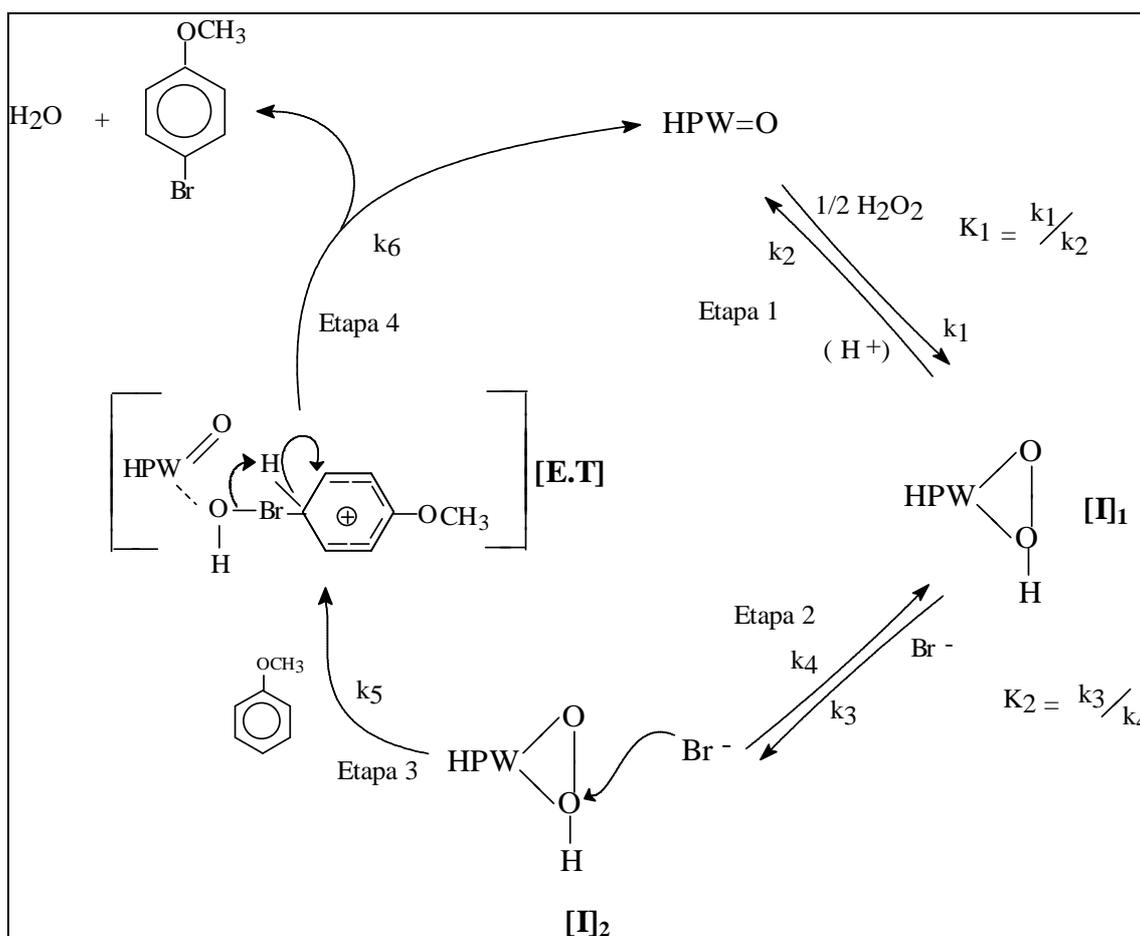


Figura 34 – Mecanismo proposto para a reação de bromação do anisol por ativação do peróxido de hidrogênio por HPW.

Na etapa 2, observa-se um segundo equilíbrio rápido (K_2) representando a formação do intermediário ($[I]_2 - HPW(O)_2Br^+$) o qual possivelmente foi o eletrófilo ativo na bromação do anisol. Na presença do anisol, etapa 3 (k_5), o intermediário ativo $[I]_2$ promoveu o ataque eletrofílico ao núcleo aromático do anisol, conduzindo ao estado de transição proposto na forma de um complexo- σ (intermediário de Wheland) a partir do qual, na etapa 4 rápida (k_6), foi formado o p-bromo anisol, recuperando-se o catalisador.

5.12.1 Tratamento matemático: aproximação (estado estacionário)

Etapa 1

$$\frac{d[I]_1}{dt} = 0 \quad \text{Eq.27}$$

$$\frac{d[I]_1}{dt} = k_1[HPW = O][H_2O_2]^{1/2} - k_2[HPW(O)_2] \quad \text{(Eq.28)}$$

$$k_1[HPW = O][H_2O_2]^{1/2} = k_2[HPW(O)_2] \quad \text{(Eq.29)}$$

$$[HPW(O)_2] = \frac{k_1[HPW = O][H_2O_2]^{1/2}}{k_2} = K_1[HPW = O][H_2O_2]^{1/2} \quad \text{(Eq.30)}$$

Etapa 2

$$\frac{d[I]_2}{dt} = 0 \quad (\text{Eq.31})$$

$$\frac{d[I]_2}{dt} = k_3[HPW(O)_2][Br^-] - k_4[HPW(O)_2][Br^+] \quad (\text{Eq.32})$$

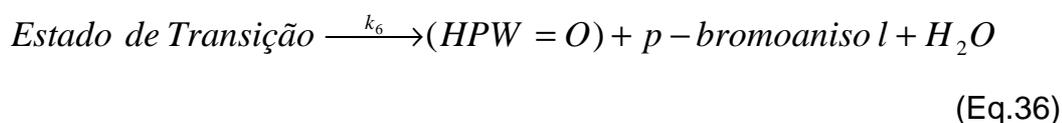
$$\frac{k_3}{k_4} = K_2 = \frac{[HPW(O)_2][Br^+]}{[HPW(O)_2][Br^-]} = \frac{[HPW(O)_2][Br^+]}{K_1[HPW = O][H_2O_2]^{1/2}[Br^-]} \quad (\text{Eq.33})$$

$$[HPW(O)_2 Br^+] = K_1 K_2 [HPW = O][H_2O_2]^{1/2}[Br^-] \quad (\text{Eq.34})$$

Etapa 3.

Velocidade de formação do estado de transição:

$$\frac{d[ET]}{dt} = k_5[HPW(O)_2][Br^+][Anisol] = k_5 K_1 K_2 [HPW = O][H_2O_2]^{1/2}[Br^-][Anisol] \quad (\text{Eq.35})$$



5.12.2 Tratamento matemático da lei cinética geral para a determinação da constante cinética da reação

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [H_2O_2]^{1/2} [HPW] [NaBr] [Anisol] \quad (\text{Eq.37})$$

$$Velocidade = \frac{d[P]}{dt} \quad (\text{Eq. 38})$$

No sistema, o catalisador pode encontrar-se em diversas formas:

HPW=O

Intermediário [I]₁

Intermediário [I]₂

Substituindo-se na Equação 35 [HPW] por [HPW]_{Total}

$$V = \frac{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[HPW]_T[Br^-][An]}{1 + K_1[H_2O_2]^{1/2} + K_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-]} \quad (\text{Eq.39})$$

Reordenando-se os termos:

$$\frac{V}{[HPW]_T} = \frac{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-][An]}{1 + K_1[H_2O_2]^{1/2} + K_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-]} \quad (\text{Eq.40})$$

Fazendo-se o recíproco da expressão:

$$\frac{[HPW]_T}{V} = \frac{1}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-][An]} + \frac{K_1[H_2O_2]^{1/2}}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-][An]} + \frac{K_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-]}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-][An]} \quad (\text{Eq.41})$$

$$\frac{[HPW]_T}{V} = \frac{1}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[Br^-][An]} + \frac{1}{kK_2[Br^-][An]} + \frac{1}{k[An]} \quad (\text{Eq.42})$$

Pondo $1/[Br^-]$ em evidência:

$$\frac{[HPW]_T}{V} = \frac{1}{[Br^-]} \left\langle \frac{1}{kK_1K_2[H_2O_2]^{1/2}[An]} + \frac{1}{kK_2[An]} \right\rangle + \frac{1}{k[An]} \quad (\text{Eq.43})$$

Usando-se a variação inicial da concentração de brometo, mantendo-se as concentrações dos outros reagentes constantes, obtém-se uma relação linear da forma geral:

$$\frac{[HPW]_T}{V} = Const. \frac{1}{[Br^-]} + \frac{1}{k[An]} \quad (\text{Eq.44})$$

Fazendo-se o gráfico $\frac{[HPW]_T}{V}$ vs $\frac{1}{[Br^-]}$ obtém-se uma reta cujo coeficiente linear é: $\frac{1}{k[An]}$. Sendo a concentração do anisol constante e conhecida, pelo valor do coeficiente linear determina-se $k \equiv k_5$.

$$\frac{1}{k[An]} = 0,13 \quad (\text{Eq.45})$$

$$\frac{1}{k \times 0,30} = 0,12 \quad (\text{Eq.46})$$

$$\frac{1}{k} = 0,036 \quad (\text{Eq.47})$$

$$k = 27,7 \text{ min}^{-1}.$$

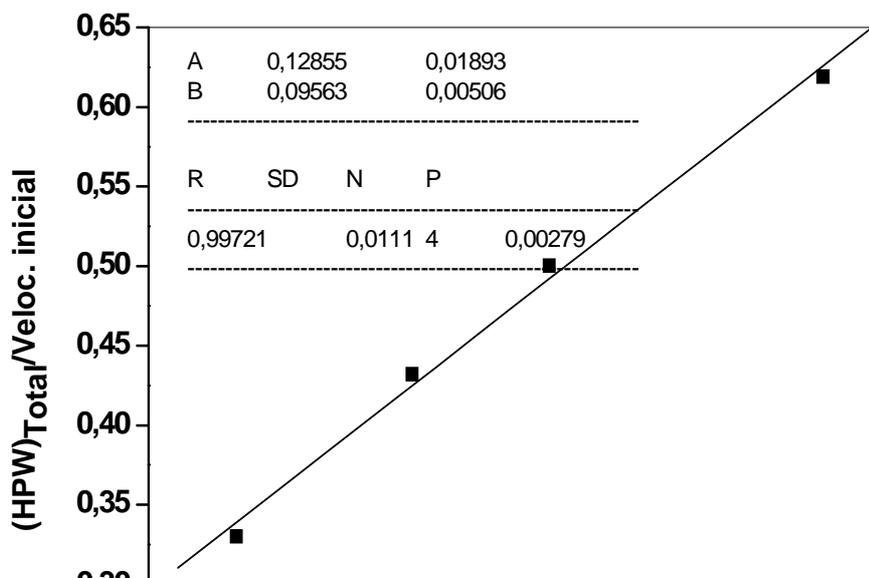


Figura 35 – Gráfico determinação da constante cinética.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

- ❖ Os resultados experimentais mostraram que o sistema catalítico HPW/H₂O₂ é ativo e muito seletivo na síntese de p-bromoanisol, importante intermediário da Química Fina;
- ❖ O sistema catalítico proposto é uma alternativa bastante interessante dos pontos de vista ambiental e econômico, pois a bromação do aromático foi feita através da oxidação do brometo e posterior substituição eletrofílica no núcleo aromático, evitando-se o uso de bromo molecular que é tóxico e difícil de operar, além de, em muitos casos, necessitar de grandes quantidades de haletos metálicos como ativadores, os quais são considerados muito tóxicos ao ambiente;
- ❖ Foi possível, a partir da lei cinética geral, propor um mecanismo plausível para a reação o qual mostrou ser bem parecido com os

mecanismos propostos na literatura para as reações de bromoperoxidase que acontecem em seres vivos, podendo o aprofundamento do estudo do sistema catalítico usado servir para a melhor compreensão tão desejada da ação das haloperoxidases.

CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS

Diante do potencial catalítico observado para o HPW e o H_2O_2 em diversas áreas que vão desde o controle de poluentes a produção de insumos importantes da química fina, outras investigações com outros HPA's e outros substratos orgânicos em reações que ocorram em sistemas aquosos mostram-

se bastantes promissores. Do mesmo modo, o aprofundamento do mecanismo proposto por meio de técnicas espectroscópicas adequadas e sua confirmação ou o estudo de outras fontes de bromo catalisadas com HPW em meio aquoso envolvendo diversos substratos orgânicos mostra-se como alternativa interessante de continuidade desse trabalho, portanto algumas propostas para que o trabalho possa ser continuado seriam:

- ❖ Aprofundar os estudos para a confirmação do mecanismo através do estudo espectroscópico para a identificação dos intermediários (se possível);
- ❖ Fazer modificações químicas no HPW (V, Mo, Co, Fe etc) e verificar seus efeitos no comportamento da reação;
- ❖ Usar sais insolúveis dos HPA's Keggin modificados em processos heterogêneos nesta reação;
- ❖ Estudar novas fontes de brometo e o efeito de outros solventes, inclusive a água;
- ❖ Estudar a oxibromação de outros substratos aromáticos de interesse econômico.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, Waldemar, et al.. Catalytic oxidations by peroxy, peroxo and oxo metal complexes: an interdisciplinary account with a personal view. **Journal of Organometallic Chemistry**. Vol. 661, pp. 3-16, 2002.

ANASTAS, Paul T.; Kirchoff, Mary M. and WILLAMSON, Tracy C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. **Applied Catalysis A: General**, pp. 1-13, 2001.

BÉLANGER, R.; MOFFAT, J. B.. The sorption and reduction of nitrogen oxides by 12-tungstophosphoric acid and its ammonium salt. **Catalysis Today**, Vol. 40, pp. 297-306, 1998.

BIELANSKI, A., et al.. Polyoxometalates as the catalysts for tertiary ethers MTBE and ETBE synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, Vol. 249, pp. 2222-2231, 2005.

BORA, Upasana, et al.. Peroxometal-mediated environmentally favorable route to brominating agents and protocols for bromination of organics. **Pure Appl.Chem.**, pp. 93-102, 2001.

BRÉGEAULT, Jean-Marie, et al.. From polyoxometalates to polyoxoperoxometalates and back again; potencial applications. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, pp. 177-189, 2006.

BURRINGTON, James D.; JOHNSON, John R.; PUDELSKI, John K.. Cationic polymerization using heteropolyacid salt catalysts. **Topics in Catalysis.**, Vol. 23, agosto, 2003.

BUTLER, Alison; WALKER, Jerrylaine Vanessa. Marine Haloperoxidases. **Chem. Rev.**, , Vol. 93, pp. 1937-1944, 1993.

BUTLER, Alison. Vanadium haloperoxidases. **Bio-Inorganic Chemistry**, pp. 279-285, 1998.

CALIMAN, Ednéia; DIAS, José Alves. [www.s bq.org.br](http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0833-2/index.html). Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0833-2/index.html>>. Acesso em 29 set. 2007.

CAPRA, F.. **A Teia da Vida**. São Paulo: Ed. Cultrix, 1996.

CARDOSO, Luiz A. Martins. **Heterocompostos Keggin na Síntese de Cetonas Aromáticas, por Acilação de Friedel-Crafts e por Oxidação de Compostos Aromáticos com Peróxido de Hidrogênio**. (Tese de Doutorado). Salvador, Bahia p.45 , 2004.

CAVANI, Fabrizio. Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties. **Catalysis Today.**, pp. 73-86, 1998.

CHOUARY, B. M.; et al.. The first example of bromination of aromatic compounds with unprecedented atom economy using molecular bromine. **Applied Catalysis.**, Vol. 251, pp. 397-409, 2003.

COLPAS, Gerard J.; et al.. Funtional Models for Vanadium Haloperoxidase: Reativity and Mechanism of Halide Oxidation. **Journal American Chemical Society.**, Vol. 118, pp. 3469-3478, 1996.

DIAS, José A.; OSEGOVIC, J. P.; DRAGO, R. S.. The Solid Acidity of 12-Tungstophosphoric Acid. **Journal of Catalysis.**, Vol. 183, pp. 83-90, 1999.

DUPONT, J.. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova.**, pp. 12-13, 2002.

DUPONT, J.. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. **Química Nova.**, pp. 825-831, 2000.

SOUZA, Edward de. **Fundamentos de Termodinâmica e Cinética Química.** Editora EFMG, Belo Horizonte, MG.

FINKE, Richard G.; DROEGE, Michael W.; DONAILLE, Peter J.. Trivacant heteropolytungstate derivatives. 3.1 Rational synthesis, characyerization, two dimensional 183W NMR and properties of P2W18M4(H2O)O6810- and P4W30M4(H2O)2O11216- (M=Co, Cu, Zn). **Inorg. Chem.**, Vol. 26, pp. 3886-3896, 1987.

FORMOSINHO, Sebastião J.. **Fundamentos de Cinética Química.** Editora Calouste Gulbenkian, 1982, Lisboa.

GRIBBLE, Gordon W.. Naturally occurring organohalogen compounds - a survey. **Journal of Natural Product.**, Vol. 55, 10, pp. 1353-1395, 1992.

GRIBBLE, Gordon W.. The diversity of naturally occurring organobromine compounds. **Chem. Soc. Rev.**, Vol. 28, pp. 335-346, 1999.

HASHIMOTO, Masato; et al.. A 31P-NMR study of peroxo species formed during oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide in tri-n-butylphosphate catalysed by heteropolyacids. **Topics in Catalysis.**, pp. 2-4, 2001.

HILL, Craig L.; PROSSER-MCCARTHA, Christina M.. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. **Coordination Chemistry Reviews.** 1995, Vol. 143, pp. 407-455.

HORCAJO, Joan Miquel Maestre.. **Propiedades electrónicas y magnéticas en polioxometalatos de Lindqvist y de Keggin.** (Tese de Doutorado): Universitat Rovira I Virgili, 2003.

IQ.UFRJ. **Reciclagem de Lixo e Química Verde.** Disponível em: <http://www.ccmn.ufrj.br/curso/trabalhos/pdf/quimicatrabalhos/quimica_meioambiente/quimicaeamb2.pdf>. Acesso em 2007.

JEANNIN, Yves.. The Nomenclature of Polyoxometalates: How to Connect a Name and a Structure. **Chem. Rev.**, Vol. 98, pp. 51-76, 1998.

JONES, Craig W.. **Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives.** Cambridge : Royal Society of Chemistry, 1999.

KEGGIN, J. F.. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. **JSTOR.**, pp. 75-100, 1933.

KONISHI, H.; et al.. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, p. 591, 1989.

KOZHEVNIKOV, I.V.. **Catalysis by Polioxometalatos.** United Kingdon : John Wiley & Sons, Ltda., 2002.

KOZHEVNIKOV, I.V.. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquis-Phase Reactions. **Chemical Review**, , Vol. 98, pp. 171-198, 1998.

MALMVÄRN, Anna.. **Brominated natural products at different trophic levels in the Baltic Sea.**(Tese de Doutorado), Stockolm, Sweden : Department of Enviromental Chemistry - Stockholm University,. ISBN 91-7155-366-5, 2007.

MATTOS, Ivanildo Luiz de; et al.. Peróxido de Hidrogênio: importância e determinação. **Quimica Nova**, pp. 373-380, 2003.

MEISTER, Gretchen E.; BUTLER, Alison. Molybdenum (VI)- and Tungsten (VI) - Mediated Biomimetic Chemistry of Vanadium Bromoperoxidase. **Inorg. Chem.**, Vol. 33, pp. 3269-3275, 1994.

MELGO, Marisa Simone; SCHUCHARDT, Ulf. **Oxidação do Cicloexano a Cicloexanona pelo Processo Wacker.** (Dissertação de Mestrado). Univerdade Estadual de Campinas, 2004.

MISONO, M.; et al.. Catalysis by heteropolycompounds. III. The structure and properties of 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten ($H_3PMo_{12}xWxO_{40}$) and their salts pertinent fo heterogeneous catalysis. **Bull.Chem.Soc.Jpn.**, Vol. 55, pp. 400-406, 1982.

MISONO, Makoto. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. **Chem. Communc.**, pp. 1141-1152, 2001.

MISONO, Makoto; et al.. Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in variety of reaction media. **Pure Appl. Chem.**, pp. 1305-1311, 2000.

MIZUNO, N.; MISONO, M.. Heteropolyacid catalysts. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, Vol. 2, pp. 84-89, 1997.

MOISEEV, Ilya I. Hydrogen peroxide, water oxide and catalysis. **Jounal Molecular Catalysis.**, pp. 1-23, 1997.

NATÁLIO, Filipe André; et al.. Holoperosidases de Vanádio - Enzimas Muito Versáteis. Disponível em: <www.google.com.br>. Acessado em: 18 de fev., 2008.

NOGUEIRA, Raquel F.P.; JARDIM, Wilson F.. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova.**, Vol. 21, pp. 69-72, 1997.

REYNOLDS, Martha S.; et al.. Kinetics of bromide oxidation by peroxo complexes of molybdenum (VI) and tungsten(VI). **Inorganica Chimica Acta.**, pp. 225-230, 1997.

SANDERSON, William R.. Cleaner industrial processes using hydrogen peroxide. **Pure Appl. Chem.**, pp. 1289-1304, 2000.

SEIFRIZ, Ilana. **Propriedades Antioxidantes de Produtos de Origem Natural com Potencial Medicinal.** (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina,. pp. 46-47, 2004.

SMITH, Keith; HE, Ping; TAYLOR, Ashley. Selective para-bromination of phenyl acetate under the control of zeolites, bases, acetic anhydride or metal acetates in the liquid phase. **Green Chemistry**, pp. 35-38, 1998.

TIMOFEEVA, M. N.. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis.**, Vol. 256, pp. 19-35, 2003.

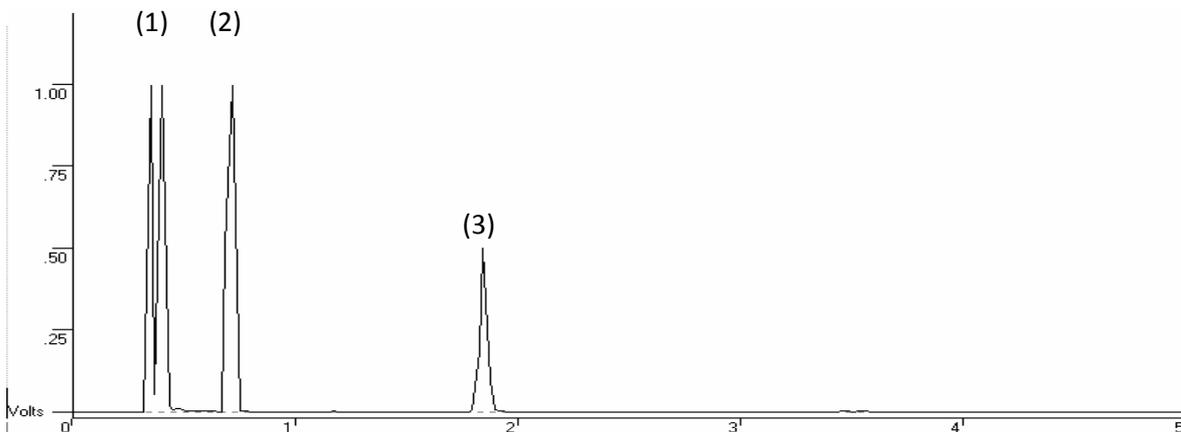
TSUJI, Katsuyuki; et al.. **Green & Sustainable Chemistry Network.** [Online] 17 de outubro de 2007. Disponível em: < <http://www.gscn.net/index.html>>. Acessado em: 05 de jan. de 2008.

WIKIPEDIA. **Wikipedia A Enciclopédia Livre.** Wikipedia. [Online]. Disponível em: < <http://www.wikipedia.org>> . Acessado em: 07 de dez., 2007.

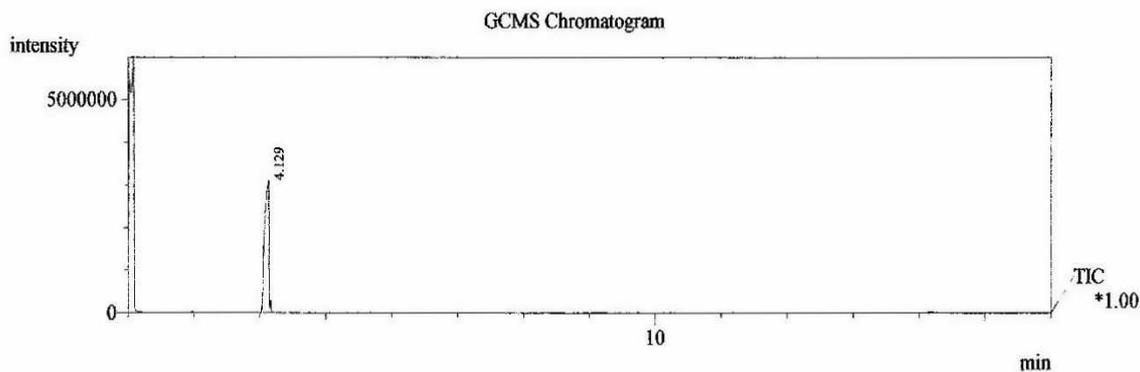
WIKIPEDIA. **Wikipedia A Enciclopédia Livre.** *Wikipedia.* [Online]. Disponível em: < <http://www.wikipedia.org>>. Acessado em: 03 de maio, 2007.

APÊNDICES E ANEXOS

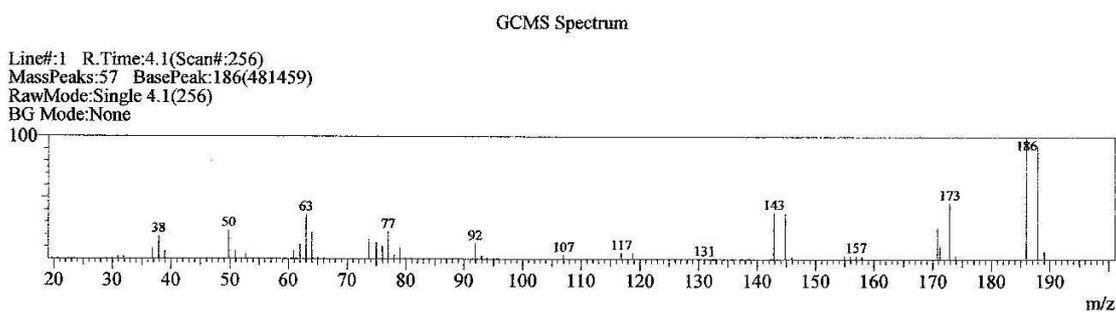
APÊNDICE 1 - CROMATOGRAMAS



Cromatograma CG-FID típico da reação. (1) acetonitrila/dicloroetano; (2) anisol; (4) p-bromo anisol.



Cromatograma CG-MS.



Line#:1 R.Time:4.1(Scan#:256)
MassPeaks:57 BasePeak:186(481459)
RawMode:Single 4.1(256)
BG Mode:None

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	%Total	Name
1	4.129	4.008	4.200	14160984	3105118	4.56		100.00	1-bromo-4-metoxi-benzo
				14160984	3105118			100.00	

Espectro CG-MS

ANEXO 1- TRABALHOS APRESENTADOS E SUBMETIDOS

1. **EVENTO:** XX Simpósio Ibero-americano de Catálise
TRABALHO: Bromação do anisol via oxidação de brometo, na presença de ácido dodecafosfotúngstico (HPW) e peróxido de hidrogênio.
AUTORES: Luciano Souza Sampaio, Creuza Souza Silva e Luiz Augusto Martins Cardoso.
PERÍODO: 17 a 22 de setembro de 2006
LOCAL: Gramado – Rio Grande do Sul

2. **EVENTO:** II Jornada de Construção da Pesquisa Científica
TRABALHO: Síntese de intermediários para química fina e farmacêutica através de acilação de Friedel-Crafts catalisado pelo heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em sílica usando acetonitrila como solvente.
AUTORES: Gil Luciano Guedes dos Santos, Creuza Souza Silva, Luciano Souza Sampaio e Luiz Augusto Martins Cardoso.
PERÍODO: 12 a 14 de abril de 2007.
LOCAL: Jequié – Bahia

3. **EVENTO:** II Jornada de Construção da Pesquisa Científica
TRABALHO: Bromação do anisol via oxidação de brometo, na presença de ácido dodecafosfotúngstico (HPW) e peróxido de hidrogênio.
AUTORES: Luciano Souza Sampaio, Gil Luciano Guedes dos Santos, Creuza Souza Silva e Luiz Augusto Martins Cardoso.

PERÍODO: 12 a 14 de abril de 2007.

LOCAL: Jequié – Bahia

4. EVENTO: 14º Congresso Brasileiro de catálise

TRABALHO: Uso de acetonitrila como solvente em acilação de Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno na presença de heteropoliácido do tipo Keggin.

AUTORES: Gil Luciano Guedes dos Santos, Creuza Souza Silva, Luciano Souza Sampaio e Luiz Augusto Martins Cardoso.

PERÍODO: 16 a 19 de setembro de 2007.

LOCAL: Porto de Galinhas – Pernambuco

5. EVENTO: 14º Congresso Brasileiro de catálise

TRABALHO: Uso do Peróxido de Hidrogênio em Reação de bromação do anisol por catálise com H₃PW₁₂O₄₀

AUTORES: Luciano Souza Sampaio, Gil Luciano Guedes dos Santos, Creuza Souza Silva e Luiz Augusto Martins Cardoso.

PERÍODO: 16 a 19 de setembro de 2007.

LOCAL: Porto de Galinhas – Pernambuco

6. EVENTO: XV Congresso Argentino de Catálise/ 4º Congresso de Catálise do Mercosul

TRABALHO: Uso do ácido dodecafotúngstico (HPWSi₄₀) suportado em sílica como catalisador na acilação do anisol usando solventes de diferentes polaridades.

AUTORES: Creuza Souza Silva, Gil Luciano Guedes dos Santos,
Luciano Souza Sampaio e Luiz Augusto Martins Cardoso.

PERÍODO: 12 a 16 de novembro de 2007.

LOCAL: La Plata – Argentina

7. EVENTO: VIII ERCat – Encontro Regional de Catálise

TRABALHO: Potencial Catalítico do Sistema HPW/H₂O₂ na
Bromação Oxidativa do Anisol em Meio Homogêneo.

AUTORES: Luciano S. Sampaio, Daniel M. de Oliveira, Luiz A. M.
Cardoso.

PERÍODO: 16 a 17 de maio de 2008.

LOCAL: Campinas – Paulínia – SP.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)