



Filipe André Lemos

**Novos catalisadores com base em polioxometalatos
de azuis de molibdénio**



Filipe André Lemos

Novos catalisadores com base em polioxometalatos de azuis de molibdénio

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Doutor Mário Manuel Quilheiro Simões, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho ao meu irmão, Joel, e ao André.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Olinda Coelho Monteiro
Investigadora FCT 2014 do Centro de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da
Universidade de Lisboa

Prof. Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar, o meu sincero agradecimento à minha orientadora, Professora Helena Nogueira, pela oportunidade que me concedeu em trabalhar numa nova área, pela sua orientação científica e pela sua simpatia e amizade prestada ao longo desta dissertação.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Mário Simões, agradeço toda a ajuda prestada na parte da catálise. Pela sua disponibilidade, amizade e simpatia e pela forma contagiante de discutir os resultados adquiridos.

Ao Professor Doutor Achim Müller, da Universidade de Bielefeld, Alemanha, pela cedência do catalisador.

Às técnicas de laboratório, Celeste e Mónica, pela cedência de algum material ou reagente em falta. Agradeço especialmente à Celeste pelo carinho e pela realização de alguns dos espetros desta dissertação.

Ao Pedro e ao Sr. Morais, da oficina de vidro do Departamento de Química, pela construção dos reatores para a catálise heterogénea.

À Cláudia Neves e à Kelly por toda a ajuda prestada nos ensaios de catálise.

Aos meus colegas do Departamento de Química que me acompanharam durante estes anos que estive na Universidade de Aveiro.

Aos meus colegas de outros cursos, que tive o privilégio de conhecer.

À ARTCREPE por me ter proporcionado um ambiente agradável para a escrita da dissertação.

Aos meus colegas da KIZUNA pelo companheirismo e pela amizade, durante as sessões de treino.

Aos meus amigos, nomeadamente, ao grupo EVO, pelo ânimo e companheirismo.

À minha família, especialmente aos meus avós maternos, que permitiram que eu estudasse em Portugal.

À Dona Rosário e à Nita pela simpatia e por todo apoio que me proporcionaram.

Aos meus pais e ao meu irmão, Joel, por todo o apoio incondicional que me deram.

Por fim, quero agradecer especialmente ao André por me ter aturado, nos momentos mais delicados e difíceis, dando-me conforto, carinho e força para que eu pudesse terminar a dissertação.

palavras-chave

azuis de molibdénio, catálise, dessulfuração oxidativa, polioxometalatos, catalizadores suportados

resumo

Os polioxometalatos já foram empregues em diversas áreas, nomeadamente na biologia, química analítica, medicina, nanotecnologia, catálise, entre muitas outras. A catálise foi a utilização que mais se destacou em termos de publicações científicas, devido ao facto dos polioxometalatos serem compostos de baixo custo, benignos para o ambiente, possuindo vários locais ativos, permitindo aos substratos converterem-se num produto específico. Hoje em dia, a descoberta de novos polioxometalatos, mais complexos, nomeadamente os azuis de molibdénio, fez despertar interesse na utilização destes últimos na área da catálise.

Neste trabalho estudou-se um dos azuis de molibdénio, nomeadamente o $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0,5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0,5}$ ca. $350\text{H}_2\text{O}$, como catalisador homogéneo na oxidação de três alcenos (cicloocteno, ciclohexeno e oct-1-eno), de três álcoois (ciclopentanol, ciclohexanol e álcool benzílico), de dois sulfuretos (tioanisol e sulfureto de difenilo) e de dois benzotiofenos (benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT)). Procedeu-se a uma otimização das condições de acordo com volume de solvente, temperatura, quantidade de agente oxidante, solvente e razão catalisador/substrato antes dos ensaios catalíticos. Obtiveram-se valores elevados de conversão para os alcenos, para os sulfuretos e para os benzotiofenos. Realizaram-se vários ensaios de dessulfuração oxidativa de um *model fuel* sintético (em hexano), contendo 500 ppm de enxofre total (BT, DBT, BT/DBT (1:1)), em que o solvente de extração foi o acetone nitrilo, obtendo-se valores de extração inicial de 45% e 38%, para o BT e para o DBT, respetivamente. Por outro lado, alcançou-se 100% de dessulfuração do DBT, após 120 min de reação. Verificaram-se valores semelhantes de dessulfuração e de catálise homogénea para ambos os BT's, apesar de terem sido utilizados solventes diferentes. Também se realizou um ensaio de catálise heterógena na oxidação de cicloocteno, tendo-se imobilizado o catalisador em lamelas de quartzo pelo método *layer-by-layer* (LBL). O resultado obtido foi de 5 % de conversão, valor equiparado com o respetivo branco. Previamente à catálise, realizou-se um mapeamento de Raman, varrendo-se uma área selecionada a número de onda fixo de 970 cm^{-1} , verificando-se que o catalisador não estava distribuído uniformemente pela lamela. Fizeram-se também estudos de UV/Vis antes e depois da catálise. Além disso, o catalisador em estudo foi comparado com o $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (catalisador de comparação), na oxidação do cicloocteno, obtendo-se $82\pm 2\%$ de conversão, com o catalisador em estudo e 13% de conversão, com o catalisador de comparação, demonstrando que o catalisador estudado catalisa mais facilmente o substrato mencionado. O catalisador em estudo, assim como $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, foram caracterizados por FT-Raman, FTIR, UV/Vis e TGA (apenas para o catalisador de comparação) e comparados com a literatura. Em alguns ensaios de catálise homogénea, verificou-se a formação de um sólido, sendo este analisado por FT-Raman e FTIR.

keywords

catalytic supports, catalysis, molybdenum blues, oxidative desulfurization, polyoxometalates

abstract

The polyoxometalates have been employed in various fields, including biology, analytical chemistry, medicine, nanotechnology, catalysis, among many others. Catalysis was one of the outstanding applications in terms of scientific publications because of the polyoxometalates being low cost compounds, benign to the environment, showing various active sites that allow substrates to be converted into a specific product. Nowadays, the discovery of new and more complex polyoxometalates, in particular molybdenum blues, brought the interest in using them in the area of catalysis.

In this work one of the molybdenum blues in particular $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0,5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0,5}$ ca. $350\text{H}_2\text{O}$ was used as a homogeneous catalyst in the oxidation of three alkenes (cyclooctene, cyclohexene and oct-1-ene), three alcohols (cyclopentanol, cyclohexanol and benzyl alcohol), two sulfides (thioanisole, diphenyl sulphide) and two benzothiophenes (benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT)). There has been an optimization there of in accordance with the volume of solvent, temperature, amount of oxidizing agent, solvent and catalyst/ substrate ratio before catalytic testing. High conversion values for alkenes, sulfides and benzothiophenes were obtained. There were several oxidative desulfurization tests of a synthetic model fuel (hexane), containing 500 ppm total sulfur (BT, DBT, BT/DBT (1:1)), wherein the extraction solvent is acetonitrile, yielding initial extraction if values of 45% and 38%, for BT and DBT, respectively. Moreover, it reached 100% of the DBT desulphurisation after 120 min of reaction. There were similar values of desulfurization and homogeneous catalysis for both BTs, despite different solvents were used. It was also heterogenous catalysis tests for the oxidation of cyclooctene with the catalyst immobilized on quartz plates, by the layer-by-layer method (LBL). The result was 5% conversion, matching the respective blank. We made a Raman imaging prior to catalysis in a selected area, which is swept across the area with a fixed wave number of 970 cm^{-1} , verifying that the catalyst was not distributed uniformly in the lamella. Studies were also made of UV/Vis before and after catalysis. In addition, the catalyst of study was compared with $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (comparison catalyst) for cyclooctene oxidation get yields of $82\pm 2\%$, with the catalyst on study and 13% with the comparison catalyst, demonstrating that the studied catalyst catalyses more easily the substrate. The catalyst under study, as well as the comparison catalyst, were characterized by FT-Raman, FTIR, UV/Vis and TGA (only for comparison catalyst) and compared with the literature. In some of the homogeneous catalysis tests, there was the formation of a solid which was analyzed by FT-Raman and FTIR.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	xi
ÍNDICE DE ANEXOS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Polioxometalatos - conceitos gerais	1
1.2. Perspetiva histórica	2
1.3. Aplicações	5
1.4. Famílias de Polioxometalatos.....	7
1.4.1. Heteropolianião do tipo Keggin.....	8
1.4.1.1. Polioxometalatos lacunares do tipo Keggin	10
1.4.2. Polioxometalatos com lantanídeos	11
1.4.2.1. Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	12
1.4.2.2. Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$	13
1.5. Azuis de molibdénio.....	13
1.6. Suportes catalíticos.....	16
1.7. Filmes LBL (<i>layer-by-layer</i>)	19
1.8. Catálise	21
1.8.1. Mecanismos de atuação na catálise heterogénea.....	22
1.8.2. Agente oxidante	23
1.8.3. Reações de oxidação	23
1.8.4. Catálise heterogénea e homogénea com azuis de molibdénio.....	24
1.9. Objetivos da dissertação	25
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
2.1. Equipamento utilizado na parte experimental	27
2.2. Reagentes, solventes e substratos	27
2.3. Abreviaturas e cedência dos catalisadores em estudo	28
2.4. Síntese e caraterização do catalisador $\text{Mo}_{154/152}$	28
2.5. Síntese e caraterização do $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	29

2.6.	Estudos catalíticos.....	29
2.6.1.	Ensaio preliminares de otimização.....	30
2.6.1.1.	Catálise homogénea com Mo _{154/152}	30
2.6.2.	Catálise homogénea dos restantes substratos com Mo _{154/152}	31
2.6.3.	Dessulfuração oxidativa do <i>model fuel</i>	31
2.6.4.	Preparação e catálise heterogénea com filmes LBL com Mo _{154/152} imobilizado.....	32
2.6.4.1.	Mapeamento de Raman dos filmes LBL antes da catálise.....	33
2.6.5.	Esterificação	33
2.6.6.	GC e GC-MS	33
2.6.6.1.	Programa de temperatura de GC.....	34
2.6.6.1.1.	Alcenos e álcoois.....	34
2.6.6.1.2.	Tioanisol.....	34
2.6.6.1.3.	Sulfureto de difenilo e benzotiofenos.....	35
2.6.7.	Tratamento dos dados.....	35
2.6.7.1.	GC	35
2.6.7.2.	Figuras e tabelas	36
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1.	Caraterização do Mo _{154/152} e do TBA ₂ [Mo ₆ O ₁₉] antes da catálise.....	37
3.1.1.	Mo _{154/152}	37
3.1.1.1.	FTIR	38
3.1.1.2.	FT-Raman.....	39
3.1.1.3.	UV/Vis.....	40
3.1.2.	TBA ₂ [Mo ₆ O ₁₉].....	40
3.1.2.1.	FTIR	41
3.1.2.2.	FT-Raman.....	42
3.1.2.3.	UV/Vis.....	43
3.1.2.4.	TGA.....	44
3.2.	Estudos catalíticos com Mo _{154/152}	45
3.2.1.	Otimização dos ensaios catalíticos	45
3.2.1.1.	Volume de solvente	45
3.2.1.2.	Temperatura.....	46
3.2.1.3.	Agente oxidante (H ₂ O ₂).....	48
3.2.1.4.	Solvente	51
3.2.1.5.	Razão catalisador/substrato (% C/S mol)	52
3.2.2.	Catálise homogénea de alcenos e de álcoois	53
3.2.3.	Catálise homogénea de sulfuretos e benzotiofenos	56
3.2.3.1.	<i>Model fuel</i>	59
3.3.	Caraterização do Mo _{154/152} depois da catálise.....	63
3.4.	Catálise heterogénea com o Mo _{154/152} imobilizado em lamelas por LBL.....	74

3.4.1.	Mapeamento de Raman do filme LBL antes da catálise	75
3.5.	Catálise homogénea com o catalisador de comparação ($TBA_2[Mo_6O_{19}]$)	77
4.	CONCLUSÕES	79
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
6.	ANEXOS	I

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura poliédrica do Mo_{368} , com duas perspectivas diferentes, sendo a) a vista perpendicular ao eixo do C_4 e b) ao longo do mesmo eixo. A macromolécula apresenta a seguinte fórmula química: $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000\text{H}_2\text{O}$	4
Figura 2: Representação do número de artigos publicados sobre POMs ao longo dos anos. O eixo dos YYs encontra-se na escala logarítmica	4
Figura 3: Mecanismo de formação da nanoestrutura, envolvendo a derivatização do POM de Mn do tipo Anderson-Evans com cadeias alquílicas.	6
Figura 4: Representação, em forma de poliedros, dos tipos de POMs heteropolianiónicos: (a) Keggin ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$) com X= Si, Ge, P, As e Co; (b) Wells-Dawson ($[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$) com X= P e As; (c) Silverton ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$) com X= Ce e Gd; (d) Waugh ($[\text{XM}_9\text{O}_{32}]^{6-}$) com X= Mn e Ni; (e) Anderson ($[\text{H}_m\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$) com X= Al, Cr, Mn e Co; (f) $[\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{31}]^{12-}$; (g) $[\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{34}]^{12-}$; (h) Standberg ($[\text{X}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$) com X= P e As e (i) $[\text{PMo}_8\text{O}_{30}]^{7-}$	7
Figura 5: Representação poliédrica de: a) Mo_{132} e b) Mo_{154} (estrutura em baixo) e Mo_{176} (estrutura em cima).	8
Figura 6: Representação poliédrica do anião de Keggin ($\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$), com as quatro diferentes designações dos átomos de oxigénio: os ligados ao heteroátomo primário (O_a), os que têm os vértices e arestas compartilhados (O_b e O_c , respetivamente) e os terminais (O_d).	9
Figura 7: Representação poliédrica do anião de Keggin de α e ϵ com as rotações de 60° sucessivas dos grupos octaédricos de M_3O_{13} (azul).	9
Figura 8: Representações de dois POMs, um com uma estrutura do tipo $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{n-}$ em (a) e outro com uma estrutura em ponte do tipo $[\text{M}'(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$ em (b).	10
Figura 9: Representação poliédrica de duas estruturas trilacunares do anião α -Keggin.	11
Figura 10: Representação do isopolianião monolacunar do tipo Lindqvist coordenado com Eu, com fórmula geral $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	13
Figura 11: Obtenção dos diversos azuis de molibdénio consoante a percentagem parcial de redução (r) e pH a partir do MoO_4^{2-} e respetivas transformações. O composto 1) representa Mo_{368} , 2) Mo_{154} e 3) Mo_{132} . É de notar ainda que o Mo_{368} necessita de iões sulfato.	15
Figura 12: Comparação entre três estruturas de azuis de molibdénio: Mo_{154} , Mo_{154-x} (x = número de molibdénios removidos da estrutura inicial) e Mo_{176} , sendo $\{\text{Mo}_{11}\} = [\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_1\}]_m$, em que m = 14 para Mo_{154} e Mo_{154-x} e m = 16 para Mo_{176}	16
Figura 13: Representação esquemática da microemulsão reversa.	18
Figura 14: Deposição das diferentes camadas do $(\text{Mo}_{132}/\text{PAH})_n$, com n = 1-6, sendo o UV/Vis utilizado como técnica de caracterização para o controlo da deposição das diferentes camadas.	20
Figura 15: Diagrama de uma reação catalisada e não catalisada.	21
Figura 16: Diferentes tipos de mecanismos de ação para a catálise heterogénea: (a) em superfície, (b) em blocos pseudolíquidos e (c) em bloco com presença de eletrões ou prótons.	23
Figura 17: Processo de amostragem na dessulfuração oxidativa do <i>model fuel</i>	32

Figura 18: Estrutura do $\text{Mo}_{154} \equiv [\{\text{Mo}_8\} \{\text{Mo}_2\} \{\text{Mo}_1\}]_{14}$ (estrutura da esquerda) e metade da estrutura do Mo_{154} com defeitos, na qual se verifica omissão (pelas setas) de dois grupos $\{\text{Mo}_2\}$ (estrutura da direita). No caso concreto do $\text{Mo}_{154/152}$ ocorre a perda de um grupo $\{\text{Mo}_2\}$, numa das metades.	37
Figura 19: Espectro de FTIR da pastilha de KBr contendo o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ cedido pelo Prof. Dr. Achim Müller.....	38
Figura 20: Espectro de FT-Raman da pastilha de KBr contendo o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ cedido pelo Prof. Dr. Achim Müller.....	39
Figura 21: (A) Espectro de UV/Vis do $\text{Mo}_{154/152}$ diluído e (B) célula com a solução diluída de $\text{Mo}_{154/152}$ em acetonitrilo.	40
Figura 22: Isopolianião de Lindqvist $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	41
Figura 23: Espectro de FTIR da pastilha contendo o catalisador de comparação $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ em KBr.....	41
Figura 24: Espectro de FT-Raman da pastilha contendo o catalisador de comparação $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	42
Figura 25: Espectro de UV/Vis do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, diluído em acetonitrilo.	43
Figura 26: TGA do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	44
Figura 27: Oxidação do cicloocteno utilizando 0,1% mol de $\text{Mo}_{154/152}$ em dois volumes diferentes de acetonitrilo (2 e 5 mL). O ensaio foi realizado em ambos os casos a uma temperatura de 80°C, com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 e com clorobenzeno servindo como PI.....	46
Figura 28: Oxidação do cicloocteno utilizando 0,1% mol de $\text{Mo}_{154/152}$ a duas diferentes temperaturas (TA e 80°C). O ensaio foi realizado em ambos os casos num volume de 2 mL de acetonitrilo, com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 e com clorobenzeno servindo como PI.	47
Figura 29: Oxidação do tioanisol utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ a duas diferentes temperaturas (TA – figura da esquerda e 80 °C – figura da direita). O ensaio foi realizado em ambos os casos num volume de 2 mL de acetonitrilo, com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 e com clorobenzeno servindo como PI.....	48
Figura 30: Oxidação do cicloocteno utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ com quatro quantidades diferentes de H_2O_2 a 30 %: 0,5; 1; 2 e 4 equivalentes. O ensaio foi realizado para todos os casos num volume de 2 mL de acetonitrilo, com uma temperatura de 80°C e com clorobenzeno servindo como PI.	49
Figura 31: Oxidação do tioanisol utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ com duas quantidades diferentes de H_2O_2 de 30%, 1 e 2 equivalentes. O ensaio foi realizado, para todos os casos, num volume de 2 mL de acetonitrilo, à TA e com clorobenzeno servindo como PI.	50
Figura 32: Desenrolar do processo catalítico. A) 1,5 mL de hexano com 500 ppm de substrato e com o catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (azul); B) Ativação do catalisador (amarelo) através da adição de H_2O_2 e C) Adição de 0,5 mL de acetonitrilo, formando um sistema bifásico (líquido-líquido), em que a catálise decorre no acetonitrilo (amarelo).....	60
Figura 33: Percentagem de extração de BT e de DBT (250 ppm cada), num sistema bifásico (hexano-acetonitrilo). O ensaio foi realizado à TA, na ausência de catalisador e de H_2O_2	61
Figura 34: Percentagem de dessulfuração do BT e do DBT (250 ppm cada), num sistema bifásico (hexano-acetonitrilo). O ensaio foi realizado à TA, com e sem o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ (0,4% C/S mol) e com 3 equivalentes de H_2O_2	62
Figura 35: Centrifugação da mistura racional após catálise.....	63

- Figura 36:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,06 mmol de H_2O_2 30%, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C. 63
- Figura 37:** Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,06 mmol de H_2O_2 30%, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C. 64
- Figura 38:** Espectro de UV/Vis do $\text{Mo}_{154/152}$ (azul) e do $\text{Mo}_{154/152}$ com 0,06 mmol de 30% de H_2O_2 (amarelo) em 2 mL de acetonitrilo. A reação foi realizada a 80°C. Na realização dos espectros as soluções foram diluídas seis vezes (A). Frasco com a solução de $\text{Mo}_{154/152}$ com 0,06 mmol de 30% de H_2O_2 (B). 65
- Figura 39:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido em KBr após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,15 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de cicloocteno e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C. 66
- Figura 40:** Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,15 mmol de H_2O_2 30% com 0,3 mmol de cicloocteno e com 0,3 mmol de clorobenzeno (como PI), em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C..... 67
- Figura 41:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de ciclo-hexanol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C..... 68
- Figura 42:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de ciclopentanol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C..... 68
- Figura 43:** Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de ciclopentanol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C..... 69
- Figura 44:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de álcool benzílico e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C. 70
- Figura 45:** Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de álcool benzílico e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C..... 70
- Figura 46:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,9 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de tioanisol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA..... 71
- Figura 47:** Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,9 mmol de H_2O_2 30%, com 0,3 mmol de tioanisol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA..... 72
- Figura 48:** Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,225 mmol de H_2O_2 30%, com 0,075 mmol de DBT e com 0,075 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA. 73
- Figura 49:** Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,225 mmol de H_2O_2 30%, com 0,075 mmol de DBT e com 0,075 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA..... 73
- Figura 50:** Espectro UV/Vis do catalisador imobilizado na lamela ($\text{Mo}_{154/152}$ /lamela) antes (azul) e depois (amarelo) da catálise..... 74

Figura 51: Espectro ampliado de UV/Vis do $\text{Mo}_{154/152}$ /lamela antes (azul) e depois (amarelo) da catálise e dos polieletrólitos utilizados (PSS – vermelho e PDDA - verde). Salienta-se que as soluções dos polieletrólitos foram diluídas na obtenção dos respetivos espectros.	75
Figura 52: Imagem microscópica do filme LBL imobilizado com $\text{Mo}_{154/152}$. A cruz a azul representa o local, na qual se realizou o espectro de Raman para seleccionar o número de onda máximo. O quadrado vermelho representa a área, na qual se realizou o mapeamento de Raman.	76
Figura 53: Espectro de Raman da zona seleccionada com a cruz azul.	76
Figura 54: Área do Mapeamento de Raman, varrida a 970 cm^{-1} . A) Área vermelha ampliada; B) Mapeamento de Raman em que foi aplicado um gradiente. As zonas mais claras indicam a presença e as mais escuras a ausência de catalisador.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Catião mais adequado para o tipo de solvente utilizado na síntese de POMs.....	2
Tabela 2: Fórmulas químicas de quatro azuis de molibdénio: Mo ₁₃₂ , Mo ₁₅₄ , Mo ₁₇₆ e Mo ₃₆₈	14
Tabela 3: Exemplos de alguns suportes utilizados com POMs e respetivas aplicações (Ln = Eu, Gd e Tb; HpicOH = ácido 3-picolínico).	17
Tabela 4: Diferentes metodologias aplicadas tendo por base a sílica como suporte catalítico, em que foram imobilizados POMs.	19
Tabela 5: Equipamento utilizado na parte experimental.	27
Tabela 6: Abreviatura do catalisador em estudo com a respetiva fórmula química.	28
Tabela 7: Percentagem de conversão do tioanisol em diferentes solventes, sem catalisador	52
Tabela 8: Percentagem de conversão do BT para diferentes razões C/S	53
Tabela 9: Catálise homogénea de alcenos e de álcoois em que se utilizou o Mo _{154/152} como catalisador.	54
Tabela 10: Catálise homogénea de sulfuretos e de BT's em que se utilizou o Mo _{154/152} como catalisador	57
Tabela 11: Seletividade para os sulfóxidos e sulfonas dos quatro compostos de enxofre em estudo	57

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1: Reação de oxidação com o uso de POMs como catalisadores.....	24
Equação 2: Condensação de 1,2-diamina com 1,2-dicarbonilo com a presença do Mo_{132} como catalisador, em etanol (catálise heterogénea).....	25
Equação 3: Reação genérica da epoxidação de olefinas na presença do Mo_{132}	25
Equação 4: Reação genérica da oxidação de sulfuretos em sulfóxidos ou em sulfonas na presença do Mo_{132}	25
Equação 5: Cálculo da conversão do substrato em percentagem.	35
Equação 6: Reação de Payne.....	51
Equação 7: Seletividade do cicloocteno com o $\text{Mo}_{154/152}$, como catalisador, e com H_2O_2 , como agente oxidante. A reação foi realizada a 80°C e em 2 mL de acetonitrilo, com um tempo de reação de 60 min.	55

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Espectro de FTIR da pastilha de KBr contendo o catalisador Mo _{154/152} sintetizado no laboratório.	I
Anexo 2: Espectro de FT-Raman da pastilha de KBr contendo o catalisador Mo _{154/152} sintetizado no laboratório.	I
Anexo 3: Tabela com as percentagens de conversão do cicloocteno na otimização do volume de solvente	II
Anexo 4: Tabela com as percentagens de conversão do cicloocteno na otimização da temperatura	II
Anexo 5: Tabela de seletividade na oxidação de tioanisol na otimização da temperatura	III
Anexo 6: Tabela com as percentagens de conversão do cicloocteno na otimização da quantidade de H ₂ O ₂ ..	III
Anexo 7: Tabela com as percentagens de conversão do tioanisol na otimização da quantidade de H ₂ O ₂	IV
Anexo 8: Tabela de seletividade na oxidação de tioanisol na otimização da quantidade de equivalentes de H ₂ O ₂	IV
Anexo 9: Reta de calibração	V
Anexo 10: Percentagem de conversão do tioanisol a três tempos de reação diferentes, em acetato de etilo	V
Anexo 11: Percentagem de dessulfuração do <i>model fuel</i> com 500 ppm de BT, com e sem catalisador, Mo _{154/152}	VI
Anexo 12: Percentagem de dessulfuração do <i>model fuel</i> com 500 ppm de DBT, com e sem catalisador, Mo _{154/152}	VI

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A – Absorvância

aptes - 3-(aminopropil)triétoxissilano

ATM – Microscópio de força atômica

BT - Benzotiofeno

CNT - Nanotubos de carbono

CZE - Eletroforese capilar

DBT - Dibenzotiofeno

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier

FT-Raman - Espectroscopia de Raman com transformadas de Fourier

GC – Cromatografia gasosa

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

L - Ligando monodentado

LB - *Langmuir-Blodgett*

LBL - *Layer-by-layer*

M - Metal de transição

m – *Medium*

M' - catião metálico do grupo dos lantanídeos

Mo₁₃₂ - $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$

Mo₁₅₄ - $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$

Mo_{154/152} - $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0,5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0,5}$ ca. 350H₂O

Mo₁₇₆ - $[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}]^{16-}$

Mo₃₆₈ - $[\text{H}_{16}\text{Mo}^{\text{VI}}_{256}\text{Mo}^{\text{V}}_{112}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ ·ca 1000 H₂O

MTBE - Éter terc-butílmetilico

NP(s) – Nanopartícula(s)

PAH - *Polyallylamine hydrochloride*

PDDA - *Poly(diallyldimethylammonium chloride)*

PI – Padrão interno

POM(s) - Polioxometalato(s)

PSS - *Poly(sodium styrene sulfonate)*

r - Percentagem parcial de redução
s – *Strong*
SBA-15 - Sílica mesoporosa
SEM – Microscopia eletrônica de varrimento
sh – *Shoulder*
TA – Temperatura ambiente
TBA - Tetrabutilamônio
TBHP- Hidroperóxido de terc-butilo
TEM - Microscopia eletrônica de transmissão
TEOS - Tetraetilortossilicato
TGA - Termogravimetria
TON - *Turnover*
UV/Vis - Ultravioleta-visível
v – Vibração
Vis/IV- Visível/infravermelho
w - *Weak*
X - Heteroátomo primário
XPS - Espectroscopia de fotoeletrão excitados por raios X
@ - Encapsulamento
% C/S – Percentagem de catalisador/substrato

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polioxometalatos - conceitos gerais

Os polioxometalatos (POMs) são estruturas químicas que têm várias ligações metal-oxigênio na sua composição e que podem ser de dois tipos: os isopolianióes ($[M_xO_y]^{a-}$) e os heteropolianióes ($[X_zM_xO_y]^{b-}$), em que $z \leq x$, sendo M um metal de transição, nomeadamente Mo, W, V ou por vezes Nb ou Ta. O elemento M encontra-se num estado de oxidação elevado, ou seja, na sua configuração eletrónica apresenta orbitais *d* vazias ou com um eletrão. Além do metal de transição existente nos POMs, os heteropolianióes possuem ainda o heteroátomo primário (X), sendo este, geralmente, um elemento químico dos blocos *p* ou *d*, como por exemplo P, B, Si (mais comuns) Co, entre outros. A importância destes heteroátomos na estrutura de POMs heteropolianiónicos é fulcral, dado que este elemento é essencial na estrutura básica do mesmo, não sendo possível a sua remoção ou substituição. Além dos heteroátomos primários, podem existir heteroátomos secundários que, ao contrário dos primários, podem ser removidos, com formação de sub-unidades mais pequenas e estáveis, acabando este tipo de heteroátomos por não serem essenciais para a manutenção da estrutura do POM [1–3]. Por exemplo, no POM heteroaniónico, α - $[PW_{11}Fe^{III}(H_2O)O_{39}]^{4-}$, M corresponde a W, enquanto o heteroátomo primário corresponde a P e o secundário a Fe^{III} . De notar ainda que esta estrutura contém $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ e ainda uma molécula de H_2O adicional que está ligada ao Fe^{III} [2–4].

Os POMs apresentam múltiplos poliedros condensados de MO_x que podem ter a forma octaédrica, forma mais frequente, bipirâmide pentagonal ou pirâmide quadrangular que, por sua vez, se ligam entre si de três formas diferentes: partilhando vértices, arestas ou faces. Pensa-se que as ligações terminais de oxigênio sejam fortemente polarizadas, em comparação com o interior do heteropolianião, devido às ligações π , podendo impedir a agregação ou a junção em cadeia de mais POMs, o que leva à formação de unidades aniónicas discretas [1].

A *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC, é a unidade internacional responsável pela nomenclatura de todos os compostos químicos, inclusive dos POMs. No entanto, estes apresentam nomes complexos e raramente utilizados, uma vez que podem causar ambiguidade em certos casos. Estes nomes, na área científica e na investigação, muitas vezes são evitados por causa da sua extensão e conseqüente compreensão. Por

exemplo, segundo a IUPAC, para α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻, teria a seguinte atribuição: 1.4,1.9,2.5,2.6,3.7,3.8,4.10,5,10,6.11,7.11,8.12,9.12-dodeca- μ -oxo- μ ₁₂-(tetraoxofosfato-O^{1,4,9},O^{2,5,6},O^{3,7,8},O^{10,11,12})tetracis[tri- μ -oxo-tris(oxomolibdanato)(3-)] [1].

Como já foi referido, estas estruturas são aniónicas, o que torna possível que ocorram ligações iónicas por interação com contra-íões, levando assim à formação de um sal que precipita em solução. Esse sal pode ser facilmente removido desse meio por filtração. Por um lado, a escolha do contra-íão mais apropriado para o POM depende muito do meio reacional em questão; por exemplo, para o caso do meio reaccional ser H₂O, a escolha mais indicada para o contra-íão será um sal contendo um catião do grupo dos metais alcalinos (K⁺, Na⁺, Li⁺ ou Cs⁺) ou a amónia (NH₄⁺). Por outro lado, essa mesma escolha também influencia a solubilidade do POM, uma vez que estes possuem geralmente uma energia de rede e de solvatação bastante baixas, sendo o catião o responsável pela solubilidade do mesmo, consoante a presença de outros solventes orgânicos ou aquosos [2]. A Tabela 1 que se segue ilustra dois tipos de solventes genéricos utilizados na síntese de POMs, indicando na coluna seguinte o respetivo catião mais apropriado.

Tabela 1: Catião mais adequado para o tipo de solvente utilizado na síntese de POMs [2].

<i>Solvente</i>	<i>Catião</i>
Aquosos (ex: H ₂ O)	K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ ou NH ₄ ⁺
Orgânicos	Tetrabutílamónio (TBA) ou derivados do tetrabutílfosfónio

1.2. Perspetiva histórica

Em 1826, foi descoberto o primeiro POM por Berzelius, que obteve um precipitado amarelo quando juntou molibdato de amónio com ácido fosfórico; nos dias de hoje é conhecido como 12-molibdofosfato, (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀. A partir desta data foram referidos outros POMs com Mo e W, sendo a sua principal utilidade em química analítica para estudos gravimétricos para determinação de quantidades de P e Si [3].

Apenas nas primeiras décadas do século XX foram elaboradas propostas de modo a explicar este tipo de compostos: a teoria de coordenação de Werner, a teoria de Miolati-Rosenheim e a proposta estrutural de Pauling. Este último foi o que mais se enquadrava com a estrutura

real, propondo estruturas tendo por base octaedros de MO_6 que se ligam entre si por vértices. Em 1933, Keggin, com base no difratograma de raios X de pós, conseguiu explicar a estrutura do heteropoliácido, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que hoje em dia é conhecido como $[\text{H}_5\text{O}_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, e que corresponde a uma estrutura compacta baseada em octaedros de MO_6 , como sugerido por Pauling. No entanto, estes também estão ligados entre arestas, nas quais há partilha de oxigénios entre poliedros. Estes tipos de POM têm, atualmente, o nome de POMs do tipo Keggin, de forma a homenagear o autor que determinou a sua estrutura. Nos anos seguintes sintetizaram-se novos POMs, ainda que a caracterização dos mesmos tenha sido complicada devido à complexidade estrutural e dimensão elevadas. Na década de 60 os estudos de caracterização limitavam-se, na generalidade dos casos, a análises químicas, a determinações de massas molares, a estudos polarográficos, a caracterizar estruturas por espectroscopia vibracional e eletrónica. Naquele tempo os estudos cristalográficos eram escassos, e mesmo aqueles que foram realizados não apresentavam sensibilidade suficiente para o estudo de estruturas de POMs [1, 3, 5].

Hoje em dia, as novas técnicas de caracterização, como ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{17}O , ^{95}Mo e ^{183}W , difração de raios X de cristal único, difusão de Raman e espectrometria de massa, permitiram que as identificações destas estruturas sejam mais precisas. No caso concreto, a técnica de difração de raios X de cristal único conduziu a um aumento significativo de novas estruturas de POMs e com dimensões cada vez mais elevadas [2]. Por exemplo, o Mo_{368} , descoberto por Müller et al. [6], que descrevem um POM com 368 molibdénios, com forma de limão ou de ouriço, apresenta um tamanho aproximado de 6 nm (Figura 1). Esta é, atualmente, a maior macromolécula não-biológica alguma vez caracterizada estruturalmente [7].

Pope e Müller foram os principais pioneiros na introdução dos POMs perante a comunidade científica e este facto aconteceu quando Pope publicou o seu livro exclusivamente sobre POMs em 1983 [3] e lançou o seu artigo de revisão juntamente com Müller, em 1991, onde descreveram algumas das sínteses, propriedades e futuras aplicações dos POMs [1].

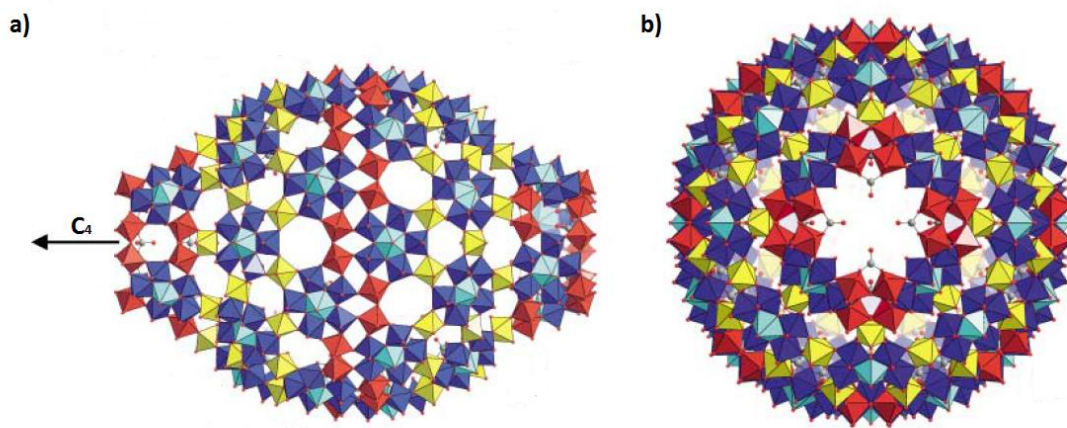


Figura 1: Estrutura poliédrica do Mo_{368} , com duas perspectivas diferentes, sendo a) a vista perpendicular ao eixo do C_4 e b) ao longo do mesmo eixo. A macromolécula apresenta a seguinte fórmula química: $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000\text{H}_2\text{O}$. A figura foi retirada e modificada a partir de Müller et al. [6].

Em termos de publicações científicas com POMs houve um grande avanço ao longo das últimas duas décadas, cada vez com mais publicações, como comprova a Figura 2. Estima-se que sejam publicados mais de 500 artigos (excluindo as patentes) em cada ano [8].

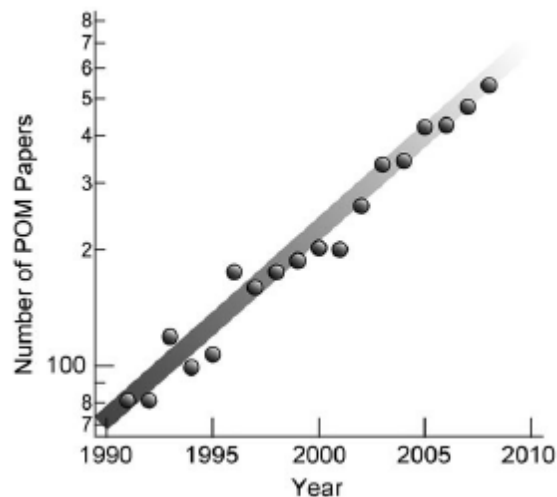


Figura 2: Representação do número de artigos publicados sobre POMs ao longo dos anos. O eixo dos YYs encontra-se na escala logarítmica [8].

1.3. Aplicações

A investigação na área de POMs encontra-se bastante ramificada, em consequência da variedade de aplicações destas estruturas, uma vez que estas podem incluir diversos elementos químicos na sua composição. Biologia, química analítica, medicina, catálise e nanotecnologia são algumas das áreas em que os POMs já foram aplicados.

Um exemplo em que utilizaram POMs na área de biologia foi na imobilização de DNA em placas de quartzo através de utilização da metodologia de *layer-by-layer* (LBL) [9].

Em química analítica, como mencionado anteriormente, os POMs foram utilizados, na sua maioria, em estudos gravimétricos para determinar quantidades de P e Si. Além disso, foram também usados em separações cromatográficas (HPLC) e em eletroforese capilar (CZE). A primeira vez em que foi usada a metodologia de HPLC para separar misturas de POMs heteropolianiónicos de molibdénio, descrita por Braungart e Rüssel [10], conseguiu-se separar eficientemente heteropolianióes de As, P, Si e Ge, possibilitando a determinação das suas respetivas concentrações, ainda que pudessem ser baixas. Além disso, foi descrita a separação dos isómeros α e β do heteropolianião contendo Si. Onze anos depois do artigo de Braungart e Rüssel, Hettiarachchi et al. [11], separaram o tungstato de sódio dos seus derivados isopolianiónicos por CZE, demonstrando que esta técnica é 10 vezes mais eficaz que a técnica de HPLC. Comprovaram ainda que a CZE serviria também para controlar as sínteses dos POMs de tungsténio, assim como para verificar a sua purificação e estabilidade. Em medicina, os POMs têm sido utilizados como possíveis compostos antivíricos [12] e antitumorais [13]. No caso dos compostos antitumorais, Yang et al. [13] reportaram ter conseguido provocar a eliminação de células cancerígenas mamárias (linhas celulares MCF-7 e MDA-MB-231) através da utilização de POMs do tipo Anderson complexados com vários tipos de moléculas orgânicas. Concluíram ainda que o tipo de molécula orgânica ligada ao POM seria fundamental para que este tivesse propriedades anticancerígenas, demonstrando que o ácido cólico e o seu derivado desidratado eram as moléculas orgânicas ligadas ao POM que mais contribuíram para atenuação do tumor, em comparação com as restantes moléculas em estudo.

A catálise é a área que mais tem contribuído para o crescimento de artigos publicados com POMs, principalmente com os dos tipos de Keggin e Wells-Dawson (heteropolianiónicos). A robustez à degradação oxidativa, a estabilidade térmica e a capacidade de armazenar

electrões são algumas das propriedades que fazem com que os POMs sejam os candidatos ideais para a catálise, quer homogénea, quer heterogénea. Além destas vantagens, os POMs também podem ser considerados como catalisadores versáteis, uma vez que têm várias zonas na sua estrutura pela qual o substrato, molécula que vai ser catalisada, se pode ligar, devido ao facto de estes apresentarem vários átomos metálicos e de oxigénio na sua composição. Como foi anteriormente referido, a quantidade de artigos publicados nesta área é imensa, incluído oxidações de alcenos, álcoois, fenóis, compostos contendo o grupo carbonilo, organosilanos, compostos de enxofre e compostos azotados. Além destas, os POMs também foram utilizados em reações de clivagem C-C e metal-C. No entanto, existem alguns artigos em que os compostos de partida foram reduzidos, como a fotoredução de CO_2 e também a fotoredução de catiões metálicos. Existem outros tipos de reações onde o catalisador foi um POM, como a formação de ligações C-C e C-X (X = S e N), esterificações, hidrólises e reações de polimerização com alcenos [14–15].

Na área da nanotecnologia, os POMs já foram empregues, por exemplo, na formação de nanoestruturas em que o POM de Mn do tipo Anderson-Evans se encontra derivatizado com cadeias alquílicas, obtendo-se um surfactante anfifílico (Figura 3), na qual o POM se comporta como um grupo hidrofílico, enquanto na zona das cadeias alquílicas a vesícula se comporta de forma hidrofóbica. A carga do POM neste tipo de sistema é importante, dado que este limita o tamanho da vesícula [16].

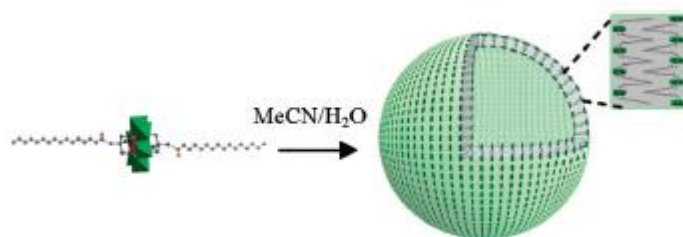


Figura 3: Mecanismo de formação da nanoestrutura, envolvendo a derivatização do POM de Mn do tipo Anderson-Evans com cadeias alquílicas [16].

Outro tipo de abordagem nesta área é a utilização de nanocompositos com POMs incorporados para a catálise. Foi assim que Salavati et al. [17] desenvolveram uma metodologia que consistiam imobilizar POMs de Mo com V em nanotubos de carbono (CNT) para posterior utilização como catalisadores em reações de oxidação de alcenos.

1.4.Famílias de Polioxometalatos

Existem dois tipos principais de POMs: os isopolianióides (por exemplo: Lindqvist) e os heteropolianióides. No entanto, dentro dos POMs heteropolianiónicos também podemos encontrar subdivisões consoante o número de heteroátomos (X), o número de átomos metálicos (M) e o número de átomos de oxigénio existentes na estrutura (Figura 4).

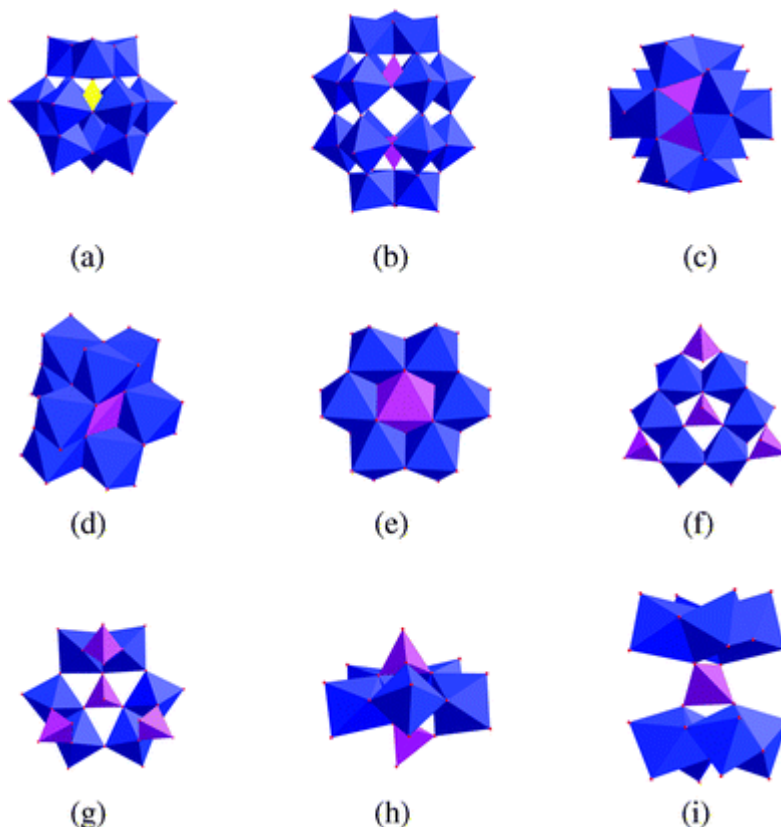


Figura 4: Representação, em forma de poliedros, dos tipos de POMs heteropolianiónicos: (a) Keggin ($[XM_{12}O_{40}]^n$) com X= Si, Ge, P, As e Co; (b) Wells-Dawson ($[X_2M_{18}O_{62}]^n$) com X= P e As; (c) Silverton ($[XM_{12}O_{42}]^9$) com X= Ce e Gd; (d) Waugh ($[XM_9O_{32}]^6$) com X= Mn e Ni; (e) Anderson ($[H_mXM_6O_{24}]^n$) com X= Al, Cr, Mn e Co; (f) $[P_4Mo_6O_{31}]^{12-}$; (g) $[P_4Mo_6O_{34}]^{12-}$; (h) Standberg ($[X_2Mo_5O_{23}]^6$) com X= P e As e (i) $[PMo_8O_{30}]^{7-}$ [18].

Entre o fim do século XX e o início do século XXI surgiram outros tipos de POMs com vários átomos de Mo (Mo_{132} , Mo_{154} , Mo_{176} e Mo_{368}) descobertos por Müller et al. [6, 19–23], que apresentam um grau de complexidade mais elevado do que os outros POMs heteroaniónicos e isoaniónicos. Estas macroestruturas também são conhecidas na literatura como: *Keplerate nanoball* (Mo_{132} -Figura 5a) [24–25], *Wheel* (Mo_{154} e Mo_{176} -Figura 5b) [26] e *Hedgehog ou Blue lemon* (Mo_{368} -Figura 1) [6, 27].

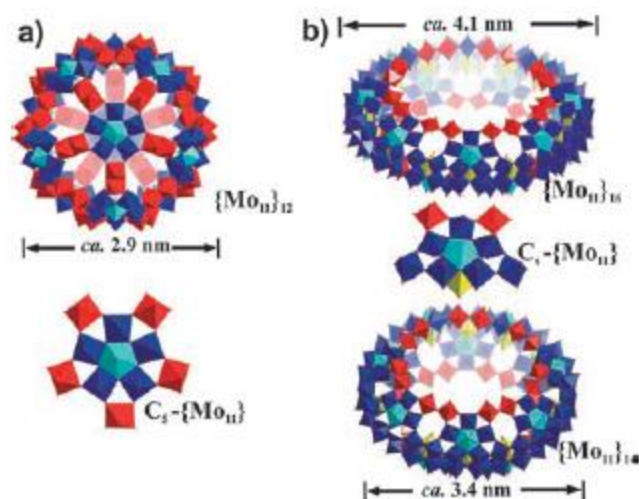


Figura 5: Representação poliédrica de: a) Mo_{132} e b) Mo_{154} (estrutura em baixo) e Mo_{176} (estrutura em cima) [22].

1.4.1. Heteropolianião do tipo Keggin

O anião de Keggin é um POM com elevada estabilidade térmica, podendo ser obtido em elevadas quantidades por um custo reduzido, devido à utilização de reagentes comuns, tornando-se um composto amplamente estudado em diversas áreas [2, 28]. Este anião tem, na sua fórmula química geral ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$), dois átomos diferentes para além do oxigénio, ou seja, é um POM heteropolianiónico (Figura 4a). Este é constituído por um heteroátomo primário central (X) na forma tetraédrica que se encontra ligado a quatro oxigénios (XO_4) que, por sua vez, se encontram rodeados por doze átomos metálicos inseridos numa estrutura octaédrica (MO_6), na qual partilham as arestas entre si. Além disso, encontram-se divididos em quatro grupos, cada um com três unidades de M_3O_{13} , em que há partilha de arestas entre os mesmos [3, 29]. Os átomos de oxigénio na estrutura de Keggin podem apresentar quatro designações diferentes, dependendo da sua localização na estrutura: os ligados ao heteroátomo primário (O_a), os que têm os vértices e arestas partilhados (O_b e O_c , respetivamente) e os terminais (O_d) (Figura 6) [28, 30].

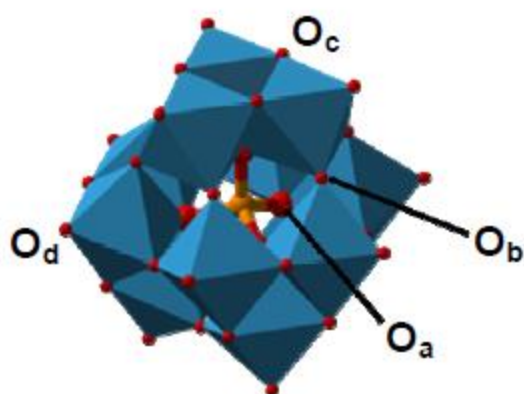


Figura 6: Representação poliédrica do anião de Keggin (α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$), com as quatro diferentes designações dos átomos de oxigênio: os ligados ao heteroátomo primário (O_a), os que têm os vértices e arestas compartilhados (O_b e O_c , respectivamente) e os terminais (O_d).

A partir do anião de Keggin, designado por convenção como isómero α , por este ser o mais estudado, ser mais estável e por apresentar todos os centros metálicos equivalentes, podem ser obtidos vários isómeros diferentes conhecidos por isómeros de Baker-Figgs. Estes isómeros denominados de β , γ , δ e ϵ são alcançados por rotação de 60° de um, dois, três ou quatro grupos octaédricos de M_3O_{13} , respectivamente (Figura 7). Porém, na literatura, apenas se destacam os isómeros α e β devido à estabilidade que ambos apresentam [3, 31].

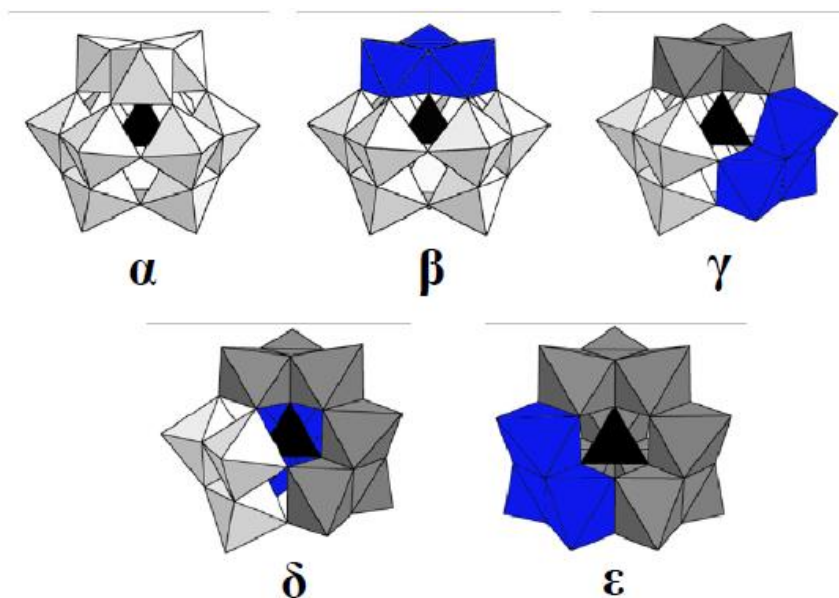


Figura 7: Representação poliédrica do anião de Keggin de α a ϵ com as rotações de 60° sucessivas dos grupos octaédricos de M_3O_{13} (azul).

1.4.1.1. Polioxometalatos lacunares do tipo Keggin

Os POMs lacunares podem ser obtidos por hidrólise alcalina controlada, formando assim lacunas por remoção de uma ou mais espécies de MO^{4+} , na qual o oxigénio que foi removido da estrutura juntamente com o metal é um oxigénio terminal. O anião resultante, no caso de ser removida apenas uma espécie MO^{4+} , é designado anião monolacunar e apresenta a seguinte fórmula química: $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$. Como esta espécie lacunar apresenta uma lacuna na sua composição, isto pode levar a que esta forme novas ligações tetra ou pentadentadas com outros elementos químicos, principalmente com metais de transição e lantanídeos que estão na forma catiónica, através dos cinco átomos de oxigénio que se encontram livres e que, por sua vez, apresentam um elevado potencial de coordenação. Além de poderem coordenar com um elemento químico e formar uma espécie monosubstituída do tipo $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{n-}$, em que M' representa um catião metálico que foi inserido na estrutura e L representa um ligando monodentado, como por exemplo a H_2O , necessário para completar a coordenação octaédrica do ião M' , também pode ocorrer a formação de uma espécie em ponte do tipo $[\text{M}'(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$, em que M' representa geralmente um catião metálico do grupo dos lantanídeos (Figura 8) [1, 3].

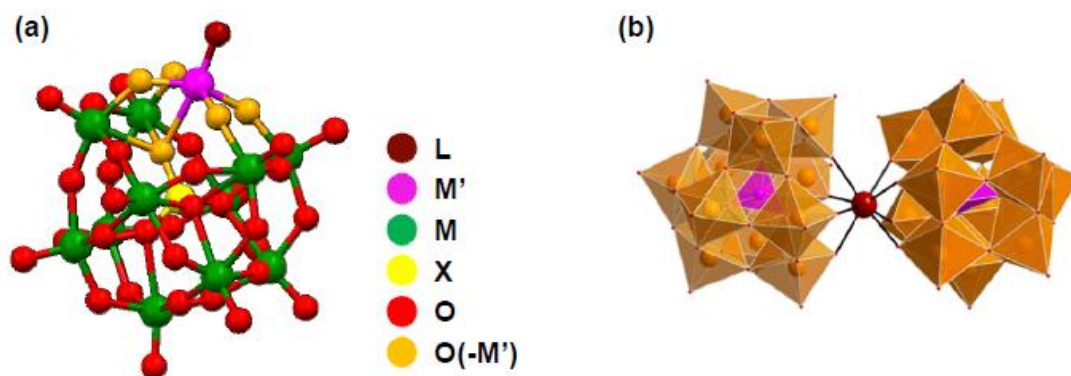


Figura 8: Representações de dois POMs, um com uma estrutura do tipo $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{n-}$ em (a) e outro com uma estrutura em ponte do tipo $[\text{M}'(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$ em (b).

Além das espécies monolacunares, também é possível obter, a partir do anião α -Keggin, espécies trilacunares com a seguinte fórmula química: $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$. Este tipo de POM pode ter duas designações diferentes consoante o local pelo qual os fragmentos foram removidos. No caso de o local de remoção do $\text{M}_3\text{O}_6^{6+}$ ser em grupos de M_3O_{13} diferentes, a

estrutura toma a designação de $A-\alpha-[XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$; caso contrário, ou seja, se a remoção ocorrer nos mesmo grupo de M_3O_{13} , a designação atribuída é $B-\alpha-[XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$.

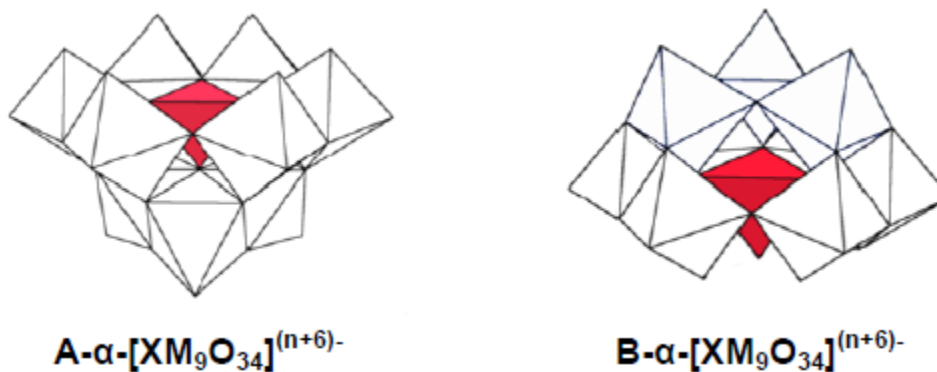


Figura 9: Representação poliédrica de duas estruturas trilacunares do anião α -Keggin.

Tal como acontece com as espécies monolacunares, as espécies trilacunares também têm a capacidade de se coordenarem com cátions metálicos. No entanto, em vez de apresentarem cinco átomos de oxigénio com elevado potencial de coordenação, estas estruturas apresentam mais um ou dois átomos de oxigénio com elevado potencial de coordenação. Isto implica que o número de cátions metálicos por POM trilacunar aumente, devido ao aumento de átomos de oxigénio livres, formando espécies trisubstituídas do tipo $[XM_9(M'(L))_3O_{37}]^{p-}$ ou em ponte, do tipo $[(XM_9O_{34})_2M'_4(L)_2]^{q-}$ [32].

1.4.2. Polioxometalatos com lantanídeos

Os lantanídeos são uma série de elementos químicos pertencentes ao sexto período da tabela periódica, que se inicia no Lantânio (La) e termina no Lutécio (Lu). Esta série caracteriza-se pelo preenchimento gradual da orbital 4f, iniciando-se na $4f^0$, pertencente ao La, e terminando na $4f^{14}$, pertencente ao Lu, embora a ocupação destas orbitais não ocorra de forma regular. Isto é comprovado para os elementos La, Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Európio (Eu), que apresentam uma configuração eletrónica do tipo $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, com $n = 1, 2, 8$ e 15 , respetivamente, enquanto os restantes elementos da mesma série apresentam a configuração eletrónica do tipo $4f^n 5d^1 6s^2$. No geral, os lantanídeos encontram-se no estado de oxidação III (remoção de todos os eletrões das orbitais $5d^1, 6s^2$ podendo ocorrer, por

vezes, a remoção de um elétron da orbital 4f), também ocorrendo noutros estados, como o II (remoção de todos os elétrons da orbital 6s²) e em alguns casos o IV (remoção de todos os elétrons das orbitais 5d¹, 6s² e a remoção de um elétron da orbital 4f). Para o caso dos iões trivalentes, ou seja, elementos com o estado de oxidação III, a emissão dos seus elétrons é feita exclusivamente por transições dentro da camada 4f (transições intraconfiguracionais f→f). Elevados raios iónicos e energias de ionização fazem com que alguns dos lantanídeos, como o caso do Eu, sejam excelentes elementos coordenativos com uma ou duas espécies de POMs lacunares [33]. Além disso, o Eu é um elemento que se destaca, em comparação com os restantes lantanídeos, devido às suas atividades promissoras de luminescência e a sua utilização em sistemas catalíticos [34–37].

1.4.2.1. Polioxometalatos do tipo [Eu(M₅O₁₈)₂]⁹⁻

Os POM do tipo Lindqvist com a fórmula geral de (M₆O₁₉)²⁻ também podem formar estruturas monolacunares, como acontece com os derivados de Keggin, formando a espécie (M₅O₁₈)⁶⁻. A unidade (M₅O₁₈)⁶⁻ encontra-se em compostos de coordenação, como o Eu, em que este se liga a oito átomos de oxigénio (quatro ligações por cada POM lacunar) para formar uma estrutura em ponte. Este apresenta a fórmula [Eu(M₅O₁₆)₂]⁹⁻ (Figura 10), na qual a geometria do local de coordenação do Eu com os oxigénios é aproximadamente antiprismática quadrada. Peacock e Weakley [38] foram os primeiros a estudar este tipo de compostos com Eu, apesar de também o terem abordado com outros iões lantanídeos. No entanto, foi Yamase [39–46] quem mais contribuiu para a resolução das estruturas cristalinas dos mesmos. Dentro destes tipos de compostos destacam-se os POMs em que o M é substituído por Mo ou por W, [Eu(Mo₅O₁₆)₂]⁹⁻ e [Eu(W₅O₁₆)₂]⁹⁻, respetivamente, uma vez que possuem propriedades catalíticas de grande valor [37, 47–48].

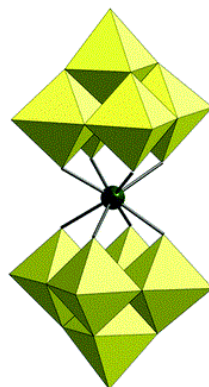


Figura 10: Representação do isopolianião monolacunar do tipo Lindqvist coordenado com Eu, com fórmula geral $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

1.4.2.2. Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$

O POM monolacunar de Keggin liga-se da mesma forma que o monolacunar de Lindqvist, ou seja, coordena com quatro ligações ao Eu^{III} por cada estrutura monolacunar, podendo também formar uma estrutura em forma de ponte (Figura 8 b), com a fórmula química $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$. A geometria resultante deste tipo de coordenação com o Eu também é antiprismática quadrada. Peacock e Weakley [38] também foram os primeiros a publicar compostos de Keggin monolacunares com lantanídeos, no entanto apenas em solução. Hoje em dia, praticamente todos os íons trivalentes e alguns íons tetravalentes de lantanídeos já foram coordenados com este tipo de POMs lacunares [49]. Na literatura, o POM lacunar em ponte com Eu também mostrou ser promissor, em termos de catálise [36–37].

1.5. Azuis de molibdênio

As estruturas com diversos molibdênios, ou seja, Mo_{132} , Mo_{154} , Mo_{176} e Mo_{368} (Tabela 2) também são conhecidas, para além de outros nomes atribuídos na literatura, por azuis de molibdênio [50], dado que têm átomos de molibdênio com dois estados de oxidação diferentes na sua composição química, uns com o estado de oxidação V e outros com o estado de oxidação VI, o que origina a sua cor azul-escura. As transferências de carga $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ fazem com que estas estruturas apresentem uma banda de absorção intensa na zona do Vis/IV próximo, dando origem à sua cor forte [2].

Tabela 2: Fórmulas químicas de quatro azuis de molibdénio: Mo₁₃₂, Mo₁₅₄, Mo₁₇₆ e Mo₃₆₈

<i>POM</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Ref.</i>
Mo ₁₃₂	[Mo ^{VI} ₇₂ Mo ^V ₆₀ O ₃₇₂ (CH ₃ COO) ₃₀ (H ₂ O) ₇₂] ⁴²⁻	[20]
Mo ₁₅₄	[Mo ^{VI} ₁₂₆ Mo ^V ₂₈ O ₄₆₂ H ₁₄ (H ₂ O) ₇₀] ¹⁴⁻	[19]
Mo ₁₇₆	[Mo ₁₇₆ O ₅₂₈ H ₁₆ (H ₂ O) ₈₀] ¹⁶⁻	[21]
Mo ₃₆₈	[H ₁₆ Mo ^{VI} ₂₅₆ Mo ^V ₁₁₂ O ₁₀₃₂ (H ₂ O) ₂₄₀ (SO ₄) ₄₈] ⁴⁸⁻ ·ca 1000 H ₂ O	[6]

No ano de 1778, Scheele foi quem documentou pela primeira vez compostos involgares de cor azul e amorfos que posteriormente foram designados por azuis de molibdénio [51]. Quarenta anos depois, foi Berzelius quem reportou a primeira fórmula dos azuis de molibdénio, Mo₅O₁₄·nH₂O [52]. Na última década do século XX, Müller et al. [19] conseguiram isolar cristais a partir de soluções acidificadas de azuis de molibdénio com o auxílio de um agente redutor, NH₂OH, nas quais obtiveram o composto Mo₁₅₄, muito solúvel, devido à elevada quantidade de moléculas de H₂O na sua rede cristalina e à sua área superficial elevada. No século XXI, concluíram que a variação de pH e a percentagem parcial de redução ($r = [\text{Mo}^{\text{V}}] / ([\text{Mo}^{\text{V}}] + [\text{Mo}^{\text{VI}}])$) das soluções azuis de molibdénio poderiam formar outras estruturas, mais ou menos complexas, numa ordem sequencial (Figura 11) [53]. A variação do r possibilita que haja formação de diversos blocos com um ou vários átomos de molibdénio que depois se agrupam de forma organizada [22].

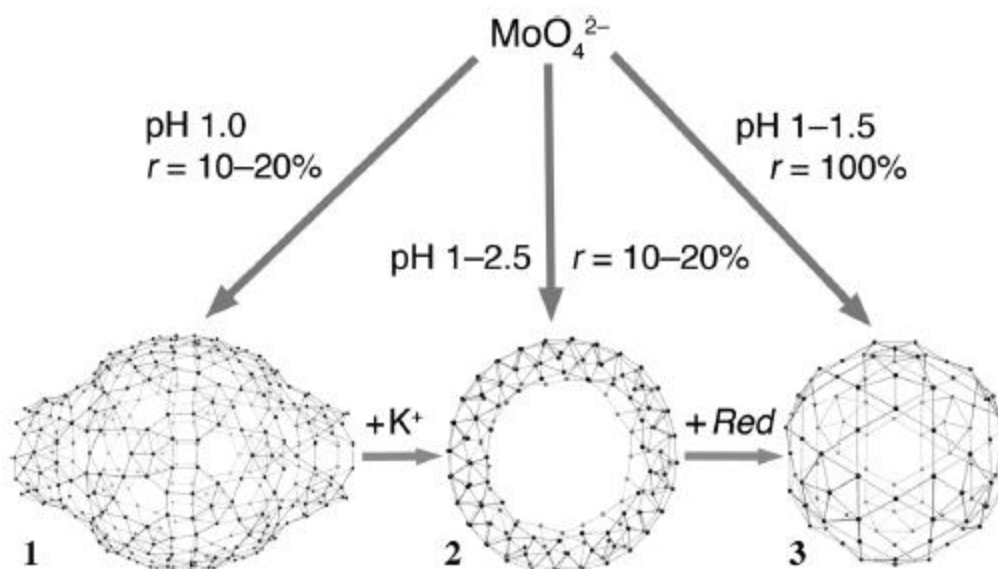


Figura 11: Obtenção dos diversos azuis de molibdênio consoante a percentagem parcial de redução (r) e pH a partir do MoO_4^{2-} e respetivas transformações. O composto 1) representa Mo_{368} , 2) Mo_{154} e 3) Mo_{132} . É de notar ainda que o Mo_{368} necessita de iões sulfato [53].

A formação do composto com 154 molibdénios é obtida a partir de blocos pentagonais na forma de $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$, com uma simetria C_5 e nesta fórmula abreviada está implícito que cada Mo está rodeado por seis átomos de oxigénio e as ligações entre Mo são feitas por uma ponte de oxigénio (Mo-O-Mo). Os restantes dois blocos da estrutura, nomeadamente $\{\text{Mo}_1\}$, são acrescentados em redor do bloco pentagonal, formando a estrutura $[\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}(\{\text{Mo}_1\})_2]_m \equiv \{\text{Mo}_8\}$. Adicionalmente, o bloco anteriormente mencionado é ligado através de outro bloco $\{\text{Mo}_2\}$, que por sua vez se liga a outro bloco $\{\text{Mo}_8\}$, até que se forme uma estrutura circular, contendo sete unidades de $\{\text{Mo}_2\}$ e $\{\text{Mo}_8\}$. A estrutura final é obtida através da junção de dois círculos ligados através de catorze blocos $\{\text{Mo}_1\}$. A estrutura com 154 molibdénios é assim formalmente representada por $[\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_1\}]_m$, com $m = 14$ [21, 54]. Além disso, o Mo_{154} pode ser obtido a $\text{pH} = 1$, podendo ocorrer a remoção de um ou vários grupos de $\{\text{Mo}_2\}$ na sua composição, formando uma ou várias lacunas na sua estrutura, o que é facilmente obtido pela alteração do pH para valores entre 2 e 3 [53]. O Mo_{176} também pode ser representado de igual forma com $m = 16$, dado que ambas as estruturas apenas diferem no tamanho, uma com 3,4 nm e a outra com 4,1 nm, para Mo_{154} e Mo_{176} , respetivamente (Figura 12) [21]. O método de síntese mais viável para a obtenção do composto com 176 molibdénios é a partir do Mo_{132} , sendo este processo catalisado com catiões metálicos. A estrutura esférica com 132

molibdénios pode ser apresentada com a seguinte fórmula: $(\text{Pentágono})_{12}(\text{Ligando})_{30}$. O Mo_{132} contém 60 átomos de Mo em estado de oxidação V, que tomam a forma de um fulereno (C_{60}). Além disso, estes 60 átomos estão distribuídos na forma de $\{\text{Mo}_2\}$, ou seja, 30 unidades de $\{\text{Mo}_2\}$ [20].

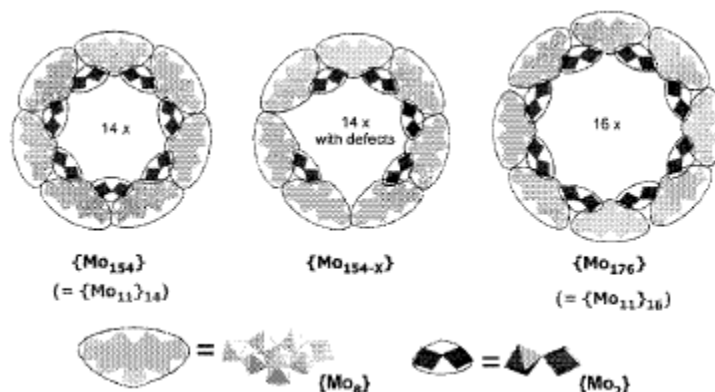


Figura 12: Comparação entre três estruturas de azuis de molibdénio: Mo_{154} , Mo_{154-x} (x = número de molibdénios removidos da estrutura inicial) e Mo_{176} , sendo $\{\text{Mo}_{11}\} = [\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_1\}]_m$, em que $m = 14$ para Mo_{154} e Mo_{154-x} e $m = 16$ para Mo_{176} [54].

Em relação ao Mo_{368} , este apresenta diversos blocos de molibdénios, sendo alguns blocos subdivididos em dois ($\{\text{Mo}_5\}'$ e $\{\text{Mo}_5\}''$) ou em três ($\{\text{Mo}_2\}'$, $\{\text{Mo}_2\}''$ e $\{\text{Mo}_2\}'''$) grupos distintos, em que os ligandos com o metal diferem de grupo para grupo. Em termos gerais, esta estrutura apresenta 64 blocos de $\{\text{Mo}_1\}$, 32 de $\{\text{Mo}_2\}$, 40 de $\{\text{Mo}_5\}$, em que $\{\text{Mo}_1\}$, $\{\text{Mo}_2\}'$, $\{\text{Mo}_2\}''$, $\{\text{Mo}_2\}'''$, $\{\text{Mo}_5\}'$ e $\{\text{Mo}_5\}''$ contêm átomos de molibdénio com os seguintes ligandos, respetivamente: $\{\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})\}$, $\{\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2\}$, $\{\text{Mo}_2\text{O}(\text{t})_2\text{O}(\text{br})_3(\text{SO}_4)\}$, $\{\text{Mo}_2\text{O}(\text{t})_4\text{O}(\text{br})(\text{SO}_4)\}$, $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}$ e $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}$, em que (t) significa que o oxigénio é terminal e (br) em ponte [6].

Salienta-se que os compostos azuis de molibdénio se podem transformar em compostos de cor castanha através de condições extremas de redução, fazendo com que o molibdénio com o estado de oxidação VI passe para V [55].

1.6. Suportes catalíticos

Os estudos catalíticos com catalisadores heterogéneos têm vindo a crescer nos últimos tempos, devendo-se ao facto de o catalisador heterogéneo ser de fácil recuperação do meio reacional, servindo assim para posteriores ensaios catalíticos. No entanto, regra geral isto

não se verifica com catalisadores homogêneos, dado que estes últimos se dissolvem completamente no meio reacional, o que torna difícil a sua recuperação [56]. Além disso, a sua dissolução no meio reacional faz com que possa ocorrer a destruição do catalisador para formar espécies intermediárias com diferentes ligações, como por exemplo: metal-peroxo e metal-oxo, no caso do agente oxidante utilizado ser peróxido de hidrogénio (H₂O₂) e oxigénio molecular (O₂), facilitando assim o processo catalítico [57].

Os catalisadores heterogêneos têm sido construídos a partir de modificações/incorporações do catalisador, de modo a obter-se um compósito inerte, ou seja, transformando o catalisador num compósito em que este seja termicamente estável e de difícil dissolução no meio reacional [14]. A sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), o carvão ativado e os CNTs são alguns exemplos de meios utilizados para suportar o catalisador homogêneo em heterogêneo (Tabela 3) [58–60].

Tabela 3: Exemplos de alguns suportes utilizados com POMs e respetivas aplicações (Ln = Eu, Gd e Tb; HpicOH = ácido 3-picolínico).

<i>Suportes</i>	<i>POM</i>	<i>Aplicações</i>	<i>Ref.</i>
SiO ₂	K ₄ [PW ₁₁ Fe ^{III} (H ₂ O)O ₃₉]; K ₆ [(PW ₉ O ₃₄) ₂ Fe ^{III} ₄ (H ₂ O) ₂]; K ₉ [(Fe ^{III} (OH ₂) ₂) ₃ (A-α-PW ₉ O ₃₄) ₂]; H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ; H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ; Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀]; Na ₉ [Ln(W ₅ O ₁₈) ₂]; Na ₁₃ [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂ (picOH) ₄]	Catálise e Luminescência	[34, 61–68]
Al ₂ O ₃	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ; K ₅ [PdPW ₁₁ O ₃₉]; Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀]	Catálise	[14, 67, 69]
Carvão ativado	K ₅ [PdPW ₁₁ O ₃₉]; Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀]; (NH ₄) ₆ H ₃ PMo ₆ V ₆ O ₄₀	Catálise	[67, 69]
CNT	Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀]	Catálise	[17]

De todos os suportes descritos, foi a sílica quem mais se destacou nos últimos anos devido ao facto de ser um material bastante barato, de fácil funcionalização, termicamente estável, inerte e mostrar transparência ótica, fazendo destas propriedades as ideais para um suporte promissor de um catalisador homogéneo com boa atividade catalítica [34–35, 70–73]. A camada superficial da sílica é composta por grupos silanol (R-Si-OH) que, por sua vez, são muito reativos, o que os torna ótimos grupos de saída para inserir compostos orgânicos formando grupos catiónicos e possibilitando assim que hajam interações electrostáticas com os POMs. A funcionalização da sílica com o material desejado pode ser feita de duas maneiras possíveis, uma a partir de cocondensação e outra a partir de *post-grafting*. A primeira consiste na utilização de um composto que contém sílica na sua composição, como por exemplo o tetraetilortossilicato (TEOS), e um organossilano como o 3-(aminopropil)triétoxissilano (aptes). Este último serve apenas como ligando ao composto de interesse (catalisador). A microemulsão reversa (*water in oil*, W/O) é um exemplo metodológico de cocondensação e consiste em formar micelas invertidas (grupo de menor polaridade virado para fora e o grupo de maior polaridade virado para o interior da micela), na qual se encontra no seu interior o catalisador e fora da micela o TEOS, sendo posteriormente adicionadas outras micelas reversas tendo no seu interior NH_3 . A reação de formação da sílica inicia-se quando há junção das duas micelas, formando espécies encapsuladas em sílica (SiO_2) por hidrólise do TEOS (Figura 13) [34].

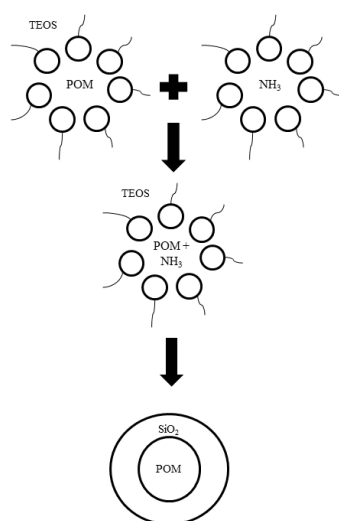


Figura 13: Representação esquemática da microemulsão reversa.

Em relação ao segundo possível método de funcionalização, este consiste em formar a sílica (por exemplo: sílica mesoporosa, SBA-15), que é posteriormente funcionalizada com o organossilano para que depois se possa ligar o composto orgânico de interesse. Na literatura existem diversas metodologias de preparação de sílica como suporte catalítico com POMs, sendo algumas descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Diferentes metodologias aplicadas tendo por base a sílica como suporte catalítico, em que foram imobilizados POMs.

<i>Metodologia</i>	<i>POM</i>	<i>Fonte de sílica</i>	<i>Ref.</i>
Microemulsão reversa	$K_4[PW_{11}Fe^{III}(H_2O)O_{39}]$; $K_6[(PW_9O_{34})_2Fe^{III}_4(H_2O)_2]$	TEOS	[66]
Hidrogel	$H_3PW_{12}O_{40}$	TEOS	[62]
Ligações eletrostáticas entre o POM e a fonte de sílica	$K_9[(Fe^{III}(OH_2)_2)_3(A-\alpha-PW_9O_{34})_2]$; $TBA_6[Fe_4(OH_2)_2(B-PW_9O_{34})_2]$	$(Si/AlO)^{n+}$	[63–65]
Sílica mesoporosa (SBA-15)	$H_3PMo_{12}O_{40}$; $H_3PW_{12}O_{40}$	TEOS	[61]

1.7. Filmes LBL (*layer-by-layer*)

Como os POMs têm boa solubilidade e estabilidade perante uma elevada variedade de solventes, isto leva a que estes possam ser aplicados em filmes [8]. Os filmes produzidos, por exemplo, pelo método de *layer-by-layer* (LBL), descrito na literatura pela primeira vez por Decher [74], apresentam multicamadas de polieletrólitos positivos e negativos, alternadamente, sendo o POM introduzido como camada negativa, ou seja, como se fosse o polieletrólito negativo. Deste modo, a distribuição das camadas é a seguinte: polieletrólito positivo/polieletrólito negativo/polieletrólito positivo/POM (a distribuição de deposição de camadas apresenta um ciclo), em que as interações entre as diferentes camadas são baseadas em ações eletrostáticas e forças de van der Waals. A simplicidade do método de deposição,

o controlo do número de camadas ou ciclos, a elevada estabilidade e força mecânica, a distribuição uniforme das camadas e a boa permeabilidade para moléculas pequenas fazem com que este método seja preferível comparado ao processo de *Langmuir-Blodgett* (LB) [75–77].

Os polieletrólitos poderiam ser implementados em filmes de vidro ou de quartzo dependendo da atividade ótica do POM em questão, dado que o *cutoff* do vidro se situa nos 350 nm, sendo este apenas ideal para POMs com atividade ótica para valores superiores ao valor anteriormente indicado. Essa atividade ótica ajudaria a verificar a quantidade de ciclos necessários, com a finalidade de obter uma quantidade razoável de POMs inseridos no filme. Sousa et al. [78] documentaram que 10 ciclos seriam suficientes para que o composto e os polieletrólitos inseridos atingissem valores aceitáveis, sendo utilizado o *poly(diallyldimethylammonium chloride)* (PDDA) como o polieletrólito positivo, e o *poly(sodium styrene sulfonate)* (PSS) como o polieletrólito negativo, ambos com concentrações de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de NaCl, este último servindo apenas como estabilizador. O controlo da deposição das diferentes camadas (ciclos) foi realizado por UV/Vis a 225 nm e a 250 nm, sendo utilizado um substrato de quartzo para essa mesma deposição [78]. Outro estudo de deposição de camadas pela técnica LBL com a utilização de UV/Vis para o controlo dessa mesma deposição, foi documentado por Kurth et al. [79], na qual o Mo_{132} foi incorporado em filmes de quartzo, juntamente com um polieletrólito positivo, *polyallylamine hydrochloride* (PAH), sendo este inserido de forma alternada com o azul de molibdénio, anteriormente mencionado (Figura 14).

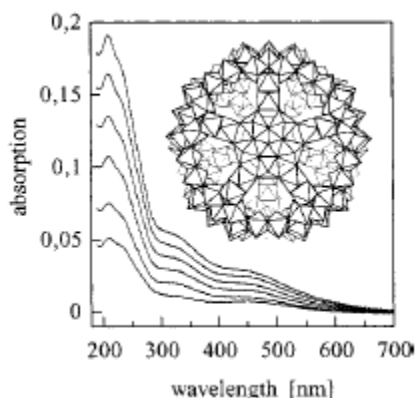


Figura 14: Deposição das diferentes camadas do $(\text{Mo}_{132}/\text{PAH})_n$, com $n = 1-6$, sendo o UV/Vis utilizado como técnica de caracterização para o controlo da deposição das diferentes camadas [79].

Para além da técnica de UV/Vis, existem outros métodos de forma a estudar e caracterizar a deposição das camadas em filmes LBL com POMs, nomeadamente XPS (Espectroscopia de fotoelétrão excitados por raios X), ATM (Microscópio de força atómica), SEM (Microscopia eletrónica de varrimento), fluorescência, refletometria de raios X, fotoluminescência para POMs com lantanídeos, técnicas eletroquímicas, entre outras [80–89].

1.8. Catálise

Berzelius foi quem introduziu o termo catálise, no ano de 1836. Este definiu catálise como um processo em que há “contacto catalítico”, no qual é introduzido um composto no meio reacional que, por sua vez, não faz parte da estequiometria da reação. Este composto é denominado catalisador e tem como objetivo promover uma reação a uma velocidade superior (aumento da eficácia da reação), sem que este seja consumido no final da reação, formando um produto específico [56]. Os catalisadores, em termos cinéticos, promovem reações termodinâmicas possíveis, ou seja, diminuem a energia de ativação, o que não acontece em sistemas em que não há catalisador e, além disso, mantêm a energia de Gibbs (Figura 15) [1].

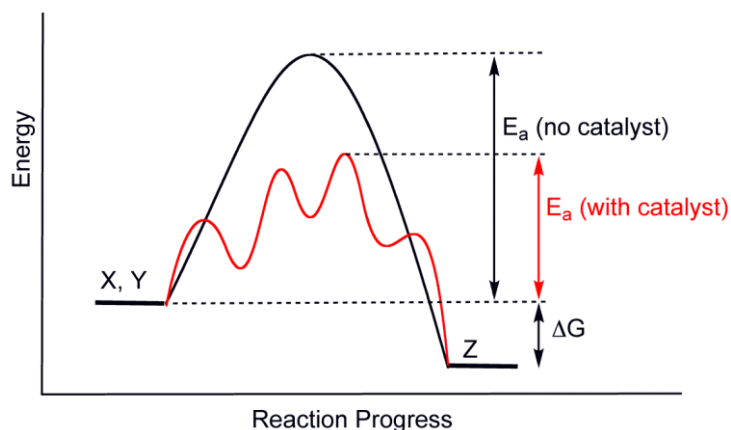


Figura 15: Diagrama de uma reação catalisada e não catalisada.

Atualmente tem-se apostado cada vez mais em reações catalisadas com perspectivas economicamente sustentáveis e também no sentido da química verde, ou seja, o catalisador escolhido terá que ser sintetizado com baixo custo, além de não apresentar características prejudiciais para o meio ambiente [90]. Em termos de agente oxidante o H_2O_2 e o O_2 são os

mais utilizados, uma vez que os seus sub-produtos não apresentam nenhuma ameaça para o ambiente. Além destas características, o catalisador terá que apresentar adicionalmente boa estabilidade e fácil reciclagem [91].

Na catálise homogénea não é possível recuperar o catalisador ou é muito difícil, uma vez que este se dissolve no meio reacional, tornando a sua recuperação muito complicada. No entanto, este tipo de catálise favorece a seletividade e pode atuar a pressão e temperatura pouco elevadas. Já na catálise heterogénea a dissolução do catalisador não acontece, facilitando a sua recuperação para posteriores utilizações. Sendo assim, a menor seletividade é a principal desvantagem na catálise heterogénea. Em contrapartida, o catalisador heterogéneo pode ser utilizado a temperaturas e a pressões mais elevadas do que na catálise homogénea [92].

O desenvolvimento de novos catalisadores heterogéneos com combinação de catalisadores homogéneos com suportes como a sílica tem vindo a despertar grande interesse na comunidade científica, sendo os POMs incorporados em sílica um bom exemplo de catalisadores homogéneos heterogeneizados [73].

1.8.1. Mecanismos de atuação na catálise heterogénea

Na catálise homogénea a distribuição do catalisador na solução é regular. Em contrapartida, na catálise heterogénea esta distribuição é mais complexa, uma vez que existem três modos diferentes:

- Em superfície (a catálise ocorre na superfície da camada exterior do catalisador) (a);
- Em blocos pseudolíquidos (quando a difusão das moléculas do substrato para o interior do catalisador for mais elevada do que a reação em si, há a formação de um pseudolíquido; apesar de ser um sólido este comporta-se como um líquido) (b);
- Em bloco com presença de eletrões ou prótons (com a participação de prótons, estes podem facilmente captar substratos polares ou básicos, uma vez que são absorvidos devido à sua natureza química) (c) [93].

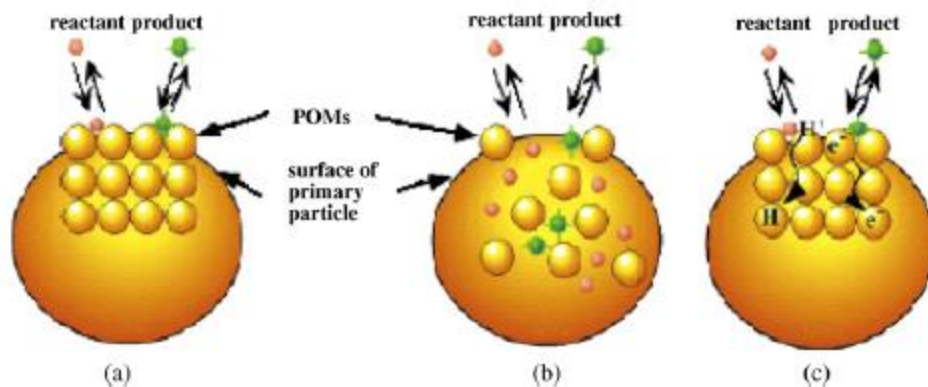


Figura 16: Diferentes tipos de mecanismos de ação para a catálise heterogênea: (a) em superfície, (b) em blocos pseudolíquidos e (c) em bloco com presença de elétrons ou prótons [93].

1.8.2. Agente oxidante

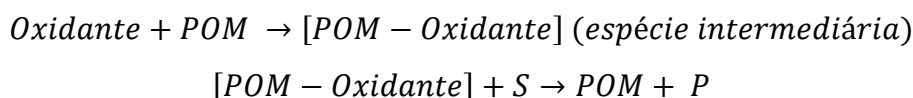
Um agente oxidante frequentemente utilizado para reações de oxidação é o H_2O_2 , devido ao seu subproduto, a água, não causar nenhum dano ao meio ambiente. Este agente oxidante é altamente reativo, tanto em meio básico como em meio ácido, uma vez que possui 47% de oxigênio ativo [91]. Com a presença de alguns complexos metálicos o H_2O_2 pode decompor-se de uma forma acelerada nos seus subprodutos, a H_2O e o O_2 . Alcenos e hidrocarbonetos aromáticos são substratos com quem o H_2O_2 reage lentamente, devido ao facto destes não possuírem nenhuma zona nucleofílica. Deste modo, é necessário ativar a sua função peróxido, sendo conhecidos, neste momento, apenas três formas para aumentar a sua reatividade [94–95]. A primeira é através da presença de certos metais de transição, como Ti^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} (configurações eletrónicas d^0), Pd^{II} ou Pt^{II} (configurações eletrónicas d^8) em complexos inorgânicos, na mistura reacional contendo H_2O_2 [95]. A segunda é através da doação de oxigênio proveniente do H_2O_2 a metais como Fe^{II} , Ru^{II} e Mn^{II} que formam complexos oxometálicos muito reativos. A última é através da decomposição do H_2O_2 na presença de metais como $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ou $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ [8].

1.8.3. Reações de oxidação

Numa reação de oxidação catalisada por um POM, o agente oxidante, neste caso o H_2O_2 , reage com o catalisador (POM) formando uma espécie intermediária que, por sua vez, reage

com o substrato (S), transferindo o seu oxigénio para obter um determinado produto (P), como demonstra a seguinte Equação 1 [94, 95]:

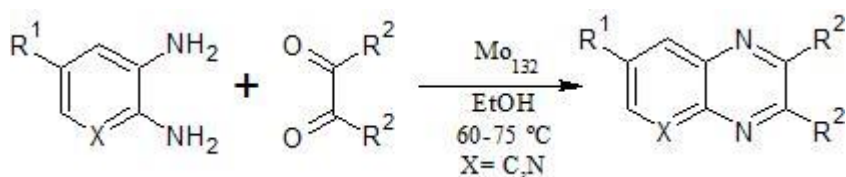
Equação 1: Reação de oxidação com o uso de POMs como catalisadores.



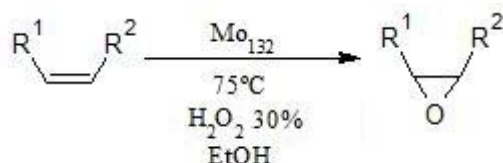
1.8.4. Catálise heterogénea e homogénea com azuis de molibdénio

O Mo_{132} já foi testado como catalisador, nomeadamente na condensação de 1,2-diaminas com 1,2-dicarbonilos (Equação 2), na epoxidação de olefinas em água sob condições aeróbicas suaves e na oxidação de olefinas (Equação 3) e de sulfuretos (Equação 4), utilizando H_2O_2 como agente oxidante [24–25, 96]. Kopilevich et al. [97] documentaram ainda a incorporação de substratos, nomeadamente éter terc-butilmetílico (MTBE) por formação ou clivagem através do grupo acetato existente na estrutura. Num estudo semelhante publicado por Besson et al. [98], foi descrita a incorporação de *azidoacetic acid* no Mo_{132} , no qual realiza uma reação posterior com *propionic acid* para a formação de *4-or5-carboxy-1,2,3-triazole-1-acetic acid*, com uma razão de 2:1 de 1,4-triazole para 1,5-triazole. Deste modo, foi demonstrado que o Mo_{132} poderia ser utilizado como nanoreator regioseletivo. Além disso, um outro tipo de azul de molibdénio, substituído com trinta átomos de ferro, $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$, foi utilizado como catalisador na transformação de sulfuretos em sulfóxidos ou em sulfonas, tendo sido utilizado H_2O_2 e hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) como agentes oxidantes e metanol como solvente [99]. No que diz respeito aos restantes azuis de molibdénio e à sua utilização como catalisadores, não existe qualquer estudo descrito na literatura.

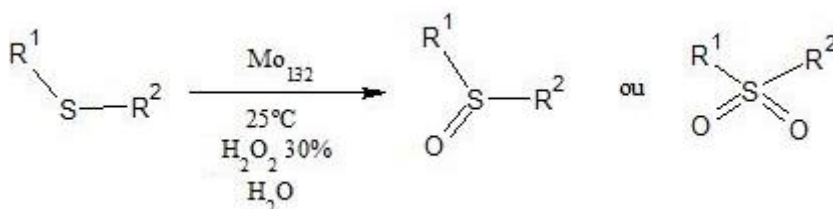
Equação 2: Condensação de 1,2-diamina com 1,2-dicarbonilo com a presença do Mo_{132} como catalisador, em etanol (catálise heterogénea) [25].



Equação 3: Reação genérica da epoxidação de olefinas na presença do Mo_{132} [96].



Equação 4: Reação genérica da oxidação de sulfuretos em sulfóxidos ou em sulfonas na presença do Mo_{132} [96].



1.9. Objetivos da dissertação

Com este trabalho pretende-se estudar um composto azul de molibdénio, nomeadamente o $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0,5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0,5}$ ca. $350\text{H}_2\text{O}$, como catalisador homogéneo, com vista a ser utilizado na oxidação de alcenos, álcoois, sulfuretos e benzotiofenos, em que as condições de catálise, nomeadamente volume de solvente, temperatura, quantidade de H_2O_2 , solvente e razão de catalisador/substrato foram previamente otimizadas. Além disso, também será utilizado como catalisador heterogéneo na oxidação de cicloocteno, em que a preparação do catalisador será feita por imobilização em lamelas de quartzo (para estudos de absorção no UV) utilizando o método de deposição camada a camada (LBL - *Layer by layer*). As condições de catálise com os filmes LBL preparados foram as mesmas que na catálise homogénea, tendo sido os filmes LBL caracterizados por mapeamento de Raman.

Os valores obtidos em catálise homogénea com o catalisador em estudo na oxidação de cicloocteno será comparado com o valor obtido com o $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ (isopolianião de Linqvist) designado, neste trabalho, como catalisador de comparação.

O catalisador em estudo e o catalisador de comparação serão caracterizados por: FTIR, FT-Raman, UV/Vis e termogravimetria (TGA), esta última apenas para o catalisador de comparação. Os valores obtidos nas caracterizações serão comparados com a literatura existente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Equipamento utilizado na parte experimental

Todo o equipamento necessário para a realização do trabalho prático encontra-se descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Equipamento utilizado na parte experimental.

<i>Equipamento</i>	<i>Marca</i>	<i>Modelo</i>
Balança analítica	Precisa	125 ^a
Balança de monoprato	Mettler	PM600
Centrifugadora de <i>ependorfs</i>	Hettich	MIKRO120
Centrifugadora de tubos <i>falcon</i>	Hettich	EBA20
Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa (GC-MS)	Shimadzu	QP2010 Ultra
Cromatógrafo gasoso com um ionizador de chama como detetor (GC-FID)	Varian	Star 3400 cx 3900
Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	Mattson Bruker	7000 Tensor27
Espectroscopia de Raman com transformadas de Fourier (FT-Raman)	Bruker	RFS/100S
Espectrofotômetro de UV/Vis	Jasco	V-560
Evaporador rotativo com banho	Büchi	-
Frigorífico	Ariston	-
Micropipetas	Biohit	-
Microscópio confocal de Raman	WITec	alpha300 RAS+
Placa de aquecimento com sensor de temperatura	yellow line	MST basic C

2.2. Reagentes, solventes e substratos

Nesta secção são evidenciadas todas as marcas dos reagentes utilizados, assim como as marcas dos solventes e dos substratos:

- Aldrich: benzotiofeno (BT) ($\geq 95\%$), ciclo-hexanol (99%), ciclo-hexeno ($\geq 99\%$), cicloocteno ($\geq 99,5\%$), ciclopentanol ($\geq 99\%$), clorobenzeno (99,8%), dibenzotiofeno (DBT) ($\geq 99\%$), H_2O_2 (30%) e oct-1-eno (98%);
- Carlo Erba: álcool benzílico (99,5%) e etanol absoluto;
- Fluka: brometo de tetrabutílamônio (TBABr) (99%), tioanisol ($\geq 99\%$);
- José Manuel Gomes dos Santos Lda: acetato de etilo (PA);
- Lab-Scan: acetonitrilo (PA);
- M&B chemicals laboratory: ditionito de sódio e óxido de manganês (MnO_2);
- Riedel-de Haën: molibdato de sódio dihidratado ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$),
- Panreac: éter etílico;
- VWR International: ácido clorídrico (37%) e ácido sulfúrico (96%);

2.3. Abreviaturas e cedência dos catalisadores em estudo

Na Tabela 6 está descrita a abreviatura do catalisador utilizado neste trabalho e a sua fórmula química completa. O catalisador foi cedido gentilmente pelo Prof. Dr. Achim Müller, além de ter sido também sintetizado no laboratório.

Tabela 6: Abreviatura do catalisador em estudo com a respetiva fórmula química.

Abreviatura	Fórmula química completa
Mo _{154/152}	$Na_{15}[Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^{VO}_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]_{0,5}[Mo_{124}^{VI}Mo_{28}^{VO}_{457}H_{14}(H_2O)_{68}]_{0,5}$ ca. $350H_2O$

2.4. Síntese e caracterização do catalisador Mo_{154/152}

Pesaram-se 3,04 g (12,56 mmol) de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ para um erlenmeyer com 2,5 mL de 32% de HCl. De seguida adicionaram-se 0,15 g (0,86 mmol) de $Na_2S_2O_4$ à solução sob agitação. O erlenmeyer foi selado à temperatura ambiente (TA) durante 24 horas de modo a que o sólido azul formado precipitasse. O erlenmeyer foi aberto após esse período e deixado na *hotte*, para que o solvente evaporasse na sua totalidade, obtendo-se no final 3,3 g de sólido. A síntese do catalisador Mo_{154/152} decorreu como descrito na literatura, tendo-se

omitido a filtração e a lavagem [100]. O catalisador sintetizado foi caracterizado por FTIR, FT-Raman e UV/Vis.

2.5. Síntese e caracterização do $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$

Na preparação de uma primeira solução adicionaram-se 2,50 g (10,3 mmol) de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água acidificada com 2,9 mL de HCl de $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, num erlenmeyer de 50 mL. A agitação da solução ocorreu de forma vigorosa à TA. Preparou-se uma solução de 1,21 g (3,75 mmol) de TBABr em 2 mL de água destilada que foi adicionada à primeira solução mencionada, obtendo-se um precipitado branco. A solução contendo o precipitado foi aquecida a uma temperatura de 80°C , sob agitação durante 45 min. O precipitado amarelo formado foi filtrado a vácuo e lavado com 3×20 mL de água destilada. O precipitado obtido foi seco num excicador. A recristalização do mesmo ocorreu através da adição de 80 mL acetona a 60°C , arrefecendo-se posteriormente a -20°C durante 24 horas. O precipitado amarelo foi filtrado a vácuo e lavado com 2×20 mL de éter etílico, deixou-se secar num excicador, obtendo-se 1,32 g de produto. A síntese do $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ decorreu como descrito na literatura [101]. O catalisador sintetizado foi caracterizado por FTIR, FT-Raman, TGA e UV/Vis.

2.6. Estudos catalíticos

Nesta secção serão apresentadas as quantidades utilizadas em cada estudo quer para a catálise homogénea, quer para a catálise heterogénea. O estudo catalítico foca-se na oxidação de três alcenos (cicloocteno, ciclo-hexeno e oct-1-eno), na oxidação de três álcoois (ciclopentanol, ciclo-hexanol e álcool benzílico), de dois sulfuretos (tioanisol e sulfureto de difenilo) e de dois benzotiofenos (BT e DBT), utilizando o $\text{Mo}_{154/152}$. Além disso, foi também utilizado o $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ como catalisador, de forma a comparar os resultados com os dados obtidos com o catalisador em estudo.

2.6.1. Ensaios preliminares de otimização

Antes de qualquer ensaio catalítico realizaram-se ensaios preliminares, utilizando $\text{Mo}_{154/152}$ como catalisador homogêneo, de modo a otimizar as seguintes condições:

- Volume de solvente: 2 ou 5 mL;
- Temperatura: TA ou 80 °C;
- Número de equivalentes de agente oxidante (H_2O_2): 0,5 até 4 equivalentes;
- Solvente: acetonitrilo, acetato de etilo, etanol ou água;

Salienta-se que, para o caso da água, foi efetuada uma reta de calibração utilizando padrões com diferentes concentrações e clorobenzeno como padrão interno (PI). Os compostos foram extraídos com acetato de etilo (2×2 mL).

- Razão catalisador/substrato C/S (% mol): 0,1 até 0,4% mol.

Estes ensaios foram otimizados com base na epoxidação do cicloocteno para os alcenos e álcoois, enquanto que a otimização dos compostos de enxofre (sulfuretos e benzotiofenos) ficou a cargo do tioanisol, com a exceção do parâmetro de C/S % mol que foi otimizado com o BT.

2.6.1.1. Catálise homogênea com $\text{Mo}_{154/152}$

Iniciaram-se os ensaios de catálise para alcenos e álcoois com a pesagem de 9,0 mg (0,3 μmol) de $\text{Mo}_{154/152}$ e adicionaram-se 5 mL de acetonitrilo, juntamente com 0,3 mmol (39 μL) de cicloocteno e adicionou-se também o clorobenzeno (PI) com uma proporção (em moles) igual ao substrato. Posteriormente adicionaram-se 30,2 μL de H_2O_2 30%, correspondendo a 2 equivalentes em relação ao substrato. A solução foi deixada a agitar vigorosamente, sendo mergulhada num banho de parafina estático a 80°C. O ensaio demorou 300 minutos (min) e foram recolhidas amostras nos tempos 0, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 min para *eppendorfs*.

A otimização dos ensaios de catálise ocorreu com a seguinte ordem: volume de solvente, temperatura, número de equivalentes de H_2O_2 , solvente e C/S (% mol).

Para os compostos de enxofre os valores mantiveram-se iguais, com a exceção do volume de solvente utilizado (2 mL) e o volume adicionado de substrato (35,6 μL de tioanisol). A

ordem de otimização ocorreu da mesma forma do que a otimização dos alcenos e álcoois, sendo realizada com o tioanisol, com a exceção da razão C/S que foi realizada com o BT.

2.6.2. Catálise homogénea dos restantes substratos com Mo_{154/152}

Os restantes ensaios de catálise foram realizados de acordo com as melhores condições obtidas na otimização.

2.6.3. Dessulfuração oxidativa do *model fuel*

A dessulfuração oxidativa do *model fuel* ocorreu num sistema bifásico (líquido-líquido), sendo os solventes o hexano e o acetonitrilo. Foram preparadas soluções padrão de BT e DBT com 500 ppm cada, em hexano. Retirou-se 1,5 mL de uma determinada solução padrão ou 0,75 mL de ambas as soluções, a que se adicionou, posteriormente, 0,4% mol de Mo_{154/152}, agitando vigorosamente. De seguida retirou-se uma alíquota para determinar o t_0 , acrescentando depois 3 equivalentes de H₂O₂ 30%. Adicionou-se 0,5 mL de acetonitrilo, passados 10 min de reação. A alíquota para determinar o t_1 foi retirada após 15 min de reação (Figura 17). Os tempos de reação foram de 60 min e de 120 min, para o BT e para DBT, respetivamente. Todas as alíquotas foram retiradas do hexano, sendo acrescentado um padrão interno, o clorobenzeno, para cada uma das alíquotas retiradas. As amostras foram analisadas por GC-FID.

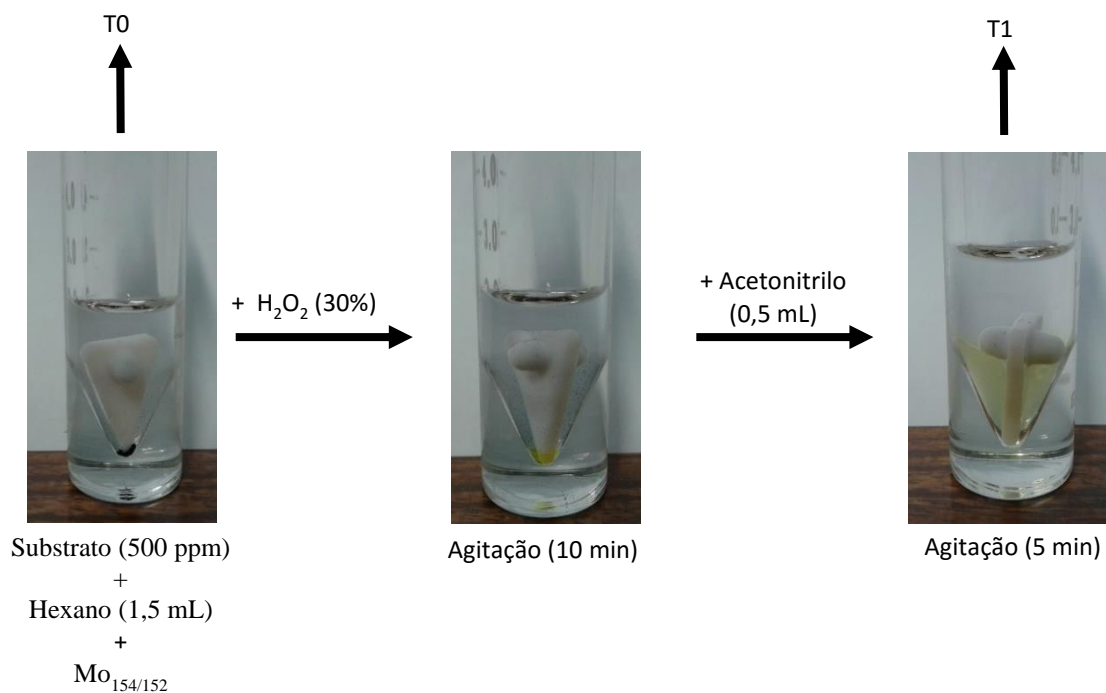


Figura 17: Processo de amostragem na dessulfuração oxidativa do *model fuel*.

2.6.4. Preparação e catálise heterogénea com filmes LBL com Mo_{154/152} imobilizado

A imobilização do Mo_{154/152} foi realizada em lamelas de quartzo, tendo sido utilizados dois polieletrólitos de cargas opostas, o positivo: PDDA e o negativo: PSS, ambos com uma concentração de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ com $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaCl. A preparação das soluções de polieletrólitos foi realizada em meio aquoso. Além disso, foi realizada uma solução aquosa de Mo_{154/152} com $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Executaram-se 10 ciclos de deposição, em que uma deposição apresentou as seguintes camadas: PDDA/PSS/PDDA/Mo_{154/152}. Para cada camada depositada a lamela foi lavada com água destilada e seca com corrente de azoto, de forma a eliminar o excesso de polieletrólito ou de catalisador existente. O processo foi descrito por Sousa et al. [78], tendo sido ligeiramente alterado.

A catálise heterogénea com filmes LBL com Mo_{154/152} imobilizado foi realizada apenas com cicloocteno, sendo utilizadas as condições otimizadas para a catálise homogénea de alcenos.

2.6.4.1. Mapeamento de Raman dos filmes LBL antes da catálise

Os filmes LBL preparados foram caracterizados por Raman. Realizou-se um espectro numa determinada zona do filme com o intuito de escolher o número de onda (cm^{-1}) máximo, para a realização do mapeamento. Varreu-se a área selecionada com o número de onda escolhido, obtendo-se um mapa por gradiente. O Mapeamento de Raman é composto por um microscópio confocal de Raman-AFM-SNOM, com um laser a 532 nm de frequência duplicada (Nd:YAG). A potência aplicada na amostra foi de 0,5 mW. O Mapeamento de Raman foi realizado em toda amostra selecionada, obtendo-se um espectro de Raman em cada pixel. Os dados obtidos foram processados e avaliados com o programa WITec.

2.6.5. Esterificação

As misturas reacionais do ciclo-hexeno e do oct-1-eno foram, após os ensaios de catálise, esterificadas com metanol, utilizando-se a esterificação de Fischer. Antes da esterificação foi necessário decompor o H_2O_2 existente, efetuando-se a adição de MnO_2 [102]. O excesso de MnO_2 foi removido por centrifugação. De seguida, o sobrenadante foi evaporado até à secura e o restante foi posteriormente diluído com 500 μL de metanol, em que foram também adicionadas duas gotas de ácido sulfúrico concentrado. A solução, sob agitação, foi colocada em banho de parafina estático a 65°C durante uma hora. No fim da reação a solução foi transferida para um frasco e diluída com 500 μL de metanol, sendo realizada a análise da mesma por GC-MS.

Antes de aplicar o método de esterificação às misturas reacionais do ciclo-hexeno e do oct-1-eno, este foi primeiramente testado em ácido adípico e em ácido benzóico.

2.6.6. GC e GC-MS

No GC com detetor FID e com uma coluna do tipo DB-5 com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura foram injetadas alíquotas de 1 μL por cada amostra retirada do reator de catálise. Algumas das amostras injetadas foram previamente diluídas com o solvente utilizado na catálise.

Os produtos da conversão dos substratos foram confirmados através de GC-MS e por pesquisa na livraria do equipamento. O GC-MS é constituído por duas partes, o GC, no qual está instalada uma coluna do tipo DB-5 com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura e a MS, a qual está dividida em três repartições: Ionização – Impacto eletrónico; Separação dos iões – Filtro de massa quadropolo de alta performance; Detetor – FID. As amostras foram injetadas por um injetor automático (AOC-20i).

2.6.6.1. Programa de temperatura de GC

Nesta secção serão descritos os diferentes programas utilizados no GC-FID para os diferentes substratos e grupos de substratos em estudo. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com uma velocidade linear de 30 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Salienta-se ainda que foram utilizados os mesmos programas de temperatura para o GC-MS, em que o gás de arraste também foi o hélio (40 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

2.6.6.1.1. Alcenos e álcoois

Para os alcenos e para os álcoois foi utilizado o seguinte programa:

- Temperatura inicial: 80°C, durante um minuto;
- Velocidade da rampa de aumento da temperatura: 20°C·min⁻¹;
- Temperatura final: 220°C, durante 2 minutos
- Temperatura do injetor: 250°C;
- Temperatura do detetor: 250°C.

2.6.6.1.2. Tioanisol

Para o tioanisol foi utilizado o seguinte programa:

- Temperatura inicial: 60°C, durante 2 minutos;
- Velocidade da rampa de aumento da temperatura: 20°C·min⁻¹;
- Temperatura final: 220°C, durante 2 minutos
- Temperatura do injetor: 250°C;
- Temperatura do detetor: 250°C.

2.6.6.1.3. Sulfureto de difenilo e benzotiofenos

Para o sulfureto de difenilo e para os benzotiofenos foi utilizado o seguinte programa:

- Temperatura inicial: 80°C, durante 2 minutos;
- Velocidade da rampa de aumento da temperatura: 20°C·min⁻¹;
- Temperatura final: 250°C, durante 3 minutos
- Temperatura do injetor: 270°C;
- Temperatura do detetor: 270°C.

2.6.7. Tratamento dos dados

Nesta secção é detalhada a forma como os dados de catálise obtidos foram tratados, quer no GC, quer na realização das figuras e tabelas de catálise apresentadas neste documento.

2.6.7.1. GC

Todos os ensaios de catálise, já com as condições otimizadas, foram realizados em duplicado. A conversão do substrato que reagiu foi calculada através da razão entre a diminuição da área do pico do substrato sobre a área do pico do PI a cada tempo de reação estipulado com a área do pico do substrato no t_0 (sem a adição do agente oxidante - H₂O₂) sobre a área do PI no t_0 , sendo o valor obtido da razão, subtraído posteriormente a uma unidade, de modo a obter a conversão do substrato (Equação 5). A possível variação no volume de injeção das amostras no GC foi compensada através da adição de um PI (clorobenzeno).

Equação 5: Cálculo da conversão do substrato em percentagem.

$$\% \text{ Conversão} = \left(1 - \frac{\frac{S_{t_x}}{PI_{t_x}}}{\frac{S_{t_0}}{PI_{t_0}}} \right) \times 100$$

A seletividade para os diferentes produtos obtidos foi calculada tendo por base apenas a sua área.

2.6.7.2. Figuras e tabelas

Para cada ensaio de catálise inserido em tabelas foi calculado um intervalo de valores, representando a média dos ensaios com o respetivo desvio padrão ($\bar{x} \pm \sigma$).

As figuras para os ensaios catalíticos foram obtidas pelas médias dos dois ensaios realizados, com a exceção de alguns ensaios de otimização, em que apenas foi realizado um ensaio.

Todas as figuras representadas na secção dos resultados e discussão foram obtidas a partir do SigmaPlot versão 12.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do $\text{Mo}_{154/152}$ e do $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ antes da catálise

Para as caracterizações do catalisador em estudo, $\text{Mo}_{154/152}$, e do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, foram realizados os espectros de FTIR, FT-Raman e UV/Vis, sendo posteriormente comparados com a literatura existente. Além disso, foi utilizada a análise de TGA, sendo esta realizada apenas para o catalisador de comparação.

Salienta-se que também foram realizados os espectros de FTIR e de FT-Raman do $\text{Mo}_{154/152}$ sintetizado no laboratório. No entanto, estes encontram-se em Anexo 1 e Anexo 2, respetivamente, por apresentarem bandas muito semelhantes, em relação aos espetos de FTIR e FT-Raman do $\text{Mo}_{154/152}$ cedido pelo Prof. Dr. Achim Müller.

3.1.1. $\text{Mo}_{154/152}$

Na preparação do catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ obtêm-se em igual percentagem dois tipos de estruturas cíclicas de molibdénio, em que uma delas contém 154 átomos de molibdénio e a outra 152 (Figura 18), daí a designação $\text{Mo}_{154/152}$ [19, 27, 50].

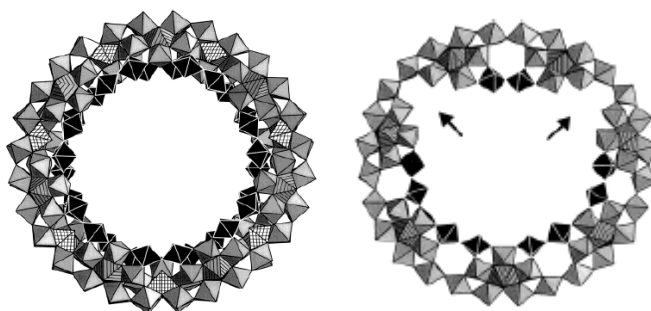


Figura 18: Estrutura do $\text{Mo}_{154} \equiv [\{ \text{Mo}_8 \} \{ \text{Mo}_2 \} \{ \text{Mo}_1 \}]_{14}$ (estrutura da esquerda) e metade da estrutura do Mo_{154} com defeitos, na qual se verifica omissão (pelas setas) de dois grupos $\{ \text{Mo}_2 \}$ (estrutura da direita). No caso concreto do $\text{Mo}_{154/152}$ ocorre a perda de um grupo $\{ \text{Mo}_2 \}$, numa das metades. Figuras foram retiradas do Müller et al. [100].

3.1.1.1. FTIR

Na Figura 19 é apresentado o espectro obtido em FTIR, com as bandas de vibração do catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ cedido pelo Prof. Dr. Achim Müller em KBr. Verifica-se que existem diversas bandas nos seguintes números de onda (cm^{-1}): 316, 331, 355, 430, 482, 558, 632, 741, 827, 857, 913, 976, 992 e 1619.

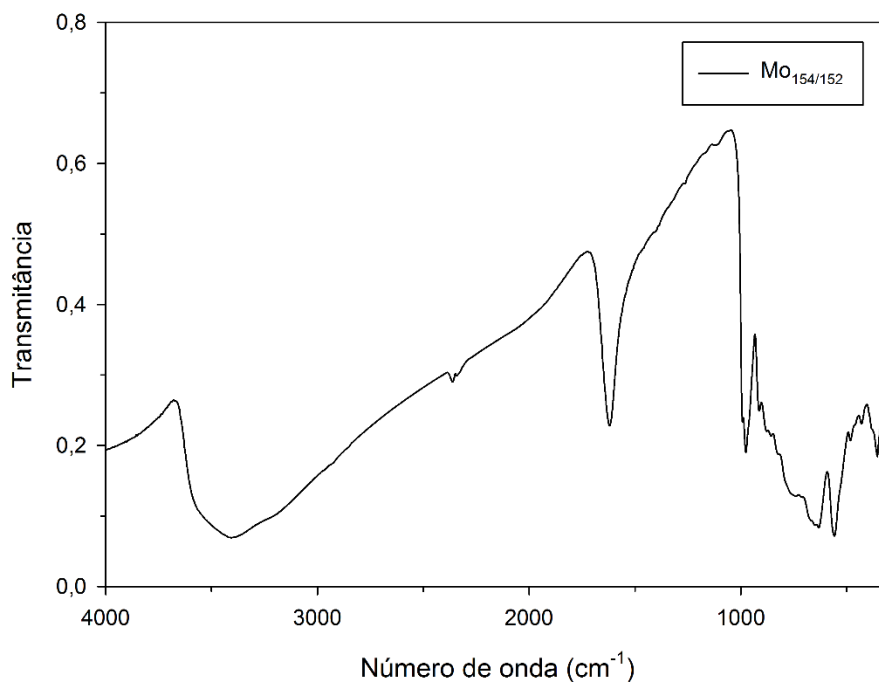


Figura 19: Espectro de FTIR da pastilha de KBr contendo o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ cedido pelo Prof. Dr. Achim Müller.

Pela análise das bandas do espectro de FTIR, comparando-as com as bandas de FTIR de trabalhos reportados, verifica-se que as bandas observadas se encontram ligeiramente desviadas, uma vez que na literatura estão descritas as seguintes: 555 (s – *strong*), 630 (s), 750 (s), 820 (sh -*shoulder*), 913 (w-m – *weak-medium*), 975 (m), 1616 (m). As bandas a 913 cm^{-1} e a 975 cm^{-1} correspondem à vibração de alongação de molibdénio-oxigénio terminal ($\text{Mo}=\text{O}$), enquanto que a banda a 750 cm^{-1} referida na literatura corresponde à vibração de alongação da ponte de molibdénio-oxigénio ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$), em que os átomos de molibdénio partilham o oxigénio na aresta [100, 103–104]. Esta banda pode ser equiparada com a banda obtida à 741 cm^{-1} (Figura 19). A banda situada a 1619 cm^{-1} (equivalente à banda a 1616 cm^{-1} da literatura) corresponde à vibração de deformação do oxigénio-hidrogénio (O-H)

[105]. Salienta-se ainda que a localização das bandas entre 580-960 cm^{-1} representam vibrações simétricas e assimétricas de Mo-O [106].

3.1.1.2. FT-Raman

Na Figura 20 é apresentado o espectro obtido em FT-Raman, com as bandas de vibração do catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ em KBr. Verifica-se a existência de diversas bandas nos seguintes números de onda (cm^{-1}): 211, 244, 323, 376, 433, 461, 532, 566, 650, 724, 803 e 971.

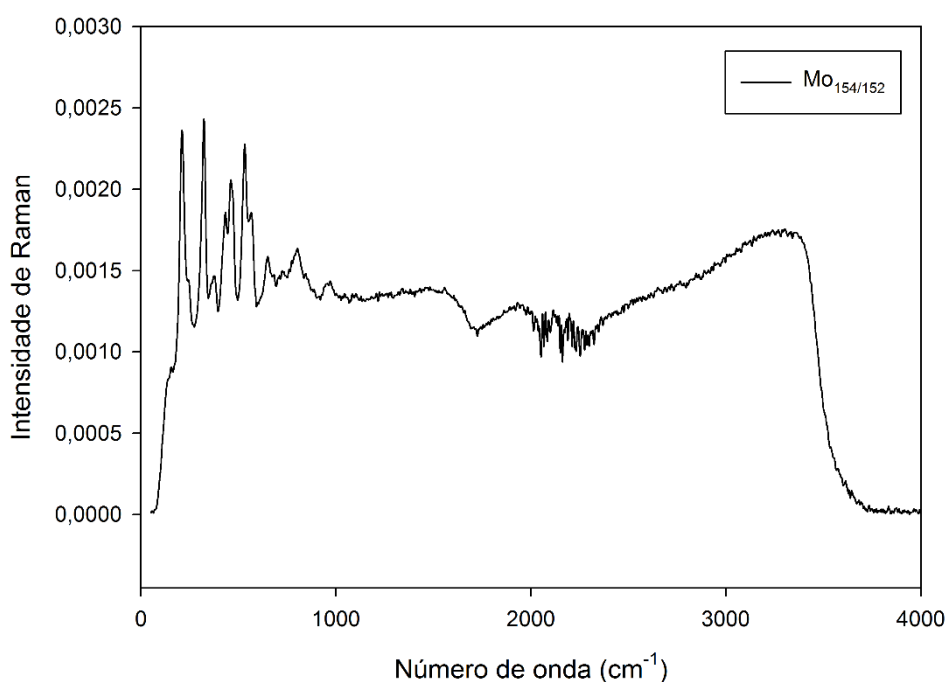


Figura 20: Espectro de FT-Raman da pastilha de KBr contendo o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ cedido pelo Prof. Dr. Achim Müller.

Pela análise do espectro de FT-Raman obtido a partir da pastilha de KBr contendo o catalisador e pelos números de onda (cm^{-1}) descritos por Müller et al., verifica-se que o catalisador estudado apresenta uma estrutura química idêntica ao composto obtido por Müller et al., uma vez que os números de onda (cm^{-1}) por este descritos, 215 (s), 326 (s), 462 (s), 535 (m) e 802 (s), coincidem praticamente com os observados [100].

3.1.1.3. UV/Vis

Foi obtido o espectro de UV/Vis de uma solução diluída do $\text{Mo}_{154/152}$ em acetonitrilo (Figura 21), na qual se verificou um comprimento de onda máximo situado nos 728 nm. Analisando o valor obtido com o valor descrito na literatura, verifica-se que o valor máximo de comprimento de onda encontrado na literatura está situado nos 745 nm. No entanto, este foi obtido em solução aquosa com um pH igual a 1 [100]. A banda intensa obtida representa a transferência de carga entre Mo^{V} e Mo^{VI} , dando assim a origem a cor azul forte do composto [2].

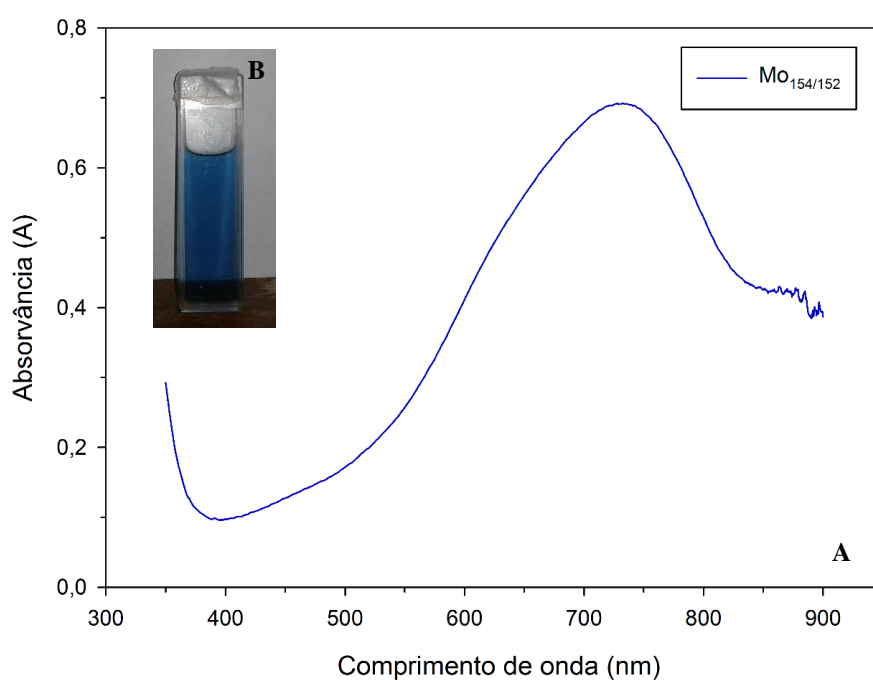


Figura 21: (A) Espectro de UV/Vis do $\text{Mo}_{154/152}$ diluído e (B) célula com a solução diluída de $\text{Mo}_{154/152}$ em acetonitrilo.

3.1.2. $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$

O catalisador de comparação foi escolhido por ser uma das estruturas mais simples de um isopolioxometalatos de Mo^{VI} , apresentada na Figura 22 [104].

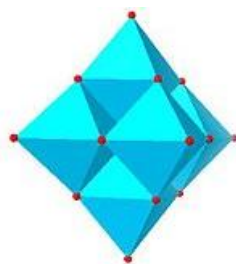


Figura 22: Isopolianião de Lindqvist $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$

3.1.2.1. FTIR

Na Figura 23 é apresentado o espectro obtido em FTIR, com as bandas de vibração do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, em KBr. Verifica-se que existem diversas bandas nos seguintes números de onda (cm^{-1}): 356, 435, 524, 596, 670, 734, 795, 841, 910, 965, 1002, 1032, 1079, 1121, 1184, 1304, 1354, 1375, 1404, 1461, 1542, 1578, 1634, 1659, 1711, 1923, 1954, 2853, 2924, 2953, 2996, 3011, 3420 e 3544.

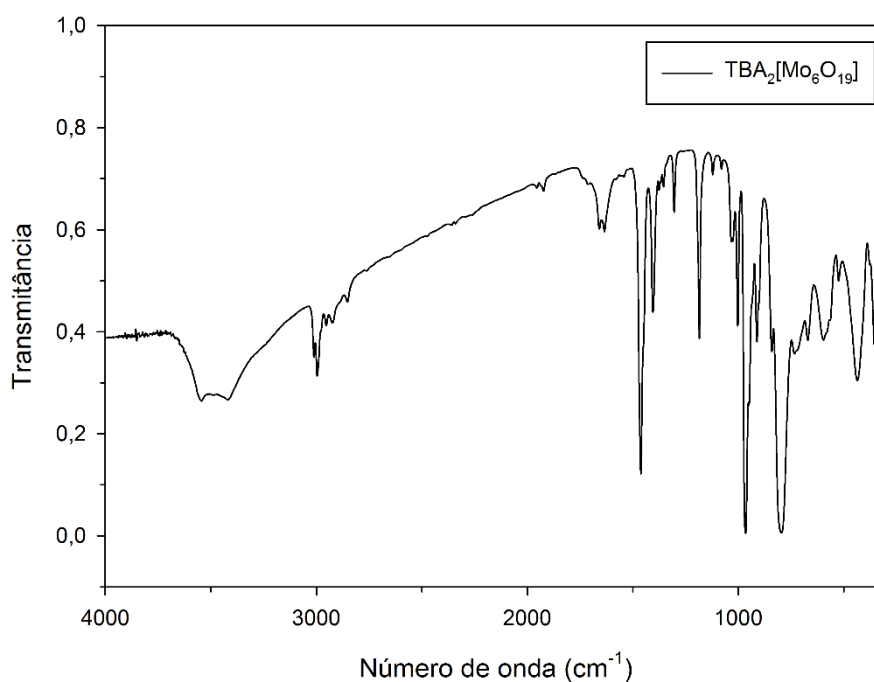


Figura 23: Espectro de FTIR da pastilha contendo o catalisador de comparação $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ em KBr.

Segundo o espectro obtido para o catalisador de comparação, verifica-se que este contém diversas bandas e algumas correspondem ao sal de TBA, nomeadamente: 734, 1375, 1461,

2853, 2924, 2953 e 2996 (cm^{-1}). A banda a 734 cm^{-1} corresponde à rotação do grupo C-H, pertencente a um carbono secundário (CH_2), enquanto as bandas 1461, 2853 e 2924 cm^{-1} dizem respeito a bandas de deformação, alongação simétrica e alongação assimétrica, respetivamente, do mesmo grupo CH_2 anteriormente mencionado. As bandas de deformação e de alongação assimétrica, 1375 cm^{-1} e 2953 cm^{-1} , respetivamente, correspondem à vibração da ligação de C-H de um carbono primário (CH_3) [107]. Na zona da impressão digital (500-1500 cm^{-1}), excluindo as bandas já mencionadas nesse intervalo, salientam-se duas bandas bastante intensas, a 795 cm^{-1} e 965 cm^{-1} . Estas são referentes ao anião $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ e relacionadas com as vibrações Mo-O-Mo e Mo-O, respetivamente. Comparando-os com os valores indicados na literatura (800 cm^{-1} (s) e 956 cm^{-1} (s)) verifica-se um ligeiro desvio [101, 108].

3.1.2.2. FT-Raman

Na Figura 24 é apresentado o espectro obtido em FT-Raman, com as bandas de vibração do catalisador $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$. Verifica-se a presença de diversas bandas nos seguintes números de onda (cm^{-1}): 145, 206, 284, 362, 392, 466, 521, 587, 659, 803, 851, 890, 919, 940, 963, 990, 1021, 1069, 1118, 1299, 1354, 1395, 1441, 1456, 2886, 2950, 2979, 2996, 3012 e 3434.

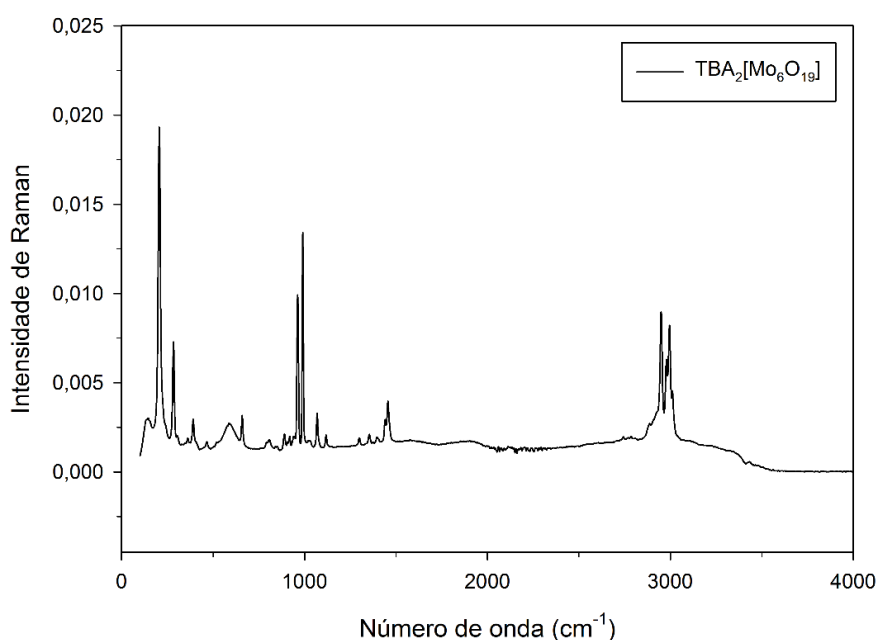


Figura 24: Espectro de FT-Raman da pastilha contendo o catalisador de comparação $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

Pela análise do espectro obtido verifica-se que algumas das bandas correspondem às da literatura, sendo ainda possível dividi-las de acordo com o anião ou catião. Deste modo, as bandas obtidas a 466 cm^{-1} , 807 cm^{-1} , 890 cm^{-1} e 919 cm^{-1} são referentes ao catião do catalisador, ou seja, pertencem ao TBA, enquanto as bandas a 145 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 362 cm^{-1} , 587 cm^{-1} , 851 cm^{-1} , 963 cm^{-1} e 990 cm^{-1} dizem respeito ao anião $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ [104].

3.1.2.3. UV/Vis

Na Figura 25 ilustra-se o espectro de UV/Vis do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, diluído em acetonitrilo.

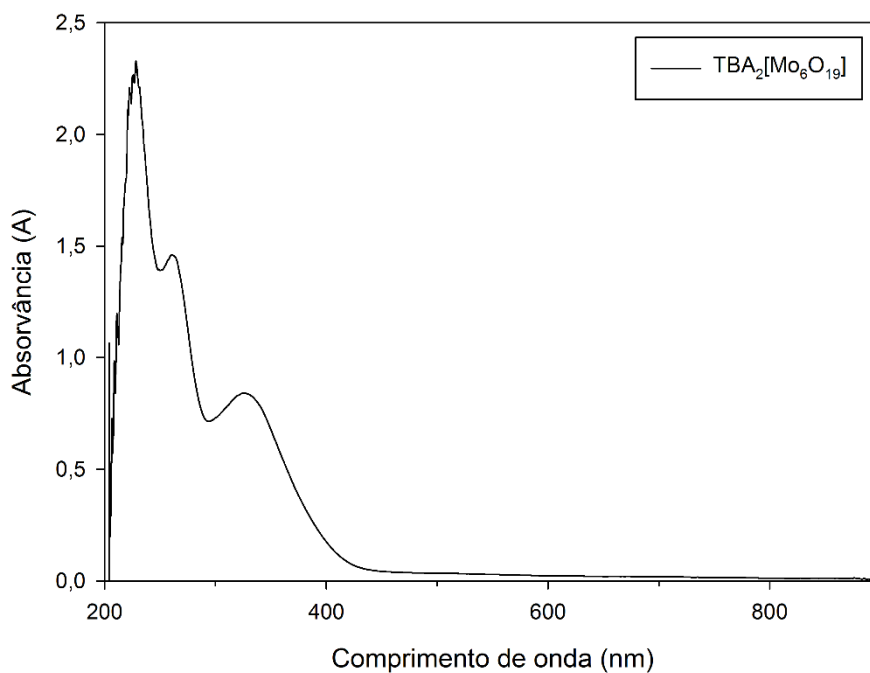


Figura 25: Espectro de UV/Vis do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, diluído em acetonitrilo.

Pela análise da Figura 25 observaram-se três comprimentos de onda máximos situados a 228 nm, 260 nm e 325 nm. Na literatura encontra-se descrito o comprimento de onda a 325 nm, sendo este associado à transferência de carga entre oxigênio e molibdênio [109–110]. Além disso, verifica-se nenhuma banda de absorção no intervalo entre os 730-750 nm, indicativa de uma transferência de carga entre Mo^{V} e Mo^{VI} [2]

3.1.2.4. TGA

Na Figura 26 encontra-se a TGA do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, com o objetivo de calcular as possíveis águas de hidratação e de confirmar o número de moléculas de TBA.

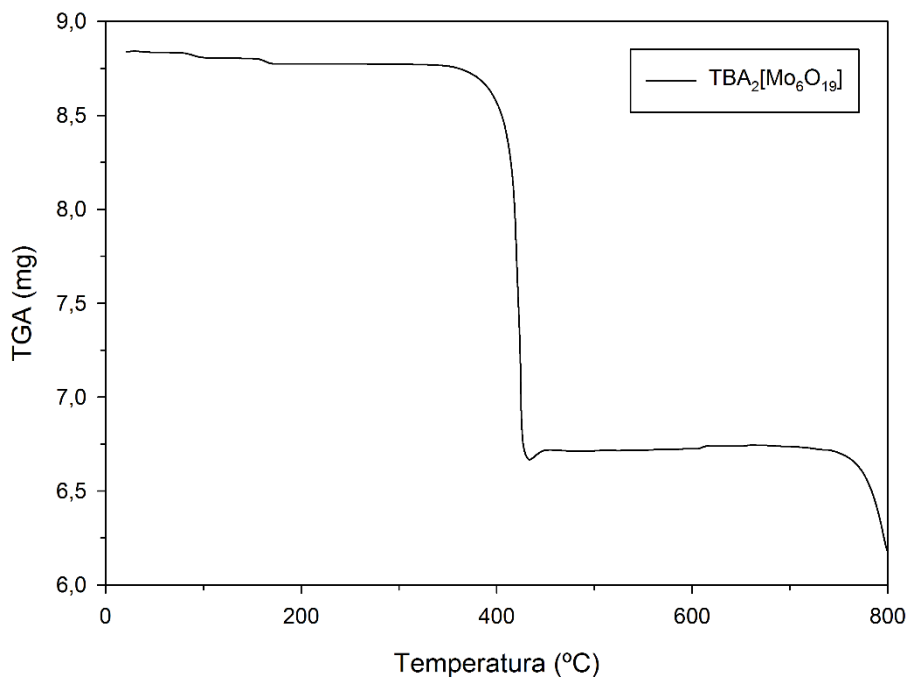


Figura 26: TGA do catalisador de comparação, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

O ensaio de TGA foi realizado a partir dos 0 até aos 800°C, verificando-se quatro perdas pouco significativas, sendo estas encontradas nos intervalos de temperatura de 22 até 57°C, de 57 até 115°C, de 116 até 246°C e de 434 até 537°C, com perdas mássicas de 0,004 mg; 0,031 mg; 0,031 mg e 0,049 mg, respetivamente. Em contrapartida, os maiores intervalos de perda de massa ocorreram nas seguintes temperaturas: 246 até 434°C e 537 até 800°C. Os valores de perda mássica respetivos foram de 2,107 mg e 0,542 mg. Para o cálculo do número de possíveis águas de hidratação utilizou-se a perda de massa no intervalo de temperatura de 57 até 115°C. Para esse mesmo cálculo utilizou-se ainda a massa anidra do catalisador de comparação e verificou-se que não se obteve nenhuma molécula de água. No entanto, para as moléculas de TBA utilizou-se a perda de massa no intervalo de temperatura de 246 até 537, e obteve-se um valor de 1,8 (arredondado a 2). Este valor está de acordo com o número de moléculas de TBA deste composto, existente na literatura. Salienta-se ainda que a primeira perda pouco significativa diz respeito à possível existência de moléculas de acetona

na estrutura do composto, uma vez que esta se encontrava a recrystalizar no mesmo. Além disso, a perda mássica no intervalo de temperatura de 537 até 800°C pode ser explicado pela possível degradação do grupo $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, uma vez que Rajeswari et al. [111] documentam a formação de MoO_2 entre 410 e os 550°C a partir do anião anteriormente mencionado.

3.2. Estudos catalíticos com $\text{Mo}_{154/152}$

Nas secções que se seguem irão ser abordados os ensaios catalíticos com o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$, desde a otimização de cada grupo em estudo até à obtenção dos valores finais.

3.2.1. Otimização dos ensaios catalíticos

As otimizações dos estudos catalíticos com o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ foram divididos em duas partes; uma primeira parte referente à otimização para alcenos e álcoois e uma segunda parte referente aos compostos de enxofre (sulfuretos e BTs). O cicloocteno e o tioanisol foram escolhidos para servirem como substratos de otimização. A otimização ocorreu na seguinte ordem: volume de solvente, temperatura, quantidade de agente oxidante (H_2O_2), solvente e razão C/S (% mol). Salienta-se que, para os compostos de enxofre, não foi realizada a otimização em termos de volume de solvente, uma vez que se assumiu o volume otimizado para alcenos e álcoois. No último parâmetro de otimização, C/S (% mol), foi escolhido o BT como substrato de forma a otimizar os valores obtidos no grupo dos BTs. Os valores iniciais escolhidos de cada parâmetro de otimização encontram-se descritos na secção 2.6.1.1

3.2.1.1. Volume de solvente

O primeiro parâmetro estudado refere-se à quantidade de volume de solvente utilizado (Figura 27), sendo 2 e 5 mL de acetonitrilo os volumes a serem otimizados.

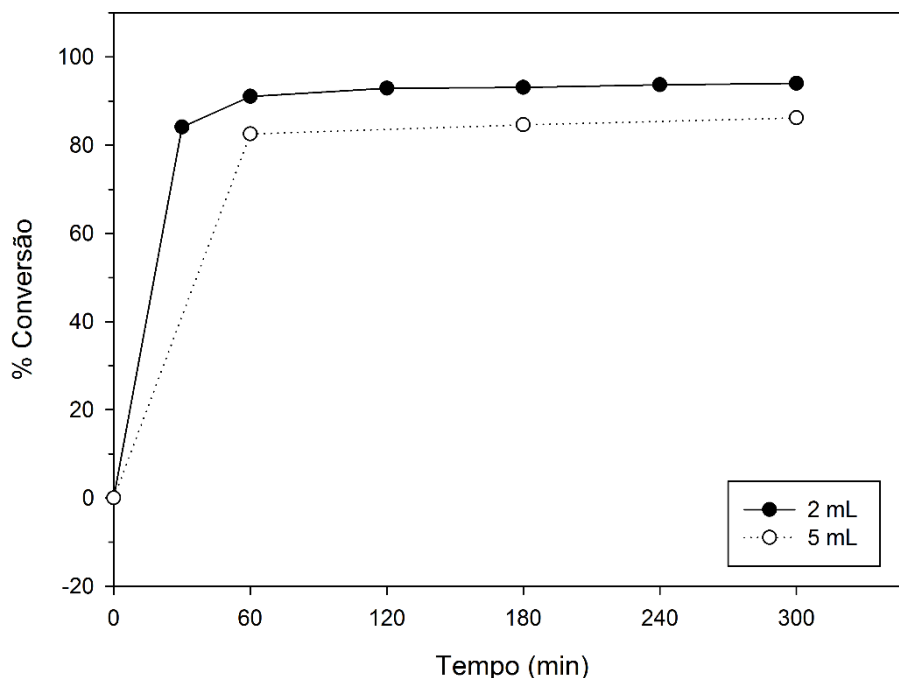


Figura 27: Oxidação do cicloocteno utilizando 0,1% mol de $\text{Mo}_{154/152}$ em dois volumes diferentes de acetonitrilo (2 e 5 mL). O ensaio foi realizado em ambos os casos a uma temperatura de 80°C , com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 e com clorobenzeno servindo como PI.

Pela análise da Figura 27 verifica-se que em termos de % de conversão do substrato, esta foi ligeiramente superior nos 2 mL do que nos 5 mL. Esta ligeira diferença pode ser explicada pelo aumento das concentrações do substrato, do agente oxidante e do catalisador, presentes no solvente com 2 mL, ou seja, as moléculas encontram-se mais próximas umas em relação às outras, podendo assim estabelecer contato mais facilmente entre si. Deste modo, o volume escolhido foi o de 2 mL, uma vez que apresenta um resultado superior em termos de conversão de cicloocteno do que o ensaio realizado com 5 mL. Os valores de % de conversão do cicloocteno ilustrados na Figura 27 podem ser encontrados no Anexo 3.

3.2.1.2. Temperatura

A temperatura foi o segundo parâmetro a ser otimizado (Figura 28), sendo escolhidas a temperatura de refluxo do acetonitrilo (80°C) e a TA.

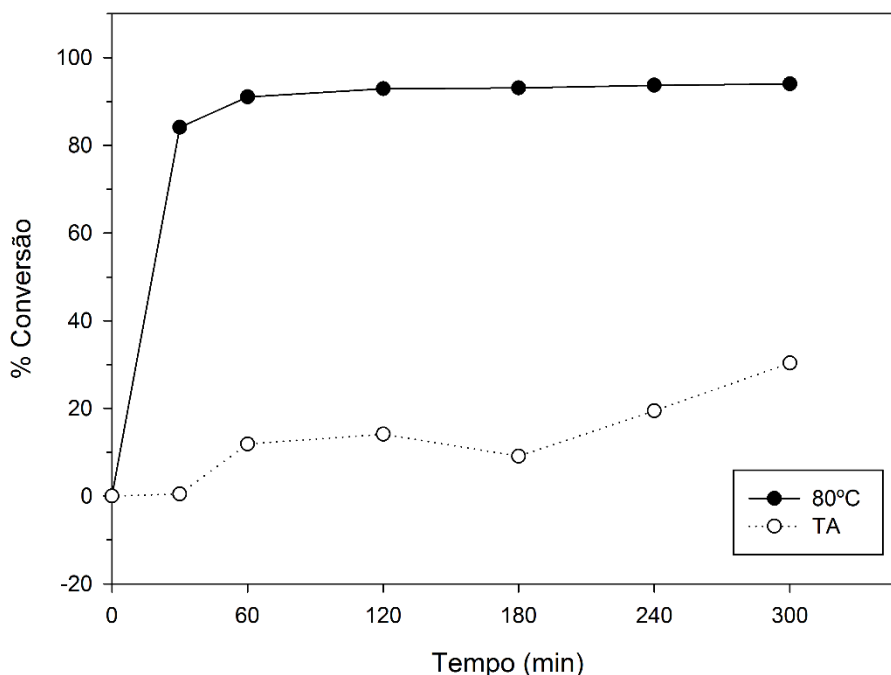


Figura 28: Oxidação do cicloocteno utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ a duas diferentes temperaturas (TA e 80°C). O ensaio foi realizado em ambos os casos num volume de 2 mL de acetonitrilo, com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 e com clorobenzeno servindo como PI.

Verifica-se, pela análise da Figura 28, que o ensaio a 80°C foi superior, em comparação com a TA, uma vez que o ensaio a 80°C atingiu os 84% de conversão do substrato logo após a primeira medição (30 min). Nos instantes seguintes verificaram-se subidas muito pouco significativas até aos 300 min, onde se atingiu uma conversão final de 94%. No ensaio à TA verifica-se, apesar de um ligeiro decréscimo aos 180 min de reação, uma subida gradual no decorrer do ensaio, atingindo os 30% de conversão aos 300 min. Deste modo, a temperatura escolhida foram os 80°C , uma vez que o ensaio à TA foi pouco satisfatório. Os valores para ambos os ensaios encontram-se ilustrados no Anexo 4.

O ensaio de otimização da temperatura também foi realizado com tioanisol (Figura 29) e verificou-se que ambos os ensaios atingiram os 100% de conversão aos 30 min de reação. No entanto, verificaram-se diferenças em termos de seletividade, tendo-se obtido valores mais elevados de sulfona (91%) para o ensaio realizado a 80°C , enquanto no ensaio à TA se obtiveram 26%. Os valores de seletividade do ensaio com tioanisol, quer a 80°C quer à TA, podem ser encontrados no Anexo 5. A temperatura escolhida foi a TA, uma vez que esta apresenta valores de % de conversão semelhantes ao ensaio de 80°C e pelo facto de ser um ensaio energeticamente mais favorável.

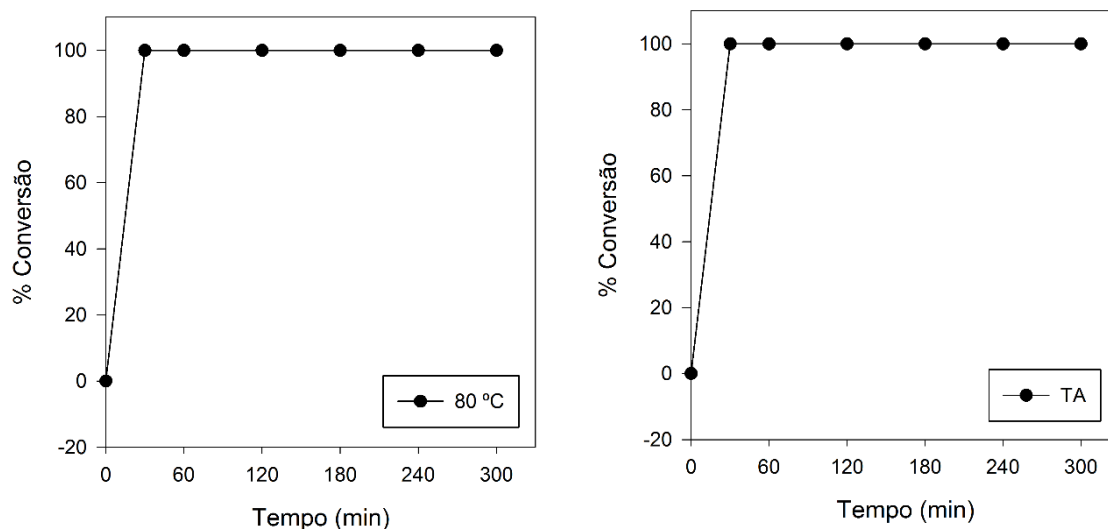


Figura 29: Oxidação do tioanisol utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ a duas diferentes temperaturas (TA – figura da esquerda e 80°C – figura da direita). O ensaio foi realizado em ambos os casos num volume de 2 mL de acetonitrilo, com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 e com clorobenzeno servindo como PI.

3.2.1.3. Agente oxidante (H_2O_2)

O terceiro parâmetro a ser otimizado foi a quantidade de agente oxidante, o H_2O_2 a 30% (Figura 30). Foram escolhidos para oxidar o cicloocteno os seguintes valores: 0,5; 1; 2; e 4. Salienta-se que para o tioanisol apenas foram realizados os ensaios com 1 e 2 equivalentes de H_2O_2 , dado que o resultado obtido com 2 equivalentes na secção 3.2.1.2 já se encontrava na máxima quantidade possível, o que levou a não realização do ensaio com 4 equivalentes de H_2O_2 .

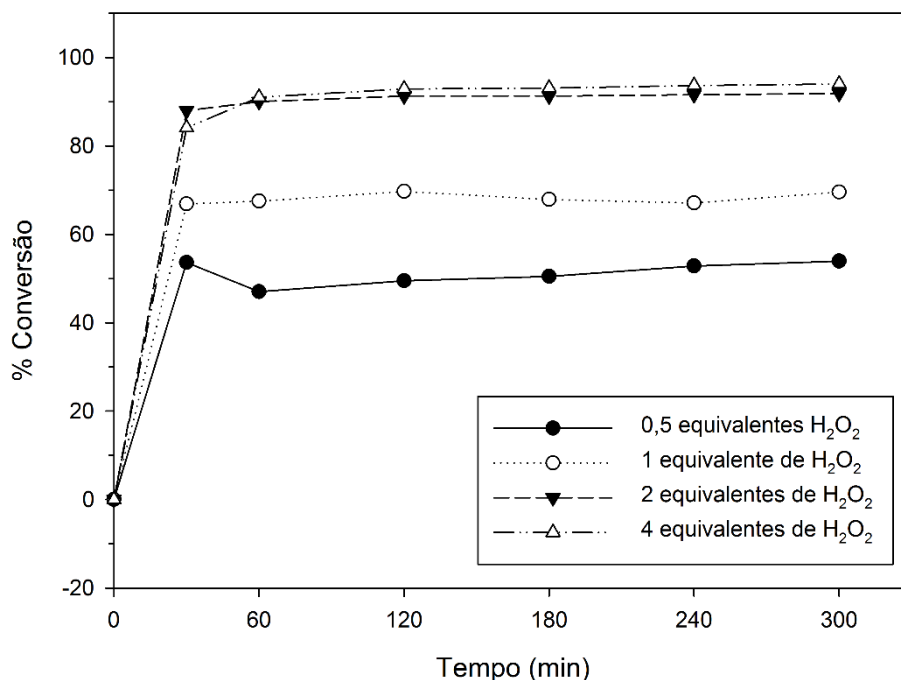


Figura 30: Oxidação do cicloocteno utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ com quatro quantidades diferentes de H_2O_2 a 30%: 0,5; 1; 2 e 4 equivalentes. O ensaio foi realizado para todos os casos num volume de 2 mL de acetonitrilo, com uma temperatura de 80°C e com clorobenzeno servindo como PI.

Da análise da Figura 30 regista-se um aumento de 20% na conversão à medida que o número de equivalentes de H_2O_2 duplica; ou seja, para 0,5, 1 e 2 equivalentes, a conversão situa-se aproximadamente nos 50%, 70% e 90% de conversão, respetivamente. Este aumento de 20% de conversão já não se verifica com 4 equivalentes, uma vez que este ensaio foi semelhante ao ensaio com 2 equivalentes, apesar de se terem obtido conversões ligeiramente superiores. Salienta-se, de uma forma geral, que os valores obtidos para diferentes tempos de reação se mantiveram constantes a partir dos 30 min.

Deste modo, o valor escolhido para o número de equivalentes de H_2O_2 a 30% foi de 2 equivalentes, uma vez que apresentou melhores resultados, em comparação com 0,5 e 1 equivalentes e também apresentou conversões semelhantes em relação aos 4 equivalentes, uma vez que se utilizou uma menor quantidade de H_2O_2 . Este valor foi ainda escolhido de forma a garantir que todo o cicloocteno presente pudesse converter-se, uma vez que foi adicionado um excesso de H_2O_2 , devido à estequiometria da reação, reduzindo assim a possível dismutação de H_2O_2 , não desejada e não produtiva.

O ensaio de otimização para determinar a quantidade de equivalentes de H_2O_2 também foi realizado com o tianisól, sendo testados apenas 1 e 2 equivalentes (Figura 31).

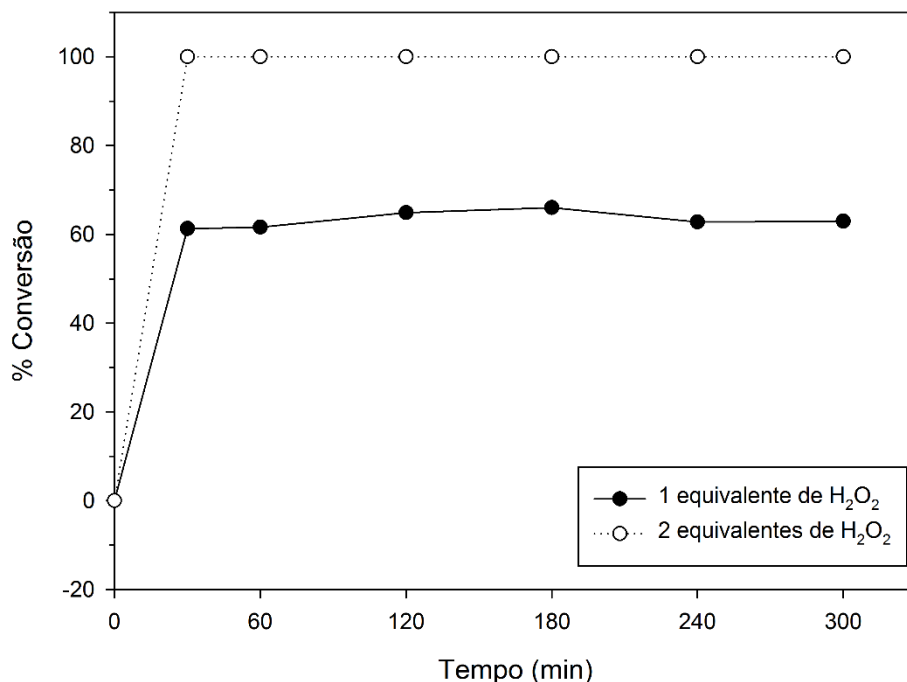


Figura 31: Oxidação do tioanisol utilizando 0,1 % mol de $\text{Mo}_{154/152}$ com duas quantidades diferentes de H_2O_2 de 30%, 1 e 2 equivalentes. O ensaio foi realizado, para todos os casos, num volume de 2 mL de acetonitrilo, à TA e com clorobenzeno servindo como PI.

De acordo com a Figura 31 verifica-se que a diferença entre os dois ensaios (1 e 2 equivalentes) foi de 40% de conversão, o dobro do obtido no ensaio com o cicloocteno. Adicionalmente, verificou-se que o ensaio com 2 equivalentes atingiu os 100% de conversão logo após os 30 min de reação. Além disso, notou-se que a seletividade no caso do tioanisol variou nos dois casos em estudo, tendo-se obtido 14% e 26% de sulfona para 1 e 2 equivalentes de H_2O_2 no fim da reação, respetivamente.

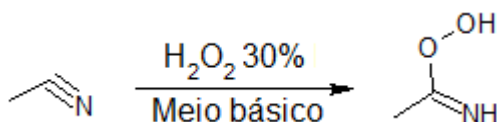
Assim como no cicloocteno, o valor escolhido para os compostos de enxofre foi o de 2 equivalentes de H_2O_2 devido às mesmas razões apresentadas no segundo parágrafo desta secção.

Salienta-se que todos os valores ilustrados na Figura 30 e na Figura 31 se encontram nos Anexo 6 e Anexo 7, respetivamente. A evolução da seletividade no ensaio do tioanisol ao longo do tempo de reação pode ser verificada no Anexo 8.

3.2.1.4. Solvente

O quarto parâmetro a ser otimizado foi o tipo de solvente utilizado na catálise. Estes ensaios apenas foram efetuados com o tioanisol, uma vez que se atingiram as condições ótimas para o cicloocteno, assim como o seu ensaio de branco (4% de conversão após 60 min de reação). Em contrapartida, o ensaio em branco para o tioanisol foi mais elevado do que o ensaio em branco para o cicloocteno, atingindo os 43% de conversão, em acetonitrilo, após 30 min de reação. Pela literatura verifica-se que o tioanisol é um substrato muito fácil de oxidar, dado que os brancos atingem valores de conversão elevados. Este facto pode ser comprovado pelos artigos de Maurya et al. [112] e Al-Maksoud et al. [113], em que se obtiveram 35% e 48% de conversão, respetivamente, tendo também utilizado acetonitrilo como solvente e 2 e 3 equivalentes de 30% de H₂O₂, respetivamente. Uma possível explicação para esta elevada conversão, em que não há a presença do catalisador, deve-se à formação de espécies peroxo com o acetonitrilo, também designada como reação de Payne, formando o ácido peroximídico em meio básico na presença de H₂O₂ a 30 % (Equação 6) [114].

Equação 6: Reação de Payne



Esta espécie serve de espécie intermediária para a oxidação do tioanisol, obtendo-se os respetivos sulfóxido e sulfona como produtos [113]. Na ausência de qualquer substrato, o ácido peroximídico reage novamente com o H₂O₂ para formar acetamida, O₂ e H₂O [114]. Deste modo, a troca de solvente para baixar a conversão do branco do tioanisol poderia vir ser fulcral, de forma a compreender a atividade real do catalisador. Os solventes alternativos testados foram: acetato de etilo, H₂O e etanol. A reta de calibração realizada para a água encontra-se no Anexo 9. A escolha recaiu nestes solventes, uma vez que pertencem à lista dos chamados solventes verdes sustentáveis [115–116]. As percentagens de conversão do ensaio em branco para o tioanisol, obtidas para os diferentes solventes, encontram-se listadas na Tabela 7.

Tabela 7: Percentagem de conversão do tioanisol em diferentes solventes, sem catalisador

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>% Conversão do tioanisol</i>		
	<i>Acetato de etilo</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
0	0	0	0
1	25	-	-
5	25	-	-
30	33	-	54
60	-	44	-

Condições: Substrato: Tioanisol (0,3 mmol), ausência de catalisador, temperatura: TA, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e H₂O₂: 2 equivalentes.

Pela análise da Tabela 7 verifica-se que apenas o acetato de etilo apresenta valores mais baixos para o branco, em comparação com os restantes solventes testados, sendo mesmo assim um pouco elevado. Deste modo, optou-se por reduzir o tempo de reação para 1 min e 5 min, utilizando-se o acetato de etilo como solvente, obtendo-se valores mais baixos (25% de conversão para ambos os tempos mencionados), relativamente ao ensaio com 30 min de agitação. Assim sendo, escolheu-se o acetato de etilo como solvente com o intuito de oxidar os compostos de enxofre, uma vez que apresenta melhores resultados para o ensaio em branco.

3.2.1.5. Razão catalisador/substrato (% C/S mol)

Uma vez definido o solvente, otimizou-se a C/S (% mol). Este parâmetro apenas foi testado nos BT's, utilizando o BT como substrato de otimização, uma vez que se obteve valores relativamente baixos com 0,1% mol C/S, mesmo com 3 equivalentes de H₂O₂ (<20% de conversão). Deste modo, foram testados além de 0,1% mol C/S, 0,2% mol C/S e 0,4% mol C/S. As percentagens de conversão obtidas a partir do BT para cada razão C/S encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Percentagem de conversão do BT para diferentes razões C/S

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>% Conversão do BT</i>		
	<i>0,1% mol C/S</i>	<i>0,2% mol C/S</i>	<i>0,4% mol C/S</i>
0	0	0	0
30	17	32	52
60	18	34	59
120	20	37	59

Condições: Substrato: BT, Catalisador: Mo_{154/152}, Temperatura: TA, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol); H₂O₂: 3 equivalentes e Solvente: Acetato de etilo.

Segundo a Tabela 8 verifica-se que à medida que a razão C/S (% mol) aumenta, a % de conversão aumenta em média 16%, em todos os tempos medidos. O valor máximo de conversão verifica-se aos 120 min de reação com uma razão C/S de 0,4% mol.

3.2.2. Catálise homogénea de alkenos e de álcoois

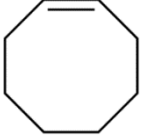
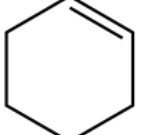

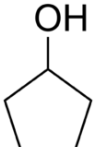
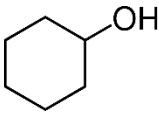
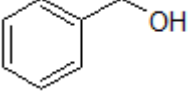
Após as otimizações com o cicloocteno verificou-se que os valores ideais para a oxidação de alkenos e álcoois foram os seguintes:

- Volume de solvente: 2 mL;
- Temperatura: 80°C;
- Agente oxidante (H₂O₂): 2 equivalentes;
- Solvente: Acetonitrilo;
- % mol C/S: 0,1.

Com os parâmetros de otimização para alkenos e álcoois já delineados, realizaram-se então as oxidações de ciclo-hexeno, oct-1-eno, ciclopentanol, ciclo-hexanol, álcool benzílico e seus respectivos brancos (Tabela 9). Além dos parâmetros já referidos, calculou-se também o *turnover*. Este parâmetro diz respeito ao número de ciclos catalíticos que um catalisador realiza. Pelos cromatogramas de GC obtidos constatou-se que todos picos de substratos diminuía ao longo da reação, originando novos picos de produtos, com a exceção para o ciclo-hexeno e para o oct-1-eno em que não se verificou nenhum produto formado. Deste modo, foi necessário recorrer à esterificação de Fischer para que estes sejam detetáveis no

GC e no GC-MS, uma vez que se poderia estar a formar ácidos carboxílicos por quebra da ligação dupla C-C.

Tabela 9: Catálise homogénea de alcenos e de álcoois em que se utilizou o $\text{Mo}_{154/152}$ como catalisador.

Substrato	Tempo de reação (min)	C/S (% mol)	Conversão (%)	Turnover (TON) ^a	Branco (%) ^b
	60	0,1	82±2	820	4±2
	180	0,1	59	590	19
	180	0,1	48	480	21±3
	120	0,1	28±4	280	1±1
		0,2	24 ^c	120	
	60	0,1	23±1	230	5±1
		0,2	30 ^c	150	
	60	0,1	12±1	120	20±2
		0,2	15 ^c	75	

Condições: Substrato (mmol) ; Catalisador: $\text{Mo}_{154/152}$ (μmol); H_2O_2 : 2 equivalentes; PI: Clorobenzeno (mmol); Solvente: Acetonitrilo (2 mL) e Temperatura: 80 °C.

^a *Turnover*: Razão entre o n° de moles de produto(s) obtido(s) sobre o n° de moles de catalisador utilizado;

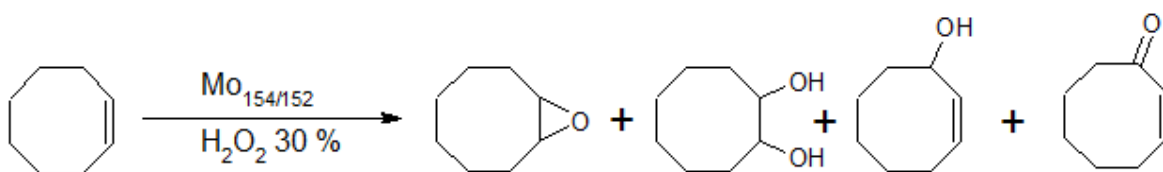
^b Ensaio efetuado na ausência de catalisador;

^c Apenas um ensaio realizado.

Pela análise da Tabela 9 verifica-se que o melhor resultado obtido foi o do cicloocteno com uma conversão de 82%. Constata-se também que em termos de seletividade foi um dos substratos que apresentou mais do que um produto e, para além do convencional epóxido,

verificou-se também a formação do ciclooctano-1,2-diol, ciclooct-2-en-1-ol e ciclooct-2-en-1-ona, sendo o epóxido do cicloocteno o produto maioritário (Equação 7). Os diferentes produtos obtidos na oxidação do cicloocteno podem ser obtidos a partir dos já formados, ou seja, o epóxido do cicloocteno pode reagir novamente com a H₂O e abrir e formar um diol, assim como o grupo hidroxilo do ciclooct-2-en-1-ol pode converter-se também numa cetona e formar a ciclooct-2-en-1-ona por oxidação com H₂O₂

Equação 7: Seletividade do cicloocteno com o Mo_{154/152}, como catalisador, e com H₂O₂, como agente oxidante. A reação foi realizada a 80°C e em 2 mL de acetonitrilo, com um tempo de reação de 60 min.



Verificou-se também que, no ensaio do cicloocteno, este apresentava uma pequena contaminação de ciclooctano, que por sua vez também oxidou, formando ciclooctanona.

Os ensaios que apresentaram valores de conversão satisfatórios foram os do ciclo-hexeno e do oct-1-eno, 59% e 48%, respetivamente, ambos após 180 min de reação. Adicionalmente, verificou-se a formação de mais do que um produto, nomeadamente o ácido adípico e o hexano-1-2-diol para o ciclo-hexeno e o ácido heptanóico, o heptanal e o octanal para o oct-1-eno. As conversões nos brancos destes substratos foram elevadas, devido à possível formação do ácido peroximídico (Equação 6) e da elevada densidade eletrónica dos substratos, permitindo que os substratos sejam mais suscetíveis a oxidarem [117].

Os álcoois, neste estudo, foram os que menos se converteram, deste modo foi necessário aumentar a razão C/S para o dobro, de 0,1% mol para 0,2% mol, obtendo-se resultados mais satisfatórios, com a exceção do ciclopentanol. Em termos de *turnover* verifica-se que o catalisador necessitou de realizar mais ciclos catalíticos com 0,1% mol do que em 0,2%, sendo em alguns dos casos um pouco menos que o dobro.

Para os casos do ciclopentanol e do ciclo-hexanol, os produtos da catálise foram as respetivas cetonas, ou seja, ciclopentanona e ciclo-hexanona, respetivamente, tendo sido obtidas conversões de ciclopentanol e ciclo-hexanol de 28% e 23%, para 0,1% mol e de 24% e 30%, para 0,2% mol, respetivamente. Além disso, a oxidação do álcool benzílico resultou na formação do benzaldeído, sendo o branco do mesmo ensaio (20%) superior ao ensaio

efetuado com catalisador (12% para 0,1% mol e 15% para 0,2% mol), indicativo de uma possível inativação do catalisador, provavelmente foi coordenada com o grupo hidroxilo do substrato com o local ativo do catalisador [118].

Por fim, salienta-se a obtenção de um sólido no final da catálise, em alguns dos substratos estudados, nomeadamente: ciclopentanol, ciclo-hexanol e álcool benzílico. O sólido obtido foi isolado e analisado por FT-Raman e FTIR.

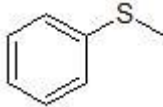
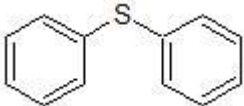
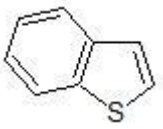
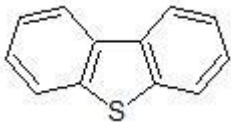
3.2.3. Catálise homogénea de sulfuretos e benzotiofenos

Após a otimização com o tioanisol, com a exceção do último parâmetro (razão C/S efetuado com o BT) concluiu-se que as seguintes condições seriam as ideais para os compostos de enxofre (sulfuretos e BT's):

- Volume de solvente: 2 mL;
- Temperatura: TA;
- Agente oxidante (H₂O₂): 2 equivalentes para os sulfuretos e 3 equivalentes para os BT's;
- Solvente: Acetato de etilo;
- C/S % mol: 0,1 para os sulfuretos e 0,4 para os BT's.

Com os valores de todos os parâmetros de otimização já determinados quer para os sulfuretos, quer para os BT's, realizaram-se então as oxidações do sulfureto de difenilo e do DBT (Tabela 10). Além dos dois substratos referidos encontram-se também descritos na Tabela 10 os valores para o tioanisol e para o BT, assim como os ensaios em branco e os *turnovers* dos quatro substratos. O BT, em termos de % de conversão, já foi previamente discutido na secção 3.2.1.5. Por GC-MS ainda foi possível determinar a seletividade para os quatro substratos, sendo o espetro de massa obtido comparado com os espetros de massa existentes na biblioteca do GC-MS. A % de seletividade para mesmos está ilustrada na Tabela 11.

Tabela 10: Catálise homogênea de sulfuretos e de BT's em que se utilizou o Mo_{154/152} como catalisador

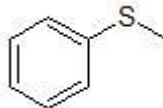
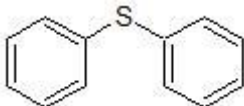
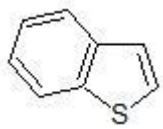
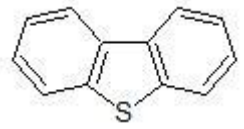
<i>Substrato</i>	<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>% C/S</i>	<i>% Conversão</i>	<i>Turnover^a</i>	<i>% Branco^b</i>
	1	0,1	87	870	27±4
	30	0,1	78±7	780	26±3
	120	0,1	20	200	7±1
		0,2	37±5	185	
	60	0,4	59±1	148	23±1
		0,4	96±3	240	

Substrato (mmol) H₂O₂: 2 equivalentes (Sulfuretos) ou 3 equivalentes (BT's); PI: Clorobenzeno (mmol); Solvente: Acetato de etilo (2 mL) e Temperatura: TA.

^a *Turnover*: Razão entre o nº de moles de produtos obtidos sobre o nº de moles de catalisador utilizado;

^b Ensaio efetuado na ausência de catalisador.

Tabela 11: Seletividade para os sulfóxidos e sulfonas dos quatro compostos de enxofre em estudo

<i>Substrato</i>	<i>% Seletividade</i>	
	<i>% Sulfóxido</i>	<i>% Sulfona</i>
	24±2	76±2
	44±1	56±1
	0	100
	0	100

Em termos de % de conversão do tioanisol verifica-se, segundo a Tabela 10 e o Anexo 10, que este último se refere apenas ao substrato anteriormente referido, que foi o substrato que mais se converteu (87%) com uma % C/S de 0,1% mol, após 1 min de reação, aumentando para 100% após 5 min de reação. O branco do tioanisol foi o mais elevado dos quatro compostos de enxofre estudados, mesmo com 1 min de reação. Como todos os ensaios foram realizados à luz optou-se por efetuá-los na ausência da mesma, do modo a verificar se a luz teria alguma importância no processo catalítico, uma vez que o H_2O_2 poderia formar espécies radicalares, através da cisão homolítica. Esta cisão ocorre, devido a um comprimento de onda na zona do UV (254 nm). Além disso, esta cisão com luz também requer um solvente polar, no caso de a reação ocorrer em meio orgânico. Outros modos de cisão homolítica são a temperatura ($>90^\circ\text{C}$) na presença de agentes redutores (catiões metálicos no estado mínimo de oxidação, complexos metálicos e em alguns reagentes orgânicos) [119]. Deste modo, o radical formado ($\cdot\text{OH}$) pode reagir com o acetato de etilo e formar o ácido peroxiacético, que por sua vez oxida o substrato. Além da cisão homolítica por acção da luz, também pode ocorrer a cisão heterolítica do H_2O_2 , formando duas espécies com cargas opostas, em que a negativa, em meio básico, pode reagir com acetato de etilo e formar também o ácido peroxoacético [120]. Segundo o Anexo 10 verifica-se que o tioanisol, na ausência de luz, também se converteu totalmente (100%) após 5 min de reação, indicando que a luz não deverá ser um fator influenciador no processo catalítico. Mesmo assim, realizaram-se ensaios em branco sem luz e constatou-se que esses ensaios foram superiores aos ensaios com luz, com 60% de conversão.

O sulfureto de difenilo foi outro substrato estudado, obtendo-se 78% de conversão, ao fim de 30 min de reação, inferior ao valor obtido com o tioanisol. Esta conversão inferior ao tioanisol pode ser explicada por o sulfureto de difenilo possuir mais um anel aromático, impedindo o substrato de oxidar tão facilmente. No entanto, o valor do branco para o sulfureto de difenilo (24%) foi um pouco elevado, uma vez que diversos artigos científicos reportam valores a volta de 5% de conversão, apesar de nenhum dos artigos mencionados ter utilizado acetato de etilo como solvente [112, 121–122].

Para os BT's a Tabela 10 mostra que o DBT foi mais reativo em comparação com o BT, obtendo-se 96% e 59% de conversão, respetivamente, para 0,4% mol. O ensaio em branco também foi mais elevado que o do BT, com 23% conversão para o DBT e 7% conversão

para o BT. A pouca reatividade do BT deve-se, possivelmente, à baixa densidade eletrônica do átomo de enxofre [123].

Em termos de seletividade (Tabela 11) verificou-se que, para ambos os BT's, se obteve apenas a sulfona. No entanto, para o tioanisol e para o sulfureto de difenilo conseguiu-se obter, quer o sulfóxido quer a sulfona, com 24% e 76%, respectivamente e para o tioanisol e para o sulfureto de difenilo 44% e 56%, respectivamente. Além disso, verificou-se que para todos os compostos de enxofre, a sulfona foi o produto maioritário.

Deste modo, constata-se que as reatividades dos compostos de enxofre estudados foram diferentes entre si, em que os sulfuretos apresentaram valores mais satisfatórios para 0,1% mol do que para os BT's (ensaio realizado apenas com o BT), sendo também obtidos com tempos de reação inferiores. Dentro dos sulfuretos, verifica-se que o tioanisol foi mais reativo que o sulfureto de difenilo, uma vez que este se converte totalmente em apenas 5 min de reação e também por se ter obtido mais sulfona. Além disso, verificou-se também uma diferença entre os BT's, sendo o DBT mais reativo que o BT, devido a conversão obtida. Assim sendo, a ordem decrescente de reatividade deste estudo foi a seguinte: Tioanisol > sulfureto de difenilo > DBT > BT.

3.2.3.1. *Model fuel*

Para além da convencional catálise homogénea com $\text{Mo}_{154/152}$ com os compostos de enxofre, realizaram-se também ensaios de dessulfuração oxidativa, aplicando-se um sistema bifásico (líquido-líquido), ou seja, em dois solventes imiscíveis. O conceito de dessulfuração consiste em remover os compostos de enxofre de um solvente através da oxidação dos mesmos, utilizando POMs como catalisadores. Essa remoção ocorre porque os substratos oxidados têm mais afinidade para o solvente mais polar, diminuindo assim a quantidade de substrato existente no solvente menos polar, sendo este geralmente hexano ou octano. Uma das aplicações deste conceito é utilizado na indústria petrolífera, uma vez que o petróleo e os seus derivados apresentam quantidades de enxofre elevadas, que devem ser eliminadas [48, 73, 92, 124–125].

Neste estudo, o *model fuel* foi aplicado apenas nos BT's, em que o solvente menos polar foi o hexano (solvente contendo os compostos de enxofre) e o solvente mais polar foi o acetonitrilo (solvente de extração), uma vez que o acetato de etilo, solvente utilizado na

catálise homogénea, apresenta miscibilidade com o hexano. Os estudos incidiram na dessulfuração de 500 ppm de BT, 500 ppm de DBT e na mistura de BT e DBT com 250 ppm cada. O tempo de reação e as respetivas condições escolhidas para a dessulfuração dos BT's em hexano foram já delineadas na catálise homogénea. Salienta-se também que o catalisador e o H_2O_2 apresentam mais afinidade para o acetonitrilo, sendo imiscíveis/insolúveis em hexano, indicativo de que a catálise decorre no acetonitrilo. Antes e no decorrer da catálise ocorrem dois processos, em que o primeiro consiste na ativação do catalisador através da adição do H_2O_2 , mudando a cor do catalisador para amarelo e o segundo através da adição do solvente de extração, fazendo com que haja extração e oxidação do substrato ao mesmo tempo (Figura 32).

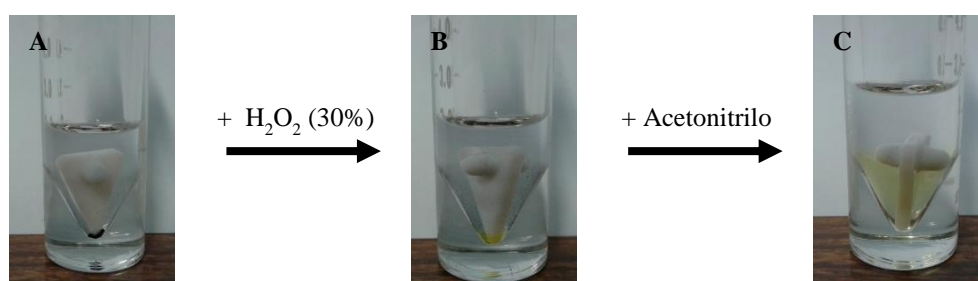


Figura 32: Desenrolar do processo catalítico. A) 1,5 mL de hexano com 500 ppm de substrato e com o catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (azul); B) Ativação do catalisador (amarelo) através da adição de H_2O_2 e C) Adição de 0,5 mL de acetonitrilo, formando um sistema bifásico (líquido-líquido), em que a catálise decorre no acetonitrilo (amarelo).

Para determinar apenas a percentagem de extração foram realizados ensaios, sem o H_2O_2 e sem o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ (Figura 33), sendo essa comparada com resultados encontrados na literatura, em que também utilizaram o acetonitrilo como solvente mais polar (solvente de extração). Além disso, realizaram-se brancos em que foram acrescentados, 3 equivalentes de agente oxidante. Todos os ensaios realizados, nomeadamente os ensaios de extração, os ensaios brancos e os ensaios de dessulfuração oxidativa foram realizados de acordo com o método descrito na secção 2.6.3.

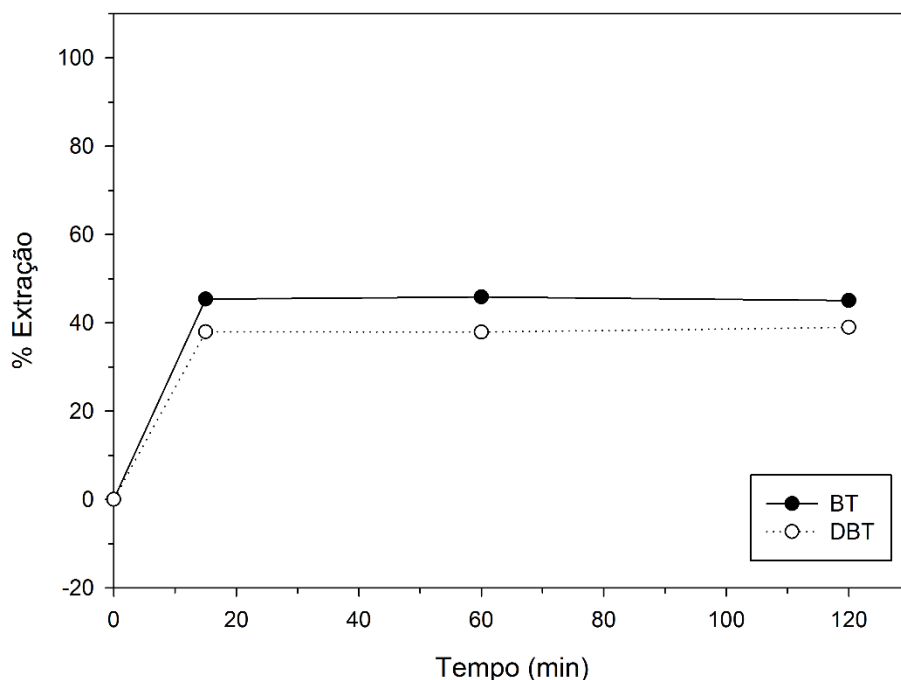


Figura 33: Percentagem de extração de BT e de DBT (250 ppm cada), num sistema bifásico (hexano-acetonitrilo). O ensaio foi realizado à TA, na ausência de catalisador e de H₂O₂.

Na Figura 33 verifica-se que a percentagem de extração se manteve constante ao longo dos 120 min de reação após os primeiros 15 min, quer para o BT quer para o DBT, com um valor médio de 45% e de 38% de extração, respetivamente. Pela literatura verifica-se que o valor de extração para o DBT se encontra dentro do esperado, uma vez que Nogueira et al. [73] mencionam 40% de extração, em que utilizam um sistema bifásico (octano-acetonitrilo), sendo o ensaio realizado a uma temperatura de 40°C. Além disso, a literatura menciona que o BT apresenta valores de extração superiores que o DBT, uma vez que a molécula é mais pequena e mais solúvel no solvente de extração, fazendo com que seja mais facilmente transferida para a fase polar [126].

Na Figura 34 estão ilustrados os ensaios de dessulfuração oxidativa na ausência de catalisador (ensaio em branco) e na presença de catalisador, Mo_{154/152}, sendo aplicados na mistura de BT e DBT com 250 ppm cada.

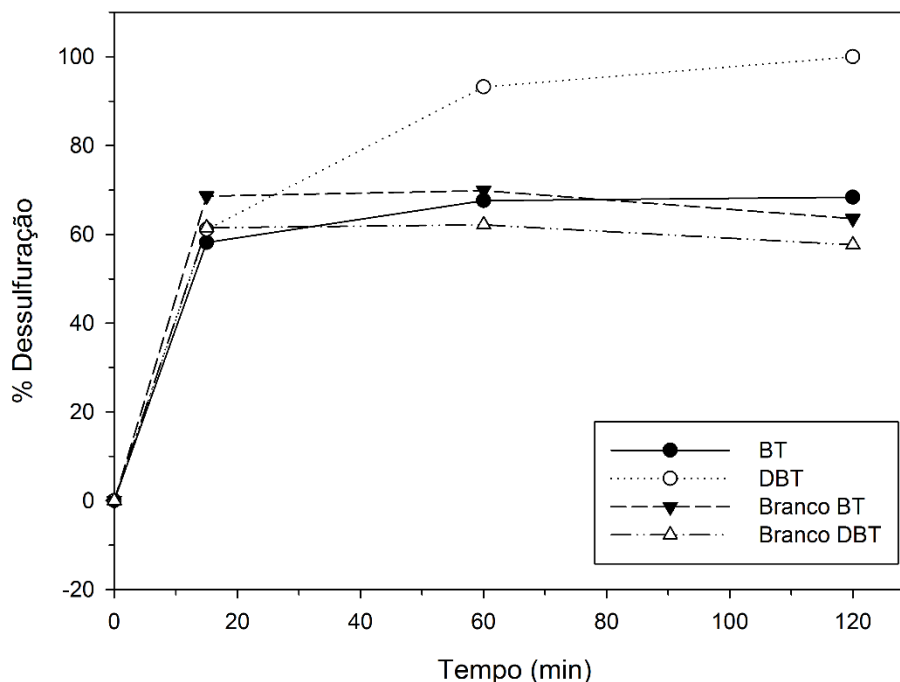


Figura 34: Percentagem de dessulfuração do BT e do DBT (250 ppm cada), num sistema bifásico (hexano-acetonitrilo). O ensaio foi realizado à TA, com e sem o catalisador $\text{Mo}_{0.154/0.152}$ (0,4% C/S mol) e com 3 equivalentes de H_2O_2 .

Pela análise da Figura 34 verifica-se, na generalidade dos casos, um aumento de 20% de dessulfuração em relação à percentagem de extração obtida na Figura 33. Verifica-se também que o BT manteve valores de dessulfuração semelhantes ao respetivo branco, indicando que as condições utilizadas no ensaio, para este substrato, teriam de ser otimizadas ou o tempo de reação teria de ser alargado. No entanto, o valor obtido para o BT na dessulfuração coincide com o valor alcançado na catálise homogénea do mesmo (Tabela 10), apesar de terem sido utilizados solventes diferentes. Para o caso do DBT, verificou-se uma % de dessulfuração quase total (93%) após 60 min de reação, atingindo os 100% aos 120 min de reação.

Os ensaios de dessulfuração dos BT's realizados individualmente (Anexo 11 e Anexo 12) atingiram valores muito semelhantes de % de dessulfuração relativamente ao ensaio de mistura, com diferenças inferiores ou iguais a 10%. No entanto, verifica-se uma diminuição dos valores dos brancos, para ambos os ensaios individuais dos BT's.

3.3. Caracterização do Mo_{154/152} depois da catálise

Após catálise com o Mo_{154/152}, verificou-se a formação de uma suspensão nos testes com alguns dos substratos estudados (cicloocteno, ciclo-hexanol, ciclopentanol, álcool benzílico, tioanisol e DBT), sendo a mesma centrifugada (Figura 35) e analisada por FT-Raman e FTIR.

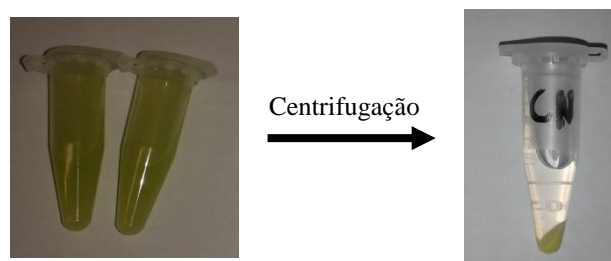


Figura 35: Centrifugação da mistura racional após catálise

Além da obtenção de sólido com os substratos mencionados, o catalisador (0,3 μmol), com apenas 0,06 mmol de H₂O₂, em acetonitrilo (2 mL), a uma temperatura de 80°C, também formou um sólido, sendo este também analisado por FT-Raman (Figura 36), FTIR (Figura 37) e UV/Vis (Figura 38).

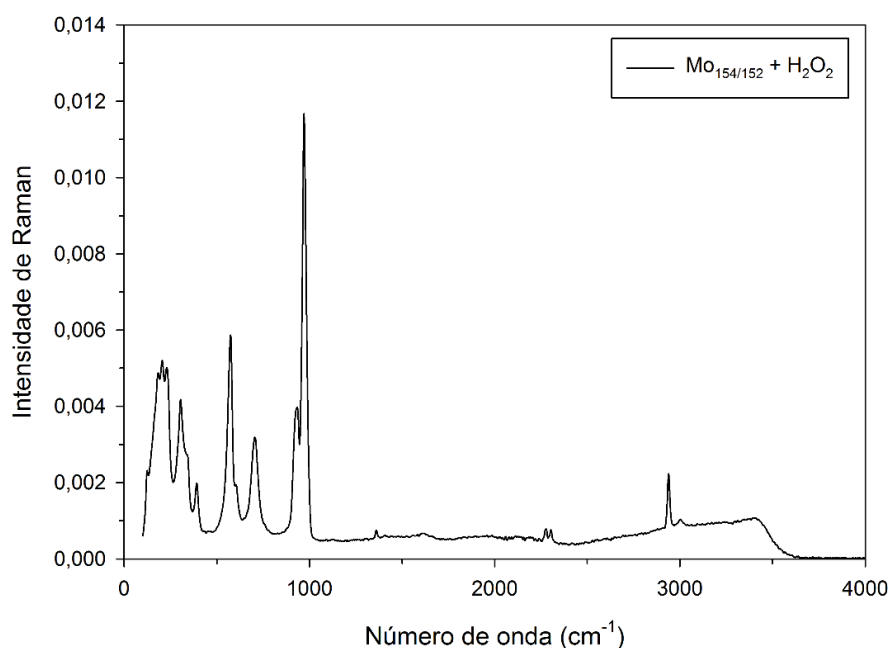


Figura 36: Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, Mo_{154/152} (0,3 μmol), com 0,06 mmol de H₂O₂ 30%, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C.

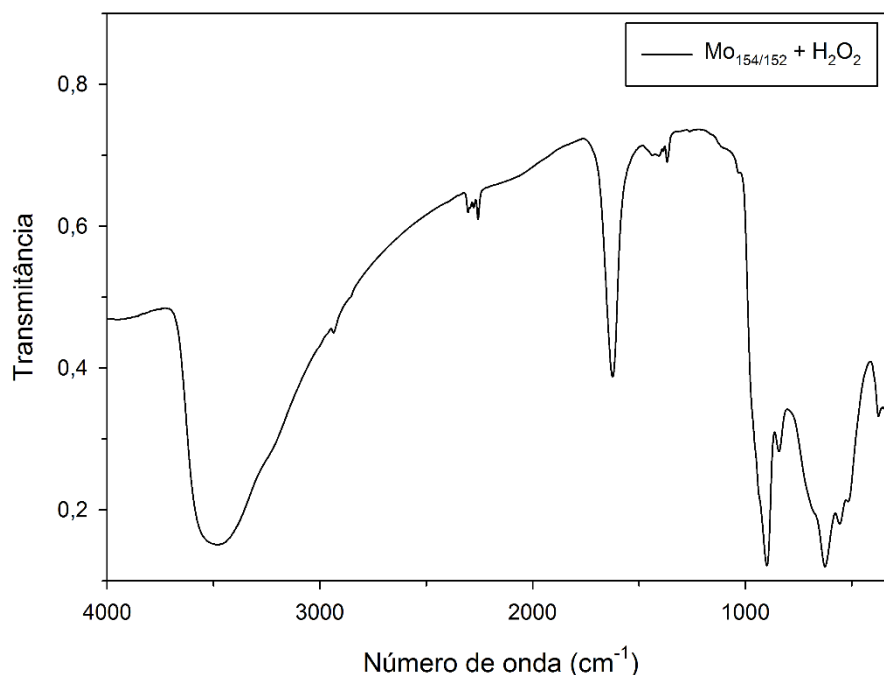


Figura 37: Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,06 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C .

Pela análise dos espectros e pela comparação com os espectros obtidos, quer de FT-Raman (Figura 20), quer de FTIR (Figura 19) do catalisador $\text{Mo}_{154/152}$, verifica-se a possibilidade do catalisador se ter alterado, devido à sua mudança de cor azul para amarelo (Figura 38) assim como às alterações nos espectros de FT-Raman e de FT-Raman (Figura 36 e Figura 37, respetivamente). Outro fator que poderá ter influenciado a alteração da estrutura foi a temperatura aplicada (80°C). Além disso, verificam-se vestígios de adsorção do acetonitrilo a 2936 cm^{-1} correspondendo a $\nu(\text{C-H})$ e a 2304 cm^{-1} , 2277 cm^{-1} e 2257 cm^{-1} correspondendo a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ [107, 127–128]. As bandas a 1624 cm^{-1} , 898 cm^{-1} , 841 cm^{-1} , 625 cm^{-1} e 556 cm^{-1} são todas referentes ao catalisador, sendo a primeira indicativa da vibração de deformação do O-H e as restantes indicativas das vibrações simétricas e assimétricas de Mo-O [105–106]. No FT-Raman do sólido obtido (Figura 36) verificou-se a formação de complexos peroxo a 574 cm^{-1} , através da presença de $\nu[\text{Mo}(\text{O}_2)]$ simétricas e assimétricas. Além disso, identificaram-se as $\nu(\text{Mo}_2\text{O})$ simétricas e assimétricas e a $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ a 392 cm^{-1} , 705 cm^{-1} e 971 cm^{-1} , respetivamente [129].

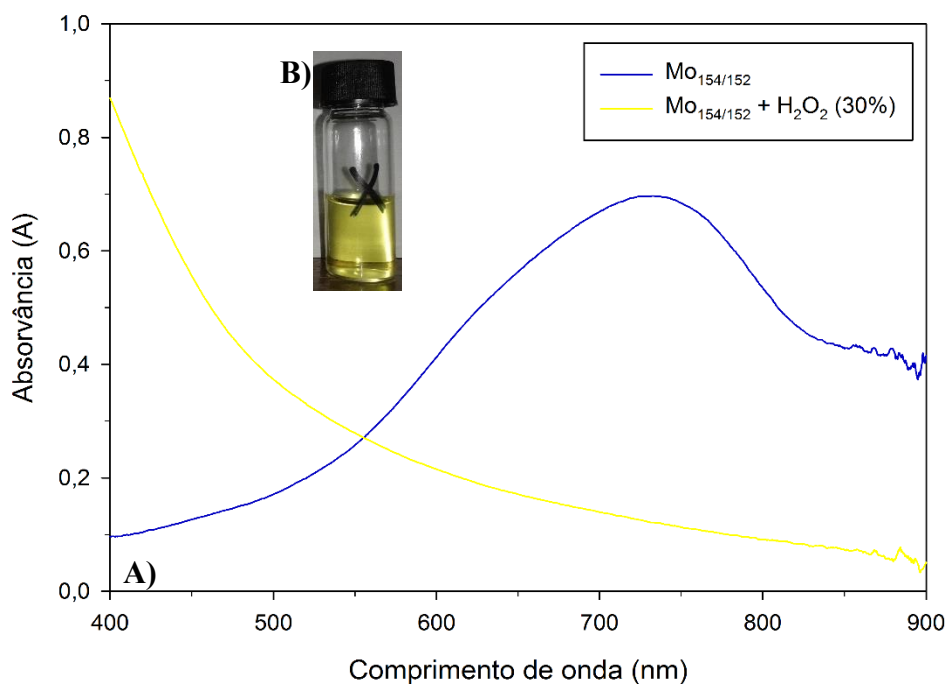


Figura 38: Espectro de UV/Vis do $\text{Mo}_{154/152}$ (azul) e do $\text{Mo}_{154/152}$ com 0,06 mmol de 30% de H_2O_2 (amarelo) em 2 mL de acetonitrilo. A reação foi realizada a 80°C . Na realização dos espectros as soluções foram diluídas seis vezes (A). Frasco com a solução de $\text{Mo}_{154/152}$ com 0,06 mmol de 30% de H_2O_2 (B).

Para o caso do cicloocteno, apenas se obteve um sólido com 0,5 equivalentes de H_2O_2 , dado que as condições utilizadas para a catálise homogênea (secção 3.2.2) não apresentavam nenhuma suspensão. Para além dos 0,5 equivalentes de H_2O_2 , acrescentaram-se 0,3 mmol de clorobenzeno (PI), 0,3 mmol de cicloocteno e 2 mL de acetonitrilo. A reação ocorreu a 80°C . No espectro de FT-Raman foram identificadas quatro bandas, a 168 cm^{-1} , a 251 cm^{-1} , a 261 cm^{-1} , a 901 cm^{-1} e a 950 cm^{-1} (Figura 39).

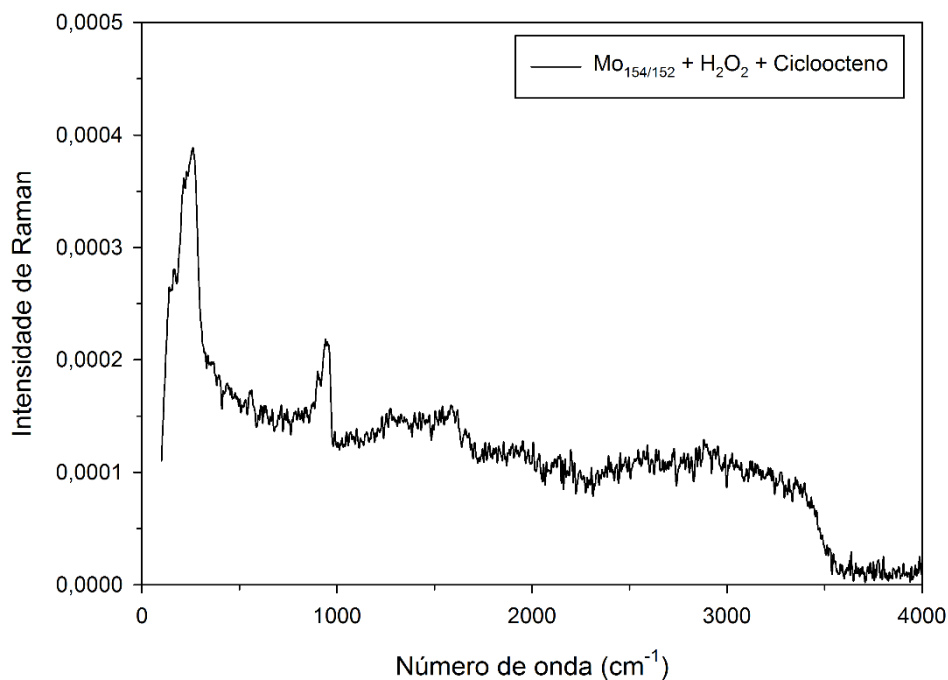


Figura 39: Espectro de FT-Raman do sólido obtido em KBr após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,15 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30 %, com $0,3 \text{ mmol}$ de cicloocteno e com $0,3 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C .

Realizou-se também o FTIR do $\text{Mo}_{154/152}$ com H_2O_2 (Figura 40) e verificou-se, em comparação com o espectro de FTIR da Figura 37, uma diferença bastante notória a 985 cm^{-1} , sendo as restantes bandas muito semelhantes às bandas apresentadas pela Figura 37. A banda mencionada anteriormente indica a presença de espécies do tipo $\text{Mo}=\text{O}$ terminais [100], dando a entender que as espécies de molibdénio do catalisador não foram oxidadas na sua totalidade pelo H_2O_2 (formação de espécies intermediárias), uma vez que o H_2O_2 foi provavelmente gasto na oxidação do cicloocteno. Adicionalmente não se verificou uma mudança de cor de azul para amarelo, como aconteceu na reação do catalisador com o H_2O_2 , mas sim uma mudança da cor azul para verde, sendo o verde uma cor intermédia entre o azul e o amarelo. Este facto explica também que nem todos os molibdénios formaram espécies intermédias.

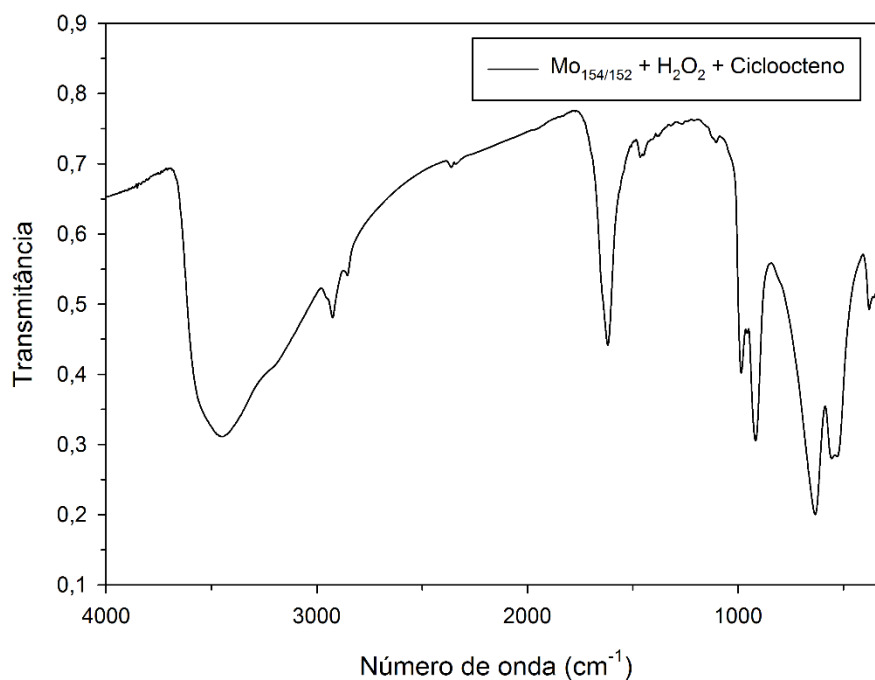


Figura 40: Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ (0,3 μmol), com 0,15 mmol de H_2O_2 30% com 0,3 mmol de cicloocteno e com 0,3 mmol de clorobenzeno (como PI), em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C.

Na oxidação do ciclopentanol também se obteve um sólido, assim como na oxidação do ciclo-hexanol, sendo ambas as reações realizadas com 2 equivalentes de 30% de H_2O_2 (0,6 mmol), com 0,3 mmol de substrato (ciclopentanol ou ciclo-hexanol) e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo a uma temperatura de 80°C. Salienta-se que não se realizou o FTIR do sólido, no qual foi utilizado o ciclo-hexanol como substrato. No entanto, o seu FT-Raman (Figura 41), o FT-Raman do ciclopentanol (Figura 42) e o FT-Raman da Figura 36 foram muito semelhantes entre si, indicando que as espécies formadas foram idênticas, nos três casos. Este facto também pode ser comprovado pelo FTIR realizado ao sólido obtido após a catálise com o ciclopentanol (Figura 43), uma vez que as bandas por este apresentadas se encontram nos mesmos locais que as bandas apresentadas na Figura 37, tendo algumas das bandas números de onda ligeiramente desviados.

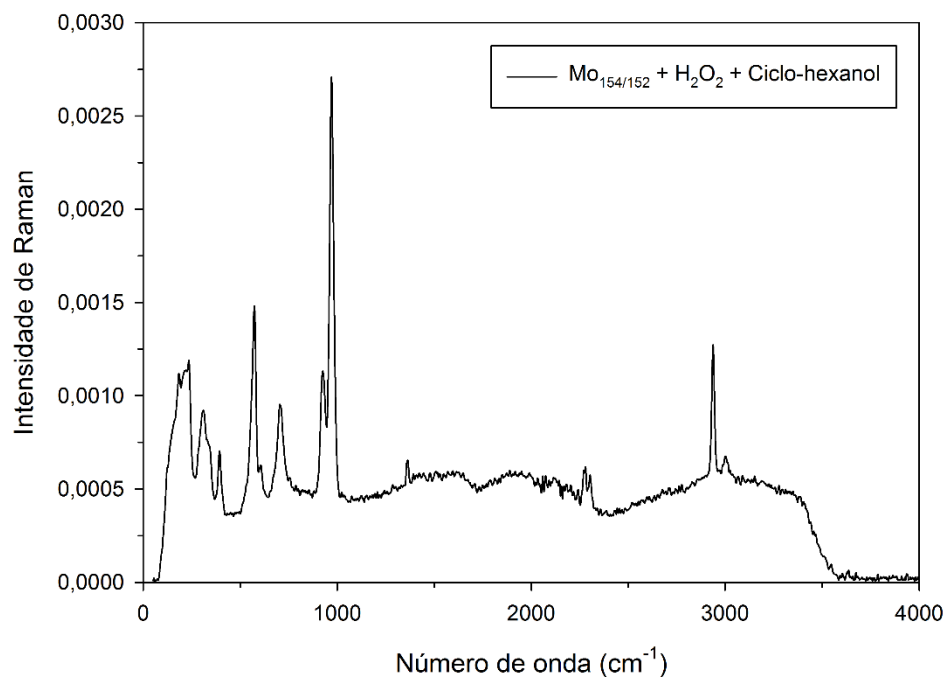


Figura 41: Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, Mo_{154/152} (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H₂O₂ 30%, com 0,3 mmol de ciclo-hexanol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C.

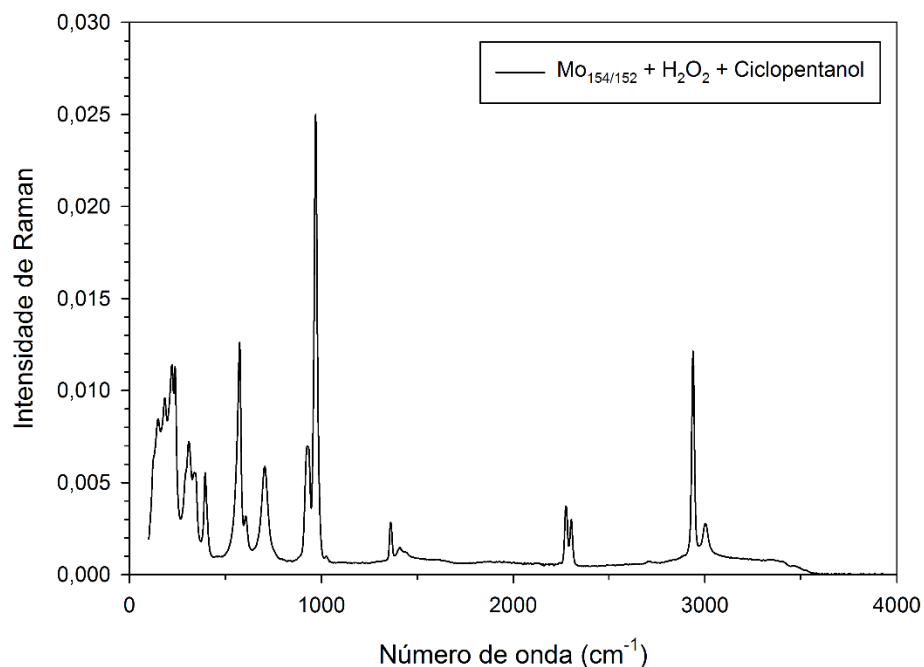


Figura 42: Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, Mo_{154/152} (0,3 μmol), com 0,6 mmol de H₂O₂ 30%, com 0,3 mmol de ciclopentanol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C.

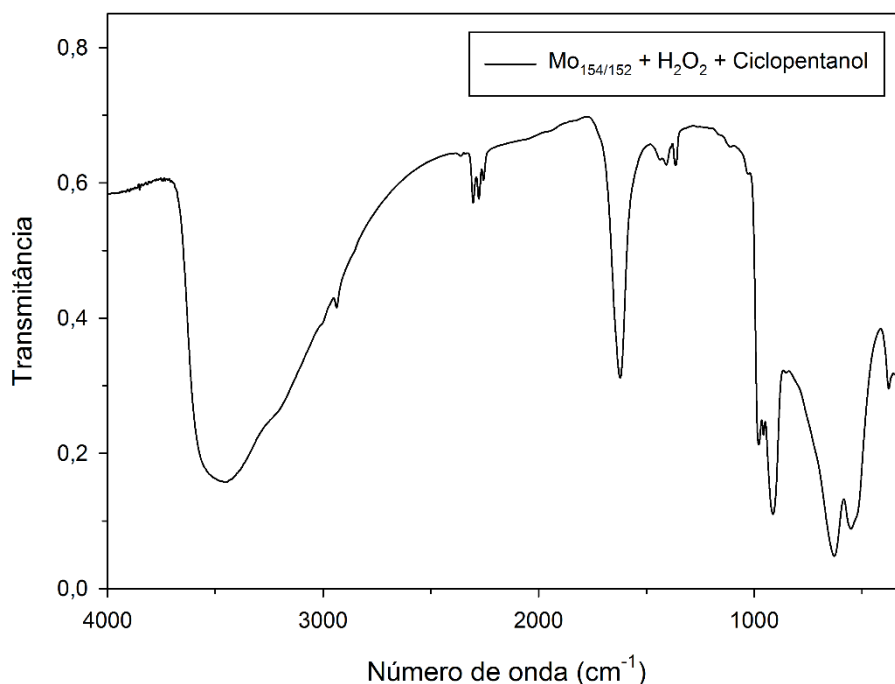


Figura 43: Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,6 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, com $0,3 \text{ mmol}$ de ciclopentanol e com $0,3 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C .

Um outro álcool que formou um sólido foi o álcool benzílico, em que as condições de catálise foram as mesmas que nos dois álcoois referidos anteriormente. No entanto, verificou-se alteração de cor do sólido de azul para laranja, resultante não só da oxidação, mas também de uma possível coordenação com o substrato. Porém, verificou-se que os espectros de FT-Raman (Figura 44) e de FTIR (Figura 45) foram idênticos, em relação aos últimos três espectros de FTIR mencionados, com a adição de seis novas bandas do FTIR, nomeadamente, a 465 cm^{-1} , a 838 cm^{-1} , a 1067 cm^{-1} , a 1118 cm^{-1} , a 1167 cm^{-1} e a 1209 cm^{-1} . A segunda vibração mencionada corresponde à vibração do Mo-O [106], enquanto as restantes, com a exceção da de 465 cm^{-1} , correspondem provavelmente ao álcool benzílico adsorvido. Além disso, as vibrações a 1067 cm^{-1} e a 1118 cm^{-1} também podem corresponder ao clorobenzeno [127].

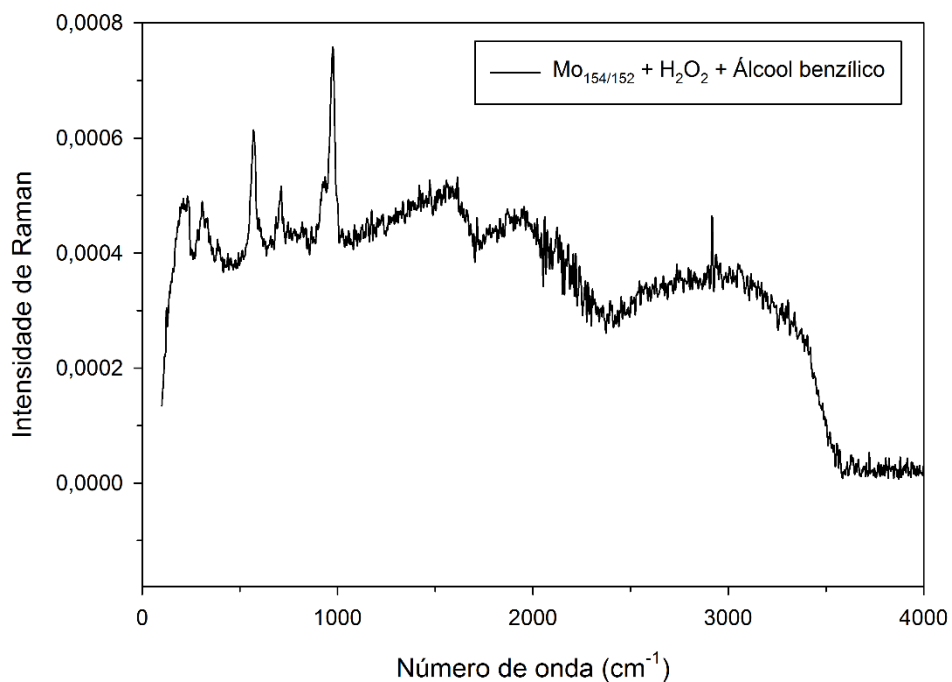


Figura 44: Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,6 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, com $0,3 \text{ mmol}$ de álcool benzílico e com $0,3 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C .

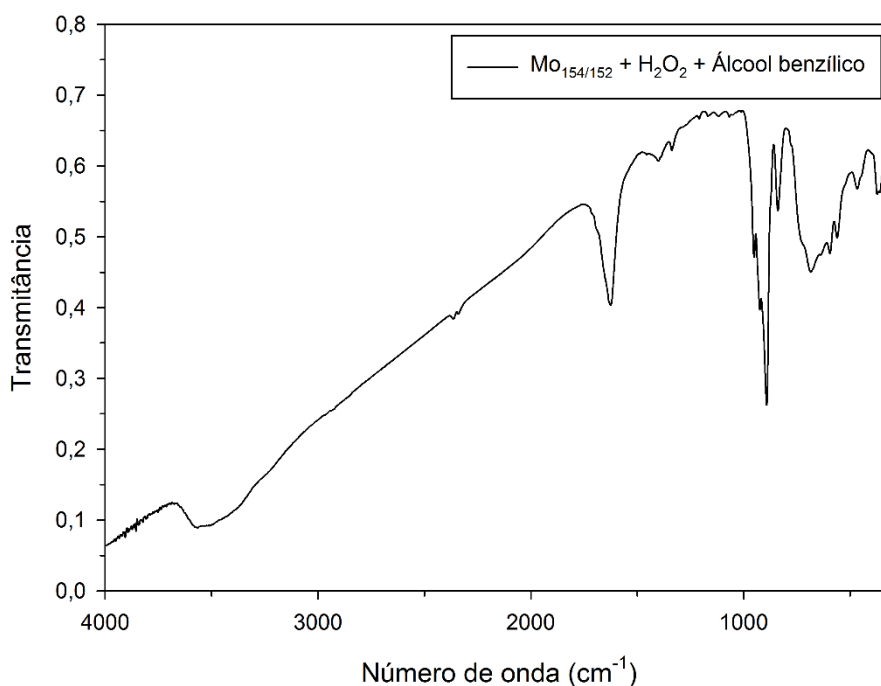


Figura 45: Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,6 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, com $0,3 \text{ mmol}$ de álcool benzílico e com $0,3 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetonitrilo, sendo esta reação realizada a uma temperatura de 80°C .

Para além dos alcenos e dos álcoois, os compostos de enxofre, nomeadamente o tioanisol e DBT, também formaram sólido, no decorrer da catálise, tendo sido os mesmos também analisados por FT-Raman (Figura 46 e Figura 48) e FTIR (Figura 47 e Figura 49). Verifica-se pela análise do espectro de FTIR do tioanisol (Figura 47) apresenta bandas relacionadas com o catalisador, a 559 cm^{-1} , a 632 cm^{-1} , a 850 cm^{-1} , a 911 cm^{-1} e a 959 cm^{-1} , sendo as duas últimas indicativas da $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ e as restantes, com a exceção da banda a 559 cm^{-1} , indicativas da $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ [100, 106]. Adicionalmente, verificou-se que ocorreu adsorção dos produtos de oxidação do tioanisol, nomeadamente da sulfona, a 1151 cm^{-1} e a 1302 cm^{-1} , no sólido. Estas bandas mencionadas anteriormente indicam a existência da vibração S=O da sulfona. Além disso, constatou-se também a adsorção do solvente, neste caso do acetato de etilo, visto que apresenta uma banda a 1728 cm^{-1} , indiciativa da $\nu(\text{C}=\text{O})$. Pela análise do FT-Raman (Figura 46), verifica-se que se obteve um espectro muito idêntico ao espectro do catalisador inicial (Figura 20) [127–128].

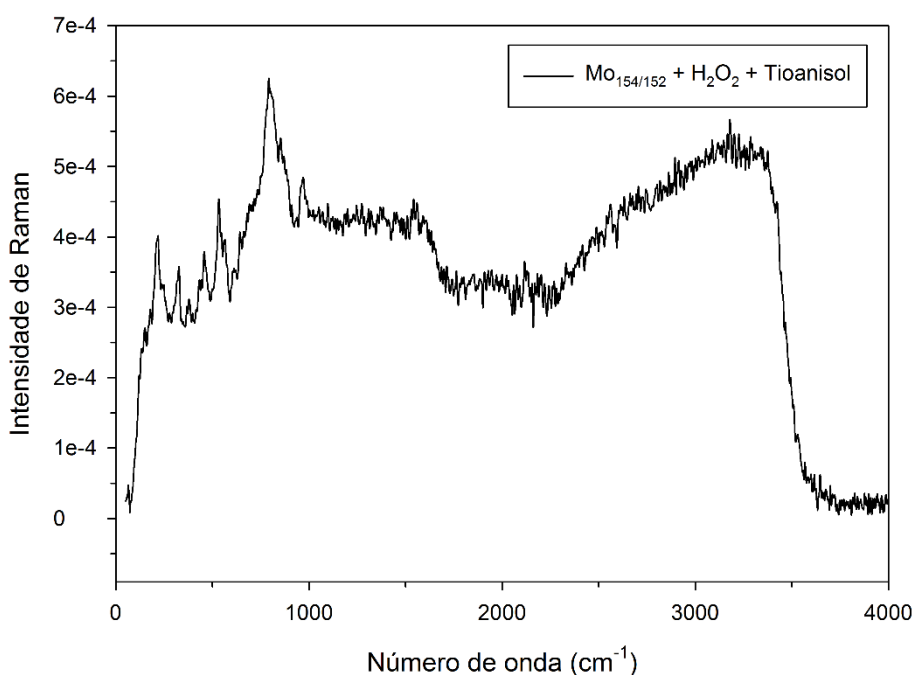


Figura 46: Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, Mo_{154/152} (0,3 μmol), com 0,9 mmol de H₂O₂ 30%, com 0,3 mmol de tioanisol e com 0,3 mmol de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA.

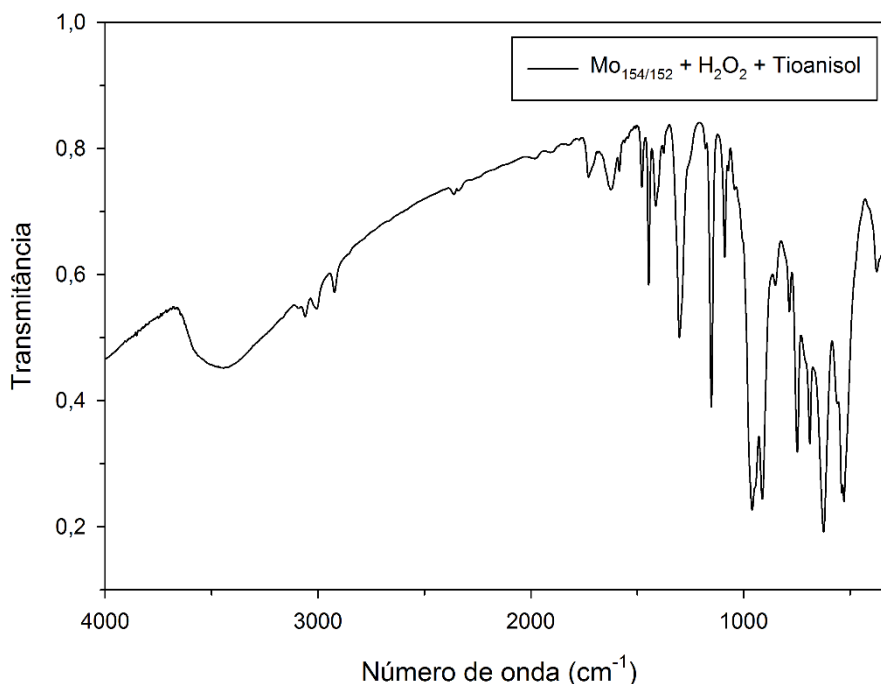


Figura 47: Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,9 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, com $0,3 \text{ mmol}$ de tioanisol e com $0,3 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA.

Para o caso do DBT, também se verificam, pelo espectro de FTIR, bandas relacionadas com a adsorção da sulfona no sólido, estando estas situadas a 1157 cm^{-1} , a 1167 cm^{-1} e a 1288 cm^{-1} . Estas bandas indicam a presença de $\nu(\text{S}=\text{O})$ [128]. Além disso, verificaram-se bandas relacionadas com o catalisador, como a 950 cm^{-1} , a 922 cm^{-1} , a 891 cm^{-1} , a 836 cm^{-1} , a 755 cm^{-1} , a 735 cm^{-1} , a 712 cm^{-1} , a 615 cm^{-1} e a 556 cm^{-1} . A banda a 755 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$, mostra que o catalisador não se modificou, assim como, as bandas 922 cm^{-1} e a 950 cm^{-1} mostram que ainda existem ligações $\text{Mo}=\text{O}$ terminais, sendo as restantes, com a exceção da banda a 556 cm^{-1} , indicativas de $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ [100, 104, 106]. Verifica-se coordenação entre o $\text{Mo}-\text{S}$, devido à banda situada a 465 cm^{-1} [101]. Além disso, verifica-se pelo FT-Raman, no qual se utilizou o DBT como substrato, a ocorrência de muitas bandas situadas entre os $690\text{-}3080 \text{ cm}^{-1}$ que não pertencem ao catalisador (Figura 20), podendo ser do acetato de etilo e/ou do substrato que se coordenou ao catalisador.

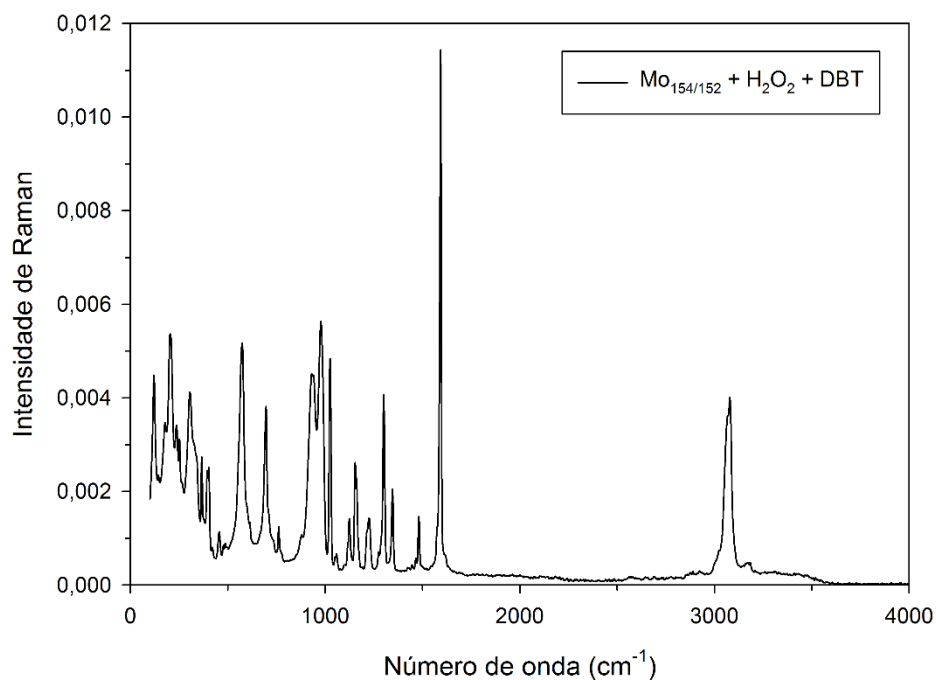


Figura 48: Espectro de FT-Raman do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,225 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, com $0,075 \text{ mmol}$ de DBT e com $0,075 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA.

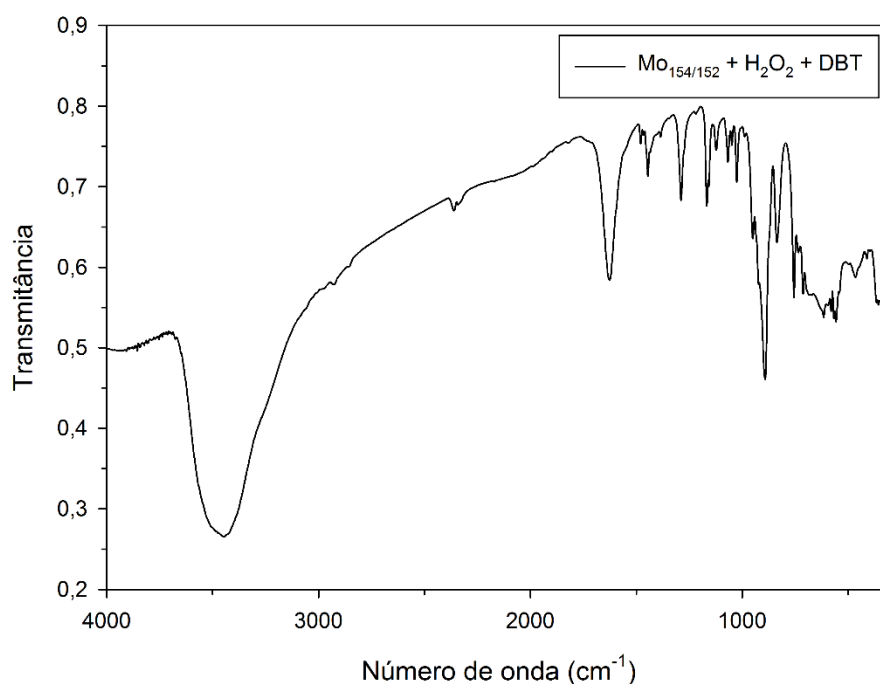


Figura 49: Espectro de FTIR do sólido obtido após a reação do catalisador, $\text{Mo}_{154/152}$ ($0,3 \mu\text{mol}$), com $0,225 \text{ mmol}$ de H_2O_2 30%, com $0,075 \text{ mmol}$ de DBT e com $0,075 \text{ mmol}$ de clorobenzeno, como PI, em 2 mL de acetato de etilo, sendo esta reação realizada a TA.

3.4. Catálise heterogênea com o $\text{Mo}_{154/152}$ imobilizado em lamelas por LBL

Após a realização dos 10 ciclos de deposição na lamela de quartzo, a lamela foi analisada por UV/Vis, de forma a verificar a quantidade de catalisador imobilizado ($\text{Mo}_{154/152}$ /lamela). Pela Figura 50 verifica-se uma banda de absorção com um valor de absorvância (A) de 0,1 a 756 nm, correspondente ao catalisador (azul). No entanto, na versão mais ampliada do mesmo espectro (Figura 51) verifica-se uma outra banda a 225 nm, correspondendo ao polieletrólito PSS. Após a catálise verifica-se o desaparecimento da banda do catalisador (amarelo) e uma diminuição da banda do PSS, indicativo de que algumas das camadas foram removidas por ação do solvente e da temperatura.

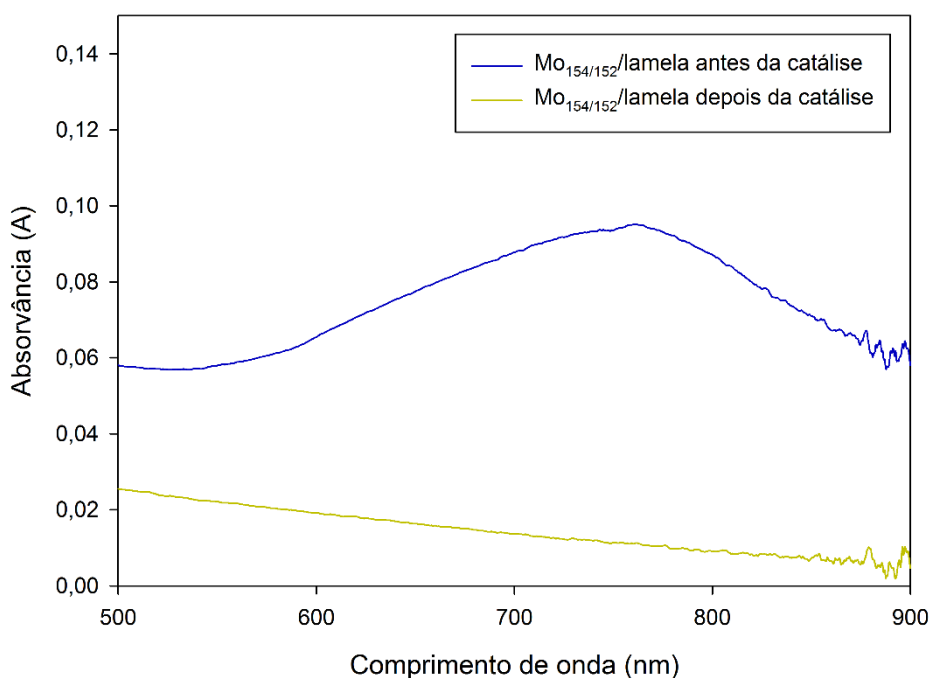


Figura 50: Espectro UV/Vis do catalisador imobilizado na lamela ($\text{Mo}_{154/152}$ /lamela) antes (azul) e depois (amarelo) da catálise.

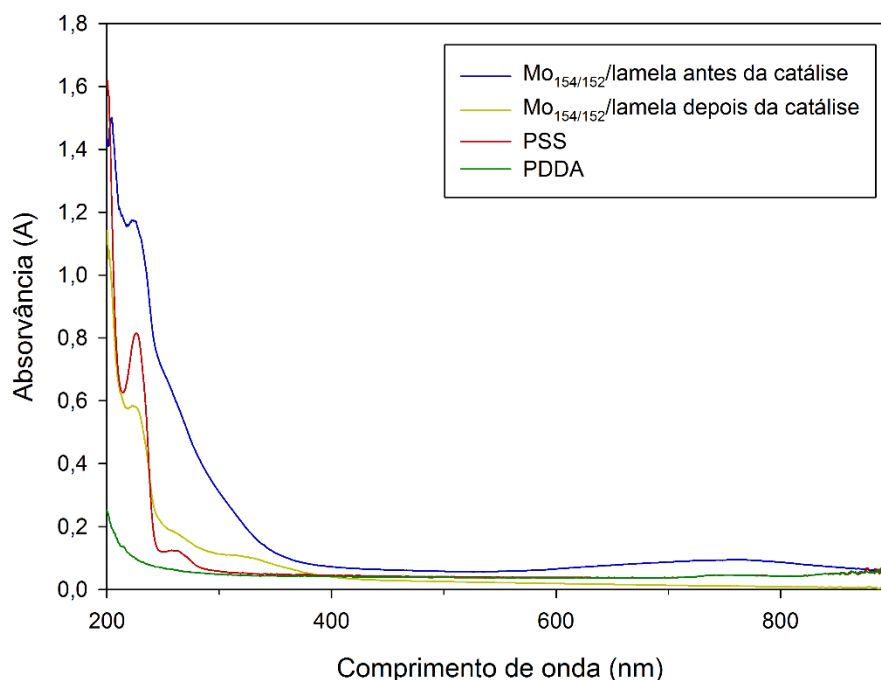


Figura 51: Espectro ampliado de UV/Vis do $\text{Mo}_{154/152}$ /lamela antes (azul) e depois (amarelo) da catálise e dos polieletrólitos utilizados (PSS – vermelho e PDDA - verde). Salienta-se que as soluções dos polieletrólitos foram diluídas na obtenção dos respetivos espectros.

Em termos catalíticos realizou-se apenas um ensaio com $\text{Mo}_{154/152}$ /lamela, em que a percentagem de conversão obtida para o cicloocteno foi de 5%, encontrando-se dentro do intervalo de branco obtido (secção 2.6.1.1). Deste modo, verifica-se que o catalisador imobilizado, em termos de quantidade, foi pouco satisfatória. Para colmatar o problema poder-se-ia, por exemplo, aumentar o número de deposições ou eliminar o PSS (eletrólito negativo), fazendo camadas apenas com o PDDA e o POM.

3.4.1. Mapeamento de Raman do filme LBL antes da catálise

Além do estudo por UV/Vis dos filmes LBL realizou-se também o mapeamento de Raman antes da catálise, selecionando o número de onda máximo a 970 cm^{-1} . Esse número de onda corresponde a $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ [129], provando que o catalisador foi imobilizado na lamela, apesar de estar presente em reduzida quantidade. No entanto, verificou-se que a distribuição do catalisador na lamela não foi uniforme (Figura 52 e Figura 53), facto comprovado pelo mapeamento de Raman realizado, em que as zonas mais claras indicam a presença e as mais escuras a ausência do catalisador (Figura 54).

O mapeamento de Raman depois da catálise não foi realizado, uma vez que o catalisador presente na lamela após catálise era quase inexistente.

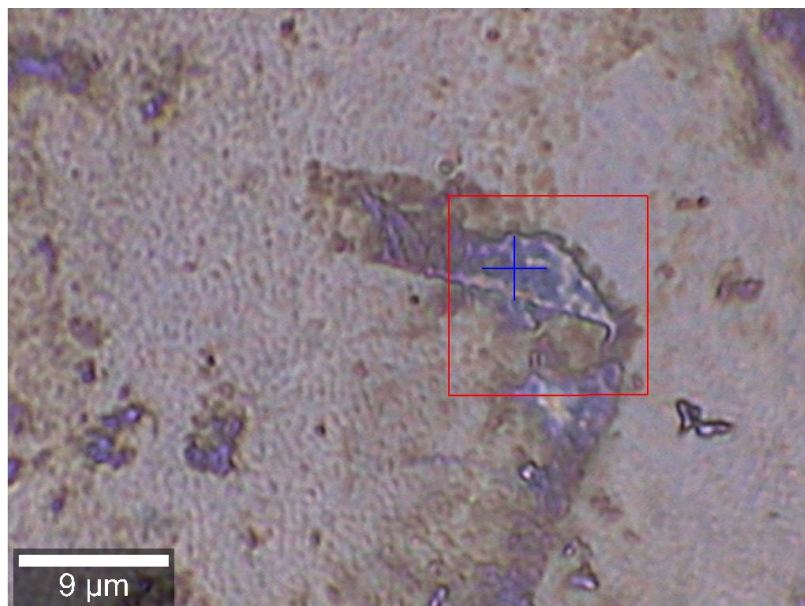


Figura 52: Imagem microscópica do filme LBL imobilizado com $\text{Mo}_{154/152}$. A cruz a azul representa o local, na qual se realizou o espectro de Raman para selecionar o número de onda máximo. O quadrado vermelho representa a área, na qual se realizou o mapeamento de Raman.

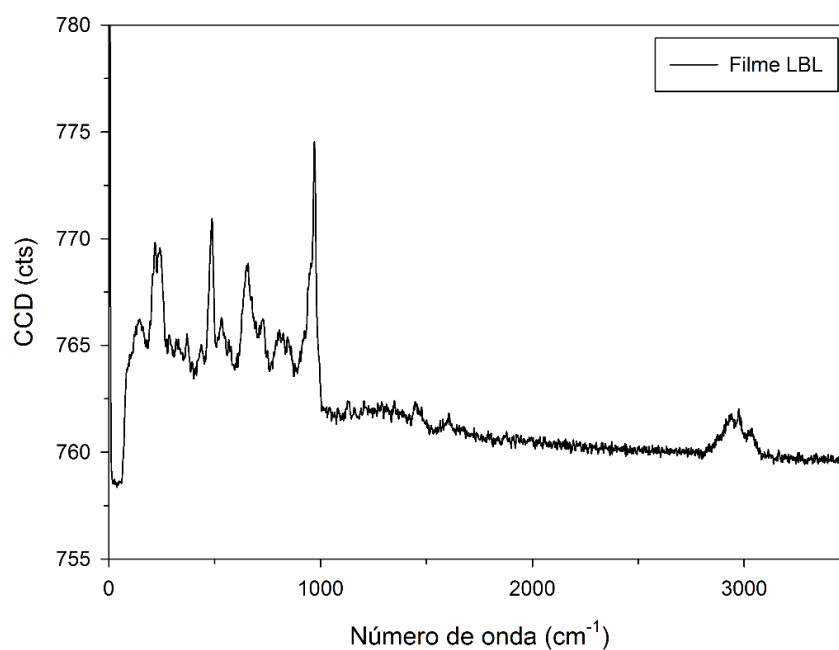


Figura 53: Espectro de Raman da zona selecionada com a cruz azul.

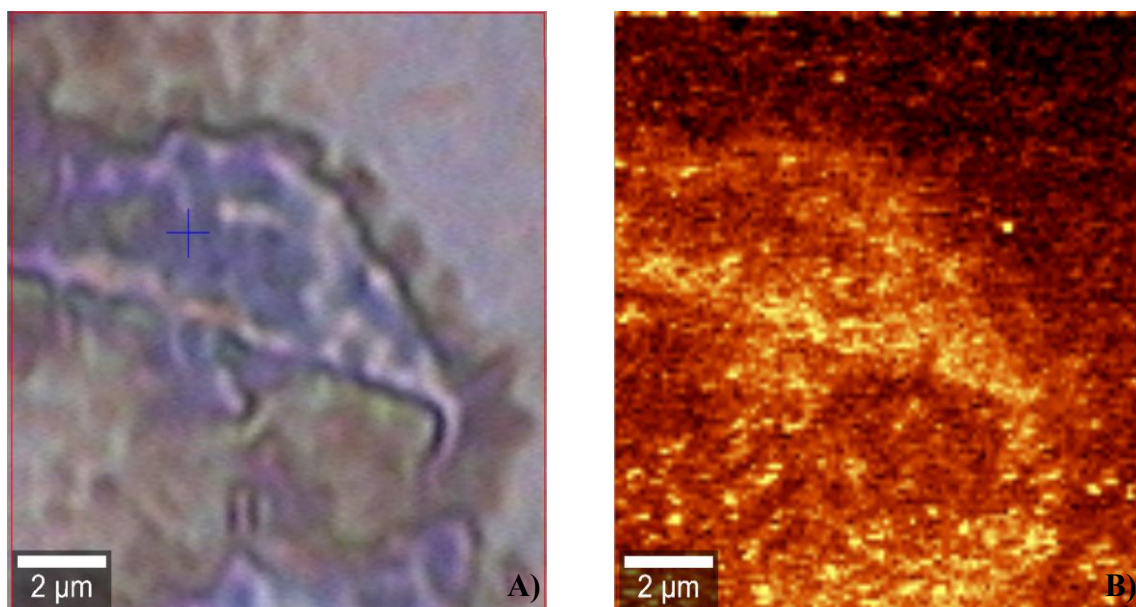


Figura 54: Área do Mapeamento de Raman, varrida a 970 cm^{-1} . A) Área vermelha ampliada; B) Mapeamento de Raman em que foi aplicado um gradiente. As zonas mais claras indicam a presença e as mais escuras a ausência de catalisador.

3.5. Catálise homogênea com o catalisador de comparação ($\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$)

Usou-se o $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ como catalisador de comparação na oxidação do cicloocteno, em que se utilizaram as condições de catálise otimizadas do $\text{Mo}_{154/152}$, de forma a comparar os valores obtidos entre ambos. Assim, a percentagem de conversão de cicloocteno, em que se usou o catalisador de comparação foi de 13%, valor bastante baixo, se compararmos com o valor obtido com o $\text{Mo}_{154/152}$ que foi de $82\pm 2\%$. Isto indica que o processo catalítico na oxidação do cicloocteno ocorre mais facilmente com o $\text{Mo}_{154/152}$ do que com o $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, por causa do arranjo dos átomos de molibdénio na estrutura.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho prepararam-se e caracterizaram-se os polioxometalatos de molibdênio, $\text{Mo}_{154/152}$ e $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, por FTIR, FT-Raman, UV/Vis e TGA, tendo esta última técnica sido efetuada apenas para o último caso. Identificaram-se também a maior parte das bandas de FTIR e de FT-Raman, de ambos os polioxometalatos, comparando-as com a literatura.

Realizou-se a otimização das condições dos ensaios catalíticos em forma homogênea com o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$, tendo-se obtido valores elevados de conversão, nas condições otimizadas, para alcenos, sulfuretos e BT's.

Obtiveram-se vários produtos de oxidação para o cicloocteno, o ciclo-hexeno, o oct-1-eno, o tioanisol, o sulfureto de difenilo, o BT e o DBT. Para os últimos quatro substratos mencionados, obtiveram-se as respectivas sulfonas e sulfóxidos, em que a sulfona foi o produto maioritário, tendo também sido o único produto obtido nos ensaios com BT e DBT. No caso do cicloocteno obtiveram-se o 1,2-epoxiciclooctano, o ciclooctano-1,2-diol, o ciclooct-2-en-1-ol e o ciclooct-2-en-1-ona, tendo o epóxido do cicloocteno sido o produto maioritário. Para os outros dois alcenos foi necessário recorrer à esterificação de Fischer para identificar os respectivos produtos, tendo-se obtido o ácido adípico e o hexano-1-2-diol para o caso do ciclo-hexeno e o ácido heptanóico, o heptanal e o octanal para o caso do oct-1-eno.

Realizaram-se ensaios de dessulfuração oxidativa de um *model fuel* sintético (em hexano), em que os substratos a oxidar foram BT, DBT e uma mistura (1:1) de ambos, tendo sido utilizada uma quantidade de 500 ppm de enxofre total. Os solventes utilizados foram o hexano, no qual se encontravam os substratos, e o acetonitrilo, que serviu de solvente de extração. No ensaio sem catalisador e sem H_2O_2 obtiveram-se valores de extração inicial, praticamente constantes, de 45% e de 38% para BT e DBT, respetivamente, ao longo de 120 min de agitação. O ensaio em branco de ambos, por seu turno, aumentou sensivelmente mais de 20% em relação aos valores obtidos na extração inicial, após 15 min de agitação. Em relação ao ensaio com o DBT na presença de catalisador, obteve-se dessulfuração total após 120 min. Em contrapartida, obtiveram-se valores semelhantes entre o ensaio com BT e o respetivo ensaio em branco, mostrando que as condições de dessulfuração teriam de ser melhoradas para este substrato. No entanto, não se verificou nenhuma diferença na percentagem de dessulfuração entre os ensaios da mistura de BT+DBT e os ensaios

individuais. Além disso, verificou-se que os valores obtidos na dessulfuração coincidem com os valores obtidos na catálise homogénea de ambos, apesar de se ter utilizado um solvente diferente.

Durante alguns ensaios de catálise homogénea verificou-se a formação de uma suspensão, que se centrifugou após catálise, obtendo-se um sólido. A formação do sólido, após centrifugação, apenas ocorreu nos seguintes substratos: cicloocteno, ciclo-hexanol, ciclopentanol, álcool benzílico, tioanisol e DBT. Esse sólido foi analisado por FT-Raman e FTIR. Obteve-se, em alguns casos, a adsorção do solvente ao sólido. Obtiveram-se ainda bandas relacionadas com a sulfona para o tioanisol e para o DBT, tendo-se observado, para o caso do DBT, uma banda que indica a presença da vibração entre o Mo-S, relacionada provavelmente com a coordenação entre o catalisador e o DBT.

Realizou-se um ensaio de catálise heterogénea com o $\text{Mo}_{154/152}$ imobilizado em lamelas de quartzo, em que foi utilizado o cicloocteno como substrato, obtendo-se valores de conversão de 5%, o que equivale ao um ensaio em branco. Pelo espectro de UV/Vis constatou-se o desaparecimento da banda referente ao catalisador após catálise, assim como a diminuição da banda do PSS, indicativo de que ocorreu remoção de algumas das camadas por ação da temperatura e pelo solvente. Realizou-se também o mapeamento de Raman do filme LBL com o $\text{Mo}_{154/152}$ imobilizado previamente, varrendo-se numa determinada área com um número de onda fixo a 970 cm^{-1} , não se tendo verificado uma distribuição uniforme do catalisador.

Realizaram-se ainda ensaios de catálise com o cicloocteno, utilizando o catalisador $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ como referência, de forma a comparar com os valores obtidos com o catalisador em estudo ($\text{Mo}_{154/152}$). Obtiveram-se valores bastante abaixo (13% de conversão) dos obtidos com o catalisador em estudo ($82\pm 2\%$). Deste modo, verificou-se que o $\text{Mo}_{154/152}$ apresentou uma atividade catalisadora mais eficiente do que a do $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, provavelmente devido ao seu arranjo molecular.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. T. Pope and A. Müller, "Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 30, no. 1, pp. 34–48, 1991.
- [2] J. Gamelas, A. N. A. Cavaleiro, I. Santos, and M. S. Balula, "Polioxometalatos. Anião Keggin Nanocápsulas," *Bol. da Soc. Port. Química*, vol. 90, pp. 45–51, 2003.
- [3] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, vol. 8. Springer Verlag, 1983.
- [4] T. J. R. Weakley and S. A. Malik, "Heteropolyanions containing two different heteroatoms—I," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, no. 12, pp. 2935–2944, 1967.
- [5] L. C. W. Baker and D. C. Glick, "Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation.," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 3–50, 1998.
- [6] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, and A. Dress, "Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo₃₆₈ Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 7, pp. 1162–1167, 2002.
- [7] D.-L. Long, E. Burkholder, and L. Cronin, "Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self assembly to designer materials and devices," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 1, pp. 105–121, 2007.
- [8] D.-L. Long, R. Tsunashima, and L. Cronin, "Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 10, pp. 1736–1758, 2010.
- [9] H. Y. Ma, J. Peng, Z. G. Han, X. Yu, and B. X. Dong, "A novel biological active multilayer film based on polyoxometalate with pendant support-ligand," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 12, pp. 3735–3739, 2005.
- [10] M. Braungart and H. Rüssel, "Separation of Molybdoheteropoly Acids of Phosphorus, Arsenic, Silicon and Germanium as Ion-Associates by HPLC. Application to Quantitative Determination in Water," pp. 185–187, 1984.
- [11] K. Hettiarachchi, Y. Ha, T. Tran, and a P. Cheung, "Application of HPLC and CZE to the analysis of polyoxometalates.," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 13, no. 4–5, pp. 515–23, 1995.
- [12] A. Flütsch, T. Schroeder, M. G. Grütter, and G. R. Patzke, "HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates.," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 21, no. 4, pp. 1162–6, 2011.
- [13] H. K. Yang, Y. X. Cheng, M. M. Su, Y. Xiao, M. B. Hu, W. Wang, and Q. Wang, "Polyoxometalate-biomolecule conjugates: A new approach to create hybrid drugs for cancer therapeutics," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 23, no. 5, pp. 1462–1466, 2013.
- [14] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–

- 198, 1998.
- [15] S. Wang and G. Yang, "Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions," *Am. Chem. Soc.*, pp. 4893–4962, 2015.
- [16] J. Zhang, Y. Song, L. Cronin, and T. Liu, "Self-assembly of organic-inorganic hybrid amphiphilic surfactants with large polyoxometalates as polar head groups," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 44, pp. 14408–14409, 2008.
- [17] H. Salavati, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, and I. Mohammadpoor-Baltork, "Sonocatalytic epoxidation of alkenes by vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on multi-wall carbon nanotubes," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 2, pp. 453–459, 2010.
- [18] F. Li and L. Xu, "Coordination assemblies of polyoxomolybdate cluster framework: From labile building blocks to stable functional materials," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 16, p. 4024, 2011.
- [19] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, and M. Randerath, "[Mo₁₅₄(NO)₁₄₀O₄₂₀(OH)₂₈(H₂O)₇₀](25±5)⁻: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 34, no. 19, pp. 2122–2124, 1995.
- [20] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, and F. Peters, "Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, no. 24, pp. 3359–3363, 1998.
- [21] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, P. Kögerler, and C. Lu, "Formation of a ring-shaped reduced 'metal oxide' with the simple composition [(MoO₃)₁₇₆(H₂O)₈₀H₃₂]," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 37, no. 9, pp. 1220–1223, 1998.
- [22] A. Müller and P. Gouzerh, "From linking of metal-oxide building blocks in a dynamic library to giant clusters with unique properties and towards adaptive chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, p. 7431, 2012.
- [23] A. Müller, B. Botar, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, and A. Merca, "On the complex hedgehog-shaped cluster species containing 368 Mo atoms: Simple preparation method, new spectral details and information about the unique formation," *Polyhedron*, vol. 23, no. 15, pp. 2381–2385, 2004.
- [24] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, and M. Hakimi, "Catalytic epoxidation activity of keplerate polyoxomolybdate nanoball toward aqueous suspension of olefins under mild aerobic conditions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 27, pp. 10036–10039, 2013.
- [25] A. Rezaeifard, M. Jafarpour, R. Haddad, H. Tavallaei, and M. Hakimi, "Clean and Heterogeneous Condensation of 1,2-Diamines with 1,2-Dicarbonyls Catalyzed by {Mo₁₃₂} Giant Ball Nanocluster," *J. Clust. Sci.*, pp. 1439–1450, 2015.
- [26] S. Garai, E. T. K. Haupt, H. Bögge, A. Merca, and A. Müller, "Picking up 30 CO₂ molecules by a porous metal oxide capsule based on the same number of

- receptors.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 51, no. 42, pp. 10528–31, 2012.
- [27] A. Müller and S. Roy, "En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 245, no. 1–2, pp. 153–166, 2003.
- [28] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, and R. Thouvenot, "Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure," *Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 207–216, 1983.
- [29] J. F. Keggin, "Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid," *Nature*, vol. 131, no. 3321, pp. 908–909, 1933.
- [30] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, and R. Franck, "Spectres ir et Raman d'hétéropolyanions α -XM 12 O 40 n- de structure de type Keggin (X= B III, Si IV, Ge IV, P V, As V et M= W VI et Mo VI)," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 32, no. 3, pp. 587–597, 1976.
- [31] L. C. W. Baker and J. S. Figgis, "New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 12, pp. 3794–3797, 1970.
- [32] R. G. Finke, M. W. Droege, and P. J. Domaille, "Trivacant heteropolytungstate derivatives. 3. Rational syntheses, characterization, two-dimensional tungsten-183 NMR, and properties of tungstometallophosphates P2W18M4 (H2O) 2O6810-and P4W30M4 (H2O) 2O11216-(M= cobalt, copper, zinc)," *Inorg. Chem.*, vol. 26, no. 23, pp. 3886–3896, 1987.
- [33] K. A. Gschneidner and L. R. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Metals*. Nova Iorque, 1978.
- [34] C. M. Granadeiro, R. a. S. Ferreira, P. C. R. Soares-Santos, L. D. Carlos, T. Trindade, and H. I. S. Nogueira, "Lanthanopolyoxotungstates in silica nanoparticles: multi-wavelength photoluminescent core/shell materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 16, p. 3313, 2010.
- [35] C. S. Neves, C. M. Granadeiro, L. Cunha-Silva, D. Ananias, S. Gago, G. Feio, P. a. Carvalho, P. Eaton, S. S. Balula, and E. Pereira, "Europium polyoxometalates encapsulated in silica nanoparticles - Characterization and photoluminescence studies," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 16, pp. 2877–2886, 2013.
- [36] C. M. Granadeiro, P. Silva, V. K. Saini, F. A. A. Paz, J. Pires, L. Cunha-Silva, and S. S. Balula, "Novel heterogeneous catalysts based on lanthanopolyoxometalates supported on MIL-101(Cr)," *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 35–42, 2013.
- [37] W. P. Griffith, N. Morley-smith, H. I. S. Nogueira, A. G. F. Shoair, M. Suriaatmaja, A. J. P. White, and D. J. Williams, "Part 7 . Lanthano- and thoriopolyoxotungstates as catalytic oxidants with H 2 O 2 and the X-ray crystal structure of," *J. Organomet. Chem.*, vol. 607, pp. 146 – 155, 2000.
- [38] R. D. Peacock and T. J. R. Weakley, "Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions," *J. Chem. Soc. A Inorganic*,

- Phys. Theor.*, no. 1836, p. 1836, 1971.
- [39] T. Yamase, T. Ozeki, and M. Tosaka, "Octasodium hydrogen decatungstogadolate triacontahydrate," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 50, no. 12, pp. 1849–1852, 1994.
- [40] T. Ozeki, M. Takahashi, and T. Yamase, "Structure of $K_3Na_4H_2 [TbW_{10}O_{36}] \cdot 20H_2O$," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 48, no. 8, pp. 1370–1374, 1992.
- [41] T. Ozeki and T. Yamase, "Structure of $K_3Na_4H_2 [SmW_{10}O_{36}] \cdot 22H_2O$," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 49, no. 9, pp. 1574–1577, 1993.
- [42] T. Yamase, T. Ozeki, and K. Ueda, "Structure of $NaSr_4 [EuW_{10}O_{36}] \cdot 34.5 H_2O$," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 49, no. 9, pp. 1572–1574, 1993.
- [43] T. Yamase and T. Ozeki, "Structure of $K_3Na_4H_2 [GdW_{10}O_{36}] \cdot 21H_2O$," *Acta Crystallogr. C.*, vol. 49, pp. 1577–1580, 1993.
- [44] T. Ozeki and T. Yamase, "Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $K_3Na_4H_2 [LnW_{10}O_{36}] \cdot nH_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) crystals," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 128–134, 1994.
- [45] K. Sawada and T. Yamase, "Nonasodium decatungstodysprosate pentatriacontahydrate," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 58, no. 11, pp. 149–151, 2002.
- [46] T. Ozeki and T. Yamase, "Hexasodium trihydrogen decatungstosamarate octacosahydrate," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 50, no. 3, pp. 327–330, 1994.
- [47] J. Gao, Y. Zhang, G. Jia, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, B. Song, and C. Li, "A direct imaging of amphiphilic catalysts assembled at the interface of emulsion droplets using fluorescence microscopy," *Chem. Commun. (Camb.)*, pp. 332–334, 2008.
- [48] J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang, and Y.-F. Song, "Highly efficient extraction and oxidative desulfurization system using $Na_7H_2LaW_{10}O_{36} \cdot 32 H_2O$ in $[bmim]BF_4$ at room temperature," *Chemistry*, vol. 18, no. 15, pp. 4775–81, 2012.
- [49] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, and D. Gatteschi, "Polyoxometalates: Very Large Clusters Nanoscale Magnets," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 239–272, 1998.
- [50] A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, and E. Diemann, "Molybdenum Blue : A 200 Year Old Mystery Unveiled," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, no. Ccdc, pp. 1206–1208, 1996.
- [51] C. W. Scheele and S. F. Hermstädt, *Carl Wilhelm Scheele...: Sämmtliche Physische und Chemische Werke*, vol. 4. Mayer & Müller, 1793.
- [52] J. J. Berzelius, "Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdän's," *Ann. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 331–350, 1826.
- [53] B. Botar, A. Ellern, and P. Kögerler, "Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopic study," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 29, p.

8951, 2012.

- [54] A. Müller and C. Serain, "Soluble molybdenum blues - 'des pudels kern,'" *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 2–10, 2000.
- [55] H. K. Chae, W. G. Klemperer, and T. A. Marquart, "High-nuclearity oxomolybdenum (V) complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 128, no. 1, pp. 209–224, 1993.
- [56] E. Farnetti, R. Di Monte, and J. Kašpar, "Homogeneous and Heterogeneous Catalysis," *Life Support Syst.*, vol. II, p. 10, 1999.
- [57] M. Carraro, A. Sartorel, M. Ibrahim, N. Nsouli, C. Jahier, S. Nlate, U. Kortz, and M. Bonchio, "Polyoxometalates as Homogeneous Oxidation Catalysts," pp. 1–26, 2012.
- [58] F. Rodríguez-Reinoso, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, 1998.
- [59] G. Öhlmann, "Handbook of Heterogeneous Catalysis," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 208, pp. 274–278, 1999.
- [60] J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, and P. M. Ajayan, "Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 17, pp. 7935–7936, 1994.
- [61] M. M. Heravi and S. Sadjadi, "Recent developments in use of heteropolyacids, their salts and polyoxometalates in organic synthesis," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–54, 2009.
- [62] Y. Izumi, K. Hisano, and T. Hida, "Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 181, pp. 277–282, 1999.
- [63] N. M. Okun, T. M. Anderson, and C. L. Hill, "Polyoxometalates on cationic silica - Highly selective and efficient O₂/air-based oxidation of 2-chloroethyl ethyl sulfide at ambient temperature," *J. Mol. Catal. a-Chemical*, vol. 197, no. 1–2, pp. 283–290, 2003.
- [64] N. M. Okun, M. D. Ritorto, T. M. Anderson, R. P. Apkarian, and C. L. Hill, "Polyoxometalates on Cationic Silica Nanoparticles. Physicochemical Properties of an Electrostatically Bound Multi-Iron Catalyst," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 13, pp. 2551–2558, 2004.
- [65] N. M. Okun, T. M. Anderson, and C. L. Hill, "Material and Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidations," *Am. Chem. Soc.*, vol. 3, pp. 3194–3195, 2003.
- [66] J. L. C. Sousa, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, J. a S. Cavaleiro, H. I. S. Nogueira, and A. M. V Cavaleiro, "Iron(III)-substituted polyoxotungstates immobilized on silica nanoparticles: Novel oxidative heterogeneous catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 6, pp. 459–463, 2011.
- [67] R. Neumann, A. Khenkin, and I. Vigdergauz, "Quinones as co-catalysts and models for the surface of active carbon in the phosphovanadomolybdate-catalyzed aerobic oxidation of benzylic and allylic alcohols: synthetic, kinetic, and mechanistic aspects," *Chemistry*, vol. 6, no. 5, pp. 875–82, 2000.

- [68] Z. Ye, M. Tan, G. Wang, and J. Yuan, "Novel fluorescent europium chelate-doped silica nanoparticles: preparation, characterization and time-resolved fluorometric application," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 5, pp. 851–856, 2004.
- [69] V. Kogan, Z. Aizenshtat, and R. Neumann, "Preferential catalytic hydrogenation of aromatic compounds versus ketones with a palladium substituted polyoxometalate as pre-catalyst," *New J. Chem.*, vol. 26, pp. 272–274, 2002.
- [70] A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 1182–1195, 2010.
- [71] A. B. D. Nandiyanto, S. G. Kim, F. Iskandar, and K. Okuyama, "Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 120, no. 3, pp. 447–453, 2009.
- [72] J. Wang, G. Liu, and Y. Lin, "Electroactive silica nanoparticles for biological labeling," *Small*, vol. 2, no. 10, pp. 1134–1138, 2006.
- [73] L. S. Nogueira, S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, E. Pereira, G. Feio, L. Cunha-Silva, and S. S. Balula, "Novel polyoxometalate silica nano-sized spheres: efficient catalysts for olefin oxidation and the deep desulfurization process.," *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 25, pp. 9518–28, 2014.
- [74] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science (80-.)*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, Aug. 1997.
- [75] L. Cheng and S. Dong, "Electrochemical Behavior and Electrocatalytic Properties of Ultrathin Films Containing Silicotungstic Heteropolyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, pp. 606–612, 2000.
- [76] J. Liu, L. Cheng, B. Liu, and S. Dong, "Multilayer Assemblies of Tungstodiphosphate Anions on 1,7-Diaminoheptane Modified Glassy Carbon Electrode and the Electrocatalytic Reduction to Iodate," *Electroanalysis*, vol. 13, no. 12, pp. 993–998, 2001.
- [77] G. Decher, Y. Lvov, and J. Schmitt, "Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films," *Thin Solid Films*, vol. 244, no. 1–2 pt 3, pp. 772–777, 1994.
- [78] F. L. Sousa, A. C. Ferreira, R. S. A. Ferreira, A. M. Cavaleiro, L. D. Carlos, H. I. Nogueira, J. Rocha, and T. Trindade, "Lanthanopolyoxotungstoborates: synthesis, characterization, and layer-by-layer assembly of europium photoluminescent nanostructured films.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 214–220, 2004.
- [79] D. G. Kurth, D. Volkmer, M. Ruttorf, B. Richter, and A. Muller, "Ultrathin composite films incorporating the nanoporous isopolyoxomolybdate 'keplerate' $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]$," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 2829–2831, 2000.
- [80] S. Q. Liu, Z. Tang, Z. X. Wang, Z. Q. Peng, E. K. Wang, and S. J. Dong, "Oriented polyoxometalate-polycation multilayers on a carbon substrate," *J. Mater. Chem.*,

- vol. 10, no. 12, pp. 2727–2733, 2000.
- [81] G. G. Gao, L. Xu, W. J. Wang, Z. Q. Wang, Y. F. Qiu, and E. B. Wang, “Electrochromic and pH-sensitive multilayer films based on nickel-substituted Dawson-type polyoxometalate,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 7, pp. H102–H106, 2005.
- [82] H. Ma, J. Peng, B. Zhou, Z. Han, and Y. Feng, “Luminescent multilayer film based on mixed-addenda polyoxometalates and polyethyleneimine by layer-by-layer assembly,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 233, no. 1–4, pp. 14–19, 2004.
- [83] J. Wang, H. Wang, F. Liu, L. Fu, and H. Zhang, “Luminescent self-assembled thin films based on rare earth-heteropolytungstate,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 5–6, pp. 1210–1214, 2003.
- [84] M. Huang, L. Bi, Y. Shen, B. Liu, and S. Dong, “Nanocomposite Multilayer Film of Preyssler-Type Polyoxometalates with Fine Tunable Electrocatalytic Activities,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 28, pp. 9780–9786, 2004.
- [85] K. Karnicka, M. Chojak, K. Miecznikowski, M. Skunik, B. Baranowska, A. Kolary, A. Piranska, B. Palys, L. Adamczyk, and P. J. Kulesza, “Polyoxometallates as inorganic templates for electrocatalytic network films of ultra-thin conducting polymers and platinum nanoparticles,” *Bioelectrochemistry*, vol. 66, no. 1–2, pp. 79–87, 2005.
- [86] L. H. Bi, Y. Shen, J. G. Jiang, E. K. Wang, and S. J. Dong, “Electrochemical behavior and assembly of tetranuclear Dawson-derived sandwich compound [Cd-4(H₂O)(2)(As₂W₁₅O₅₆)(2)](16-) on 4-aminobenzoic acid modified glassy carbon electrode,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 534, no. 2, pp. 343–351, 2005.
- [87] M. Jiang, E. Wang, X. L. Wang, A. G. Wu, Z. H. Kang, S. Y. Lian, L. Xu, and Z. Li, “Self-assembly of lacunary Dawson type polyoxometalates and poly(allylamine hydrochloride) multilayer films: photoluminescent and electrochemical behavior,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 199–206, 2005.
- [88] H. Ma, J. Peng, Z. Han, Y. Feng, and E. Wang, “Preparation and characterization of luminescent nanocomposite film containing polyoxometalate,” *Thin Solid Films*, vol. 446, no. 2, pp. 161–166, 2004.
- [89] S. Liu, Z. Tang, Z. Shi, L. Niu, E. Wang, and S. Dong, “Electrochemical Preparation and Characterization of Silicotungstic Heteropolyanion Monolayer Electrostatically Linked Aminophenyl on Carbon Electrode Surface,” *Langmuir*, vol. 15, no. 21, pp. 7268–7275, 1999.
- [90] G. Centi and S. Perathoner, “Catalysis and sustainable (green) chemistry,” *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 287–297, 2003.
- [91] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, 2011.
- [92] Z. E. A. Abdalla and B. Li, “Preparation of MCM-41 supported (Bu₄N)4H₃(PW₁₁O₃₉) catalyst and its performance in oxidative desulfurization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 200–202, pp. 113–121, 2012.
- [93] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, and J. Suo, “New progress of Keggin and Wells-

- Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions,” *J. Mol. Catal. a-Chemical*, vol. 262, no. 1–2, pp. 67–76, 2007.
- [94] G. Strukul, *Nucleophilic and Electrophilic Catalysis with Transition Metal Complexes*, vol. 9. Springer Science & Business Media, 1992.
- [95] R. Neumann, “Polyoxometalate complexes in organic oxidation chemistry,” *Prog. Inorg. Chem. Vol. 47*, pp. 317–370, 1998.
- [96] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, and M. Hakimi, “{Mo₁₃₂} Nanoball as an Efficient and Cost-Effective Catalyst for Sustainable Oxidation of Sulfides and Olefins with Hydrogen Peroxide,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 942–950, 2014.
- [97] S. Kopilevich, A. Gil, M. Garcia-Ratés, J. Bonet-Ávalos, C. Bo, A. Müller, and I. a Weinstock, “Catalysis in a porous molecular capsule: activation by regulated access to sixty metal centers spanning a truncated icosahedron,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 31, pp. 13082–8, 2012.
- [98] C. Besson, S. Schmitz, K. M. Capella, S. Kopilevich, I. A. Weinstock, and P. Kögerler, “A regioselective Huisgen reaction inside a Keplerate polyoxomolybdate nanoreactor,” *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 33, pp. 9852–9854, 2012.
- [99] N. V. Izarova, O. A. Kholdeeva, M. N. Sokolov, and V. P. Fedin, “Catalytic properties of the macromolecular polyoxomolybdate cluster in selective oxidation of sulfides,” *Russ. Chem. Bull.*, vol. 58, no. 1, pp. 134–137, 2010.
- [100] A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, and B. Hauptfleisch, “Rapid and Simple Isolation of the Crystalline Molybdenum-Blue Compounds with Discrete and Linked Nanosized Ring-Shaped Anions: Na₁₅[Mo₁₂₆{VI}Mo₂₈VO₄₆₂H₁₄(H₂O)₇₀]_{0.5} [Mo₁₂₄{VI}Mo₂₈VO₄₅₇H₁₄(H₂O)₆₈]_{0.5} · ca. 400 H₂O and Na₂₂[Mo₁₁₈{VI}Mo₂₈VO₄₄₂H₁₄,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 625, no. 7, pp. 1187–1192, Jul. 1999.
- [101] A. Tézé, G. Hervé, R. G. Finke, and D. K. Lyon, *Inorganic Syntheses, Vol. 27*. John Wiley & Sons: New York, 1990.
- [102] D. B. Broughton and R. L. Wentworth, “Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solutions with Manganese Dioxide. I,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 4, pp. 741–744, Apr. 1947.
- [103] C. S. Foote, J. Valentine, A. Greenberg, and J. F. Liebman, *Active oxygen in chemistry*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [104] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, and M. Fouassier, “Vibrational investigations of polyoxometallates. 1. Valence force field of Mo₆O₁₉₂- based on total isotopic substitution (oxygen-18, molybdenum-92, molybdenum-100),” *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 30–35, Jan. 1982.
- [105] P. Vázquez, L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantaño, G. Moltrasio, and J. Aguirre, “Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 223–232, Nov. 2000.

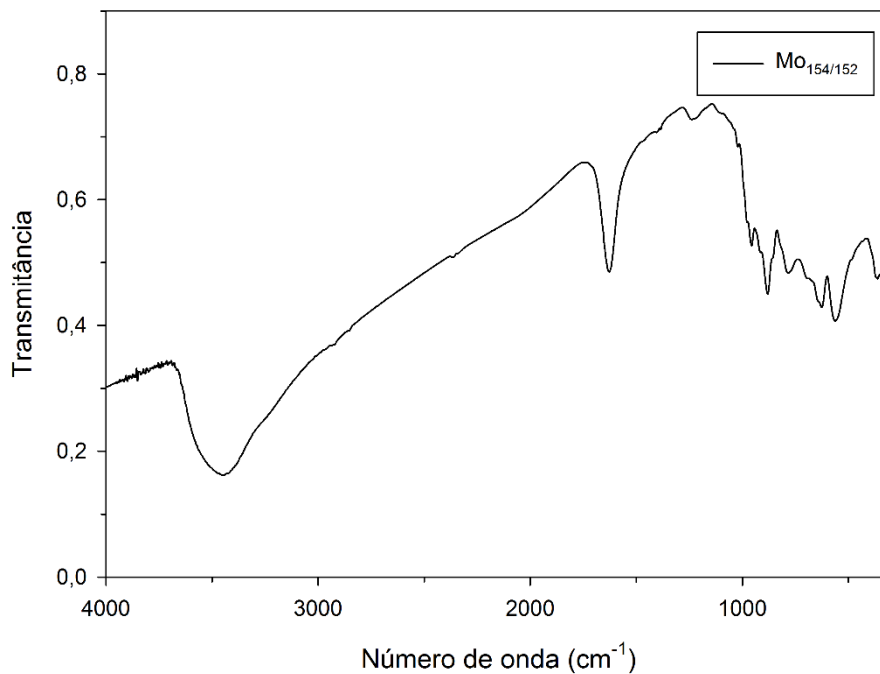
- [106] T. Yamase and H. Naruke, "X-Ray structural and photoluminescence spectroscopic investigation of the europium octamolybdate polymer $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and intramolecular energy transfer in the crystalline lattice," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, vol. 2, no. 2, pp. 285–292, 1991.
- [107] M. R. Derrick, D. Stulik, and J. M. Landry, *Infrared spectroscopy in Conservation Science*, vol. 1. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.
- [108] M. Araghi, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, and I. Mohammdpour-Baltork, "Synthesis and characterization of a new porphyrin–polyoxometalate hybrid material and investigation of its catalytic activity," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 10, p. 3087, 2012.
- [109] Q. Li, P. Wu, Y. Xia, Y. Wei, and H. Guo, "Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of a polyoxoanion cluster incorporating para-bromophenylimido ligand, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}-p)]$," *J. Organomet. Chem.*, vol. 691, no. 6, pp. 1223–1228, Mar. 2006.
- [110] Y. Shi, X. Lu, F. Fu, G. Xue, H. Hu, and J. Wang, "Synthesis, structure and supramolecular assembly in the crystalline state of a bifunctionalized arylimido derivative of hexamolybdate $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{o,p}-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2]$," *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 35, no. 12, pp. 1005–1010, Dec. 2005.
- [111] J. Rajeswari, P. S. Kishore, B. Viswanathan, and T. K. Varadarajan, "One-dimensional MoO_2 nanorods for supercapacitor applications," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 572–575, Mar. 2009.
- [112] M. R. Maurya, A. K. Chandrakar, and S. Chand, "Oxidation of methyl phenyl sulfide, diphenyl sulfide and styrene by oxovanadium(IV) and copper(II) complexes of NS donor ligand encapsulated in zeolite-Y," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 12–21, 2007.
- [113] W. Al-Maksoud, S. Daniele, and A. B. Sorokin, "Practical oxidation of sulfides to sulfones by H_2O_2 catalysed by titanium catalyst," *Green Chem.*, vol. 10, no. 4, p. 447, 2008.
- [114] G. B. Payne and P. H. Williams, "Reactions of Hydrogen Peroxide. VI. Alkaline Epoxidation of Acrylonitrile," *J. Org. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 651–659, Mar. 1961.
- [115] "Green Solvents," *American Chemical Society Pharmaceutical Roundtable*. [Online]. Available: <http://molsync.com/demo/greensolvents.php>.
- [116] R. A. Sheldon, "Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 1437–1451, 2012.
- [117] L. Shu and Y. Shi, "An Efficient Ketone-Catalyzed Epoxidation Using Hydrogen Peroxide as Oxidant," *J. Org. Chem.*, vol. 65, no. 25, pp. 8807–8810, Dec. 2000.
- [118] P. Tagliatesta, D. Giovannetti, A. Leoni, M. G. P. M. S. Neves, and J. A. S. Cavaleiro, "Manganese(III) porphyrins as catalysts for the oxidation of aromatic substrates: An insight into the reaction mechanism and the role of the cocatalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 252, no. 1–2, pp. 96–102, Jun. 2006.
- [119] G. Moad and D. H. Solomon, *The chemistry of radical polymerization*. Elsevier,

2005.

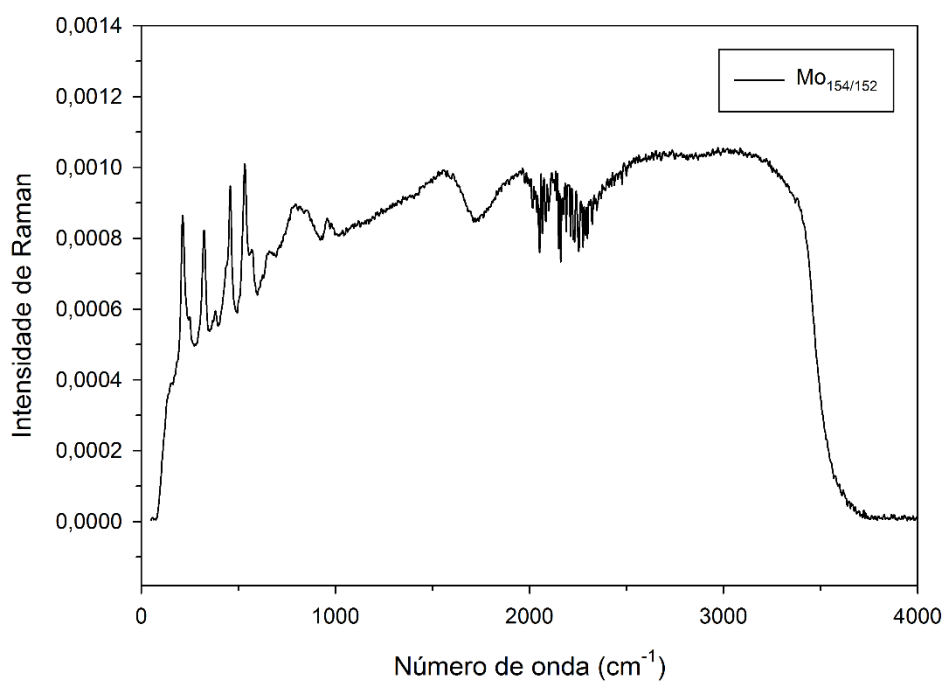
- [120] A. G. Davies, R. V Foster, and R. Nery, "Organic peroxides. Part IV. Alkyl-oxygen heterolysis in organic peroxides," *J. Chem. Soc.*, pp. 2204–2209, 1954.
- [121] V. Palermo, G. P. Romanelli, and P. G. Vázquez, "Mo-based Keggin heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenyl sulfide," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 373, pp. 142–150, 2013.
- [122] A.-L. Maciuca, C.-E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula, and V. Hulea, "V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂," *Catal. Today*, vol. 138, no. 1–2, pp. 33–37, Oct. 2008.
- [123] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, and T. Kabe, "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction," *Energy & Fuels*, vol. 14, no. 6, pp. 1232–1239, 2000.
- [124] Y.-F. Song and R. Tsunashima, "Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, p. 7384, 2012.
- [125] T. A. G. Duarte, S. M. G. Pires, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, A. M. V. Cavaleiro, and J. A. S. Cavaleiro, "A Mn(III) Polyoxotungstate in the Oxidation of Organosulfur Compounds by H₂O₂ at Room Temperature: An Environmentally Safe Catalytic Approach," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 9, pp. 3271–3278, 2016.
- [126] S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, L. Cunha-Silva, and S. S. Balula, "Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101," *Fuel Process. Technol.*, vol. 116, pp. 350–357, Dec. 2013.
- [127] "National Institute of Standards and Technology (NIST)." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/>. [Accessed: 27-May-2016].
- [128] "OCHEMOnline." [Online]. Available: http://www.ochemonline.com/Infrared_spectroscopy_absorption_table. [Accessed: 29-May-2016].
- [129] N. J. Campbell, A. C. Dengel, C. J. Edwards, and W. P. Griffith, "Studies on transition metal peroxo complexes. Part 8. The nature of peroxomolybdates and peroxotungstates in aqueous solution," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 6, p. 1203, 1989.

6. ANEXOS

Anexo 1: Espectro de FTIR da pastilha de KBr contendo o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ sintetizado no laboratório.



Anexo 2: Espectro de FT-Raman da pastilha de KBr contendo o catalisador $\text{Mo}_{154/152}$ sintetizado no laboratório.



Anexo 3: Tabela com as percentagens de conversão do cicloocteno na otimização do volume de solvente

<i>2 mL</i>		<i>5 mL</i>	
<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>
0	0	0	0
30	84	60	83
60	91	180	85
120	93	300	86
180	93		
240	94		
300	94		

Condições: Substrato: Cicloocteno (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, H₂O₂ (30%): 2 equivalentes (0,6 mmol), Temperatura: 80°C, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e Solvente: Acetonitrilo.

Anexo 4: Tabela com as percentagens de conversão do cicloocteno na otimização da temperatura

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>	
	<i>TA</i>	<i>80°C</i>
0	0	0
30	1	84
60	12	91
120	14	93
180	9	93
240	19	94
300	30	94

Condições: Substrato: Cicloocteno (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, H₂O₂ (30%): 2 equivalentes (0,6 mmol), PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e Solvente: Acetonitrilo (2 mL).

Anexo 5: Tabela de seletividade na oxidação de tioanisol na otimização da temperatura

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Seletividade (%)</i>			
	<i>TA</i>		<i>80°C</i>	
	<i>Sulfóxido</i>	<i>Sulfona</i>	<i>Sulfóxido</i>	<i>Sulfona</i>
0	0	0	0	0
30	72	28	12	88
60	75	25	12	88
120	74	26	11	89
180	75	25	8	92
240	73	27	11	89
300	74	26	9	91

Condições: Substrato: Tioanisol (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, H₂O₂ (30%): 2 equivalentes (0,6 mmol), PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e Solvente: Acetonitrilo (2 mL).

Anexo 6: Tabela com as percentagens de conversão do cicloocteno na otimização da quantidade de H₂O₂

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>			
	<i>0,5 equivalentes de H₂O₂</i>	<i>1 equivalentes de H₂O₂</i>	<i>2 equivalentes de H₂O₂</i>	<i>4 equivalentes de H₂O₂</i>
	0	0	0	0
30	54	67	88	84
60	47	68	90	91
120	50	70	91	93
180	51	68	91	93
240	53	67	92	94
300	54	70	92	94

Condições: Substrato: Cicloocteno (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, Temperatura: 80°C, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e Solvente: Acetonitrilo (2 mL)

Anexo 7: Tabela com as percentagens de conversão do tioanisol na otimização da quantidade de H₂O₂

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>	
	<i>1 equivalentes de</i>	<i>2 equivalentes de</i>
	<i>H₂O₂</i>	<i>H₂O₂</i>
0	0	0
30	61	100
60	62	100
120	65	100
180	66	100
240	63	100
300	63	100

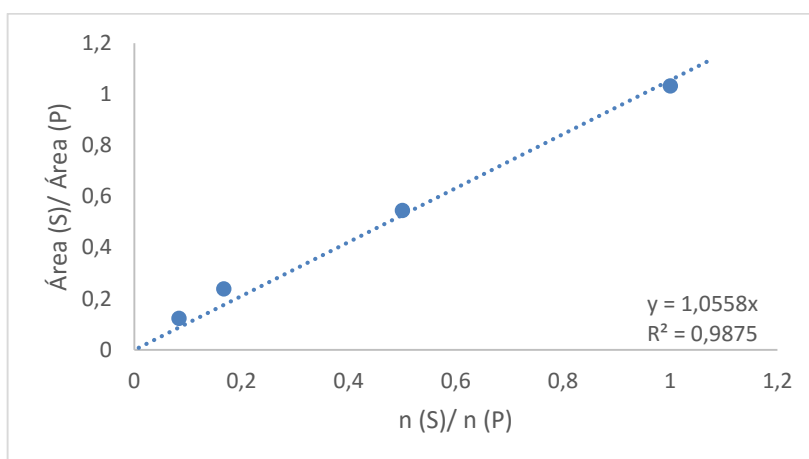
Condições: Substrato: Tioanisol (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, Temperatura: TA, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e Solvente: Acetonitrilo (2 mL)

Anexo 8: Tabela de seletividade na oxidação de tioanisol na otimização da quantidade de equivalentes de H₂O₂

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Seletividade (%)</i>			
	<i>1 equivalentes de H₂O₂</i>		<i>2 equivalentes de H₂O₂</i>	
	<i>Sulfóxido</i>	<i>Sulfona</i>	<i>Sulfóxido</i>	<i>Sulfona</i>
0	0	0	0	0
30	82	18	72	28
60	83	17	75	25
120	85	15	74	26
180	86	14	75	25
240	86	14	73	27
300	86	14	74	26

Condições: Substrato: Tioanisol (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, Temperatura: TA, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol) e Solvente: Acetonitrilo (2 mL)

Anexo 9: Reta de calibração



Condições: Substrato: Tioanisol (0,3 mmol); Temperatura: TA; Padrão: Clorobenzeno (0,3 mmol); H₂O₂: 2 equivalentes; Solvente: Água (2 mL); Tempo de reação: 60 minutos.

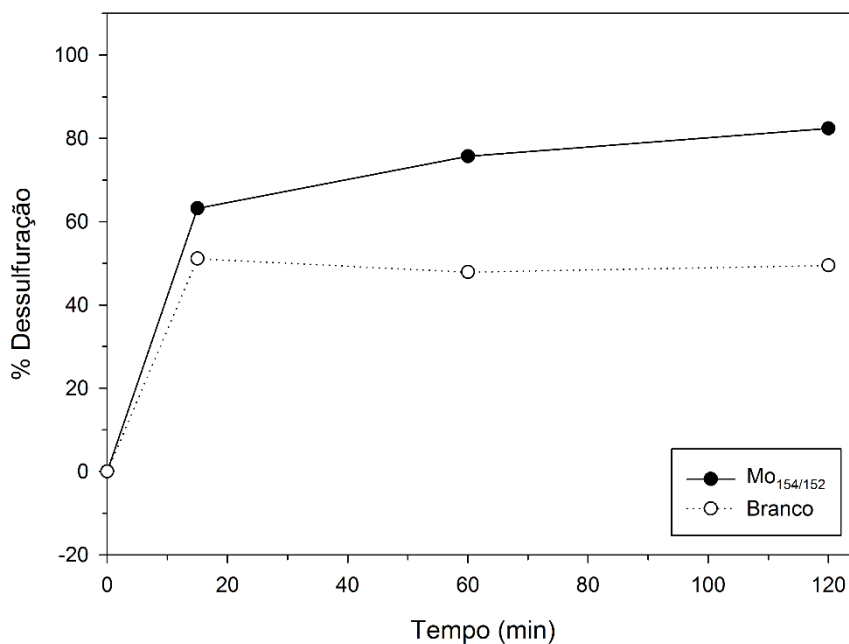
Anexo 10: Percentagem de conversão do tioanisol a três tempos de reação diferentes, em acetato de etilo

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Conversão (%)</i>
0	0
1	87
5	100
5 ^a	100
30	100

Condições: Substrato: Tioanisol (0,3 mmol), Catalisador: 0,1% mol de Mo_{154/152}, Temperatura: TA, PI: Clorobenzeno (0,3 mmol); H₂O₂: 2 equivalentes e Solvente: Acetato de etilo (2 mL)

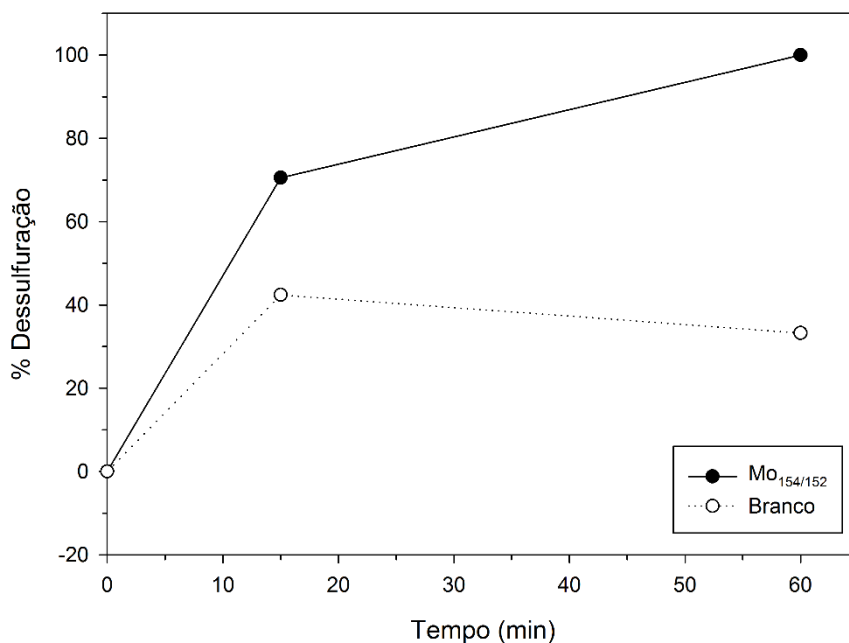
^a Ensaio efetuado na ausência de luz

Anexo 11: Percentagem de dessulfuração do *model fuel* com 500 ppm de BT, com e sem catalisador, Mo_{154/152}.



Condições: Substrato: BT (500 ppm), com ou sem (Branco) catalisador: 0,4% mol de Mo_{154/152}, Temperatura: TA, Padrão: Clorobenzeno; H₂O₂: 3 equivalentes e Solvente: Hexano (1,5 mL) + Acetonitrilo (0,5 mL)

Anexo 12: Percentagem de dessulfuração do *model fuel* com 500 ppm de DBT, com e sem catalisador, Mo_{154/152}.



Condições: Substrato: DBT (500 ppm); com ou sem (Branco) catalisador: 0,4% mol de Mo_{154/152}, Temperatura: TA, Padrão: Clorobenzeno; H₂O₂: 3 equivalentes e Solvente: Hexano (1,5 mL) + Acetonitrilo (0,5 mL)