

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
Campus de Bauru

José Henrique Lázaro de Carvalho

“Estudos sobre a aplicação de óxido de nióbio em reações de
oxidação de compostos orgânicos”

Bauru

2018

José Henrique Lázaro de Carvalho

“Estudos sobre a aplicação de óxido de nióbio em reações de oxidação de compostos orgânicos”

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2018

Carvalho, José Henrique Lázaro.

Estudos sobre a aplicação de óxido de nióbio em reações de oxidação de compostos orgânicos / José Henrique Lázaro de Carvalho, 2018
70 f.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. HAA e HAP. 2. Oxidação Radicalar. 3. TBHP. 4. Nióbio 5. Catálise heterogênea I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ HENRIQUE LAZARO DE CARVALHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / UNESP / Câmpus de Bauru, Prof. Dr. BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal do Paraná - UFPR, Prof. Dr. GILBERT BANNACH do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOSÉ HENRIQUE LAZARO DE CARVALHO, intitulada **Estudos sobre a aplicação de óxido de nióbio em reações de oxidação de compostos orgânicos**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof. Dr. BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA

Prof. Dr. GILBERT BANNACH

RESUMO

Os hidrocarbonetos se constituem na função mais simples da química orgânica. Mesmo sendo formados apenas por carbono e hidrogênio, esta classe é uma das mais diversas, onde se destacam os hidrocarbonetos alquil aromáticos (HAA) e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP). Por possuírem baixa reatividade e serem lipossolúveis, os HAA e HAP tendem a se acumular na natureza e nos tecidos vivos podendo levar a mutações genéticas e ao câncer. Funcionalizações oxigenadas nestes hidrocarbonetos ampliam suas aplicações industriais e auxiliam na sua remediação ambiental. A oxidação radicalar utilizando radicais hidroxila via TBHP (t-butil-hidroperóxido) é uma rota promissora devido à ausência de resíduos metálicos nocivos no processo. Paralelamente, o uso de metais do bloco-*d*, como o nióbio, como catalisadores heterogêneos, que são conhecidos por apresentarem boa estabilidade térmica, porosidade, maior superfície de contato e podendo ser recuperado e reutilizado, vem sendo descrito como bons catalisadores para a reação, permitindo rendimentos maiores e condições reacionais mais brandas. O nióbio tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa devido às suas propriedades e aplicabilidades na metalurgia, supercondutores e supercapacitores, e na síntese orgânica. Este trabalho focou no estudo da aplicação do óxido de nióbio como catalisador heterogêneo em reações de oxidação de HAA e HAP usando o TBHP como oxidante. Diferentes variáveis reacionais como o solvente, a concentração e morfologia do catalisador, temperatura, dentre outras, foram investigadas a fim de otimizar a reação para a melhor conversão no derivado oxigenado. A melhor condição obtida foi utilizando Nb₂O₅ amorfo em 10% em mol de reagente, em acetonitrila e em refluxo com mais de 40 % de conversão em derivado oxigenado para qualquer substrato de hidrocarboneto estudado.

Palavras-chave: HAA e HAP, oxidação radicalar, TBHP, nióbio, catálise heterogênea.

ABSTRACT

Hydrocarbons are the simplest function of organic chemistry. Although formed only by carbon and hydrogen, this class is one of the most diverse, in which the alkyl aromatic hydrocarbons (AAHs) and the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) stand out. These substances are mostly fossil raw materials widely used in industry in diverse applications. Because they have low reactivity and are liposoluble, AAHs and PAHs tend to accumulate in nature and in living tissues, leading to genetic mutations and cancer. Oxygenated functionalities in these hydrocarbons broaden their industrial applications and assist in their environmental remediation. Radical oxidation using hydroxyl radicals via TBHP (t-butylhydroperoxide) is a promising route due to the absence of noxious metal residues in the process. At the same time, the use of *d*-block metals, such as niobium, as heterogeneous catalysts, which are known to have good thermal stability, porosity, larger contact surface and be able to be recovered and reused, have been described as good catalysts for the reaction, allowing for higher yields and softer reaction conditions. Niobium has attracted the interest of many research groups because of its properties and applications in metallurgy, superconductors and supercapacitors, and in organic synthesis. This work focused on the study of the application of niobium oxide as a heterogeneous catalyst in oxidation reactions of AAHs and HAP using TBHP as oxidant. Many reactional variables like the solvent, the catalyst concentration and morphology, as well as temperature have been investigated in order to optimize the reaction for the better conversion to oxygen derivatives. The best obtained condition was using 10 % in mol amorphous Nb_2O_5 in acetonitrile under reflux with a conversion yield of more than 40 % for any studied hydrocarbon substrate.

Keywords: AAHs and PAHs, radical oxidation, TBHP, niobium oxide, heterogeneous catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas moleculares do tolueno (a) e naftaleno (b), HAA e HAP mais simples, respectivamente.	1
Figura 2: Estabilidade radicalar comparada em função do número de grupos alquílicos adjacentes ligados o radical.	12
Figura 3: Estabilidade radicalar comparada em função do número de estruturas de híbridos de ressonância possíveis.	12
Figura 4: Estabilidade radicalar comparada em função da existência de pares de elétron livres em átomos adjacentes ligados ao radical.	13
Figura 5: Estabilidade radicalar comparada em relação ao aumento da eletronegatividade, da esquerda para a direita na tabela periódica, do átomo central.	13
Figura 6: Estabilidade radicalar comparada em relação ao crescimento do tamanho do átomo, de cima para baixo na tabela periódica, central.	14
Figura 7: Estabilidade radicalar comparada em relação a proximidade do orbital hibridizado com o núcleo atômico.	14
Figura 8: Estabilidade radicalar comparada em relação ao número de elementos elétron retiradores adjacentes ao radical.	15
Figura 9: Difratomia de raios-X (DRX) das amostras de óxido de nióbio sintetizadas pelo método sol-gel.	30
Figura 10: Difratomia de raios X (DRX) das amostras de óxido de nióbio sintetizadas pelo método hidrotermal.	31
Figura 11: Ficha cristalográfica (JCPDS 28-0317) da fase hexagonal do Nb ₂ O ₅	32
Figura 12: Ficha cristalográfica (JCPDS 30-0873) da fase ortorrômbica do Nb ₂ O ₅	32
Figura 13: Micrografias geradas das amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas pelo método sol-gel SG500 (A), SG800 (B); e hidrotermal HM15010 (C), HM15020 (D) e HM15040 ampliadas em 30000 vezes.	34
Figura 14: Numeração da acenaftenona para fins de atribuição de sinais espectroscópicos de RMN- ¹ H e RMN- ¹³ C.	35
Figura 15: Espectro de RMN- ¹ H para a acenaftenona.	37
Figura 16: Espectro de RMN- ¹³ C para a acenaftenona.	38
Figura 17: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de acenafteno.	40
Figura 18: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão interno de acenaftenol.	40
Figura 19: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão interno de difenilmetano.	42
Figura 20: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão interno de difenilmetanol.	42
Figura 21: Numeração da 1-indanona para fins de atribuição de sinais espectroscópicos de RMN- ¹ H e RMN- ¹³ C.	43
Figura 22: Espectro de RMN- ¹ H para a 1-indanona.	44
Figura 23: Espectro de RMN- ¹³ C para a 1-indanona.	45
Figura 24: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de indano.	46
Figura 25: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão interno de 1-indanol.	47
Figura 26: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão interno de 2-indanol.	47
Figura 27: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de tetra-hidronaftaleno.	49
Figura 28: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de tetra-hidronaftalenol.	49

Figura 29: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de xanteno.	51
Figura 30: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de xantenol.....	51
Figura 31: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do acenafteno após 24 h.....	60
Figura 32: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do difenilmetano após 24 h.....	61
Figura 33: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do indano após 24 h.	61
Figura 34: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do tetrahidronaftaleno após 24 h.	62
Figura 35: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do xanteno após 24 h.	63

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Pirossíntese de HAP partindo do etano (reação de Diels-Alder) (a). Reação de Friedel-Crafts na preparação do difenilmetano a partir do cloreto de benzila e benzeno, utilizando um ácido de Lewis (AlCl_3) como catalisador (b).	3
Esquema 2: Equação e semi-reações para obtenção do ferro metálico a partir de minérios ferrosos e a variação dos estados de oxidação do Fe e C no processo.	5
Esquema 3: Esquema geral para a reação de epoxidação de Sharpless a partir de um álcool alílico, utilizando dietiltartarato e t-butil-hidroperóxido para a produção regioseletiva de epóxi álcoois.	8
Esquema 4: Reação demonstrando a homólise da ligação O-O no TBHP produzindo radicais hidroxila.	9
Esquema 5: Homólise da ligação Cl-Cl catalisada por uma fonte de calor ou luz.	10
Esquema 6: Mecanismo proposto para a abstração de H do acenafteno por radicais hidroxila e nitrato segundo Zhou e colaboradores (adaptado).	17
Esquema 7: Síntese de 1,4-di-hidropirimidinonas por meio da reação multicomponente de Biginelli.	22
Esquema 8: Oxidação de hidrocarbonetos (HAP ou HAA) em cetonas aromáticas.	27
Esquema 9: Proposta de reação das nanopartículas de Nb_2O_5 pelo método sol-gel.	29
Esquema 10: Teste do efeito do solvente na oxidação do acenafteno.	52
Esquema 11: Teste do efeito da quantidade de solvente (concentração de reagente) na oxidação do acenafteno.	54
Esquema 12: Teste do efeito da proporção de catalisador na oxidação do acenafteno.	55
Esquema 13: Teste do efeito temperatura na oxidação do acenafteno.	56
Esquema 14: Teste do efeito do tipo de morfologia e estrutura cristalina do catalisador na oxidação do acenafteno.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de HAA e HAP estudados neste trabalho.	2
Tabela 2: Resumo teórico do formalismo das reações redox em química orgânica.	6
Tabela 3: Propriedades físico-químicas de alguns hidroperóxidos orgânicos e do peróxido de hidrogênio.	8
Tabela 4: Energias de dissociação de ligação para ligações (C-H) no benzeno e em posições benzílicas em diferentes hidrocarbonetos.	16
Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos elementos do grupo 5.	18
Tabela 6: Reserva e produção de nióbio em 2014.	19
Tabela 7: Propriedades físico-químicas do óxido de nióbio.	21
Tabela 8: Dados dos rendimentos obtidos das resinas após calcinação em diferentes temperaturas, partindo de aproximadamente 2,6 g de NbCl ₅	29
Tabela 9: Dados espectroscópicos de RMN- ¹ H para a acenaftenona.	38
Tabela 10: Dados espectroscópicos de RMN- ¹³ H para a 1-indanona.	39
Tabela 11: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do acenafteno.	39
Tabela 12: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do difenilmetano.	41
Tabela 13: Dados espectroscópicos de RMN- ¹ H para a 1-indanona.	44
Tabela 14: Dados espectroscópicos de RMN- ¹³ H para a 1-indanona.	45
Tabela 15: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do indano.	46
Tabela 16: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do tetra-hidronaftaleno.	48
Tabela 17: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do xanteno.	50
Tabela 18: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes solventes.	53
Tabela 19: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes quantidades do solvente otimizado (acetonitrila).	54
Tabela 20: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes proporções de catalisador.	55
Tabela 21: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes temperaturas.	56
Tabela 22: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno utilizando óxido de nióbio como catalisador em diferentes morfologias e estruturas cristalinas.	57
Tabela 23: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em condições reacionais adicionais.	58
Tabela 24: Dados de conversão em derivados oxigenados obtidos pela reação de oxidação otimizada dos HAA e HAP.	59

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ATSDR - Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças Norte-Americana (do inglês *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CC – Cromatografia em Coluna

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CG – Cromatografia Gasosa

DMP - Periodinana de Dess-Martin

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX – Difractometria de Raios-X

EDL – Energia de Dissociação de Ligação

HAA – Hidrocarboneto alquil aromático

HAP – Hidrocarboneto aromático policíclico

HY-340 – Ácido Nióbico

JCPDS - Comitê Conjunto sobre Padrões de Difração de Pó (do inglês: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mCPBA – Ácido meta-cloroperbenzóico

PCC - Clorocromato de Piridínio

PDC - Dicromato de Piridínio

PE – Ponto de Ebulição

PF – Ponto de Fusão

RI – Resposta de Injeção (Cromatografia)

RIN - Resposta de Injeção Normalizada (Cromatografia)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN-¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN-¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SG-500 – Óxido de nióbio sintetizado pelo método sol-gel calcinado em 500 °C

SG-800 – Óxido de nióbio sintetizado pelo método sol-gel calcinado em 800 °C

HM15010 – Óxido de nióbio sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em 150 °C por 10 min

HM15020 – Óxido de nióbio sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em 150 °C por 20 min

HM15040 – Óxido de nióbio sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em 150 °C por 40 min

TBHP – t-butil-hidroperóxido

TEMPO - N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

TR – Tempo de Retenção (Cromatografia)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Hidrocarbonetos alquil aromáticos	1
1.2. A oxidação em reações orgânicas e o t-butil-hidroperóxido (TBHP).....	5
1.3. Reações radicalares e a oxidação radicalar	10
1.4. Os compostos de nióbio e a catálise heterogênea.....	18
2. OBJETIVOS	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Materiais e Reagentes	24
3.1.1. Reagentes e processos cromatográficos	24
3.2. Instrumentação e análise	25
3.2.1. Difractometria de raios X (DRX)	25
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
3.2.3. Cromatografia Gasosa (CG)	25
3.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	26
3.3. Procedimento para a síntese de óxido de nióbio nanoestruturadas pelo método sol-gel e hidrotermal.....	26
3.4. Procedimento geral para a oxidação de HAA e HAP utilizando TBHP e compostos de nióbio	27
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	29
4.1. Síntese do óxido de nióbio nanoestruturado pelo método sol-gel e hidrotermal	29
4.2. Caracterização físico-química do óxido de nióbio nanoestruturado	30
4.2.1. Difractometria de raios X (DRX)	30
4.2.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.3. Otimização cromatográfica para determinação qualitativa e quantitativa dos derivados oxidados de HAA e HAP.....	35
4.3.1 Acenafteno.....	35
4.3.2 Difenilmetano	41
4.3.3 Indano	43
4.3.4 Tetra-hidronaftaleno.....	48
4.3.5 Xanteno	50
4.4. Otimização de variáveis reacionais gerais no procedimento de oxidação de hidrocarbonetos utilizando o acenafteno como referência	52
4.4.1. Efeito do solvente	52
4.4.2. Efeito da quantidade de solvente (concentração)	54
4.4.3. Efeito da proporção de catalisador	55

4.4.4. Efeito da temperatura	56
4.4.5. Efeito da estrutura e morfologia do catalisador	57
4.4.6. Testes adicionais	58
4.5. Síntese de derivados oxigenados de HAA e HAP.....	58
5. CONCLUSÃO.....	64

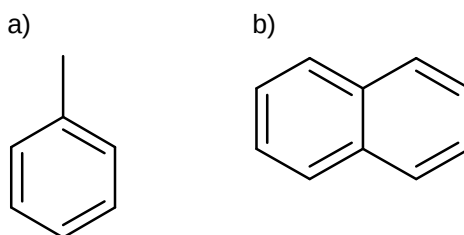
1. INTRODUÇÃO

1.1. Hidrocarbonetos alquil aromáticos

Em química orgânica, hidrocarbonetos são compostos formados inteiramente e apenas por carbono e hidrogênio. Apesar da simplicidade na constituição molecular dos hidrocarbonetos, estes fazem parte de um grupo funcional muito diverso da química orgânica se subdividindo em: alcanos, alcenos, alcinos, compostos cíclicos alifáticos e aromáticos, etc (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Uma infinidade de hidrocarbonetos é conhecida, entretanto somente um número limitado destas substâncias pode ser usado como matéria-prima da indústria química. Destes compostos podemos destacar os hidrocarbonetos alquil aromáticos (HAA) e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) (SCHMIDT, 2014; SPEIGHT, 2015).

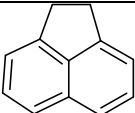
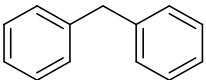
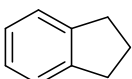
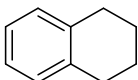
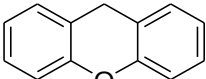
Os HAA também chamados de alquilbenzenos são um subconjunto de compostos aromáticos onde um ou mais hidrogênios ligados ao anel benzênico são substituídos por grupos alquílicos de tamanhos diversos. HAP, por sua vez, são compostos aromáticos contendo dois ou mais anéis benzênicos condensados em sua estrutura (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Além disso, HAP possuem baixa relação carbono-hidrogênio na molécula e podem conter núcleos adicionais com número de carbonos diferente de seis, sendo aromáticos ou não, aumentando a diversidade e complexidade destes compostos (RAVINDRA, 2008). Os HAA e HAP mais simples são o tolueno e o naftaleno, respectivamente (Figura 1) (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008).

Figura 1: Estruturas moleculares do tolueno (a) e naftaleno (b), HAA e HAP mais simples, respectivamente.



Atualmente, a maior e mais econômica fonte para obtenção de HAA e HAP são as reservas fósseis de petróleo e de carvão mineral. São empregadas diversas técnicas de separação na indústria como: destilação fracionada, extração, cristalização, craqueamento e reforma; no intuito de isolar e purificar diferentes hidrocarbonetos. Dessa forma é possível obter acenafteno e indano (Tabela 1), por exemplo, do alcatrão de carvão em concentrações de 0,3 e 0,1 % em massa, respectivamente, após remoção de produtos mais polares como fenóis e de bases nitrogenadas de alcatrão (SCHMIDT, 2014; SPEIGHT, 2015).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de HAA e HAP estudados neste trabalho.

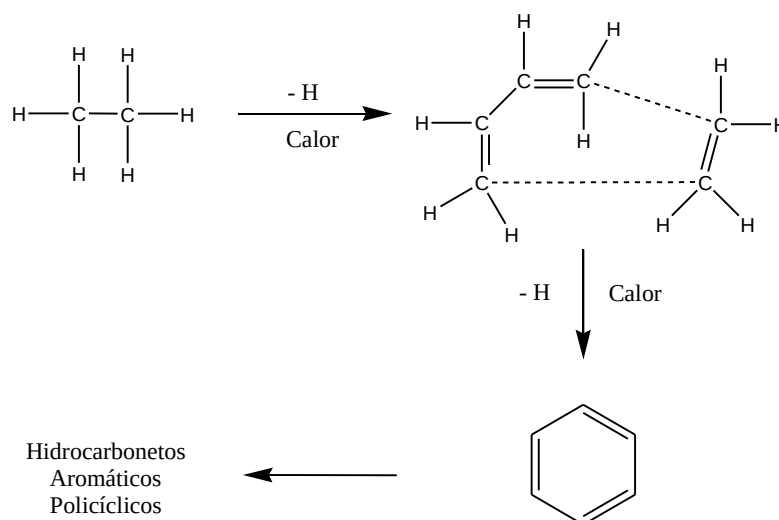
Estrutura	Nome	Massa			
		Molar (g/mol)	P.F. (°C)	P.E. (°C) (kPa)	ρ (g/cm ³)(25°C)
 C ₁₂ H ₁₀	Acenafteno (1,2-Dihidroacenaftileno)	154,21	93,4	279	1,024
 C ₁₃ H ₁₂	Difenilmetano (1,1'-Metilnodibenzeno) (benzilbenzeno)	168,23	22-24	264	1,006
 C ₉ H ₁₀	Indano (2,3-Dihidro-1H-indeno)	118,176	-51	176,5	0,965
 C ₁₀ H ₁₂	Tetralin® (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno)	132,21	-35,8	206-208	0,970
 C ₁₃ H ₁₀ O	Xanteno (9H-Xanthene) (Dibenzo[a,e]pyran)	182,22	101-102	310-312	1.042

Adicionalmente, rotas químicas sintéticas são empregadas para produzir e modificar hidrocarbonetos extraídos de fontes naturais, principalmente quanto ao grau de insaturações e ramificações, para aplicações mais específicas. Reações de hidrogenação, desidrogenação, pirólise e pirosíntese na ausência de O₂, Diels-Alder e alquilação/alcilação de Friedel-Crafts são muito utilizadas como na síntese do

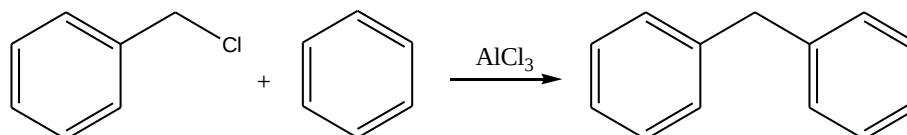
difenilmetano (Tabela 1) e de anéis benzênicos/HAP em geral (Esquema 1) (SCHMIDT, 2014; SPEIGHT, 2015; CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008).

Esquema 1: Pirossíntese de HAP partindo do etano (reação de Diels-Alder) (a). Reação de Friedel-Crafts na preparação do difenilmetano a partir do cloreto de benzila e benzeno, utilizando um ácido de Lewis (AlCl_3) como catalisador (b).

a)



b)



Por último, muitos HAA e HAP são gerados de forma antropogênica, podendo ela ser doméstica, industrial ou da agricultura como: escape de motores veiculares a combustão, refinarias de petróleo, usinas termelétricas (combustões incompletas), deposição de esgoto, fumaça de cigarro e de churrasqueiras, etc (BANSAL, 2015; RAVINDRA, 2008).

Por apresentarem mínima solubilidade em água (alta lipofilicidade), reduzida pressão de vapor e baixa reatividade, estes hidrocarbonetos tendem a se acumular na natureza e no tecido dos seres vivos. Os HAA e HAP são conhecidos por serem tóxicos e carcinogênicos. A ingestão e/ou exposição destes compostos, para os humanos e seres vivos em diferentes níveis tróficos, tem causado interesse e preocupação ambiental e sanitária. Essas substâncias se envolvem em processos metabólicos, principalmente em mamíferos, produzindo epóxidos e diolepóxidos que

se aderem ao tecido celular e ao DNA levando a mutações. A ATSDR, sigla em inglês para Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças Norte-Americana, levando em consideração o perfil toxicológico e os efeitos sanitários destes hidrocarbonetos criou uma lista com dezessete HAP considerados como prioritários para monitoramento (RAVINDRA, 2008; BANSAL, 2015; LUNDSTEDT, 2007).

HAA e HAP e seus derivados são amplamente utilizados na indústria como matéria-prima para a produção de corantes, plásticos, recobrimento superficial e na fabricação de medicamentos, especialmente para tratamentos de pele. Além disso, podemos citar o uso como aglutinadores para fundição de alumínio, tintas anti-vegetativas e combustíveis para estes hidrocarbonetos (SCHMIDT, 2014; SPEIGHT, 2015).

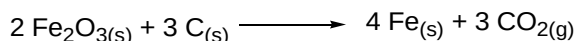
Tanto na indústria, como na questão ambiental, estes hidrocarbonetos necessitam de modificações químicas em suas moléculas para serem comercializados e remediados no meio ambiente, respectivamente. Em ambos os processos um dos mecanismos mais requisitados e empregados é a oxidação orgânica.

1.2. A oxidação em reações orgânicas e o t-butil-hidroperóxido (TBHP)

A oxidação ou redução, também chamada de reação redox, são reações químicas onde os átomos sofrem alteração em seu estado de oxidação (JERRY, 1985; CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Os termos redução e oxidação são antigos e derivam de observações experimentais passadas. Quando alquimistas e metalúrgicos medievais buscavam determinar o quanto de ferro metálico era obtido a partir de minérios, perceberam que a quantidade de metal produzida era sempre menor que a massa de rocha utilizada no processo. Devido à perda de massa deram um nome ao método: “redução”. Posteriormente, Scheele, Lavoisier e Priestley independentemente descobriram que a perda de massa era devido à expulsão de um elemento químico, nomeado por Lavoisier na época como oxigênio. A queima do metal no ar levava a recombinação do elemento à molécula, o que deu origem a expressão: “oxidação” (OLSON, 2014).

Com o tempo, a evolução da ciência introduziu o conceito de eletronegatividade, que é a medida de uma atração de um átomo por elétrons numa ligação, e o formalismo das cargas parciais reais, cargas formais e número de oxidação, que é hipoteticamente a carga que um átomo teria caso todas as ligações fossem iônicas e fossem rompidas (SMITH, 2008; BROWN, 2005). Pode-se, portanto, analisar a química envolvida na metalurgia do ferro no exemplo acima resumindo o processo de redução como o ganho de elétrons pelo elemento ferro durante sua obtenção a partir de minérios, e a oxidação como a perda de elétrons do ferro durante o seu desgaste temporal normal (ex: processo de ferrugem) (Esquema 2).

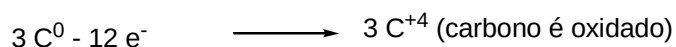
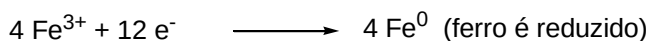
Esquema 2: Equação e semi-reações para obtenção do ferro metálico a partir de minérios ferrosos e a variação dos estados de oxidação do Fe e C no processo.



Estados de Oxidação: Fe = +3, O = -2, C = 0

Estados de Oxidação: Fe = 0, O = -2, C = +4

Semi-reações:



Em química orgânica o estudo das reações redox é observado por meio da variação do número de oxidação do átomo de carbono. O carbono é um elemento do

chamado bloco-*p*, o grupo 14 (grupo do carbono). Possuindo configuração eletrônica [He] 2s² 2p², o carbono tem a capacidade e afinidade para realizar múltiplas ligações estáveis com outros átomos. Dessa forma o carbono forma a grande maioria dos compostos químicos, sendo conhecido mais de dez milhões de compostos de carbono. Devido a esta versatilidade do carbono, este pode apresentar uma grande variação no seu estado de oxidação. De fato, encontramos os estados de oxidação desde o mais reduzido -4 (ex. CH₄) até o mais oxidado +4 (ex. CO₂), passando por todos os outros estados de oxidação intermediários. (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008)

Existem diversas reações orgânicas de oxidação descritas da literatura e amplamente utilizadas na indústria. A oxidação de posições benzílicas, de alcenos a álcoois, álcoois a aldeídos ou cetonas, aldeídos a ácidos carboxílicos, e a formação de epóxidos, são alguns exemplos. Resumidamente, em química orgânica, uma redução irá resultar num aumento do número de ligações C-H, ou numa diminuição do número de ligações C-O, ou equivalente; a oxidação irá resultar numa diminuição do número de ligações C-H, ou num aumento do número de ligações C-O, ou equivalente (Tabela 2) (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008).

Tabela 2: Resumo teórico do formalismo das reações redox em química orgânica.

Redução (3 definições)	Oxidação (3 definições)
• Ganho de elétrons • Formação de uma ligação C-H • Perda de uma ligação C-O (ou equivalente como C-N, C-Cl, etc.)	• Perda de elétrons • Perda de uma ligação C-H • Formação de uma ligação C-O (ou equivalente como C-N, C-Cl, etc.)

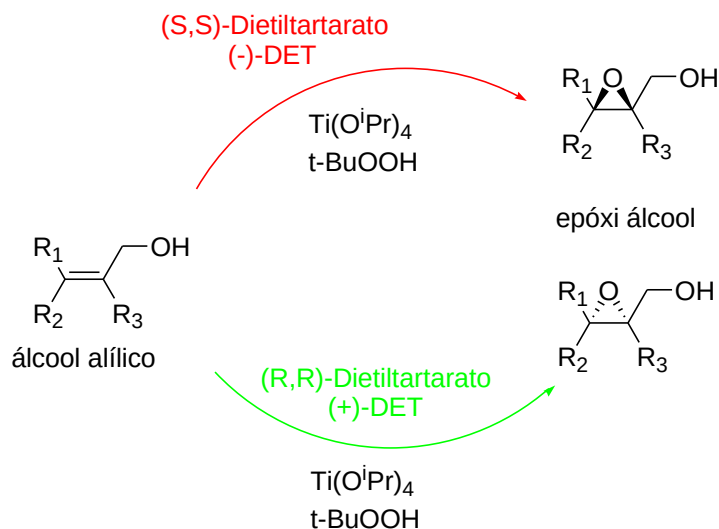
Os agentes oxidantes empregados na química orgânica se dividem basicamente em dois grupos majoritários: os que contêm metais, com elevado número de oxidação, ligados ao oxigênio (M-O), como os de cromo (+6) e manganês (+7) e os que contêm ligações oxigênio-oxigênio (O-O), como gás oxigênio, ozônio, peróxidos (ex: H₂O₂, TBHP) e perácidos (ex: mCPBA) (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Os agentes oxidantes apresentam algumas vantagens quando comparados com métodos eletroquímicos como a ausência de um eletrólito de suporte, preparações rápidas e em larga escala, além da possibilidade de uso de solventes não polares no processo (CONNELLY, 1996).

A literatura relata um emprego de diversos agentes oxidantes em reações orgânicas. Reagentes como os a base de cromo (ex: CrO_3 , Na_2CrO_7 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (ZHAO, 1998), manganês (ex: KMnO_4) (DASH, 2009), OsO_4 , Ag_2O , Se_2O , óxido de rutênio (VIII) (ALI, 2014) periodinana de Dess-Martin (DMP), dimetilsufóxido ativado (DMSO), clorocromato de piridínio (PCC), dicromato de piridínio (PDC), entre outras, são os exemplos mais clássicos para oxidação de álcoois a aldeídos, cetonas e ácido carboxílico, entre outros, por exemplo (DESS, 1991; OMURA, 1978; CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Ao lidar com um crescente número de moléculas diferentes e complexas, houve um esforço dos químicos para desenvolver oxidantes mais seletivos que agissem em condições mais brandas. Novos catalisadores e agentes oxidantes vêm sendo exaustivamente desenvolvidos e estudados com esta finalidade. O uso de TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), hipoclorito de sódio, oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e t-butil-hidroperóxido (TBHP) vem sendo empregados concomitantemente com o uso de catalisadores heterogêneos metálicos ou cerâmicos para oxidações diversas (ZORZANELLI, 2015; ALI, 2014).

O t-butil-hidroperóxido (TBHP) (tBuOOH) faz parte dos compostos químicos classificados como peróxidos orgânicos (ROOR'), mais precisamente hidroperóxidos orgânicos (ROOH), derivados do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pela substituição de um H por um substituinte orgânico (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Os peróxidos orgânicos estão presentes em muitos compostos, intermediários ou produtos finais, sintéticos ou naturais. Na natureza, pode-se destacar o papel dos peróxidos nos processos biológicos envolvidos na degradação de gorduras (ex: aspecto rançoso), perda de atividade de vitaminas e bioluminescência de vagalumes, por exemplo (SANCHEZ, 2000; KLENK, 2000).

Os hidroperóxidos alquílicos são sintetizados por vários métodos incluindo: a reação do peróxido de hidrogênio com isobutileno ou t-butil álcool na presença de ácido sulfúrico; a reação entre t-butil álcool e ácido peróximonosulfúrico; e a autooxidação do isobutano com oxigênio. Estes compostos apresentam muitas aplicações na produção de polímeros, agentes alvejantes e desinfetantes, fabricação de explosivos e na síntese orgânica como agente oxidante em reações de epoxidação (reação de Sharpless) (SHARPLESS, 1980) (Esquema 3), produção de óxido de propileno (processo Halcon), entre outras (KLENK, 2000; SMITH, 2008).

Esquema 3: Esquema geral para a reação de epoxidação de Sharpless a partir de um álcool alílico, utilizando dietiltartarato e t-butil-hidroperóxido para a produção regioseletiva de epóxi álcoois.



Os hidroperóxidos orgânicos podem ser líquidos ou sólidos a temperatura ambiente, sua solubilidade em água e carácter explosivo diminuem com o aumento da massa molar do composto, assim como o conteúdo de oxigênio ativo da molécula (Tabela 3). Hidroperóxidos alquílicos são ácidos mais fortes que os álcoois correspondentes, apresentando acidez similar à de fenóis, o que contribui para sua purificação, via precipitação de sais, com o uso metais alcalinos após sua síntese (SANCHEZ, 2000; KLENK, 2000).

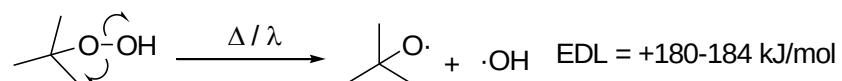
Tabela 3: Propriedades físico-químicas de alguns hidroperóxidos orgânicos e do peróxido de hidrogênio.

Nome	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Conteúdo de Oxigênio Ativo (%)
Peróxido de hidrogênio	HO-OH	34,01	-0,4	150	47,0
Metilhidroperóxido	H ₃ C-OOH	48,04	-	38-40	33,3
n-Propil hidroperóxido	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -OOH	76,09	-	35	21,0
Isopropil hidroperóxido	(H ₃ C) ₂ CH-OOH	76,09	-	107-109	21,0
t-Butilhidroperóxido	(H ₃ C) ₃ C-OOH	90,12	4,0	35	17,7
Hidroperóxido de Cumeno	Ph-C(CH ₃) ₂ -OOH	152,19	-	53	10,5

A reatividade destes compostos está diretamente associada à ligação O-O. Esta é relativamente fraca, com uma energia de dissociação de ligação (EDL) entre 180–210 kJ/mol, menos que a metade da EDL para ligações C-C, C-H e C-O (BACH,

1996). Devido a este fato, hidroperóxidos orgânicos sofrem decomposição térmica e fotolítica resultando na homólise da ligação O-O e produção de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), e consequente geração do álcool correspondente. Os radicais hidroxila são altamente reativos e de vida curta, podendo iniciar e propagar reações radicares como as que ocorrem na atmosfera e na oxidação radicalar (HAYYAN, 2016).

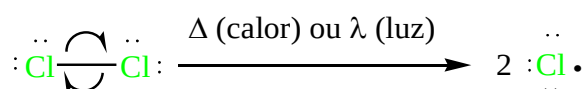
Esquema 4: Reação demonstrando a homólise da ligação O-O no TBHP produzindo radicais hidroxila.



1.3. Reações radicalares e a oxidação radicalar

Um pequeno, porém, significativo grupo de moléculas é formado por reações que envolvem intermediários radicalares altamente reativos. Um radical é uma espécie química com um elétron desemparelhado, formado pela homólise de uma ligação covalente. Um radical contém um átomo que não possui um octeto completo de elétrons, tornando-o reativo e instável. As espécies radicalares, também chamadas de radicais livres recebem energia durante a clivagem da ligação covalente. Esta energia é fornecida por meio de duas fontes energéticas comuns: calor e luz. Ao aquecer, por exemplo, uma mistura de Cl_2 , ou expô-la a luz visível resultaria em quantidades significantes de homólise da ligação Cl-Cl, gerando radicais livres $\text{Cl}\cdot$ (Esquema 5). É bom lembrar que a energia luminosa é derivada da relação entre a frequência de fótons de radiação eletromagnética (luz) e sua energia ($E = h\lambda$). Fótons que colidem com moléculas transmitem energia a elas, e esta energia em determinadas condições são suficientes para romper ligações (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008; BROWN, 2005).

Esquema 5: Homólise da ligação Cl-Cl catalisada por uma fonte de calor ou luz.



As reações radicalares são descritas e separadas em três partes: iniciação, propagação e terminação. O processo de homólise e formação dos radicais livres é denominado iniciação. Na etapa de iniciação, os primeiros radicais livres são formados. É importante salientar, entretanto, que a quebra e formação de ligações pode estar em equilíbrio, podendo dois radicais livres se recombinarem em uma molécula estável (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008). Neste primeiro passo, a iniciação é sempre a etapa lenta, que em cinética química é conhecido como período de indução (IUPAC, 1997). Posteriormente, na etapa de propagação, os radicais formados, que possuem alta reatividade, acabam por reagir com uma outra espécie química, geralmente neutra, formando uma nova ligação covalente e podendo gerar outro radical. Por fim, na etapa denominada terminação, os radicais formados culminam por reagir uns com os outros gerando ligações covalentes e espécies químicas estáveis. Algumas moléculas como o ácido ascórbico (vitamina C) e α -tocoferol (vitamina E) são conhecidas por prevenir a formação de radicais livres e

como consequência suas reações. Estas substâncias são denominadas de inibidoras, neutralizadoras ou supressoras de radicais (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008).

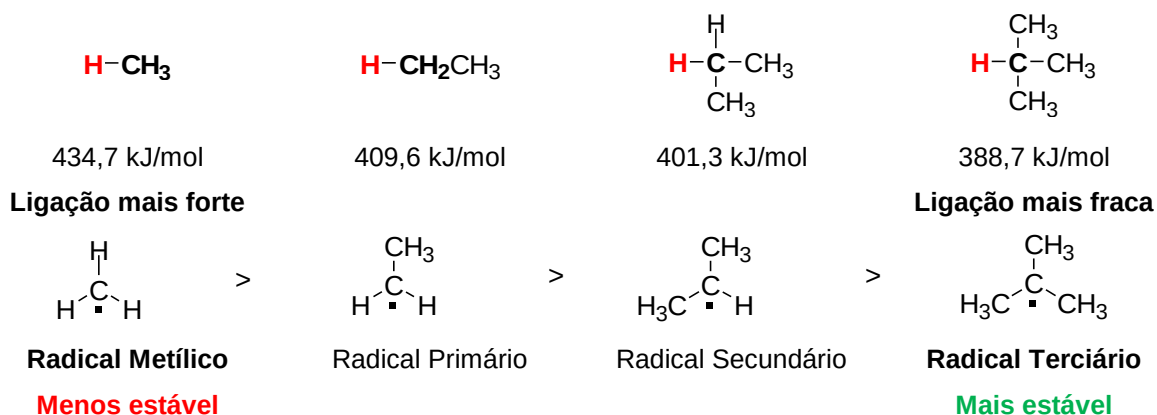
As características de uma reação radicalar como velocidade, estabilidade e seletividade são derivadas das propriedades dos radicais presentes na transformação. Como os radicais são espécies deficientes em elétrons, qualquer fator que auxilie na possibilidade de doação de densidade eletrônica ao orbital semipreenchido, ou que “espalhe” a deficiência eletrônica pela molécula estabilizará o radical. De uma forma resumida a clivagem de uma ligação mais fraca (menor EDL) formará um radical centrado em carbono mais estável. Portanto, a energia de dissociação de ligação é essencialmente uma medida de estabilidade de radicais livres (CONSTANTINO, 2004; SMITH, 2008; ZAVITSAS, 2010; WODRICH, 2011; POUTSMA, 2011; ZAVITSAS, 2008)

Existem fatores que afetam a estabilidade de um radical. As condições são: número de grupos alquílicos ligados ao radical; ressonância; átomos com pares de elétrons livres adjacentes; eletronegatividade; tamanho do átomo (polarizabilidade); hibridização; e por último, grupos retirados de elétrons adjacentes (ZAVITSAS, 2010; WODRICH, 2011; POUTSMA, 2011; ZAVITSAS, 2008).

A estabilidade de um radical centrado em carbono aumenta com o número de grupos alquílicos ligados ao radical. Nota-se que as EDLs para C-H diminuem quando se percorre do radical metila ao radical terciário, passando por radicais primários e secundários. Sendo as ligações C-H, em carbonos terciários, mais fáceis de serem quebradas, formando espécies radicalares mais estáveis (Figura 2).

Figura 2: Estabilidade radicalar comparada em função do número de grupos alquílicos adjacentes ligados o radical.

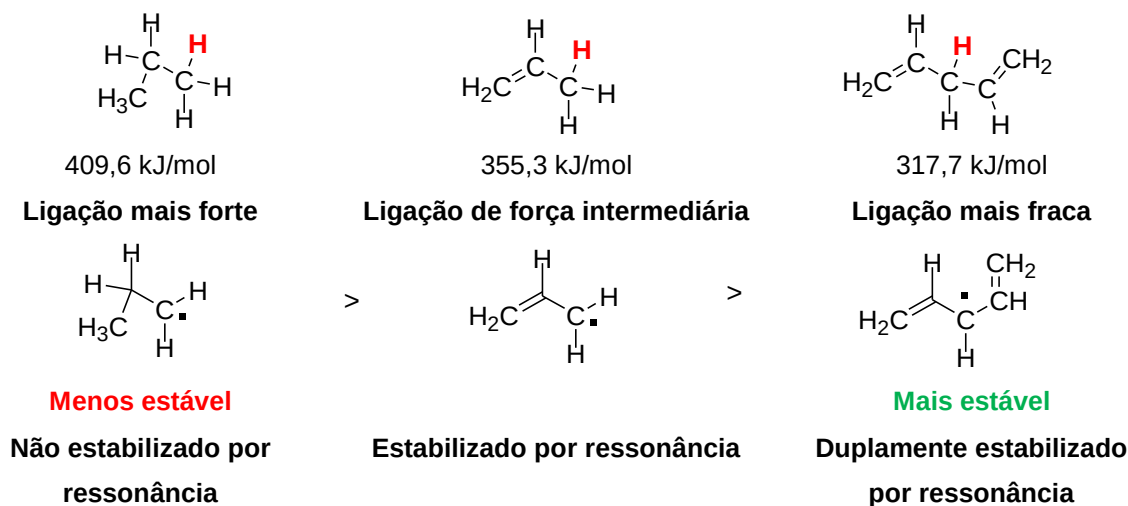
Estabilidade do radical aumenta na ordem metil < primário < secundário < terciário



Ao comparar as forças de ligação de C-H do propano e do propeno, constata-se que este possui uma menor energia de ligação. Esta disparidade é um reflexo da maior estabilidade que a ressonância de um radical alílico proporciona. A ligação C-H se torna ainda mais enfraquecida se houver maior possibilidade de híbridos de ressonância na molécula como é o caso do 1,4-pentadieno (Figura 3).

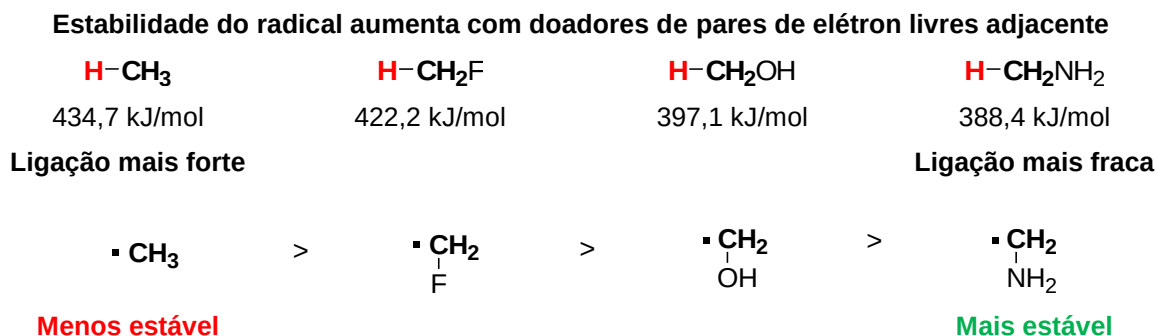
Figura 3: Estabilidade radicalar comparada em função do número de estruturas de híbridos de ressonância possíveis.

Estabilidade do radical aumenta se este é estabilizado por ressonância



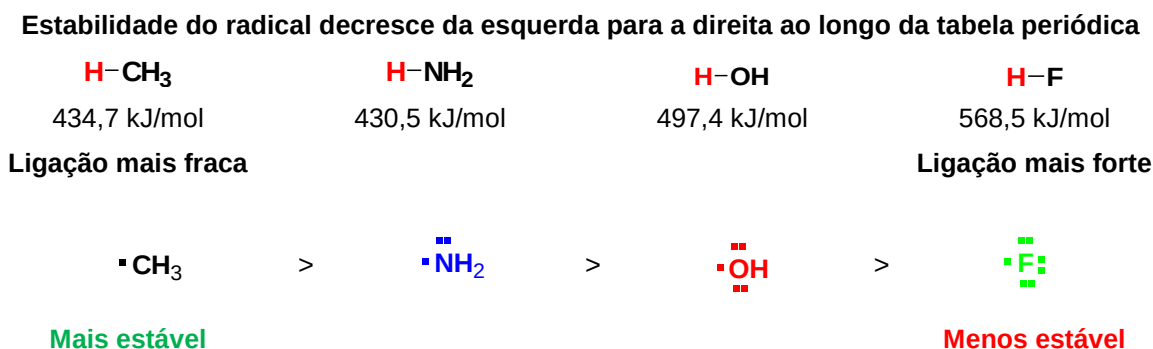
Nota-se uma diferença nas EDL's de C-H entre o metano e o metanol. No metanol esta energia é reduzida devido ao par de elétrons livre estabilizante adjacente do oxigênio, ausente no grupo metila do metano (Figura 4).

Figura 4: Estabilidade radicalar comparada em função da existência de pares de elétron livres em átomos adjacentes ligados ao radical.



Quando se compara as energias de dissociação de ligação entre hidrogênios e ametais do segundo período da tabela periódica, nota-se que a estabilidade radicalar decresce com o aumento da eletronegatividade do ametal, devido a uma menor tendência de a ligação ser rompida homoliticamente (Figura 5).

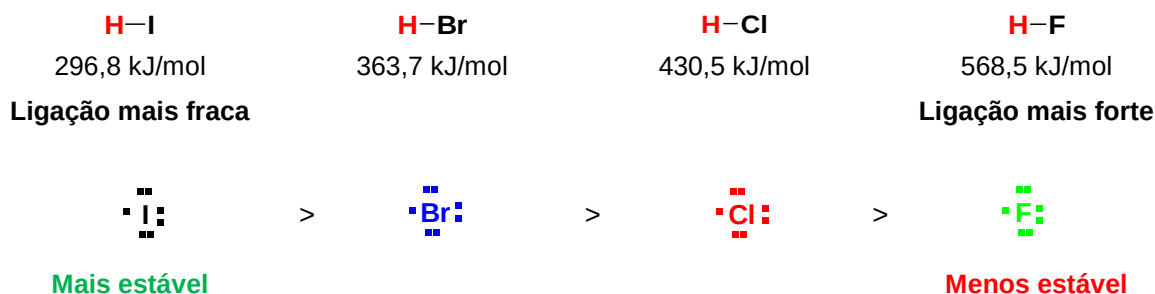
Figura 5: Estabilidade radicalar comparada em relação ao aumento da eletronegatividade, da esquerda para a direita na tabela periódica, do átomo central.



A estabilidade de um radical aumenta com o crescimento do volume atômico do elemento que suporta o elétron desemparelhado. Um elemento maior, possui orbitais eletrônicos mais amplos e mais afastados no núcleo, e dessa forma, “percebem” uma menor mudança de carga efetiva que um átomo menor “perceberia” (Figura 6).

Figura 6: Estabilidade radicalar comparada em relação ao crescimento do tamanho do átomo, de cima para baixo na tabela periódica, central.

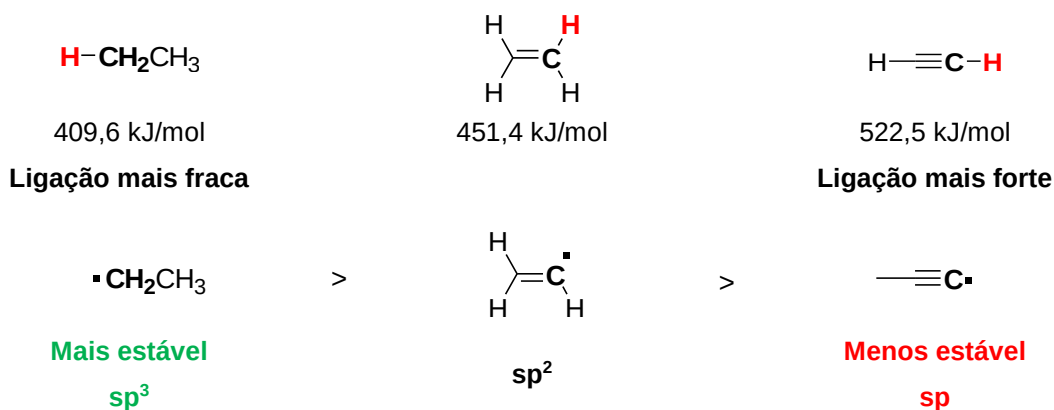
Estabilidade do radical aumenta ao descer numa mesma família da tabela periódica onde o orbital parcialmente preenchido está num átomo maior, e a deficiência eletrônica pode ser espalhada sobre uma área mais ampla



Ao comparar a estabilidade radicalar entre hidrogênios ligados a carbonos com hibridizações diferentes, percebe-se que quanto maior a proporção s do orbital hibridizado, maior é a EDL e menor a estabilidade do radical formado. Isso ocorre analogamente devido ao fator do parágrafo anterior. Quanto mais longe do núcleo o orbital semipreenchido está, mais estável o radical formado será (Figura 7).

Figura 7: Estabilidade radicalar comparada em relação a proximidade do orbital hibridizado com o núcleo atômico.

Estabilidade do radical diminui com a maior proximidade do orbital com o núcleo atômico



Por último, nota-se que radicais são desestabilizados por grupos retiradores de elétrons. Para uma melhor compreensão do fenômeno, usa-se exemplos onde o grupo elétron retirador não pode doar densidade eletrônica ao radical formado, o que estabilizá-lo-ia. Um bom exemplo é quando se compara a EDL de C-H o etano com o trifluoroetano (Figura 8).

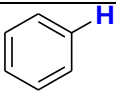
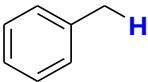
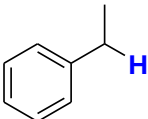
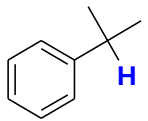
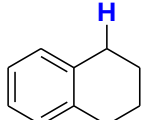
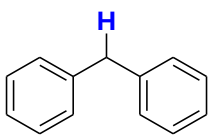
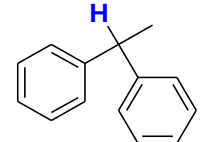
Figura 8: Estabilidade radicalar comparada em relação ao número de elementos elétron retiradores adjacentes ao radical.

Grupos elétron retiradores desestabilizam radicais livres	
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{H}-\text{CH}_2\text{CF}_3$
409,6 kJ/mol	443,1 kJ/mol
Ligação mais fraca	Ligação mais forte
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\cdot\text{CH}_2\text{CF}_3$
Mais estável	Menos estável

Muitos destes fatores auxiliam na explicação e razoabilidade do porquê hidrogênios de posições benzílicas de HAA e HAP serem mais suscetíveis a oxidação radicalar, alvo de estudo deste trabalho, via $\text{OH}\cdot$, do que hidrocarbonetos alifáticos, por exemplo. A Tabela 4 traz os valores de EDL para C-H em diferentes hidrocarbonetos (SENOSIAIN, 2001; CHERKASOV, 2000; KRANENBURG, 2000; LAARHOVEN, 1999).

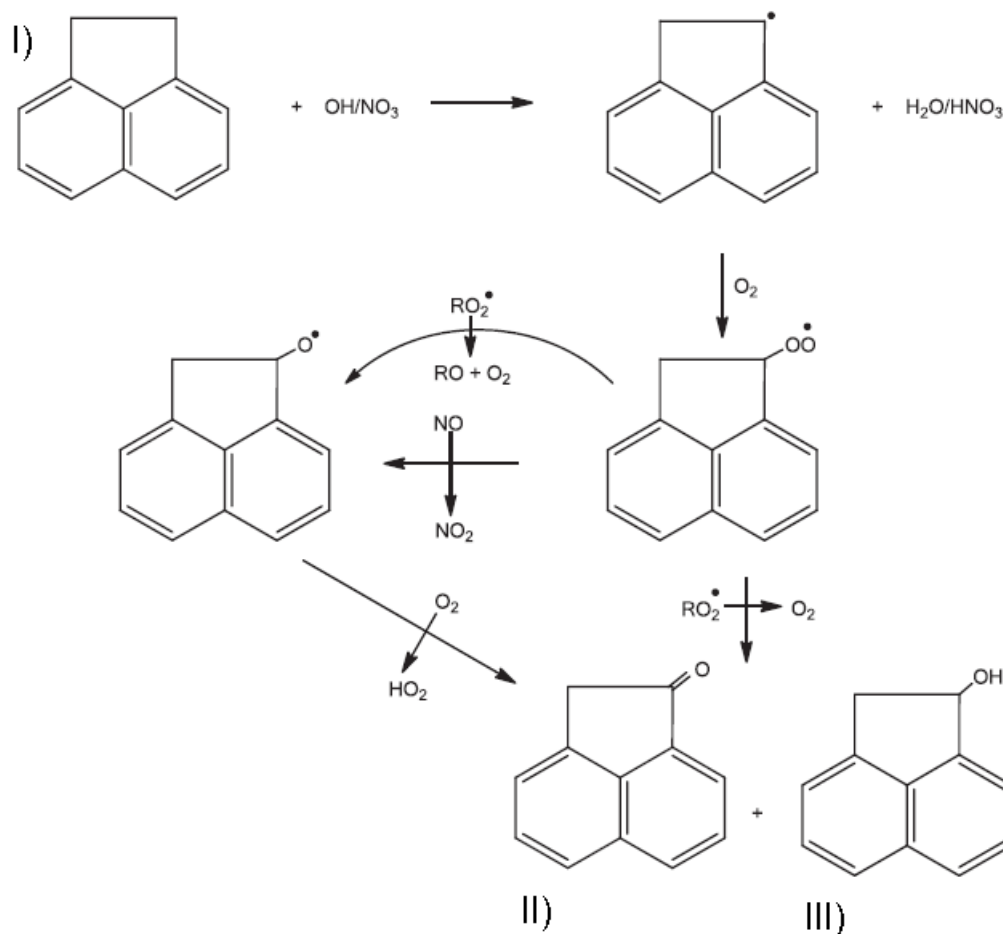
O número de estudos em oxidação de hidrocarbonetos via reação radicalar com TBHP vem aumentando progressivamente na literatura (BURANGE, 2012; SINGH, 2009; BISWAS, 2010; NAKANISHIA, 2009; MIHALJEVIĆ, 2006; ZHANG, 2009; ZHOU, 2013). Entretanto, o mecanismo de sua ação (em grande parte dos casos pautados pelo radical hidroxila), assim como muitas reações radicalares, mesmo que plausíveis, ainda permanecem não compreendidas totalmente. Por outro lado, pode-se afirmar pelas análises dos produtos formados nestas oxidações que o caminho reacional via abstração de H benzílico é um importante caminho reacional na tentativa de elucidar a direção destas transformações (ZHANG, 2009; ZHOU, 2013).

Tabela 4: Energias de dissociação de ligação para ligações (C-H) no benzeno e em posições benzílicas em diferentes hidrocarbonetos.

Composto	Energia de Dissociação de Ligação (EDL) para ligações C-H (kJ/mol)
	473,1
	370,3
	363,7
	353,1
	346,9
	340,6
	339,0

Zhou e colaboradores, por exemplo, descreveram a oxidação de acenafteno (I) em fase gasosa na presença de radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{NO}_3\cdot$. Utilizando a espectrometria de massas foram detectados resíduos carbonílicos (acenaftenona [II]) e de hidroxila (acenaftenol [III]) não aromático em alguns produtos formados, gerando a proposta de mecanismo reacional apresentada no Esquema 6 (ZHOU, 2013).

Esquema 6: Mecanismo proposto para a abstração de H do acenafteno por radicais hidroxila e nitrato segundo Zhou e colaboradores (adaptado).



Além disso, o uso de TBHP combinado com catalisadores metálicos do bloco-*d* tem demonstrado resultados mais seletivos e com rendimentos superiores quando comparados aos que usam o hidroperóxido isoladamente. Os metais possuem a propriedade de acelerar a decomposição do hidroperóxido em radicais hidroxila e coordená-los em sua estrutura. Elementos como Fe (CHENG, 2000; BARTON, 2008; NAKANISHIA, 2009; GLUSHAKOVA, 1983; MIHALJEVIĆ, 2006), Co (HARRIS, 1997; GLUSHAKOVA, 1983), Mn (BURANGE, 2012; GLUSHAKOVA, 1983), V (STEPOVIK, 2009; GLUSHAKOVA, 1983), Cr (ROTHENBERG, 1998; GLUSHAKOVA, 1983), Cu (GLUSHAKOVA, 1983), W (GLUSHAKOVA, 1983), Rh (GLUSHAKOVA, 1983) já foram reportados com esta característica.

O nióbio (Nb) que apresenta vasta e variada aplicabilidade em síntese orgânica e por ter propriedades similares ao vanádio (V) (LACERDA, 2012), se apresenta de forma promissora como catalisador em reações de oxidação benzílicas.

1.4. Os compostos de nióbio e a catálise heterogênea

O elemento químico nióbio (Nb) foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett (ROSE, 1844), entretanto, o mesmo só foi isolado por Bloomstrand em 1866 (SCHLEWTIZ, 1996). A princípio, por ter sido encontrado em amostras de columbita, provavelmente da região de *Nauteague*, que compreende hoje áreas dos estados de Connecticut e Massachussetts nos EUA, o elemento foi chamado de Columbium (Cb) (HATCHETT, 1802; GREENWOOD, 2003). Décadas depois, Heinrich Rose mostrou a existência dos elementos metálicos tântalo e columbium nos minerais de columbita e tantalita, que até então eram considerados o mesmo elemento. Dessa forma, com a nova descoberta, o cientista renomeou o elemento columbium para Niobe, filha do rei Tântalo, em alusão a mitologia grega. Contudo, somente em 1950, a IUPAC oficializou o nome nióbio (GREENWOOD, 2003).

O nióbio (Nb) é um metal de transição (bloco d) e pertence à família (grupo) 5 (antigo 5B) da tabela periódica, mesma família do vanádio (V), tântalo (Ta) e dúbnio (Db). É um metal prateado, brilhante e dúctil, tem estrutura cúbica de corpo centrado, número atômico igual a 41, grau de dureza na escala Mohs de 6, massa atômica relativa igual a 92,906 u, possuindo altos pontos de fusão e ebulição (ENGHAG, 2007; HIRAO, 1997; PEREIRA, 2013). A Tabela 5 traz propriedades físico-químicas dos elementos do grupo 5 (LEE, 1999).

Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos elementos do grupo 5.

Elemento	Raio covalente (Å)	Raio iônico M^{3+} (Å)	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Eletronegatividade de Pauling
V	1,22	0,640	1.915	3.350	6,11	1,6
Nb	1,34	0,720	2.468	4.758	8,57	1,6
Ta	1,34	0,720	2.980	5.534	16,65	1,5
Db	1,49 (est.)	-	-	-	29,3 (est.)	-

O nióbio tem conhecido caráter oxofílico, seus números de oxidação variam de -3 até o +5, sendo este o que garante maior estabilidade ao elemento. A fato de ser

um metal de transição, e possuir orbitais d vazios, torna o nióbio capaz de acomodar um grande número de ligantes apresentando diferentes números de coordenação (GREENWOOD, 2003; HIRAO, 1997; SCHLEWTIZ, 1996; WIGLEY, 1996; LACERDA, 2012). Devido a essas características, a química organometálica do nióbio é muito rica e vantajosa refletindo no aumento recente de publicações na literatura (LACERDA, 2012; LACERDA, 2015; ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2006; KOBAYASHI, 2005).

O Brasil é detentor das maiores reservas de nióbio do mundo (98,2 %), seguido por Canadá, Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groelândia (Dinamarca), Rússia, Finlândia, Gabão, Tanzânia, dentre outros (DNPM, 2015). A Tabela 6 ilustra a grande superioridade brasileira no mundo em termos de reserva mineral de nióbio.

Tabela 6: Reserva e produção de nióbio em 2014.

Países	Reservas (t)	Produção (t)
Brasil	10.827.843	88.771
Canadá	200.000	5.000
Outros países	Nd	1.000
Total	11.027.843	94.771

Além de possuir as maiores reservas, o Brasil também é o maior produtor do nióbio, com aproximadamente 94 % da produção mundial (88.771 toneladas do metal). Em território nacional, as reservas minerais lavráveis de nióbio se encontram nos estados de Minas Gerais, Amazônia, Rondônia, Paraíba e em Goiás (PEREIRA, 2013; DNPM, 2015). Em Minas Gerais, na cidade de Araxá, e em Goiás, na cidade de Catalão, se encontram reservas lavráveis de minério pirocloro com produção de 411,15 e 106,8 Mt/ano respectivamente (DNPM, 2015). A companhia responsável pela maior parte da mineração do nióbio no país é a CBMM (KOUPTSIDIS, 2008).

Devido a sua versatilidade, vantagem econômica e disponibilidade de suprimento no longo prazo, a liga ferro-nióbio tem apresentado crescimento de aceitação e utilização mundial (MME, 2010). O Brasil opera oferta e produção suficiente desta liga para suprir a demanda mundial. Estados Unidos (30%), China (23%), Japão (11%), entre outros são atendidos por quantidades que variam de

90.000 a 100.000 toneladas, gerando valores negociados de aproximadamente 1,7 bilhões de dólares em 2014 (MME, 2010; DNPM, 2015).

Na natureza, o nióbio possui uma abundância relativa e intermediária a outros metais de cerca de 24 partes por milhão. Devido ao seu carácter oxofílico já descrito, o nióbio nunca ocorre como metal, mas sempre em rochas minerais, muitas vezes associado ao tântalo com quem possui forte afinidade geoquímica. Existem aproximadamente 90 tipos diferentes de espécies minerais com o nióbio e o tântalo, normalmente em forma de hidróxidos, silicatos ou boratos. Pode-se destacar os minérios columbita-tantalita, pirocloro, bariopirocloro com teores máximos de Nb_2O_5 de 76, 71 e 67 %, respectivamente, sendo os dois primeiros as principais fontes de nióbio existentes no Brasil e no mundo (DNPM, 2008; PEREIRA, 2013).

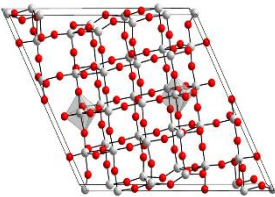
O nióbio é ideal para aplicações siderúrgicas, metalúrgicas e químicas devido a sua alta resistência à corrosão, alta condutividade elétrica, além de boa ductibilidade e maleabilidade (SCHLEWTIZ, 1996). O metal é utilizado na fabricação de aço e aço inoxidável, superligas, supercondutores, jóias, moedas comemorativas, iluminação pública, implantes cirúrgicos, plataformas marinhas, lâminas de barbear, etc (DNPM, 2008; GLOWACKI, 2002; BIASON, 1991; CHIOU, 1971; GNADENBERGE, 2006).

Além das suas vastas aplicações industriais, o nióbio vem atraindo interesse de diversos grupos de pesquisa, devido à versatilidade de seu uso em síntese orgânica. O nióbio pode atuar como ácido de Lewis e catalisar reações que não ocorreriam sem sua presença. Não obstante, os óxidos de nióbio e seus derivados foram descritos como compatíveis para muitas reações orgânicas (LACERDA, 2012; LACERDA 2017; ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2006; GUO, 1993)

Os catalisadores de nióbio oferecem vantagens por serem heterogêneos apresentando estabilidade química e térmica, boa acessibilidade e porosidade, fato que pode ser evidenciado pela ancoragem dos grupos orgânicos em seus sítios ativos, além disso, podem ser recuperados e reaproveitados. O desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados em geral emerge como soluções sustentáveis para potencializar as estruturas macroscópicas. Essas partículas apresentam maior superfície de contato, aumentando a exposição dos reagentes no sítio ativo produzindo maiores rendimentos em situações reacionais mais brandas (MACEDO, 2006; ABREU, 2005; POLSHETIWAR, 2010; RANI, 2014).

O óxido de nióbio, pentóxido de nióbio ou ácido nióbico, é um pó branco que pode ser dissolvido somente em fusão (em KHSO_4 , por exemplo), ou em ácidos e/ou bases como HF e NaOH, respectivamente. Ele é preparado pela hidrólise de soluções alcalinas de niobatos, pentacloreto de nióbio ou por precipitação por amônia de solução de ácido fluorídrico contendo compostos de nióbio. O óxido hidratado obtido é posteriormente submetido à calcinação. As fases cristalinas formadas são determinadas pelo tratamento térmico utilizado, sendo praticamente todas as mudanças de fase nessa etapa irreversíveis (ECKERT, 2005). A Tabela 7 apresenta as propriedades físico-químicas do óxido de nióbio.

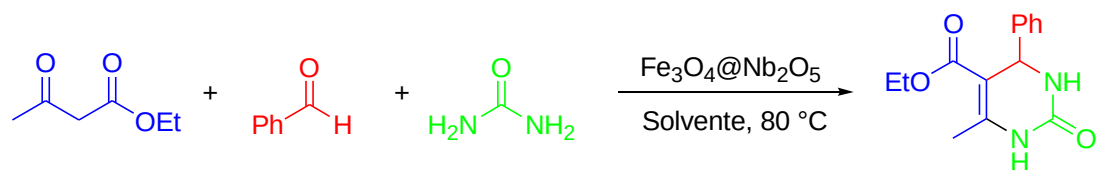
Tabela 7: Propriedades físico-químicas do óxido de nióbio.

Óxido de nióbio (estrutura ortorrômbica)	Massa Molar (g/mol)	P.F.(°C)	Solubilidade	Densidade (g/cm ³)
	265,81	1.512	Insolúvel em água Solúvel em HF	4,60

As aplicações de óxido de nióbio (nanoestruturado ou não) e seus filmes finos foram descritas em: metalurgia (na produção de materiais rígidos), indústria óptica (como aditivo anti-desvitrificante em vidro derretido), células solares e diodos emissores de luz, dispositivos de detecção em geral, baterias e supercapacitores, dispositivos eletrocromáticos e em síntese orgânica (ECKERT, 2005, MACEDO, 2006; ABREU, 2005; POLSHETIWAR, 2010; RANI, 2014).

Paixão e colaboradores, por exemplo, empregaram um catalisador de hematita (Fe_3O_4) dopado com Nb_2O_5 nanoestruturado em uma reação multicomponente de Biginelli visando à síntese de derivados de 1,4-di-hidropirimidinonas (Esquema 7). O resultado foi um rendimento de 99 % utilizando 0,1 % em mol de catalisador para a mistura de hematita e óxido de nióbio nanoestruturado, bem superior aos 60% obtido pela adição de 0,6% em mol de hematita pura (LIMA, 2014).

Esquema 7: Síntese de 1,4-di-hidropirimidinonas por meio da reação multicomponente de Biginelli.



2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar o uso de óxido de nióbio, amorfos ou cristalinos, como catalisadores em reações de oxidação radicalar, usando tert-butil-hidroperóxido (TBHP) como oxidante, de hidrocarbonetos alquil aromáticos (HAA) e aromáticos policíclicos (HAP) visando a obtenção de derivados benzílicos oxigenados destes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

3.1.1. Reagentes e processos cromatográficos

Os reagentes e solventes utilizados durante o trabalho foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich®. O óxido de nióbio amorfo (Nb_2O_5) foi também adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich®, enquanto que o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) de denominação HY-340 foi obtido por doação da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) e o óxido de nióbio cristalino pelo método sol-gel sintetizado conforme procedimento descrito neste trabalho.

Os hidrocarbonetos e derivados utilizados nos estudos de oxidação foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich®.

As cromatografias em camada delgada (CCD) foram realizadas em sílica gel 0,2 mm Sigma depositada em alumínio. As amostras foram reveladas em uma lâmpada UV da marca Boiton de emissão com comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm.

As purificações por cromatografia em coluna (CC) foram realizadas com sílica gel 60 (70-230 mesh) da Sigma-Aldrich®, utilizando misturas de hexano e acetato de etila como eluente em diferentes proporções dependendo do substrato oxidado e produto obtido. Os solventes comerciais foram convenientemente purificados conforme métodos usuais (ARMAREGO, 2009).

3.2. Instrumentação e análise

3.2.1. Difractometria de raios X (DRX)

A DRX foi realizada em um equipamento difratômetro Rigaku RINT2000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizando 40 kV e 20 mA. Equipamento situado na Central de Laboratórios de Pesquisa I (CASCA I – Unesp - Campus Bauru).

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi realizada utilizando equipamentos EVOL15 Zeiss, equipamento situado na Central de Laboratórios de Pesquisa IV (CASCA IV – Unesp - Campus Bauru), e FEG-MEV JEOL modelo 7500F situado no Instituto de Química de Araraquara (IQ-Unesp). Condições: sem recobrimento, em substrato de silício, 20 kV.

3.2.3. Cromatografia Gasosa (CG)

Os cromatogramas foram obtidos num sistema cromatográfico gasoso modelo Clarus 600 da PerkinElmer (Waltham, MA, USA). O sistema é equipado com amostrador automático, detector de ionização de chama (DIC) (*Flame Ionization Detector – FID*), uma coluna cromatográfica Elite-Wax (30 m x 0,25 mm DI x 0,25 μm) de fase estacionária polar de PEG (polietilenoglicóis), conectada a uma coluna de proteção de 5m x 0,53mm DI e seringa de injeção com capacidade de 5,0 μL com agulha de 0,47 mm DI. O método padronizado utilizou injeção de 2,0 μL com tipo de injeção POC (Programmable on-column), split de razão 1:20, fluxo de N_2 em 450 mL/min. As rampas de aquecimento variaram de acordo com o hidrocarboneto a ser oxidado estudado. Equipamento situado no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos (LSOP – Unesp – Campus Bauru).

3.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H , 400 MHz; RMN de ^{13}C , 100 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplo dubleto, t = tripleto, td = triplo dubleto, m = multipleteo, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa. Equipamento situado no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP - USP).

3.3. Procedimento para a síntese de óxido de nióbio nanoestruturadas pelo método sol-gel e hidrotermal

Em um béquer com agitação magnética, foram adicionados 30 mL de álcool *n*-butílico e 6 mL de ácido acético. Em seguida 2,6 g de pentacloreto de nióbio (NbCl_5) foram adicionados à solução. A solução transparente e pouco viscosa foi deixada sob agitação até homogeneização e emergida em banho ultrassônico de bancada (132 W e 40 Hz) por 60 min.

Na síntese de sol-gel a solução homogeneizada foi posteriormente concentrada em chapa de aquecimento até aproximadamente $\frac{1}{4}$ de seu volume. O gel resultante final, amarelo escuro e viscoso, foi calcinado em diferentes temperaturas, em 500 e 800 °C por 60 min, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. A técnica sol-gel utilizada neste trabalho seguiu o protocolo de Schmitt para síntese de óxidos de TiO_2 . Esta técnica é conhecida por obter partículas nanoestruturadas com tamanho uniforme (SCHMITT, 1998).

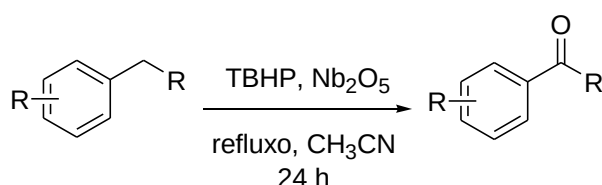
Em contraste, para a técnica hidrotermal, a solução homogeneizada foi introduzida num micro-ondas adaptado (Panasonic Piccolo 800 W), acoplado a um controlador externo de temperatura (Incon CNT120) e tratado a 150 °C por 10, 20 e 40 min. As amostras formadas foram centrifugadas e secas em estufa.

3.4. Procedimento geral para a oxidação de HAA e HAP utilizando TBHP e compostos de nióbio

Durante a realização deste trabalho, muitas variáveis como solvente, quantidade de solvente/concentração de reagentes, quantidade de catalisador (Nb_2O_5), morfologia e estrutura do catalisador, temperatura e atmosfera reacional foram testadas com o intuito de otimizar o processo naquele onde houvesse a melhor porcentagem de conversão do hidrocarboneto (HAA ou HAP) em cetona aromática. Os resultados destas avaliações estão descritas no item 4.4 deste trabalho.

Desta forma, o procedimento geral aqui descrito (Esquema 8) se refere ao processo otimizado onde é similar ao descrito por Burange e colaboradores (BURANGE, 2012). Em um balão reacional foram adicionados: o hidrocarboneto (1,0 mmol), o TBHP (3,0 mmol, 0,3862g), o catalisador (Nb_2O_5 amorfo 10 mol %) e 3 mL de CH_3CN . O óxido catalisador foi ativado previamente, sendo aquecido a 100°C de 10 a 15 minutos. A mistura reacional foi sonicada por 10 minutos e então agitada ao refluxo (aprox. 90°C) por 24 horas.

Esquema 8: Oxidação de hidrocarbonetos (HAP ou HAA) em cetonas aromáticas.



As reações foram inicialmente monitoradas por CCD com o intuito de investigar “spots” diferentes dos padrões primários de hidrocarboneto ou álcool.

Após o término do tempo reacional de 24 h cessou-se a agitação no balão reacional para precipitação do catalisador e a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente. Uma alíquota de 40 μL foi pipetada do balão reacional e transferida para um tubo de ensaio onde foi diluída com 2 mL de acetado de etila e seca com sulfato de magnésio anidro. Então, 1 mL do conteúdo do tubo de ensaio foi transferido para um vial com tampa e submetido a análise em cromatógrafo gasoso.

Além disso, rotineiramente, todo o produto reacional excedente foi extraído e guardado em freezer para reaproveitamento futuro de reagente e para purificação de produtos por cromatografia em coluna. Os produtos foram purificados por

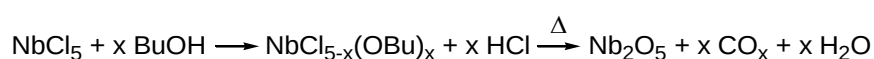
cromatografia de coluna em sílica gel eluindo-se majoritariamente em um mistura de solventes de hexano:acetato de etila de proporções variáveis dependendo do hidrocarboneto utilizado.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Síntese do óxido de nióbio nanoestruturado pelo método sol-gel e hidrotermal

O gel precursor gerado a partir da solução homogeneizada, quando tratado termicamente (micro-ondas ou forno) se decompõe num pó de coloração branca sugerindo a completa decomposição de material orgânico conforme Esquema 9.

Esquema 9: Proposta de reação das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método sol-gel.



Após as reações, os óxidos foram retirados do forno e macerados em almofariz e pistilo para aqueles sintetizados utilizando a técnica sol-gel; lavados, centrifugados e secados em estufa, no caso do hidrotermal. Em ambos os casos os óxidos foram devidamente estocados e etiquetados. A Tabela 8 abaixo apresenta os rendimentos em massa das amostras sintetizadas.

Tabela 8: Dados dos rendimentos obtidos das resinas após calcinação em diferentes temperaturas, partindo de aproximadamente 2,6 g de NbCl₅.

Amostra	Massa obtida (g)
SG-500	1,12
SG-800	1,08
HM-15010	0,95
HM-15020	0,89
HM-15040	1,03

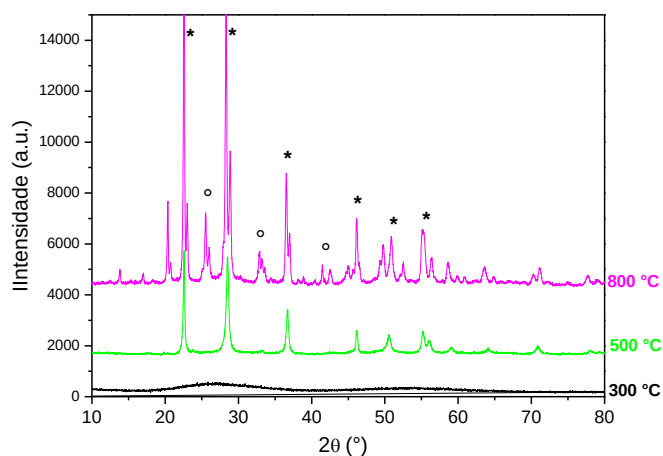
Os óxidos foram posteriormente submetidos ao DRX e MEV.

4.2. Caracterização físico-química do óxido de nióbio nanoestruturado

4.2.1. Difractometria de raios X (DRX)

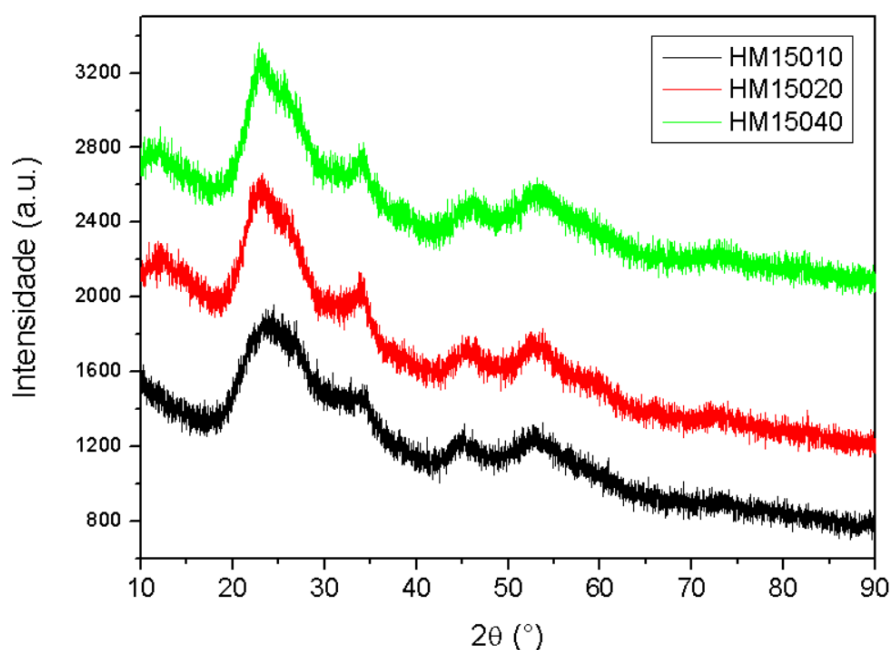
Os óxidos sintetizados foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX) junto ao Nb_2O_5 amorfo obtido comercialmente. O DRX é uma técnica de caracterização estrutural que possibilita acompanhar a evolução e identificação das fases cristalinas formadas; os difratogramas estão apresentados na Figura 9 e 10. Os difratogramas (Figura 9) obtidos para o pentóxido de nióbio comercial apresenta um halo de difração característico para materiais amorfos. Porém, ao analisar o óxido SG-500, o difratograma indicou picos característicos da fase cristalina hexagonal (JCPDS 28-0317, Figura 11), denotados pelo símbolo *. Em 800 °C (amostra SG-800) observou-se o crescimento de uma segunda fase cristalina, denotada pelo símbolo ° na Figura 9, de acordo com a fase cristalina ortorrômbica (JCPDS 30-0873, Figura 12).

Figura 9: Difractometria de raios-X (DRX) das amostras de óxido de nióbio sintetizadas pelo método sol-gel.

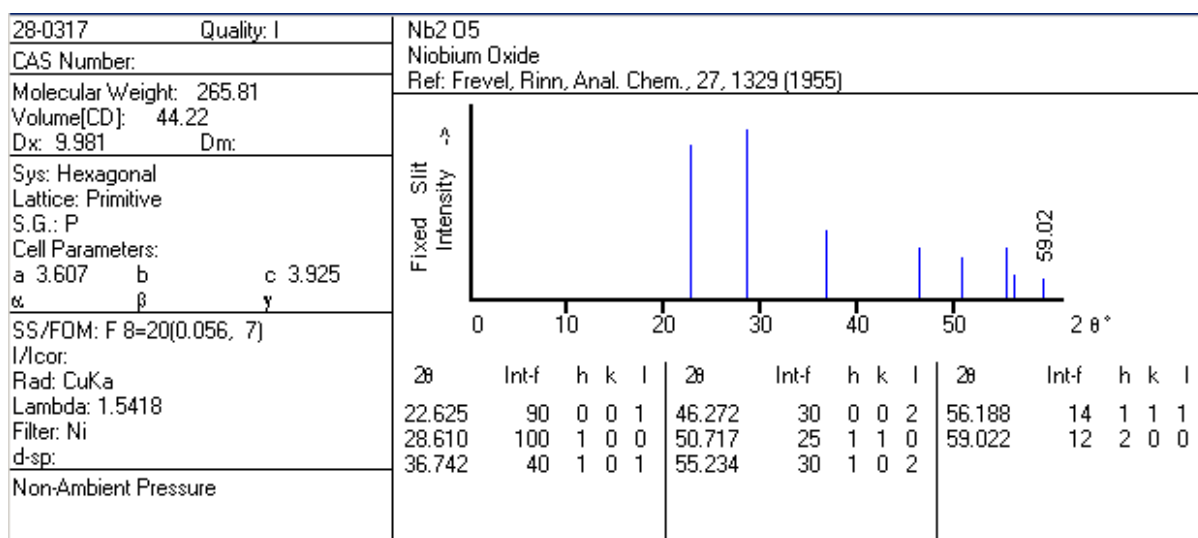
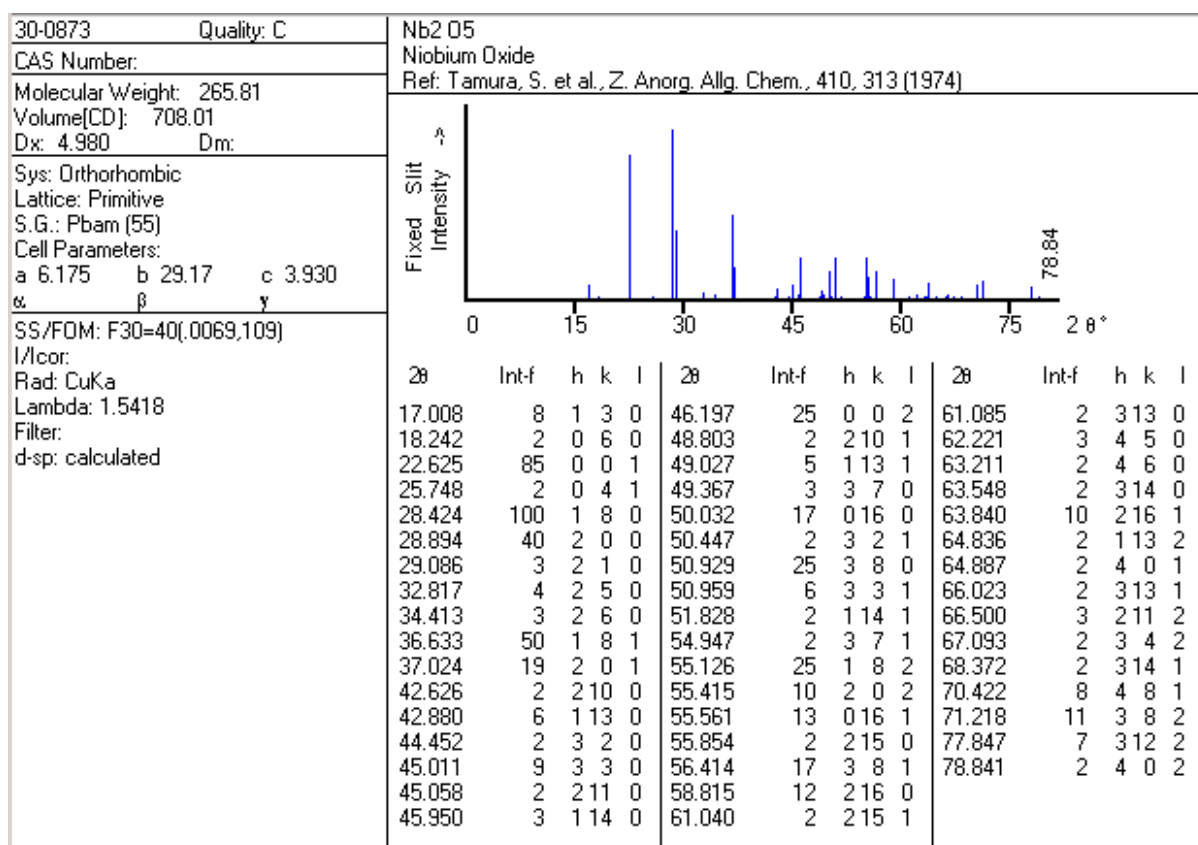


Quanto ao difratograma para os óxidos sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (Figura 10), pode-se notar um halo de difração predominantemente amorfo, porém com picos característicos do surgimento de uma fase cristalina. Os difratogramas das amostras HM apresentam picos largos e poucos definidos em regiões semelhantes aquelas sintetizadas pelo método sol-gel, porém muito menos pronunciados, o que dificulta a identificação da fase cristalina formada. Vale ressaltar que utilizando esse método de síntese não foi realizado o processo de sinterização, como nas amostras sintetizadas pelo processo de sol-gel.

Figura 10: Difratometria de raios X (DRX) das amostras de óxido de nióbio sintetizadas pelo método hidrotermal.



Pela análise dos difratogramas verifica-se também que a intensidade relativa dos picos de difração aumenta sensivelmente com a elevação da temperatura, sugerindo aumento da cristalinidade do material. É evidente, portanto, uma correlação entre os processos de cristalização da fase e eliminação dos componentes orgânicos residuais dos precursores descritos previamente no Esquema 9.

Figura 11: Ficha cristalográfica (JCPDS 28-0317) da fase hexagonal do Nb₂O₅.**Figura 12:** Ficha cristalográfica (JCPDS 30-0873) da fase ortorrômbica do Nb₂O₅.

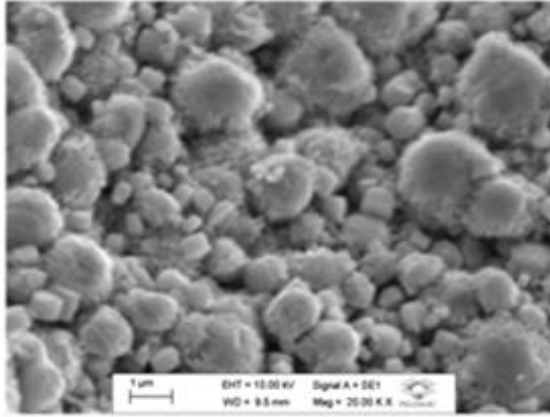
4.2.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Os óxidos sintetizados (Figura 13) a 500 (SG500 [A]) e 800 °C (SG800 [B]) revelam que, no caso na síntese via rota sol-gel, em menores temperaturas as partículas apresentam-se com forma de cúbica irregular (de 0,2 a 1 µm de tamanho e, de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico, essas partículas sinterizam e dão origem a estruturas aglomeradas e de forma esférica com tamanhos variando entre 0,2 a 2,0 µm.

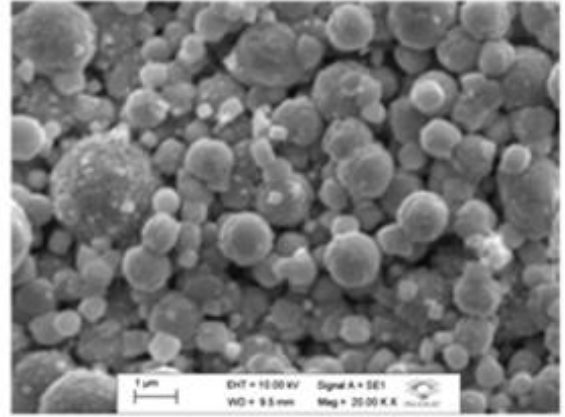
Já para as amostras sintetizadas pelo método hidrotermal (Figura 13 [C, D e E], a micrografia revela de forma geral que as partículas apresentam tamanhos de aproximadamente 100 nm e se agregam com maior facilidade que as sintetizadas pelo método sol-gel. As partículas têm uma morfologia variando entre cúbica, quadrilátero irregular e esférica e se apresentam, de forma geral, com tamanhos regulares e agregadas. É possível notar que as partículas obtidas em 10 min possuem borda menos definida, o que pode ser em consequência da maior quantidade de material orgânico, proveniente dos precursores, o que poderia resultar na dificuldade de ajustar o foco do microscópio, uma vez que as medidas foram realizadas sem recobrimento. As amostras tratadas por 20 min apresentam-se com contorno de grão melhores definidos e agregados menores do que as tratadas por 40 min. Nas amostras tratadas por 40 min podemos notar a coalescência dos grãos, característico do processo de Ostwald Ripening (RATKE, 2002).

Figura 13: Micrografias geradas das amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas pelo método sol-gel SG500 (A), SG800 (B); e hidrotermal HM15010 (C), HM15020 (D) e HM15040 (E) ampliadas em 30000 vezes.

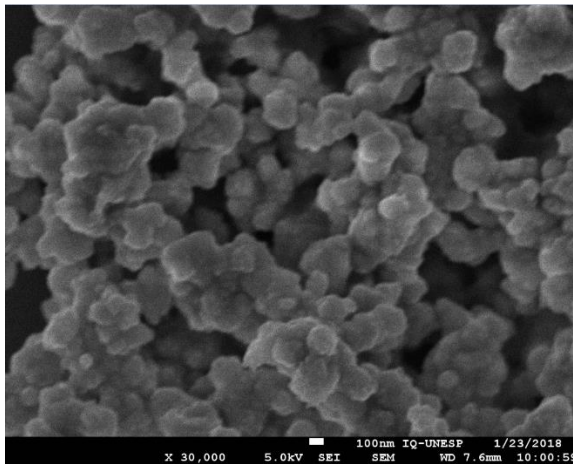
A)



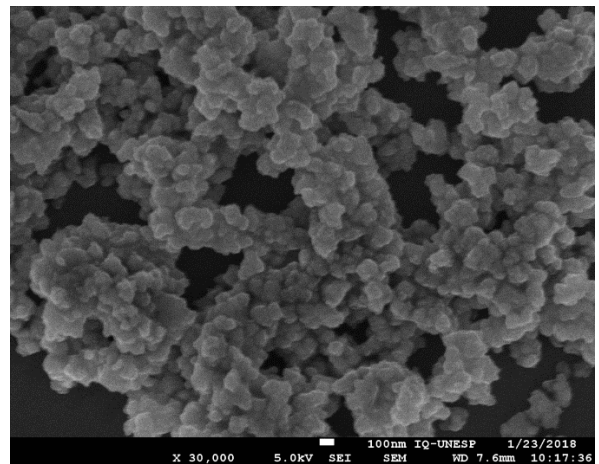
B)



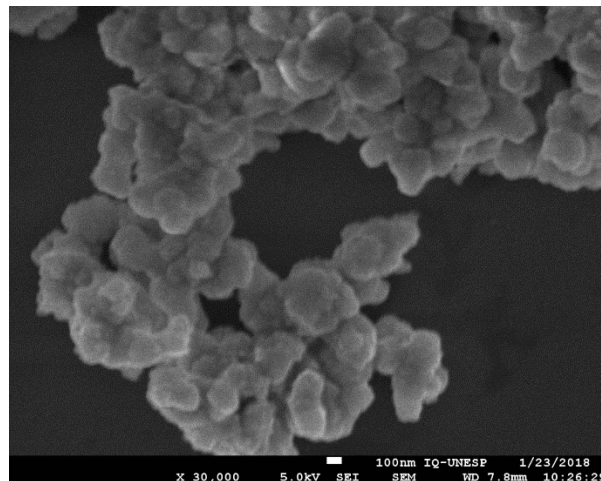
C)



D)



E)



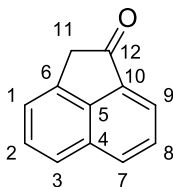
4.3. Otimização cromatográfica para determinação qualitativa e quantitativa dos derivados oxidados de HAA e HAP

4.3.1 Acenafteno

A partir de injeções no cromatógrafo de padrões primários de acenafteno (Figura 17) e 1-acenatenol (Figura 18), adquiridos comercialmente, e a investigação de alíquotas de reações de oxidação do acenafteno foi definido um método cromatográfico para análise quantitativa e qualitativa desta reação. O método cromatográfico otimizado para análise dos produtos oxidados do acenafteno consistiu numa rampa de aquecimento primeiramente a 180 °C, sem taxa de aquecimento, com permanência de 1,5 min; posteriormente um aquecimento até 195 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min, com permanência de 1,5 min; logo após um novo aquecimento até 215 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com permanência de 1,5 min; finalizando com um último aquecimento até 245 °C, com razão de aquecimento de 15 °C/min, com permanência de 1,5 min; totalizando um tempo de corrida total de mais ou menos 11 min.

Durante a investigação das reações de oxidação do acenafteno foi identificado uma mancha (produto) por CCD diferente daquelas observadas pelos padrões primários de acenafteno e acenaftenol. O produto foi isolado por cromatografia em coluna utilizando eluente hexano:acetato na proporção 4:1. Após análise de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C constatou-se que o produto formado era a cetona correspondente, a acenaftenona (Figura 14).

Figura 14: Numeração da acenaftenona para fins de atribuição de sinais espectroscópicos de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C .



Analisando o espectro de RMN de ^1H da acenaftenona (Figura 15), pode-se observar em 8,11 ppm um dubleto com integral para um hidrogênio referente ao H7, com constante de acoplamento (J) igual a 8,3Hz. Já em 7,98 ppm, tem-se um dubleto

com integral para 1 hidrogênio concernente ao H9 com $J=7,1\text{Hz}$. No deslocamento de 7,84 ppm tem-se um dubleto integrando para 1 hidrogênio relativo ao H3 ($J=8,3\text{Hz}$). Em 7,73 ppm tem-se um duplo dubleto com integral para 1 hidrogênio referente ao H2 com constante de acoplamento igual a $J_1=8,1$ e $J_2=7,1\text{Hz}$. Em 7,62 ppm, da mesma forma, se observa um duplo dubleto com integral para 1 hidrogênio concernente ao H8 com constante de acoplamento igual a $J_1=8,6$ e $J_2=7,1\text{Hz}$. No deslocamento de 7,49 ppm tem-se um dubleto integrando para 1 hidrogênio relativo ao H1 ($J=6,8\text{Hz}$). Por fim, em 3,85 ppm, tem-se um singleto com integral para 2 hidrogênios referente ao H11 e H11'. Na Tabela 9 são descritos os dados espectroscópicos de RMN- ^1H para a acenaftenona.

Figura 15: Espectro de RMN- ^1H para a acenaftenona.

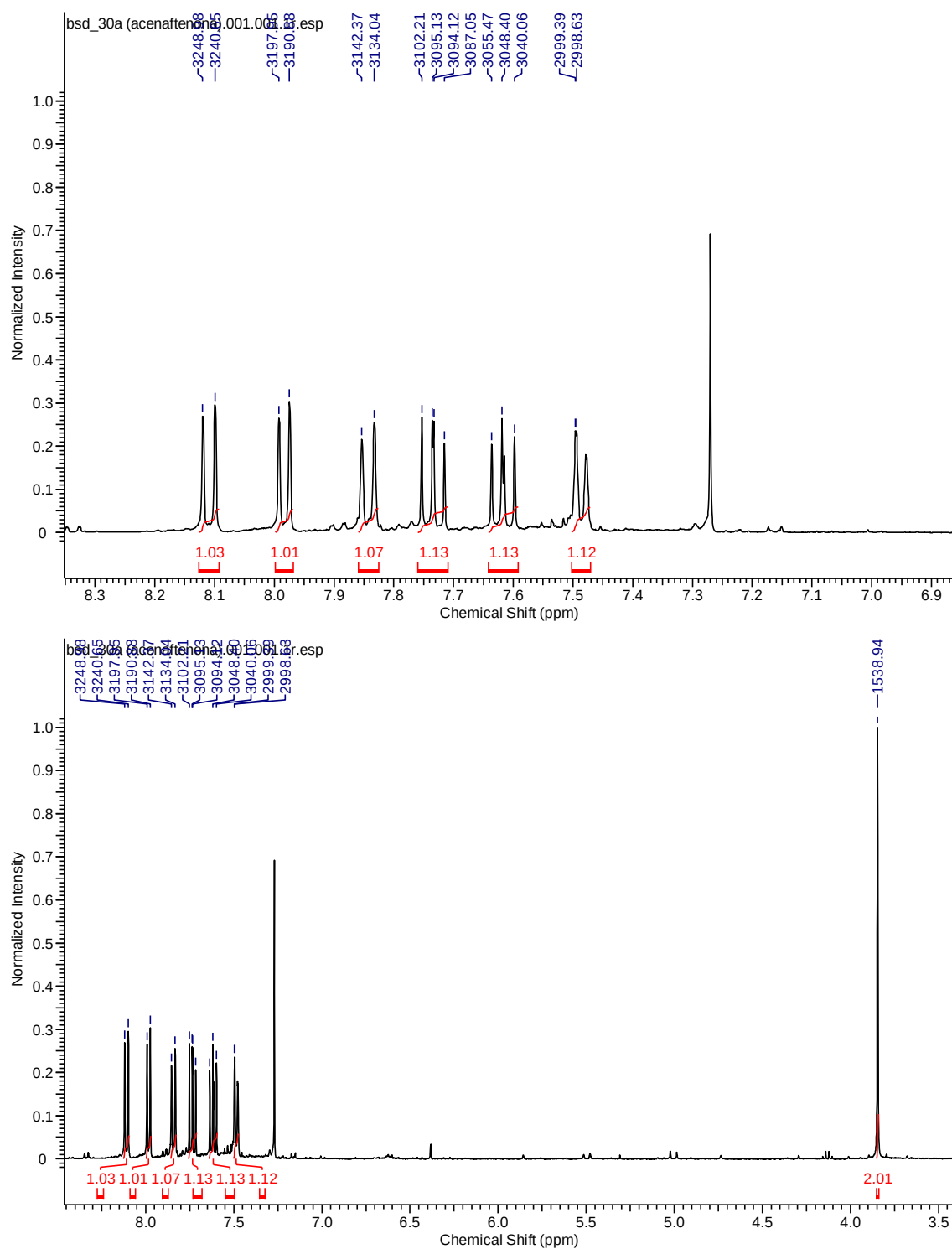


Tabela 9: Dados espectroscópicos de RMN-¹H para a acenaftenona.

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,11	H7	d	$J = 8,3$
7,98	H9	d	$J = 7,1$
7,84	H3	d	$J = 8,3$
7,73	H2 e H2'	dd	$J_1 = 8,1$ $J_2 = 7,1$
7,62	H8 e H8'	dd	$J_1 = 8,6$ $J_2 = 7,1$
7,49	H1	d	$J = 6,8$
3,85	H11 e H11'	s	-

Observando o espectro de RMN de ¹³C da acenaftenona (Figura 16), pode-se ver primeiramente em 203,5 ppm o carbono carbonílico C12. Em 143,0; 135,0; 134,7 e 131,0 ppm têm-se os 4 carbonos quaternários C5, C4, C6 e C10, respectivamente. Já em 131,5; 128,4; 128,0; 124,0; 121,5 e 121,1 ppm têm-se os 6 CH's da molécula, relativo aos carbonos C1, C2, C3, C7, C8 e C9, respectivamente. Por fim, no deslocamento de 42,0 ppm, tem-se o único CH₂ da molécula relativo ao C11. Na Tabela 10 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN-¹³C da acenaftenona.

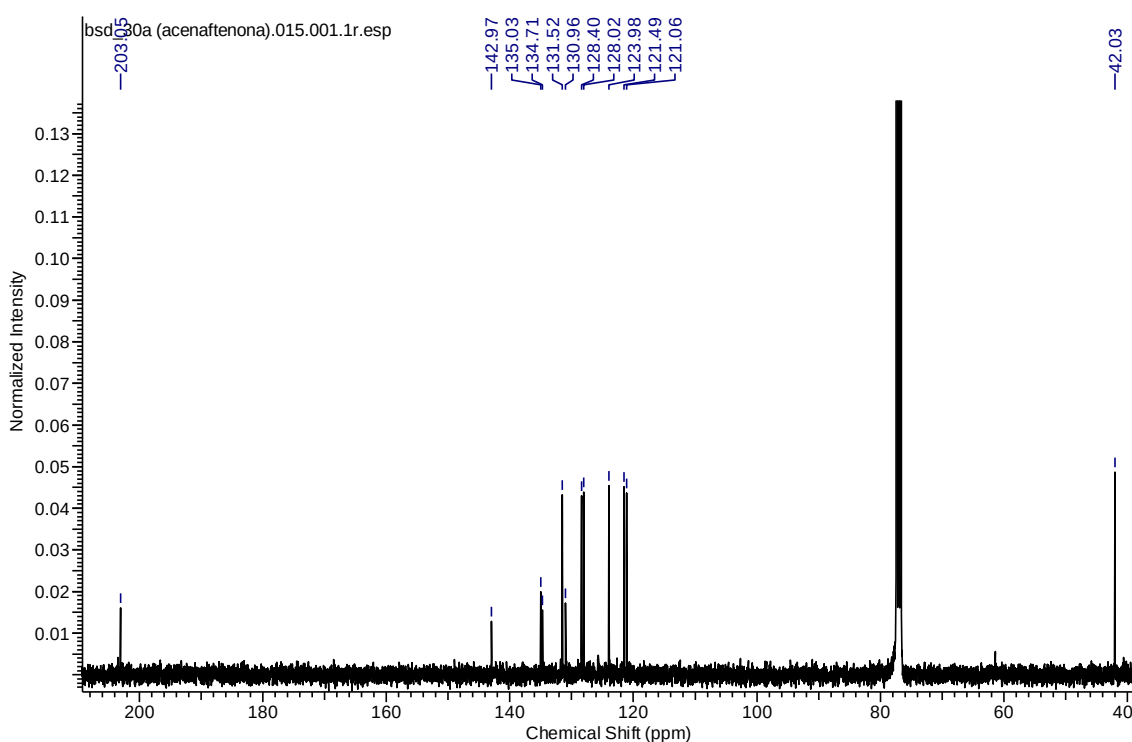
Figura 16: Espectro de RMN-¹³C para a acenaftenona.

Tabela 10: Dados espectroscópicos de RMN-¹³H para a 1-indanona.

δ (ppm)	Atribuição
203,5	C12
143,0	C5
135,0	C4
134,7	C6
131,5	C1
131,0	C10
128,4	C2
128,0	C3
124,0	C7
121,5	C8
121,1	C9
42,0	C11

A Tabela 11 traz a relação dos componentes analisados, seus tempos de retenção e o fator de correção calculado para acenafteno e acenaftenona a partir de soluções elaboradas com mesma molaridade.

Tabela 11: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do acenafteno.

Padrão	TR (min)	Conc. (mmol/mL)	RI (Área[uV*s])	RIN para 0,05 mmol/mL (uV*s)	FR
Acenafteno	3,874	0,0531	1591256,97	1498358,73	1,0000
Acenaftenol	9,809	-	-	-	-
Acenaftenona	7,852	0,0505	1061890,42	1051376,65	0,7016

TR = tempo de retenção; [] = concentração; RI = resposta da injeção; RIN = resposta da injeção normalizada; FR = Fator de Resposta.

Figura 17: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de acenafteno.

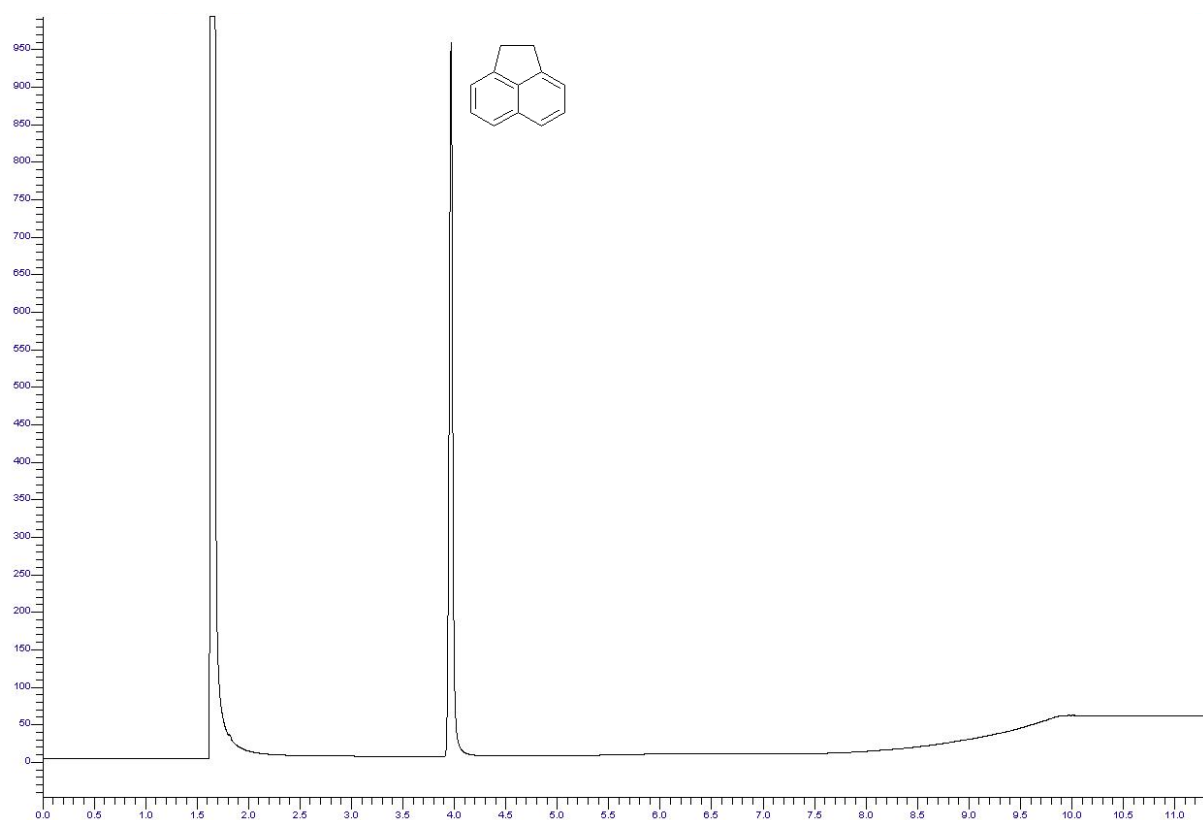
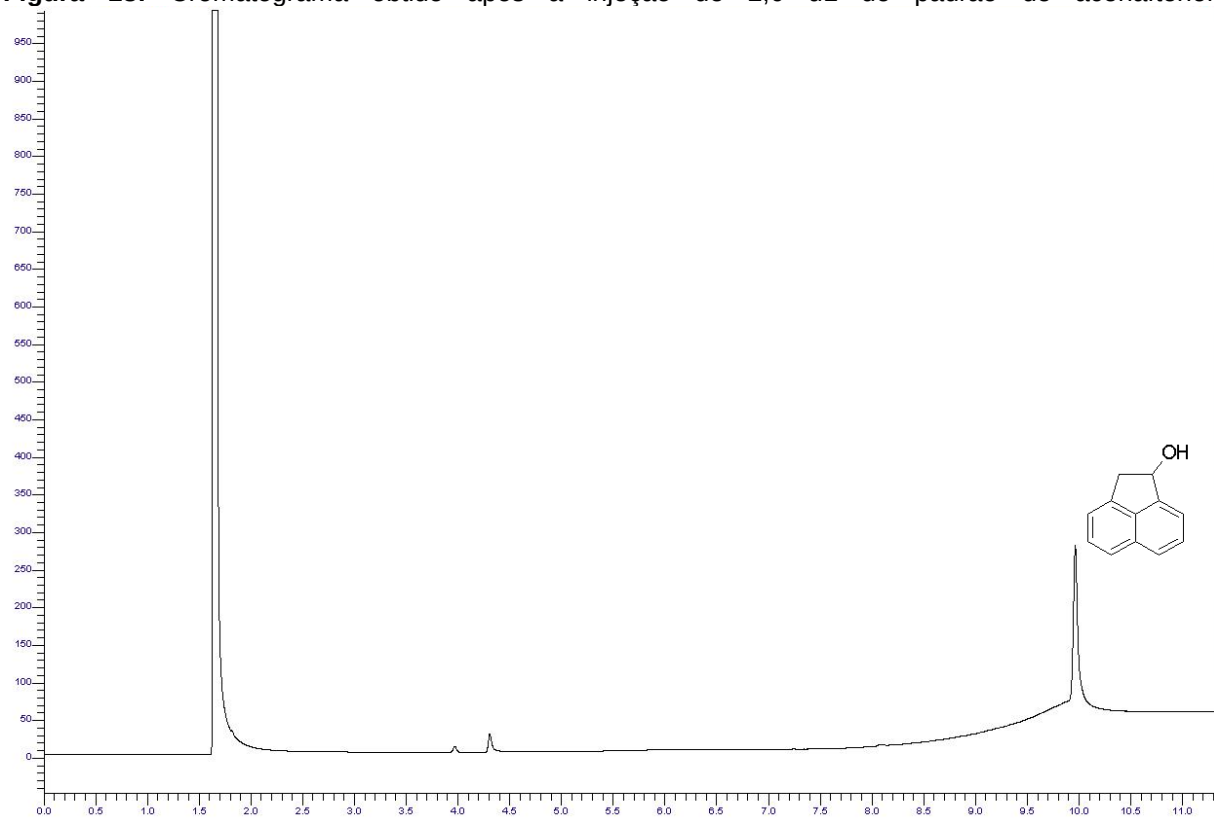


Figura 18: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de acenaftenol



4.3.2 Difenilmetano

A partir de injeções no cromatógrafo de padrões primários de difenilmetano (Figura 19) e difenilmetanol (Figura 20), adquiridos comercialmente, e a investigação de alíquotas de reações de oxidação do difenilmetano com o padrão primário de benzofenona, também adquirida comercialmente, foi definido um método cromatográfico para análise quantitativa e qualitativa desta reação. O método cromatográfico otimizado para análise dos produtos oxidados do difenilmetano consistiu numa rampa de aquecimento primeiramente a 180 °C, sem razão de aquecimento, com permanência de 0,5 min; finalizando com um último aquecimento até 245 °C, com razão de aquecimento de 15 °C/min, com permanência de 3,0 min, totalizando um tempo de corrida total de mais ou menos 7,8 min. A Tabela 12 traz a relação dos componentes analisados, seus tempos de retenção e o fator de correção calculado para difenilmetano e benzofenona a partir de soluções elaboradas com mesma molaridade.

Tabela 12: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do difenilmetano.

Padrão	TR	Conc.	RI	RIN para	FR
	(min)	(mmol/mL)	(Área[uV*s])	0,05	
				mmol/mL	
				(uV*s)	
Difenilmetano	3,192	0,0565	2635489,25	2332291.37	1,0000
Difenilmetanol	7,001	-	-	-	-
Benzofenona	5.375	0,0500	2002952,05	2002952.05	0,8587

TR = tempo de retenção; [] = concentração; RI = resposta da injeção; RIN = resposta da injeção normalizada; FR = Fator de Resposta.

Figura 19: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de difenilmetano.

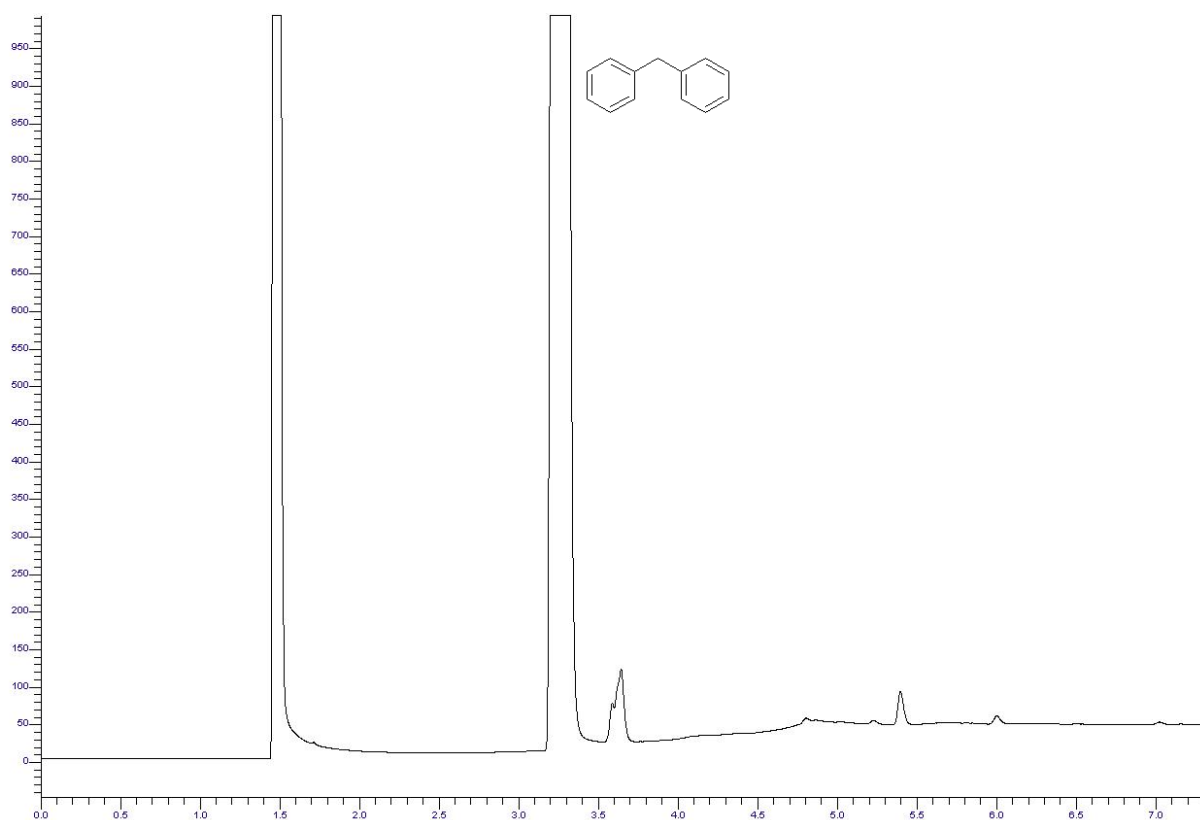
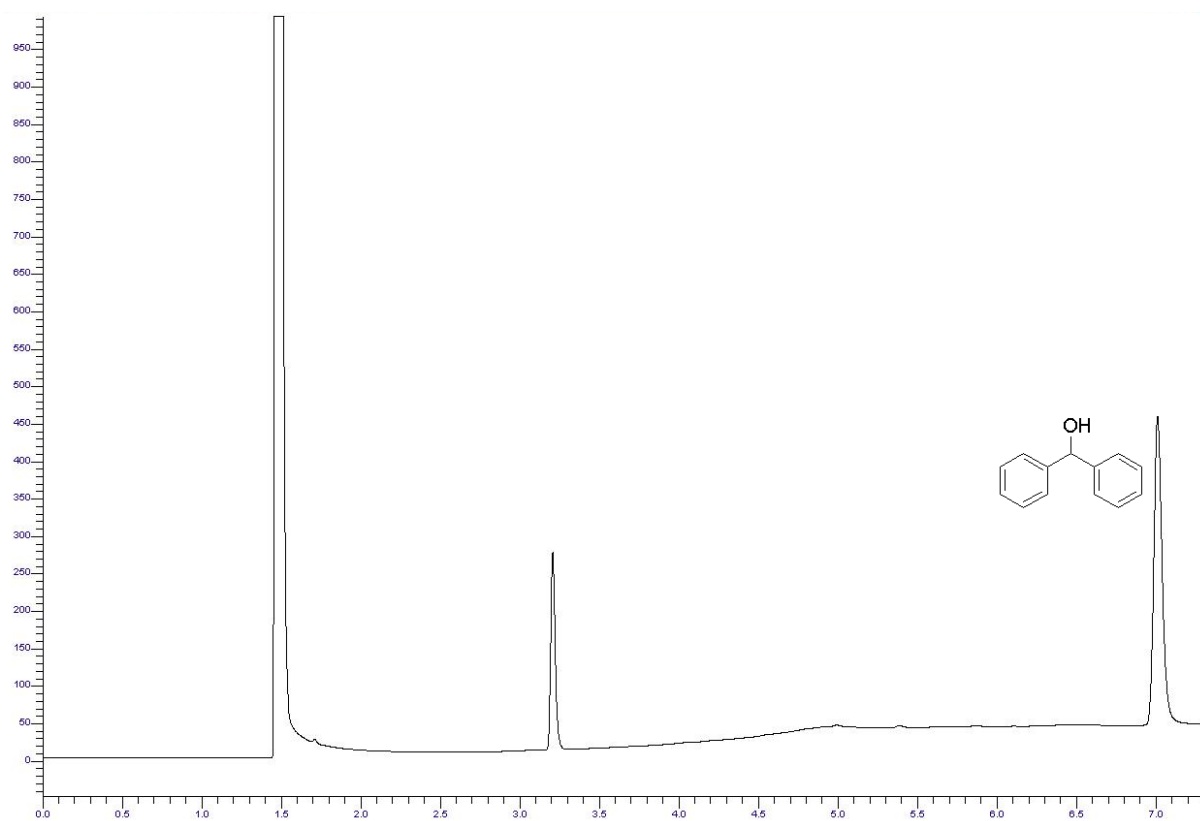


Figura 20: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de difenilmetanol.

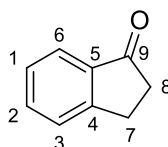


4.3.3 Indano

A partir de injeções no cromatógrafo de padrões primários autênticos de indano (Figura 24), 1-indanol (Figura 25) e 2-indanol (Figura 26), adquiridos comercialmente, e a investigação de alíquotas de reações de oxidação do indano foi definido um método cromatográfico para análise quantitativa e qualitativa desta reação. O método cromatográfico otimizado para análise dos produtos oxidados do indano consistiu numa rampa de aquecimento primeiramente a 100 °C, sem razão de aquecimento, com permanência de 0,5 min; finalizando com um último aquecimento até 245 °C, com razão de aquecimento de 15 °C/min, com permanência de 3,0 min, totalizando um tempo de corrida total de mais ou menos 13,1 min.

Durante a investigação das reações de oxidação do indano foi identificado uma mancha (produto) por CCD diferente daquelas observadas pelos padrões primários de indano, 1-indanol e 2-indanol. O produto foi isolado por cromatografia em coluna utilizando eluente hexano:acetano na proporção 7:3. Após análise de RMN-¹H e RMN-¹³C constatou-se que o produto formado era uma das cetonas correspondentes, a 1-indanona (Figura 21).

Figura 21: Numeração da 1-indanona para fins de atribuição de sinais espectroscópicos de RMN-¹H e RMN-¹³C.



Analisando o espectro de RMN de ¹H da 1-indanona (Figura 22), pode-se observar em 7,75 ppm um dubleto com integral para um hidrogênio referente ao H6, com constante de acoplamento (*J*) igual a 7,6Hz. Já em 7,58 tem-se um tripleto com integral para 1 hidrogênio referente ao H2 com *J*=7,6Hz. No deslocamento de 7,48 tem-se um tripleto integrando para um hidrogênio referente ao H3 (*J*=7,6Hz). Por fim em 7,36 tem-se um tripleto para último hidrogênio aromático, H1, com *J*=7,8 Hz. No deslocamento de 3,14 tem-se um tripleto integrando para dois hidrogênios referente aos H7 e H7', com constante de acoplamento igual a 5,8 Hz. E por fim, no intervalo

2,70-2,66 tem-se um multipeto integrados para os hidrogênios H8 e H8'. Na Tabela 13 são descritos os dados espectroscópicos de RMN- ^1H para a 1-indanona.

Figura 22: Espectro de RMN- ^1H para a 1-indanona.

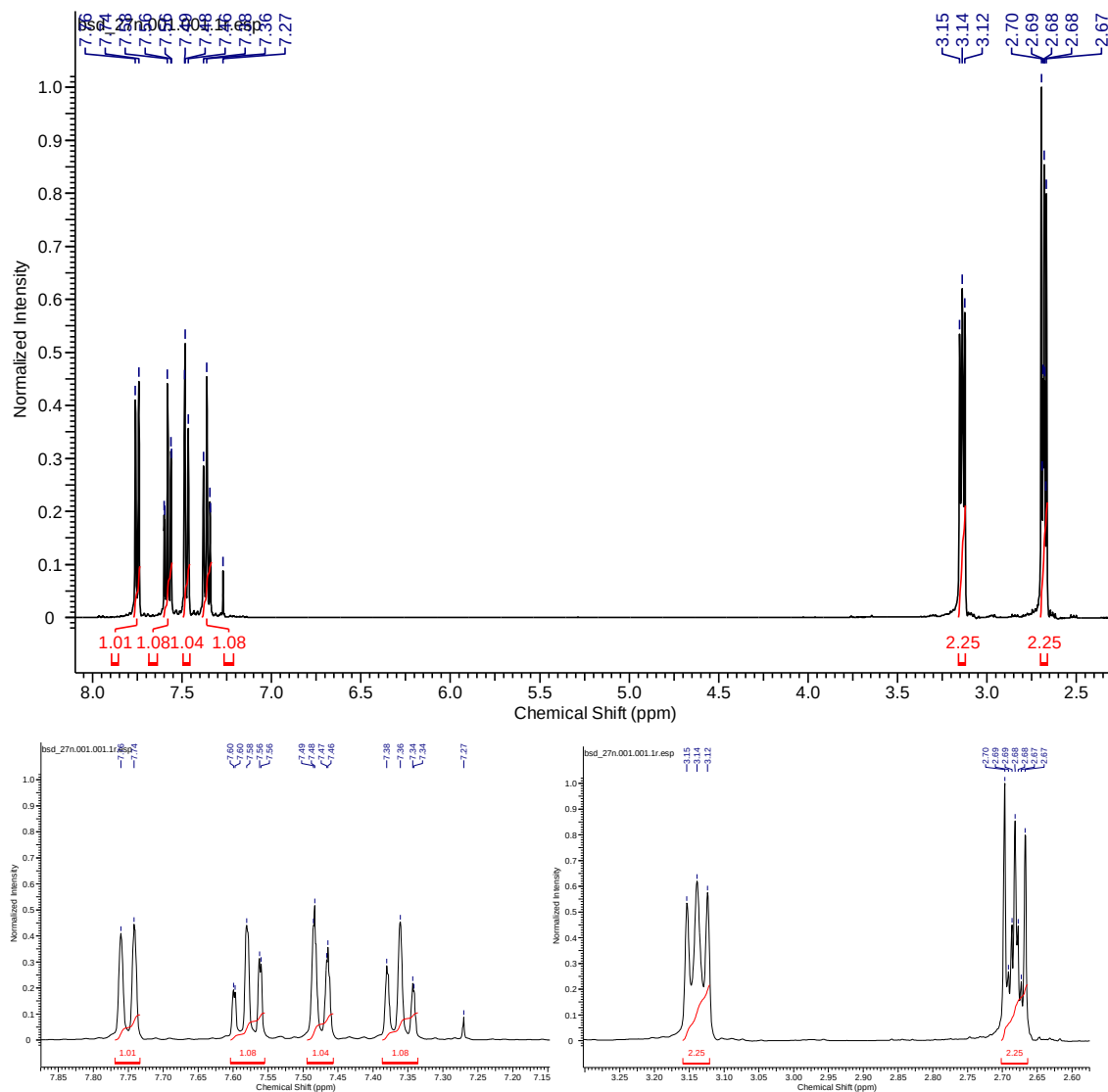


Tabela 13: Dados espectroscópicos de RMN- ^1H para a 1-indanona.

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,75	H6	d	$J = 7,6$
7,58	H2	t	$J = 7,6$
7,48	H3	t	$J = 7,6$
7,36	H1	t	$J = 7,8$
3,14	H7 e H7'	t	$J = 5,8$
2,70-2,66	H8 e H8'	m	-

Observando os espectros de RMN de ^{13}C da 1-indanona (Figura 23), pode-se ver primeiramente em 207,0 ppm o carbono carbonílico C9. Já em 155,2 e 137,1 tem-se os 2 carbonos quaternários restantes C4 e C5. Já nos deslocamentos 134,6; 127,3; 126,7 e 123,7 ppm tem-se os 4 CH's da molécula, referente aos carbonos C2, C3, C6 e C1 respectivamente. E por fim nos deslocamentos 36,2 e 25,8 tem-se os 2 CH_2 da molécula, C8 e C7. Na Tabela 14 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN- ^{13}C da 1-indanona.

Figura 23: Espectro de RMN- ^{13}C para a 1-indanona.

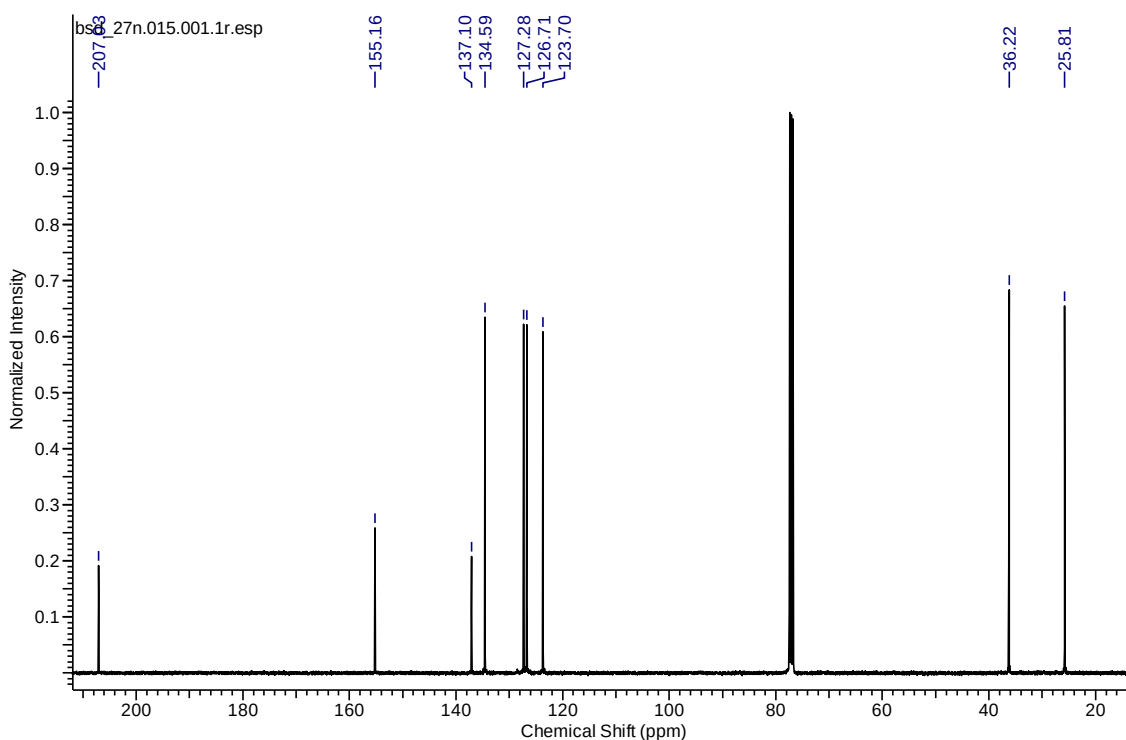


Tabela 14: Dados espectroscópicos de RMN- ^{13}H para a 1-indanona.

δ (ppm)	Atribuição
207,0	C9
155,2	C4
137,1	C5
134,6	C2
127,3	C3
126,7	C6
123,7	C1
36,2	C8
25,8	C7

A Tabela 15 traz a relação dos componentes analisados, seus tempos de retenção e o fator de correção calculado para indano e 1-indanona a partir de soluções elaboradas com mesma molaridade.

Tabela 15: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do indano.

Padrão	TR (min)	Conc. (mmol/mL)	RI (Área[uV*s])	RIN para 0,05	FR
				mmol/mL (uV*s)	
indano	3,260	0,0568	1323537,07	1165085,45	1,0000
1-indanol	8,023	-	-	-	-
2-indanol	8,366	-	-	-	-
1-indanona	7,695	0,0500	1077626,08	963887,37	0,8237

TR = tempo de retenção; [] = concentração; RI = resposta da injeção; RIN = resposta da injeção normalizada; FR = Fator de Resposta.

Figura 24: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de indano.

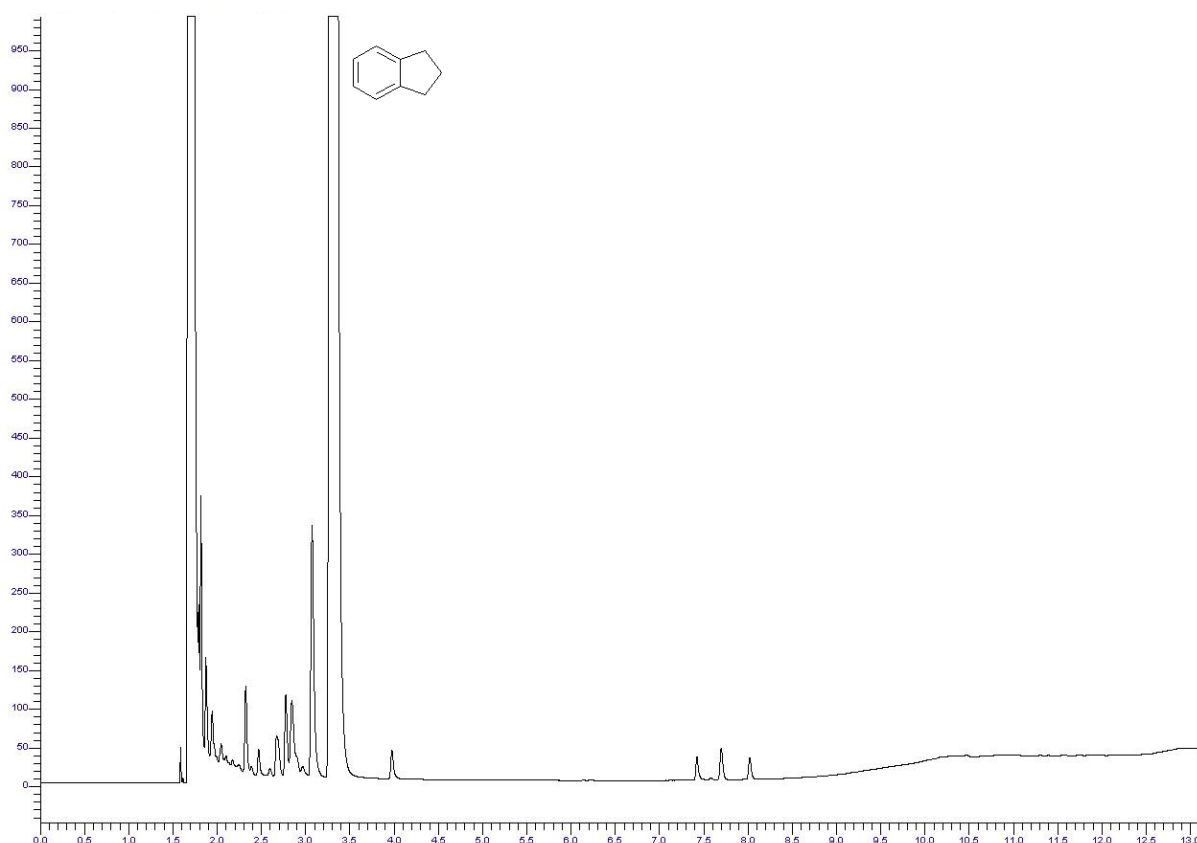


Figura 25: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de 1-indanol.

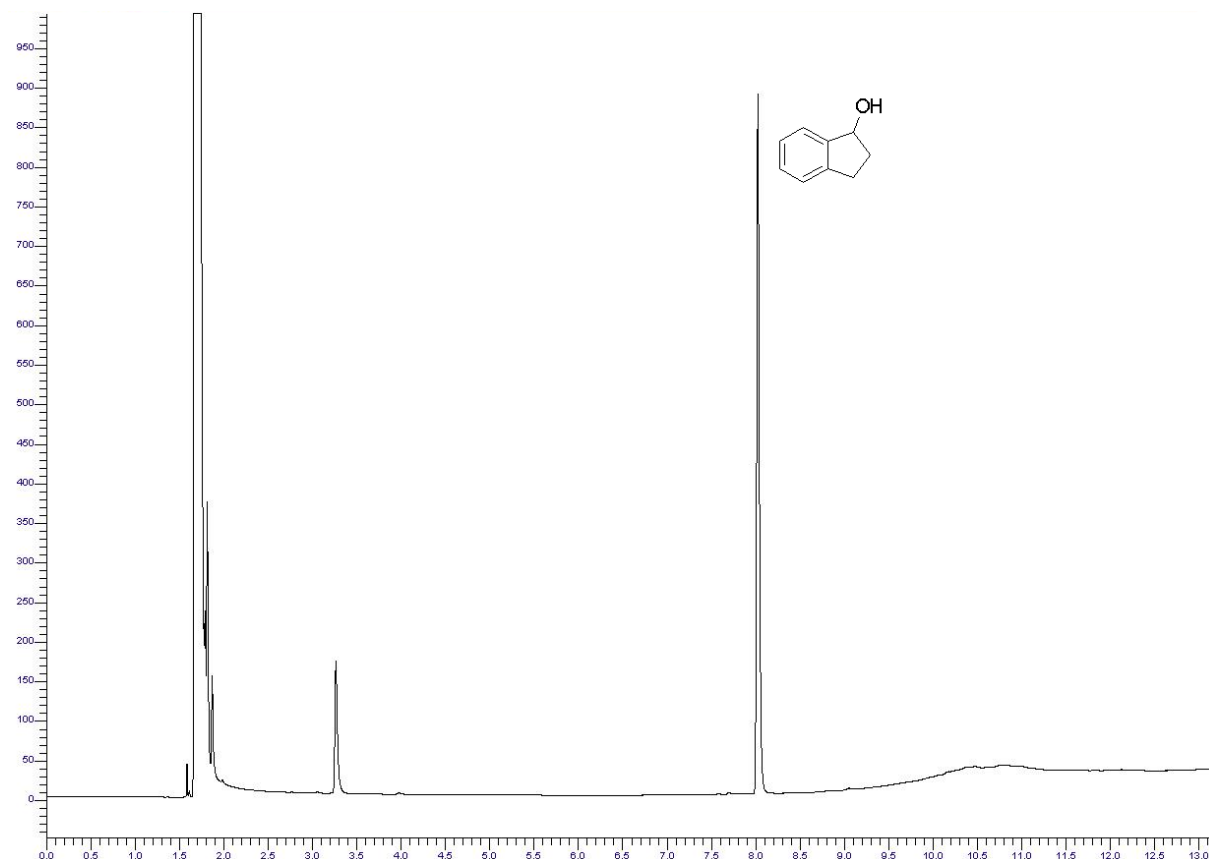
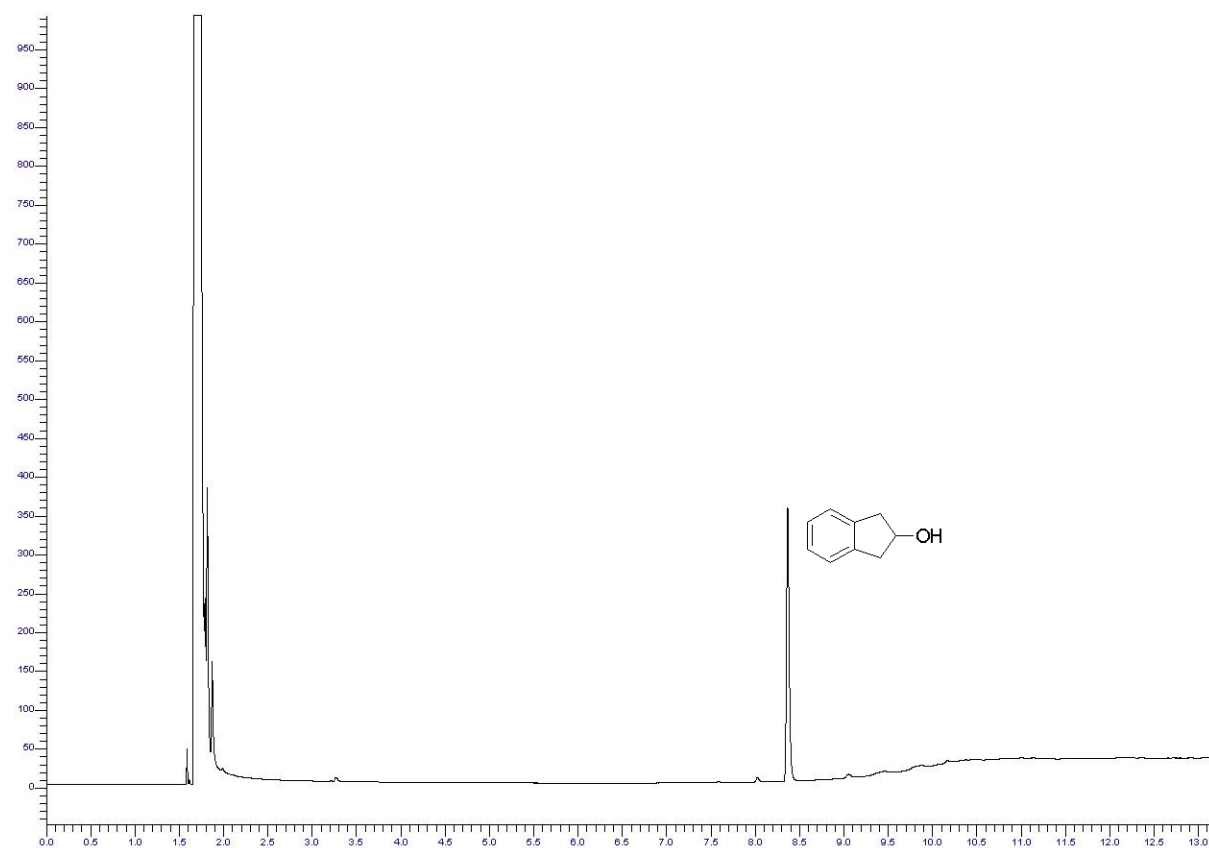


Figura 26: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de 2-indanol.



4.3.4 Tetra-hidronaftaleno

A partir de injeções no cromatógrafo de padrões primários autênticos de tetra-hidronaftaleno (Figura 27) e tetra-hidronaftenol (Figura 28), adquiridos comercialmente, e a investigação de alíquotas de reações de oxidação do Tetra-hidronaftaleno foi definido um método cromatográfico para análise quantitativa e qualitativa desta reação. O método cromatográfico otimizado para análise dos produtos oxidados do tetra-hidronaftaleno consistiu numa rampa de aquecimento primeiramente a 100 °C, sem razão de aquecimento, com permanência de 1,5 min; finalizando com um último aquecimento até 250 °C, com razão de aquecimento de 15 °C/min, com permanência de 1,5 min, totalizando um tempo de corrida total de mais ou menos 13,0 min. A Tabela 16 traz a relação dos componentes analisados e seus tempos de retenção. No caso do tetra-hidronaftaleno não foi possível identificar e quantificar as cetonas aromáticas formadas, devido à falta de um padrão primário e pela dificuldade, até o momento, de purificação dos produtos reacionais através de cromatografia de coluna, refletida em espectros de RMN não conclusivos.

Tabela 16: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do tetra-hidronaftaleno.

Padrão	TR (min)
Tetra-hidronaftaleno	4,937
Tetra-hidronaftalenol	9,841

TR = tempo de retenção;

Figura 27: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de tetra-hidronaftaleno.

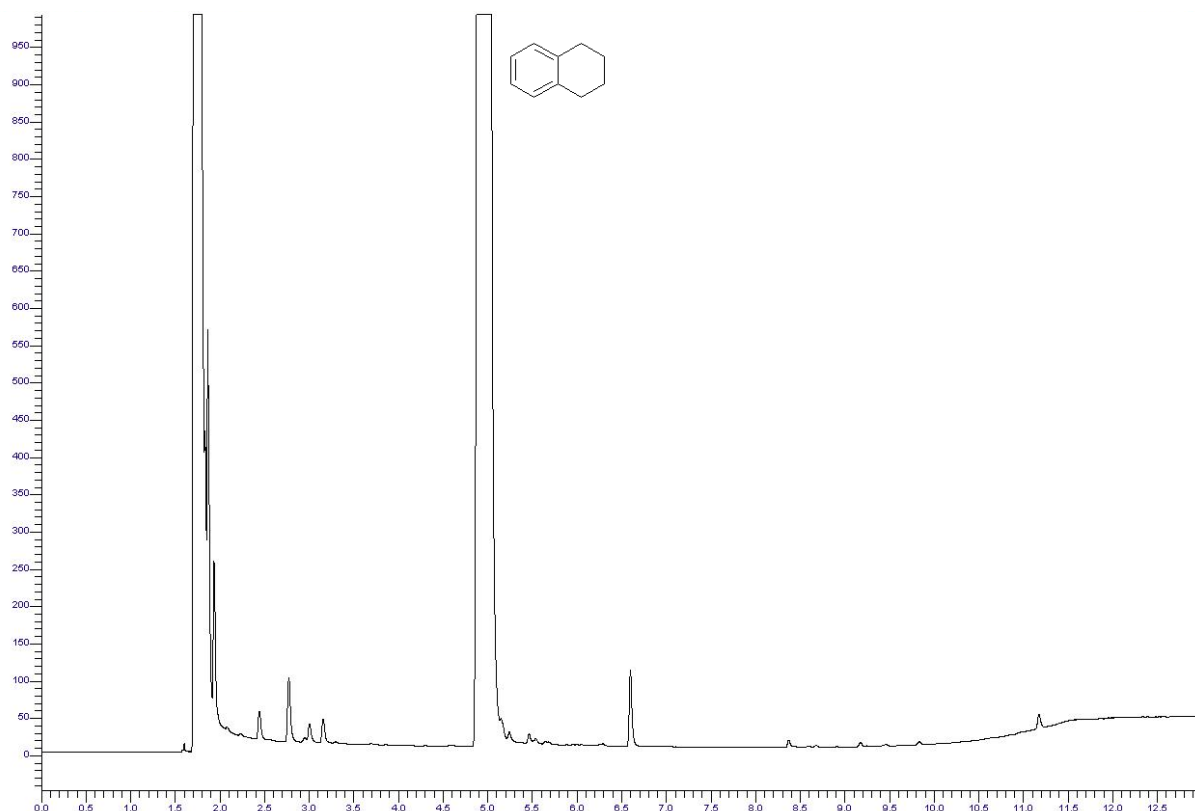
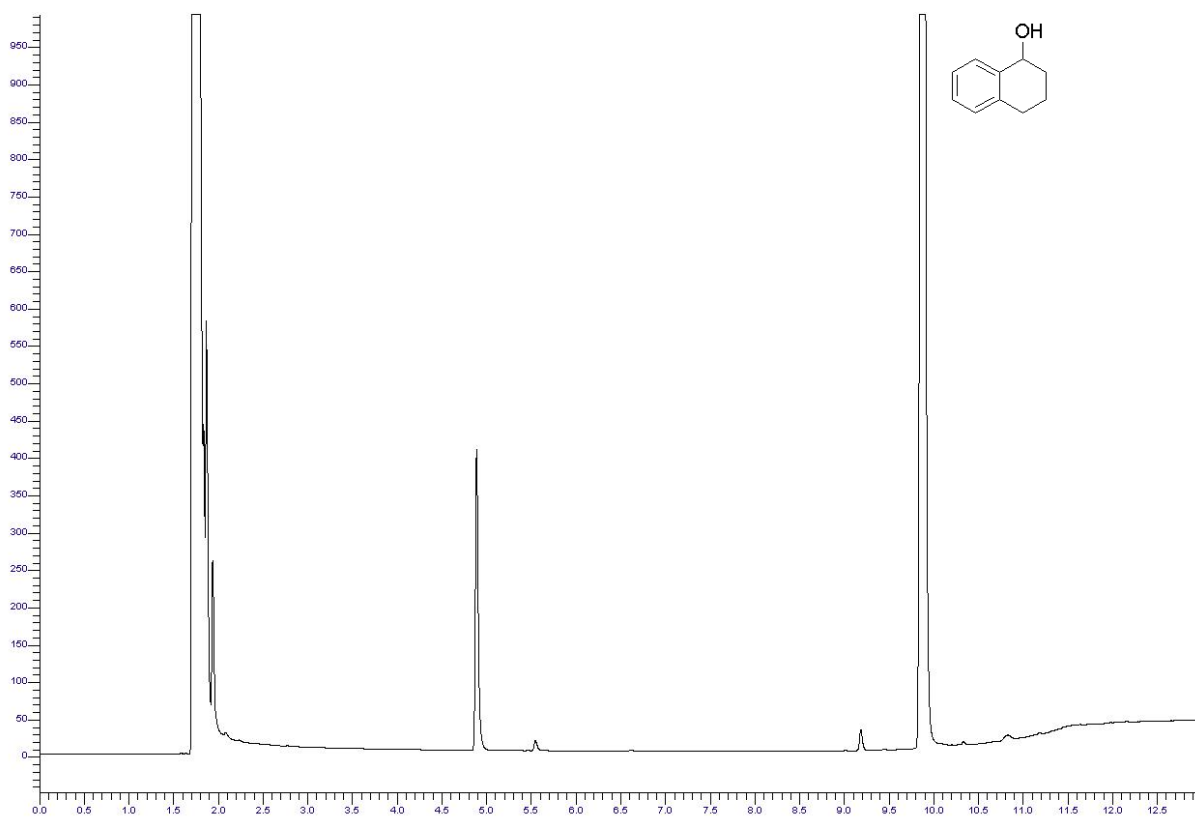


Figura 28: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de tetra-hidronaftalenol.



4.3.5 Xanteno

A partir de injeções no cromatógrafo de padrões primários autênticos de xanteno (Figura 29) e xantenol (Figura 30), adquiridos comercialmente, e a investigação de alíquotas de reações de oxidação do Xanteno foi definido um método cromatográfico para análise quantitativa e qualitativa desta reação. O método cromatográfico otimizado para análise dos produtos oxidados do xanteno consistiu numa rampa de aquecimento primeiramente a 180 °C, sem razão de aquecimento, com permanência de 0,5 min; finalizando com um último aquecimento até 245 °C, com razão de aquecimento de 15 °C/min, com permanência de 3,0 min, totalizando um tempo de corrida total de mais ou menos 8,0 min. A Tabela 17 traz a relação dos componentes analisados e seus tempos de retenção. No caso do xanteno, também não foi possível identificar e quantificar cetonas aromáticas devido à falta de um padrão primário e pela dificuldade, até o momento, de purificação dos produtos reacionais através de cromatografia de coluna, refletida em espectros de RMN não conclusivos.

Tabela 17: Dados obtidos e relação de componentes investigados para o método otimizado de análise dos produtos oxidados do xanteno.

Padrão	TR (min)
xanteno	4,937
xantenol	9,841

TR = tempo de retenção;

Figura 29: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de xanteno.

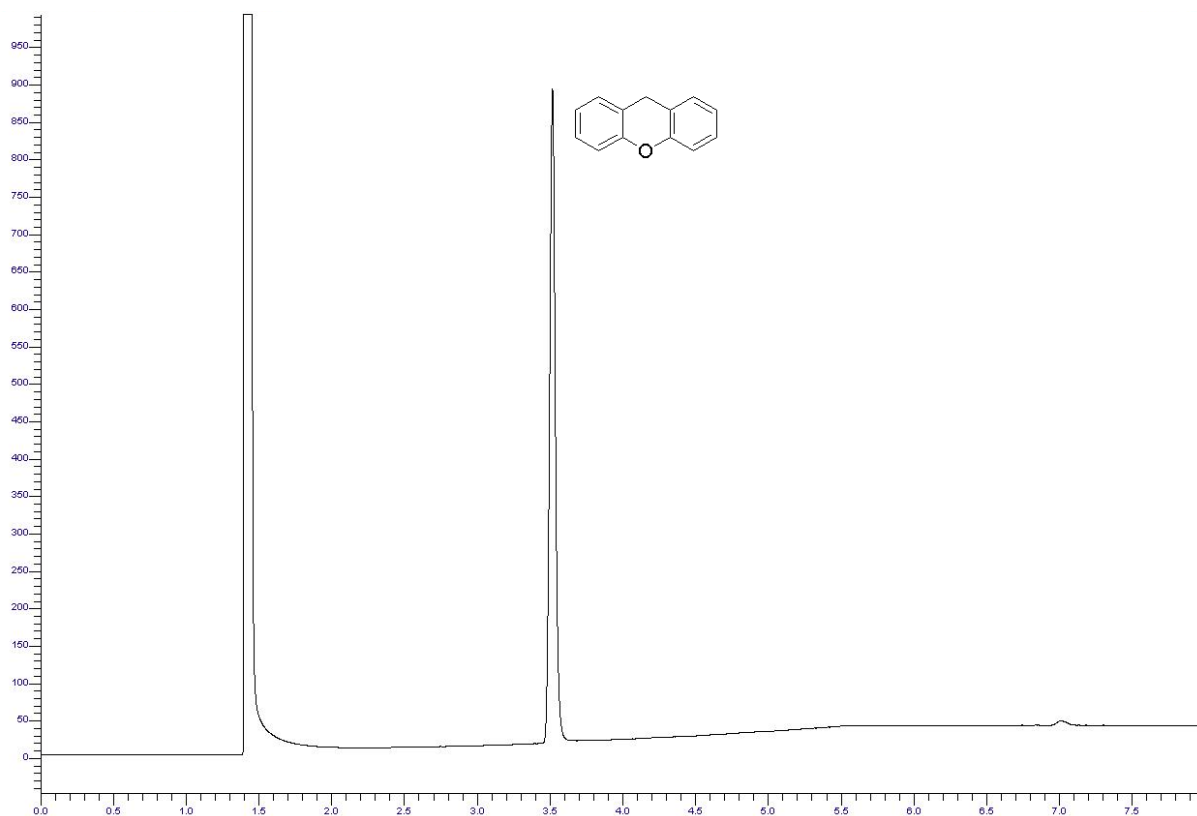
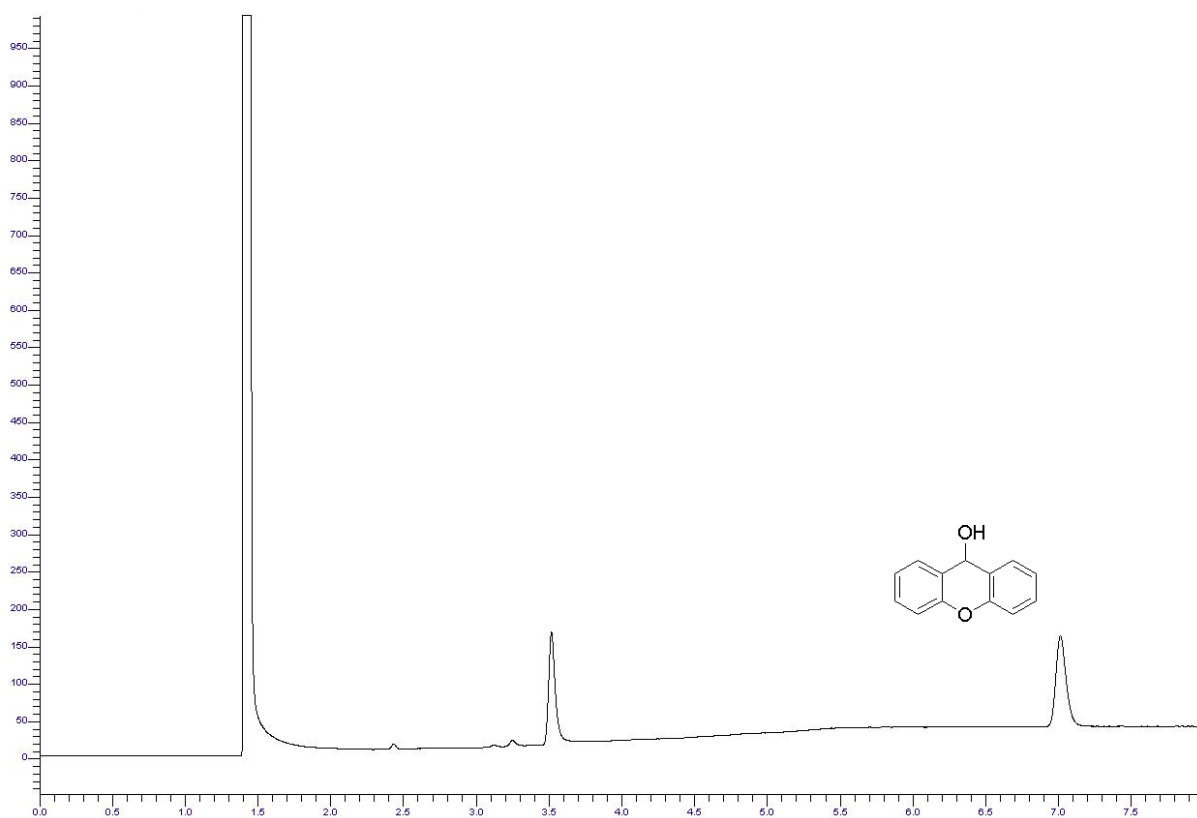


Figura 30: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL do padrão de xantenol.



4.4. Otimização de variáveis reacionais gerais no procedimento de oxidação de hidrocarbonetos utilizando o acenafteno como referência

No intuito de investigar a melhor condição reacional para a oxidação de hidrocarbonetos e otimizá-la para a melhor porcentagem de conversão em cetona aromática, vários testes foram realizados usando o acenafteno, que foi escolhido como reagente referência a ser oxidado.

Abaixo estão descritos os resultados obtidos e otimizados variando-se o solvente, sua quantidade/concentração de reagente, a proporção de catalisador, temperatura, e morfologia/estrutura cristalina do catalisador, além de alguns testes adicionais.

4.4.1. Efeito do solvente

Condição reacional: 1,0 mmol acenafteno (0,1542 g), 3,0 mmols de solução 70 % de TBHP em água (Luperox®) (0,3862 g), 10 % em mol de Nb₂O₅ amorfo, **3,0 mL do solvente testado**, temperatura ambiente em 24 h de reação (Esquema 10). Os resultados do efeito do solvente estão descritos na Tabela 18.

Esquema 10: Teste do efeito do solvente na oxidação do acenafteno.

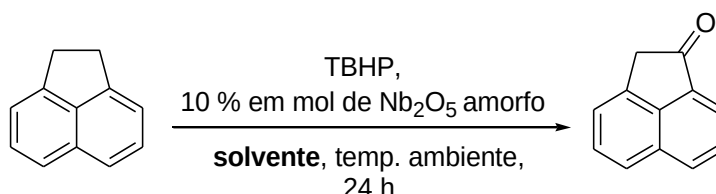


Tabela 18: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes solventes.

Solvente	Conversão em cetona aromática* (%)
Diclorometano	5,2
Etanol	2,4
Acetato de Etila	7,3
Acetona	8,2
Acetonitrila	11,7
Benzeno	2,7
Piridina	4,6
Metanol	0,7
Dimetilsulfóxido	2,9
Éter Dietílico	1,9
Ácido Acético	5,3

* Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

Analisando a Tabela 18 e a partir de observações experimentais e consultas na literatura observa-se uma grande diferença para a conversão do acenafteno na respectiva cetona aromática para os diferentes solventes utilizados. O solvente primeiramente deveria ser adequado ao sistema e a condição reacional, solubilizando tanto o hidrocarboneto quanto a solução aquosa de TBHP, além de manter boa homogeneização do catalisador no meio. Percebe-se que solventes de baixa constante dielétrica como benzeno e éter dietílico apresentaram baixas conversões, 2,69 e 1,86 %, respectivamente, muito possivelmente ao fato da formação de duas fases, prejudicando a partição de TBHP no meio menos polar além do catalisador agir como agente secante formando aglomerados com a água presente impedindo sua ação no meio. Solventes polares próticos apresentaram resultados muito ruins em especial o metanol com a pior taxa de conversão (0,68 %). Isso, segundo a literatura, se deve a formação de fortes interações de hidrogênio do TBPH com o solvente diminuindo e impedindo a ação e formação de radicais livres no meio e consequentemente prejudicando o rendimento reacional (MINISCI, 1995; BRAVO, 1997). Solventes polares apróticos como acetonitrila e acetona apresentaram os melhores resultados, possibilitando ótima dissolução e homogeneização dos

reagentes. A acetonitrila, com o melhor resultado, 11,73 % de conversão em 24 h, foi escolhida como melhor solvente e utilizada nas otimizações posteriores.

4.4.2. Efeito da quantidade de solvente (concentração)

Condição reacional: 1,0 mmol acenafteno (aprox. 0,1542 g), 3,0 mmols de solução 70 % de TBHP em água (Luperox®) (aprox. 0,3862 g), 10 % em mol de Nb₂O₅ amorfo, **X mL** de acetonitrila, temperatura ambiente em 24 h (Esquema 11). Os resultados do efeito da quantidade de solvente estão descritos na Tabela 19.

Esquema 11: Teste do efeito da quantidade de solvente (concentração de reagente) na oxidação do acenafteno.

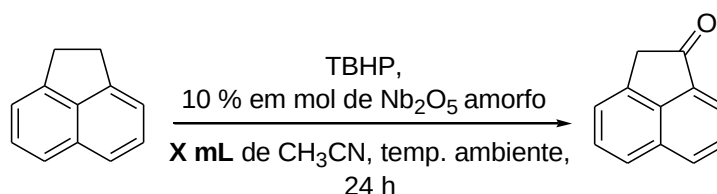


Tabela 19: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes quantidades do solvente otimizado (acetonitrila).

Quantidade de solvente	Conversão em cetona aromática* (%)
2 mL	4,6
3 mL	11,7
5 mL	1,8

* Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

Observando os dados da Tabela 19 é possível notar que a melhor condição de solvente/concentração foi a de 3 mL com conversão em cetona aromática de 11,73 %. Já era esperado uma diminuição da conversão em quantidades maiores de solvente devido a uma diminuição da cinética reacional em condições de menor concentração de reagentes. Ao diminuir a quantidade de solvente a cinética da reação fica limitada a quantidade de catalisador disponível. Com relação aos resultados utilizando 2 mL de solvente, uma possível explicação para uma menor taxa de

conversão, pode ser devido a saturação dos sítios ativos do catalisador relacionado ao aumento da concentração dos reagentes.

4.4.3. Efeito da proporção de catalisador

Condição reacional: 1,0 mmol acenafteno (aprox. 0,1542 g), 3,0 mmol de solução 70 % de TBHP em água (Luperox®) (aprox. 0,3862 g), **X % em mol** de Nb₂O₅ amorfo, 3 mL de acetonitrila, temperatura ambiente em 24 h (Esquema 12). Os resultados do efeito da proporção do catalisador estão descritos na Tabela 20.

Esquema 12: Teste do efeito da proporção de catalisador na oxidação do acenafteno.



Tabela 20: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes proporções de catalisador.

Proporção de catalisador	Conversão em cetona aromática* (%)
5 % mol	1,9
10 % mol	11,7
25 % mol	1,7
50 % mol	2,5
75 % mol	1,4

* Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

A Tabela 20 mostra que a proporção de 10 % em mol de catalisador foi a que apresentou melhor conversão e escolhida para prosseguimento dos testes de otimização reacional. Concentrações maiores de Nb₂O₅ apresentaram piores sensíveis de rendimento muito provável a saturação do sistema e a adsorção do material de partida, intermediários reacionais e produtos na superfície do catalisador, verificado pela variação de coloração do mesmo.

4.4.4. Efeito da temperatura

Condição reacional: 1,0 mmol acenafteno (aprox. 0,1542 g), 3,0 mmols de solução 70 % de TBHP em água (Luperox®) (aprox. 0,3862 g), 10 % em mol de Nb₂O₅ amorfo, 3 mL de acetonitrila, **temperaturas diversas** em 24 h (Esquema 13). Os resultados do efeito da temperatura estão descritos na Tabela 21.

Esquema 13: Teste do efeito temperatura na oxidação do acenafteno.

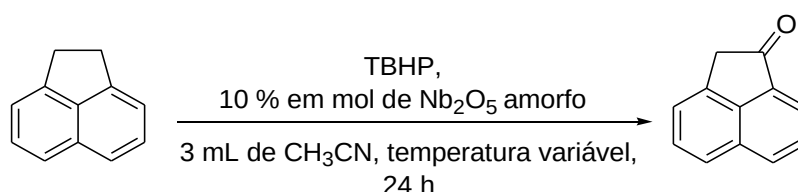


Tabela 21: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em diferentes temperaturas.

Temperatura	Conversão em cetona aromática* (%)
Ambiente	11,7
50 °C	12,7
75 °C	35,5
Refluxo	41,7

* Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

Analisando a Tabela 21 é possível perceber que a cinética da conversão em cetona aromática é diretamente proporcional à temperatura. Isso já era esperado, uma vez que é de grande conhecimento na literatura que a formação de radicais livres por meio de quebras homolíticas de ligações covalentes é impulsionado com o aumento da energia do sistema.

4.4.5. Efeito da estrutura e morfologia do catalisador

Condição reacional: 1,0 mmol acenafteno (aprox. 0,1542 g), 3,0 mmols de solução 70 % de TBHP em água (Luperox®) (aprox. 0,3862 g), 10 % em mol de Nb₂O₅ de **diferentes morfologias e estrutura cristalina**, 3 mL de acetonitrila, em refluxo e em 24 h (Esquema 14). Os resultados do efeito do solvente estão descritos na Tabela 22.

Esquema 14: Teste do efeito do tipo de morfologia e estrutura cristalina do catalisador na oxidação do acenafteno.

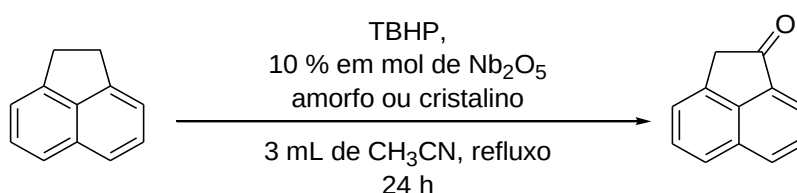


Tabela 22: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno utilizando óxido de nióbio como catalisador em diferentes morfologias e estruturas cristalinas.

Óxido de Nióbio	Conversão em cetona aromática* (%)
Amorfo	41,7
SG 500	31,7
SG 800	30,6
HM15010	36,4
HM15020	37,8
HM15040	34,2
Nb ₂ O ₅ (H ₂ O) _x (Ácido Nióbico)	1,5

* Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

A Tabela 22 mostra o óxido de nióbio amorfo como melhor catalisador para a reação. As estruturas cristalinas SG500 (hexagonal) e SG800 (hexagonal+ortorrômbica) sintetizadas pelo método sol-gel apresentaram resultados um pouco inferiores com 31,67 e 30,61 %, respectivamente. Os óxidos sintetizados pelo método hidrotermal (HM150-) apresentaram conversão intermediária entre 34,2-37,8 %. O ácido nióbico exibiu baixíssima atividade catalítica para conversão em cetonas aromáticas, provavelmente a um fator análogo ao observado no efeito do

solvente, onde a formação de fortes interações de hidrogênio do catalisador com o TBHP impediram a etapa de iniciação da reação.

4.4.6. Testes adicionais

Tabela 23: Dados de conversão em cetona aromática obtidos pela reação de oxidação do acenafteno em condições reacionais adicionais.

Condição*	Conversão em cetona aromática** (%)
Sem Nb ₂ O ₅	4,3
Sem TBHP	0,2
Com atmosfera de N ₂	0,1
Com água como solvente	0,8

* Em acetonitrila (com exceção do que foi usado água), temperatura ambiente.

** Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

A Tabela 23 traz resultados de testes adicionais considerados importantes durante o trabalho. É possível observar que o rendimento da reação é prejudicado quando há ausência do Nb₂O₅, demonstrando sua atuação como catalisador reacional e posicionando o nióbio como mais opção para catalisadores metálicos do bloco d em reações radicalares.

A reação é fortemente influenciada pela atmosfera. Em sistemas inertes e ausentes de O₂ a reação praticamente não se processa. O teste com atmosfera de N₂ teve conversão baixíssima de 0,13 %.

4.5. Síntese de derivados oxigenados de HAA e HAP

Todos os substratos de HAA e HAP (acenafteno, difenilmetano, indano, tetrahydronaftaleno e xanteno) foram submetidos a um teste final de oxidação empregando a condição reacional otimizada obtida, utilizando o acenafteno como referência, como descrito no item 4.4 deste trabalho. A condição foi 1,0 mmol do substrato, 3,0 mmols de solução 70 % de TBHP em água (Luperox®) (aprox. 0,3862

g), 10 % em mol de Nb_2O_5 amorfo, 3 mL de acetonitrila, em refluxo por 24 h. No final do processo, as alíquotas da reação foram submetidas a análise em cromatografia gasosa, em triplicata, para identificação e quantificação das respectivas cetonas aromáticas formadas. A Tabela 24 traz as porcentagens de conversão dos hidrocarbonetos em derivados oxidados após aplicados fator de resposta descritas no item 4.3.

Tabela 24: Dados de conversão em derivados oxigenados obtidos pela reação de oxidação otimizada dos HAA e HAP.

Hidrocarboneto	Conversão em derivados oxigenados* (%)
Acenafteno	41,69 ^a
Difenilmetano	46,12 ^a
Indano	40,54 ^a
Tetrahidronaftaleno	44,38 ^b
Xanteno	73,59 ^b

* Teste feito em triplicata, sendo a conversão a média dos três valores obtidos pela normalização da área no método cromatográfico otimizado.

^a Porcentagem obtida a partir da resposta da cetona aromática correspondente após aplicado fator de resposta (FR).

^b Porcentagem obtida a partir da soma das respostas dos produtos oxidados diferentes do hidrocarboneto. Não se aplica fator de resposta (FR).

Analisando a Tabela 24 pode-se observar que todos os hidrocarbonetos apresentaram oxidação satisfatória. As Figuras 31, 32, 33, 34 e 35 apresentam os cromatogramas das alíquotas das reações após 24 h. O acenafteno (Figura 31), difenilmetano (Figura 32) e indano (Figura 33) obtiveram conversões em suas respectivas cetonas aromáticas em porcentagens maiores que 40 %. O difenilmetano (Figura 32) foi o hidrocarboneto que apresentou a maior conversão isolada em cetona aromática dos substratos estudados. Este fato pode ser explicado pela energia de ligação C-H mais fraca e formação do radical mais estável adjacente a dois anéis aromáticos.

No caso das oxidações do tetra-hidronaftaleno (Figura 34) e xanteno (Figura 35) não foi possível identificar com certeza a presença das respectivas cetonas aromáticas. Entretanto, a presença de picos ainda não identificados, os próprios picos pronunciados dos padrões primários alcoólicos além dos “spots” visualizados em CCD evidenciam as oxidações destes hidrocarbonetos.

Em todos os cromatogramas é possível observar picos relativamente pronunciados nos derivados alcóolicos dos respectivos hidrocarbonetos. Apesar de até o presente momento não haver quantificação destes derivados é claramente possível afirmar que há quantidades significativas destes compostos, sugerindo que a reação é adequada para oxidação benzílica generalizada de HAA e HAP.

Por último a Figura 33, referente ao cromatograma da alíquota de reação do indano mostra que o pico referente ao 1-indanol é muito mais pronunciado que do 2-indanol. O ocorrido está de acordo com a literatura e os conceitos descritos neste trabalho sobre estabilidade de radicais. A geração do radical mais próximo ao anel aromático na formação do 1-indanol é mais favorável que no 2-indanol devido ao efeito estabilizante da ressonância.

Figura 31: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do acenafteno após 24 h.

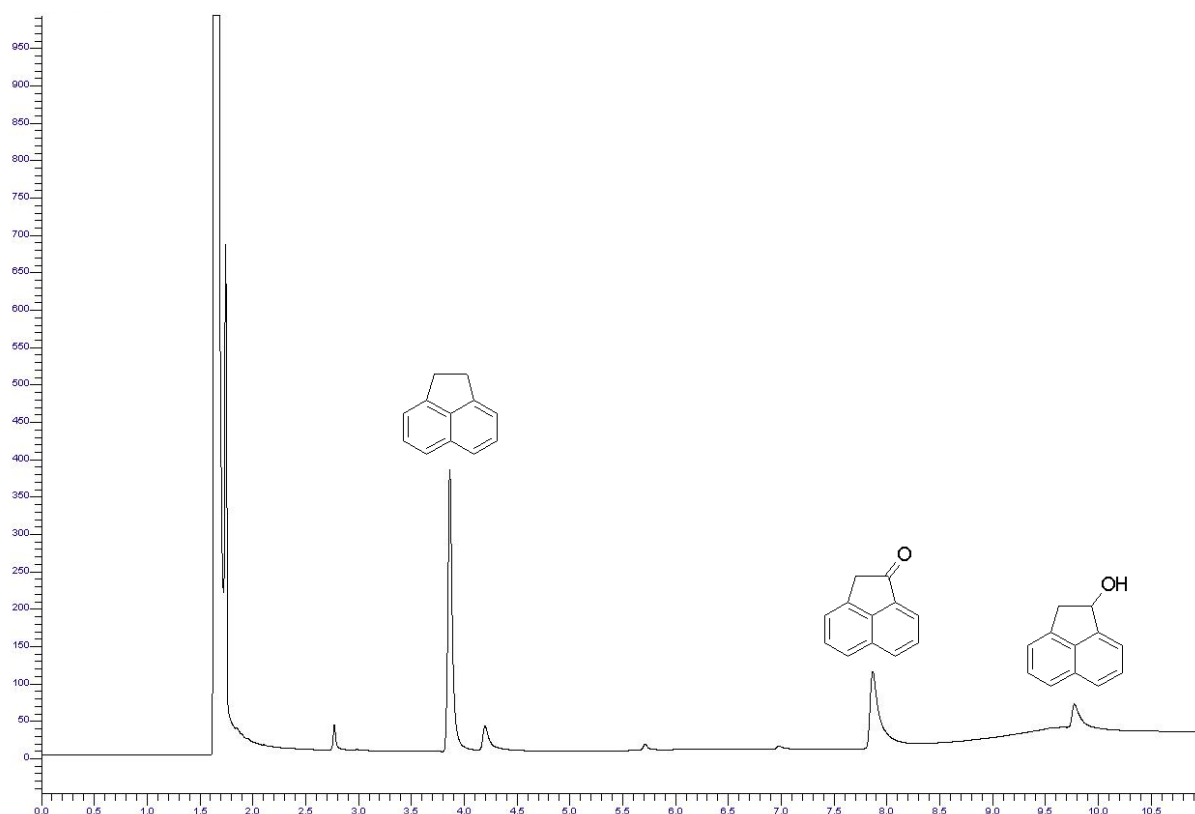


Figura 32: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do difenilmetano após 24 h.

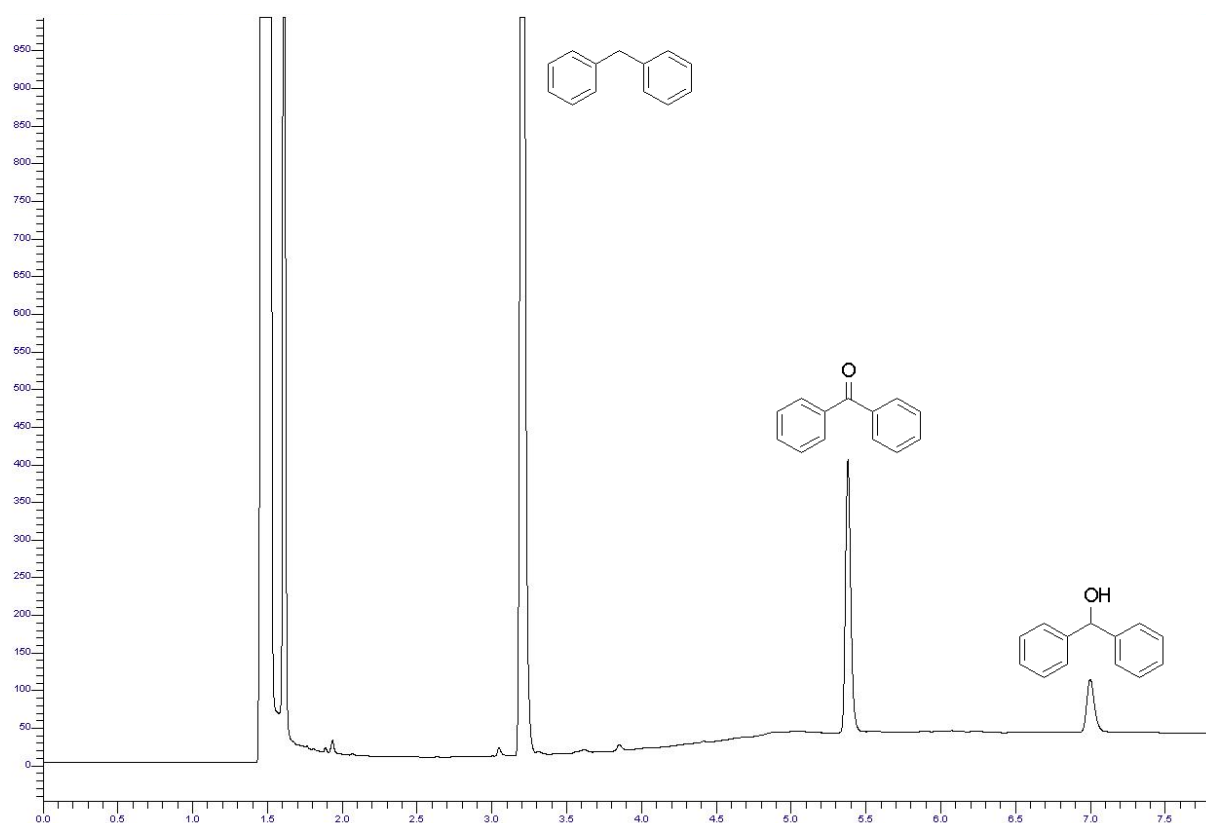


Figura 33: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do indano após 24 h.

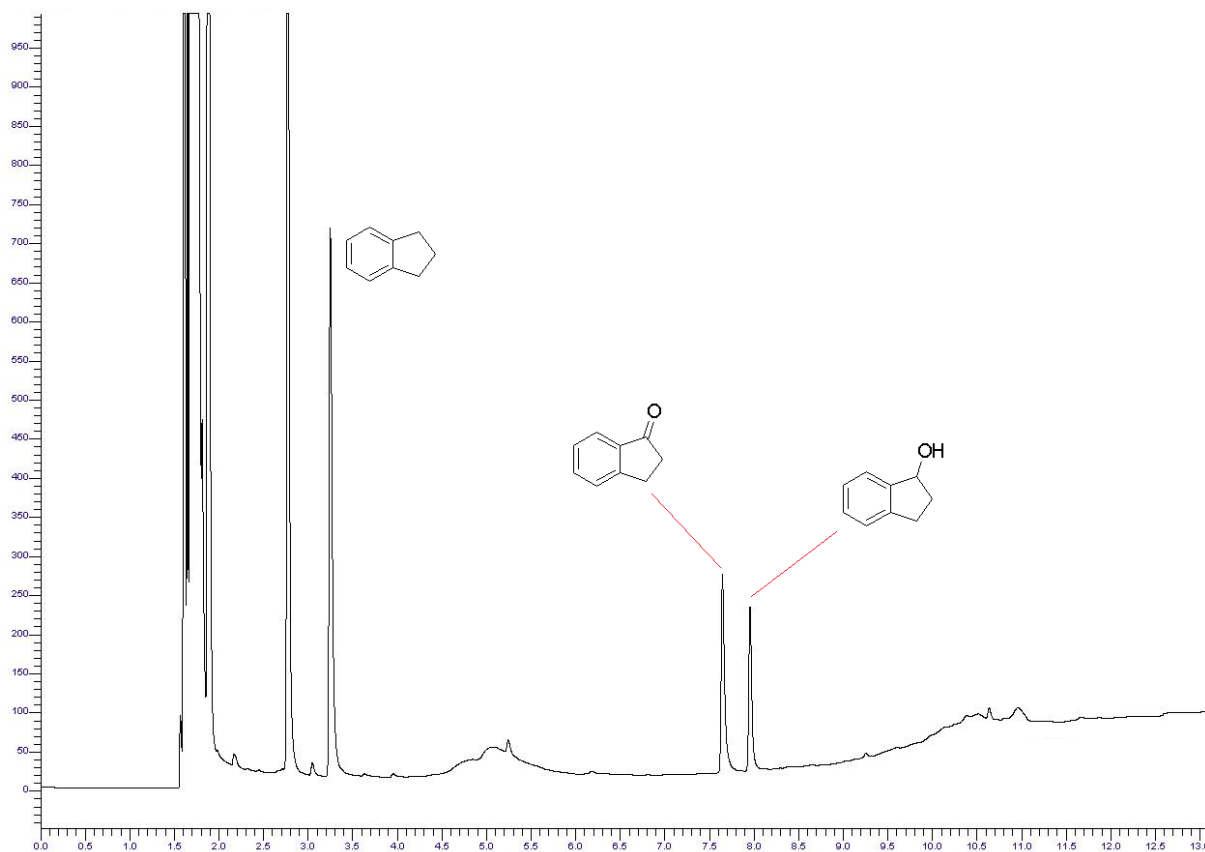


Figura 34: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do tetrahidronaftaleno após 24 h.

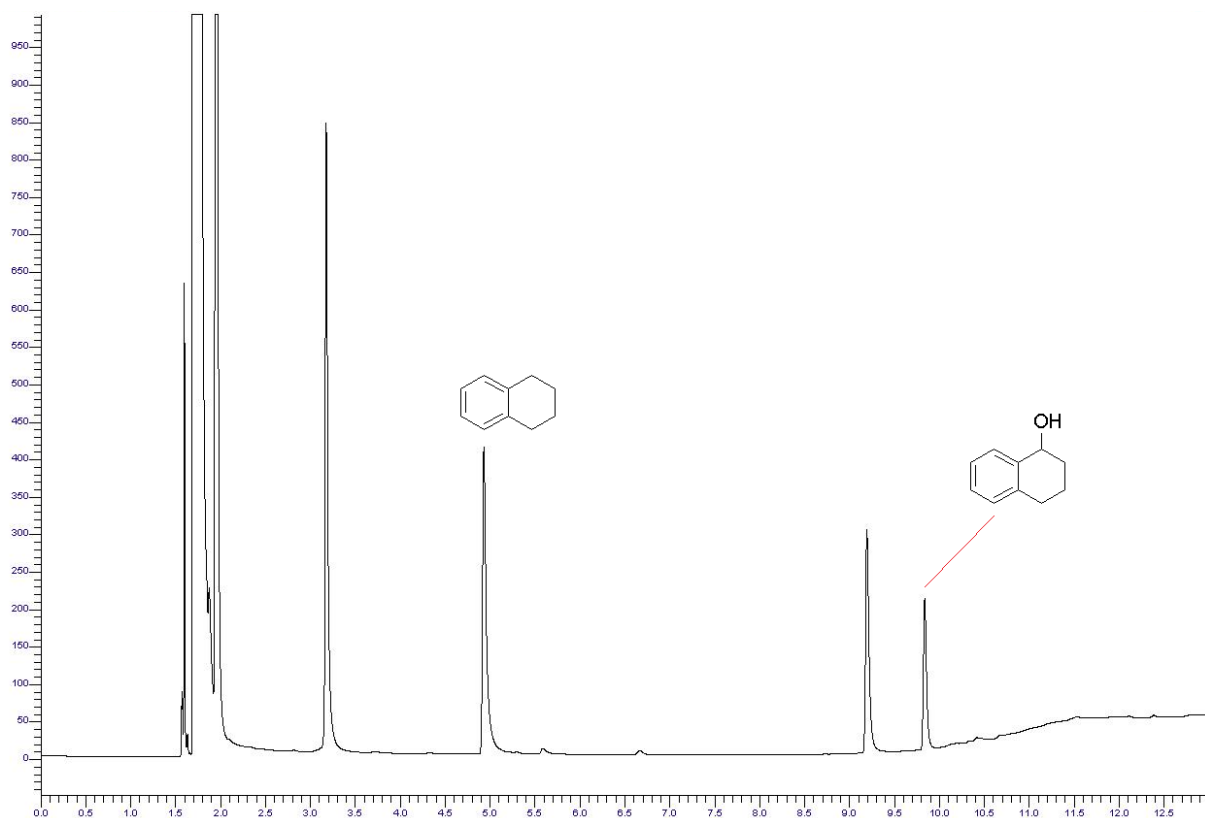
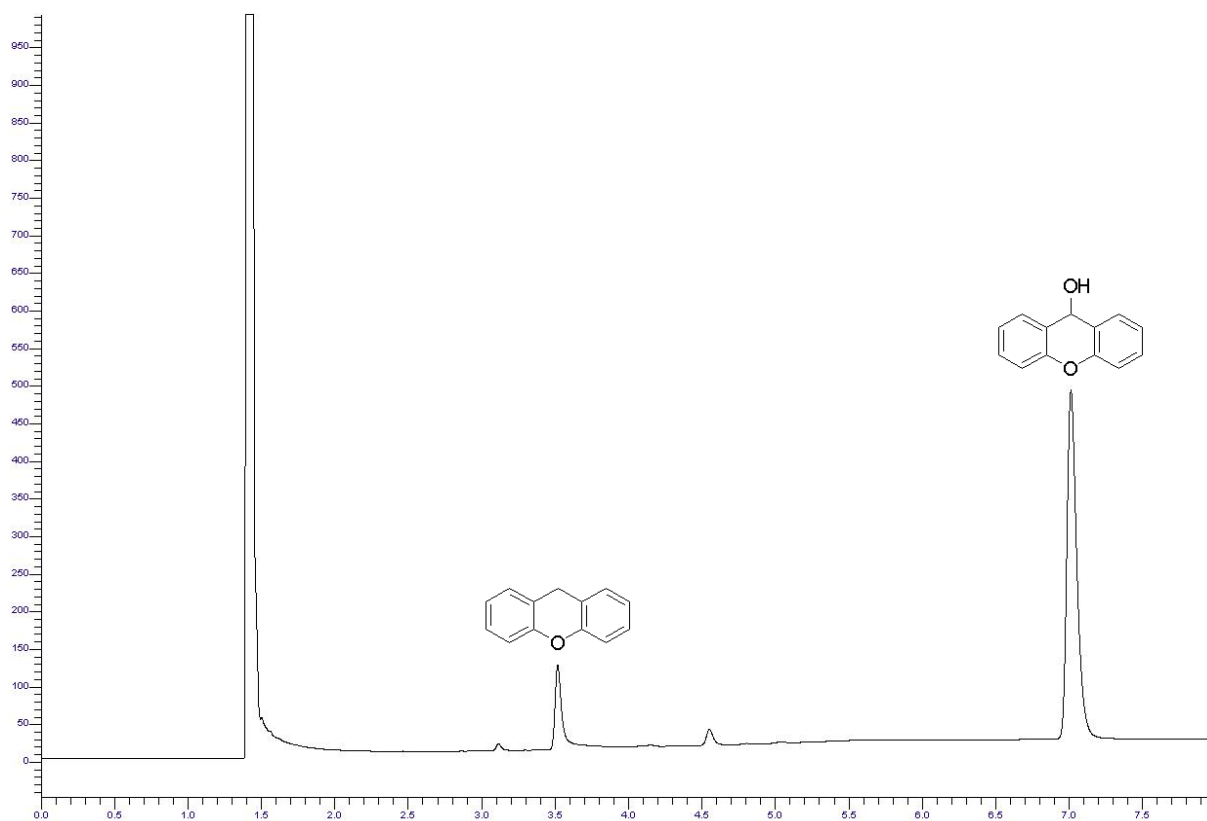


Figura 35: Cromatograma obtido após a injeção de 2,0 uL de uma alíquota da reação de oxidação do xanteno após 24 h.



5. CONCLUSÃO

O presente trabalho obteve êxito na elaboração de uma análise multivariada em cromatografia a gás para análise qualitativa e quantitativa de oxidação de hidrocarbonetos. A partir dos resultados obtidos conclui-se que os compostos de nióbio, de diferentes morfologias, tamanho e estrutura cristalina, apresentam a propriedade de catalisar as reações de oxidação de hidrocarbonetos na presença de TBHP. Pode-se observar também que a reação nas condições estabelecidas é melhor otimizada em acetonitrila, utilizando 10 % em mol de Nb_2O_5 amorfo e em refluxo. Todos os substratos apresentaram quantidades significativas de derivados oxigenados formados com destaque para o difenilmetano que foi o hidrocarboneto com maior conversão em cetona aromática dos substratos estudados.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Netherlands, n. 1-2, v. 227, p. 263-267, mar., 2005.
- ALI, E., RAHMAN, M., SARKAR, S. M., HAMID, S. B. A. **Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions.** Journal of Nanomaterials, 2014.
- ANDRADE, C. K. Z. **Niobium Pentachloride in Organic Synthesis: Applications and Perspectives.** Current Organic Synthesis, Bussum. v.1, p. 333, 2004.
- ANDRADE, C. K. Z. et al. **Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis.** Mini-Reviews in Organic Chemistry, Bussum, v. 3, p. 271, 2006.
- ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. Purification of laboratory chemicals. 6th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009.
- BACH, R. D., AYALA, P. Y., SCHLEGEL, H. B. **A Reassessment of the Bond Dissociation Energies of Peroxides, An ab Initio Study.** J. Am. Chem. Soc., 118, 12758-12765, 1996.
- BANSAL, V., KIM, K. **Review of PAH contamination in food products and their health hazards,** Environment International, 84, 26-38, 2015.
- BARTON, D. H. R., GLOAHEC, V. N. L., PATINB, H., LAUNAYA, F. **Radical chemistry of tert-butyl hydroperoxide (TBHP). Part 1. Studies of the Fe^{III}-TBHP mechanism.** New J. Chem., 559-563, 1998.
- BARTON, D. H. R., GLOAHEC, V. N. L., PATINB, H., LAUNAYA, F. **Radical chemistry of tert-butyl hydroperoxide (TBHP). Part 1. Studies of the Fe^{II}-TBHP mechanism.** New J. Chem., 559-563, 1998.
- BIASON GOMES, M. A.; ONOFRE, S.; JUANTO, S.; BULHÕES, L. O. S. **Anodization of niobium in sulphuric acid media.** Journal of Applied Electrochemistry. v. 21, p. 1023-1030, 1991.
- BISWAS, A. N., PARIYAR, A., BOSE, S., DAS, P., BANDYOPADHYAY, P. **Mild oxidation of hydrocarbons catalyzed by iron corrole with tert-butylhydroperoxide.** Catalysis Communications, 11, 1008–1011, 2011.
- BRAVO, A., BJØRSVIK, H., FONTANA, F., LIGUORI, L., MINISCI, F. **Ingold-Fischer “Persistent Radical Effect”, Solvent Effect, and Metal Salt Oxidation of Carbon-Centered Radicals in the Synthesis of Mixed Peroxides from tert-Butyl Hydroperoxide.** J. Org. Chem., 62, 3849-3857, 1997.
- BROWN, T. B., LEMAY, H. E., BURSTEN, B. E. **Química, a ciência central.** 9. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BURANGE, A. S., KALE, S. R., JAYARAM, R. V. **Oxidation of alkyl aromatics to ketones by tert-butyl hydroperoxide on manganese dioxide catalyst.** Tetrahedron Letters, 53, 2989–2992, 2012.

CHENG, Y., LIAO, Z., LI, R., LU, J., WANG, K. **Characterization of Free Radicals Generated from the Reaction of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ with Tert-butyl Hydroperoxide and the Effect of Lanthanide Ions**. App. Magn. Reson., 18, 407-417, 2000.

CHERKASOV, A., JONSSON, M. **A New Method for Estimation of Homolytic C-H Bond Dissociation Enthalpies**. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 40, 1222-1226, 2000.

CHIOU, Y. L. **A note on the thickness of vanodized Niobium Oxide films**. Thin Solid Films, v.8, R37-R39, 1971.

CONNELLY, N. G., GEIGER, W. E. **Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry**. Chemical Reviews, v. 96, n. 2, 1996.

CONSTANTINO, M. G. **Química Orgânica**, v. 1, 2004.

DASH, S., PATEL, S., MISHRA, B. K. **Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects**. Tetrahedron Letters, 65, 707, 2009.

DESS, D. B., MARTIN, J. C. **A useful 12-I-5 triacetoxypersulfonane (the Dess-Martin persulfonane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 species**. J. Am. Chem. Soc., 113, 7277, 1991.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), **Nióbio**, 2008. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em 09 de julho de 2017.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), **Sumário Mineral 2015**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015> Acesso em 09 de julho de 2017.

ECKERT, J., STARCK, H. C. **Niobium and Niobium Compounds**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim

GLOWACKI, B. A. et. al. **Niobium based intermetallics as a source of high-current /high magnetic field superconductors; novel low cost Nb-based superconducting conductors for use in MRI/NMR and cryogen free magnets**. Physica C: Superconductivity. v. 1315, p. 372-376, 2002.

GLUSHAKOVA, V. N., SKORODUMOVA, N. A., GRYZINA, O. Y., RAZUVAEV, G. A. **Oxidation of saturated hydrocarbons by tert-butyl hydroperoxide in the presence of transition metal compounds**. Plenum Publishing Corporation, n. 5, pp. 1193-1195, 1983.

GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M. S.; MARTINS, E. P.; REGUERA, F. M.; PASTURA, N. M. R.; **Encontro de Energia no Meio Rural**, Campinas, Brazil, 2000. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200047&lng=en&nrm=iso> Acesso em 09 de julho de 2017.

GREENWOOD, N. N. **Vanadium to niobium: from confusion through clarity to complexity**. Catalysis Today, Amsterdam, v.78, p.5, 2003.

GRILL, R.; GNADENBERGER, A. **Niobium as mint metal: Production-properties-processing**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 24, n. 4, p. 275-282, 2006.

GUO, C.; QIAN, Z. **Acidic and catalytic properties of niobic acid crystallized at low temperature**. Catalysis Today, n. 3-4, v. 16, p. 379-385, 1993.

HARRIS, P. G., HOUGHTON, R. P., TAYLOR, P. L. **Role of the ligand in the cobalt(II)-catalysed decomposition of tert-butyl hydroperoxide, Evidence for the participation of bridged dicobalt complexes**. Polyhedron, n. 15, v. 16, pp. 2651-2658, 1997.

HATCHETT, C. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, Londres, p. 49,1802. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/107114>>. Acesso em 09 de julho de 2017.

HAYYAN, M., HASHIM, M. A., ALNASHEF, I. M. **Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications**. Chemical Reviews, 116, 3029–3085, 2016.

HIRAO, T. **Vanadium in Modern Organic Synthesis**. Chemistry Reviews, Tunbridge
IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. 1997.

JERRY, M. **Advanced Organic Chemistry reactions, mechanisms and structure**. 1985, 3rd ed., New York: John Wiley & Sons, inc.

KATSUKI, T., SHARPLESS, K. B. **The first practical method for asymmetric epoxidation**. J. Am. Chem. Soc. 102 (18): 5974, 1980.

KLENK, H., GÖTZ, P. H., SIEGMEIER, R., MAYR, W. **Peroxy Compounds, Organic**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.

KOUPSIDIS, J.; PETERS, F.; PROCH, D.; SINGER, W. **"Niobfür TESLA"** (in German). Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY. Retrieved 2008-09-02.

KRANENBURG, M., CIRIANO, M. V., CHERKASOV, A., MULDER, P. **Carbon-Oxygen Bond Dissociation Enthalpies in Peroxyl Radicals**. J. Phys. Chem. A, 104 (5), pp 915–921, 2000.

LAARHOVEN, L. J. J., MULDER, P. **Determination of Bond Dissociation Enthalpies in Solution by Photoacoustic Calorimetry**. Acc. Chem. Res., 32 (4), pp 342–349, 1999.

LACERDA Jr., V., SANTOS, D. A., SILVA-FILHO, L. C., GRECO, S. J., SANTOSA, R. B. **The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis**. Aldrichimica Acta, v.45, p.19, 2012.

LACERDA, V. L. et al. **Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry**. Current Organic Synthesis, Bussum, v.12, p.570, 2015.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª Ed. Inglesa. Editora Blucher. p.352-359,1999.

LIMA, C. G. S.; SILVA, S.; GONÇALVES, R. H.; LEITE, E. R.; SCHWAB, R. S.; CORRÊA, A. G.; PAIXÃO, M. W. **Highly Efficient and Magnetically Recoverable**

Niobium Nanocatalyst for the Multicomponent Biginelli Reaction. Heterogeneous & Homogeneous & Bio- & Nano- ChemCatChem Catalysis, n. 12, v. 6, p. 3455-3463, 2014.

LUNDSTEDT, S, WHITE, P. A, LEMIEUX, C. L., LYNES, K. D., LAMBERT, I. B., ÖBERG, L. HAGLUND, P., TYSKLIND, M. **Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated Sites.** A Journal of the Human Environment, 36(6), 475-485, 2007.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification.** Journal of the Brazilian Chemical Society, n. 7, v. 17, p. 1291-1296, 2006.

MIHALJEVIĆ, B., RAŽEM, D. **Influence of Medium on the Kinetics of Oxidation of Iron(II) Ion with t-Butyl Hydroperoxide.** Chem. Pap., 60 (4), 253—267, 2006.

MINISCI, F., FONTANA, F., ARANEO, S., RECUPERO, F., BANFI, S., QUICI, S. **Kharasch and Metalloporphyrin Catalysis in the Functionalization of Alkanes, Alkenes, and Alkylbenzenes by t-BuOOH. Free Radical Mechanisms, Solvent Effect, and Relationship with the Gif Reaction.** J. Am. Chem. SOC, 117, 226-232, 1995.

Ministério de Minas e Energia. <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT20_Perfil_da_Mineralizacao_do_Niobio.pdf/48860760-63f2-489e-b4b9-e16236fd1413> Acesso em 09 de julho de 2017.

NAKANISHIA, M., BOLMA, C. **Iron-Catalyzed Benzylic Oxidation with Aqueous tert-ButylHydroperoxide.** Adv. Synth. Catal., 349, 861 – 864, 2009.

OLSON, M. V. **Oxidation-reduction Reaction.** Encyclopædia Britannica, inc, 2014. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/oxidation-reduction-reaction/Historical-origins-of-the-redox-concept> Acesso em: 20/06/2017.

OMURA, K.; SWERN, D. **Oxidation of alcohols by “activated” dimethyl sulfoxide a preparative, steric and mechanistic study.** Tetrahedron, 34, 1651, 1978.

PEREIRA Jr., R. F. **Nióbio.** Departamento Nacional De Produção Mineral, DNPM/MG, 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em 09 de julho de 2017.

POLSHETTIWAR, V, VARMA, R.S. **Green chemistry by nano-catalysis.** Green Chemistry, v. 12, p. 743-754, 2010.

POUTSMA, M. L. **The Radical Stabilization Energy of a Substituted Carbon-Centered Free Radical Depends on Both the Functionality of the Substituent and the Ordinality of the Radical.** J. Org. Chem. 76, 270–276, 2011.

RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O'MULLANE, A. P.; AUSTIN, M. W.; KALANTAR-ZADEH, K. **Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications.** Journal Of Materials Chemistry A, p. 15683-15703, 2014.

RATKE, L. VOORHEES, P. W. **Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing**. Springer. pp. 117–118, 2002, ISBN 3-540-42563-2.

RAVINDRA, K., SOKHIA, R., GRIEKENB, R. V. **Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation**, Atmospheric Environment, n. 42, 2895–2921, 2008.

ROSE, H. **Niobium**. Justus Liebigs Annalen der Chemie, v. 52, n. 2, p. 260-261, 1844.

ROTHENBERG, G., WIENER, H., SASSON, Y. **Pyridines as bifunctional co-catalysts in the CrO₃-catalyzed oxygenation of olefins by t-butyl hydroperoxide**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 136, 253–262, 1998.

SANCHEZ, J., MYERS, T. N. **Peroxides and Peroxide Compounds, Organic Peroxides**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.

SCHLEWTIZ, J. H. **Niobium and Niobium Compounds**. Encyclopedia of Chemical

SCHMIDT, R., GRIESBAUM, K., BEHR, A., BIEDENKAPP, D., VOGES, H.-W., GARBE, D., PAETZ, C., COLLIN, G., MAYER, D. AND HÖKE, H. **Hydrocarbons**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1–74, 2014.

SCHMITT, M., HEUSING, S., AEGERTER, M. A., PAWLICK, A., AVELLANED, C. **Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings**. Solar Energy Materials and Solar Cells, n. 1-4, v. 54, p. 9-17, 1998.

SENOSIAIN, J. P., HAN, J. H., MUSGRAVE, C. B., GOLDENC, D. M. **Use of quantum methods for a consistent approach to combustion modelling: Hydrocarbon bond dissociation energies**. Faraday Discuss., 119, 173-189, 2001.

SINGH, S. J., JAYARAM, R. V. **Oxidation of alkylaromatics to benzylic ketones using TBHP as an oxidant over LaMO₃ (M = Cr, Co, Fe, Mn, Ni) perovskites**. Catalysis Communications, 10, 2004–2007, 2009.

SMITH, J. G. **Organic Chemistry**. 2. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2015.

STEPOVIK, L. P., GULENOVA, M. V. **Specific Features of the Reaction of Vanadyl Acetylacetonate with tert-Butyl Hydroperoxide**. Russian Journal of General Chemistry, n. 8, v. 79, pp. 1663–1670, 2009.

Technology, [s.l.], v. 17, p. 43, 1996.

Wells, v.97, p. 2707, 1997.

WIGLEY, D. E.; **Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry**, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, v. 3, p. 2462-2491, 1996.

WODRICH, M. D., MCKEE, W. C., SCHLEYER, P. R. **On the Advantages of Hydrocarbon Radical Stabilization Energies Based on R-H Bond Dissociation Energies**. J. Org. Chem, 76, 2439–2447, 2011.

ZAVITSAS, A. A. **A Single Universal Scale of Radical Stabilization Energies Does Not Exist: Global Bond Dissociation Energies and Radical**

Thermochemistries Are Described by Combining Two Universal Scales. J. Org. Chem., v. 73, n. 22, 2008.

ZAVITSAS, A. A., ROGERS, D. W., MATSUNAGA, N. **Shortcomings of Basing Radical Stabilization Energies on Bond Dissociation Energies of Alkyl Groups to Hydrogen.** J. Org. Chem, 75, 5697–5700, 2010.

ZHANG, J., WANG, Z., WANG, Y., WAN, C., ZHENG, X., WANG, Z. **A metal-free catalytic system for the oxidation of benzylic methylenes and primary amines under solvent-free conditions.** Green Chem., 11, 1973–1978, 2009.

ZHAO, M., LI, J., SONG, Z., DESMOND, R., TSCHAEN, D. M., GRABOWSKI, E. J. J., REIDER, P. J. **A Novel Chromium Trioxide Catalyzed Oxidation of Primary Alcohols to the Carboxylic Acids.** Tetrahedron Letters. 39, 5323, 1998.

ZHOU, S., WENGER, J. C. **Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone.** Atmospheric Environment, 72, 97-104, 2013.

ZORZANELLI, B. C., MURI, E. M. F. **Oxidação de Álcoois em Química Verde.** Revista Virtual Química, 7 (2), 663-683, 2015.