



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PGQUI**



**CREUZA SOUZA SILVA**

**ESTUDO DA ACILAÇÃO DO ANISOL COM ANIDRIDO  
ACÉTICO USANDO O SOLVENTE ACETONITRILA NA  
PRESENÇA DO ÁCIDO DODECAFOSFOTÚNGSTICO  
(HPWSi40) SUPORTADO EM SÍLICA.**

**Jequié – Ba**

**2007**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**CREUZA SOUZA SILVA**

**ESTUDO DA ACILAÇÃO DO ANISOL COM ANIDRIDO  
ACÉTICO USANDO O SOLVENTE ACETONITRILA NA  
PRESENÇA DO ÁCIDO DODECAFOSFOTÚNGSTICO  
(HPWSi40) SUPORTADO EM SÍLICA.**

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.

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso**

**Jequié – Ba  
2007**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PGQUI**

CREUZA SOUZA SILVA

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:

---

Profº Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso  
(Orientador)

---

Profº Dr.

---

Profº Dr.

## *Aula de Vôo*

*O conhecimento  
caminha lento feito lagarta.  
Primeiro não sabe que sabe  
e voraz contenta-se com cotidiano orvalho  
deixado nas folhas vividas das manhãs.*

*Depois pensa que sabe  
e se fecha em si mesmo:  
faz muralhas,  
cava trincheiras,  
ergue barricadas.  
Defendendo o que pensa saber  
levanta certeza na forma de muro,  
orgulha-se de seu casulo.*

*Até que maduro  
explode em vôos  
rindo do tempo que imagina saber  
ou guardava preso o que sabia.  
Voa alto sua ousadia  
reconhecendo o suor dos séculos  
no orvalho de cada dia.*

*Mas o vôo mais belo  
descobre um dia não ser eterno.  
É tempo de acasalar:  
voltar à terra com seus ovos  
à espera de novas e prosaicas lagartas.*

*O conhecimento é assim:  
ri de si mesmo*

*E de suas certezas.  
É meta de forma  
metamorfose  
movimento  
fluir do tempo  
que tanto cria como arrasa*

*a nos mostrar que para o vôo  
é preciso tanto o casulo  
como a asa*

*Mauro Iasi*

*A Deus*  
*À minha família*  
*Aos meus amigos*

## *Agradecimentos*

*Sou e serei eternamente grata, ao meu **DEUS**, pois sempre estive,  
está e estará ao meu lado, nunca me abandonou!!  
Nele eu sempre posso confiar!! Ele é fiel!!!*

"O Senhor é a minha força e o meu escudo; nele confiou o meu coração, e fui socorrido: pelo que o meu coração salta de prazer, e com o meu canto o louvarei." (Salmos 28: 7)

*Ao meu orientador **Luiz Augusto Martins Cardoso**, sempre serei grata,  
pela orientação, apoio, alegria, energia, paciência, amizade, ensinamentos,  
compreensão, dedicação,....  
Que Deus te pague em bênçãos tudo que fez por mim.*

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina". (Cora Coralina)

*Especial ao meu esposo **Cláudio** e ao meu filho **Donato**,  
só Deus irá recompensar tanto amor, carinho e compreensão que tiveram comigo!  
Amo vocês!!! Vocês são as pessoas mais especiais na minha vida !!!*

*À minha família, principalmente minha querida mãe **Francisca**,  
que soube compreender e apoiar-me em mais esta jornada.*

*À minha amiga-irmã **Elenir**, anjo que Deus enviou para ajuda-me em tudo,  
amiga sem igual!! Deus te abençoe sempre!!!*

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis". (Fernando Pessoa)

*Ao meu amigo **Gil Luciano**, pelos momentos de aprendizagem, amizade, alegria,  
apoio, descontração... Foi muito gratificante tê-lo perto nesta etapa de minha  
vida, sempre disposto a me ajudar!!!  
Amigos assim são raros!!! Deus te abençoe!!!*

*Aos amigos, **Marcos Bezerra** e **Anderson Sousa**, que sempre me  
incentivaram e apoiaram esta jornada!*

*A distância não atrapalhou a energia da amizade tão sincera!!  
Aos amigos Adilson, Marinaiva, Kátia, Eliana, Vani, Gal, Josevaldo, Lúcia  
Batista, Conça Andrade e muitos outros amigos e colegas que souberam  
compreender minha ausência, pela compreensão, apoio, amizade...com palavras,  
gestos, telefonemas, e-mails...me incentivavam nesta caminhada!!!  
Vocês são demais!!! Vocês são especiais pra mim!!!*

"O amigo não é aquele que nos faz algum bem, mas aquele que está sempre e em toda parte junto conosco." (Anônimo)

*Aos amigos, Luciano Sampaio, Moacy, Antonio Moab, Angélica, Núbia,  
Marcio, Jarbas, Haroldo, Hiderlan, Leandra, Cleber, Luana Novais, Gama,  
Zuleide, Melina, Daniela, Paulo Roberto, Ítalo, John, André, Daniel, Ana  
Paula Oliveira, Débora, Robson, Saulo, Anaildes, Bruno, Adenildes, Aldenor,  
Geisiane, Rafael, Agda, Hygor, Lindiana, Luana Sena, Graciete, Adriana,  
Douglas, Patrícia, Thiago, Monaliza, Luciana...  
Obrigada pelo apoio e amizade!  
Jamais esquecerei os momentos que passamos juntos!!!*

"Há pessoas que nos falam e nem as escutam; há pessoas que nos ferem e nem cicatrizes deixam. Mas há pessoas que, simplesmente, aparecem em nossa vida e que marcam para sempre..." (Cecília Meireles)

*Aos professores do PGQUI, Valfredo Lemos, Regina Terumi, Alexilda Oliveira,  
Genebaldo Sales, José Soares, Maria Lúcia, Sérgio Ferreira, Bernard Welz,  
Vanderlúcia Fonseca, Ronan Batista, pelas aulas ministradas à 1ª turma do  
mestrado em Química Analítica da UESB, Campus Jequié,  
contribuindo para minha formação acadêmica.*

*À Coordenação do Mestrado, na pessoa do Profº Dr. Valfredo Lemos, que com  
tanta competência e dedicação vem coordenando este curso de mestrado.*

"Tenho amigos que não sabem o quanto são meus amigos. Não percebem o amor que lhes devoto e a absoluta necessidade que tenho deles".  
(Vinicius de Moraes)

*À Théa Mara e Thais Nascimento, secretárias do Colegiado do Curso de  
Mestrado em Química Analítica, pela tão simpatia, competência e dedicação no  
atendimento aos mestrandos.*

*Aos amigos **Marlus e Tâmara**, secretários do Departamento de Química e Exatas, que com alegria nos atendiam.*

*À **Claudia Lopes**, Diretora, e demais **professores** do Departamento de Química e Exatas pelo incentivo e serviços prestados.*

*Ao pessoal da xerox, da cantina, da biblioteca, da limpeza, da vigilância, da informática, da cozinha....a todos os funcionários da UESB, pela disposição em ajudar sempre!*

*A professora Dr<sup>a</sup> **Vanderlúcia Fonseca**, e os mestrandos **André, Paulo Roberto e Angélica** da UESB pelo apoio na pesquisa e caracterização dos materiais.*

*A professora Dr<sup>a</sup> **Heloisa Andrade** e o doutorando **Walter Alves Jr.** da Universidade Federal da Bahia pelo apoio na pesquisa, pela caracterização e doação dos materiais.*

**À FAPESB, UESB, CNPq, CAPES, FINEP, SEC-BA/ IAT/ NTE-06,**  
*pelo apoio financeiro.*

*Sou humana, tenho falhas, por isso, perdoe-me se esqueci de alguém...  
mas com certeza, estais gravado no meu coração!*

*À todos que contribuíram, mesmo sem perceber, para a realização deste trabalho!!*

*“A você, que esteve ao meu lado nas horas que chorei e  
nas horas que sorri, nas horas que me lamentei e  
nas horas em que de uma forma ou de outra demonstrei total alegria...  
Agradecer pelo sorriso diário, agradecer de peito aberto,  
de alma explosiva...”*

*Quero agradecer, porque você fez, faz e fará  
sempre parte de minha história!”*

***À todos, minha eterna gratidão!!!***

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
SEÇÃO I.....	19
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
1. INTRODUÇÃO .....	20
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1. Química verde nos processos da química fina.....	22
2.2. Catálise .....	25
2.3. As cetonas aromáticas.....	26
2.4. Reação de acilação de Friedel-Crafts .....	27
2.5. Acilação de Friedel-Crafts do anisol.....	29
2.6. Heteropolicompostos (HPCs).....	31
2.7. Solventes .....	35
2.7.1. Acetonitrila (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N).....	37
2.8. para-metoxiacetofenona.....	39
SEÇÃO II.....	41
PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
3.1. Materiais.....	42
3.1.1. Reagentes:.....	42
3.1.2. Vidrarias:.....	42
3.1.3. Equipamentos: .....	43

3.1.4.	Outros materiais:.....	43
3.2.	Metodologia.....	43
3.2.1.	Preparação do catalisador suportado em sílica .....	43
3.2.2.	Caracterização do catalisador.....	44
3.2.3.	Sistema de Reação.....	45
3.2.4.	Testes Catalíticos.....	45
3.2.4.1.	Variação da concentração dos reagentes.....	45
3.2.4.2.	Teste com o catalisador mássico.....	46
3.2.4.3.	Variação dos solventes .....	46
3.2.4.4.	Variação da temperatura.....	46
3.2.4.5.	Variação da massa de catalisador .....	46
3.2.4.6.	Teste de lixiviação da fase ativa do catalisador .....	47
3.2.4.7.	Teste de reutilização do catalisador.....	47
3.2.5.	Identificação e isolamento dos produtos .....	47
	SEÇÃO III.....	49
	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.1.	Caracterização do catalisador.....	50
4.1.1.	Análise textural do catalisador .....	50
4.1.2.	Análise estrutural do catalisador .....	51
4.1.2.1.	Análise por infravermelho (FTIR) .....	51
4.1.2.3.	Teste de acidez.....	54
4.1.2.4.	Espectroscopia por UV-VIS.....	54
4.2.	Resultados dos testes catalíticos.....	56
4.2.1.	Influência da variação da concentração do anidrido acético.....	56
4.2.2.	Influência da variação da concentração do anisol.....	57
4.2.3.	Eficiência catalítica.....	58

4.2.4.	Comparação entre o catalisador mássico e suportado .....	59
4.2.5.	Influência da variação da massa do catalisador.....	60
4.2.6.	Estudo comparativo da influência dos solventes.....	62
4.2.7.	Gráficos das velocidades iniciais .....	62
4.2.8.	Proposta de mecanismo de reação.....	64
4.2.9.	Estimativa da constante de velocidade da reação .....	68
4.2.10.	Estimativa da constante de equilíbrio de adsorção do reagente .....	69
4.2.11.	Influência da variação da temperatura .....	71
4.2.12.	Teste de lixiviação da fase ativa do catalisador .....	72
4.2.13.	Teste de reutilização do catalisador .....	73
	SEÇÃO IV .....	75
	CONCLUSÃO DO TRABALHO .....	75
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	76
	APÊNDICE .....	77
	APÊNDICE A: Cromatogramas .....	78
	APÊNDICE B: Foto da placa preparativa .....	79
	APÊNDICE C: Espectro de massa .....	80
	APÊNDICE D: Espectro de RMN .....	81
	APÊNDICE E: TRABALHOS APRESENTADOS E SUBMETIDOS.....	82
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema sintético de alguns fármacos a partir das hidroxiacetofenonas (HAF's) .....	27
<b>Figura 2:</b> Esquema da reação de acilação de Friedel-Crafts. ....	28
<b>Figura 3:</b> Esquema reacional da acilação do anisol com anidrido e ácido acético na presença de HPW .....	29
<b>Figura 4:</b> Grupo $M_3O_{10}$ da estrutura de Keggin.....	32
<b>Figura 5:</b> Estrutura do anion Keggin .....	33
<b>Figura 6:</b> Gráfico dos aspectos físico-químicos e toxicológicos dos solventes utilizados.....	39
<b>Figura 7:</b> Sistema de reação.....	45
<b>Figura 8:</b> Espectros no infravermelho dos catalisadores. ....	52
<b>Figura 9:</b> Espectros de raios-x da sílica, do ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica a 40% m/m (HPW/Si40) e do HPW mássico. ....	53
<b>Figura 10:</b> Espectros de UV-VIS da estrutura primária do ânion keggin do ácido dodecafosfotúngstico.....	55
<b>Figura 11:</b> Perfil de formação em p-MAF com o tempo de reação em função da variação da concentração de anidrido acético.....	56
<b>Figura 12:</b> Perfil de formação de p-MAF com o tempo de reação em função da variação da concentração anisol. ....	57
<b>Figura 13:</b> Perfil de formação de p-MAF em função da variação do catalisador mássico e suportado (HPW/SiO <sub>2</sub> x HPW puro). ....	59

<b>Figura 14:</b> Perfil de formação de p-MAF em função da variação da quantidade do catalisador HPW/SiO <sub>2</sub> .....	60
<b>Figura 15:</b> Velocidade Inicial x massa do catalisador (HPW/SiO <sub>2</sub> ). .....	61
<b>Figura 16:</b> Perfil de conversão em função do tempo.....	62
<b>Figura 17:</b> Velocidade inicial de formação de p-MAF em função da concentração de anidrido acético. ....	63
<b>Figura 18:</b> Velocidade inicial de formação de p-MAF em função da concentração de anisol.....	63
<b>Figura 19:</b> Gráficos dos modelos teóricos de mecanismos da reação.....	66
<b>Figura 20:</b> Gráfico da equação 15 obtido com os resultados da Figura 18 para a determinação da constante de equilíbrio de adsorção do anidrido acético. ....	70
<b>Figura 21:</b> Gráfico da equação 18 obtido com os resultados da Tabela 7 para a determinação da energia de ativação.....	71
<b>Figura 22:</b> Lixiviação da fase ativa em função do tempo .....	73
<b>Figura 23:</b> Conversão em função do tempo na reutilização do catalisador HPW/SiO <sub>2</sub> .....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> : Fator E nos diferentes tipos das indústrias químicas .....	24
<b>Tabela 2</b> :Tipos de estruturas do polioxometalatos.....	32
<b>Tabela 3</b> : Tabela de preço dos solventes utilizados.....	37
<b>Tabela 4</b> :Toxidez e riscos a saúde dos solventes utilizados.....	38
<b>Tabela 5</b> : Valores da área superficial, volume e diâmetro de poros.....	50
<b>Tabela 6</b> :Área superficial específica e número de sítios ácidos.....	54
<b>Tabela 7</b> : Valores das constantes de velocidade para cada temperatura .....	72

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HPW	Ácido dodecafosfotúngstico
HPW/SiO <sub>2</sub>	Ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica
HPWSi40	Ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica a 40%
Fator E	Fator de eficiência
p-MAF	para-metoxiacetofenona
o-MAF	orto-metoxiacetofenona
CETESP	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
HPCs	Heteropolicompostos
X	Heteroátomo
M	Metal
Ot	Oxigênio terminal
Oe	Oxigênio compartilhado pelo vértice
Oc	Oxigênio compartilhado pela aresta
HPAs	Heteropoliácidos
UFBA	Universidade Federal da Bahia
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
UV-VIS	Ultravioleta – visível
CG	Cromatografia gasosa
CG/MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa
RMN	Ressonância magnética nuclear
DRX	Difração de raio X
[AA]	Concentração do anidrido acético
[AN]	Concentração do anisol
TON	Turn over number
MM	Massa molar

$k_0$	Constante da velocidade inicial
$w$	Massa do catalisador
$D_e$	Efeito de difusividade
$d_p$	Diâmetro da partícula
$v_0$	Velocidade inicial
$k$	Constante da velocidade da reação
$\Theta_{AA}$	Fração da superfície do catalisador ocupada pelo anidrido acético
$\Theta_{AN}$	Fração da superfície do catalisador ocupada pelo anisol
$K_{AA}$	Constante de adsorção do anidrido acético
$K_{AN}$	Constante de adsorção do anisol

## RESUMO

Através deste estudo, foi investigada a acilação do anisol na presença de ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica a 40% (m/m) com enfoque no comportamento da reação com relação à acetonitrila que é dentre os solventes normalmente utilizados nessa reação, o mais barato e menos tóxico, constituindo-se em atraente alternativa de processo com relação aos aspectos econômicos e ambientais. Os resultados mostraram que o catalisador apresentou-se ativo e bastante seletivo (98%) para o isômero p-metoxiacetofenona o qual é um intermediário importante para a síntese de produtos da indústria de fármacos. Como solvente, a acetonitrila mostrou-se superior, do ponto de vista da conversão, aos solventes tolueno e dicloroetano, apresentando performance catalítica ligeiramente inferior ao nitrobenzeno o qual é um solvente tradicional nessas reações, porém, além de ser altamente tóxico, é bem mais caro.

Foi observada a formação de material carbonáceo adsorvido na superfície do catalisador, tal como na presença de todos os solventes normalmente utilizados, sendo percebido o declínio da atividade catalítica com o uso continuado do catalisador.

À luz dos resultados experimentais, foi possível avaliar parâmetros cinéticos tais como velocidades iniciais e energia de ativação, observando-se não haver, nas condições experimentais usadas, problemas de resistências difusionais internas ou externas e pelo comportamento do sistema, foi possível sugerir para este caso, a ocorrência de mecanismo de acordo com o modelo Eley-Rideal não modificado.

Palavras chaves: acetonitrila, acilação de Friedel-Crafts, anidrido acético, anisol, heteropoliácidos.

## ABSTRACT

Through this work, the acylation of the anisole with acetic anhydride, in the presence of acetonitrile as solvent and silica supported dodecaphosphotungstic acid (HPW) at 40% (w/w) was investigated, aiming at proving the possibility of usage of the cheap and clean acetonitrile solvent in lieu of the expensive and dangerous solvents traditionally utilized in such Friedel-Crafts acylation reactions.

Results proved that the catalyst was active in such conditions and highly selective to p-methoxyacetophenone which is used in the synthesis of important pharmacological products. Acetonitrile proved to be feasible as solvent allowing catalytic performances quite superior to toluene and dichloroethane with slightly lower conversion as relative do nitrobenzene which is the most used solvent in acylation reactions in heterogeneous acid reactions but otherwise is very toxic and high costed.

As generally observed with all such solvents, in the presence of acetonitrile, it was observed disactivation of the catalyst by means of carbonaceous deposits onto the active sites in the catalyst surface, demanding continuing efforts to overcome such drawback.

Experimental data allowed to conclude that the reaction, under the conditions used, was free of diffusion resistances and the behavior of the system indicated that the most probable mechanism for this reaction is according to the Eley-Rideal proposed model.

Key words: acetonitrile, acetic anhydride, anisole, Friedel-Crafts acylation, heteropolyacids.

# **SEÇÃO I**

## **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 1. INTRODUÇÃO

Uma reação química espontânea acontece quando produtos químicos têm uma afinidade ou uma potencialidade de interação. Às vezes faz-se necessário um pouco de calor para vencer as barreiras energéticas e dar início à reação. Porém, se nada acontecer, a transformação pode ser obtida por meio de catálise, isto é, pela adição de uma quantidade mínima de um ingrediente que desencadeia e estimula a reação. O resultado dessa adição é uma transformação química direta, com economia de tempo e/ou de energia.

Pode-se pensar em um grande número de combinações seletivas de moléculas com novos catalisadores, mas ainda é preciso descobri-los. Entretanto, em reações catalíticas, os rejeitos que se criam durante as mesmas e a reciclagem dos solventes utilizados, constituem um problema para a indústria química, pois o custo de tratamento pode ser muito alto além do impacto ambiental que pode causar.

A Química Verde está preocupada em conciliar produção industrial com a preservação ambiental. Seu objetivo é que o novo profissional seja capaz de produzir uma reação sem provocar resíduos ou reduzir os rejeitos e subprodutos ao máximo. Por isso, torna-se essencial o desenvolvimento de processos alternativos eficientes, não poluentes e baratos. Uma reação catalítica perfeita será aquela que permita a obtenção de um único produto desejado, sem rejeitos, a partir de matérias-primas não tóxicas. Nesta perspectiva, novos sistemas catalíticos baseados no uso de catalisadores ácidos sólidos (zeólitas, óxidos metálicos ácidos, zircônia sulfatada, sílica-alumina) têm sido investigados em reações ácidas de Friedel-Crafts. [1]

Os heteropoliácidos Keggin à base de tungstênio (HPW), por apresentar acidez no limiar dos superácidos e altas estabilidades química e estrutural, têm despertado grande interesse em diferentes reações ácidas, com comportamento catalítico superior a muitas zeólitas em algumas dessas transformações químicas [1, 2, 3, 4]. Como é de conhecimento já estabelecido, os heteropoliácidos Keggin propiciam campos diversos de processos catalíticos a depender da natureza do substrato e do solvente utilizado.

A acilação do anisol com ácidos e anidridos ácidos tem sido estudada na presença do ácido dodecafosfotúngstico (HPW) puro e suportado em sílica

(HPW/SiO<sub>2</sub>) [5, 6, 7] e também na presença de alguns de seus sais [2] apresentando alta atividade catalítica e seletividade em torno de 95% em p-metoxiacetofenona (p-MAF), importante cetona aromática utilizada em síntese de produtos da Química Fina. Esses estudos têm sido feitos na ausência de solvente, usando-se anisol em excesso ou na presença de tolueno.

No sentido de melhor entender o mecanismo da acilação do anisol com anidrido acético na presença do ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica a 40% (m/m) (HPWSi40), realizou-se o estudo buscando verificar principalmente o efeito do solvente acetonitrila no comportamento da reação verificando a possibilidade da substituição dos solventes tradicionais (dicloroetano, nitrobenzeno, tolueno etc.) por este solvente recomendado pelo estatuto da Química Verde.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Química verde nos processos da química fina.

O desenvolvimento da sociedade humana, desde a Revolução Industrial, vem se apoiando em uma grande e crescente produção e consumo de materiais industrializados. “A indústria química é a maior responsável pela dispersão de substâncias tóxicas no meio ambiente e torna-se urgente e necessário promover mudanças na forma de tratar os problemas ambientais” (ANASTAS, 1994 apud GIANNETI, ALMEIDA, 2003) [8]. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fontes de energia renováveis e que possibilitem processos de síntese de produtos químicos mais baratos, mais eficientes e menos agressivos ao ambiente vem se tornando regra para a indústria química em todo o mundo.

A geração de resíduos industriais e emissões de gases que contribuem para o efeito estufa, principalmente relacionados à química fina e farmacêutica tornou-se, nas últimas décadas, um problema importante, merecedor inclusive de debates entre Chefes de Estado. Conferências internacionais como a ECO-92, a Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio +10) e a assinatura do Protocolo de Kyoto são exemplos dessa preocupação. A remediação e a reciclagem de resíduos industriais, ou até mesmo aqueles gerados em laboratórios de ensino e pesquisa tem contribuído para a redução da contaminação ambiental. [...] Várias indústrias já perceberam que quando seus químicos possuem conhecimento sobre prevenção à poluição, eles são capazes de desenvolver e implementar técnicas de redução de poluição e, conseqüentemente, de custos.

Entre 12 e 14 de setembro de 2001 ocorreu em Veneza (Itália) o *Workshop on Green Chemistry Education* promovido pela IUPAC onde, entre outras coisas, foi decidido adotar o termo *green chemistry* para denominar a química sustentável ou química limpa ou química benigna ao ambiente. Em português o termo adotado é química verde. [9]

A Química Verde está baseada no melhor aproveitamento dos recursos naturais, proporcionando menor poluição ambiental e menos riscos para os trabalhadores e a sociedade. Essa nova estratégia de ação vem sendo adotada, cada vez mais, pelas indústrias químicas de todo o mundo, contribuindo significativamente para a superação de um dos grandes desafios da humanidade: alcançar um equilíbrio entre desenvolvimento e preservação do meio ambiente.

A Química Verde baseia-se em fatos fundamentais tais como: “Terra não suportar mais poluição e o esgotamento de fontes de matérias-prima e energia,” por isso a urgência de se reduzir os estragos já feitos.

Os princípios da Química Verde [10, 11, 12] estimulam a superação desses pontos críticos, por meio das seguintes estratégias e ações.

- Prevenção da poluição e de acidentes: Evitar a formação de substâncias tóxicas, detectando-as antes de sua geração, a partir de análises em tempo real e escolher processos e substâncias que diminuam os riscos de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões. É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são gerados.
- Eficiência atômica: os métodos desenvolvidos para a obtenção de produtos sintéticos devem levar em consideração uma otimização em nível atômico ao incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final.
- Síntese segura: as metodologias sintéticas devem utilizar e gerar substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente.
- Produtos seguros e degradáveis: deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que, após realizarem a função desejada, sejam degradáveis e não causem danos ao ambiente.
- Eficiência de energia: utilizar processos que ocorram a temperatura e pressão ambientes, para diminuir significativamente os impactos ambientais e econômicos causados pela geração de energia.
- Matéria-prima renovável: o uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos.
- Catálise: utilizar catalisadores (tão seletivos quanto possível) em substituição aos reagentes estequiométricos.

Apesar dos esforços já realizados e dos progressos alcançados, ainda pesa sobre a indústria química o estigma de estar relacionada com a poluição e a degradação ambiental, por isso, a urgência de adotar estes princípios em atividades de ensino, pesquisa e empresariais.

Na Química Fina, que se caracteriza pela síntese e produção de produtos químicos de alto valor agregado em pequena quantidade tais como fármacos, cosméticos, perfumes e corantes, as oportunidades para otimização dos processos químicos industriais são grandes. No que diz respeito à eficiência atômica e à energética, pode-se melhorar muito. [12] A eficiência atômica é muito baixa porque existe uma intensa formação de subprodutos, ultrapassando em até 100 vezes a quantidade de produtos, demonstrando desperdício de matéria-prima e acúmulo de resíduos no meio ambiente.

Enquanto a Química de Base gera de 1 a 5 kg de subprodutos por quilo de produto final, na Química Fina o fator é de 5 a 50. Este fator, que é conhecido como fator *E*, fator de eficiência, é a razão mássica entre o somatório dos subprodutos e o somatório dos produtos e demonstra a eficiência do processo químico. A Tabela 01 apresenta o fator nos diferentes tipos de indústrias químicas. [13]

$$\text{Fator } E = \frac{m \text{ subprodutos}}{m \text{ produtos desejados}} \quad (\text{Equação 1})$$

**Tabela 1** : Fator E nos diferentes tipos das indústrias químicas

TIPO DE INDÚSTRIA	PRODUÇÃO (ton/ano)	FATOR E
Refinarias de Petróleo	$10^6 - 10^8$	~ 0,1
Química de Base	$10^4 - 10^6$	< 1 - 5
Química Fina	$10^2 - 10^4$	5 - 50
Química Farmacêutica	$10^1 - 10^3$	25 - 100 +

Fonte: JANSSEN & SANTEN, p.3, 2001 [13]

Diante deste contexto, a utilização da catálise nos processos industriais da Química Fina torna-se imprescindível, pois além de melhorar a eficiência atômica, reduz os resíduos tóxicos, diminuindo assim o impacto ambiental causado por esses segmentos.

## 2.2. Catálise

O termo catálise, inventado por Berzelius, descreve processos em que pequenas quantidades de certas substâncias originam extensas transformações químicas sem serem consumidas, ou seja, um catalisador é uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos [14]. Com esta definição poderia supor-se que a duração do catalisador seria ilimitada. Na prática não se verifica ocorrendo a desativação do catalisador, contudo, o tempo de vida do catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do ciclo reacional. Colocando-se um catalisador no sistema ocorre um percurso reacional energeticamente mais favorável, significando uma diminuição de energia de ativação com conseqüente aumento da velocidade [14].

A vida do catalisador diminui (perde atividade) devido a fatores de envenenamento. Há vários tipos de venenos que atuam de maneiras diversas podendo eliminar a atividade catalítica rapidamente ou demorar um longo tempo.

A posição de equilíbrio em uma reação reversível não é alterada pela presença do catalisador. Esta conclusão tem sido verificada experimentalmente em vários casos.

Uma característica importante do catalisador é a seletividade quando várias reações são possíveis. A literatura fornece uma gama enorme de catalisadores com seletividade para os mais variados fins.

Existem dois tipos de catálise: homogênea, na qual o catalisador se dissolve no meio em que ocorre a reação, e neste caso forma um reativo intermediário, que se rompe; e heterogênea, em que se produz a absorção dos reagentes na superfície do catalisador. Na catálise homogênea, os reagentes e o catalisador encontram-se na mesma fase, geralmente líquida; A reação evolui através de espécies intermediárias com menor energia de ativação, ocorre em mais de uma etapa. Exemplos de catalisadores usados na catálise homogênea: metais de transição, ácidos e bases inorgânicos, enzimas.

Na catalise heterogênea, o catalisador e os reagentes/produtos encontram-se em fases diferentes; acontece em sítios ativos da superfície do catalisador; os gases são adsorvidos na superfície do catalisador, formando ligações fracas com os átomos metálicos do catalisador. Exemplos de catalisadores que entram na catálise

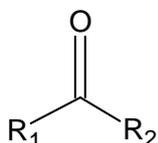
heterogênea: metais de transição, óxidos de metais de transição, zeólitas, sílica/alumina. [15]

Reações heterogêneas com catalisadores sólidos ocorrem pelo mecanismo de adsorção química nos centros ativos. O número de centros ativos e a velocidade da reação são proporcionais à superfície disponível, sendo então necessário conhecer a área superficial. A superfície efetiva no interior do catalisador depende do volume dos espaços vazios.

A catalise heterogênea possui algumas desvantagens em relação à catálise homogênea tais como menor seletividade, menor atividade, menor reprodutibilidade e cinética mais complexa. Porém possui várias vantagens como a facilidade de separação catalisador-produto, maior estabilidade, menor vulnerabilidade à contaminação e fácil regeneração do catalisador [14].

### 2.3. As cetonas aromáticas

Cetonas são compostos que possuem o grupo carbonila ligado a um carbono secundário, ou seja, dois átomos de carbono ligados ao grupo carbonila (C=O) [16], formando o grupo funcional,



onde  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  são obrigatoriamente dois radicais, iguais ou não.

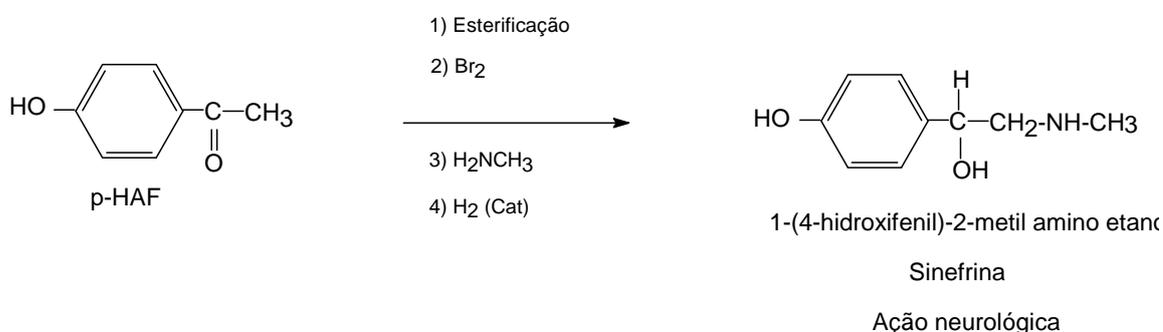
As cetonas são bastante reativas, em decorrência da grande polaridade gerada pelo grupo carbonilo, que serve como local de adição nucleofílica e aumenta a acidez dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono  $\alpha$  (carbono ligado diretamente à carbonila). [16]

Dentre os métodos de obtenção das cetonas pode-se citar: oxidação de álcoois secundários (desidrogenação); método da Píria: aquecimento de sais de cálcio ou bário; ozonólise de alcenos; hidratação de alcinos e síntese de Friedel-Crafts: para obtenção de cetonas aromáticas. [17]

As cetonas são usadas de diversas formas: como solvente; como solvente de tintas, vernizes, esmaltes, graxas, lacas; na fabricação de medicamentos hipnóticos

(sulfonal, cloretona); na fabricação de pólvora sem fumaça; na extração de óleos e gorduras; na preparação de sedas artificiais, celulósides, corantes etc.; em síntese orgânica (produz anidridos); na indústria de alimentos (como aromatizantes), de perfumes ( como fixador) e de farmacêuticos. [17]

As cetonas aromáticas são intermediários estratégicos na produção de vários compostos da química fina. A presença de carbono C-1 funcionalizado com oxigênio (hidroxi ou ceto grupos) na cadeia lateral de um composto aromático possibilita a síntese de derivados tais como as 2-feniletanolaminas e outros, utilizados na medicina. (ROTH, 1976 apud CARDOSO, 2004, p.27) [18]



**Figura 1:** Esquema sintético de alguns fármacos a partir das hidroxiacetofenonas (HAF's) (KOROLKOVAS, 1982; ROTH, 1976 apud CARDOSO, 2004, p. 28).[18]

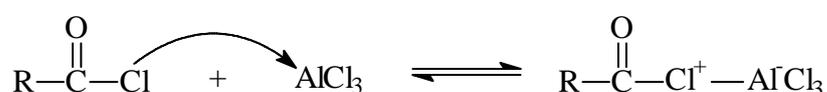
O principal meio de obtenção das cetonas aromáticas é a acilação de Friedel-Crafts a partir de substratos aromáticos tais como o fenol, anisol e outros, empregando-se como catalisadores ácidos inorgânicos de Bronsted por exemplo ácido sulfúrico, ácido polifosfórico e fluorídrico ou ácidos de Lewis como AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> e BF<sub>3</sub> (JAYAT(1996), KOZHEVNIKOV (1987), OLAH (1964), SINGH (1997) apud CARDOSO, 2004, p. 27). [18]

## 2.4. Reação de acilação de Friedel-Crafts

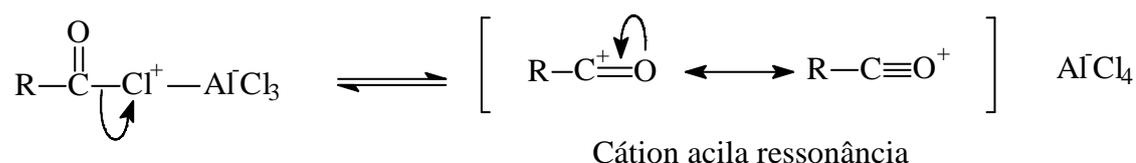
A acilação de Friedel-Crafts leva os nomes de dois cientistas, que desenvolveram estes importantes processos reacionais, contribuindo em muito para a síntese orgânica. Isto ocorreu em 1877, no laboratório de Charles Friedel. Acilação é a reação de substituição que ocorre entre um anel benzênico e um haleto de ácido. [16, 19, 20]

Na acilação de Friedel-Crafts, um grupo acila ( $\text{RC}=\text{O}$ ) substitui um hidrogênio no anel benzênico (Esquema 3). Para tanto, é necessário se aumentar a eletrofilicidade do carbono carbonílico. Tanto um haleto de acila ou um anidrido ácido podem ser usados para este fim. Faz-se necessário um ácido de Lewis como catalisador; neste caso, Friedel e Crafts descobriram que o melhor era o  $\text{AlCl}_3$ . Este aceita um par de elétrons do haleto ou do anidrido, liberando o grupo acila eletrofílico (íon acílio) (etapa 2). [21]

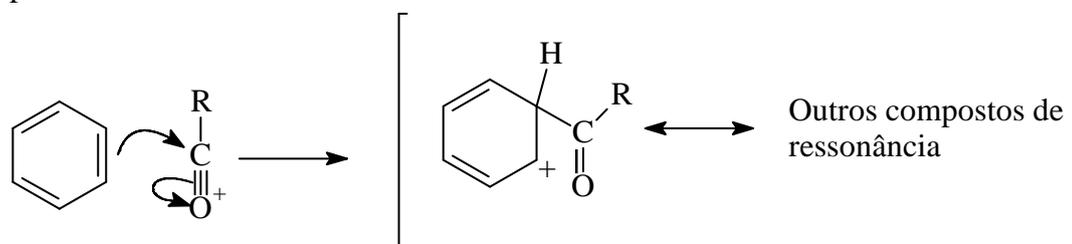
Etapa 1



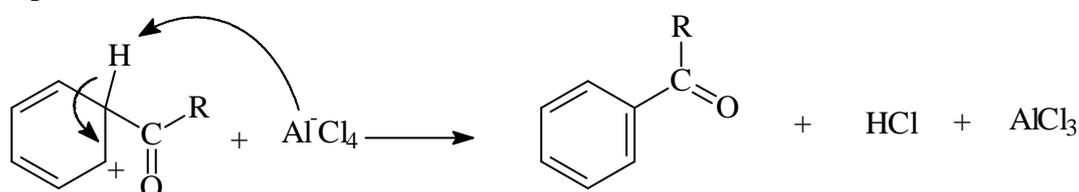
Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4



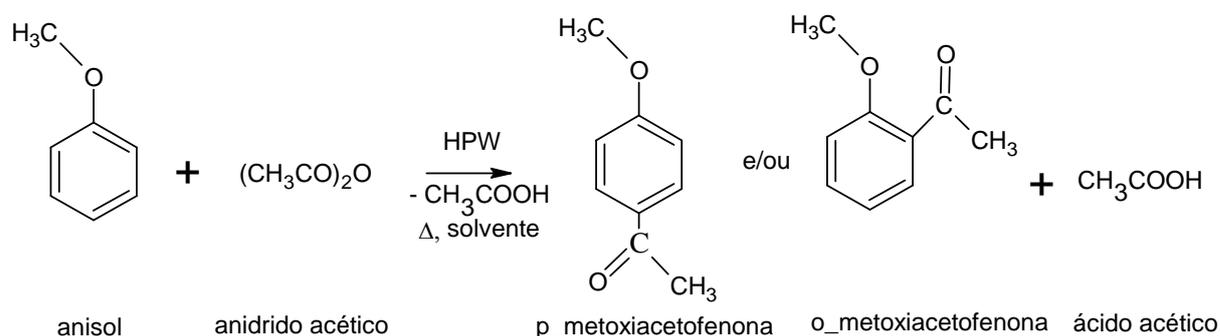
**Figura 2:** Esquema da reação de acilação de Friedel-Crafts.

## 2.5. Acilação de Friedel-Crafts do anisol

A reação de acilação de Friedel-Crafts do anisol é realizada para obtenção de o-metoxiacetofenona (o-MAF) e p-metoxiacetofenona (p-MAF). Tradicionalmente usa-se nesta reação haletos de acila [7, 22, 23], porém o uso de ácido acético e anidrido acético como agentes acilantes apresenta inúmeras vantagens sobre os haletos de acila, pois são muito mais baratos, mais fáceis de trabalhar e não geram resíduos poluentes [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

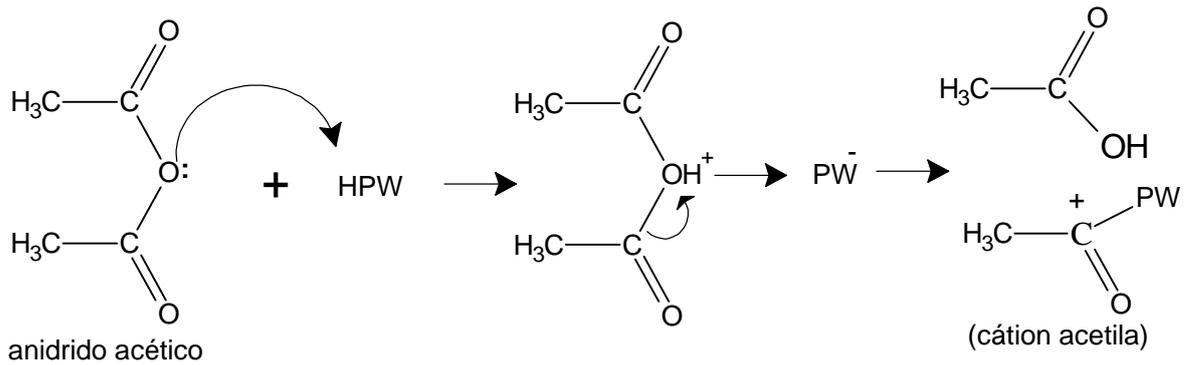
Contudo, devido à menor reatividade que os haletos de acila, necessitam ser ativados através de catalisadores ácidos fortes. Dentre os catalisadores ácidos sólidos estudados nesta reação, estão as zeólitas, as argilas modificadas, sílica-alumina, zircônia sulfatada e outros [25, 26, 27, 29, 30, 31, 32] os quais apresentam suas especificidades, estando alguns já em uso industrialmente.

A alta acidez dos heteropoliácidos devida à mobilidade dos prótons, associada à estrutura porosa bem definida, permite uma seletividade controlável por modulação estrutural do catalisador além de alta atividade em condições brandas de reação. [5, 6, 18]. Vários estudos já foram realizados com a acilação do anisol com anidrido acético utilizando o ácido dodecafosfotúngstico como catalisador [33, 34, 35, 36, 37, 38]. Na Figura 3 encontra-se o esquema reacional da acilação do anisol com anidrido acético na presença do ácido dodecafosfotúngstico (HPW).

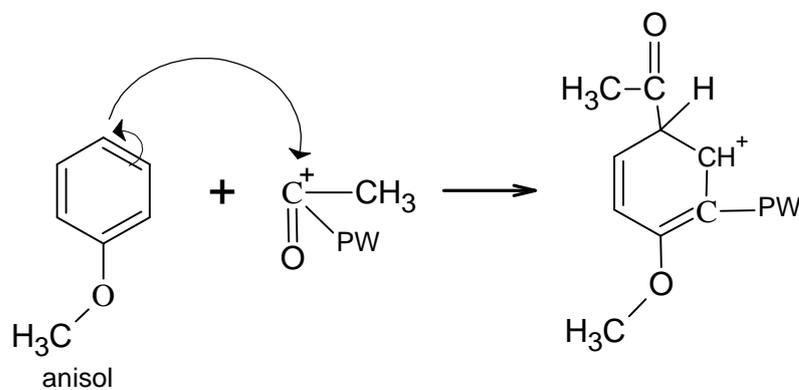


**Figura 3:** Esquema reacional da acilação do anisol com anidrido e ácido acético na presença de HPW (FREESE, 1999. Adaptado). [38]

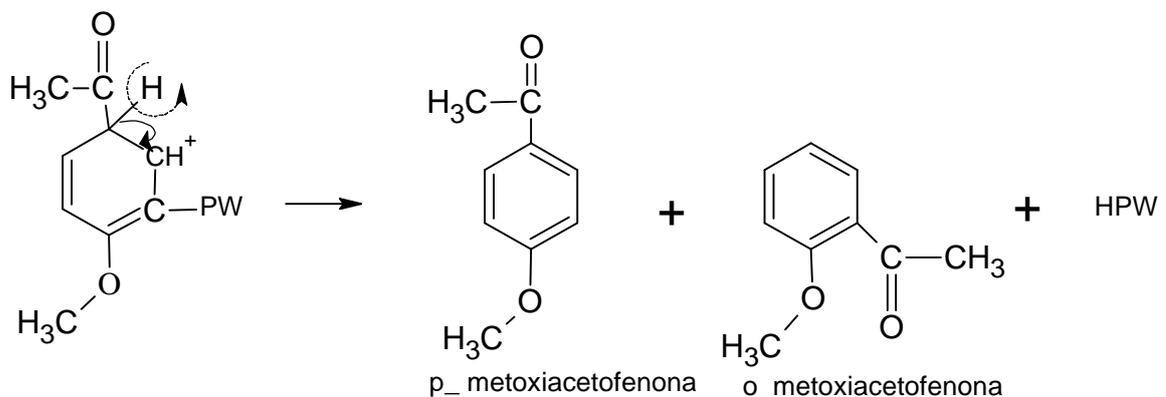
Inicialmente ocorre a interação do anidrido acético com o HPW formando o cátion acetila.



A segunda etapa é o ataque eletrofílico do cátion formado ao anel aromático do anisol, com estabilização por ressonância do cátion carbônico formado.



A terceira etapa é a eliminação do cátion  $\text{H}^+$  e o restabelecimento da estrutura aromática, formando os produtos.



A formação do íon acílium a partir do ácido acético não é fácil, pois a água não é um bom grupo de partida em relação ao ácido [7, 39]. Por outro lado o anidrido acético, na presença de heteropoliácidos, produz facilmente o íon acílium

que é eficiente em ambos os tipos de reação eletrofílicas [40]. O ânion Keggin (PW<sup>-</sup>) interage com íon acílium, estabilizando-o, impedindo reações paralelas tais como formação de ceteno [38], que normalmente ocorrem com esses intermediários eletrofílicos.

## 2.6. Heteropolicompostos (HPCs)

Os heteropolicompostos são aplicados nos campos da análise química, bioquímica, química médica, dispositivos fotos-eletrocromicos em estado sólido e catálise [5, 41, 42]. Nesse último, polioxometalatos têm atraído crescente interesse devido ao seu uso como catalisadores homogêneos e heterogêneos para reações de oxidação-redução e catalisadas por ácido [43].

Os polioxometalatos são óxidos mistos, cristais iônicos no estado sólido. Oxoânions poliméricos formados pela condensação de dois ou mais oxoânions diferentes [33, 44]. São representados pela fórmula geral



onde:

X = variedade de elementos dos grupos I a VII (usualmente P, Si, As, Sb, etc.)

M = Mo, W, V, Nb, Ta, ou misturas destes elementos em seus estados de oxidação mais elevados. [33, 45]

### Principais estruturas

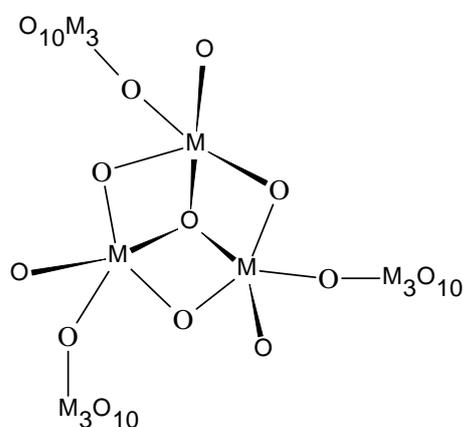
Na Tabela 02 tem-se um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais, principais poliátomos e principais heteroátomos formadores de cada uma (TSIGDINOS, 1978; SCHWEGLER et al, 1994; MISONO, 1987 apud PASSONI, 1998 [46]).

**Tabela 2** :Tipos de estruturas do polioxometalatos

Razão X:M	Estrutura	Poliátomo (M)	Heteroátomo (X)	Fórmula
1:12	Keggin	Mo, W, V	P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV)	$[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
1:12	Silverton	Mo	Ce(IV), Th(IV)	$[X^{4+}M_{12}O_{42}]^{8-}$
2:18	Dawson	Mo, W	P(V), As(V),	$[X^{25+}M_{18}O_{62}]^{6-}$
1:9	Waugh	Mo	Mn(IV), Ni(V)	$[X^{4+}M_9O_{32}]^{6-}$
1:6	Anderson	Mo, W	Te(VI), I(VII)	$[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$

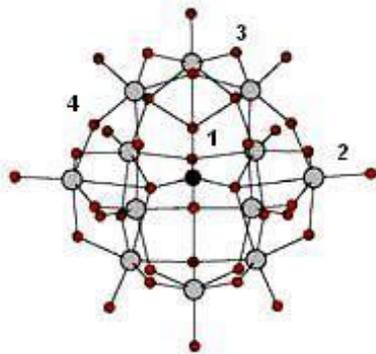
Fonte: PASSONI, 1998 [46].

As estruturas mais estudadas e aplicadas em catálise são os heteropoliácidos que apresentam a estrutura Keggin que é baseada em tetraédricos [47, 48, 49, 50]. A estrutura é formada por um tetraedro central  $XO_4$  rodeado por 12 octaedros  $MO_6$ . Existem 4 grupos  $M_3O_{10}$  onde cada um é formado por três  $MO_6$  compartilhados por arestas.

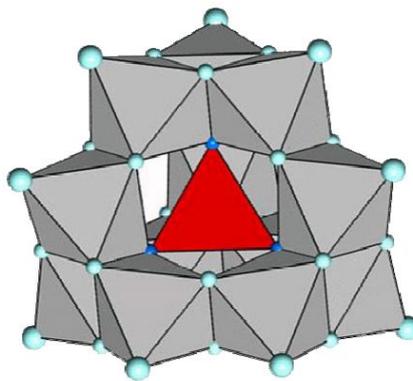


**Figura 4:** Grupo  $M_3O_{10}$  da estrutura de Keggin para  $M = Mo, W, V$ . [51]

Cada grupo  $M_3O_{10}$  se liga ao outro através do compartilhamento de vértices, tendo um vértice comum com o heteroátomo central [6, 46]. Com isso, quatro tipos de átomos de oxigênio são identificados na estrutura (terminal, conectado ao heteroátomo, compartilhado pelo vértice e compartilhado pela aresta), o que fornece o espectro de absorção no infravermelho que identifica este tipo de estrutura.



Átomos de oxigênio	Ligação
1- Conectado ao heteroátomo	(X — O)
2- Oxigênio terminal	(M = Ot)
3- Compartilhado pelo vértice	(M — Oe — M)
4- Compartilhado pela aresta	(M — Oc — M)



**Figura 5:** Estrutura do anion Keggin [52, 53]

O heteropoliácido 12-tungstofosfórico,  $H_3PW_{12}O_{40}$  é o ácido mais forte desta classe, e tem sido largamente estudado [52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60].

Algumas propriedades dos heteropolicompostos como estabilidade, solubilidade, acidez e potencial de óxido-redução estão intimamente ligadas à sua composição [54, 61, 62].

Existem heteropolicompostos bastante estáveis termicamente, suportando temperaturas de até  $450^\circ C$ . Em temperaturas mais altas se decompõem formando óxidos. Os heteropolicompostos que contêm Si são mais estáveis que Mo. [63, 6]

Uma importante característica dos heteropolicompostos é sua solubilidade. Eles são solúveis em água e solventes orgânicos polares, porém insolúveis em solventes apolares. A solubilidade segue a ordem:  $PMo_{12-n}V_n > PMo_{12} > PW_{12} > SiMo_{12}$ . No caso de sais de HPA, a solubilidade depende do contra-íon: quanto mais mole o contra-íon, menos solúvel é o composto. Como por exemplo, os sais de amônio são menos solúveis que os sais de sódio [5]

Os heteropolicompostos que possuem  $H^+$  como contra íon são chamados de heteropoliácidos (HPAs) e são ácidos de Brønsted mais fortes que alguns ácidos orgânicos ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ). O átomo central é o fator mais importante na determinação da acidez dos HPAs. Em solução aquosa todos os prótons estão completamente dissociados [5, 64 ].

O potencial de óxido-redução dos heteropolicompostos é outra característica bastante marcante, que é mais influenciado pelo tipo de metal do que pelo tipo de heteropoliátomo. Além de serem oxidantes fortes, podem participar de reações redox envolvendo mais de um elétron.

Uma das grandes vantagens dos polioxometalatos sobre catalisadores convencionais tais como sílica, sílica-alumina ou metais suportados em sílica reside em que suas propriedades catalíticas podem ser construídas a nível atômico e molecular pela escolha apropriada do tipo e quantidade de cátions presentes na estrutura. Mudando o cátion, modificamos as propriedades gerais do heteropoliácido e conseqüentemente tanto a estrutura quanto a reatividade do catalisador.

Estas propriedades de seletividade estrutural são muito importantes já que fundamentalmente um catalisador pode ou selecionar os reagentes que penetram na estrutura através dos poros ou selecionar os produtos que são liberados de dentro destes poros. Isto é feito devido ao tamanho dos poros serem compatíveis com diâmetros moleculares específicos, permitindo assim uma seleção das mesmas de acordo com o tamanho. Os HPAs apresentam várias vantagens sobre os catalisadores ácidos convencionais: são menos corrosivos, são ácidos de Bronsted mais fortes, possuem facilidade de recuperação, podem ser utilizados em sistemas heterogêneos líquido/líquido e líquido/sólido na forma suportada [2, 65, 66] . A síntese e caracterização de polioxometalatos com aplicação em processos catalíticos tanto em laboratório como em processos industriais é uma área ativa em catálise. Várias aplicações em processos comerciais e em química fina têm se desenvolvido nas últimas décadas. Além disso, com o aperfeiçoamento dos métodos de caracterização muito se pode evoluir na preparação de novos polioxometalatos voltados para reações específicas, além de correlações com seletividade em processos catalíticos.

Além de eficientes oxidantes e fortes ácidos de Bronsted, os heteropoliácidos (HPAs) apresentam as vantagens de serem solúveis em solventes polares e possuírem grande estabilidade térmica e química sob condições extremas de reação.

São compostos também bastante atrativos do ponto de vista econômico e ambiental. [67].

## 2.7. Solventes

O solvente é uma substância química ou uma mistura líquida de substâncias químicas capazes de dissolver outro material de utilização industrial. Apesar de suas composições químicas serem tão diversas, os solventes utilizados industrialmente têm certo número de propriedades comuns: são compostos líquidos lipossolúveis, possuem grande volatilidade, são muito inflamáveis, e produzem importantes efeitos tóxicos.

A natureza química dos solventes é variada, são classificados em vários grupos de acordo com suas propriedades químicas. Os mais utilizados são:

- Hidrocarbonetos alifáticos: pentano, hexano, heptano, decano;
- Hidrocarbonetos alicíclicos: ciclohexano, metilciclohexano, alfa-pireno;
- Hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenzeno, estireno;
- Hidrocarbonetos halogenados: cloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, tetracloroetileno, freons;
- Álcoois: metanol, etanol, i – propanol, n – butanol, i – butanol;
- Glicóis: etilenoglicol, dietilenoglicol;
- Éteres: 2 – metóxi-etanol, etóxi-etanol, butóxi-etanol, p – diocano;
- Ésteres: acetato de metila, acetato de etila, acetato de i – propila, acetato de n – butila, acetato de i – butila, acetato de 2 – etóxi-etila, metacrilato de metila;
- Cetonas: acetona, 2 – butanona, 4 - metil - 2 – pentanona, 2 – hexanona, ciclohexanona;
- Outros: nitroparadinas, dissulfeto de carbono.

A maioria das indústrias emprega solventes em algum de seus processos de fabricação. Fundamentalmente, são utilizados como veículos para aplicar determinados produtos, tais como pintura, vernizes, lacas, tintas, adesivos, etc...,

como também em processos de eliminação tais como desengraxantes, agentes de extração, etc. A indústria química emprega solventes para realizar determinados processos e reações entre substâncias previamente dissolvidas ou suspensas no seu interior. Algumas vezes são usados como reativos de partida ou como compostos intermediários de sínteses químicas.

A exposição aos solventes se dá quando o trabalhador utiliza-o em seu local de trabalho, ao transvasá-lo de recipiente para outro e, ao armazená-lo. Devido à sua volatilidade e ao respirar seus vapores, os solventes penetram através das vias respiratórias e podem chegar até aos tecidos e órgãos mais receptivos. Se ocorrerem derrames ou respingos, os solventes podem entrar em contato com as mãos do trabalhador ou impregnar suas roupas e, assim, penetrar através da pele. Com a manipulação dos solventes, do material de trabalho, a roupa, etc. produz-se gradativa contaminação. Se o trabalhador fuma ou come no local de trabalho, pode acontecer uma intoxicação por ingestão.

A maioria dos solventes é inflamável. Outros não queimam facilmente, porém se decompõem em altas temperaturas e produzem produtos de decomposição altamente tóxicos, tais como os hidrocarbonetos halogenados que dão lugar ao fosgênio, ao ácido fluorídrico, etc.

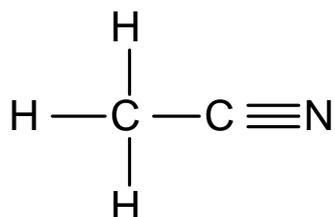
Também existe o risco de explosão. Cada solvente tem um intervalo de concentrações no qual é possível ocorrer explosão. Tanto acima quanto abaixo, não haverá riscos de ela vir a se produzir. Como esta informação é mais fácil, pois controlando as concentrações controla-se também este risco.

A avaliação de risco à saúde humana e ao meio ambiente, a partir da compilação de suficientes dados confiáveis sobre a substância química, o ambiente e o organismo, têm sido a ferramenta preferencial para condução de medidas de prevenção e intervenção [68]

Diante da importância dos solventes para indústria e dos riscos existentes a exposição destes, percebe-se que o estudo do solvente utilizado numa reação química é de fundamental importância, assim, fez-se uma pesquisa sobre os solventes utilizados na reação estudada.

### 2.7.1. Acetonitrila (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N)

A acetonitrila é também conhecida como etanonitrila, etilnitrila, cianometano, ou cianeto de metila. É um líquido aquoso, sem coloração, com odor suave, flutua e mistura com água, e produz vapores irritantes. Sua fórmula estrutural é:



Possui peso molecular 41,05, ponto de ebulição: 81,6 °C , ponto de fusão: -41 °C, pressão de vapor: 100 mmHg a 27 °C, densidade: 0,787 A 20 °C. É solúvel em água [69].

A Tabela 3 mostra o preço dos solventes utilizados na pesquisa. Nota-se que o solvente acetonitrila é o segundo com menor preço entre os outros.

**Tabela 3:** Tabela de preço dos solventes utilizados.

Solvente	Preço* (R\$) (1000 mL)	Marca	Fornecedora
Tolueno P.A.	13,75	REAGEN	Quimibras S.A.
Acetonitrila P.A.	35,56	REAGEN	Quimibras S.A.
Nitrobenzeno P.A.	176,54	REAGEN	Quimibras S.A.
Dicloroetano P.A.	177,20	REAGEN	Quimibras S.A.

\* Data da cotação: Junho/2007

Analisando os aspectos da toxidez e riscos à saúde, mostrados pela CETESB [69] e FAENQUIL[70] (Tabela 4), nota-se que os solventes mais prejudiciais à saúde são o nitrobenzeno e o dicloroetano, pois, possui os menores limites de tolerância em EC (Exposição Longa) do produto, menor Dose Letal Média (DL50) e são carcinogênicos. O solvente acetonitrila fica em segundo lugar nestes fatores, perdendo apenas para o tolueno.

**Tabela 4:** Toxidez e riscos a saúde dos solventes utilizados.

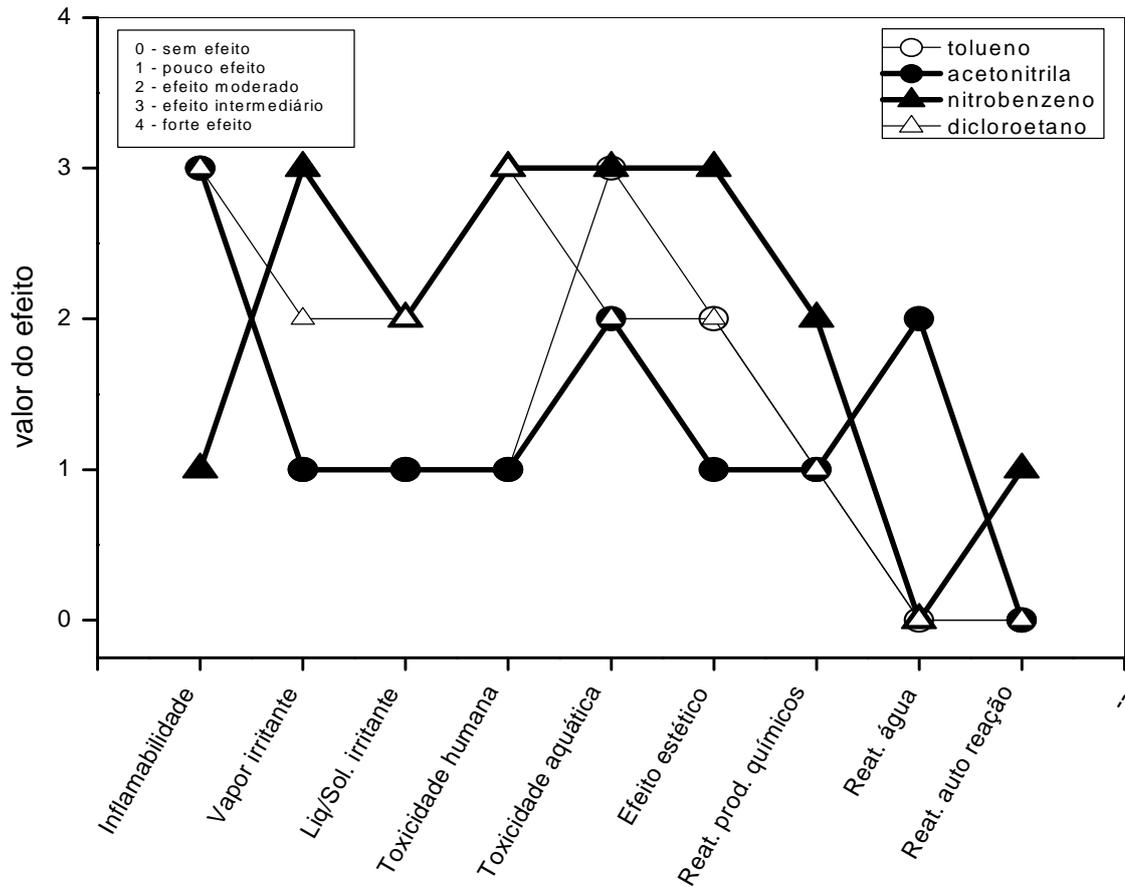
RISCO	Solventes			
	Acetonitrila	Nitrobenzeno	Dicloroetano	Tolueno
EC (Exposição Curta) (ppm)	60	-	-	150
EL(Exposição Longa) (ppm)	40	1ppm–5mg/m <sup>3</sup>	10	100
DL50 (rato-oral)(mg/kg)	2730	640	680	5000
Inalação	Moderado	Alto	Moderado	Moderado
Contato-olhos	Moderado	Alto	Moderado	Baixo
Contato-pele	Moderado	Moderado	Moderado	Baixo
Ingestão	Moderado	Alto	Moderado	Moderado
Carcinogênico	-	Positivo	Positivo	-

Fonte: Dados da CETESB [69] e FAENQUIL[70]

Na ficha de informação de cada solvente encontrada no site da CETESB também possui informações utilizando o Código NAS (National Academy of Sciences) que classifica o produto com relação a: fogo (inflamabilidade), saúde (vapor irritante, líquido/sólido irritante, veneno), poluição das águas (toxicidade humana, aquática e efeito estético) e reatividade (outros produtos químicos, água e auto reação). Com estes códigos foi construído o gráfico da Figura 6.

No gráfico, o solvente acetonitrila apesar de ter uma inflamabilidade considerável, nos demais aspectos, como toxicidade humana, apresenta nenhum, pouco ou moderado efeito.

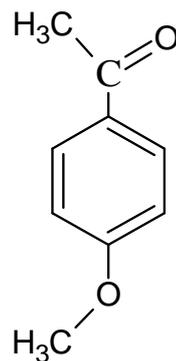
Analisando todos os aspectos do solvente acetonitrila mostrados nas tabelas e gráfico, percebe-se que o mesmo é um dos mais viáveis seja por aspectos econômicos, físico-químicos ou toxicológicos para ser usado em processos químicos.



**Figura 6:** Gráfico dos aspectos físico-químicos e toxicológicos dos solventes utilizados.

## 2.8. para-metoxiacetofenona

A substância p-metoxiacetofenona é também conhecida como 4-metoxiacetofenona, 4-acetilanisol, p-acetanisol, p-acetilanisol ou acetanisol. Possui peso molecular 150,17. Sua fórmula estrutural é:



4- metoxiacetofenonas são usados como um componente de perfumes e como intermediário de substância química na manufatura de produtos farmacêuticos, resinas, e agentes de sabor. [71].

A reação estudada tem como produto principal a p-metoxiacetofenona com seletividade de 98%, dado já comprovado por outros pesquisadores. [6,10,28,33]

## **SEÇÃO II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Reagentes:

- Anisol (PA, Merck) Aldrich 99,7%
- Acido dodecafosfotúngstico ( $H_3 PW_{12} O_{40}$ ) PA (99%) Merck
- Acetonitrila (PA 99,8%, EM Science)
- Anidrido Acético (PA. 97%, Nuclear)
- Sílica (PA 90%, 49 $\mu$ m, Merck)
- Tolueno (PA 98%) Vetec
- Nitrobenzeno (PA Merck)
- Dicloroetano (PA Merck)
- Diclorometano (PA Merck)
- Água deionizada (Lab. UESB)
- Ácido clorídrico (PA Vetec)
- Acetona (PA Merck)
- Acetato de etila (PA Merck)
- Benzeno (PA Merck)
- Éter etílico (PA Merck)

##### 3.1.2. 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

### **3.1.3. Equipamentos:**

- Balança Analítica (Sartorius, BL 210 S)
- Estufa (Eurobrás 1.3)
- Aquecedor elétrico com agitação magnética (Ikamag Ret)
- Cromatógrafo a gás (CG-Varian 3800, Coluna capilar HP -130m)
- Espectrômetro UV-VIS (Varian, Cary, 50 conc)
- Bomba a vácuo (Diapump 089-CAL)
- Capela (Permutation, CE 07020)
- Evaporador rotatório (Fisatom)

### **3.1.4. Outros materiais:**

- Bagueta magnética 9mm
- Conta-gotas
- Termômetro
- Cronômetro
- Papel filtro
- Espátula

## **3.2. Metodologia**

### **3.2.1. Preparação do catalisador suportado em sílica**

O catalisador foi preparado e cedido pelo Laboratório de Catálise da UFBA. O HPW suportado em sílica 40% (HPW/SiO<sub>2</sub>). Foi preparado por impregnação de 60g da sílica Aerosil 380 com 100mL de uma solução aquosa, contendo 40g do

HPW. A mistura foi deixada sob agitação por 8 horas a 80°C, para evaporação lenta da água. Após a evaporação da água, o material foi mantido a 150°C por duas horas.

O catalisador seco foi ativado a 120°C por 1 hora para ser utilizado nas reações.

### **3.2.2. Caracterização do catalisador**

A caracterização dos catalisadores foi feita no Instituto de Química da UFBA, Salvador-Ba.

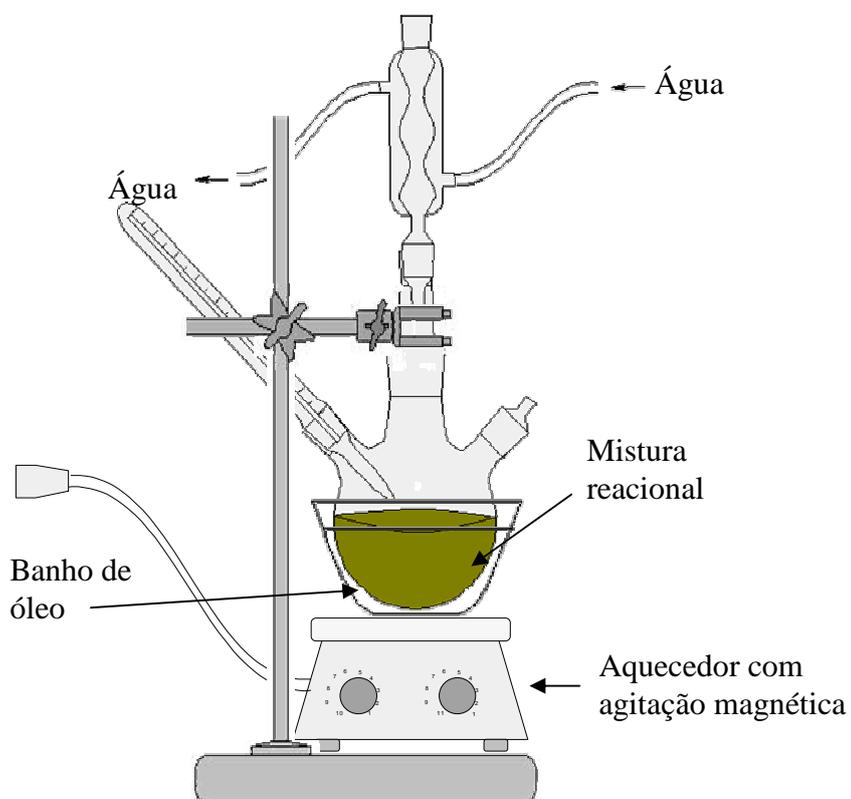
A caracterização foi realizada por difração de raios X (Shimadzu XRX-6000 diffractometer, com tubo de cobre,  $k\alpha = 1,54051$ , de  $1,5^\circ$  a  $10^\circ$  de  $2\theta$ ) e a estrutura primária do íon Keggin foi confirmada através do FTIR (Perkin-Elmer Spectrum BX, utilizando pastilhas de KBr numa extensão de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

As isotermas de adsorção de nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$  foram obtidas num equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes de serem analisadas, as amostras foram submetidas à degaseificação a  $300^\circ\text{C}$  por 6h, sob vácuo. Às medidas da área específica, foram obtidas pelo método BET e o volume de poros e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliados utilizando o modelo BJH.

A acidez foi determinada por dessorção termo-programada de n-butilamina em termo-balança (Shimadzu TG-50): As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ , por 3h, com purga de nitrogênio ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), seguido de resfriamento até  $95^\circ\text{C}$ . Promoveu-se, então, a saturação da superfície do material, com vapor de n-butilamina ( $60^\circ\text{C}$  no saturador) por 1h. Após este período, a temperatura foi diminuída para  $25^\circ\text{C}$  e foi mantido um fluxo de nitrogênio por mais 30 min, para retirar a n-butilamina fisissorvida. Finalmente, o material foi submetido à dessorção termo-programada, com uma rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , até  $700^\circ\text{C}$ .

Os espectros de UV\_VIS foram realizados no laboratório de química analítica da UESB.

### 3.2.3. Sistema de Reação



**Figura 7:** Sistema de reação

As reações foram conduzidas em balão de vidro Pyrex de 100 mL conectado a um condensador de refluxo (Allinh) em aquecedor com agitação magnética (700rpm). A tempos pré-determinados, alíquotas (4 gotas da mistura reacional) foram coletadas com pipeta de Pauster às quais foi adicionado 1 mL do solvente utilizado para dissolução. 1 $\mu$ L foi injetado no Cromatógrafo CG-Varian 3800 para análise quantitativa dos produtos obtidos.

### 3.2.4. Testes Catalíticos

#### 3.2.4.1. Variação da concentração dos reagentes

Este teste catalítico foi realizado mantendo-se a concentração de um reagente constante, variando-se as concentrações do outro. Foram utilizados 10 mL

do solvente e 0,25g do catalisador HPW/SiO<sub>2</sub>. A temperatura de estudo escolhida foi de 82°C e a velocidade de agitação foi de 700 rpm.

#### **3.2.4.2. Teste com o catalisador mássico**

Este teste foi realizado utilizando-se a melhor condição de conversão obtida nos testes com a variação dos reagentes (item 3.2.4.1), com 10 mL do solvente acetonitrila e 0,10g ( $3,47 \times 10^{-5}$  mol) do HPW mássico (puro) em substituição ao HPW suportado em sílica.

#### **3.2.4.3. Variação dos solventes**

Os solventes utilizados foram acetonitrila, tolueno, dicloroetano e nitrobenzeno. Assim como nos outros testes, utilizou-se a melhor condição obtida nos testes com a variação dos reagentes (item 3.2.4.1), com 10 mL de cada solvente e 0,25 g do catalisador HPW suportado 40% em sílica.

#### **3.2.4.4. Variação da temperatura**

Foi feito teste variando-se a temperatura da reação, para isso usou-se também a melhor condição (Seção 3.2.4.1), 10mL de acetonitrila e 0,25g de HPW/SiO<sub>2</sub>. As temperaturas utilizadas no estudo foram 53°C, 64°C e 82°C.

#### **3.2.4.5. Variação da massa de catalisador**

Foram feitas reações variando-se a quantidade de massa do catalisador utilizado (0,05g – 0,25g) na mesma condição utilizada nos outros testes.

#### **3.2.4.6. Teste de lixiviação da fase ativa do catalisador**

O teste de lixiviação do catalisador foi realizado colocando-se no sistema reacional 10 mL de acetonitrila com 0,25g de HPW/SiO<sub>2</sub> deixando em agitação constante com a mesma velocidade rotação das reações, 700rpm. Coletas de 5 gotas foram feitas nos intervalos de 20, 60, 160, 1200 e 1440 min. Essas amostras foram diluídas em 25mL de HCl 0,50 M. Foi preparada uma amostra padrão com 0,0109g de HPW puro diluído em 200 mL de HCL 0,50M.

Após cada período, o sólido foi filtrado e a quantidade de heteropoliácido na fase líquida foi determinada por espectrometria UV-Vis a 266 nm, usando-se curva de calibração com a solução padrão.

Uma reação com as mesmas condições acima foi feita e após duas horas, fez-se filtração para separação do catalisador. Na fase líquida (filtrado) foram colocados os reagentes anisol e anidrido acético. O catalisador sólido separado também foi reutilizado em um mesmo sistema reacional.

#### **3.2.4.7. Teste de reutilização do catalisador**

Foi feita reutilização do catalisador usado na reação de melhor conversão. Após o primeiro uso o catalisador foi lavado sob refluxo com diclorometano e em seguida foi reutilizado.

### **3.2.5. Identificação e isolamento dos produtos**

Para identificação dos produtos, foi feita separação dos componentes da reação após duas horas de reação. O procedimento utilizado foi o mesmo que Yadav [72] utilizou, porém com outro eluente. A solução foi filtrada para separação do catalisador sólido dos reagentes e produto da reação. Depois foi feita lavagem com benzeno e água, com isso o anidrido acético foi removido na fase aquosa, separando os produtos inorgânicos dos orgânicos. O benzeno foi removido por evaporação em um rotovac. A massa dos produtos foi testada com cromatografia de camada fina, tendo como eluente a mistura dos solventes hexano e acetato de etila na proporção 8:2. A eluição durou cerca de 40 minutos. Após eluição, foi feita

dissolução das partes da sílica com os reagentes em acetonitrila, filtração e concentração dos produtos. Os Apêndices A e B mostram fotos da placa preparativa juntamente com os respectivos cromatogramas que confirmaram a separação dos produtos.

As concentrações obtidas foram analisadas a partir da integração dos picos cromatográficos, observando-se os fatores de resposta do detector para cada um dos produtos obtidos usando-se soluções-padrão desses produtos. O produto p-MAF foi quantificado e identificado por cromatografia gasosa no laboratório de Química analítica da UESB, por GC/MS (Shimadzu-QP 5050, coluna DB-5, 30m) e RMN no Instituto de Química da UFBA(Apêndice C e D).

## **SEÇÃO III**

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do catalisador

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. O conhecimento da área específica e repartição dos poros dum catalisador são importantes na interpretação da atividade catalítica. A estrutura do catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos e íons que constituem o sólido. A textura do catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a sua porosidade [14].

#### 4.1.1. Análise textural do catalisador

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica [73].

Como mostra a Tabela 4, a área superficial da sílica ( $392 \text{ m}^2/\text{g}$ ) diminuiu após ter sido impregnada com o HPW ( $232 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mostrando assim que o HPW ocupou parte do volume poroso da sílica.

**Tabela 5:** Valores da área superficial, volume e diâmetro de poros

	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro de poros ( $\text{Å}$ )
Sílica	392	0,7567	64,2
HPW-mássico	3,4	0,0088	164
HPW/ $\text{SiO}_2$	232	0,4024	68

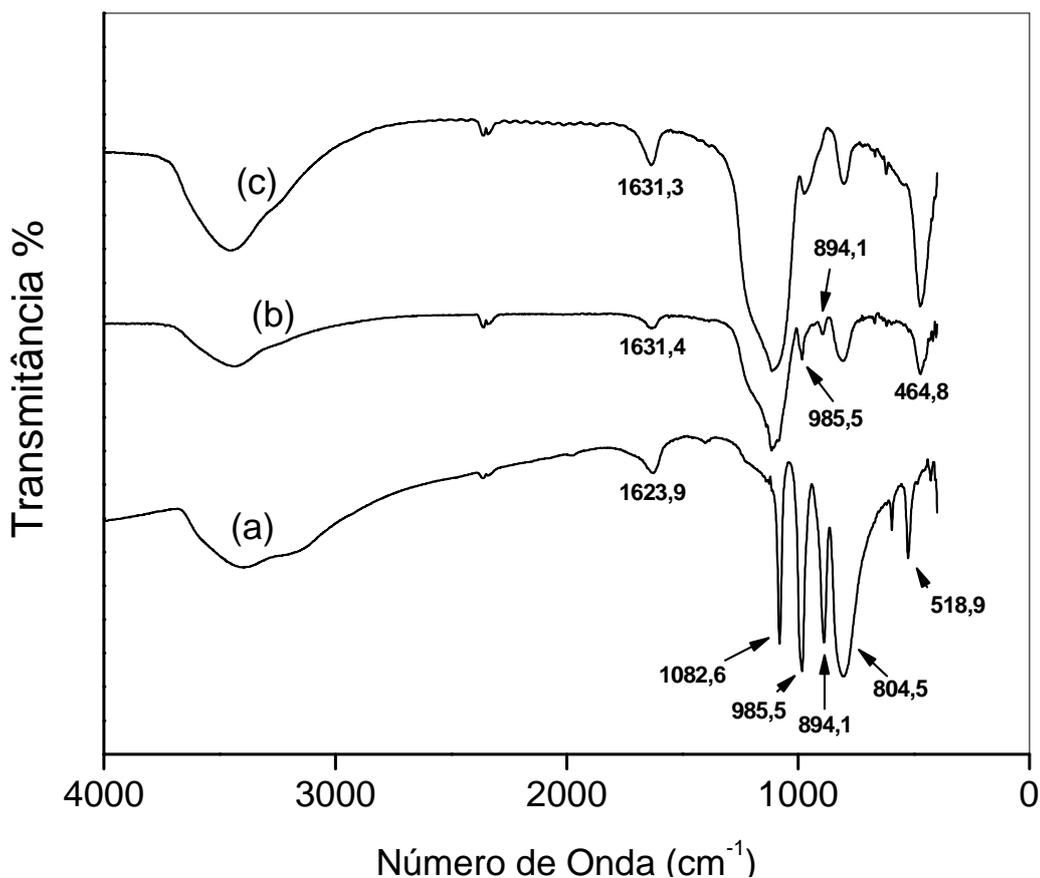
#### 4.1.2. Análise estrutural do catalisador

Após a caracterização textural, o conhecimento estrutural de um catalisador é da maior importância, dado permitir a obtenção de informação com relação à estrutura cristalina e estado químico dos elementos que constituem, bem como à dimensão das suas cristalites [14]. As estruturas dos heteropoliácidos foram comprovadas por comparação com dados da literatura de espectroscopia IV e difratometria de raios-X .

##### 4.1.2.1. Análise por infravermelho (FTIR)

O estudo da estrutura primária (ânion Keggin) foi realizada através da espectroscopia no infravermelho. A espectroscopia no infravermelho é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos, e a maior utilidade da espectroscopia infravermelha encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. A alta seletividade do método torna possível a estimativa de um analito em uma matriz complexa. Este método implica a análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula [74].

Na Figura 8, são observados os espectros de absorção no infravermelho dos catalisadores. No ácido suportado (b), foi observada a sobreposição de banda larga devido à sílica sobre o estiramento P—O (fósforo – oxigênio ponte apical) do ácido, entre 1050 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Aparecem também bandas características do HPW, a 985,5  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento W—O (tungstênio – oxigênio terminal) e a 894,1 e 804,5  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos W—O—W (tungstênio – oxigênio – tungstênio). Em todos os espectros foi observada uma banda em torno de 1620  $\text{cm}^{-1}$ , a qual, de acordo com Misono (1982) [75], é devida à água de cristalização do heteropoliácido. Os ânions Keggin são blocos de construção desses heteropolicompostos, apresentando um espectro infravermelho característico, com uma impressão digital formada por quatro bandas consecutivas na região de 500 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

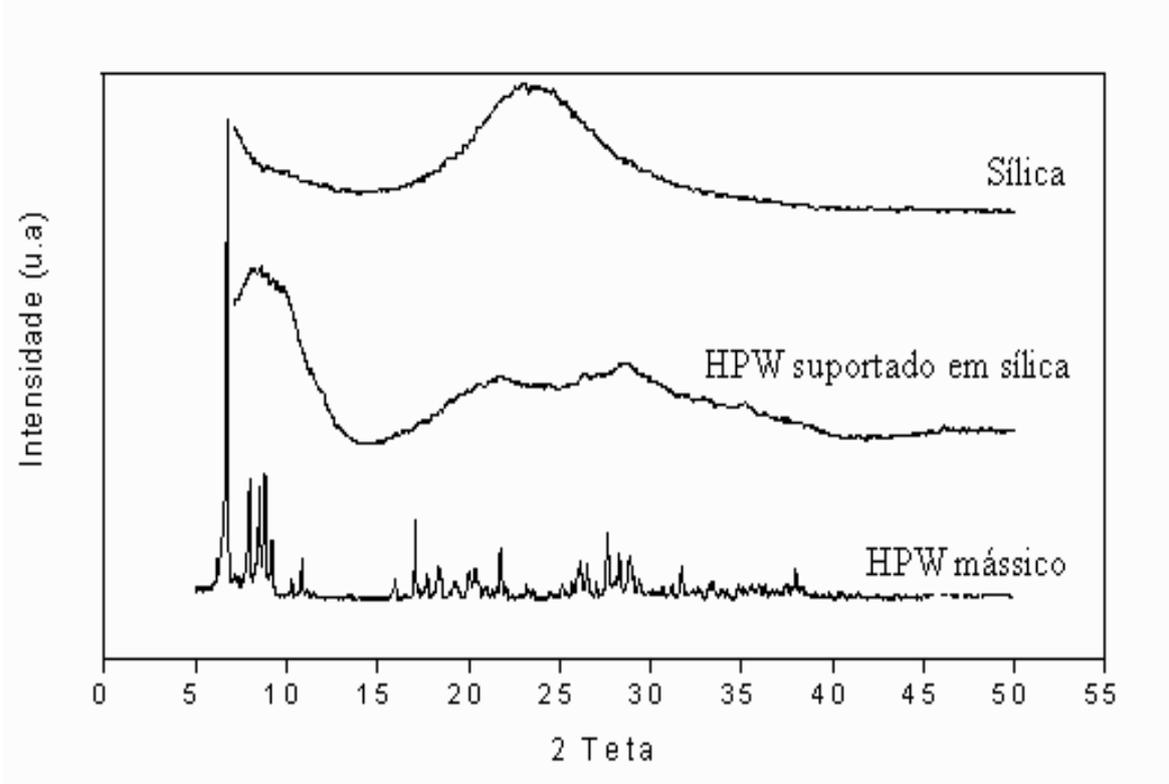


**Figura 8:** Espectros no infravermelho dos catalisadores. (a) – Ácido dodecafosfotúngstico mássico (HPW), (b) – Ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica a 40 % m/m (HPWSi40), (c) – Sílica

#### 4.1.2.2. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

O estudo da estrutura secundária do catalisador foi feita através da técnica de Difração de Raios-X. A estrutura secundária é dependente do grau de hidratação do composto.

A Difração de Raios-X consiste num fenómeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material [14].



**Figura 9:** Espectros de raios-x da sílica, do ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica a 40% m/m (HPWSi40) e do HPW mássico.

Os espectros de raios-x foram feitos no Instituto de Química da UFBA. Na Figura 9, o espectro da sílica não apresentou bandas de difração indicando ser um sólido amorfo. No espectro do HPW suportado em sílica, observam-se as bandas de difração do HPW com intensidade muito baixa, indicando que possivelmente, o HPW encontra-se disperso na superfície da sílica provavelmente adsorvido em monocamada. O espectro do HPW mássico mostra um conjunto de picos de difração não muito definidos, característicos do ácido dodecafosfotúngstico hidratado [75].

Comparando o espectro da sílica pura e do HPW suportado em sílica percebe-se a diferença nos espectros na região entre 20 a 45, característico da presença do HPW, conforme a literatura [18, 66, 76, 77, 78].

### 4.1.2.3. Teste de acidez

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir relacionar as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. Para determinação das características dos centros ativos desenvolveram-se métodos químicos e físicos.

Os principais métodos de caracterização da acidez são: métodos de titulação; espectroscopia de infravermelhos; adsorção de bases seguida por espectroscopia de infravermelhos e reações químicas modelo.

Na pesquisa, como indicado na parte experimental, a acidez foi determinada por dessorção termo-programada de n-butilamina em termo-balança. O resultado é mostrado na Tabela 6.

**Tabela 6** :Área superficial específica e número de sítios ácidos.

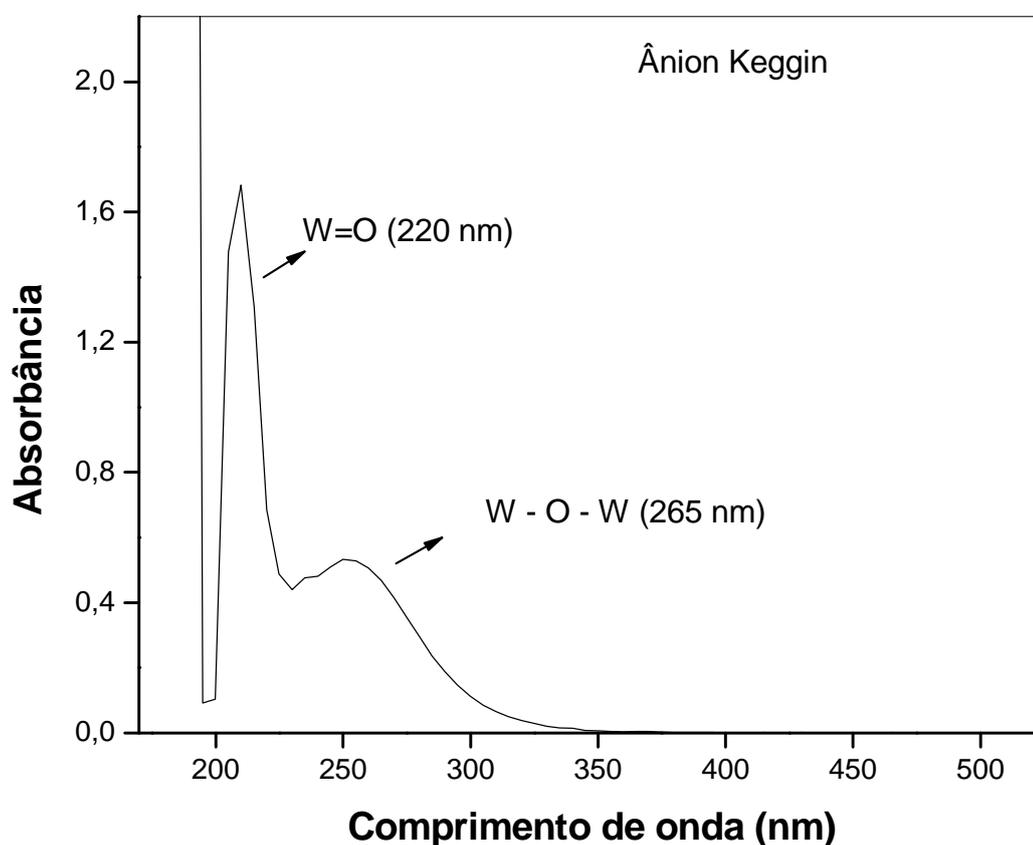
Catalisador	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Sítios ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )
HPW	3,4	0,01	0,91
HPW-SiO <sub>2</sub> (40)	233,0	0,39	0,35
SiO <sub>2</sub>	392,2	0,74	-

A sílica pura não continha nenhum sítio ácido. O número de sítios ácidos encontrados indicam que o HPW depois de suportado possuem uma acidez pronunciada.

### 4.1.2.4. Espectroscopia por UV-VIS

A Figura 10 mostra o espectro do filtrado obtido após o tratamento do HPWSi40 em acetonitrila por duas horas. O objetivo foi verificar a possibilidade de lixiviação da fase ativa (HPW), nas condições de reação, na presença da acetonitrila como solvente. Os heteropolicompostos Keggin de tungstênio apresentam caracteristicamente duas bandas de absorção na faixa de comprimentos de onda de

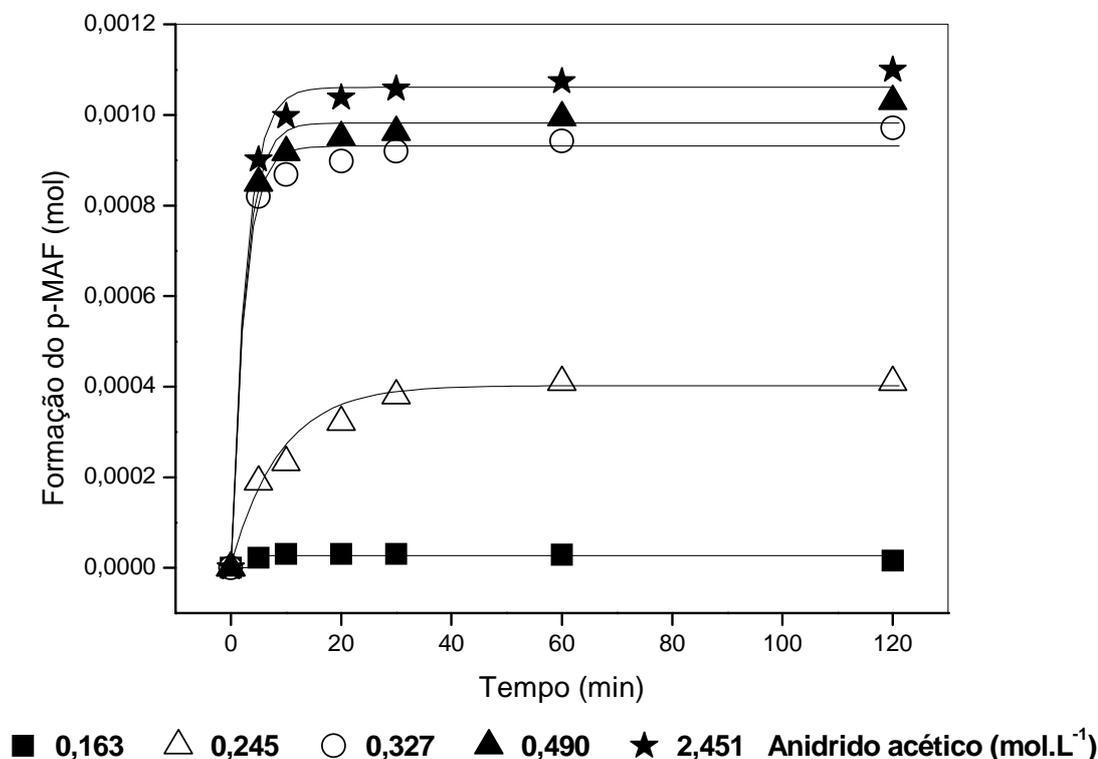
200-270 nm. As duas bandas são atribuídas à transferência de carga Ligante-Metal do oxigênio para o tungstênio. A banda na região de 200 a 230nm corresponde a absorção associada à transferência de carga do oxigênio terminal duplamente ligado ao tungstênio ( $W = O$ ) e a segunda banda a aproximadamente 230 a 300nm é atribuída à transferência de carga dos oxigênios-ponte ( $O_b$  e  $O_c$ ) para o tungstênio. O espectro de absorção UV-Vis mostra portanto a presença de ânions Keggin no solvente após a filtração e separação do catalisador sólido. A quantificação foi feita através de curva de calibração de padrões de HPW/acetoneitrila/água/HCl.



**Figura 10:** Espectros de UV-VIS da estrutura primária do ânion keggin do ácido dodecafosfotúngstico. Condições: acetoneitrila 10 mL, 25mL HCL 0,50 M, HPW/SiO<sub>2</sub> 0,25g, velocidade de rotação: 700 rpm.

## 4.2. Resultados dos testes catalíticos

### 4.2.1. Influência da variação da concentração do anidrido acético

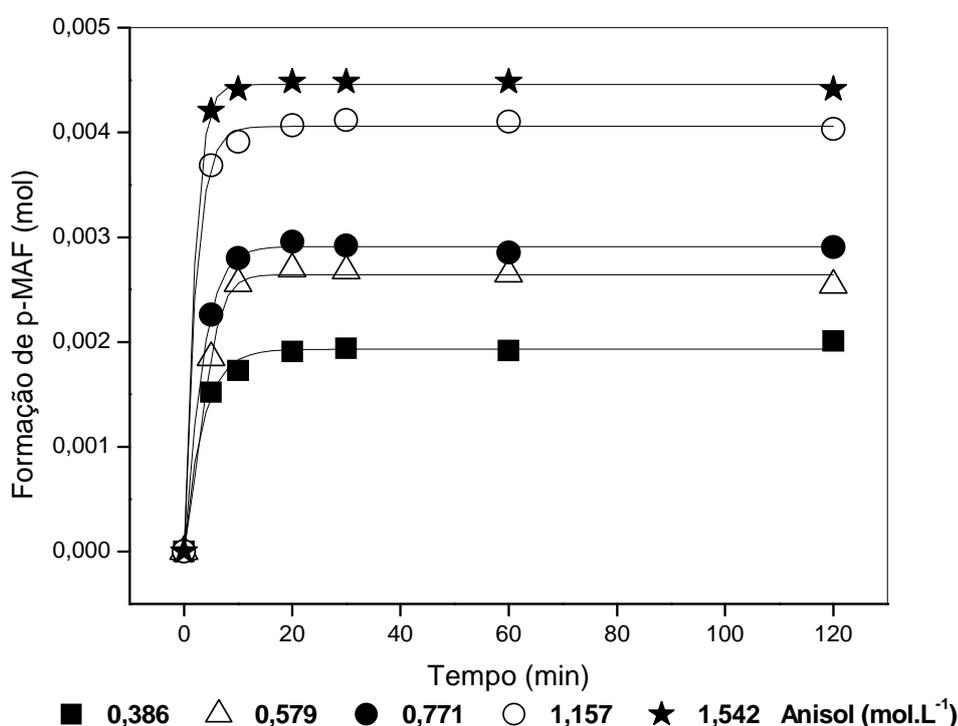


**Figura 11:** Perfil de formação em p-MAF com o tempo de reação em função da variação da concentração de anidrido acético [AA], mantendo-se a concentração de anisol constante  $[AN]_0 = 0,154 \text{ mol.L}^{-1}$ . Condições: solvente: acetonitrila. HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, T=82 °C, velocidade de agitação = 700rpm.

O estudo da variação dos reagentes foi feito primeiramente mantendo-se a concentração do anisol constante ( $0,154 \text{ mol.L}^{-1}$ ), variando-se a concentração do anidrido acético ( $0,163 - 2,451 \text{ mol.L}^{-1}$ ) usando o solvente acetonitrila, catalisador HPW suportado em 40% de sílica, velocidade de rotação de 700rpm, temperatura de 82°C e volume constante. A Figura 11 mostra o perfil de conversão da reação nestas condições. Observa-se que em todos os experimentos, à medida que se aumentou a concentração do acilante, a velocidade inicial de formação aumentou até uma faixa de concentrações do anidrido onde praticamente não se observou mais aumento da conversão, região na qual, a reação tornou-se de ordem zero, com relação ao acilante. Com a concentração de  $0,490 \text{ mol.L}^{-1}$  de anidrido acético foi obtida uma

conversão de aproximadamente 52%. Acima disso, o aumento da concentração não exerceu mais efeito sobre a reação. Diante desses resultados pode-se inferir que a melhor conversão em produto para o sistema catalítico com excesso de anidrido acético foi com a proporção de 1:3 AN/AA onde a concentração de anidrido acético foi de  $0,490 \text{ mol.L}^{-1}$ . A seletividade da reação não foi alterada com o aumento da concentração, permanecendo cerca de 98% para a p-metoxiacetofenona em toda faixa estudada.

#### 4.2.2. Influência da variação da concentração do anisol



**Figura 12:** Perfil de formação de p-MAF com o tempo de reação em função da variação da concentração anisol [AN], mantendo-se a concentração do anidrido acético constante  $[AA]_0=0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ . Condições: solvente: acetonitrila = 10mL. HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, T= 82°C, Velocidade de agitação = 700rpm.

Na segunda parte do experimento (Figura 12) manteve-se a concentração do anidrido acético constante ( $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e variou-se a concentração do anisol ( $0,386 - 1,54 \text{ mol.L}^{-1}$ ), com as mesmas condições para o solvente e o catalisador. Observa-se comportamento geral igual ao da reação com variação do anidrido acético, com um período de alta taxa de formação do produto aproximadamente 10 minutos, seguido do abrandamento brusco da conversão.

### 4.2.3. Eficiência catalítica

O sistema catalítico utilizado mostrou-se eficiente, a reação foi rápida, com a variação de anidrido acético, em apenas 10 minutos houve uma produção de cerca de 0,9 mmol de p-metoxiacetofenona, o que corresponde a uma conversão de 47% do anisol. Com a variação de anisol, em 10 minutos obteve-se uma produção de 4,4 mmol. Após 20 minutos, a reação tanto com a variação de anidrido acético como com a variação de anisol, já estava praticamente completa, alcançando uma conversão cerca de 50% com a variação de anidrido acético e 30 % com a variação de anisol.

Nas condições estudadas, com a variação de anidrido, obteve-se um TON (*turn over number*) de aproximadamente 10 e com a variação de anisol, 36.

Cálculo do TON:

$$TON = \frac{\text{mol de produto formado}}{\text{mol de centro ativo do catalisador}} \quad (\text{Equação 3})$$

Para o HPW:

$$TON = \frac{\text{mol de produto formado}}{\text{mol de H}^+} \quad (\text{Equação 4})$$

O catalisador foi suportado em 60% de sílica e 40% de HPW e foi utilizado 0,25g nas reações.

$$40\% \text{ de } 0,25\text{g} = 0,1\text{g} \quad (\text{MM do HPW} = 2882 \text{ mol/g})$$

$$\text{mol de H}^+ = (0,1\text{g} / 2882 \text{ g.mol}^{-1}) = 3,47 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Como no HPW possui } 3 \text{ H}^+ \rightarrow 3,47 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 3 = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

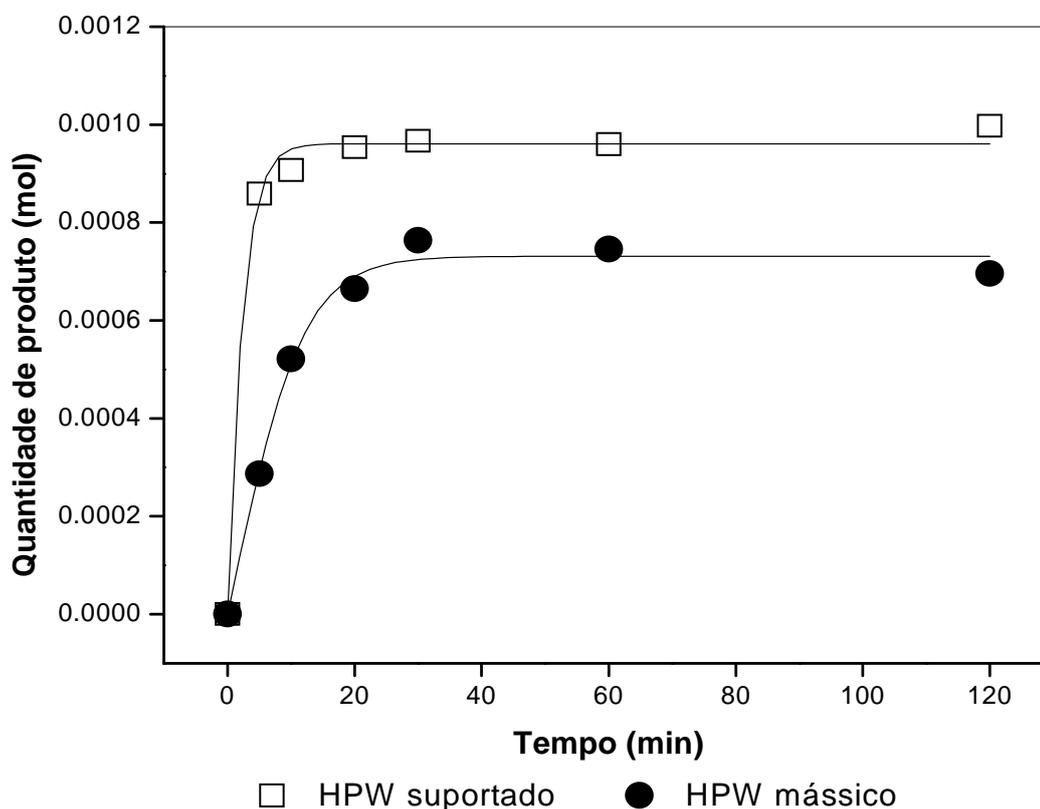
Então o TON na reação foi calculado usando-se a equação:

$$TON = \frac{\text{mol de produto formado}}{1,04 \times 10^{-4} \text{ mol.}} \quad (\text{Equação 5})$$

Além de eficiente, o sistema catalítico mostrou ser altamente seletivo para a p-metoxiacetofenona (p-MAF). Em todas as reações estudadas, não foi observada a presença de m-MAF, sendo observadas seletividades médias de 98% em p-MAF e de 2% em o-MAF.

$$\% \text{ Seletividade} = \frac{\% \text{ molar do composto}}{\sum \% \text{ molar dos produtos}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

#### 4.2.4. Comparação entre o catalisador mássico e suportado



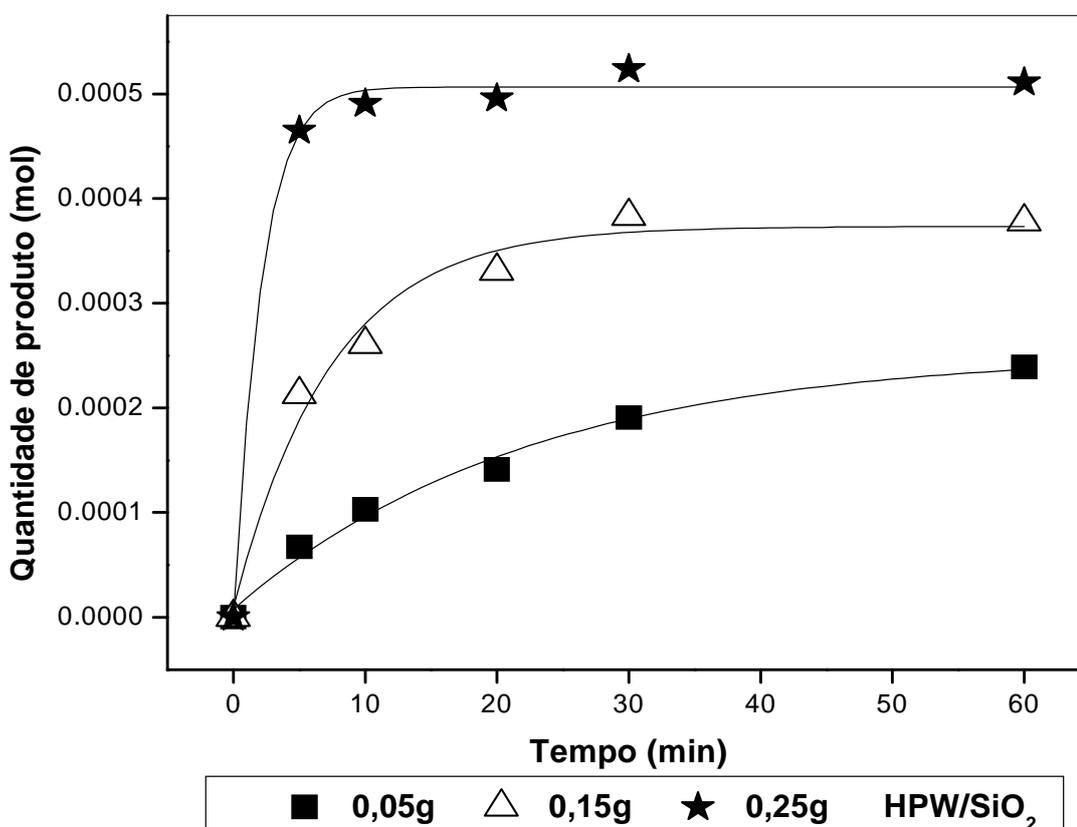
**Figura 13:** Perfil de formação de p-MAF em função da variação do catalisador mássico e suportado (HPW/SiO<sub>2</sub> x HPW puro). Condições: anisol = 0,154 mol.L<sup>-1</sup>, anidrido acético = 0,490 mol.L<sup>-1</sup>, solvente acetonitrila = 10 mL, Fase ativa do HPW = 3,47 x 10<sup>-5</sup> mol, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700rpm.

Para comprovar a atividade dos catalisadores suportados, foram feitas reações na melhor condição encontrada para conversão do produto, sendo: [AN] =

0,154 mol.L<sup>-1</sup>, [AA] = 0,490 mol.L<sup>-1</sup>, 10 mL do solvente acetonitrila. Em uma reação foram utilizados 0,25g ( $3,47 \times 10^{-5}$  mol) do catalisador HPW suportado 40% em sílica, na outra 0,10g ( $3,47 \times 10^{-5}$  mol) do HPW mássico (puro). A Figura 13 mostra claramente que o catalisador suportado em sílica apresentou uma maior eficiência na conversão em produto.

O suporte do HPW em sílica provavelmente aumentou a área superficial, como mostrou na caracterização do catalisador suportado, facilitando o acesso dos reagentes aos sítios ácidos do catalisador. Os heteropoliácidos mássicos geralmente apresentam menor reatividade do que os suportados devido a sua pequena área superficial. Quando são suportados em materiais porosos clássicos, são mais efetivos cataliticamente [14].

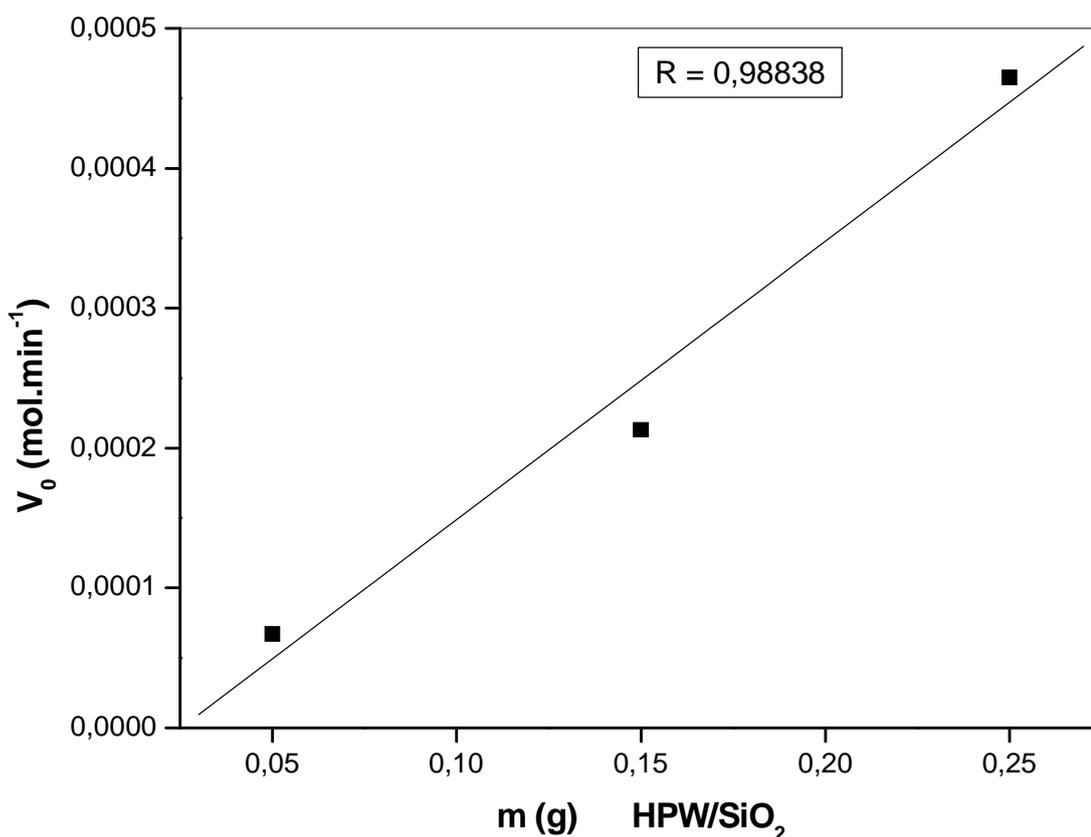
#### 4.2.5. Influência da variação da massa do catalisador



**Figura 14:** Perfil de formação de p-MAF em função da variação da quantidade do catalisador HPW/SiO<sub>2</sub>. Condições: anisol = 0,154 mol.L<sup>-1</sup>, anidrido acético = 0,490 mol.L<sup>-1</sup>, solvente acetonitrila = 10mL, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm.

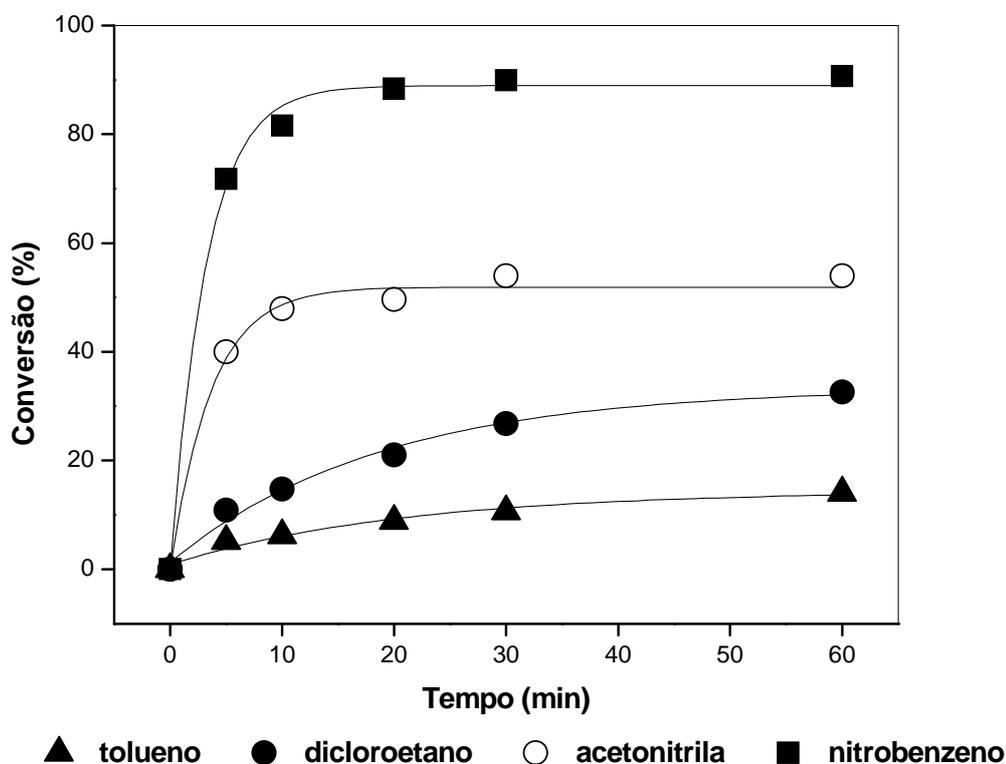
Foram feitas reações variando-se a quantidade de massa do catalisador utilizado (0,05g – 0,25g) na melhor condição encontrada em conversão do produto com a variação de anidrido acético para verificar se houve problemas de difusão externa.

Segundo Yadav, quando não há problemas de difusão externa, a velocidade da reação é proporcional à massa do catalisador [72]. A Figura 15 mostra que os valores de velocidade inicial são proporcionais à massa de catalisador, obtendo-se uma reta, assim pode-se concluir que na reação estudada não ocorreu problemas de difusão externa.



**Figura 15:** Velocidade Inicial x massa do catalisador (HPW/SiO<sub>2</sub>). Condições: anisol = 0,154 mol.L<sup>-1</sup>, anidrido acético = 0,490 mol.L<sup>-1</sup>, solvente acetonitrila = 10mL, HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm.

#### 4.2.6. Estudo comparativo da influência dos solventes

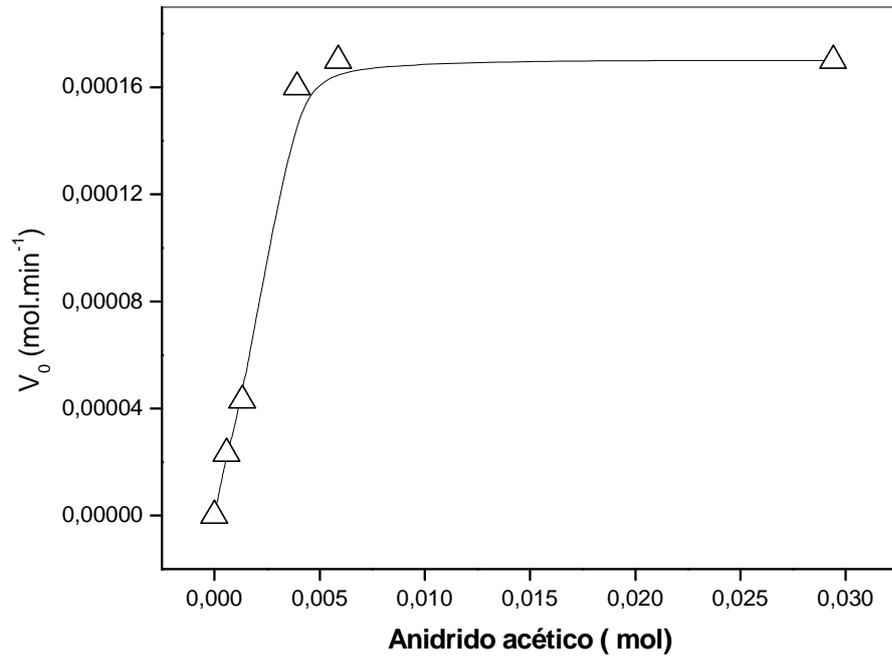


**Figura 16:** Perfil de conversão em função do tempo. Condições: anisol =  $0,154 \text{ mol.L}^{-1}$ , anidrido acético =  $0,490 \text{ mol.L}^{-1}$ , solvente acetonitrila = 10mL, HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm.

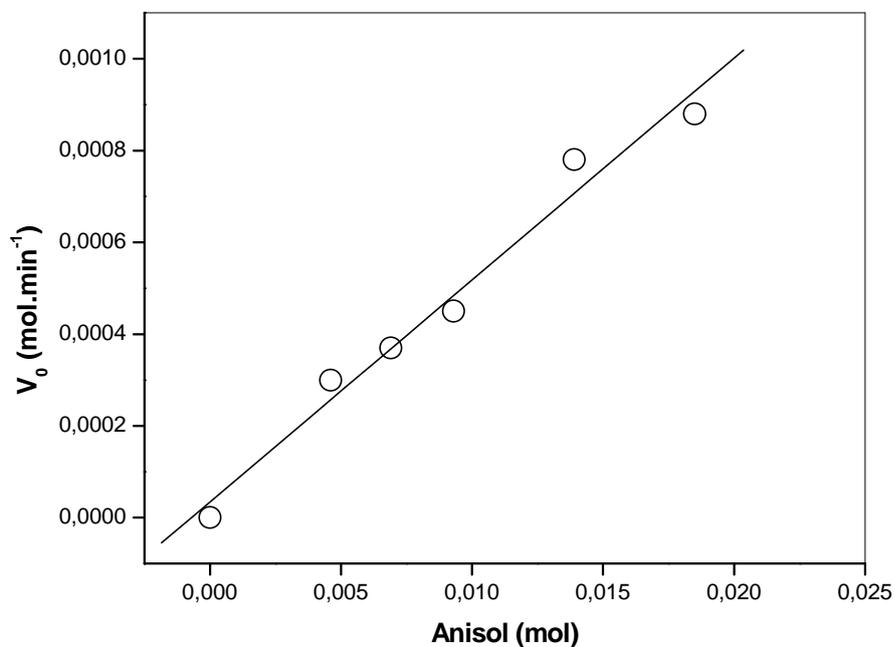
O sistema catalítico foi estudado na presença de outros solventes além do solvente acetonitrila. Foram testados nitrobenzeno, dicloroetano e tolueno. A Figura 16 mostra o perfil de conversão em de p-MAF com os solventes. Comparando-se o comportamento da reação diante dos diferentes solventes percebe-se que com acetonitrila, a conversão só foi menor que o nitrobenzeno, porém, de acordo com informações da CETESP [69], entre os solventes estudados, a acetonitrila possui a menor toxicidade humana e aquática. (Seção 2.7)

#### 4.2.7. Gráficos das velocidades iniciais

Nas Figuras 17 e 18 observam-se os gráficos da velocidade inicial das reações em função da variação do anidrido acético e do anisol, dados obtidos com os testes catalíticos com a variação dos reagentes da reação (seção 4.2.1 e 4.2.2)



**Figura 17:** Velocidade inicial de formação de p-MAF em função da concentração de anidrido acético [AA]. Condições: [AN]<sub>0</sub> = 0,00185 mol, solvente acetonitrila = 10mL, HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm.



**Figura 18:** Velocidade inicial de formação de p-MAF em função da concentração de anisol [AN]. Condições: [AA]<sub>0</sub> = 0,0049 mol, solvente acetonitrila = 10mL, HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm.

Pretendendo determinar a ordem parcial da reação, foram realizadas várias experiências à mesma temperatura variando a concentração de um dos reagentes. Deste modo, a concentração do reagente será tão elevada que permanecerá praticamente constante durante o decurso da reação. Sendo possível determinar a ordem parcial do outro reagente.

Na Seção 4.2.1, os experimentos foram feitos conservando-se a concentração inicial do anisol ( $[AN]_0$ ) constante e variando-se a concentração inicial do anidrido acético ( $[AA]_0$ ). Observando-se a Figura 17, gráfico da velocidade inicial de formação do p-MAF em função da variação da concentração do anidrido acético nas condições citadas, percebe-se que à medida que se aumenta a concentração inicial do acilante, a velocidade inicial aumenta até uma faixa de concentrações/quantidades do anidrido acético que vai de 0,00196 a 0,00588 mol, mostrando que a velocidade inicial da reação é proporcional à concentração do acilante.

Quando  $[AA]_0$  atingiu 0,00588 mol não se observou mais o aumento da conversão, formando um patamar, onde a velocidade independe da concentração do reagente. Nos outros experimentos estudados manteve-se a concentração inicial do anidrido acético constante, variando-se a concentração inicial do anisol, com as mesmas condições para o solvente, temperatura e catalisador. Na Figura 18, gráfico da velocidade inicial de formação em função da variação do anisol, observou-se que, a velocidade inicial foi proporcional à concentração do anisol.

#### **4.2.8. Proposta de mecanismo de reação**

Atualmente existem dois mecanismos propostos para descrever as reações catalíticas heterogêneas bimoleculares: mecanismo de Eley-Rideal e o de Langmuir-Hinshelwood [79].

O mecanismo de Eley-Rideal considera a formação de uma nova ligação química por colisão direta entre uma molécula ou átomo em fase gasosa e a superfície. Assim que se forma o produto, este é desorvido imediatamente. Se a

reação for ativada, a energia requerida para ultrapassar a barreira provém da energia translacional ou interna da espécie vinda da fase gasosa.

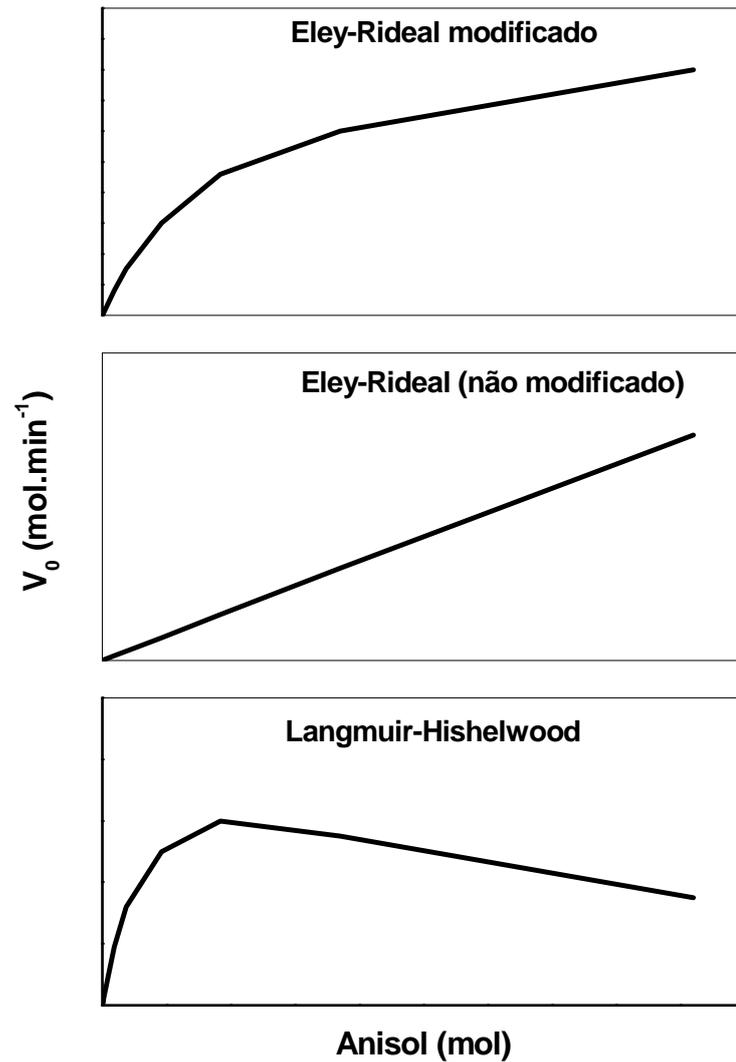
No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, o produto obtém-se por reação entre duas ou mais espécies adsorvidas em equilíbrio térmico com a superfície. A reação é ativada pela energia térmica fornecida pela superfície. Com base nestes dois mecanismos podem obter-se equações modelo, e comparando os seus resultados com os experimentais, concluir-se qual o que se aplica ao caso em estudo. [80]

Na literatura vários mecanismos têm sido propostos para a reação de acilação de Friedel-Crafts do anisol com o anidrido acético, situando-se entre o mecanismo Eley-Rideal [81] e algumas de suas variações, ao mecanismo Langmuir-Hinshelwood [2]

Por se tratar de uma reação de acilação de Friedel-Crafts de um substrato polar com o anidrido acético, na presença de catalisadores ácidos sólidos admite-se que ambos os reagentes interagem com a superfície do catalisador, principalmente os heteropoliácidos os quais apresentam sítios ácidos de Brønsted confinados com alta afinidade por compostos polares que apresentam oxigênio em sua estrutura molecular. [18] Então, a priori, pode-se dizer que tanto o anidrido quanto o anisol interagem com a superfície do catalisador. Derouane [82] propôs o mecanismo Langmuir-Hilshelwood competitivo para a reação na presença de zeólitas, contudo, tal mecanismo, julga-se não se aplicar aos heteropoliácidos para explicar os resultados acima observados. Corma [81] e outros propuseram o mecanismo Eley-Rideal para algumas reações de acilação.

Moreau [83] estudando a cinética da acilação do 2-metoxinaftaleno com AA sob zeólitas HY, propôs à luz de resultados parecidos com o nosso, um mecanismo Eley-Rideal modificado, através do qual o AA é ativado no sítio ácido na forma de um íon acílium adsorvido, o qual reage com o substrato na fase líquida ao redor da superfície do catalisador.

Construindo-se gráficos (Fig 19) dos perfis teóricos dos modelos de Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal (não modificado) e Eley-Rideal modificado da velocidade inicial com variação do anisol utilizando-se as equações 7, 8 e 9, e comparando-os com a similaridade dos resultados experimentais observados nos gráficos das velocidades iniciais (Figs 17 e 18), percebe-se que no caso do presente estudo, cabe utilizar como fonte de análise o mecanismo Eley-Rideal puro.



**Figura 19:** Gráficos dos modelos teóricos de mecanismos da reação

Equação do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood:

$$v = -\frac{d[AA]}{dt} = k\theta_{AA}\theta_{AN} = k \frac{K_{AA}[AA]_0 \cdot K_{AN}[AN]_0}{(1 + K_{AA}[AA]_0 + K_{AN}[AN]_0)^2} \quad (\text{Equação 7})$$

Equação do mecanismo de Eley-Rideal (não modificado):

$$v = -\frac{d[AA]}{dt} = k\theta_{AA}[AN]_0 = k \frac{K_{AA}[AA]_0 \cdot [AN]_0}{1 + K_{AA}[AA]_0} \quad (\text{Equação 8})$$

Equação do mecanismo de Eley-Rideal modificado:

$$v = -\frac{d[AA]}{dt} = k\theta_{AA}[AN]_0 = k \frac{K_{AA}[AA]_0 \cdot [AN]_0}{1 + K_{AA}[AA]_0 + K_{AN}[AN]_0} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

$v$  = velocidade

$k$  = constante cinética

$[AA]_0$  = concentração inicial do anidrido acético

$[AN]_0$  = concentração inicial do anisol

$\Theta_{AA}$  = fração da superfície do catalisador ocupada pelo anidrido acético

$\Theta_{AN}$  = fração da superfície do catalisador ocupada pelo anisol

$K_{AA}$  = constante de equilíbrio de adsorção do anidrido acético

$K_{AN}$  = constante de equilíbrio de adsorção do anisol

A equação 8 que descreve a cinética da reação de acordo com o mecanismo Eley-Rideal puro permite a descrição de dois segmentos da curva de velocidade inicial versus quantidade de anidrido acético:

$$v_0 = kK_{AA}[AA]_0[AN]_0 \quad (\text{Equação 10})$$

quando a quantidade de anidrido acético é pequena, de forma que no denominador ( $K_{AA} \ll 1$ ) aparecendo na curva de velocidade inicial versus  $[AA]_0$  uma seção reta. Quando a quantidade de anidrido acético atinge um valor crítico, onde o termo  $K_{AA} \gg 1$ , a equação 8 por aproximação, toma a forma:

$$V_0 = k[AN]_0 \quad (\text{Equação 11})$$

de forma que sendo a quantidade de anisol constante não se observa variação da velocidade da reação como pode ser observado na Figura 17. Por outro lado, observando-se a equação 11, a velocidade inicial da reação é linear quando se varia a quantidade de anisol, mantendo-se a quantidade (concentração) do anidrido acético constante, como se observa na Figura 18.

Os resultados, portanto, indicam que sob as condições experimentais aqui utilizadas, o mecanismo mais provável para a reação de acilação do anisol, observando-se a literatura [14, 79] é o Eley-Rideal não modificado.

#### 4.2.9. Estimativa da constante de velocidade da reação

Na Figura 17, tem-se o gráfico da velocidade inicial em função da concentração de anidrido acético. Usando o formalismo matemático:

$$v_0 = k\theta_{AA}[AN]_0 \quad (\text{Equação 12})$$

$v_0$  = velocidade inicial

$k$  = constante cinética

$\theta_{AA}$  = fração da superfície do catalisador ocupada pelo anidrido acético

$[AN]_0$  = concentração inicial do anisol

A fração da superfície ocupada pelo anidrido acético é expressa da seguinte maneira:

$$\theta_{AA} = \frac{K_{AA}[AA]_0}{1 + K_{AA}[AA]_0} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde  $K_{AA}$  é a constante de equilíbrio de adsorção para o anidrido acético.

A expressão da velocidade inicial (Equação 8) no mecanismo de Eley-Rideal não modificado pode ser expressa como:

$$v_0 = k \frac{K_{AA}[AA]_0[AN]_0}{1 + K_{AA}[AA]_0} \quad (\text{Equação 14})$$

Em meio líquido, a concentrações iniciais relativamente altas de anidrido acético, pode-se considerar válida a relação ( $K_{AA}[AA]_0 \gg 1$ ) [77], obtendo-se então uma aproximação na forma da equação 15.

$$v_0 = k \frac{K_{AA}[AA]_0[AN]_0}{K_{AA}[AA]_0} \quad (\text{Equação 15})$$

Eliminando-se o termo  $K_{AA}[AA]_0$  do numerador e do denominador, resulta na equação:

$$v_0 = k[AN]_0 \quad (\text{Equação 16})$$

Substituindo-se os termos com os dados do gráfico da Figura 17, pode-se encontrar o valor da constante de velocidade:

$$1,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} = k \cdot 0,00185 \text{ mol}$$

$$k = 0,092 \text{ min}^{-1}$$

#### 4.2.10. Estimativa da constante de equilíbrio de adsorção do reagente

O teste com a variação do anisol foi realizado mantendo-se a quantidade inicial de anidrido acético (0,0049 mol). Rearranjando-se os termos da equação 14, obtém-se a equação 17 na forma:

$$\frac{[AA]_0}{V_0} = \frac{1}{[AN]_0} \left( \frac{1}{kK_{AA}} + \frac{[AA]_0}{k} \right) \quad (\text{Equação 17})$$

$$[AA]_0 = \text{constante (0,0049 mol)}$$

Observando-se a relação linear proposta na equação 17 e usando-se os dados contidos na Figura 18 (Velocidade inicial em função da quantidade de anisol) foi possível obter o gráfico (Fig 20) do qual o termo angular permitiu a estimativa da constante de equilíbrio de adsorção do anidrido acético.

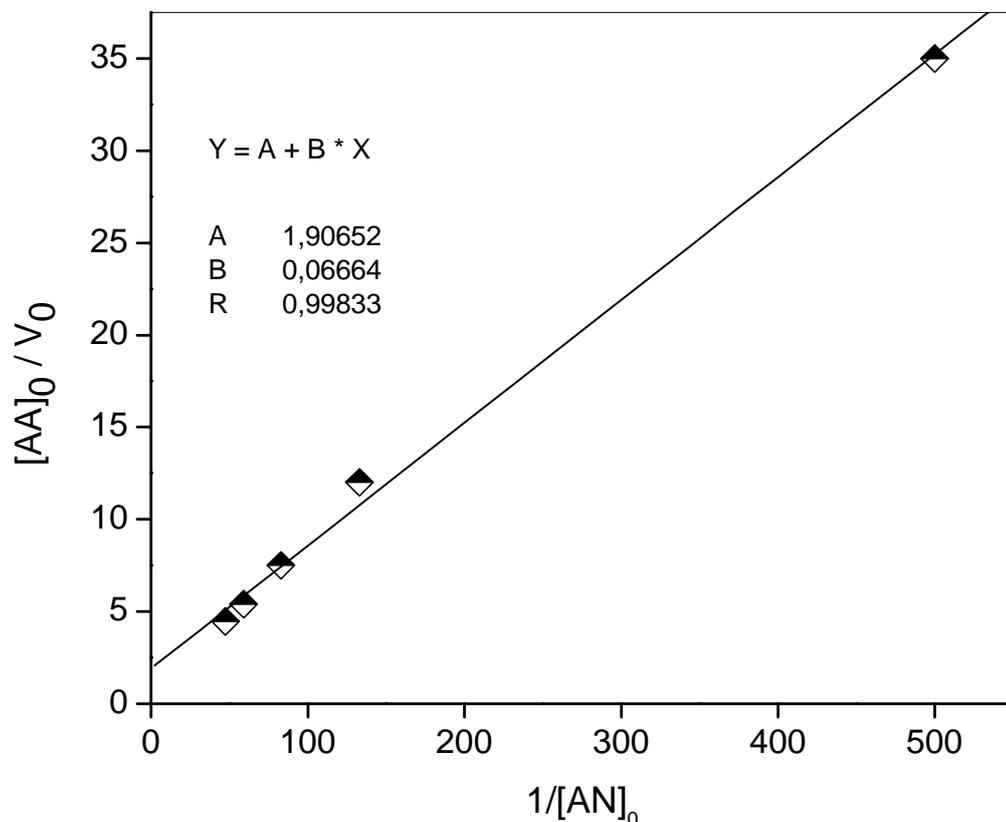
De acordo com a Figura 20, o termo angular é 0,066.

Então:

$$\frac{1}{kK_{AA}} + \frac{[AA]_0}{k} = 0,066$$

Observando-se que os valores de  $k$  e  $[AA]_0$  são conhecidos e constantes, foi possível estimar  $K_{AA}$  em aproximadamente:

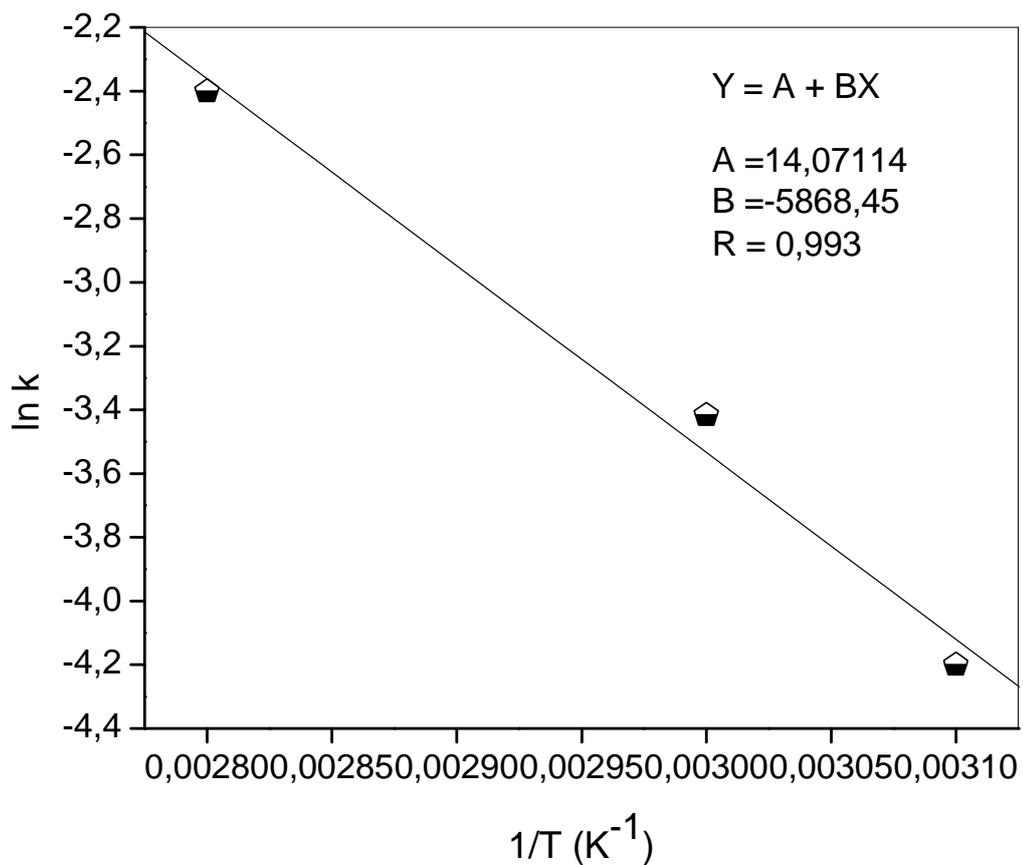
$$K_{AA} = 833 \text{ mol}^{-1}.$$



**Figura 20:** Gráfico da equação 15 obtido com os resultados da Figura 18 para a determinação da constante de equilíbrio de adsorção do anidrido acético.

#### 4.2.11. Influência da variação da temperatura

Foram realizadas reações a diferentes temperaturas, com o intuito de se estimar a energia de ativação da reação e a partir do resultado, fazer inferências sobre os possíveis fenômenos de resistências difusionais internas. O teste com a variação da quantidade de catalisador, segundo critérios observados em Yadav [72, 84] não revelou problemas difusionais externos nas condições do experimento. Segundo Figueredo [14] e Yadav [72, 84] o valor da energia de ativação de uma reação catalítica heterogênea pode revelar a presença de resistências difusionais internas e/ou externas. As reações foram conduzidas a 50°C, 64°C e 82°C. As constantes cinéticas foram estimadas a cada uma dessas temperaturas, sendo colocado em gráfico o logaritmo da constante cinética em função do recíproco da temperatura (em Kelvin).



**Figura 21:** Gráfico da equação 18 obtido com os resultados da Tabela 7 para a determinação da energia de ativação.

**Tabela 7:** Valores das constantes de velocidade para cada temperatura

Tempertaura (°C)	Temperatura (K)	k
50	323	0,014
64	337	0,038
82	355	0,09

A partir do coeficiente angular da reta (Figura 21) foi possível calcular a energia de ativação da reação, seguindo-se o formalismo matemático de Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 18})$$

Sabe-se que  $\alpha = \frac{E_A}{R}$ , então:

$$E_a = 5868 \times (8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$E_a = 48,8 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

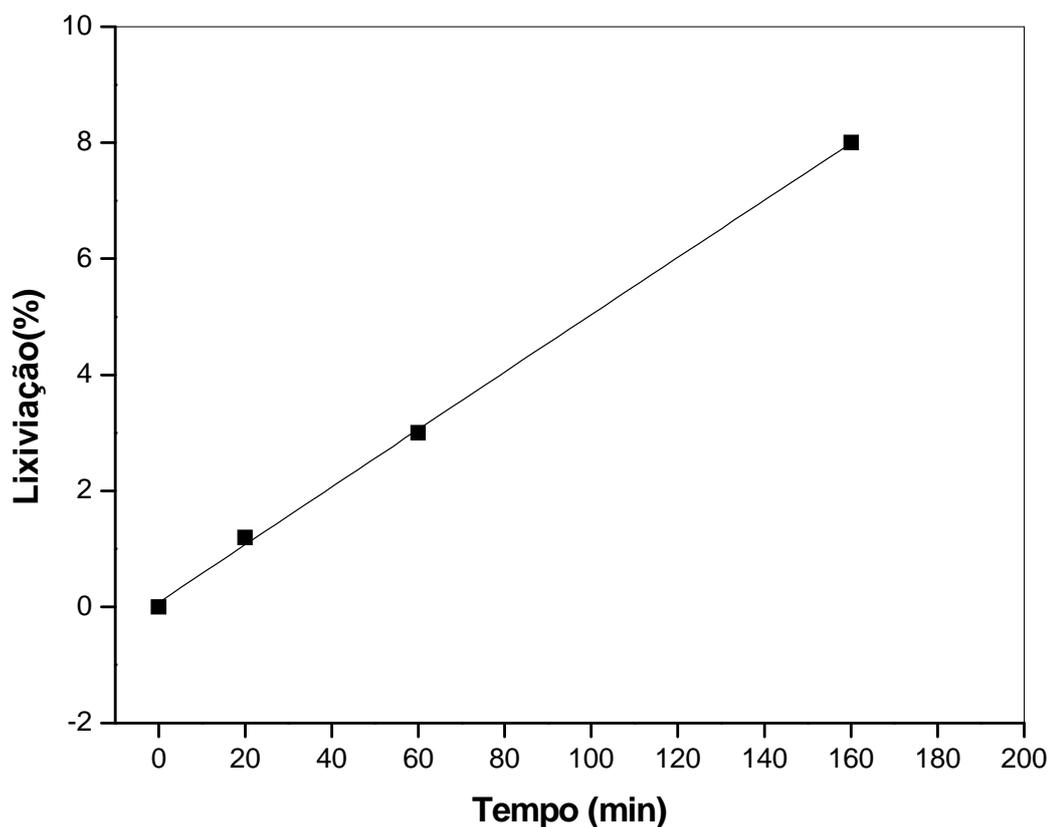
$$E_a = 11,6 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

Este valor da energia de ativação encontrado, observando-se o contido em Yadav [84], é típico de reações catalíticas heterogêneas onde não há problemas de resistências difusionais importantes.

#### 4.2.12. Teste de lixiviação da fase ativa do catalisador

A Figura 22 mostra o teste de lixiviação da fase ativa do catalisador. Percebeu-se que quanto maior o tempo de contato entre o catalisador e o solvente, maior foi a lixiviação da fase ativa. Como se observa nos resultados, em 20 min de contato com o solvente, houve uma lixiviação de aproximadamente 1,2% da fase ativa, em 60 min observou-se 3% e em 160 min uma lixiviação de 7,5 %. Isso indica que a concorrência de processo homogêneo não foi importante neste caso, pois em aproximadamente 20 minutos de reação, a conversão máxima foi obtida quando

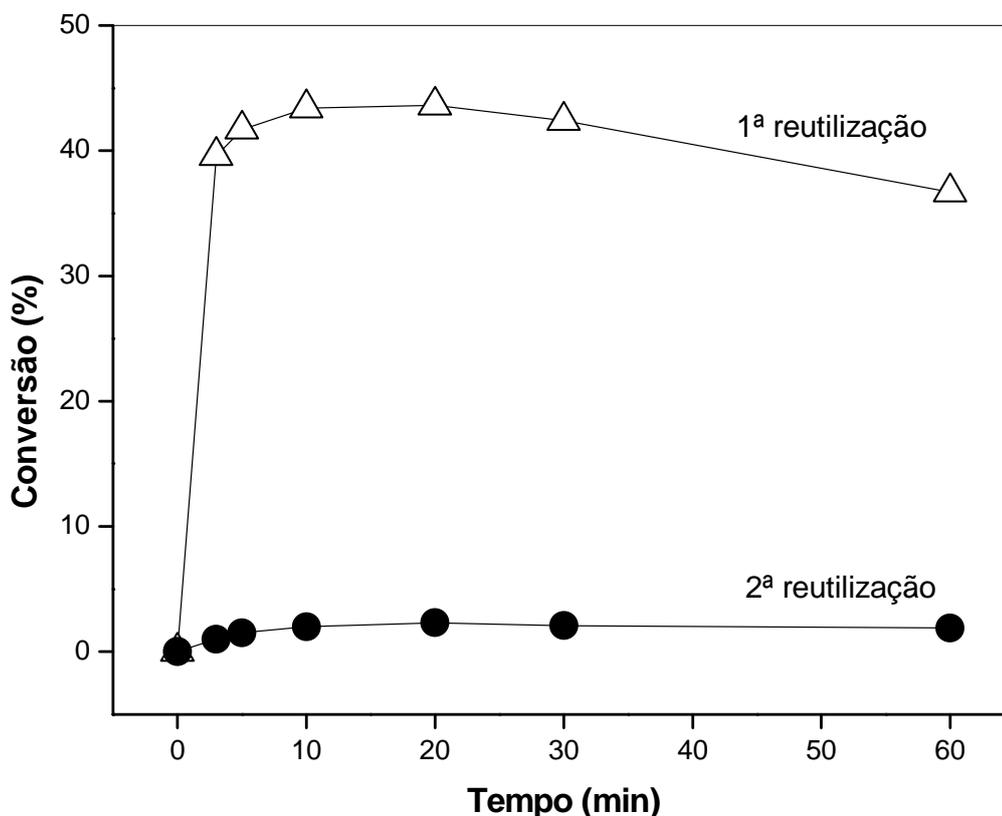
somente aproximadamente 2% da fase ativa passou para a solução. O teste catalítico com o filtrado contendo traços da fase ativa apresentou conversão menor que 1%, corroborando com a idéia da significativa preponderância da conversão por processo catalítico heterogêneo.



**Figura 22:** Lixiviação da fase ativa em função do tempo. Condições: solvente: acetonitrila = 10mL, HPW/SiO<sub>2</sub> = 0,25g, velocidade de agitação = 700rpm.

#### 4.2.13. Teste de reutilização do catalisador

A Figura 23 mostra o resultado da reutilização do catalisador usado na reação. Percebeu-se que houve uma desativação do catalisador com o uso continuado. No primeiro uso do catalisador, houve uma conversão de 52% em p-metoxiacetofenona com turnover de 9,2. Na primeira reutilização houve uma conversão de 42% com *turnover* de 7,5 em cinco minutos de reação. Na segunda reutilização a desativação foi maior, pois a conversão caiu para cerca de 2% com *turnover* de 3,6.



**Figura 23:** Conversão em função do tempo na reutilização do catalisador HPW/SiO<sub>2</sub>. Condições: anisol = 0,154 mol.L<sup>-1</sup>, anidrido acético = 0,490 mol.L<sup>-1</sup>, solvente acetonitrila = 10mL, T = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm.

Esta desativação pode ser devida à perda significativa de massa do catalisador durante os processos de filtração e lavagem como também à formação cumulativa de material carbonáceo não extraído durante as lavagens. Esse fenômeno tem sido observado em outros trabalhos [18, 22, 33, 37, 65, 77], necessitando de estudos para minimizar a formação de depósitos que bloqueiem os poros do catalisador ou adsorvam fortemente nos sítios ácidos ativos. Observou-se durante as reações, a mudança de coloração do catalisador indicando provavelmente a adsorção de material carbonáceo.

## **SEÇÃO IV**

### **CONCLUSÃO DO TRABALHO**

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foi estudado o comportamento catalítico do HPW Keggin na síntese de metoxiacetofenonas. O ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica mostrou-se ativo e seletivo para p-metoxiacetofenona (98%), importante intermediário da Química Fina, apresentando boa estabilidade estrutural. A reação aconteceu proeminentemente em fase heterogênea mesmo na presença do solvente polar acetonitrila.

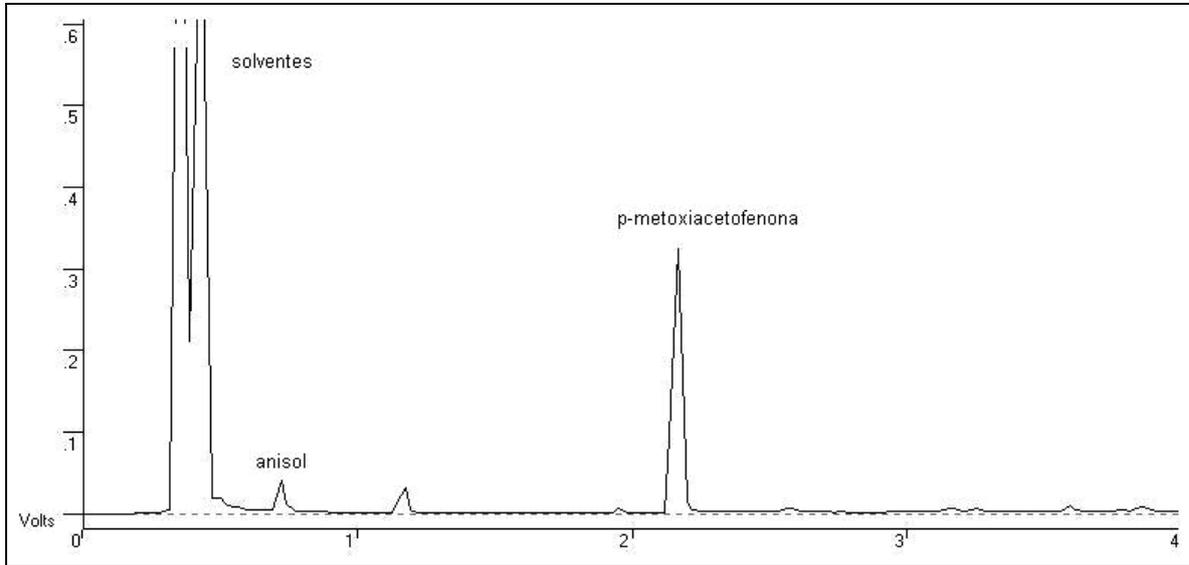
O propósito do estudo foi a investigação da possibilidade de uso da acetonitrila como solvente nas reações de acilação de Friedel-Crafts em substituição aos tradicionais e perigosos solventes normalmente utilizados nessas reações. A comparação das conversões nas presenças de tolueno, nitrobenzeno, dicloroetano além da acetonitrila, mostrou que este último é um solvente limpo concorrentemente vantajoso, pois é muito menos tóxico e mais barato que os outros, apresentando performance catalítica inferior somente ao nitrobenzeno, o qual é o mais perigoso.

Em função da polaridade da acetonitrila e do caráter do ácido dodecafosfotúngstico apresentar avidez por solventes polares, observou-se pequena lixiviação da fase ativa sem importância para o estabelecimento dos mecanismos da reação heterogênea.

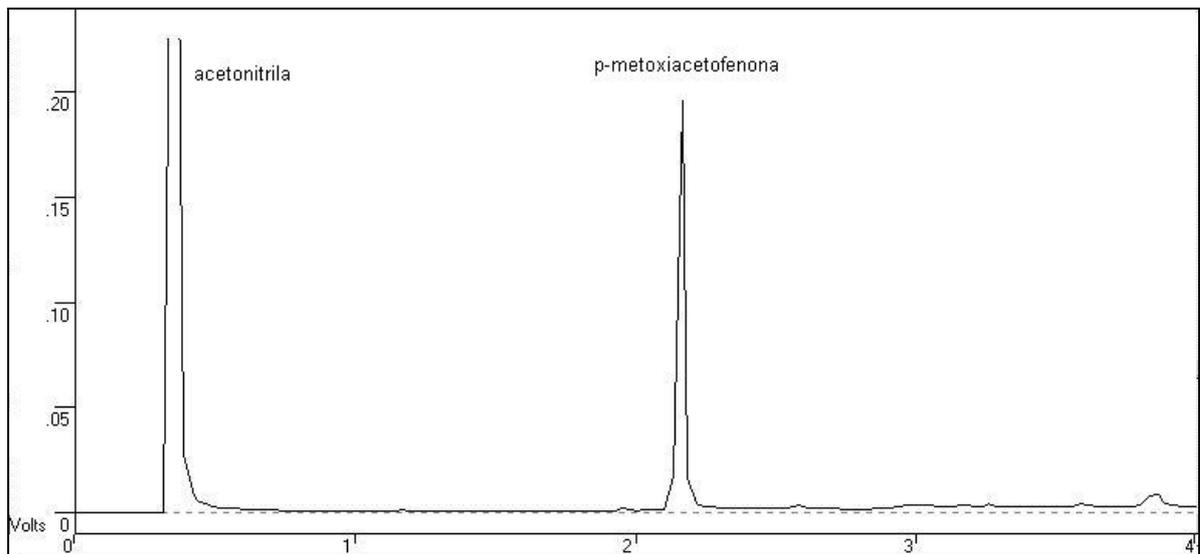
Diante das qualidades da acetonitrila como solvente, e das características dos heteropolissais ácidos Keggin, os quais são extremamente insolúveis, inclusive em água, pode ser bastante interessante a investigação desta reação com acetonitrila, na presença de heteropolissais do ácido dodecafosfotúngstico à base de céσιο e potássio os quais apresentam forte acidez e são insolúveis nesse meio, estudo esse que se pretende continuar. Cabe também cuidadosa investigação dos fenômenos de adsorção forte dos produtos da reação, pois esse é um dos problemas da catálise heterogênea em sistemas orgânicos na presença de sólidos com sítios ácidos muito fortes.

# APÊNDICE

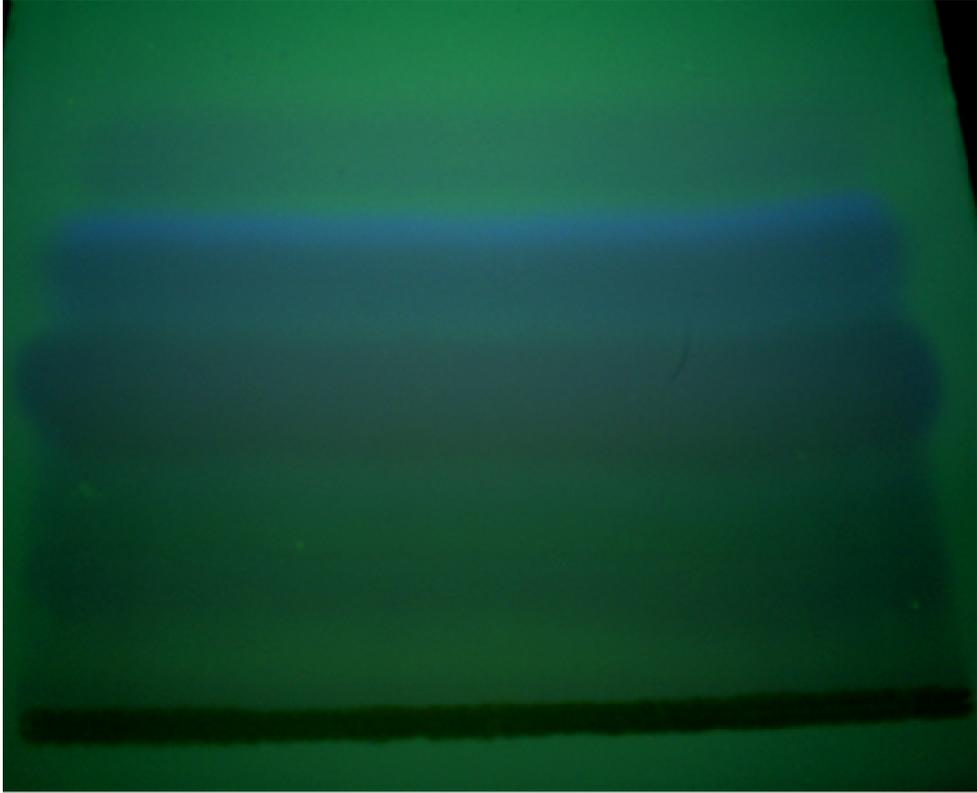
## APÊNDICE A: Cromatogramas



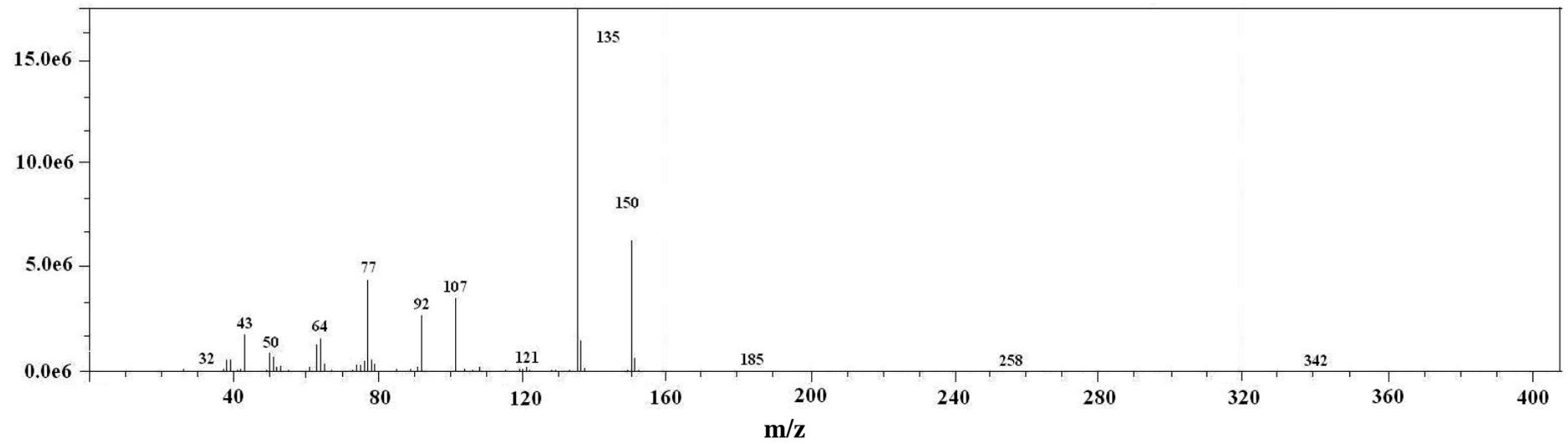
Cromatograma típico de uma reação do anisol com anidrido acético



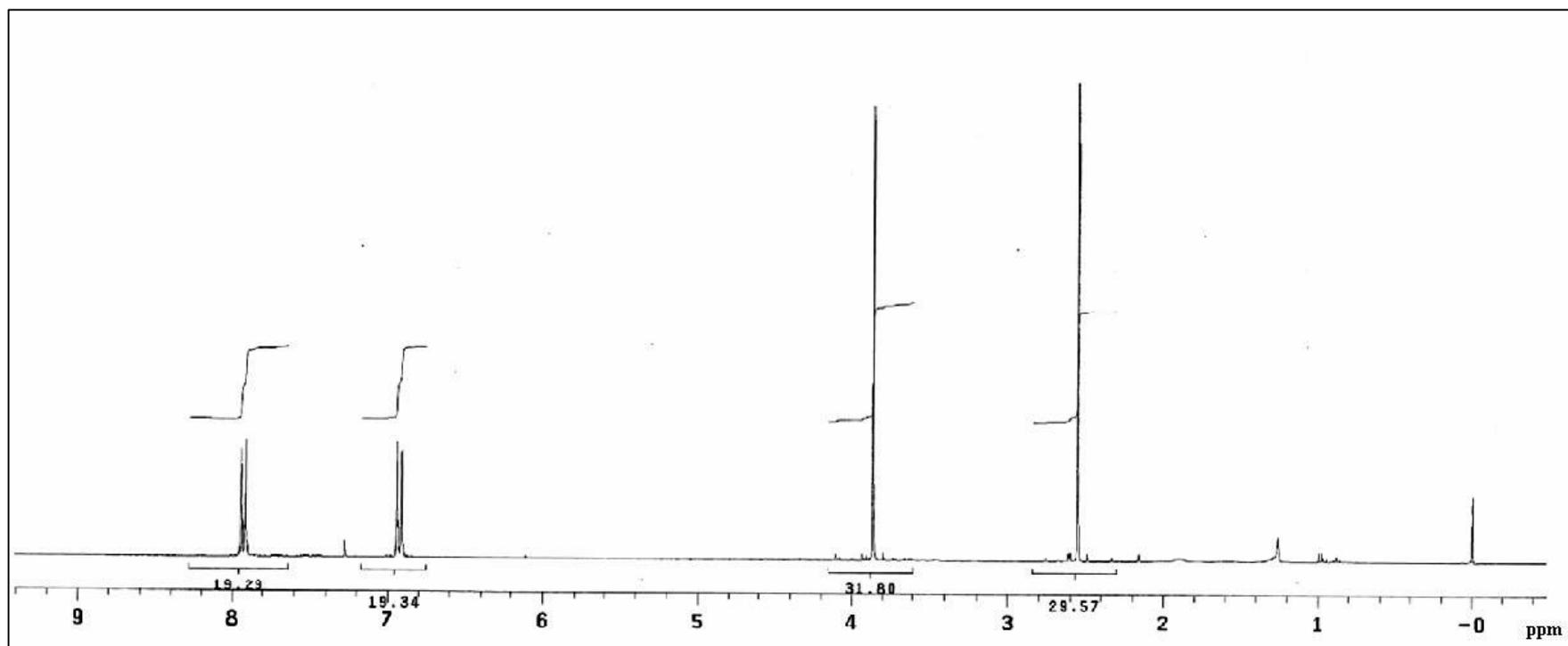
Cromatograma mostrando o produto p-metoxiacetofenona, após separação por cromatografia preparativa.

**APÊNDICE B: Foto da placa preparativa**

## APÊNDICE C: Espectro de massa



Espectro de massa da p-metoxiacetofenona

**APÊNDICE D: Espectro de RMN**

## APÊNDICE E: TRABALHOS APRESENTADOS E SUBMETIDOS

1. EVENTO: XX Simpósio Ibero-americano de Catálise  
TRABALHO: Estudo da acilação do anisol na presença de anidrido acético e do ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPWSi40) usando-se acetonitrila e tolueno como solventes.  
AUTORES: Creuza Souza Silva, Luiz Augusto Martins Cardoso e Gil Luciano Guedes dos Santos.  
PERÍODO: 17 a 22 de setembro de 2006  
LOCAL: Gramado – Rio Grande do Sul
  
2. 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
  
3. 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

4. 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
  
5. 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
  
6. EVENTO: 14º Congresso Brasileiro de catálise  
TRABALHO: Uso do Peróxido de Hidrogênio em Reação de bromação do anisol por catálise com H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>  
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
  
7. EVENTO: XV Congresso Argentino de Catálise/ 4º Congresso de Catálise do Mercosul  
TRABALHO: Uso do ácido dodecafosfotúngstico (HPWSi<sub>40</sub>) 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

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] CAVANI, F..Heteropolycompound-based catalysis: A blend of acid and oxidizing properties. **Catal. Today**, nº 41, p. 73-86, 1998.
- [2] YADAV, G. D., NALAWADE, S.P. Selectivity engineering of 4-phenoxyacetophenone by acylation of diphenyl ether with ion exchange resins: modeling of catalyst deactivation and remedies. **Chemical Engineering Science**, nº 58, p. 2573 – 2585, 2003.
- [3] CASTRO, C. de; PRIMO, J.; CORMA, A.. Heteropolyacids and large-pore zeolites as catalysts in acylation reactions using  $\alpha\beta$ -unsaturated organic acids as acylating agents. **J. Mol. Catal.A: Chemical**, nº134, p. 215-222, 1998.
- [4] CHOUDARY, B. M.; KANTAM, M. L.; SANTHI, P. L..New and ecofriendly options for the production of speciality and fine chemicals. **Catal. Today**, nº 57, p. 17-32, 2000.
- [5] KHOZHEVNIKOV, I. V.. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical Reviews**, nº 98, p. 171-198, 1998.
- [6] KHOZHEVNIKOV, I. V.. **Catalysis for fine chemicals synthesis: catalysis by polyoxometalates**, vol nº 2, England: John Wiley & sons, 2002.
- [7] MA, Y.; WANG, Q. L.; JIANG, W.; ZUO, B. Friedel-Crafts acylation of anisole over zeolite catalysts. **Appl. Catal A:General**, nº165, p. 199-206, 1997.
- [8] GIANNETTI, Biagio F. ; ALMEIDA, Cecilia M. V. B. . A Indústria Química no Contexto da Ecologia Industrial, **Revista de Graduação da Engenharia Química**. ANO VI, nº. 12, Jul-Dez 2003.
- [9] QUÍMICA VERDE E EDUCAÇÃO. Disponível em: [http:// iqg.ufpel. edu.br/ wwverde/ Wwverde](http://iqg.ufpel.edu.br/wwverde/Wwverde) – A página de divulgação da Química Verde no Brasil. Acesso em 01, maio, 2007.
- [10] PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, Vol. 26, nº 5, p. 738-744, 2003.
- [11] ANASTAS, P.T.; KIRCHHOFF, M.M.; WILLIAMSON, T.C.. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. **Applied Catalysis A: General**. nº 221 p. 3–13, 2001.
- [12] DUPONT, J. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica:Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. **Química Nova**, Vol. 23, nº 6, p. 825-831, 2000.
- [13] JANSSEM F.J.J.JG.; SANTEN, V.R.A.. **Environmental Catalysis**, Vol 1, London: Imperial College Press, 2001.

- 
- [14] FIGUEIREDO, J. LUIS. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [15] WIKIPEDIA. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cat%C3%A1lise>. Acesso em 30, julho, 2007.
- [16] ALLINGER, N. L. et al. **Química Orgânica**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Ed LTC, 1976.
- [17] <http://www.profcupido.hpg.ig.com.br/cetona.htm>. Acesso em 15, junho, 2007
- [18] CARDOSO, L.A.M. **Heteropolicompostos Keggin na Síntese de Cetonas Aromáticas por Acilação de Friedel-Crafts e por oxidação de compostos Aromáticos com Peróxido de Hidrogênio**. Tese (Doutorado em Química) – UFBA, Salvador/Ba, 2004.
- [19] MCMURRY, John. **Química Orgânica**. Tradução Técnica Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin. 6ª Edição. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- [20] SOLOMONS G., FRYHLE C., **Química Orgânica**, Vol. 1, 7ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [21] REVISTA ELETRÔNICA DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – UFSC. Disponível em <http://www.qmc.ufsc.br/quimica/index.html>. Acesso em 12, junho, 2007.
- [22] KANTAM, M. L.; *et al.* M. Friedel–Crafts acylation of aromatics and heteroaromatics by beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, nº 225, p. 15–20, 2005.
- [23] ANDERSON J.A.; BACHILLER-BAEZA, B.; FTIR and reaction studies of the acylation of anisole with acetic anhydride over supported HPA catalysts. **Journal of Catalysis**, nº 228, p. 225–233, 2004.
- [24] CHOUDARY B. M.; *et al.* Acylation of aromatic ethers with acid anhydrides in the presence of cation-exchanged clays. **Applied Catalysis A: General**, nº171, p. 155±160, 1998.
- [25] CORMA, A.; *et al.*; “Nafion”-functionalized mesoporous MCM-41 silica shows high activity and selectivity for carboxylic acid esterification and Friedel–Crafts acylation reactions. **Journal of Catalysis**, nº 23, p. 48–55, 2005.
- [26] DEROUANE, E. G.; Zeolites as solid solvents (review). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, nº 134, p. 29–45,1998.

- 
- [27] DEROUANE, E. G.; *et al.*; Zeolite Catalysts as Solid Solvents in Fine Chemicals Synthesis. 2 -Competitive Adsorption of the Reactants and Products in the Friedel–Crafts Acetylations of Anisole and Toluene. **Journal of Catalysis**, n° 194, p. 410–423, 2000.
- [28] GORE, P. H.; **The Friedel-Crafts acylation reaction and its application to polycyclic aromatic hydrocarbons**. Department of Chemistry, Acton Technical College, London W.3, England, 1954.
- [29] JYOTHI, T.M.; TALAWAR, M.B.; RAO, B.S.; Formation of anisaldehyde via hydroxymethylation of anisole over SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Letters**, n°64, p. 151–155, 2000.
- [30] SMITH, K.; ZHENHUA, Z.; HODGSON, P.K.G.; Synthesis of aromatic ketones by acylation of aryl ethers with carboxylic anhydrides in the presence of zeolite H-b\_H-BEA/in the absence of solvent. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n° 134, p. 121–128,1998.
- [31] KODOMARI, M.; SUZUKI, Y.; YOSHIDA, K.; Graphite as an effective catalyst for Friedel–Crafts acylation. **Chem. Common.** p.1567- 1568, 1997.
- [32] BEERS, A. *et al.*; Structured catalysts for the acylation of aromatics. **Topics in Catalysis**, n° 13, p. 275–280, 2000.
- [33] KOZHEVNIKOV, I.V.; Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**. n° 256, p. 3–18, 2003.
- [34] KOZHEVNIKOVA, E. F.; QUARTARARO, J.; KOZHEVNIKOV, I.V.; Fries rearrangement of aryl esters catalysed by heteropoly acid. **Applied Catalysis A: General**, n°245, p. 69–78, 2003.
- [35] BEREGSZÁSZI, T.; *et al.*; Friedel-Crafts reactions induced by heteropoly acids. Regioselective adamantyl substitution of aromatic compounds. **Catalysis Letters**, n°48, p. 83-87, 1997
- [36] SELVIN R.; SIVASANKAR, B.; RENGARAJ, K.; Kinetic studies on friedel-crafts acylation of anisole by clayzic. **React.Kinet.Catal.Lett**, vol. 67, n° 2, p. 319-324, 1999.
- [37] SARSANI, V. R.; *et al.*; Continuous acylation of anisole by acetic anhydride in mesoporous solid acid catalysts: Reaction media effects on catalyst deactivation. **Journal of Catalysis**, n° 245, p. 184–190, 2007.
- [38] FREESE, U.; HEINRICH, F.; ROESSNER, F. Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites. **Catal. Today**, n° 49, p. 237-244, 1999.

- 
- [39] WINE, G.; PHAM-HUU, C.; LEDOUX, M. J.; Acylation of anisole by acetic anhydride catalysed by BETA zeolite supported on pre-shaped silicon carbide. **Catalysis Communications**, n° 7, p. 768–772, 2006.
- [40] PANCHENKOV, G. M., LEBEDEV, V. P., **Chemical Kinetics and Catalysis**, English Translation, Mir Publishers, 1976.
- [41] MIOC U. B.; *et al*; Heteropoly compounds–From proton conductors to biomedical agents. **Solid State Ionics**, n° 176, p. 3005-3017, 2005.
- [42] RHULE, J. T.; *et al*; SCHINAZI R. F.; Polyoxometalates in Medicine. **Chem. Rev.** n° 98, p. 327-357, 1998.
- [43] CARDOSO, L. A. M. **Isomerização Esqueletal de butenos lineares catalisada por heteropoliácidos tipo  $\alpha$ -Keggin  $H_{3+n}PM_{12-n}V_nO_{40}$** . Dissertação de Mestrado, UFBa, Salvador/Ba, 1996.
- [44] GREENWOOD, N. N.; EAMSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**. Pergmon Press. Oxford, 1994.
- [45] JEANNIN, Y. P., The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure. **Chemical Reviews**, n° 98, p. 51,1998.
- [46] PASSONI, L. C. **Oxidação catalítica direta de benzene a fenol utilizando paládio e heteropoliácido**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.
- [47] XU, Yan; *et al*;  $[MoV_2MoVI_6VIV_8O_40(PO_4)]^{52-}$ : the first polyanion with a tetra-capped Keggin structure. **Chem. Commun.**, p.787–788, 1999.
- [48] ISABEL, C.M.S. et al. Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n° 231, p. 35–45, 2005.
- [49] KOYANO, Gaku; UENO Kaori; MISONO, Makoto; Three types of acid catalysis in liquid phase of metal salts of 12-tungstophosphoric acid,  $M_n \cdot x H_3\ddot{y}nxPW_{12}O_{40}$ . **Applied Catalysis A: General**, n° 181, p. 267±275, 1999.
- [50] TIMOFEEVA M.N.; Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, n° 256, p. 19-35, 2003.
- [51] MELGO, M. S.; **Oxidação do cicloexeno a cicloexanona pelo processo Wacker**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

- 
- [52] HORCAJO Joan Miquel Maestre, **Propiedades electrónicas y magnéticas en polioxometalatos de Lindqvist y de Keggin**. Tese de Doutorado, Universitat Rovira i Virgili, Espanha, 2003.
- [53] KHOZHEVNIKOV, I. V., Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n° 262, p. 86–92, 2007.
- [54] JALIL Pasl A. *et al.* **A Study of Stability of Tungstophosphoric Acid, H3PW12O40, Using Synchrotron XPS, XANES, Hexane Cracking, XRD and IR Spectroscopy**. Chemistry Department, KFUPM, Dhahran 31261, Saudi Arabia Physics Department, KFUPM, Dhahran 31261, Saudi Arabia. ALS, Lawrence Berkeley Lab, Berkeley CA 94720, USA.
- [55] SIDDIQUI M.R.H. *et al.* Coking and regeneration of palladium-doped H3PW12O40/SiO2. **Catalysts. Catalysis Letters**, n° 66, p. 53, 2000.
- [56] YAMASE Toshihiro. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials **Chem. Rev.**, n° 98, p. 307-325, 1998.
- [57] KENGAKU Toko, *et al.* Addition in the pseudoliquid phase of heteropoly compounds. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n° 134, p. 237–242, 1998.
- [58] NA Kyutae, OKUHARA Toshio, MISONO Makoto. Catalysis by Heteropoly Compounds. 34. Skeletal Isomerization of n-Butane over Pt- or Pd-Promoted Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid. **Journal of Catalysis**, n° 170, p. 96–107, 1997.
- [59] HU Changwen, *et al.*, Catalysis by heteropoly compounds. Reactions of esters and esterification catalyzed by heteropolyacids in a homogeneous liquid phase – effects of the central atom of heteropolyanions having tungsten as the addenda atom. **Journal of Catalysis**, n° 143, p. 437-448, 1993.
- [60] JUAN, J.C.; AMBAR, Y. M.; ZHANG, J.; Tungstophosphoric acid entrapped on mesoporous silica via sol gel technique. **Advanced Materials Research**. Vols 11-12, p. 69-72, 2006.
- [61] KATSOULIS, D. E.; A Survey of Applications of Polyoxometalates. **Chem. Rev.** n° 98, p. 359-387, 1998.
- [62] YUSUKE, Izumi; HISANO, Katsunori; HIDA, Tomoko. Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media. **Applied Catalysis A: General**, n° 181, p. 277±282, 1999.
- [63] CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chem. Rev.**, n° 95, p. 559-614, 1995.

- 
- [64] TÖRÖK, B.; et al. Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H<sub>4</sub>[SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] in electrophilic reactions. **Applied Catalysis A: General**, nº 158, p. L17-L25, 1997.
- [65] KUANG, W.; et al. Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid. **Applied Catalysis A: General**, nº 250, p. 221, 2003.
- [66] KOZHEVNIKOV, I. V.; HOLMES, S.; SIDDIQUI, M.R.H.; Coking and regeneration of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, nº 214, p. 47-58, 2001.
- [67] OKUHARA, T., MIZUNO, N., MISONO, M. Catalysis by heteropoly compounds - recent developments. **Applied Catalysis A: General**, nº 222, p. 63-77, 2001.
- [68] SALGADO, P. E. T.; MARONA, H.R.N.; **Informações gerais e ecotoxicológicas de solventes clorados**, Série: cadernos de referência ambiental, v. 15. Salvador: Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2004.
- [69] CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/ produtos>. Acesso em 12, junho, 2007.
- [70] FAENQUIL, Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Disponível em: <http://www.fauenquil.br/>. Acesso em 15, agosto, 2007.
- [71] <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/perchem/4-methoxyacetophenone.htm>. Acesso em 12, junho, 2007.
- [72] YADAV, G. D.; KRISHNAN, M. S. Solid acid catalysed acylation of 2-methoxy-naphthalene: role of intraparticle diffusional resistance. **Chemical Engineering Science**, nº 54, p. 4189 – 4197, 1999.
- [73] BOND, G.C.; **Heterogeneous Catalysis. Principles and Applications**. 2ª Edição. New York: Oxford University Press, 1987.
- [74] HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução: Jose Alberto P. Bonaparte e Oswaldo E. Barcia. 6ª edição, Rio de Janeiro: LTC Editora, 2005.
- [75] MISONO, M.; et al. Catalysis by heteropolycompounds. III. The structure and properties of 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten (H<sub>3</sub>PMo<sub>12-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>40</sub>) and their salts pertinent to heterogeneous catalysis. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, nº 55, p. 400-406, 1982.
- [76] DIAS, José A.; DIAS, S. C. L.; KOB, N. E. Dehydration of 1-propanol using H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> as catalyst. **J. Chem. Soc.**, Dalton Trans., p. 228-231, 2001.

- 
- [77] HABER, J. ; *et al.* Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports. **Applied Catalysis A: General**. Nº 256, p. 141–152, 2003.
- [78] CALIMAN, E.; *et al.* Solvent effect on the preparation of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on alumina. **Catalysis Today** , nº 107–108, p. 816–825, 2005.
- [79] ATKINS, Peter. **Físico-Química – Fundamentos**. Trad. Edilson C. Silva, Márcio José E. de M. Cardoso e Oswaldo E. Barcia (UFRJ). 3ª Edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001
- [80] MERIC, P.; FINIELS, A.; MOREAU, P.; Kinetics of 2-methoxynaphthalene acetylation with acetic anhydride over dealuminated HY zeólitas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, nº189, p. 251–262, 2002.
- [81] CORMA, A.; *et al.* Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions. Acylation of anisole by acyl chlorides or carboxylic acids over acid zeolites. **Appl. Catal.**, nº 49, p.109-123, 1989.
- [82] DEROUANE, E. G.; *et al.* Zeolite Catalysts as Solid Solvents in Fine Chemicals Synthesis. **Journal of Catalysis**. nº 187, p. 209–218,1999.
- [83] MOREAU, P.; FINIELS, A.; MERIC, P.; Acetylation of dimethoxybenzenes with acetic anhydride in the presence of acidic zeolites. **J. Mol. Catal. A: Chemical.**, nº154, p. 185-192, 2000.
- [84] YADAV, G. D.; BHAGAT, R.D.; Experimental and theoretical analysis of Friedel–Crafts acylation of thioanisole to 4-(methylthio)acetophenone using solid acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, nº 235, p. 98-107, 2005.

# 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](#)