



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2012

Liliana Neto Costa

Síntese de ésteres catalisada por fosfatos e fosfonatos metálicos(IV)



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2012

Liliana Neto Costa

Síntese de ésteres catalisada por fosfatos e fosfonatos metálicos(IV)

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre, Mestrado em Química, Ramo em Química Orgânica e Produtos Naturais, realizada sob a orientação científica da Doutora Graça Maria da Silva Rodrigues de Oliveira Rocha, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Teresa Margarida dos Santos, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade Aveiro.

*Aos meus pais
À memória da prima Lina*

o júri

presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
Professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Graça Maria da Silva Rodrigues de Oliveira Rocha
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Teresa Margarida dos Santos
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Susana Luísa Henriques Rebelo
Investigadora auxiliar do Requite da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Agradecimentos

Para a escrita e defesa do trabalho apresentado nesta Tese, muitos foram aqueles que contribuíram de uma forma decisiva para o sucesso do mesmo. A essas pessoas gostaria de manifestar o meu sentido e profundo agradecimento:

À Doutora Graça Rocha e à Doutora Teresa Margarida, orientadoras deste projeto, o meu sincero reconhecimento pela valiosa orientação científica que me transmitiram, dando-me ainda uma disponibilidade e amizade constante ao longo de todo o desenvolvimento desta Tese.

Ao Doutor Mário Simões e à Doutora Graça Neves pelas sugestões que me transmitiram.

À Doutora Mónica Válega por toda a ajuda e cooperação prestada no decorrer do HPLC, mas também pela amizade.

À Doutora Isabel Vieira pela preciosa ajuda prestada.

À Dra. Celeste Azevedo e à Lic. Manuela Marques, pela ajuda na aquisição dos espetros de infravermelho, de Raman, análises termogravimétricas e análises elementares.

À Doutora Rosário Soares pela obtenção dos gráficos da difração de raio-X de pós.

Ao Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro.

A todos os elementos do Laboratório do Grupo de Química Orgânica desejo agradecer a boa disposição, amizade e por proporcionarem um excelente ambiente de trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro o meu reconhecimento por me proporcionarem as condições para a realização desta dissertação.

Agradecimentos (cont.)

À minha inúmera família.

Um enorme agradecimento ao meu pai e à minha mãe pela ajuda, carinho, apoio, compreensão, incentivo e confiança depositada. Obrigada por tudo aquilo que sou hoje.

Por fim, ao Tiago agradeço a paciência, a compreensão, o apoio, o incentivo, a dedicação e por vezes aturar o meu feitio de “mau humor” que compartilhou comigo ao longo desta etapa, mas acima de tudo os sentimentos que me transmitiu diariamente fazendo com que este momento tenha um sabor especial.

A todos Estes e Aqueles que involuntariamente não referi, o meu

MUITO OBRIGADO

*“Todo o Homem esclarecido é um Homem Livre”
(Voltaire)*

Palavras-chave

Fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, catálise, esterificação, acetatos, benzoato

Resumo

No âmbito do Mestrado em Química, com especialização em Química Orgânica e Produtos Naturais, será apresentado nesta dissertação o trabalho desenvolvido sobre a síntese e caracterização de fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes, assim como a avaliação da sua capacidade catalítica em reações de esterificação.

Iniciou-se este trabalho pela síntese de vários fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes, que apresentam a fórmula geral $M^{IV}(HXO_4)_2.nH_2O$ e $M^{IV}(RXO_3)_2.nH_2O$, respectivamente, onde $M^{IV} = Zr$, $X = P, W, Mo$ e $R =$ grupo orgânico.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X de pós e por análise elementar e termogravimétrica.

Os fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes foram avaliados como catalisadores em reações de esterificação de Fischer entre os ácidos acético, ou benzóico, e diferentes álcoois.

Após esta avaliação foram efetuados estudos de otimização das condições reacionais para a síntese de cada éster. Em cada um dos casos foi utilizado o catalisador com o qual se obtiveram os melhores rendimentos nos estudos iniciais, ou seja com o molibdato-fenilfosfonato de zircônio(IV), ZrMoPhP.

Todas as reações foram monitorizadas por cromatografia gasosa ou por cromatografia líquida de alta pressão. Todos os ésteres foram identificados por comparação com os padrões correspondentes.

Keywords

Metallic phosphate, metallic phosphonates, catalysis, esterification, acetates, benzoate

Abstract

Aiming a Master degree in Chemistry, with specialization in Organic Chemistry and Natural Products, this thesis presents experimental work describing the synthesis and characterization of tetravalent metal phosphates and phosphonates as well as their catalytic evaluation in esterification reactions.

Initially, several tetravalent metal phosphates and phosphonates with the general formula $M^{IV}(HXO_4)_2.nH_2O$ and $M^{IV}(RXO_3)_2.nH_2O$, respectively, were synthesised ($M^{IV} = Zr$, $X = P, W, Mo$, and $R =$ organic group) and characterized by FT-IR spectroscopy, X-ray powder diffraction, and elemental and thermogravimetric analyses.

The performance of the tetravalent metal phosphates and phosphonates were evaluated as catalysts in the Fischer esterification reactions between acetic or benzoic acids and several alcohols.

After that catalytic evaluation, studies towards the optimization of the reactional conditions for the synthesis of each ester were performed. In each case, the catalyst that gave the best results in the initial studies was selected for the optimization reactions, that is, the zirconium(IV) molybdate-penylphosphonate, ZrMoPhP.

All the reactions has been monitorized by gas chromatography or high pressure liquid chromatography. All the obtained esters were identified by comparison with the corresponding standard solutions.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XV
ABREVIATURAS	XXI

CAPÍTULO 1

FOSEFATOS E FOSFONATOS METÁLICOS TETRAVALENTES

1.1. INTRODUÇÃO GERAL.....	3
1.2. ESTRUTURA DE FOSFATOS E FOSFONATOS	5
1.3. MÉTODOS DE SÍNTESE DE FOSFATOS E FOSFONATOS.....	10
1.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DE FOSFATOS E FOSFONATOS	11
1.4.1. Estabilidade de Fosfatos e Fosfonatos.....	11
1.4.2. Superfície e Cavidades em Fosfatos e Fosfonatos	12
1.4.3. Condutividade Protónica de Fosfatos e Fosfonatos	13
1.4.4. Intercalação em Fosfatos e Fosfonatos.....	14
1.4.5. Troca Iónica com Fosfatos e Fosfonatos	15
1.5. APLICAÇÕES DE FOSFATOS E FOSFONATOS.....	17
1.5.1. Catálise.....	17
1.5.2. Sensores Químicos.....	18
1.5.3. Aplicações em Medicina.....	19
1.5.4. Aplicações em Biotecnologia	20

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATOS E FOSFONATOS METÁLICOS TETRAVALENTES

2.1. INTRODUÇÃO	25
2.2. REAGENTES, SOLVENTES E EQUIPAMENTO.....	25

2.3.	SÍNTESE DE FOSFATOS E FOSFONATOS METÁLICOS TETRAVALENTES	26
2.3.1.	<i>Síntese de α-ZrP</i>	27
2.3.2.	<i>Síntese de ZrPhP</i>	28
2.3.3.	<i>Síntese de ZrCEP</i>	28
2.3.4.	<i>Síntese de ZrWP</i>	29
2.3.5.	<i>Síntese de ZrMoP</i>	29
2.3.6.	<i>Síntese de ZrMoPhP</i>	30
2.4.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ZRMOPHP	30
2.4.1.	<i>Espetroscopia de Infravermelho</i>	30
2.4.2.	<i>Difração de Raio-X de Pós</i>	33
2.4.3.	<i>Análise Termogravimétrica</i>	34

CAPÍTULO 3

REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER

3.1.	INTRODUÇÃO	41
3.2.	ACETATO DE BUTILO	46
3.2.1.	<i>Reações de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo</i>	46
3.2.2.	<i>Discussão de Resultados</i>	48
3.3.	ACETATO DE PENTILO	52
3.3.1.	<i>Reações de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo</i>	52
3.3.2.	<i>Discussão de Resultados</i>	54
3.4.	ACETATO DE ETILO	58
3.4.1.	<i>Reações de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo</i>	58
3.4.2.	<i>Discussão de Resultados</i>	60
3.5.	BENZOATO DE BUTILO.....	65
3.5.1.	<i>Reações de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo</i>	65
3.5.2.	<i>Discussão de Resultados</i>	67

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1.	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	75
------	--------------------------------	----

4.1.1. Reagentes, Solventes e Equipamento.....	75
4.1.2. Programas de Temperatura de GC	75
4.1.3. Condições de HPLC	76
4.1.4. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo.....	77
4.1.4.1. Cálculo dos rendimentos de síntese de acetato de butilo a partir das áreas dos picos nos cromatogramas de GC	77
4.1.4.2. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo Sem Catalisadores.....	78
4.1.4.3. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo na Presença de Catalisadores	79
4.1.4.4. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo.....	79
4.1.5. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo.....	81
4.1.5.1. Cálculo dos rendimentos de síntese de acetato de pentilo a partir das áreas dos picos dos cromatogramas de GC	82
4.1.5.2. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo Sem Catalisadores.....	84
4.1.5.3. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo na Presença de Catalisadores	84
4.1.5.4. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo.....	85
4.1.6. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo.....	87
4.1.6.1. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo Sem Catalisadores.....	87
4.1.6.2. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo na Presença de Catalisadores	88
4.1.6.3. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo.....	88
4.1.7. Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo	90
4.1.7.1. Cálculo dos rendimentos de benzoato de butilo a partir das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC	91
4.1.7.2. Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo Sem Catalisadores.....	93

4.1.7.3. <i>Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo na Presença de Catalisadores</i>	93
4.1.7.4. <i>Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo</i>	94

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES FINAIS

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

Abreviaturas

λ	comprimento de onda
δ	desvio químico em ppm
AE	análise elementar
AcOH	ácido acético
ADN	ácido desoxirribonucleico
BuOH	butanol
BzOH	ácido benzóico
CP-MAS	polarização cruzada com rotação segundo o ângulo mágico (de cross polarization with magic angle spinning)
DRX	difração de raios-X de pós
EtOH	etanol
FT-IR	espectroscopia de infravermelho com Transformadas de Fourier
GC	cromatografia gasosa
h	horas
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência
ICP	emissão induzida de plasma
m	banda média em FT-IR (de <i>medium</i>)
min	minutos
MAS	rotação segundo um ângulo mágico (de Magic Angle Spinning)
$M^{IV}(HXO_4)_2.nH_2O$	fosfato metálico tetravalente, M= Zr, X= P, W, Mo
$M^{IV}(RXO_3)_2.nH_2O$	fosfonato metálico tetravalente, M= Zr, X= P, W, Mo, R=grupo orgânico
$NH_4ZrH(PO_4)_2.H_2O$	fosfato de zircônio/amônio
PeOH	pentanol
ppm	partes por milhão
^{31}P RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo 31
s	banda forte em FT-IR (de <i>strong</i>)
sh	ombro em FT-IR (de <i>shoulder</i>)
SnP	fosfato de estanho
t_r	tempo de retenção

Abreviaturas (cont.)

TGA	análise termogravimétrica
TiP	fosfato de titânio
u.a.	unidades arbitrárias
VPO	fosfato de vanádio
vs	banda muito forte em FT-IR (de <i>very strong</i>)
w	banda fraca em FT-IR (de <i>weak</i>)
α -ZrP	fosfato de zircónio(IV) na forma alfa
γ -ZrP	fosfato de zircónio(IV) na forma gama
ZrP	fosfato de zircónio na forma amorfa
ZrPC	fosfato de zircónio na forma cristalina
ZrPhP	fenilfosfonato de zircónio(IV)
ZrCEP	2-carboxietilfosfonato de zircónio(IV)
ZrMoP	fosfato-molibdato de zircónio(IV)
ZrWP	fosfato-tungstato de zircónio(IV)
ZrMoPhP	molibdato-fenilfosfonato de zircónio(IV)
ZTPA	fosfato de titânio e zircónio amorfo

Capítulo 1

Fosfatos e Fosfonatos Metálicos Tetravalentes

1.1. Introdução geral

O desenvolvimento de tecnologias amigas do ambiente é um dos principais objetivos em química fina. Assim, o fenómeno catalítico ganhou uma grande importância no âmbito da química verde, já que a principal vantagem da catálise consiste na possibilidade de sintetizar o produto pretendido com maior rapidez, usando menor quantidade de reagentes e gerando menos quantidade de resíduos com menor toxicidade.¹

Um catalisador é uma substância que reduz a energia de ativação de uma reação aumentando a sua velocidade, não sendo consumido na mesma. Este tipo de substâncias pode ser dividido em catalisadores *homogéneos* e *heterogéneos*.²

Na catálise homogénea, tanto o catalisador como os demais reagentes estão numa única fase, líquida ou gasosa. As principais vantagens dos catalisadores homogéneos são: a elevada difusão no meio reacional, a grande seletividade, a menor dificuldade de sofrerem desativação, a menor quantidade de energia envolvida durante os processos reativos e, em geral, o mecanismo das reações poder ser facilmente estabelecido. Devido a estas vantagens, principalmente a facilidade de difusão no meio reacional, os catalisadores homogéneos apresentam elevada atividade, porque a grande mobilidade das moléculas na mistura reacional implica um número maior de colisões com as moléculas de substrato.^{2,3}

Na catálise heterogénea os reagentes e o catalisador estão em fases diferentes. Desta maneira é muito mais fácil separar o catalisador das demais substâncias do meio reacional, possibilitando assim a sua reutilização, de uma forma simples, por uma ou mais vezes. De uma forma geral, verifica-se a formação de menor quantidade de produtos secundários em comparação com a catálise homogénea.^{2,4}

Os fosfatos e os fosfonatos metálicos possuem grande aplicação em catálise, medicina, biotecnologia, agindo como trocadores iónicos e/ou como sensores. Os fosfatos metálicos tetravalentes apresentam como fórmula química geral $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$, onde M representa um metal no estado de oxidação +4, como, por exemplo, Zr, Ti, Hf, Ge, Sn, Pb ou Th, e X = P, W, Mo, As ou Sb. Os fosfonatos possuem como fórmula química geral $M^{IV}(RXO_3)_2 \cdot nH_2O$, onde M e X podem ser os mesmos elementos atrás referidos para os fosfatos, mas R é um grupo orgânico. Os fosfatos e os fosfonatos, devido à sua grande capacidade de troca iónica, grande

estabilidade em relação a variações de temperatura, a radiações e à presença de soluções oxidantes, têm sido utilizados como catalisadores em diversos tipos de reações. Na maioria das vezes, os bons resultados obtidos (elevada capacidade catalítica) têm sido atribuídos à sua natureza ácida.⁵⁻⁷

Neste trabalho, alguns fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes vão ser sintetizados e testados como catalisadores em reações de esterificação entre os ácidos acético ou benzóico e diversos álcoois. O objetivo principal desta Monografia consiste, assim, na descrição da síntese e caracterização estrutural deste tipo de catalisadores, das suas propriedades químicas ou físicas e suas aplicações em catálise, principalmente em reações de esterificação.

A reação entre uma solução aquosa de um catião metálico tetravalente e uma solução aquosa de um ácido polibásico, conduz à precipitação de fosfatos metálicos tetravalentes mono-hidrogenados, com fórmula química geral $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$, onde $M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Th$ e $X = P, W, Mo, As, Sb$.⁷⁻¹¹ Por sua vez, a reação entre uma solução aquosa de um catião metálico tetravalente e uma solução aquosa de um ácido fosfónico conduz à precipitação de fosfonatos metálicos tetravalentes com fórmula química geral $M^{IV}(RXO_3)_2 \cdot nH_2O$, onde M^{IV} e X podem ser os mesmos elementos dos fosfatos e R é um grupo orgânico.¹²

A síntese de fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes pode ser diversificada a nível dos reagentes de partida o que se traduz na enorme variedade de fosfatos e fosfonatos metálicos que se podem sintetizar e cuja descrição se encontra bem ilustrada na literatura. As alterações a nível de composição e morfologia obtidas conferem-lhes características particulares para poderem ser utilizados, com sucesso, em catálise química, como trocadores iónicos ou como suportes inorgânicos.^{7,11,13,14}

O fosfato de zircónio(IV), *bis*(mono hidrogeno ortofosfato) de zircónio(IV), $[Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O]$, pode ser obtido na forma de diferentes tipos de precipitados amorfos ou de sólidos cristalinos, com estruturas fibrosas em camadas ou tridimensionais.¹³

O fosfato de zircónio(IV) foi sintetizado pela primeira vez, na forma cristalina, em 1964¹⁵, e a sua estrutura foi determinada posteriormente por Clearfield e Smith.¹⁶ Este fosfato tem despertado enorme interesse na comunidade científica, devido ao facto de estar bem caracterizado estruturalmente e de ser um dos membros mais estáveis da família dos fosfatos.⁷

Por sua vez, o fenilfosfonato de zircônio(IV), na forma amorfa, foi o primeiro fosfonato metálico tetravalente a ser sintetizado. Hoje em dia, a literatura reporta inúmeras sínteses e caracterização de materiais análogos, das mesmas “famílias” de fosfatos e fosfonatos.^{7,17}

1.2. Estrutura de Fosfatos e Fosfonatos

Atualmente é conhecida uma grande diversidade de fosfatos e fosfonatos em camadas. As estruturas destas camadas podem ser vistas como uma combinação entre blocos construtores do tipo octaédrico e tetraédrico. Neste trabalho, ir-se-ão referir apenas blocos construtores de zircônio(IV) como blocos octaédricos, e grupos PO_4 ou PO_3R , onde R é um grupo orgânico, como blocos tetraédricos.^{3,16,18}

O composto *bis*(mono hidrogeno ortofosfato) de zircônio(IV), $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, que ao longo desta Tese irá ser designado apenas por $\alpha\text{-ZrP}$, é o que melhor representa um sistema em camadas. Este pode ocorrer na forma desidratada, β , assim como em duas formas hidratadas, a mono-hidratada, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e a di-hidratada, $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{7,19} Cada camada de $\alpha\text{-ZrP}$ é constituída por iões de zircônio(IV), dispostos num plano, ao qual se encontram ligados grupos fosfato. O $\alpha\text{-ZrP}$ cristaliza no sistema monoclinico, com $a = 9,060(2) \text{ \AA}$, $b = 5,297(1) \text{ \AA}$, $c = 15,14(3) \text{ \AA}$ e $\beta = 101,71(2)^\circ$, no grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$.^{3,13} Os três átomos de oxigénio de cada fosfato tetraédrico encontram-se ligados a três átomos de zircónio, de modo que cada um destes está coordenado octaedricamente a três oxigénios de três grupos fosfato distintos. Cada camada é uma macromolécula planar, possuindo grupos P—OH ácidos entre as camadas e à superfície. A distância entre grupos fosfato adjacentes é de $5,3 \text{ \AA}$ e a “área livre” à volta de cada grupo P—OH é de 24 \AA^2 . A distância entre as camadas é de $7,56 \text{ \AA}$ e o arranjo dos grupos fosfato pendentes cria cavidades com seis lados, como se pode ver na Figura 1.^{3,13,20} Não existem pontes de hidrogénio entre as camadas, pelo que só as forças de Van der Waals e eletroestáticas são responsáveis por as manter ordenadas.^{3,7}

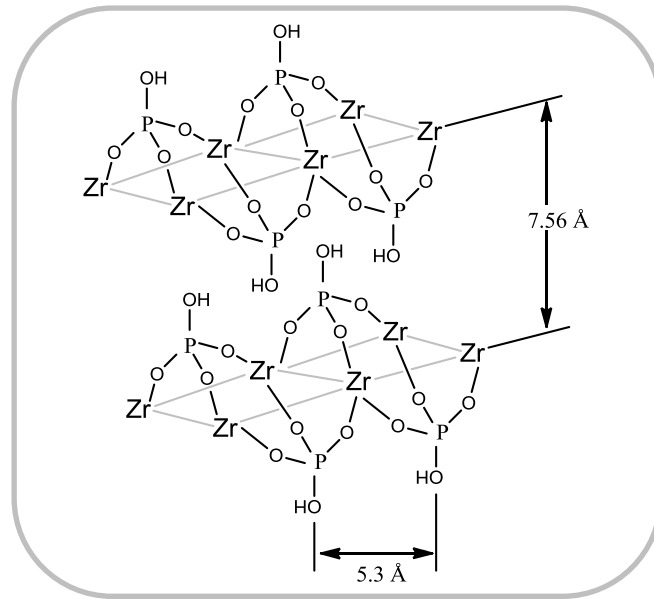


Figura 1 - Representação da estrutura de α -ZrP.²¹

O fosfato de zircônio(IV) na forma γ , γ -Zr(PO₄)H₂PO₄·2H₂O, consiste em dois planos contendo íons de zircônio(IV), ligados pelos grupos tetraédricos PO₄ e H₂PO₄, tal como está representado na Figura 2.

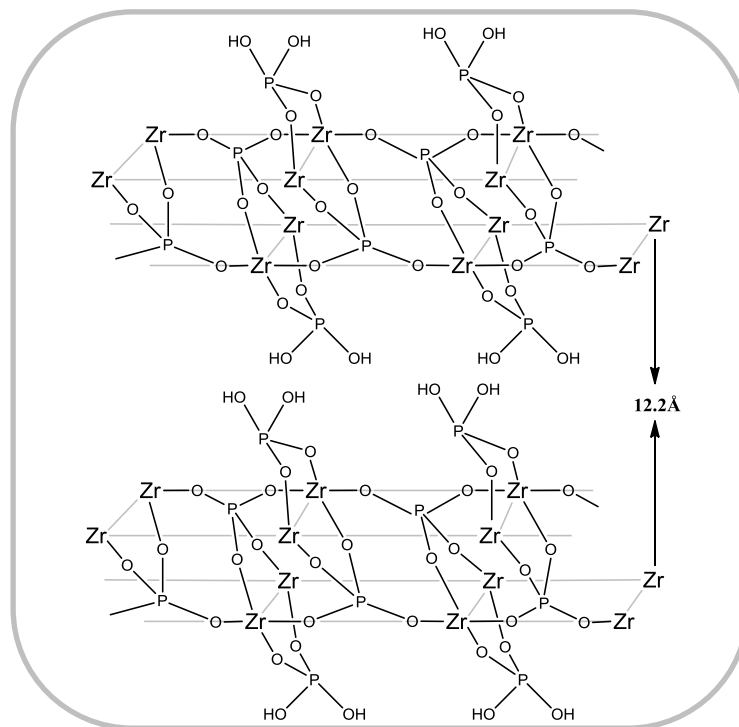


Figura 2 - Representação da estrutura de γ -ZrP.²²

O γ -Zr(PO₄)H₂PO₄·2H₂O também cristaliza no sistema monoclinico, com os parâmetros $a = 5,386 \text{ \AA}$, $b = 6,636 \text{ \AA}$, $c = 24,806 \text{ \AA}$ e $\beta = 98,70^\circ$.¹³ O grupo PO₄ partilha

os seus quatro átomos de oxigénio com quatro iões de Zr(IV) diferentes, enquanto o grupo H_2PO_4 partilha dois dos átomos de oxigénio com apenas dois iões de Zr(IV) diferentes, ficando os dois grupos OH restantes na região entre as camadas e/ou à superfície. A distância entre as camadas é de $12,2 \text{ \AA}$ e a “área livre” em torno dos grupos $\text{P}(\text{OH})_2$ à superfície das camadas é de 35 \AA^2 .^{3,18}

Em 1978, Alberti *et al*²³ demonstraram que os fosfonatos de zircónio(IV) apresentavam uma estrutura semelhante à dos fosfatos de zircónio(IV). Como já foi referido atrás, os fosfonatos metálicos apresentam na sua estrutura um catião metálico e um anião fosfonato, $[\text{RPO}_3]^{2-}$, em que R representa um grupo orgânico (Figura 3).²⁴

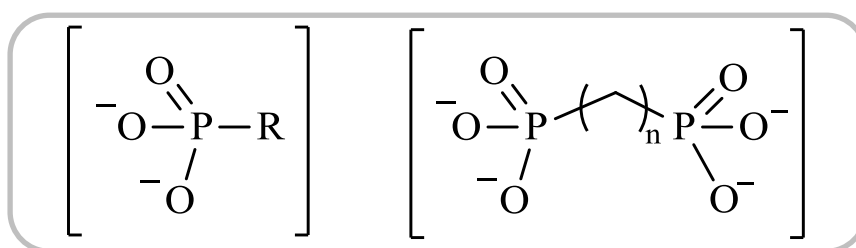


Figura 3 – Representação de iões alquilfosfonato e difosfonato.²⁴

O fenilfosfonato de zircónio(IV), $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, foi o primeiro fosfonato metálico a ser sintetizado. A estrutura de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ apresenta-se como uma variante do α -ZrP, em que os grupos hidroxilo foram substituídos por grupos fenilo. Tal como o α -ZrP, o fenilfosfonato de zircónio(IV) (Figura 4) apresenta uma estrutura em camadas.^{25,26}

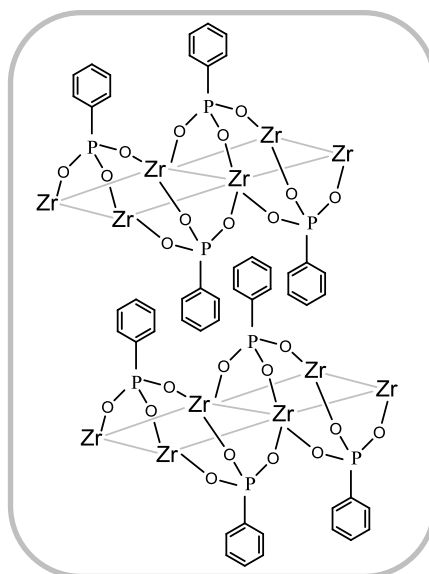


Figura 4 – Representação de fenilfosfonato de zircónio(IV).²³

O comprimento e a natureza da cadeia carbonada do grupo orgânico é um fator relevante na determinação da estrutura dos fosfonatos metálicos, podendo levar à formação preferencial de compostos com estruturas em camadas ou em colunas.²⁷

O carboxietilfosfonato de zircônio(IV), $Zr(O_3PCH_2CH_2CO_2H)_2$, apresenta uma estrutura em camadas onde é possível confirmar que as interações entre as camadas adjacentes têm origem em ligações por ponte de hidrogênio entre os grupos carboxílicos dos grupos orgânicos (Figura 5).

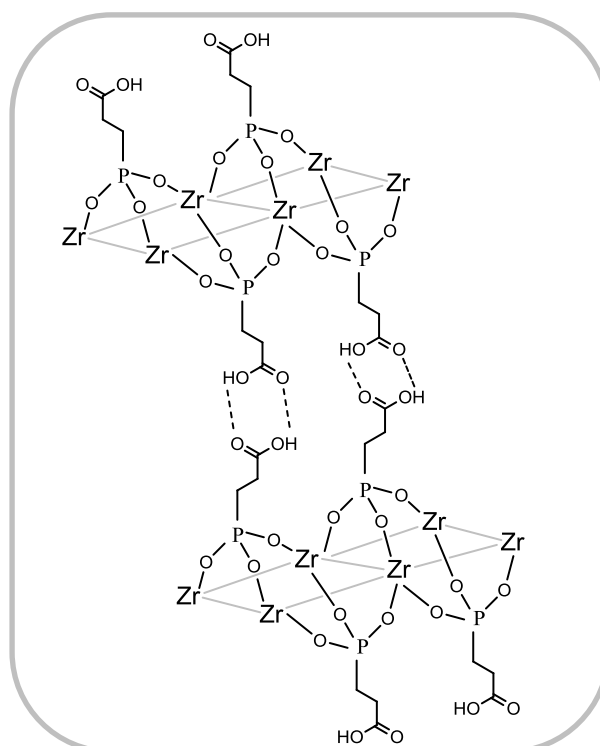


Figura 5 – Representação de carboxietilfosfonato de zircônio(IV).²⁸

Na Figura 6 encontram-se representadas as estruturas de fosfato-tungstato de zircônio(IV) e de fosfato-molibdato de zircônio(IV), onde se pode verificar que ambas as estruturas são semelhantes à estrutura em camadas de α -ZrP. A diferença entre as estruturas em causa é que alguns átomos de fósforo foram substituídos por átomos de tungstênio ou de molibdênio, respetivamente.

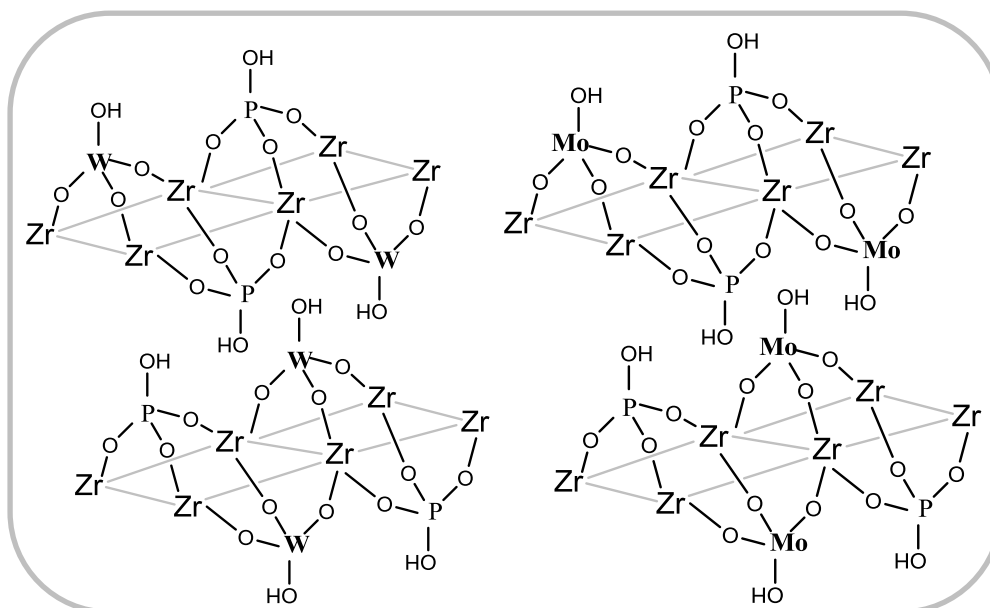


Figura 6 – Representação de fosfato-tungstato de zircônio(IV) e de fosfato-molibdato de zircônio(IV).²⁹

Na Figura 7 encontra-se representada a estrutura do molibdato-fenilfosfonato de zircônio(IV). A síntese deste composto, assim como a sua caracterização estrutural, não se encontram descritas na literatura. Este catalisador foi sintetizado na sequência dos bons resultados obtidos com o fosfato-molibdato de zircônio(IV) e do fenilfosfonato de zircônio(IV), nas reações de esterificação estudadas durante este trabalho. Para este catalisador propomos uma estrutura em camadas já que a sua síntese foi baseada nos métodos utilizados na preparação dos restantes catalisadores descritos nesta Tese.

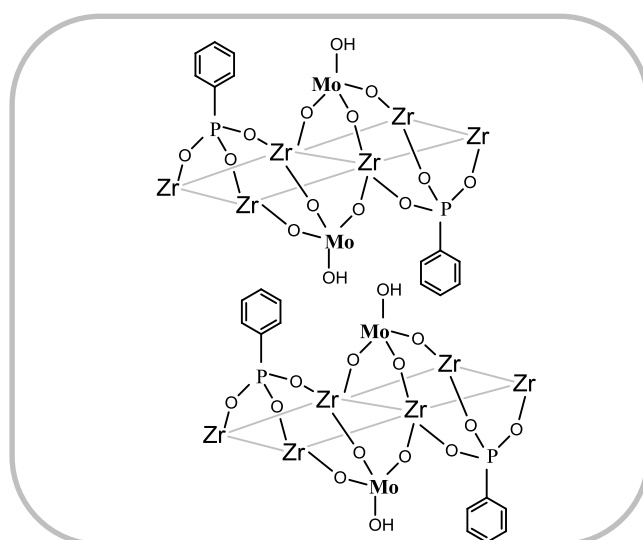
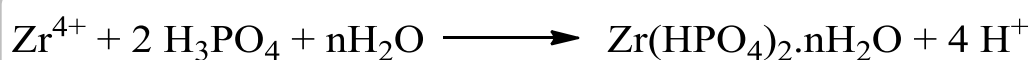


Figura 7 – Representação de molibdato-fenilfosfonato de zircônio(IV).

1.3. Métodos de Síntese de Fosfatos e Fosfonatos

Como foi mencionado anteriormente, os fosfatos metálicos tetravalentes são obtidos quer na forma amorfa ou cristalina, dependendo das condições experimentais. Consoante a concentração e a estequiometria dos reagentes utilizados, assim como a temperatura, a velocidade de agitação dos reagentes, o pH do meio reacional e o tempo de refluxo podemos preparar materiais com diferentes graus de cristalinidade.¹¹

A adição de uma solução aquosa de um ácido polibásico a uma solução aquosa de um catião metálico tetravalente, em determinadas condições experimentais, tem como resultado a precipitação de um composto no estado sólido (Equação 1).⁷



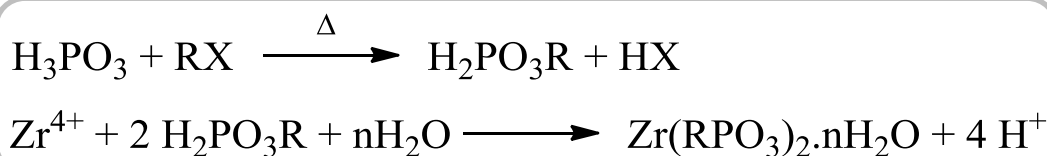
Equação 1 – Equação química representativa da reação de formação de um fosfato de zircónio(IV).⁷

Em geral, os fosfatos cristalinos obtêm-se, após um tempo prolongado de refluxo do gel amorfo correspondente, usando soluções de ácido fosfórico (H_3PO_4) bastante concentradas (isto é, da ordem de 12 M).¹³ Alberti e Torracca propuseram uma alternativa a este método, baseada na utilização de soluções de fluorocomplexos de zircónio(IV) e de ácido fosfórico, com a conseqüente precipitação de α -ZrP. Atendendo a que o grau de cristalinidade pode ser controlado pelos fatores anteriormente descritos (por exemplo, tempo de refluxo ou concentração de H_3PO_4), a velocidade de remoção do agente complexante sob a forma de ácido fluorídrico (HF), volátil, tem um papel determinante no grau de cristalinidade pretendido.^{13,16} Os procedimentos experimentais, relativos à preparação de outros fosfatos metálicos tetravalentes em camadas, na forma α , baseiam-se em variantes dos métodos usados na preparação de α -ZrP.¹³

A preparação da forma γ de ZrP é obtida pela reação de um sal de zircónio(IV) (em geral, cloreto de zirconilo(IV)), dissolvido numa solução de ácido clorídrico e de di-hidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4), em refluxo. Para que o produto da reação apresente um grau elevado de cristalinidade é necessário proceder à decomposição lenta dos fluorocomplexos de Zr(IV), por adição de HF, numa solução de di-hidrogenofosfato de amónio.¹³

A preparação de organofosfatos e de organofosfonatos, com colunas ou sem colunas, é efetuada por substituição do ácido fosfórico por um ácido *bis*-monofosfato ($\text{H}_2\text{O}_3\text{POROPO}_3\text{H}_2$), ácido *bis*-fosfónico orgânico ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PRPO}_3\text{H}_2$), ácido organofosfato (ROPO_3H_2) ou por um ácido mono-fosfónico (RPO_3H_2), respetivamente.⁷

A preparação de fosfonatos de zircónio(IV) cristalinos está diretamente relacionada com os métodos experimentais utilizados na preparação de fosfatos de zircónio(IV) cristalinos (tal como no caso da síntese de fosfatos, como vimos atrás), ou seja, refluxando os precipitados amorfos correspondentes em soluções aquosas concentradas de ácido fosfórico, ou então pelo método direto de precipitação na presença de fluorocomplexos de zircónio(IV) e um ácido $\text{H}_2\text{PO}_3\text{R}$ (R = grupo orgânico), tal como é indicado na Equação 2.^{3,8,30}

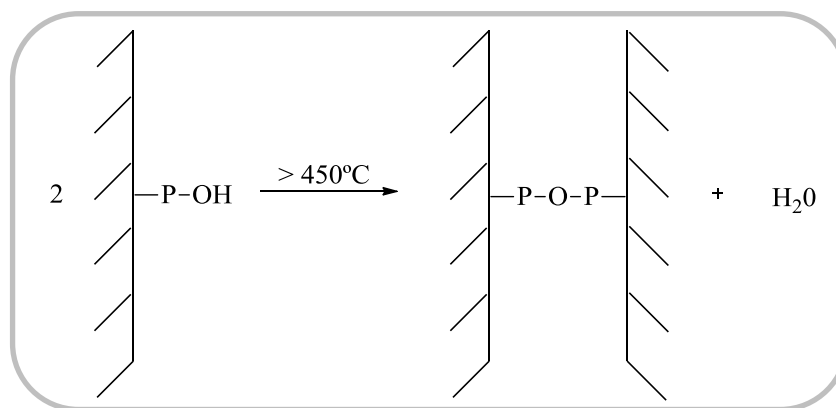


Equação 2 - Equação química geral representativa da reação de formação de fosfonatos de zircónio(IV); R = grupo orgânico.^{8,30}

1.4. Propriedades Químicas e Estruturais de Fosfatos e Fosfonatos

1.4.1. Estabilidade de Fosfatos e Fosfonatos

Quando o fosfato de zircónio(IV) é submetido a temperaturas elevadas ocorrem diferentes alterações de fase. Os grupos P—OH presentes nas intercamadas condensam formando pirofosfatos (P—O—P), a temperaturas entre os 200 e os 450°C, dependendo do grau de cristalinidade inicial da amostra, ao passo que a condensação dos grupos P—OH à superfície ocorre a temperaturas bastante mais elevadas, acima de 450°C (Ver Esquema 1).⁷



Esquema 1

Durante o intervalo de temperaturas mencionado atrás (200-450°C) o α -ZrP é transformado em novas fases sólidas (ζ e η), e, como se observa no Esquema 1, acima dos 450°C forma-se o pirofosfato de zircónio(IV), devido à libertação de uma molécula de água e da condensação de grupos fosfato adjacentes.⁷

Os fosfatos amorfos são instáveis relativamente à hidrólise dos seus grupos ácidos, mas estáveis em relação a alterações de temperatura e de radiação. Por sua vez, os fosfonatos metálicos são pouco estáveis termicamente, devido à presença dos grupos orgânicos nas intercamadas.⁷

1.4.2. Superfície e Cavidades em Fosfatos e Fosfonatos

Os sólidos porosos podem ser classificados consoante o tamanho dos poros, ou “espaços”, que possuem no seu interior e, segundo este critério, podem ser designados como micro-, meso- ou macro-porosos. A designação de macro-porosos ou micro-porosos implica a existência de poros com diâmetro superior a 50 nm ou de poros com diâmetro inferior a 2 nm, respetivamente. Os que possuem poros com diâmetros intermédios designam-se por meso-porosos.⁷

A área de superfície de um sólido e o tamanho dos poros que o constituem estão relacionados de uma forma inversa, pois quanto maior for o tamanho dos poros menor será a sua área superficial e *vice-versa*. Em geral, comparando um composto amorfo com um composto cristalino, este último apresenta poros de maiores dimensões e, conseqüentemente, uma menor área de superfície.⁷

1.4.3. Condutividade Protónica de Fosfatos e Fosfonatos

A condutividade protónica consiste na capacidade de um composto poder transferir protões ao longo da sua estrutura, por analogia com um condutor elétrico.

Entre a grande variedade de fosfatos e de fosfonatos tetravalentes só alguns apresentam as propriedades químicas/estruturais necessárias para que se processe a transferência de protões. A presença de aniões di-hidrogenofosfato (H_2PO_4^-) ou de hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) nos fosfatos e nos fosfonatos, confere-lhes esse tipo de propriedades.⁸

No caso dos fosfonatos e dos organofosfatos metálicos, o transporte de protões decorre entre as camadas, devido à presença de grupos orgânicos com carácter ácido (por exemplo $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_3^+$), o que se reflete num aumento da sua condutividade protónica.^{8,9}

Os carboxialquilfosfonatos de zircónio(IV), $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{COOH})_2$, são um bom exemplo deste tipo de compostos, em que n pode variar entre 1 e 5. Estes compostos apresentam ainda a característica de serem estáveis a temperaturas superiores a 250°C. Consoante a sua estrutura, são propostas para estes compostos duas orientações diferentes para os grupos carboxílicos, dependendo do índice n ser par ou ímpar. Assim, nos compostos com n ímpar verifica-se uma maior condutividade protónica, o que não ocorre para compostos com n par.⁸

Na Tabela 1 indicam-se as condutividades protónicas de alguns fosfonatos de zircónio(IV) em condições anidras.⁸

Tabela 1 – Valores de condutividade protónica (σ) de alguns fosfonatos de zircónio(IV) em condições anidras.⁸

Composto	σ (S cm ⁻¹)
$\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	4×10^{-8}
$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{POH})$	1×10^{-7}
$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$	2×10^{-9}
$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})_2$	$< 10^{-10}$
$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{COOH})_2$	1.6×10^{-8}
$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{COOH})_2$	$< 10^{-10}$
$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{COOH})_2$	1×10^{-7}

A introdução de grupos fortemente ácidos nas intercâmbias, como é o caso do grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), reflete-se num acréscimo de condutividade protónica, como se indica na Figura 8, na qual estão indicadas as formas α e β de derivados de fosfonatos dispostos por ordem crescente de acidez dos grupos orgânicos pendentos.⁸

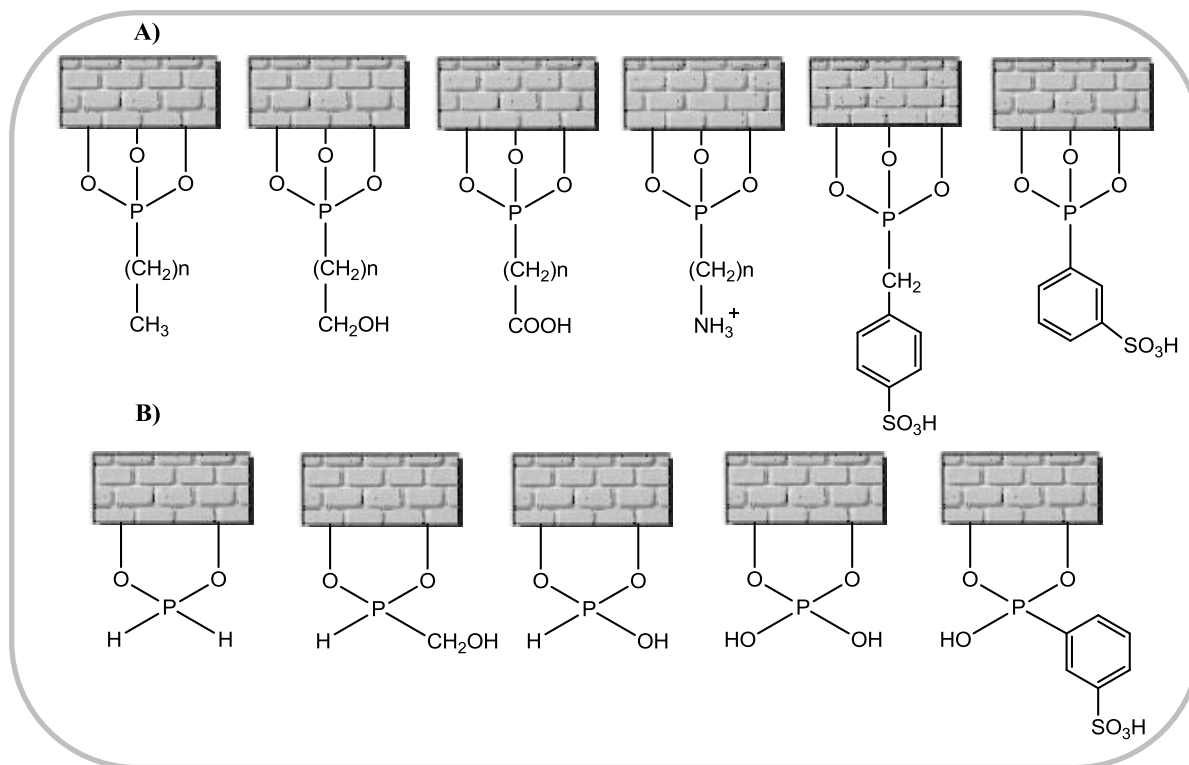


Figura 8 – Representação das formas α (A) e γ (B) de derivados de fosfonatos, dispostos por ordem crescente de acidez dos grupos orgânicos pendentos.⁸

Os fosfonatos metálicos tetravalentes que possuem uma boa estabilidade térmica e condutividade protónica, a qual pode ser modificada consoante o grupo funcional presente nas intercâmbias, são suscetíveis de poderem ser utilizados em aparelhos destinados a estudos de eletroquímica no estado sólido.⁸

1.4.4. Intercalação em Fosfatos e Fosfonatos

Ao longo das últimas décadas tem-se verificado um grande interesse pela intercalação de espécies químicas de diferentes tipos em compostos inorgânicos em camadas.²⁸ O termo intercalação refere-se, literalmente, à inserção reversível de espécies denominadas de “hospedeiro” (host) dentro de uma matriz cristalina que oferece condições para atuar como “hóspede” (guest).³¹

Os mecanismos de intercalação implicam um espaçamento adequado das camadas inorgânicas do “hospedeiro”, de modo a poderem acomodar as espécies químicas designadas por “hóspede”, como se pode ver na Figura 9.²⁸

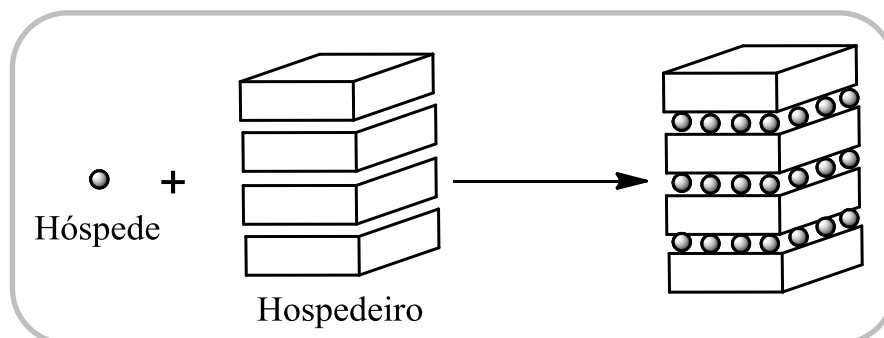


Figura 9 – Esquema do processo de intercalação representativo em compostos inorgânicos em camadas.²⁸

O processo de intercalação de moléculas “convidadas” entre as lamelas de “hospedeiros” apresenta diversas vantagens. Destacam-se, dentro destas, as alterações verificadas na estrutura e reatividade química dos “hospedeiros”, e conseqüentemente nas propriedades óticas e eletrônicas, tanto da matriz que recebe o “hóspede”, como do próprio “hópede”. Outro fator é devido à grande aplicabilidade destes materiais como catalisadores, condutores iônicos e elétrodos, pois possuem uma elevada seletividade para certos iões, ou grupos de iões, possibilitando a modificação da superfície de elétrodos, por exemplo.^{28,31}

A estrutura em camadas do α -ZrP pode ser intercalada por diversas moléculas “hóspedes”, que de preferência possuam grupos polares terminais. Frequentemente, as camadas de α -ZrP têm de ser previamente “afastadas” para que certas espécies de maiores dimensões possam ficar intercaladas. As aminas são bastante usadas para efetuar este afastamento sendo em seguida substituídas, por exemplo, por porfirinas ou por líquidos iônicos.^{31,32}

1.4.5. Troca Iônica com Fosfatos e Fosfonatos

Os fosfatos de zircónio nas formas α e γ são bons trocadores iônicos porque apresentam uma boa estabilidade térmica e química, não esquecendo o facto fundamental de possuírem protões suscetíveis de serem trocados.¹³ Os primeiros estudos de troca iônica com este tipo de compostos foram realizados com compostos amorfos,

pela dificuldade inicial de se obterem compostos cristalinos.¹³ Posteriormente, estes estudos focaram-se em compostos cristalinos, tendo-se verificado que as propriedades de troca iónica variavam de acordo com o grau de cristalinidade das amostras.⁷ No caso específico do α -ZrP, este pode sofrer reações de troca iónica com iões amónio, originando α -Zr(NH₄PO₄)₂.H₂O (Figura 10).³³

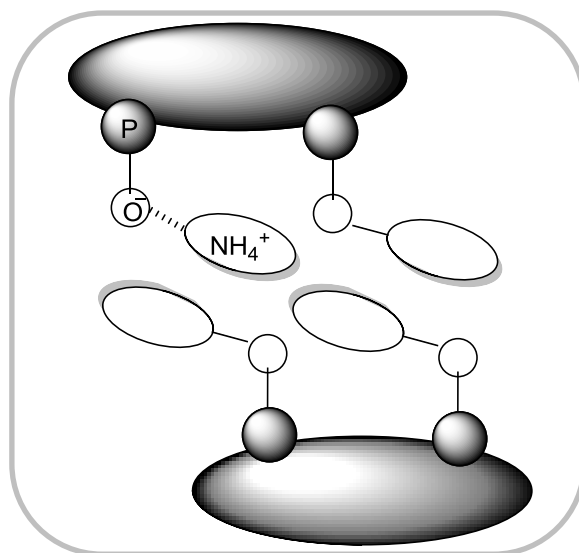


Figura 10 – Esquematisação do composto α -ZrP com iões amónio, provenientes de uma reação de troca iónica.³³

Segundo Hayashi *et al*, o fenómeno da troca iónica em fosfatos da forma α dá-se por difusão dos catiões metálicos a serem trocados, dada a estrutura porosa deste composto.³³ Esta difusão ocorre a valores baixos de pH, uma vez que os protões dos grupos fosfato podem ser substituídos por catiões mono ou divalentes (Li⁺, Na⁺, Tl⁺, Cu⁺ e Ca²⁺). Caso sejam catiões de grandes dimensões, como NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺ ou Ba²⁺, a substituição é mais lenta do que para catiões de menor raio iónico, uma vez que a energia de ativação requerida para o afastamento das camadas é superior.^{7,13} Por vezes é necessária a utilização de precursores que promovam o afastamento das camadas, num passo inicial da reação, de modo a que a troca iónica com os catiões de grandes dimensões possa ser mais eficaz.¹³

Os compostos di-hidratados, isto é, do tipo γ , apresentam um menor impedimento estereoquímico para a difusão de catiões de grandes dimensões, devido à maior distância entre camadas.¹³

1.5. Aplicações de Fosfatos e Fosfonatos

Os fosfatos e os fosfonatos metálicos tetravalentes apresentam inúmeras características estruturais, já mencionadas nesta Tese, que possibilitam a sua aplicação em diversas áreas como as que são apresentadas a seguir.

1.5.1. Catálise

O fenómeno catalítico tem vindo a ser utilizado pelo homem desde sempre em processos como a produção de vinho, de queijo ou de pão.³⁴ Contudo, o desenvolvimento da catálise como ciência autónoma passou por diversas fases, sendo que este termo só foi utilizado pela primeira vez em 1836 por Berzelius.² Esta área da química consiste na utilização de algumas substâncias, em pequenas quantidades, que possuam características físico-químicas capazes de acelerar ou promover certas reações.

A catálise foi a responsável pelo sucesso da indústria no século XX, e no século XXI será igualmente um processo de grande importância, nomeadamente no âmbito da química sustentável. O desenvolvimento de novos produtos e de processos químicos *amigos* do ambiente é, assim, de extrema importância, nomeadamente sob o ponto de vista económico.¹

Os processos catalíticos podem ser classificados em homogéneos e heterogéneos. Os catalisadores heterogéneos apresentam várias vantagens em relação aos homogéneos, tais como a facilidade de separação do catalisador dos reagentes e dos produtos, a sua estabilidade termodinâmica e estrutural e a possibilidade de reutilização, com vantagens óbvias para o meio ambiente e para a economia.⁴

A aplicação dos fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes em catálise é um tema em constante estudo e evolução.^{3,35,36} No caso da catálise oxidativa, este tipo de compostos foram testados na oxidação de alguns substratos como o fenol, o (+)-3-careno e em reações de Baeyer-Villiger da ciclopentanona, *p*-metoxibenzaldeído e 2,4,6-trimetilbenzaldeído.³⁷⁻³⁹ Os fosfatos e os fosfonatos metálicos tetravalentes têm sido, igualmente, bastante referenciados em reações de desidratação⁷, isomerização⁷, desidrogenação⁷ e esterificação^{5,11}. Relativamente aos fosfonatos de zircónio(IV), está demonstrado que, de um modo geral, apresentam uma boa atividade catalítica, desde que possuam grupos orgânicos específicos ligados à sua estrutura inorgânica.⁴⁰

1.5.2. Sensores Químicos

Os fosfatos e os fosfonatos metálicos tetravalentes podem ser usados, com sucesso, na área dos sensores químicos para gases (H_2 , O_2 , CO , NO_2 e NO), uma vez que apresentam uma boa condutividade protônica e uma boa estabilidade química e térmica.^{13,41}

Os principais componentes dos sensores químicos baseados em fosfatos e fosfonatos são: elétrodos sensores catalíticos, com a particularidade de possuírem elevada seletividade relativamente às espécies que são analisadas; filmes finos de fosfato ou de fosfonato de zircónio(IV) em camadas, como condutores de protões no estado sólido; e elétrodos de referência não catalíticos, capazes de promoverem a troca de protões com os condutores de protões no estado sólido.⁴¹

A utilização dos referidos filmes finos como condutores de protões apresenta vários benefícios porque, nomeadamente, facilita a permeabilidade desses filmes para o gás a ser analisado, pelo que o gás alcança facilmente o eletrodo de referência. Contudo, com estes sensores é necessária a utilização de elétrodos de referência não catalíticos, constituídos, por exemplo, por hidretos de titânio ou de zircónio (TiH_n ou ZrH_n). Este tipo de sensores não é sensível, a temperaturas inferiores a $200^\circ C$, ao hidrogénio molecular. No entanto, são capazes de provocar a troca reversível de protões com condutores protónicos no estado sólido.⁴¹

Nos últimos anos, os biossensores baseados na transferência eletrónica direta de uma proteína ou enzima redox têm merecido uma atenção especial. Contudo, de modo a ultrapassar dificuldades de transferência eletrónica direta entre a proteína ou a enzima redox e os elétrodos tem sido necessário recorrer a matrizes adequadas como por exemplo, polímeros, sílica mesoporosa ou nanopartículas de óxidos metálicos. No âmbito desta aplicação, Liu *et al*⁴² em 2010, publicaram resultados relativos a um novo biossensor construído por co-intercalação de ADN (ácido desoxirribonucleico) e de hemoglobina (Hb) nas intercamadas de α -ZrP, Figura 11. Deste modo, a transferência eletrónica direta da Hb é facilitada pela co-intercalação de ADN e Hb. Devido ao efeito sinérgico de α -ZrP e ADN co-intercalado, verificou-se que o eletrodo modificado ADN/Hb/ α -ZrP apresenta uma boa resposta eletrocatalítica relativamente ao peróxido de hidrogénio (H_2O_2).⁴²

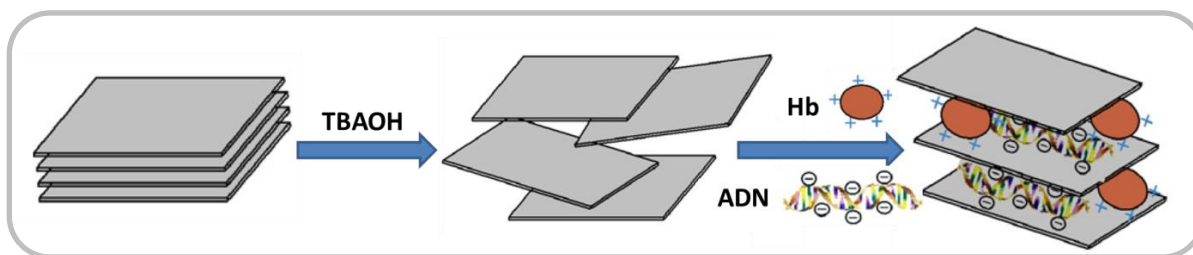


Figura 11 – Esquema da intercalação de hemoglobina e de ADN em α -ZrP.⁴²

1.5.3. Aplicações em Medicina

A medicina é uma área em que os fosfatos e os fosfonatos estão envolvidos em variadas aplicações. Como este campo do conhecimento se encontra em constante evolução, a utilização destes compostos poderá implicar a melhoria da qualidade de vida das populações.

O ADN é constituído por unidades simples de nucleótidos, em que os fosfonatos fazem parte da cadeia principal. Os fosfonatos nos nucleótidos são amplamente utilizados como fármacos, por possuírem um amplo espectro de atividade antiviral e porque alguns também apresentarem propriedades antitumorais.^{43,44}

Após a conversão intracelular dos fosfonatos dos nucleótidos nos correspondentes mono- e difosfatos, pelas cinases celulares, estes são incorporados no ADN durante a sua replicação, ou em processos de reparação, não permitindo o alongamento da cadeia de ADN. Este mecanismo é idêntico à ação dos fármacos antivirais que possuem fosfonatos ou difosfatos na sua estrutura, devido a estes fosfonatos ou difosfatos entrarem nos processos de replicação/reparação de ADN, interrompendo assim a sua replicação/reparação, impedindo que os vírus se propagem pelas restantes células mais próximas. Como exemplo de fármacos antivirais, temos por exemplo os fosfonatos tetra-hidrofuranos, entre os quais os análogos *cis* e *trans* de guanosina mono-fosfato representados na Figura 12. Foi demonstrado que estes compostos possuem atividade antiviral elevada, nomeadamente em relação ao vírus HCMV (citomegalovírus humano), assim como elevada citotoxicidade.⁴⁵ A estereoquímica do átomo de carbono que faz a ligação entre o tetra-hidrofurano e a guanina é fundamental na determinação da atividade biológica destes compostos, já que os enantiómeros correspondentes a (1) e (2) (Figura 12) são inativos.⁴⁵ A infeção originada pelo HCMV coloca vários problemas a indivíduos imunodeficientes, como é o caso de portadores do vírus HIV e de pacientes que tenham sido transplantados, pelo

que é de enorme e premente importância a descoberta de um agente antiviral para este vírus.⁴³⁻⁴⁵

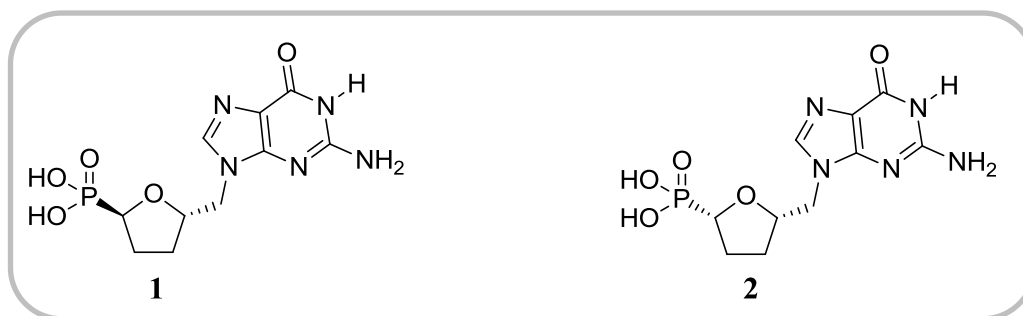


Figura 12 – Representação dos análogos *trans* (1) e *cis* (2) da guanossina mono-fosfato.⁴⁵

Recentemente, a insulina foi nanoencapsulada no θ -ZrP com a finalidade de ser administrada de uma forma não evasiva a doentes diabéticos. A fase θ do ZrP possui uma distância entre as camadas suficientemente grande para que o processo de encapsulação seja conseguido sem que se tenha de recorrer a uma pré-intercalação. Verificou-se que a insulina permanece estável no θ -ZrP, à temperatura ambiente, por grandes períodos de tempo pelo que este tipo de materiais representam uma boa classe de candidatos a transportadores de insulina para o tratamento da diabetes.⁴⁶

1.5.4. Aplicações em Biotecnologia

Para além das diferentes áreas de aplicação dos fosfatos e fosfonatos atrás mencionadas, os compostos em questão podem ainda ter aplicações no ramo da Biotecnologia.

Alguns anos atrás, as matrizes de ADN surgiram como uma ferramenta prática e bastante útil para serem aplicadas à investigação em biologia molecular. Em geral, as matrizes são constituídas por compostos com diferentes combinações, denominados por sondas, que estão ligados a uma superfície. Inicialmente, as ligações de ADN a superfícies eram essencialmente baseadas em interações eletroestáticas.

No ano de 2005, Bujoli *et al*²⁶, evidenciaram um processo que consiste na ligação covalente de sondas de ADN a superfícies, com a finalidade de poderem ser aplicadas em matrizes. Esta técnica utiliza uma monocamada mista orgânica/inorgânica para derivatizar o vidro e gerar uma superfície reativa, como se pode observar na Figura 13. Deste modo, a ligação é feita por uma ligação covalente

entre os grupos fosfatos terminais das sondas e os íons inorgânicos à superfície do vidro.²⁶

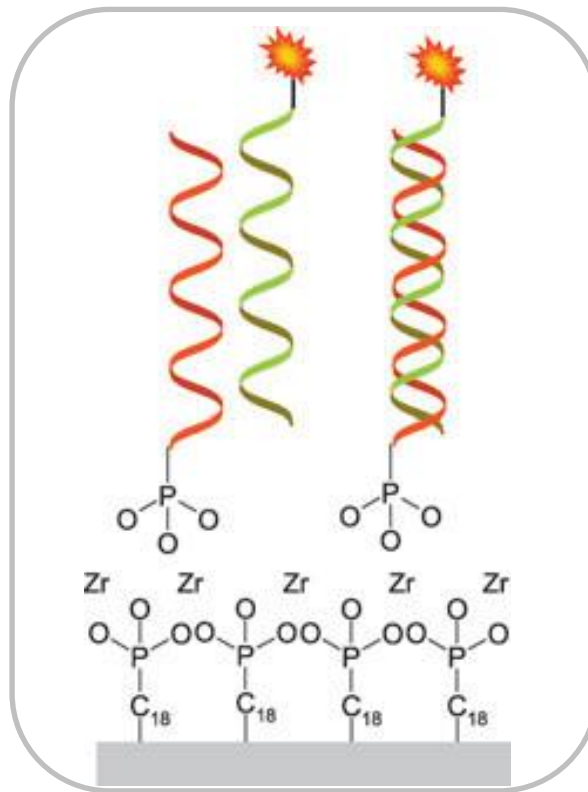


Figura 13 - Superfícies orgânicas/inorgânicas para matrizes de ADN.²⁶

As superfícies constituídas por filmes finos de organofosfonatos e organofosfatos metálicos constituem uma boa alternativa para estas situações. As superfícies de fosfonato de zircônio modificadas podem ser preparadas de diferentes formas mas envolvem sempre a ligação do íon Zr^{4+} a grupos fosforilados depositados à superfície de sílica ou ouro (Figura 14).²⁶

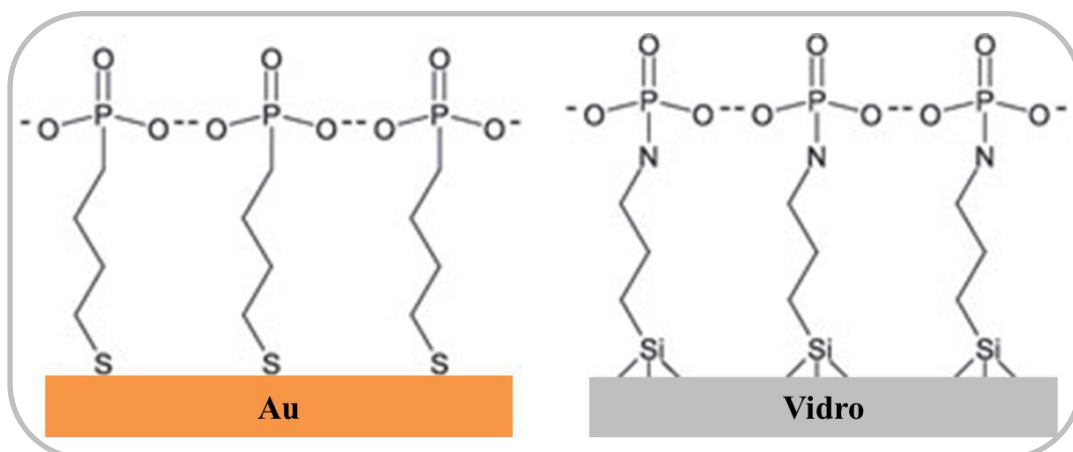


Figura 14 – Exemplos de filmes de fosfonatos adsorvidos covalentemente.²⁶

Capítulo 2

Síntese e Caracterização de Fosfatos e Fosfonatos Metálicos Tetravalentes

2.1. Introdução

Os fosfatos metálicos mais simples e seus derivados constituem uma importante classe de materiais com potencialidade de aplicação em catálise heterogénea em muitas áreas da química orgânica, nomeadamente em reações de esterificação.

No Capítulo 1 foi abordada a descrição dos métodos de síntese, caracterização estrutural, propriedades e aplicações de fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes.

Estes compostos são insolúveis em solventes orgânicos, em soluções ácidas ou básicas diluídas, e alguns deles, em soluções ácidas e básicas concentradas. A sua síntese é económica e fácil a nível experimental e além disso não são tóxicos.

Como já foi mencionado atrás, o método de preparação dos fosfatos e dos fosfonatos metálicos tetravalentes tem grande influência nas suas propriedades físicas e químicas, pelo que é muito importante descrever estes métodos de síntese de modo detalhado e proceder à caracterização exaustiva destes compostos.

Neste Capítulo 2 vão ser abordados os métodos de síntese de todos os catalisadores estudados, bem como a caracterização estrutural detalhada do molibdato-fenilfosfonato de zircónio(IV).

2.2. Reagentes, Solventes e Equipamento

Nos últimos anos os requisitos ambientais têm aumentado, impondo-se assim a necessidade de otimização de muitos processos químicos. Assim, atualmente, uma das principais preocupações ambientais observadas pela indústria química consiste na gestão de resíduos, tornando-se assim um dos seus principais objetivos o desenvolvimento de procedimentos químicos que não contribuam para a poluição ambiental, utilizando as matérias-primas de forma eficiente, diminuindo a produção de resíduos e evitando o uso de reagentes e de solventes tóxicos e/ou perigosos na sua produção e aplicação. Todas as reações descritas decorreram sempre dentro de uma *hotte* bem ventilada, seguindo as Normas de Segurança estabelecidas pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Os resíduos resultantes destas reações foram colocados em recipientes adequados, e eliminados segundo os procedimentos em vigor no referido Departamento.

Os solventes utilizados ao longo deste trabalho possuíam um grau de pureza elevado (HPLC) e não foram submetidos a qualquer purificação prévia, o que também se verificou com os reagentes.

Os *espectros de Infravermelho* foram registados num espectrofotómetro FT-IR da Unicam Mattson Mod 7000, com transformadas de Fourier, à temperatura ambiente, com uma resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de frequências $4000\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Os *difratogramas de raios-X de pós* foram obtidos no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, num difractómetro Philips MPD X'pert, usando um monocromador plano de grafite com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5425\text{ \AA}$) filtrada por Ni, com um porta-amostras plano, numa configuração ótica Bragg-Brentano (45 kV, 40 mA). As amostras foram analisadas com um passo de $0,02^\circ$ e uma velocidade de varrimento de $0,01^\circ\text{ s}^{-1}$.

As *análises dos elementos Zr e Mo* foram efetuadas por *ICP* (emissão induzida de plasma), num espectrofotómetro Jobin Yvon, JY70 plus, no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. As *análises dos elementos C e H* foram realizadas num equipamento Truspec 630-200-200, também no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro.

As *análises termogravimétricas* foram efetuadas em atmosfera de azoto, utilizando-se uma balança TGA-50 Shimadzu. A velocidade de aquecimento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, desde a temperatura ambiente até 800°C .

2.3. Síntese de Fosfatos e Fosfonatos Metálicos Tetravalentes

Foram sintetizados fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes para serem posteriormente testados como catalisadores, em reações de esterificação entre os ácidos acético ou benzóico e diversos álcoois. Na Tabela 2 estão indicados os catalisadores sintetizados, a respetiva fórmula molecular, abreviatura e grau de cristalinidade. Os

catalisadores cuja síntese já se encontra descrita na literatura foram também caracterizados, recorrendo a técnicas espectroscópicas adequadas para a sua identificação.

Tabela 2- Catalisadores sintetizados.

Fórmula Molecular	Abreviatura	Grau de Cristalinidade	Ref.
$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-ZrP}$	Amorfo	15
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZrPhP	Amorfo	29
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	ZrCEP	Semicristalino	47
$\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{HWO}_4)$	ZrWP	Amorfo	29
$\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{HMoO}_4)$	ZrMoP	Amorfo	29
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{HMoO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ZrMoPhP	Amorfo	Este trabalho

2.3.1. Síntese de $\alpha\text{-ZrP}$

Dissolveram-se 4,010 g (12,44 mmol) de cloreto de zirconilo(IV) octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) em 30,00 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de ácido fosfórico (2,90 mL (50,31 mmol) em 45,00 mL de água) com agitação e à temperatura ambiente. A suspensão formada permaneceu em agitação durante 1 hora. O gel resultante foi filtrado por sucção e lavado com água destilada até que o pH do filtrado fosse cerca de 5. De seguida, este gel foi convertido na sua forma ácida, por imersão numa solução aquosa de ácido nítrico (10,50 mL de HNO_3 conc. em 100,00 mL de água), durante 24 horas, com agitação e à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado fosse cerca de 5. O sólido branco obtido foi seco a 55°C , durante 24 horas, obtendo-se 3,4987 g de fosfato de zircónio(IV) amorfo.

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3449 (O—H, vs); 2360 (O—H, w); 1639 (P—O, w); 1061 (P—O, vs); XRD: $d = 7,56 \text{ \AA}$.

2.3.2. Síntese de ZrPhP

Dissolveram-se 3,980 g (12,35 mmol) de cloreto de zirconilo(IV) octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), em 30,00 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente a 30,00 mL de uma solução aquosa de ácido fenilfosfónico (3,000 g, 18,98 mmol), com agitação e à temperatura ambiente. A suspensão formada permaneceu em agitação aproximadamente uma hora. O gel resultante foi filtrado, lavado com água destilada e seco numa estufa, a 55°C, durante 24 horas, tendo-se obtido 4,500 g de fenilfosfonato de zircónio(IV) amorfo.

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3412 (O—H, s); 3056 (C—H, aromático, m); 1438 (C=C, fenilo, m); 1153 (P—C, s); 1059 (P—O, vs); 748 e 692 (fenilo, m); XRD: $d = 14,7 \text{ \AA}$; ^{31}P MAS-NMR do estado sólido de alta resolução, $\delta = -4.87$ ppm (pico maioritário); pico largo entre 13,00 e -8,00 ppm centrado a 2,13 ppm; Área de superfície específica determinada (BET), $40,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

2.3.3. Síntese de ZrCEP

Dissolveram-se 1,750 g (5,430 mmol) de cloreto de zirconilo(IV) octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) em 2,00 mL de água. Esta solução foi adicionada a 4,00 mL de uma solução aquosa a 38% de ácido 2-carboxietilfosfónico (1,500 g; 9,740 mmol) e 4,50 mL de água destilada num balão de fundo redondo de duas tubuladuras, equipado com condensador. Formou-se imediatamente um gel branco. Foram adicionados a este gel mais 3,00 mL de água destilada, para ajudar a agitação, tendo a temperatura sido elevada de modo a manter um refluxo moderado durante 15 horas. O sólido branco formado foi filtrado, lavado com água destilada e acetona, e seco a 110°C, na estufa, durante 24 horas, tendo-se obtido 1,950 g de 2-carboxietilfosfonato de zircónio(IV).

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 3600-2500 (O—H, sh); 1712 (C=O, m); 1428 (P—CH₂, w); 1266 (C=O, m); 1030 (PO₃, vs); XRD: $d = 12,9 \text{ \AA}$; ^{13}C CP-MAS RMN $\delta(\text{COOH})$ 180,9 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$ 28,0 ppm; TGA: da temperatura ambiente até 200°C não se observa qualquer perda de massa. Entre 200 e 450°C há uma 1ª perda de 21,7%, seguida de uma 2ª perda entre 450 e 1150°C (11,2%), devidas a perdas de moléculas de água e à combustão dos grupos orgânicos presentes no composto, respetivamente.

2.3.4. Síntese de ZrWP

Num balão de fundo redondo de 250 mL preparou-se uma solução de hidrogenofosfato de sódio (17,80 g, 49,70 mmol) e de tungstato de sódio di-hidratado (4,110 g, 12,46 mmol) em água (40,00 mL). À solução obtida adicionou-se cloreto de zirconilo(IV) octa-hidratado (4,010 g, 12,44 mmol), lentamente e com agitação, à temperatura ambiente. Passados 30 minutos formou-se um precipitado branco que foi aquecido de modo a manter um refluxo moderado durante 5 horas. Deixou-se arrefecer a solução e adicionou-se uma solução de ácido clorídrico deixando-se esta solução em agitação durante 30 minutos, à temperatura ambiente. O gel branco formado foi filtrado e lavado com água destilada até o pH do filtrado ser cerca de 2. O sólido branco obtido foi seco a 55°C, durante 24 horas, tendo-se obtido 4,3486 g de fosfato-tungstato de zircônio(IV) amorfo.

FT-IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3492 (O—H, s); 2430 (O—H, w); 1630 (P—O, m); 1060 (P—O, vs), 516 (W—OH, m).

2.3.5. Síntese de ZrMoP

Num balão de fundo redondo, de 500 mL, preparou-se uma solução de molibdato de sódio di-hidratado (2,550 g, 10,54 mmol) e de hidrogenofosfato de sódio (4,130 g, 11,53 mmol) em água (134,00 mL). A esta solução adicionou-se cloreto de zirconilo(IV) octa-hidratado (3,020 g, 9,370 mmol) em água (67,00 mL). A adição efetuou-se lentamente, com agitação e à temperatura ambiente. Após a formação de um gel branco, a temperatura foi elevada de modo a manter um refluxo moderado durante 4 horas. O gel branco formado foi filtrado e lavado com água destilada até o pH do filtrado ser cerca de 6. O sólido branco obtido foi seco a 55°C, durante 24 horas, obtendo-se 2,9714 g de fosfato-molibdato de zircônio(IV) amorfo.

FT-IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3432 (O—H, vs); 1640 (P—O, m); 1021 (P—O, vs); 527 (Mo—OH, m); ^{31}P MAS RMN do estado sólido de alta resolução, $\delta = -12,29$ e $-14,97$ ppm.

2.3.6. Síntese de ZrMoPhP

Num balão de fundo redondo de 250 mL preparou-se uma solução de molibdato de sódio di-hidratado (3,760 g, 15,54 mmol) e de ácido fenilfosfónico (2,460 g, 15,56 mmol) em água (50,00 mL). À solução anterior adicionaram-se, lentamente, 100,00 mL de uma solução aquosa de cloreto de zirconilo(IV) octa-hidratado (5,090 g, 15,80 mmol). Esta adição efetuou-se, lentamente, com agitação e à temperatura ambiente. Formou-se imediatamente um gel branco. Esta suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 30 minutos. Após este tempo a temperatura foi elevada de modo a manter um refluxo moderado durante 2 horas. Deixou-se arrefecer a solução e o gel formado foi filtrado e lavado com água destilada até o pH do filtrado ser cerca de 3. O sólido branco obtido foi seco a 55°C, durante 48 horas, obtendo-se 8,4568 g de molibdato-fenilfosfonato de zircónio(IV) amorfo.

FT-IR, ν_{\max} (cm^{-1}): 3448 (O—H, vs); 3058 (C—H, aromático, m); 1631 (P—O, m); 1438 (C=C, fenilo, w); 1153 (P—C, m); 1062 (P—O, s); 727 e 692 (fenilo, w); 559 (Mo—OH, w); XRD: $d = 15,2 \text{ \AA}$; AE: calculado para $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{HMoO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C=14,46%; H=3,24%; Zr=18,30%; Mo=19,25%; Encontrados: C=14,13%; H=2,11%; Zr=18,30%; Mo=17,40%.

2.4. Caracterização Estrutural de ZrMoPhP

A caracterização de qualquer composto sólido é fundamental para ajudar a compreender as suas propriedades físicas e químicas. Como já foi referido atrás, os métodos utilizados na síntese de fosfatos e de fosfonatos metálicos tetravalentes influenciam diretamente as suas propriedades e o seu desempenho catalítico.

Neste contexto, apresenta-se uma breve descrição das principais técnicas de caracterização estrutural adequadas a estes compostos e utilizadas neste trabalho para a caracterização de ZrMoPhP.

2.4.1. Espectroscopia de Infravermelho

As espectroscopias vibracionais permitem obter informações sobre os osciladores presentes num dado sistema e as alterações que sofrem devido a fatores geométricos e

eletrônicos. Desta forma, através das espectroscopias vibracionais é possível detetar a presença de grupos funcionais, acompanhar a quebra e a formação de ligações após reações químicas e detetar alterações nas interações intermoleculares. As duas principais técnicas de espectroscopia vibracional são a *espectroscopia de absorção no infravermelho* e a *espectroscopia de difusão de Raman*. Por se basearem em fenómenos físicos distintos estes métodos fornecem frequentemente informações complementares. Em particular, a espectroscopia de infravermelho permite identificar grupos funcionais, o modo como os diferentes átomos estão ligados quimicamente entre si e como interagem entre eles por interações intermoleculares.

Os espectros obtidos por estas técnicas apresentam bandas, a determinados números de onda (ν , cm^{-1}) com intensidades classificadas em: vs (muito forte), s (forte), m (média), w (fraca), sh (ombro).

Os espectros de infravermelho dos fosfatos metálicos tetravalentes apresentam um conjunto de bandas características na região dos $400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. De modo geral, as vibrações de alongamento dos grupos hidroxilo de compostos orgânicos e da água encontram-se entre os 3600 e 2800 cm^{-1} , do grupo P—O entre 1200 e 900 cm^{-1} e do grupo M—O entre 700 e 400 cm^{-1} . Na Figura 15 representam-se espectros de FT-IR relativos ao catalisador sintetizado neste trabalho.

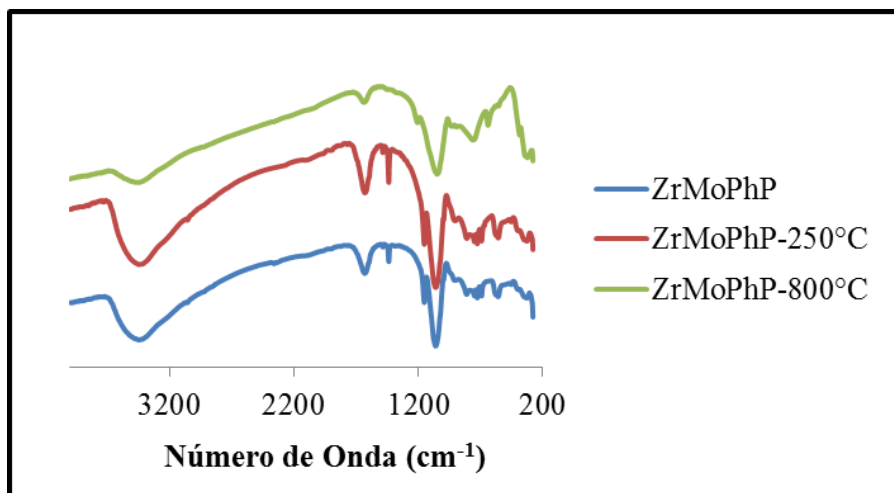


Figura 15- Espectros de FT-IR de ZrMoPhP: ZrMoPhP = obtido do composto sintetizado, sem qualquer tratamento posterior; ZrMoPhP - 250°C = obtido após aquecimento do composto até 250°C; ZrMoPhP - 800°C = obtido após aquecimento do composto até 800°C.

O espectro ZrMoPhP apresenta uma banda muito intensa a 3448 cm^{-1} , que corresponde à elongação das vibrações O—H das moléculas de água. A 3058 cm^{-1} existe outra banda, de fraca intensidade, correspondente às vibrações C—H dos anéis aromáticos. A 1631 cm^{-1} observa-se outra banda (intensidade média) relativa à vibração assimétrica da ligação P—O. A banda a 1438 cm^{-1} corresponde à dupla ligação entre os carbonos dos anéis aromáticos e a situada a 1153 cm^{-1} (intensidade média) à ligação P—C. A 1062 cm^{-1} situa-se a banda correspondente à vibração assimétrica da ligação P—O, com intensidade forte. As bandas com intensidade fraca a 727 e 692 cm^{-1} correspondem a grupos fenilo. Por último, a 559 cm^{-1} , intensidade fraca, corresponde à vibração da ligação Mo—OH.

Comparando os três espectros da Figura 15 é possível observar que quando a amostra é sujeita a aquecimento até 250°C não sofre alterações na sua estrutura, pelo menos aparentemente, uma vez que os espectros apresentam as mesmas bandas. Já no caso em que o catalisador é sujeito a aquecimento até 800°C , já se verificam alterações significativas. A banda correspondente a vibrações da ligação O—H perde intensidade, o que poderá indicar diminuição do número de moléculas de água na estrutura do catalisador, ou outra transformação que oculte esta banda. As bandas a 1438 e 1153 cm^{-1} , vibrações das duplas ligações C=C dos anéis aromáticos e da ligação P—C, desaparecem, pois a esta temperatura os grupos fenilo do catalisador deverão ter sido fragmentados. A banda a 1062 cm^{-1} alargou, mostrando ter havido alterações nas ligações P—O, como seria de esperar. Já as bandas correspondentes aos grupos fenilos (727 e 692 cm^{-1}) também desaparecem, deixando visível apenas uma única banda a 759 cm^{-1} que poderá corresponder à vibração da ligação Mo—O—Mo.

Este catalisador foi sujeito a tratamento térmico (até 250°C e 800°C), para investigar as alterações estruturais sofridas, no sentido de melhor elucidar a sua estrutura inicial. Na Tabela 3 apresenta-se um resumo das bandas características do catalisador estudado.

Tabela 3- Atribuição das bandas do catalisador ZrMoPhP no espectro de FT-IR, após ser sintetizado.

Bandas de IV-FT / $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupos associados às bandas de FT-IR	Intensidade
3448	O—H	muito forte
3058	C—H (anel aromático)	média
1631	P—O	média
1438	C=C (grupo fenilo)	fraca
1153	P—C	média
1062	P—O	forte
727 e 692	C—C (grupo fenilo)	fraca
559	Mo—O	fraca

2.4.2. Difração de Raio-X de Pós

A *difração de raio-X de pós (DRX)* permite caracterizar as amostras na forma de pós, soltos ou agregados, de materiais finamente divididos, e é útil para determinar quer a cristalinidade quer a estrutura cristalina, ou a fase sólida microcristalina, permitindo, nalguns casos, indexar difratogramas a estruturas eventualmente já conhecidas (ou do mesmo tipo).

Neste método de análise, a radiação de raios-X monocromática é refletida pelas amostras originando linhas de difração. Cada tipo de cristal possui um espectro-tipo característico, pelo que as posições e as alturas dos picos identificam a estrutura, ou um dado composto em particular. A informação estrutural detalhada obtida a partir da sua rede cristalina é baseada na aplicação da lei de Bragg (Equação 3).

$$2. d. \sin(\theta) = n. \lambda$$

Equação 3

Na Equação 3, d representa o espaçamento dos planos atômicos paralelos, θ é o ângulo medido entre o plano dos átomos e a radiação refletida, n é uma constante e λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados.

No caso particular dos fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes cristalinos as camadas estão dispostas de uma forma organizada, pelo que o ângulo do primeiro pico do difratograma, (2θ), dá-nos o espaçamento entre as camadas.

O grau de cristalinidade dos compostos em causa é indicado pelo tipo de picos obtidos no difratograma. Quando estes possuem um grau de cristalinidade baixo, os picos são largos e dificilmente identificáveis, verificando-se o oposto quando os picos obtidos são bem definidos.

Na Figura 16 encontra-se representado o difratograma de raio-X de pós do catalisador ZrMoPhP, observando-se um pico intenso a $2\theta = 5,8^\circ$. Através da aplicação da lei de Bragg calcula-se a distância entre as camadas do composto, que neste caso é de $15,2 \text{ \AA}$ ($\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$ e $\theta = 2,9^\circ$).

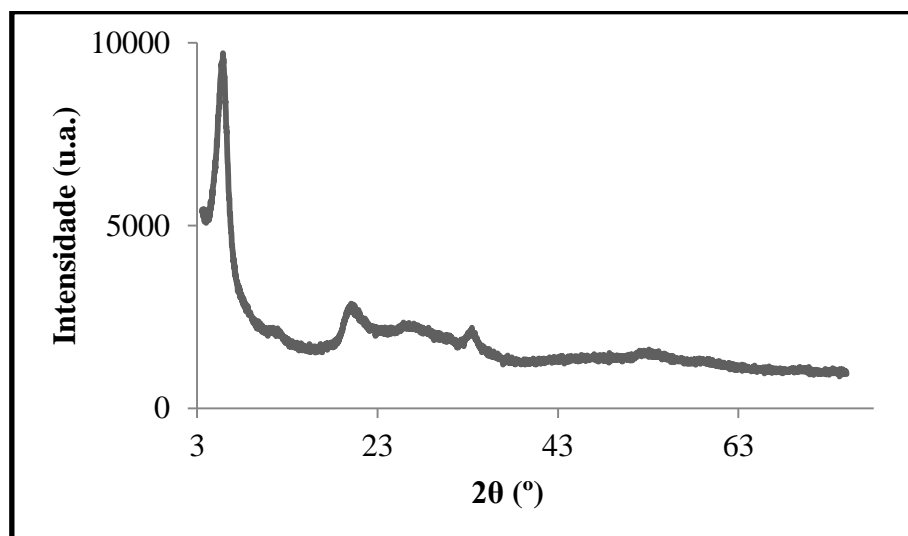


Figura 16- Difratograma de raio-X de pós do ZrMoPhP.

2.4.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) regista as perdas de massa durante o aquecimento de uma amostra, que correspondem a alterações estruturais e de composição causadas por efeitos térmicos. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de auxiliar na determinação da composição química do novo catalisador ZrMoPhP.

A Figura 17 apresenta o termograma referente ao catalisador em estudo, ZrMoPhP, obtido no intervalo de temperaturas T(ambiente) a T (800°C).

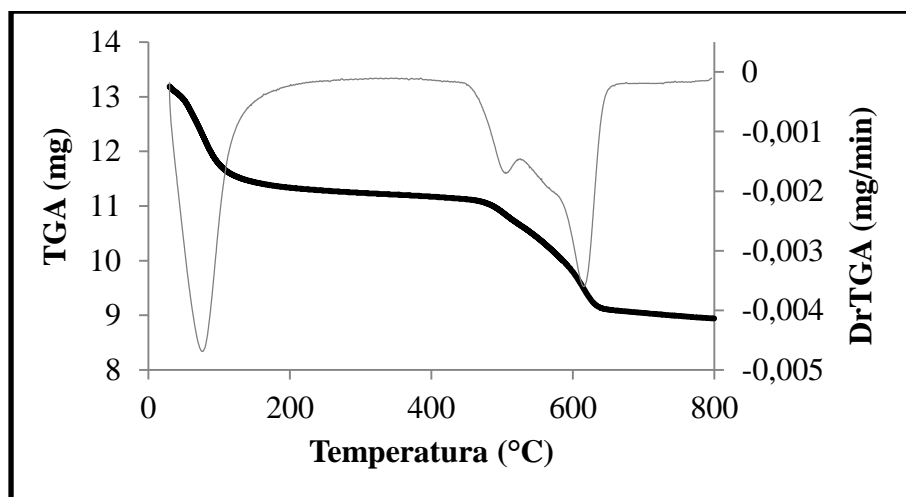


Figura 17 – Termograma de ZrMoPhP.

A primeira perda de massa, com um pico observado a cerca de 75,7°C, foi de 14,4%, seguida de um patamar (massa constante) até cerca de 430°C. A partir desta temperatura observou-se um novo pico de perda de massa abrupta a 505,5°C, seguida de uma outra mais acentuada a 615,9°C, sendo de 17,7% o total destas duas perdas de massa. O termograma foi finalizado a 800°C, após novo patamar a partir de 650°C.

A primeira perda de massa (75,7°C) pode ser atribuída a água adsorvida, ou incorporada na estrutura em camadas deste tipo de composto. Não nos parece possível que esta perda de massa possa corresponder a moléculas de água estruturais (de cristalização, por exemplo), pois são libertadas a uma temperatura muito baixa em relação ao que é comum verificar-se para este último tipo de moléculas de água.⁴⁸ A libertação de moléculas de outro tipo de solvente não pode ser considerada já que a síntese foi sempre efetuada em água. No entanto, esta situação não nos é comum e também não foi encontrada qualquer situação semelhante na literatura.

Quanto à segunda perda de massa deverá corresponder à decomposição dos fragmentos orgânicos do composto, isto é do fosfonato.

No final da TG esperar-se-ia um aumento de massa devido à esperada formação de óxidos, o que não se observou, provavelmente porque não se atingiu a temperatura necessária para tal (a TG foi terminada a 800°C).

Na tentativa de elucidar as primeiras perdas de massa (a 75,7°C) foram efetuadas dois tipos de experiências:

- i. A amostra foi mantida a 80°C, durante uma noite, submetendo-se de seguida a uma termogravimetria até 300°C;

- ii. A amostra foi mantida a 110°C durante dois dias submetendo-se de seguida a uma termogravimetria também até 300°C.

No primeiro caso observou-se uma única perda de massa, a cerca de 60°C, de aproximadamente 6,7%. Esta temperatura foi ainda mais baixa do que nas TG's anteriores, sendo esta perda de massa sensivelmente metade da do caso anterior. Este facto contribuiu para a nossa convicção de que estas primeiras perdas de massa sejam devidas a água adsorvida, pois neste caso houve aquecimento prévio a 80°C – Figura 18.

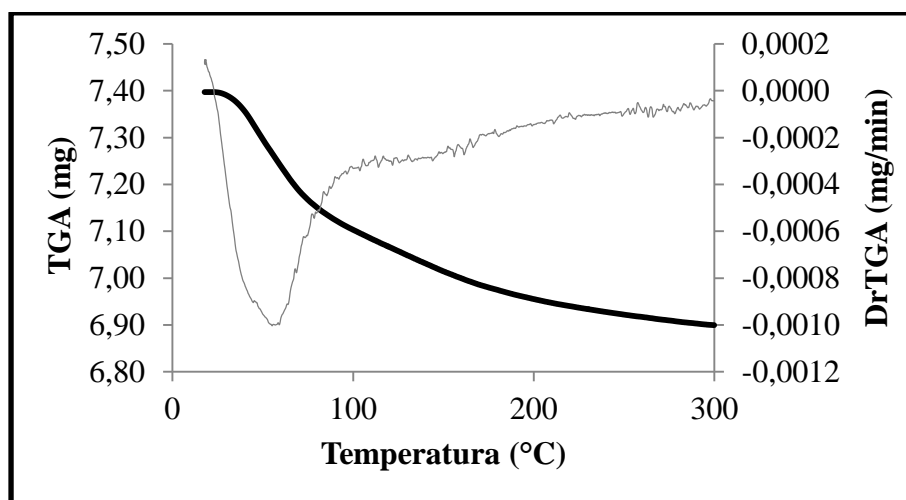


Figura 18 - Termograma do catalisador ZrMoPhP(pré-aquecido a 80 °C): T(ambiente) – T(300°C).

No segundo caso, isto é, com aquecimento prévio a 110°C durante dois dias, observaram-se desta vez uma primeira perda a aproximadamente 60°C, de 3,5%, seguida de uma outra, menos acentuada, a aproximadamente 173°C (aproximadamente 1,5%), o que no total perfaz cerca de 4,9%, uma percentagem mais baixa do que no caso anterior – Figura 19. Isto leva-nos a concluir que se a amostra tivesse sido submetida a um aquecimento mais prolongado, eventualmente a 300°C, o composto acabaria por libertar toda a água adsorvida, admitindo que só há perda de água. Como conclusão podemos propor que este composto seja fortemente hidrocópico, já que a sua estrutura pode comportar facilmente água em percentagens elevadas.

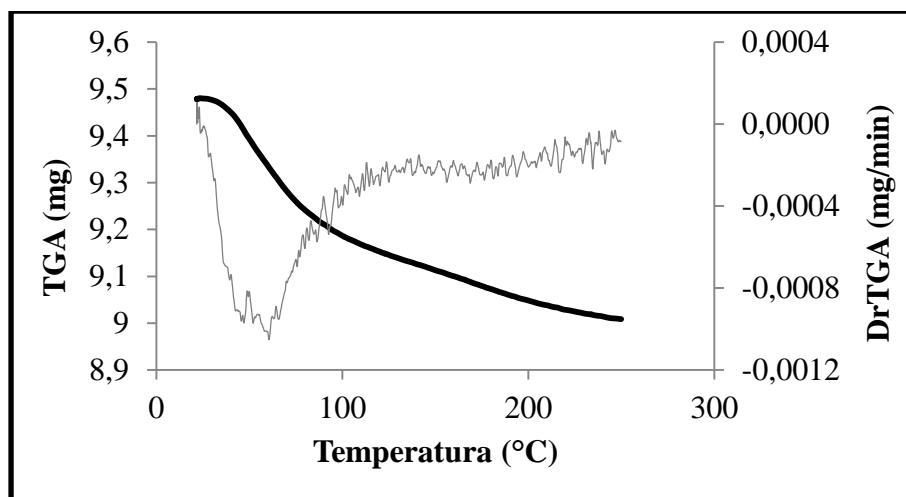


Figura 19 - Termograma do catalisador ZrMoPhP(pré-aquecido a 110 °C): T(ambiente) – T(300°C).

O composto ZrMoPhP foi também analisado por análise elementar de C, H, Zr e Mo. A Tabela 4 apresenta os valores encontrados e calculados para a respectiva fórmula química proposta. A partir da conjugação dos resultados da análise termogravimétrica e da análise elementar para este composto determinou-se a fórmula molecular respetiva.

Tabela 4 – Análise elementar de ZrMoPhP^(a).

Composto	Análise elementar (%)				
	C	H	Zr	Mo	H ₂ O
Zr(PO ₃ C ₆ H ₅)(HMoO ₄).5H ₂ O	14,13	2,11	18,30	17,40	18,08
	(14,46)	(3,24)	(18,3)	(19,25)	(18,08)

(a) Os resultados apresentados entre parêntesis correspondem aos valores calculados.

A análise elementar foi efetuada sem a amostra ter sido sujeita a qualquer tratamento térmico prévio. O número de moléculas de água proposto (cinco) na fórmula molecular pode corresponder quer a águas de cristalização ou a água adsorvida, ou ainda água que esteja “introduzida” na estrutura do composto, ou a todos estes tipos simultaneamente.

Este composto (ZrMoPhP) foi sintetizado na tentativa de obter um novo catalisador, onde se pretendia substituir o grupo HPO₄ do catalisador ZrMoP por grupos PO₃C₆H₅, conjugando os bons resultados obtidos previamente com o catalisador ZrMoP e com o ZrPhP. A baixa percentagem de molibdénio encontrada em relação à percentagem calculada para a fórmula molecular atrás apresentada, poder-se-á dever ao

facto da substituição/cominação dos dois tipos de catalisadores atrás referidos como base para o “design” deste novo catalisador não ter sido totalmente conseguida, pelo menos em termos estequiométricos. Quanto à percentagem de hidrogénio, esta encontra-se em maior percentagem do que à esperada, o que poderá dever-se a grupos Mo—OH eventualmente protonados, uma vez que as condições de síntese implicam um valor de pH ácido.

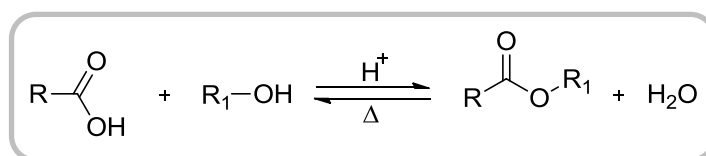
Capítulo 3

Reações de Esterificação de Fischer

3.1. Introdução

Os ésteres constituem uma classe importante de compostos químicos, pois originam uma grande diversidade de produtos, que podem ser utilizados como solventes, fármacos, pesticidas e fragâncias. São também usados como precursores em diversas sínteses, tal como é o caso dos poliésteres.⁴⁹⁻⁵¹ Esta família de compostos possui, em geral, odores agradáveis e bem definidos, o que possibilita a sua utilização como aditivos alimentares e na indústria de perfumes.⁵⁰ A relevância deste tipo de compostos estende-se à produção de biocombustíveis,⁵² e à utilização de novas fontes de matérias-primas.⁵³

Os ésteres são compostos químicos derivados de ácidos carboxílicos, com fórmula geral R-COOR₁, em que R e R₁ podem ser grupos alquila ou arila. Geralmente são sintetizados a partir de reações que envolvem haletos de acilo, anidridos ou mesmo como resultado de reações entre ácidos carboxílicos e álcoois. Esta última reação denomina-se *reação de esterificação* ou *reação de esterificação de Fischer* (Equação 4). As reações de esterificação foram referidas pela primeira vez em 1845, por Fischer e Speier, ao verificarem que se obtinham estes compostos após aquecimento de um ácido carboxílico e de um álcool, na presença de um catalisador.⁵⁴ Industrialmente, a reação de esterificação de Fischer é um dos principais métodos de síntese de ésteres.^{50,55}



Equação 4 - Equação química geral de uma reação de esterificação.⁵⁶

As reações de esterificação realizadas sem catalisadores são extremamente lentas, sendo necessário vários dias para se atingir o equilíbrio.^{35,51,57} Por esta razão, nas reações de esterificação são utilizados vários ácidos “convencionais” como catalisadores, como por exemplo os ácidos sulfúrico (H₂SO₄), fosfórico (H₃PO₄) e clorídrico (HCl). Na presença destes ácidos fortes, os ácidos carboxílicos reagem diretamente com os álcoois formando ésteres e água. No caso de alguns ácidos carboxílicos mais reativos não há necessidade de se utilizarem ácidos fortes como catalisadores.⁵⁸

A grande maioria dos catalisadores vulgarmente usados nas reações de esterificação têm uma reciclagem difícil pelo que podem originar graves problemas ambientais.⁵⁹

Os mecanismos que explicam a esterificação implicam que o catalisador doe um protão à molécula de ácido carboxílico. Este é então sujeito a um ataque nucleofílico por parte do grupo hidroxilo do álcool e a reação conclui-se com a eliminação de uma molécula de água, tal como se esquematiza na Figura 20.⁵⁹

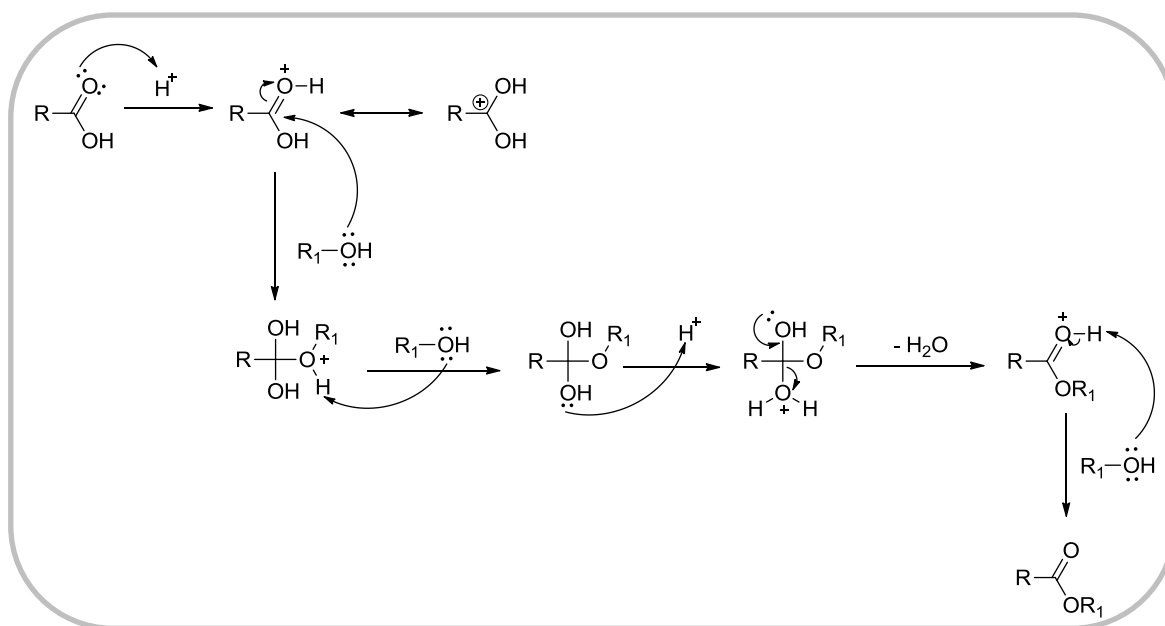


Figura 20 – Mecanismo de uma reação de esterificação.⁵⁶

Como a reação de Fischer é reversível, para que se obtenham rendimentos elevados há procedimentos experimentais específicos para provocarem o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do éster, como, por exemplo, a utilização do álcool ou do ácido carboxílico em excesso ou, o aquecimento à temperatura de refluxo e a eliminação da água ou do éster formados, por destilação.^{56,60} As reações de esterificação entre fenóis e ácidos carboxílicos que possuam impedimentos estereoquímicos têm velocidades de reação muito lentas e têm de ser, por este motivo, efetuadas por outros métodos experimentais.⁵⁶

Na Figura 21 estão representados os fosfatos e fosfonatos estudados neste trabalho destacando os protões envolvidos no mecanismo da reação de esterificação.

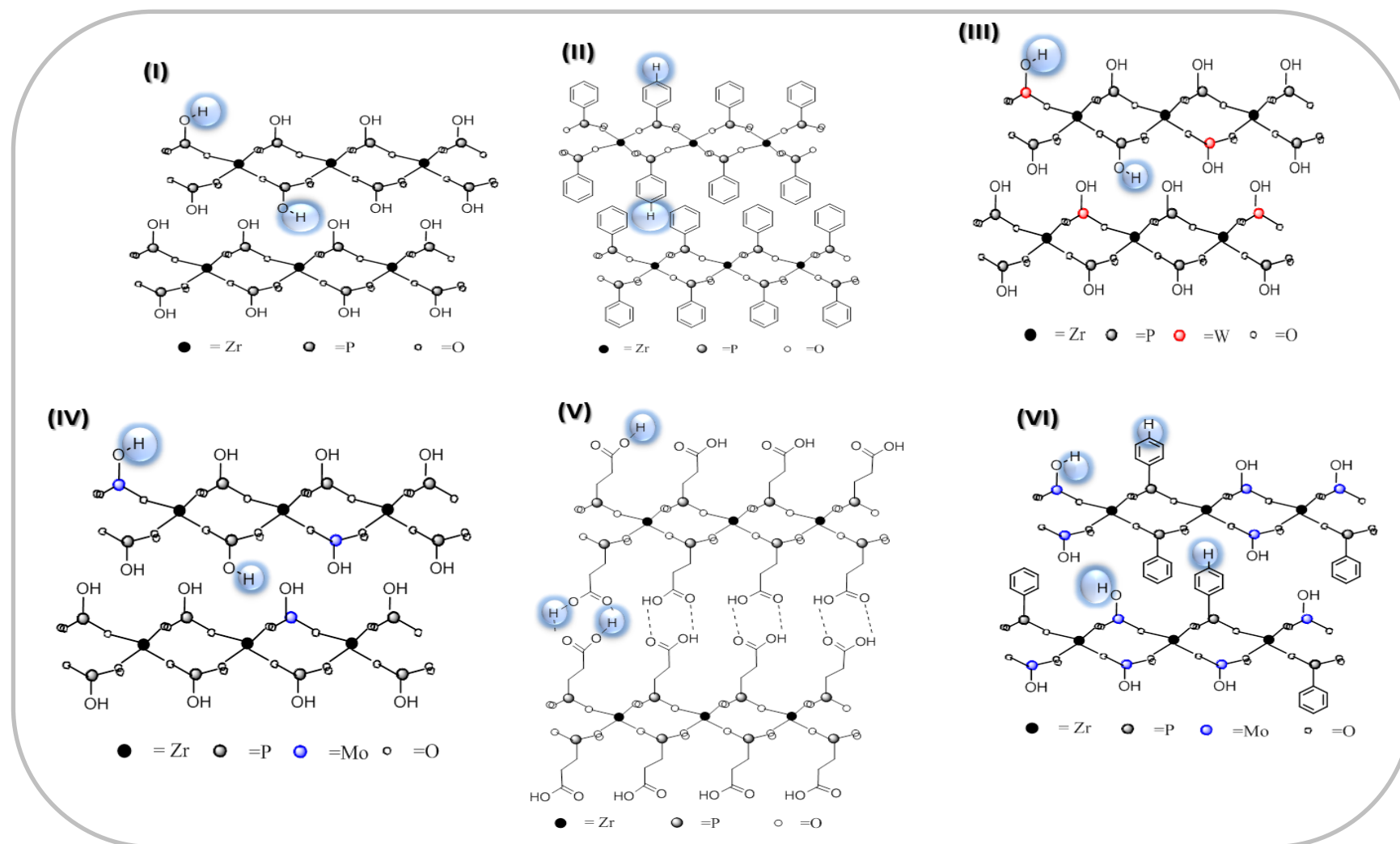


Figura 21 – Ilustração dos diferentes prótons que participam em mecanismos de reações de esterificação

(I) - α -ZrP; (II) - ZrPhP; (III) - ZrWP; (IV) - ZrMoP; (V) - ZrCEP; (VI) - ZrMoPhP).

Assim, as condições experimentais utilizadas para efetuar uma esterificação têm repercursões ao nível do rendimento da reação, pelo que a temperatura, tempo de reação, quantidade e tipo de catalisador, tipo de álcool e relação molar entre o álcool e o ácido carboxílico poderão ser fatores a combinar de forma a que se conjuguem os parâmetros ideais para uma dada reação de esterificação em particular.⁶¹

Os processos clássicos de esterificação que têm por base a catálise homogénea, normalmente com H_2SO_4 ou HCl , apresentam desvantagens a nível económico e ambiental, como já referido atrás. São, além disso, pouco seletivos, devido à ocorrência de reações secundárias, com formação de cloretos de alquilo, desidratação dos álcoois e polimerizações.⁶² No caso específico da utilização de H_2SO_4 poderá ainda haver a contaminação do éster com enxofre.⁶³

Uma boa alternativa para evitar este tipo de situações consiste na utilização de catalisadores heterogéneos, que podem ser facilmente separados das misturas reativas por filtração, regenerados e reutilizados.^{62,64,65} Nestes casos verifica-se diminuição quer dos resíduos formados quer do impacto ambiental resultantes dos processos químicos envolvidos.⁶³

As vantagens do uso de catalisadores heterogéneos têm aumentado nos últimos anos a atenção da comunidade científica, existindo atualmente diferentes tipos de ácidos sólidos usados em catálise heterogénea, tais como o sulfato de zircónio(IV), zeólitos, resinas com ácido sulfónico (H_2SO_3), óxidos metálicos, argilas e heteropoliácidos. No entanto, tem sido observado que o sulfato de zircónio(IV) apesar de ser um catalisador muito eficaz, é desativado com facilidade por perder os iões sulfato, sendo, por isso, diminuta a sua reciclagem. No caso dos heteropoliácidos a sua reciclagem também é difícil, além de que quando ligados a suportes a sua atividade diminui. Por sua vez, as resinas com ácido sulfónico apresentam resultados insatisfatórios devido à baixa temperatura, à qual é necessário operar.^{5,11,66}

O trabalho realizado no âmbito desta Tese de Mestrado consiste na utilização de fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes como catalisadores heterogéneos, em reações de esterificação entre o ácido acético ou o ácido benzóico e diferentes álcoois (etanol, butanol e pentanol). Assim, indo ao encontro do objetivo deste trabalho, efetuaram-se pesquisas e análises bibliográficas, críticas, acerca do uso destes catalisadores na síntese de ésteres. Na Tabela 5 encontram-se referidos, resumidamente,

alguns dos trabalhos publicados nos últimos anos com fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação.

Tabela 5 – Esterificações catalisadas por fosfatos e fosfonatos de zircônio(IV) em diferentes condições.

Catalisador	Ácido	Álcool	Éster (η %)	Ref.	
ZrPC	Ácido acético	Etanol	Acetato de etilo (7,9)	11	
	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (41,8)		
ZrP	Ácido acético	Etanol	Acetato de etilo (78,3)	5	
	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (94,1)		
ZrW	Ácido acético	Etanol	Acetato de etilo (93,6)		
	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (72,9)		
TiP	Ácido acético	Etanol	Acetato de etilo (76,1)		
	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (63,1)		
SnP	Ácido acético	Etanol	Acetato de etilo (89,5)		
	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (83,8)		
NH ₄ ZrH(PO ₄) ₂ .H ₂ O	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (63,3-97,2)		19
VPO	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (*)		67
ZTPA	Ácido acético	Etanol	Acetato de etilo (86,4)	68	
	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (89,3)		
Sem catalisador	Ácido acético	Butanol	Acetato de butilo (40,0)	69	
	Ácido benzóico	Butanol	Benzoato de butilo (4,9)		

ZrPC – fosfato de zircônio na forma cristalina, ZrP – fosfato de zircônio na forma amorfa, ZrW – tungstato de zircônio, TiP – fosfato de titânio, SnP – fosfato de estanho, NH₄ZrH(PO₄)₂.H₂O – fosfato de zircônio/amônio, VPO – fosfato de vanádio, ZTPA – fosfato de titânio e zircônio amorfo.

* Neste caso especifico os autores obtiveram 62% de conversão e 100% de seletividade para o acetato de butilo ao final de 6 horas de reação.

A síntese de acetato de etilo foi referida por vários autores e com diversos catalisadores, nomeadamente com o ZrPC¹¹, ZrP⁵, ZrW⁵, TiP⁵, SnP⁵, ZTPA⁶⁸. Já na

síntese de acetato de butilo, esta foi referenciada com os seguintes catalisadores: ZrPC¹¹, ZrP⁵, ZrW⁵, TiP⁵, SnP⁵, NH₄ZrH(PO₄)₂.H₂O¹⁹, VPO⁶⁷ e ZTPA⁶⁸.

Relativamente à síntese de benzoato de butilo, esta ainda não se encontra descrita na literatura com fosfatos ou fosfonatos metálicos tetravalentes como catalisadores.

Um ponto a salientar em relação à Tabela 5 é o facto dos rendimentos dos ensaios realizados na ausência de catalisador não serem publicados na literatura. Por esta razão torna-se difícil uma comparação entre os rendimentos obtidos com os catalisadores testados nesta Tese e os diferentes catalisadores que se encontram descritos na literatura.

3.2. Acetato de Butilo

3.2.1. Reações de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo

O estudo das reações de esterificação iniciou-se com a síntese de acetato de butilo. Os fosfatos e fosfonatos sintetizados no nosso laboratório, α -ZrP, ZrPhP, ZrCEP, ZrWP, ZrMoP e ZrMoPhP foram avaliados relativamente à sua capacidade catalítica neste tipo de reações, Tabela 6. Foram seguidas as mesmas condições experimentais que já se encontram descritas na literatura para o caso do α -ZrP. De todos os fosfatos metálicos testados neste tipo de reações, este é o catalisador que tem sido mais estudado.⁵

Tabela 6 – Síntese de acetato de butilo utilizando os diferentes catalisadores sintetizados⁽ⁱ⁾.

Catalisador	Rendimentos (%) ⁽ⁱⁱ⁾			
	2h30	4h30	6h30	8h
Branco	15,2	23,4	41,6	45,0
α -ZrP	33,2	44,0	54,4	63,0
ZrPhP	41,5	55,6	68,7	74,0
ZrCEP	29,0	45,7	56,2	62,2
ZrWP	23,0	42,0	52,4	58,8
ZrMoP	41,6	50,6	62,0	65,4
ZrMoPhP	50,0	55,4	69,0	78,0

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,050 g), ácido acético (2,14 mL; 0,0375 mol), butanol (2,29 mL; 0,0250 mol), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (padrão interno; 1,34 mL), sob agitação em refluxo a 120°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado nas áreas dos cromatogramas.

Na Figura 22 está representada a evolução do processo catalítico, ao longo do tempo, para todos os catalisadores testados para a síntese de acetato de butilo. Posteriormente foram otimizadas as condições reacionais de síntese de acetato de butilo, utilizando o catalisador para o qual se obtiveram os melhores resultados, isto é, o ZrMoPhP.

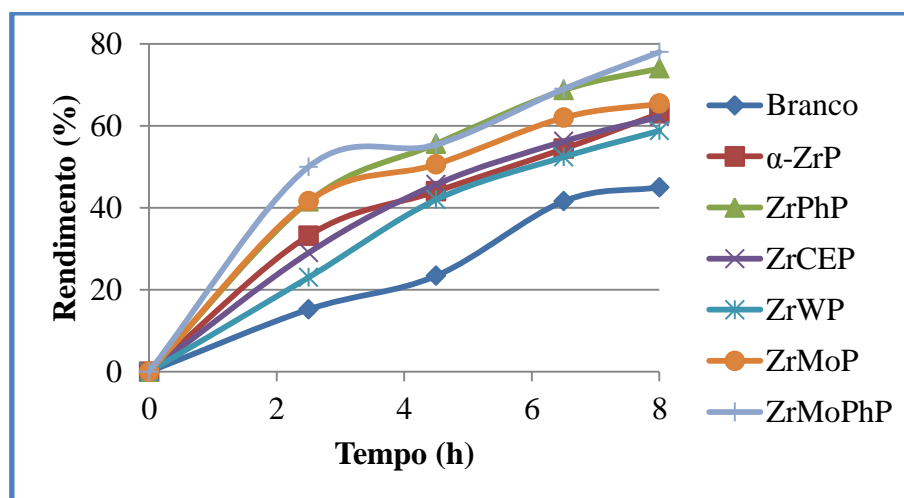


Figura 22 – Variação dos rendimentos da reação de síntese de acetato de butilo ao longo do tempo para os diferentes catalisadores testados.

O ZrMoPhP é um catalisador novo tendo sido sintetizado na tentativa de conjugar os bons resultados obtidos com o ZrMoP e ZrPhP. Na sua estrutura [Figura 21

(VI), página 43] estão presentes os grupos Mo—OH (tal como no catalisador ZrMoP) assim como os grupos P—Ph (como no catalisador ZrPhP).

Na Tabela 7 estão descritos os resultados obtidos na otimização das condições reacionais de síntese de acetato de butilo. Foram tidos em conta três fatores: quantidade de catalisador, variação da razão molar entre o álcool (butanol) e o ácido carboxílico (ácido acético) e quantidade de solvente (tolueno).

Tabela 7 – Resultados da otimização das condições reacionais para a síntese de acetato de butilo utilizando o ZrMoPhP como catalisador.⁽ⁱ⁾

Parâmetros estudados	Quantidade de Substrato (mol)	Quantidade de Catalisador (g)	Quantidade de Solvente (mL)	Rend. (%) ⁽ⁱⁱ⁾
Quantidade de catalisador	Butanol : ácido acético (0,0250:0,0375)	0,025	2,50	63,0
		0,050		78,0
		0,100		80,5
		0,200		72,3
Razão molar Álcool:Ácido carboxílico	Butanol : ácido acético (0,0250:0,0500)			75,4
	Butanol : ácido acético (0,0375:0,0250)	0,100	2,50	52,0
	Butanol : ácido acético (0,0500:0,0250)			33,0
Quantidade de solvente	Butanol : ácido acético (0,0250:0,0375)		0,00	79,5
		0,100	5,00	72,8
			7,50	60,5

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,025; 0,050; 0,100 ou 0,200 g), ácido acético (1,43 mL; 0,0250 mol; 2,14 mL; 0,0375 mol e 2,86 mL; 0,0500 mol), butanol (2,29 mL; 0,0250 mol; 3,43 mL; 0,0375 mol e 4,58 mL; 0,0500 mol), tolueno (0,00; 2,50; 5,00; e 7,50 mL) e ciclooctano (padrão interno, 1,34 mL), sob agitação em refluxo a 120°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado nas áreas dos cromatogramas.

3.2.2. Discussão de Resultados

Analisando a Tabela 6, em termos dos rendimentos de obtenção do acetato de butilo, verifica-se que os valores mais elevados foram obtidos com os catalisadores ZrMoPhP (78,0%) e ZrPhP (74,0%), ao fim de 8 horas de reação. Os rendimentos obtidos com os restantes catalisadores situam-se no intervalo de 58,8 a 65,4%. Todos os catalisadores testados apresentam um bom desempenho catalítico, relativamente ao rendimento obtido na reação sem catalisador (45,0%).

Os catalisadores utilizados neste estudo possuem propriedades ácidas. Relacionando os resultados da Tabela 6 com a estrutura de cada catalisador podemos concluir que o baixo rendimento obtido com o α -ZrP poderá ser devido ao facto da distância entre as camadas ser relativamente pequena (7,56 Å). Por esta razão, os grupos doadores de prótons (—OH) presentes nas intercamadas estão menos disponíveis para catalisarem a reação devido à dificuldade da interação entre o ácido acético e os grupos —OH. Desta forma só os grupos —OH à superfície estão disponíveis para participarem na reação.

Comparando os resultados obtidos entre o ZrWP e o ZrMoP, verifica-se que o primeiro apresenta um rendimento inferior relativamente ao ZrMoP. Essa diferença poderá ser justificada pelo facto do molibdénio ser mais ácido que o tungsténio, o que confere uma maior “acidicidade” ao catalisador e consequentemente um aumento da extensão da reação. A distância das intercamadas destes dois catalisadores deverá ser da mesma ordem de grandeza e idêntica à distância registada para o α -ZrP.

Relativamente aos catalisadores ZrCEP e ZrPhP, verifica-se que o ZrPhP promove um rendimento mais elevado que o primeiro. A distância das intercamadas é menor no caso do ZrCEP (12,9 Å) e por outro lado os prótons dos grupos carboxílicos nas intercamadas estabelecem interações por pontes de hidrogénio, pelo que só os prótons à superfície estão disponíveis para a reação, diminuindo o carácter ácido deste catalisador. Dos catalisadores testados o ZrPhP é mais eficaz. A distância entre as intercamadas é de 14,7 Å e os prótons dos grupos fenilo possuem um carácter bastante ácido. Neste caso, tanto os prótons à superfície como os das intercamadas estão disponíveis para catalisarem a reação de esterificação.

O catalisador ZrMoPhP, apresentou a melhor capacidade catalítica na síntese de acetato de butilo (78,0%). Este catalisador possui grupos ácidos fortes tais como o ZrMoP (Mo—OH) e o ZrPhP (P—Ph), que são os responsáveis por promoverem rendimentos elevados. Possui, igualmente, na sua estrutura átomos de molibdénio responsáveis por conferirem uma maior acididade a este composto. A distância de 15,2 Å entre as intercamadas também é um dado importante para que os grupos ácidos sejam facilmente alcançados pelos substratos.

Os estudos de otimização das condições reacionais para a síntese de acetato de butilo foram realizados com o ZrMoPhP, uma vez que foi com este que se obteve o rendimento mais elevado da reação, ao fim das 8 horas.

O primeiro parâmetro a ser estudado na otimização das condições de síntese de acetato de butilo foi a quantidade de catalisador. Utilizaram-se quatro quantidades diferentes de catalisador, e como se pode verificar na Figura 23 os rendimentos mais elevados na obtenção de acetato de butilo (8 horas de reação) foram obtidos com 0,100 g de catalisador.

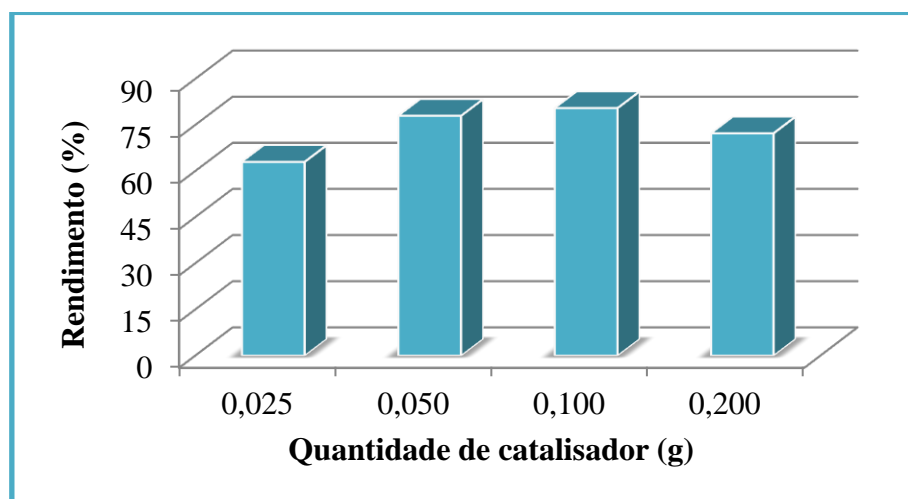


Figura 23 – Rendimentos obtidos na síntese de acetato de butilo (8 horas), em função da quantidade de ZrMoPhP.

O segundo parâmetro a ser estudado incidiu na razão molar entre o butanol e o ácido acético. Assim, foram utilizadas quatro razões molares diferentes: 0,0250:0,0375; 0,0250:0,0500; 0,0375:0,0250 ou 0,0500:0,0250 (butanol:ácido acético). A quantidade de catalisador utilizada foi sempre a mesma, isto é, 0,100 g. Na Figura 24 pode observar-se que o rendimento mais elevado foi obtido para o caso em que o ácido acético se encontra em excesso, nomeadamente para 0,0250:0,0375 de butanol:ácido acético.

De acordo com estes resultados, a razão molar escolhida para a avaliação do último ponto da otimização desta reação foi de 0,0250 mol de butanol para 0,0375 mol de ácido acético. A quantidade de catalisador utilizada foi mantida constante, isto é, 0,100 g.

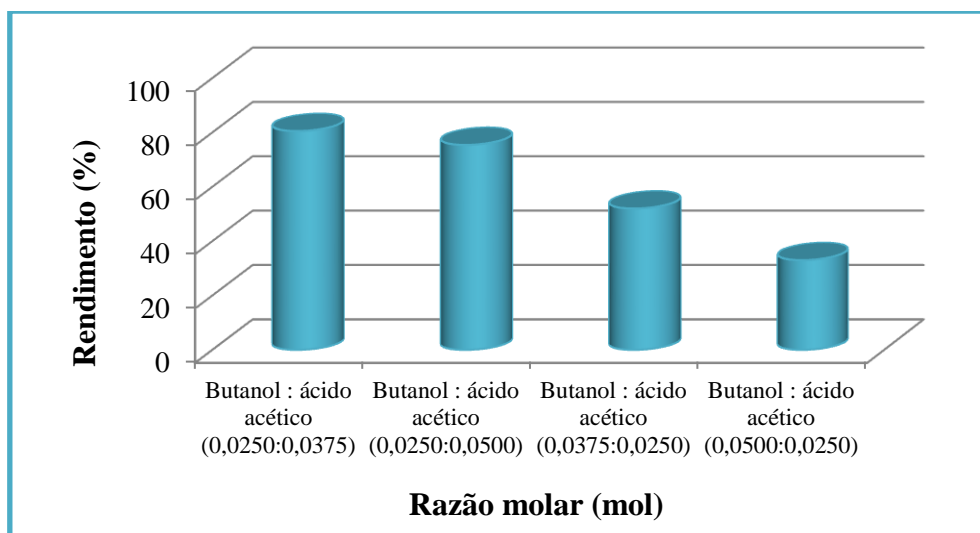


Figura 24 – Rendimentos obtidos na síntese de acetato de butilo (8 horas), em função da razão molar butanol : ácido acético.

O terceiro e último parâmetro estudado na otimização das condições de obtenção de acetato de butilo foi a quantidade de solvente (tolueno). Pela análise da Figura 25 é possível confirmar que os rendimentos mais elevados foram os obtidos com 2,50 mL de tolueno e na ausência de solvente (80,5 e 79,5%, respectivamente).

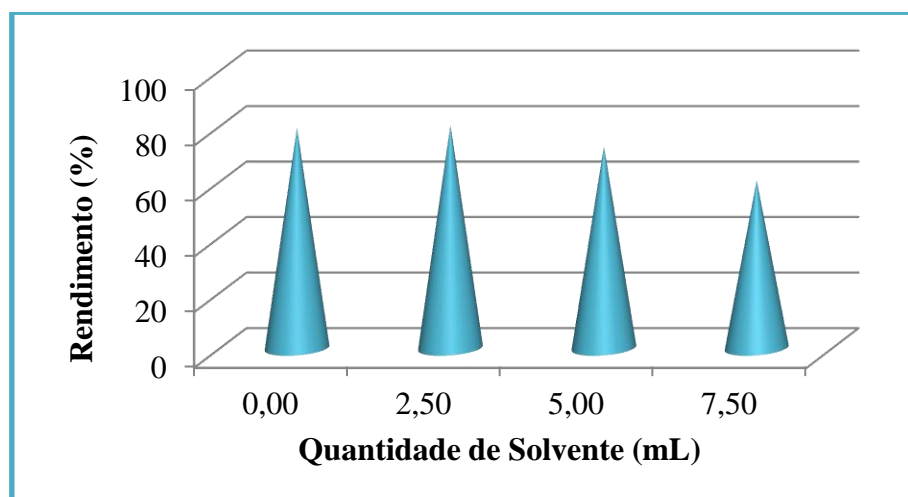


Figura 25 – Rendimentos obtidos na síntese de acetato de butilo (8 horas), em função da quantidade de solvente.

Este estudo de otimização das condições experimentais das reações de esterificação permitiu-nos concluir que as melhores condições reacionais para obter o acetato de butilo com ZrMoPhP foram verificadas para:

- ✓ 0,100 g de catalisador;
- ✓ 0,0250 mol de butanol : 0,0375 mol de ácido acético;
- ✓ 2,50 mL de tolueno (ou sem tolueno).

As reações de esterificação em meio ácido são reversíveis pelo que a síntese de acetato de butilo se encontra em constante competição com a reação de hidrólise. Deste modo, quanto maior a quantidade de catalisador maior a quantidade de éster formado e maior quantidade de água. Como consequência é provável que uma maior quantidade de éster também sofra decomposição por hidrólise. Nas nossas condições experimentais os rendimentos mais elevados foram obtidos com 0,100 g de catalisador.

Pela literatura⁵ sabe-se que as reações de esterificação para a síntese de acetatos não aromáticos são favorecidas se a quantidade de ácido for superior à quantidade estequiométrica do álcool. No nosso caso, a razão molar mais eficaz foi a de 0,0250:0,0375 (butanol:ácido acético; (80,5%)). É provável que para um maior excesso de ácido acético em relação ao álcool (0,0250:0,0500) a reação se dê em maior extensão, com conseqüente formação de água em maior quantidade pelo que a reação de hidrólise de acetato de butilo também será favorecida, prejudicando o rendimento final da esterificação (75,4%).

Por fim, relativamente à quantidade de solvente, verificou-se que quanto menor a quantidade utilizada melhor. É possível que com pouca quantidade, ou mesmo na ausência de solvente, os reagentes interajam mais facilmente com o catalisador, promovendo a formação do éster em maior extensão.

3.3. Acetato de Pentilo

3.3.1. Reações de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo

Depois do estudo da síntese de acetato de butilo, seguiu-se um estudo análogo para o acetato de pentilo. Os fosfatos e os fosfonatos utilizados como catalisadores nestas reações de síntese de acetato de pentilo foram os mesmos já avaliados relativamente à sua capacidade catalítica no estudo das reações de síntese de acetato de butilo (Tabela 8).

As condições experimentais, já descritas na literatura, foram as mesmas que para o caso do catalisador α -ZrP.⁵

Tabela 8 – Síntese de acetato de pentilo utilizando os diferentes catalisadores sintetizados.⁽ⁱ⁾

Catalisador	Rendimento (%) ⁽ⁱⁱ⁾			
	2h30	4h30	6h30	8h
Branco	21,1	33,4	35,3	37,0
α-ZrP	28,4	40,7	50,0	56,1
ZrPhP	32,5	47,3	60,1	67,0
ZrCEP	25,4	33,3	46,0	48,0
ZrWP	23,3	37,0	44,5	50,5
ZrMoP	26,5	41,1	46,3	57,0
ZrMoPhP	29,5	50,4	60,4	68,5

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,050 g), ácido acético (2,14 mL; 0,0375 mol), pentanol (2,70 mL; 0,0250 mol), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (padrão interno, 1,34 mL), sob agitação em refluxo a 120°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado numa reta de calibração previamente elaborada.

Na Figura 26 está representada a evolução do processo catalítico ao longo do tempo para os diferentes catalisadores testados na síntese de acetato de pentilo. Após estas reações realizou-se um estudo para a otimização das condições reacionais de síntese de acetato de pentilo, utilizando-se o catalisador para o qual se obteve o rendimento mais elevado, isto é, o ZrMoPhP.

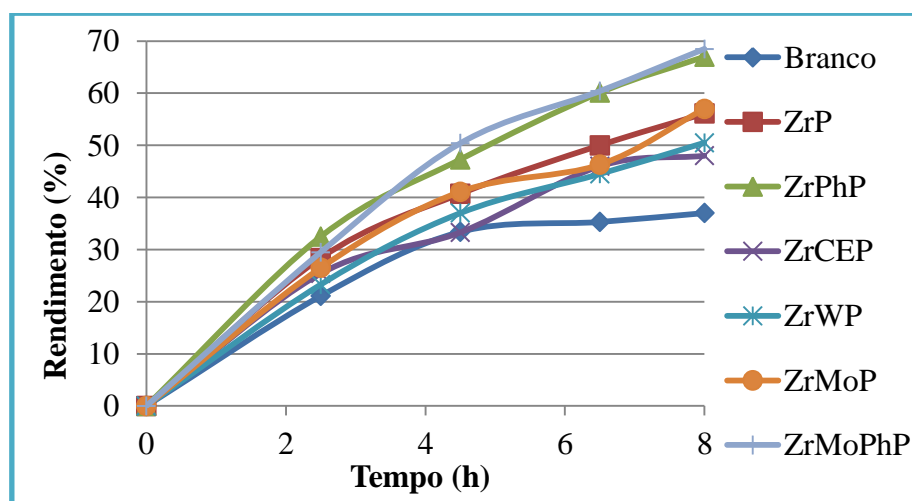


Figura 26 – Rendimentos da reação de síntese de acetato de pentilo ao longo do tempo para os diferentes catalisadores testados.

Na Tabela 9 está descrita a otimização em termos das condições reacionais da síntese de acetato de pentilo, variando três dos fatores, que a influenciam, isto é, quantidade de catalisador, razão molar entre o pentanol e o ácido acético e, quantidade de solvente (tolueno).

Tabela 9 – Resultados da otimização das condições de reação para a síntese de acetato de pentilo utilizando o ZrMoPhP como catalisador.⁽ⁱ⁾

Parâmetros estudados	Quantidade de Substrato (mol)	Quantidade de Catalisador (g)	Quantidade de Solvente de Solvente (mL)	Rend. (%) ⁽ⁱⁱ⁾
Quantidade de catalisador	Pentanol : ácido acético (0,0250:0,0375)	0,025	2,50	82,0
		0,050		68,5
		0,100		69,0
		0,200		70,5
Razão molar Álcool:Ácido carboxílico	Pentanol : ácido acético (0,0250:0,0500)	0,025	2,50	82,4
	Pentanol : ácido acético (0,0375:0,0250)			63,7
	Pentanol : ácido acético (0,0500:0,0250)			66,1
Quantidade de solvente	Pentanol : ácido acético (0,0250:0,0375)	0,025	0,00	86,0
			5,00	70,4
			7,50	56,0

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,025; 0,050; 0,100 ou 0,200 g), ácido acético (1,43 mL; 0,0250 mol; 2,14 mL; 0,0375 mol e 2,86 mL; 0,0500 mol), pentanol (2,70 mL; 0,0250 mol; 4,05 mL; 0,0375 mol e 5,39 mL; 0,0500 mol), tolueno (0,00; 2,50; 5,00; e 7,50 mL) e ciclooctano (padrão interno, 1,34 mL), sob agitação em refluxo a 120°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado numa reta de calibração previamente elaborada.

3.3.2. Discussão de Resultados

Analisando a Tabela 8 em termos dos rendimentos da síntese de acetato de pentilo, verifica-se que os resultados mais elevados foram obtidos com os catalisadores ZrMoPhP e ZrPhP, 68,5 e 67,0%, respetivamente. Com os outros catalisadores obtiveram-se rendimentos no intervalo de 48,0 a 57,0%. Já com o branco o rendimento foi de 37,0%, o que permite concluir que todos os catalisadores testados possuem um bom desempenho catalítico.

Comparando os rendimentos obtidos na síntese de acetato de butilo com os de acetato de pentilo, pode verificar-se que no segundo caso os rendimentos são mais baixos. Tal facto pode ser justificado pelo comprimento da cadeia carbonada do álcool que pode influenciar não só a dificuldade do pentanol reagir com o ácido acético previamente protonado, pelos grupos ácidos das intercamadas dos catalisadores como também o facto do correspondente éster estar menos protegido pelas intercamadas dos catalisadores e por essa razão estar mais vulnerável à reação de hidrólise.

É de relembrar que todos os catalisadores possuem características ácidas. Como já foi dito para o caso de acetato de butilo, o baixo rendimento demonstrado pelo α -ZrP poder-se-á dever ao facto da distância entre as camadas ser relativamente pequena (isto é, 7,56 Å). Em relação ao catalisador ZrCEP este foi aquele para o qual se obteve o rendimento menor na síntese de acetato de pentilo, o que se poderá justificar pelo estabelecimento por pontes de hidrogénio entre os grupos ácidos presentes nas intercamadas. Assim só os protões à superfície estarão disponíveis para a reação, o que vai diminuir o carácter ácido deste catalisador, levando consequentemente a um rendimento baixo de acetato.

Comparando os resultados dos rendimentos obtidos entre o ZrWP e o ZrMoP, verifica-se que com o primeiro o rendimento é inferior. Os argumentos usados na discussão dos resultados no caso de acetato de butilo poderão também ser empregues neste caso (ver página 49).

Tem-se observado que o ZrPhP é um dos catalisadores testados mais eficazes, uma vez que os protões do grupo fenilo, que lhe conferem uma elevada acidez, não se encontram envolvidos em nenhum tipo de ligação intermolecular, tornando-os disponíveis para a reação de catálise se dar em maior extensão.

Por outro lado, foi o ZrMoPhP que apresentou o rendimento mais alto na síntese de acetato de pentilo. Tal facto dever-se-á a este catalisador, como já foi referido, possuir o mesmo tipo de grupos ácidos do ZrMoP e do ZrPhP, para os quais se obtiveram os melhores rendimentos. A justificação já foi discutida para o caso do acetato de butilo (ver página 49).

Como para o acetato de pentilo o rendimento mais elevado (68,5%) foi obtido com o ZrMoPhP, o estudo da otimização das condições reacionais de esterificação para a obtenção deste éster foi efetuado com o referido catalisador.

Este estudo de otimização iniciou-se com a variação da quantidade de catalisador, em que foram utilizadas 0,025; 0,050; 0,100 ou 0,200 gramas. Como se pode observar na Figura 27 o resultado mais elevado foi obtido com 0,025 g de ZrMoPhP (82,0%).

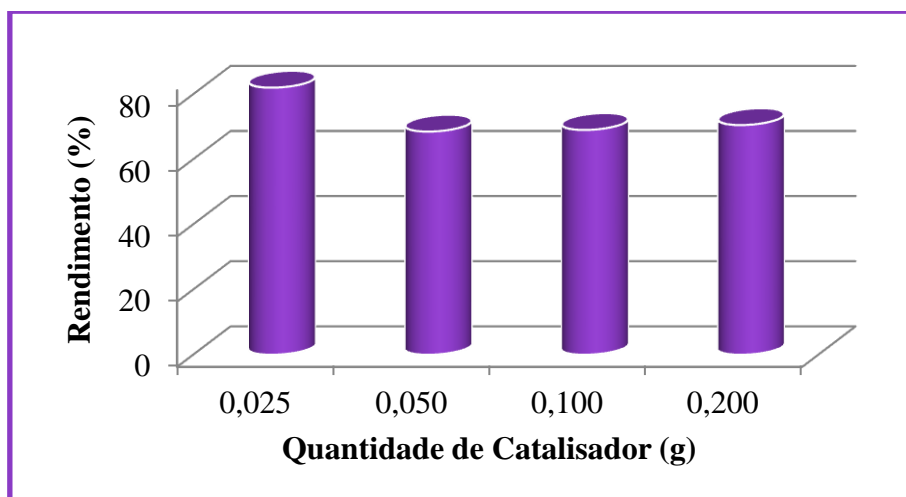


Figura 27 - Rendimentos obtidos na síntese de acetato de pentilo (8 horas), em função da quantidade de ZrMoPhP.

Depois de avaliada a influência da quantidade de catalisador, no rendimento desta reação de esterificação, o segundo parâmetro analisado foi a razão molar entre o pentanol e o ácido acético, utilizando-se 0,025 g de catalisador.

Na Figura 28 é possível observar-se que das diferentes razões molares testadas os rendimentos mais elevados foram obtidos para os casos em que o ácido acético se encontra em excesso em relação ao álcool. Contudo, não se obteve grande diferença de rendimento entre as duas melhores razões molares (0,0250:0,0375 e 0,0250:0,0500 pentanol:ácido acético), respetivamente 82,0 e 82,4%. De acordo com estes resultados a razão molar 0,0250 mol pentanol : 0,0375 mol ácido acético foi selecionada para prosseguir com o estudo do último parâmetro de otimização, isto é, a quantidade de solvente (tolueno).

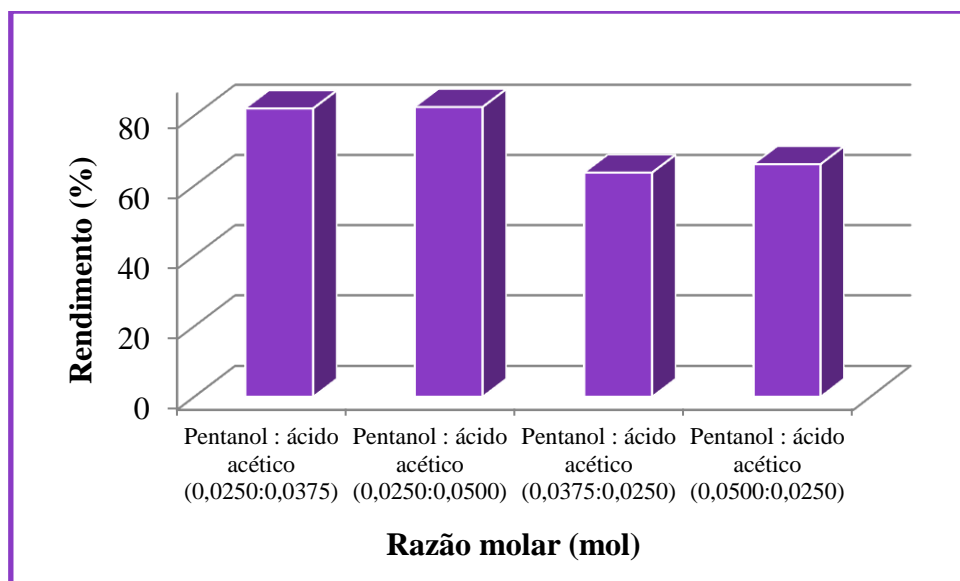


Figura 28 - Rendimentos obtidos na síntese de acetato de pentilo (8 horas), em função da razão molar pentanol : ácido acético.

A variação da quantidade de solvente (tolueno), foi testada utilizando quatro quantidades diferentes, ou seja 0,00 (sem solvente); 2,50; 5,00 ou 7,50 mL (Figura 29). O rendimento mais elevado foi obtido sem qualquer solvente (86,0%), sendo provável que nesta situação as moléculas de ácido consigam interagir com maior facilidade com o catalisador em estudo e, por sua vez, o ácido protonado com o álcool, pois não há moléculas de solvente a impedir esse contacto direto.

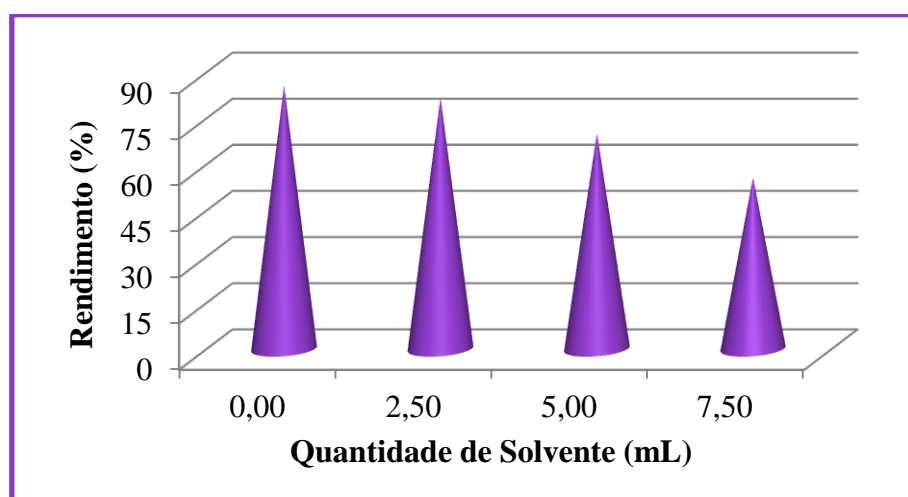


Figura 29 - Rendimentos obtidos na síntese de acetato de pentilo (8 horas), em função da quantidade de solvente (tolueno).

A otimização das condições experimentais levada a cabo levou-nos a concluir que as condições mais adequadas para a síntese de acetato de pentilo, com ZrMoPhP, são as seguintes:

- 0,025 g de catalisador;
- 0,0250 mol de pentanol : 0,0375 mol de ácido acético;
- 0,00 mL de tolueno.

Tal como na síntese de acetato de butilo, as reações de esterificação estão em constante competição com a hidrólise do éster. No caso do acetato de pentilo quanto maior a quantidade de catalisador utilizado menor é o rendimento, o que pode dever-se à existência de maior quantidade de água formada durante a reação, conduzindo à hidrólise do éster em questão.

Como a reação de esterificação é mais eficaz em meio ácido, verificou-se que ambas as condições testadas com o ácido em excesso, o rendimento é maior, o que está de acordo com a literatura para acetatos não aromáticos.⁵ No nosso caso, a razão molar mais eficiente foi a de 0,0250:0,0375 (pentanol:ácido acético; 82,0%). Para um maior excesso de ácido acético em relação ao álcool (0,0250:0,0500), a reação não foi mais extensa, porque a simultânea formação de água em maior quantidade favorece a reação de hidrólise de acetato de pentilo, sendo que o rendimento final do éster foi de 82,4%.

Relativamente à quantidade de solvente verificou-se que foi sem solvente que se obteve o rendimento mais elevado. Deste modo o ácido protonado com o álcool interagem mais facilmente com o catalisador, promovendo assim a formação do éster em maior quantidade.

3.4. Acetato de Etilo

3.4.1. Reações de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo

Para finalizar o estudo das reações de esterificação entre o ácido acético e os diferentes álcoois, efetuou-se a síntese de acetato de etilo (Tabela 10). Foram testadas as capacidades catalíticas dos vários catalisadores sintetizados seguindo condições que já se encontram descritas na literatura, para o caso do α -ZrP.⁵

Tabela 10 – Síntese de acetato de etilo utilizando os diferentes catalisadores sintetizados.⁽ⁱ⁾

Catalisador	Rendimento (%) ⁽ⁱⁱ⁾			
	2h30	4h30	6h30	8h
Branco	15,0	23,5	39,5	40,2
α-ZrP	22,0	35,5	47,7	62,7
ZrPhP	37,5	60,0	69,5	75,0
ZrCEP	30,0	53,5	66,0	74,5
ZrWP	24,6	40,3	56,8	64,6
ZrMoP	32,2	49,0	62,7	76,3
ZrMoPhP	29,5	48,5	65,5	75,5

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,050 g), ácido acético (2,14 mL; 0,0375 mol), etanol (1,46 mL; 0,0250 mol), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (padrão interno, 1,34 mL), sob agitação em refluxo a 100°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado nas áreas dos cromatogramas.

Na Figura 30 está representada a evolução do processo catalítico, ao longo do tempo, para todos os catalisadores testados para a síntese de acetato de etilo. Posteriormente foram otimizadas as condições reacionais de síntese de acetato de etilo, onde se optou por utilizar um dos catalisadores, com o qual se obtiveram os melhores resultados, ZrMoPhP.

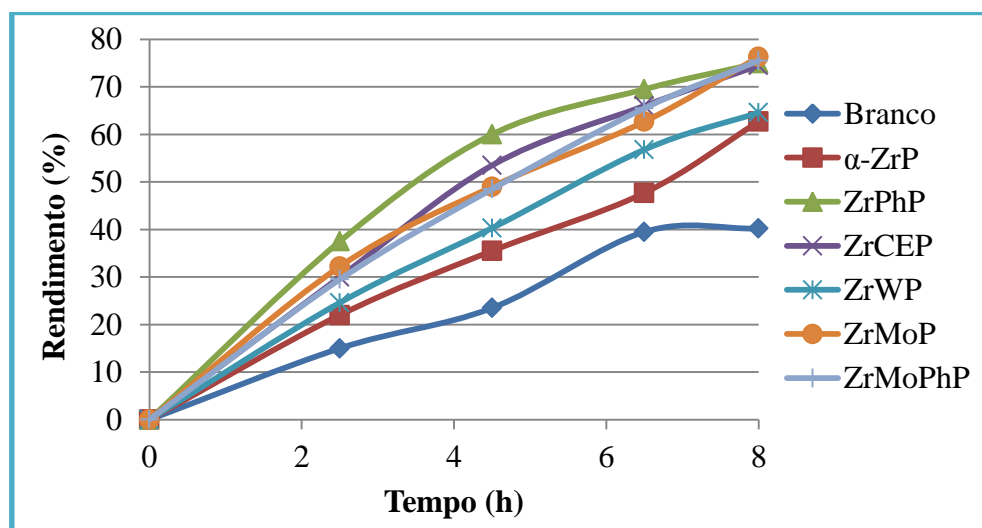


Figura 30 – Variação dos rendimentos das reações de síntese de acetato de etilo ao longo do tempo para os diferentes catalisadores testados.

Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos na otimização das condições reacionais desta reação de esterificação, onde foram variados três fatores: quantidade de

catalisador, variação da razão molar entre o álcool (etanol) e o ácido carboxílico (ácido acético) e quantidade de solvente (tolueno).

Tabela 11 – Resultados da otimização das condições de reação para a síntese de acetato de etilo utilizando o ZrMoPhP como catalisador.⁽ⁱ⁾

Parâmetros estudados	Quantidade de Substrato (mol)	Quantidade de Catalisador (g)	Quantidade de Solvente (mL)	Rend. (%) ⁽ⁱⁱ⁾	
Quantidade de catalisador	Etanol : ácido acético (0,0250:0,0375)	0,025	2,50	68,3	
		0,050		75,5	
		0,100		73,0	
		0,200		83,5	
Razão molar Álcool:Ácido carboxílico	Etanol : ácido acético (0,0250:0,0500)	0,200	2,50	86,2	
				Etanol : ácido acético (0,0375:0,0250)	60,6
					Etanol : ácido acético (0,0500:0,0250)
Quantidade de solvente	Etanol : ácido acético (0,0250:0,0500)	0,200	0,00	86,0	
			5,00	65,5	
			7,50	65,0	

¹ Condições reacionais: catalisador (0,025; 0,050; 0,100 ou 0,200 g), ácido acético (1,43 mL; 0,0250 mol; 2,14 mL; 0,0375 mol e 2,86 mL; 0,0500 mol), etanol (1,46 mL; 0,0250 mol; 2,12 mL; 0,0375 mol e 2,92 mL; 0,0500 mol), tolueno (0,00; 2,50; 5,00 e 7,50 mL) e ciclooctano (padrão interno, 1,34 mL), sob agitação em refluxo a 100°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado nas áreas dos cromatogramas.

3.4.2. Discussão de Resultados

Observando os resultados descritos na Tabela 10 em termos dos rendimentos de obtenção de acetato de etilo, verifica-se que os resultados mais elevados foram obtidos com os catalisadores, ZrMoP e ZrMoPhP com um rendimento de 76,3 e 75,5%, respetivamente ao fim de 8 horas de reação. Os rendimentos obtidos com os restantes catalisadores situam-se no intervalo de 62,7 a 75,0%. Relativamente ao rendimento de acetato de etilo obtido na reação sem catalisador (40,2%) todos os catalisadores testados apresentam um bom desempenho catalítico.

Comparando os rendimentos obtidos na síntese de acetato de etilo, com os rendimentos obtidos na síntese dos acetatos de butilo e pentilo, foi possível verificar que os rendimentos foram mais elevados (regra geral), e tal facto pode ser justificado com o comprimento da cadeia carbonada do álcool (etanol) e do respetivo éster. Esta circunstância pode influenciar a facilidade do etanol reagir com o ácido acético protonado que se possa encontrar nas intercamadas, mas também é de ter em conta o facto do éster correspondente estar mais protegido pelos catalisadores e por esta razão estar menos exposto à reação de hidrólise.

Como já foi enunciado para o caso dos acetatos de butilo e pentilo, o baixo rendimento (62,7%) demonstrado pelo α -ZrP poder-se-á dever ao facto da distância entre as camadas ser relativamente pequena (7,56 Å). Em relação ao ZrCEP (12,9 Å) o acetato de etilo foi sintetizado com um rendimento de 74,5%. Neste caso, como já foi referido os prótons dos grupos ácidos presentes nas intercamadas deste catalisador estabelecem ligações por pontes de hidrogénio pelo que participam com mais dificuldade na protonação do ácido acético. Por outro lado o acetato de etilo poderá ser mais protegido pelas intercamadas deste catalisador e como consequência está menos exposto à reação de hidrólise.

Comparando os rendimentos obtidos entre o ZrWP e o ZrMoP, verifica-se que o primeiro conduz a um pior rendimento de acetato de etilo. Tal como já se tinha verificado para os acetatos de butilo e pentilo, o átomo de molibdénio confere um carácter mais ácido ao ZrMoP. Por outro lado o acetato de etilo ao possuir uma cadeia carbonada menor do que os acetatos de butilo e pentilo ficará mais protegido nas intercamadas dos catalisadores sendo menos hidrolisado, pelo que os rendimentos de acetato de etilo são superiores aos dos acetatos de butilo e pentilo.

O ZrPhP continua a ser um dos melhores catalisadores testados, uma vez que apresenta uma grande distância entre as intercamadas (14,7 Å) e os prótons dos grupos fenilo conferem-lhe uma maior acidez, como já foi descrito para as sínteses dos acetatos anteriores.

O ZrMoPhP conduziu a um rendimento elevado de acetato de etilo. Como já foi referido apresenta os mesmos grupos ácidos do ZrMoP e do ZrPhP, responsáveis pelos bons rendimentos obtidos com estes dois catalisadores. A justificação, para o caso do acetato de etilo é idêntica à que se encontra discutida anteriormente para os acetatos de butilo e pentilo.

Apesar do rendimento de acetato de etilo obtido com o ZrMoPhP ter sido idêntico ao obtido com o ZrPhP e o ZrMoP foi com o primeiro catalisador que se efetuou o estudo da otimização das condições reacionais para a síntese do éster.

Os estudos de otimização das condições reacionais para a síntese de acetato de etilo iniciou-se com a quantidade de catalisador. Utilizaram-se quatro quantidades diferentes de catalisador, como se pode verificar na Figura 31, e foi para 0,200 g de catalisador que se obteve o rendimento mais elevado na obtenção de acetato de etilo (final das 8 horas de reação).

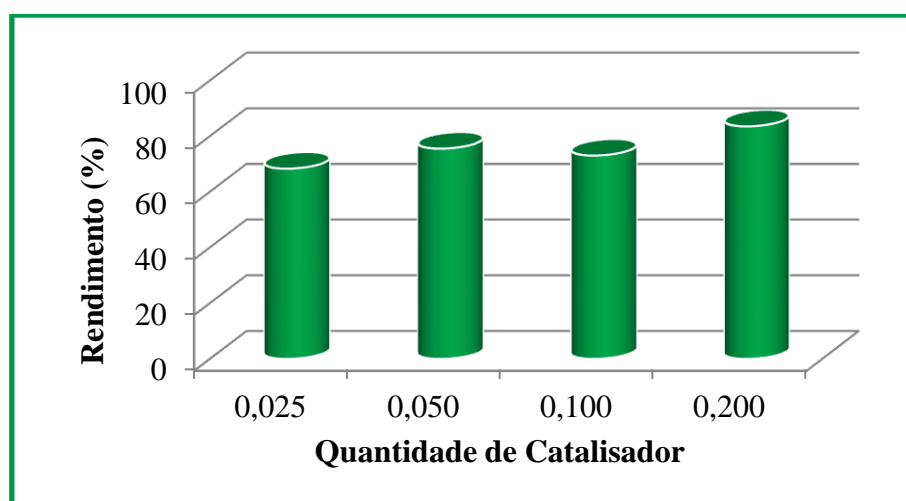


Figura 31 – Rendimentos obtidos na síntese de acetato de etilo (8 horas), em função da quantidade de ZrMoPhP.

O segundo ponto de otimização a ser estudado incidiu na razão molar entre o etanol e o ácido acético. Assim, foram utilizadas quatro razões molares diferentes: 0,0250:0,0375, 0,0250:0,0500, 0,0375:0,0250 ou 0,0500:0,0250 (etanol:ácido acético). A quantidade de catalisador utilizada foi sempre a mesma, isto é, 0,200 g. Na Figura 32 pode observar-se que os rendimentos mais elevados foram obtidos nos casos em que o ácido se encontra em excesso relativamente ao álcool. De acordo com estes resultados, a razão molar escolhida para a avaliação do último ponto de otimização foi de 0,0250 mol de etanol:0,0500 mol ácido acético com 0,200 g de catalisador.

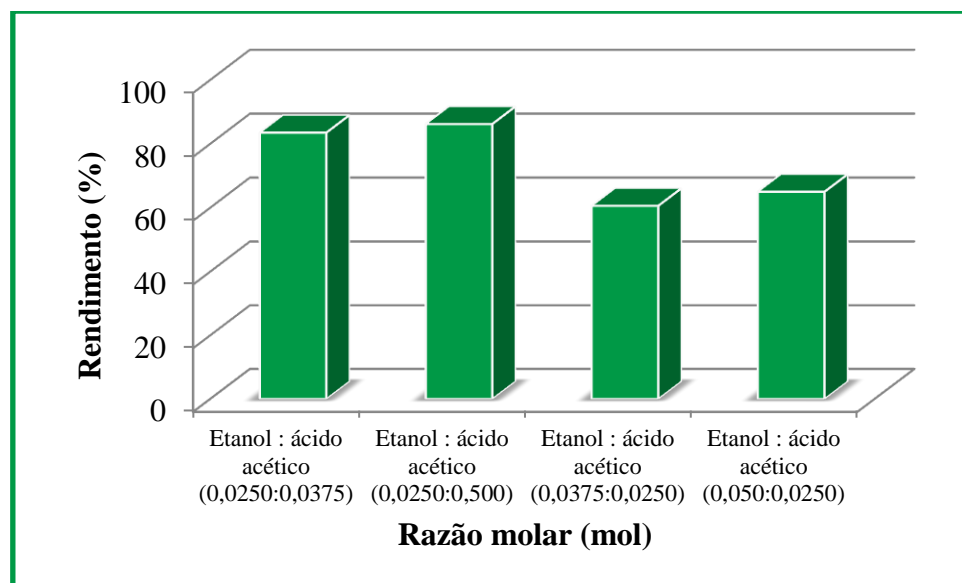


Figura 32 - Rendimentos obtidos na síntese de acetato de etilo (8 horas), em função da variação da razão molar.

O terceiro e último ponto estudado na otimização das condições de síntese de acetato de etilo foi a quantidade de solvente (tolueno). Pela análise da Figura 33 podemos comparar os diferentes resultados dos rendimentos no final da reação, onde é perceptível que o rendimento diminui à medida que se aumenta a quantidade de solvente. O rendimento mais elevado foi obtido quando não se utilizou nenhuma quantidade de solvente. Esta situação justifica-se pelo facto das moléculas de ácido poderem interagir com o catalisador mais facilmente do que na presença de solvente, e, por sua vez, o etanol com o ácido protonado.

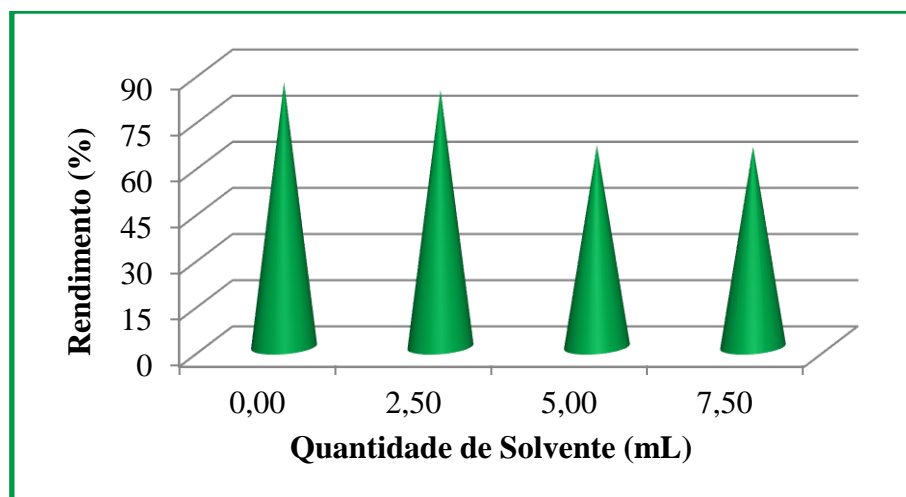


Figura 33 - Rendimentos obtidos na síntese de acetato de etilo (8 horas), em função da quantidade de solvente (tolueno).

O estudo de otimização das condições reacionais permitiu-nos concluir que os parâmetros mais adequados para a síntese de acetato de etilo com o ZrMoPhP são as seguintes:

- ✓ 0,200 g de catalisador;
- ✓ 0,0250 mol de etanol : 0,0500 mol de ácido acético;
- ✓ sem solvente.

Como já foi referido nas sínteses anteriores, as reações de esterificação encontram-se em constante competição com a reação de hidrólise, uma vez que estas reações são reversíveis. No caso da síntese de acetato de etilo verificou-se que quanto maior quantidade de catalisador utilizada, maior é o rendimento de éster formado durante a reação, que por sua vez não é hidrolisado em grande extensão.

Esta reação é favorecida quando o ácido se encontra em excesso relativamente ao álcool. A justificação é a mesma que se apresentou para as sínteses dos outros acetatos de butilo e pentilo em que os melhores rendimentos foram verificados quando o ácido se encontra em excesso.

Relativamente à quantidade de solvente verificou-se que foi para 0,00 mL e 2,50 mL de solvente que se observaram os rendimentos mais elevados, uma vez que o ácido acético pode interagir mais facilmente com o catalisador e, por sua vez, o ácido protonado com o etanol, promovendo assim a formação do éster em maior quantidade.

3.5. Benzoato de Butilo

3.5.1. Reações de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo

Para finalizar o estudo das reações de esterificação, efetuou-se a síntese de benzoato de butilo. Os fosfatos e fosfonatos sintetizados no nosso laboratório, α -ZrP, ZrPhP, ZrCEP, ZrWP, ZrMoP e ZrMoPhP foram mais uma vez avaliados relativamente à sua capacidade catalítica. Foram seguidas as condições experimentais que já se encontram descritas na literatura para o caso em que se usaram os zeólitos H-ZSM-5, HY5 e HY9 como catalisadores.⁶⁹

Os resultados obtidos na síntese de benzoato de butilo encontram-se descritos na Tabela 12.

Tabela 12 – Síntese de benzoato de butilo utilizando os diferentes catalisadores sintetizados.⁽ⁱ⁾

Catalisador	Rendimento (%) ⁽ⁱⁱ⁾			
	2h30	4h30	6h30	8h
Branco	3,0	5,4	10,3	14,8
α-ZrP	4,0	9,0	12,0	26,0
ZrPhP	5,0	17,0	30,3	34,4
ZrCEP	5,0	11,0	14,0	19,0
ZrWP	4,0	10,5	16,0	22,5
ZrMoP	10,0	13,0	20,5	28,0
ZrMoPhP	17,0	25,5	34,0	38,5

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,050 g), ácido benzóico (1,014 g; 0,0083 mol), butanol (4,58 mL; 0,0500 mol), tolueno (2,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (padrão interno, 1,00 mL), sob agitação em refluxo a 120°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado nas áreas dos cromatogramas.

Na Figura 34 está representada a evolução do processo catalítico ao longo do tempo para todos os catalisadores testados na síntese de benzoato de butilo. Posteriormente a estes resultados foi realizado o estudo de otimização das condições reacionais para a síntese de benzoato de butilo. O catalisador utilizado nestes estudos foi o ZrMoPhP, sendo que foi o que apresentou o rendimento mais elevado.

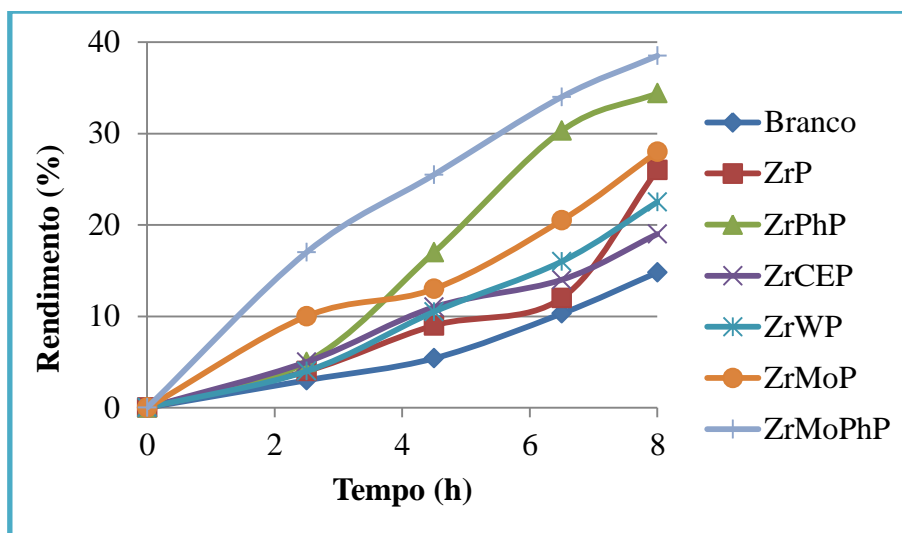


Figura 34 – Variação dos rendimentos obtidos das reações de síntese de benzoato de butilo ao longo do tempo para os diferentes catalisadores testados.

Na Tabela 13 estão descritos os resultados dos estudos de otimização para a síntese de benzoato de butilo, onde foram variados três fatores: quantidade de catalisador, variação da razão molar entre o álcool (butanol) e o ácido carboxílico (ácido benzóico) e quantidade de solvente (tolueno). No estudo da variação da quantidade de solvente, foram consideradas duas razões molares de butanol e de ácido benzóico (0,0250:0,0083 e 0,0500:0,0083).

Tabela 13 – Resultados da otimização das condições de reação para a síntese de benzoato de butilo utilizando o ZrMoPhP como catalisador.⁽ⁱ⁾

Parâmetros estudados	Quantidade de Substrato (mol)	Quantidade de Catalisador (g)	Quantidade de Solvente (mL)	Rend. (%) ⁽ⁱⁱ⁾
Quantidade de catalisador		0,025		26,3
	Butanol:ácido benzóico (0,0500:0,0083)	0,050	2,50	38,5
		0,100		43,0
		0,200		23,6
Razão molar Álcool:Ácido carboxílico	Butanol:ácido benzóico (0,0250:0,0083)			42,5
	Butanol:ácido benzóico (0,0750:0,0083)	0,100	2,50	25,0
	Butanol:ácido benzóico (0,1000:0,0083)			18,8
Quantidade de solvente	Butanol:ácido benzóico (0,0250:0,0083)		0,00	54,0
		0,100	5,00	31,0
			7,50	22,5
		0,100	0,00	60,0
	(0,0500:0,0083)	0,100	5,00	21,5
		7,50	21,7	

ⁱ Condições reacionais: catalisador (0,025; 0,050; 0,100 ou 0,200 g), ácido benzóico (1,014 g; 0,0083 mol), butanol (2,29 mL; 0,0250 mol; 4,58 mL; 0,0500 mol; 6,86 mL; 0,0735 mol e 9,15 mL; 0,1000 mol), tolueno (0,00; 2,50; 5,00 e 7,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (padrão interno, 1,00 mL), sob agitação em refluxo a 120°C e em condições anidras durante 8 horas; ⁱⁱ baseado nas áreas dos cromatogramas.

3.5.2. Discussão de Resultados

Pela Tabela 12, verifica-se que o rendimento mais elevado de benzoato de butilo foi obtido com o catalisador ZrMoPhP (43,0%) ao fim de 8 horas de reação. Os restantes rendimentos obtidos com os diferentes catalisadores situam-se no intervalo de 19,0 a 34,4%. O rendimento obtido na reação sem catalisador foi de 14,2%, pelo que todos os catalisadores apresentam um bom desempenho catalítico.

Pelos resultados apresentados na Tabela 12 podemos concluir que os rendimentos obtidos na síntese de benzoato de butilo são de uma forma geral, inferiores aos rendimentos registados na síntese dos acetatos de butilo, pentilo e etilo. Esta

situação poderá dever-se ao facto do ácido benzóico ser uma molécula volumosa relativamente ao ácido acético pelo que a sua aproximação aos grupos ácidos nas intercamadas dos catalisadores está mais dificultada. Por outro lado o anel aromático confere uma maior estabilidade ao intermediário tetraédrico da reação. Estes dois fatores fazem com que esta reação seja pouco extensa, quando comparada com as reações que envolvem o ácido acético, onde não existe impedimento estérico nem estabilização do intermediário tetraédrico.

Relacionando agora os rendimentos obtidos com a estrutura de cada catalisador, verifica-se que o baixo rendimento obtido com o α -ZrP, poder-se-á dever ao facto da distância entre as camadas ser relativamente pequena (7,56 Å). O anel aromático na estrutura do ácido vai influenciar o rendimento da reação já que o impedimento estérico lhe dificulta a interação com os grupos ácidos nas intercamadas do catalisador. Por outro lado o éster formado não será tão protegido da hidrólise devido à dificuldade de se introduzir nas intercamadas. Estes fatores implicam o baixo rendimento verificado com este catalisador. Apesar da distância das intercamadas do ZrCEP ser superior (12,9 Å) relativamente ao α -ZrP o rendimento do éster é inferior, o que se pode justificar pelos prótons presentes nos grupos ácidos das intercamadas deste catalisador estabelecerem ligações por pontes de hidrogénio, diminuindo o carácter ácido deste catalisador.

Comparando os resultados dos rendimentos obtidos entre o ZrWP e o ZrMoP, verifica-se que o primeiro apresenta um rendimento inferior. Esta diferença é idêntica à que se verificou na síntese dos acetatos de butilo, pentilo e etilo, sendo que a explicação apresentada na discussão da síntese destes acetatos poderá ser empregue também neste caso.

O ZrPhP é novamente um dos melhores catalisadores testados, uma vez que os prótons do grupo fenilo, que conferem uma maior acidez a este catalisador, não se encontram envolvidos em nenhum tipo de ligação, como no caso do ZrCEP, promovendo assim um maior rendimento de benzoato de butilo ao final de 8 horas de reação.

Mais uma vez, foi o ZrMoPhP que conduziu ao rendimento mais elevado de benzoato de butilo. Tal facto deve-se a este catalisador, como já foi referido, apresentar os mesmos grupos ácidos do ZrMoP e do ZrPhP, com os quais se obtiveram os rendimentos mais elevados. Os grupos ácidos presentes neste catalisador e o átomo de molibdénio são responsáveis por promoverem um bom rendimento de benzoato de

butilo. Além disso este catalisador possui uma distância entre as camadas de 15,2 Å facilitando que a reação de esterificação ocorra em maior extensão.

Como o rendimento mais elevado (38,5%) foi obtido com o ZrMoPhP, foi com este catalisador que se optou por efetuar o estudo da otimização das condições reacionais para a síntese de benzoato de butilo.

Relativamente a este estudo, o primeiro ponto a ser considerado foi a variação da quantidade de catalisador. Para tal foram utilizadas quatro quantidades diferentes: 0,025; 0,050; 0,100 ou 0,200 g. Analisando o gráfico da Figura 35 observamos que foi com 0,100 g de catalisador que se obteve o resultado mais elevado (43,0%).

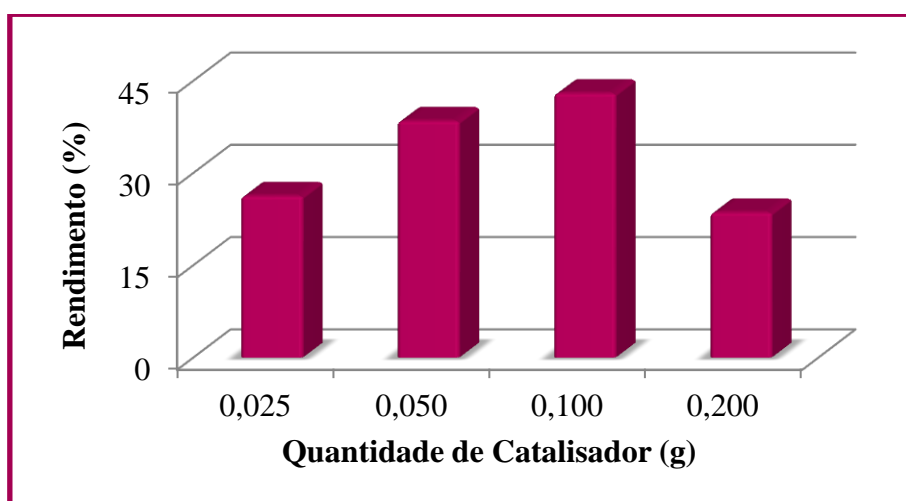


Figura 35 – Rendimentos obtidos na síntese de benzoato de butilo (8 horas), em função da quantidade de ZrMoPhP.

O estudo do segundo parâmetro de otimização da síntese de benzoato de butilo, incidiu sobre a variação da razão molar entre o álcool (butanol) e o ácido carboxílico (ácido benzóico). Utilizaram-se quatro razões molares diferentes: 0,0250:0,0083, 0,0500:0,0083, 0,0750:0,0083 ou 0,1000:0,0083 de butanol:ácido benzóico. A quantidade de catalisador foi mantida constante, 0,100 g.

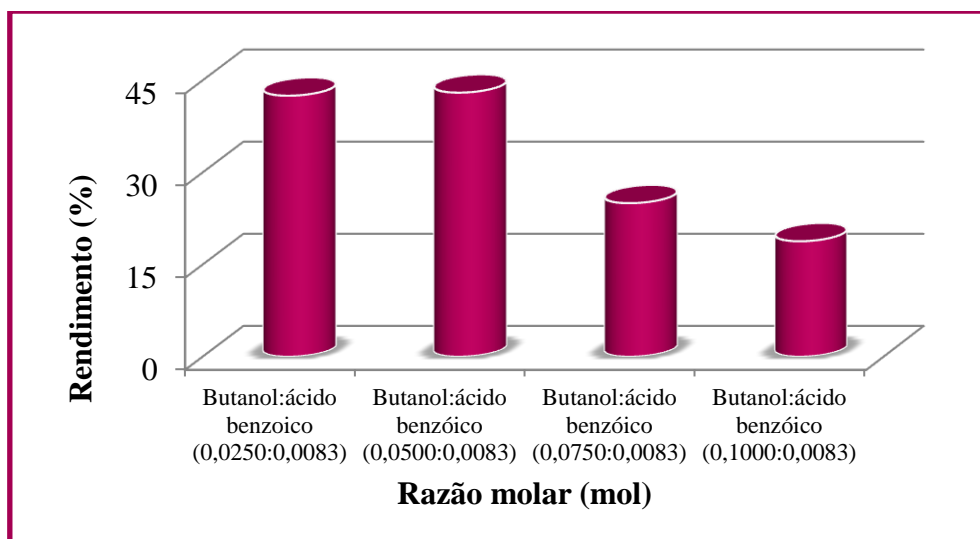


Figura 36 – Rendimentos obtidos na síntese de benzoato de butilo (8 horas), em função da variação da razão molar.

Pela Figura 36 verifica-se que os resultados mais elevados foram obtidos com 0,0250 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico, assim como, com 0,0500 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico, com rendimentos de 42,5 e 43,0%, respetivamente.

O terceiro e último ponto a ser estudado nesta otimização foi a variação da quantidade de solvente (tolueno). Foram consideradas duas razões molares (0,0250:0,0083 e 0,0500:0,0083 de butanol:ácido benzóico) e 0,100 g de catalisador. Para a razão molar de 0,0250 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico utilizaram-se quatro quantidades de solvente distintas: 0,00 mL, 2,50 mL, 5,00 mL ou 7,50 mL. Pela Figura 37 observamos que a reação efetuada na ausência de solvente apresentou o rendimento mais elevado, que foi de 54,0%.

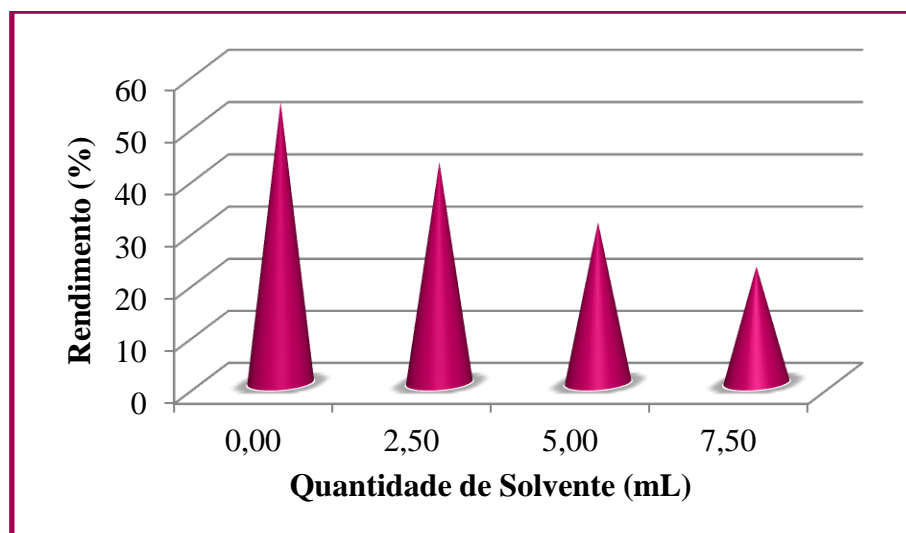


Figura 37 – Rendimentos obtidos na síntese de benzoato de butilo (8 horas), em função da variação da quantidade solvente (tolueno), para uma razão molar de 0,0250 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico.

Relativamente à razão molar de 0,0500 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico utilizaram-se as mesmas quantidades de solvente que foram enunciadas anteriormente. Pela Figura 38 verifica-se que o rendimento mais elevado foi conseguido, igualmente, nas condições em que não se utilizou solvente (60,0%).

Comparando os resultados das duas razões molares verificámos mais uma vez que é na ausência de solvente que se obtêm os rendimentos mais elevados na síntese de benzoato de butilo.

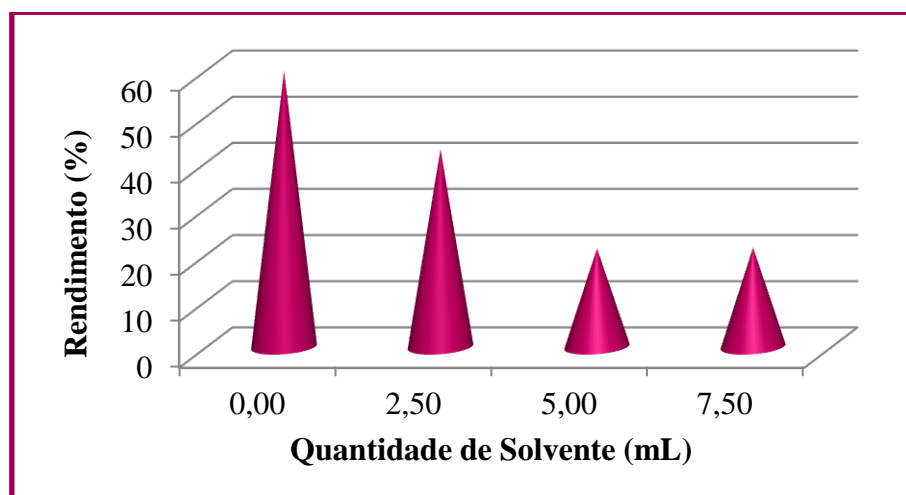


Figura 38 – Rendimentos obtidos na síntese de benzoato de butilo (8 horas), em função da variação da quantidade de solvente, para uma razão molar de 0,0500 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico.

Podemos concluir que as condições reacionais mais adequadas para a síntese de benzoato de butilo utilizando o ZrMoPhP como catalisador foram conseguidas com:

- ❖ 0,100 g de catalisador;
- ❖ 0,0500 mol de butanol : 0,0083 mol de ácido benzóico;
- ❖ sem tolueno.

As reações de esterificação entre um ácido carboxílico aromático e um álcool levam à formação do éster correspondente e de água, na presença de um catalisador ácido. Estas reações são reversíveis e os ésteres formados, em geral, sofrem reação de hidrólise. No caso da formação de benzoato de butilo verificou-se que quanto maior a quantidade de catalisador utilizada, mais elevado foi o rendimento da síntese (Figura 35). No entanto, a partir de um dado valor, neste caso para 0,200 g de catalisador, ver Figura 35, o rendimento diminuiu, ou seja, há como que uma “saturação” em relação à quantidade de catalisador. Tal facto pode ser justificado pela formação nesta reação de maior quantidade de água, o que faz aumentar a extensão da hidrólise do éster, diminuindo o rendimento final da reação de síntese deste éster.

Segundo a literatura⁶⁹ as reações de esterificação entre ácidos carboxílicos aromáticos e álcoois ocorrem preferencialmente quando o álcool se encontra em excesso, ao contrário do que se verifica, por exemplo para a síntese no caso das esterificações entre ácidos alifáticos e diferentes álcoois. O anel aromático do ácido benzóico é responsável por um impedimento estereoquímico que dificulta o seu acesso aos grupos ácidos das intercamadas do catalisador, pelo que a protonação do ácido ocorrerá em pequena extensão. Por outro lado, o ataque do álcool ao grupo carbonilo, previamente protonado, também será dificultado por esta situação. Nestas condições o uso do álcool em excesso deverá contribuir para que a reação possa ocorrer em maior extensão.

Relativamente à questão da quantidade de solvente usada nas sínteses verificou-se que os rendimentos mais elevados na ausência de solvente se obtiveram tanto para 0,0250 ou 0,0500 mol de butanol para 0,0083 mol de ácido benzóico, uma vez que o ácido benzóico pode deste modo interagir mais facilmente com o catalisador e, por sua vez, o ácido protonado com o butanol promovem a formação do éster em maior quantidade, ou seja, com rendimentos mais elevados.

Capítulo 4

Parte Experimental

4.1. Reações de Esterificação

4.1.1. Reagentes, Solventes e Equipamento

Todas as reações descritas decorreram numa *hotte* bem ventilada, seguindo as Normas de Segurança estabelecidas pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro, tal como descrito no Capítulo 2. Os resíduos químicos resultantes das reações foram colocados em recipientes adequados e eliminados segundo os procedimentos em vigor no referido Departamento de Química.

Todos os solventes utilizados ao longo deste trabalho possuíam um grau de pureza elevado (HPLC), não sendo submetidos a qualquer purificação prévia.

Do mesmo modo, os reagentes utilizados também não foram submetidos a qualquer purificação prévia, sendo o seu grau de pureza adequado para este tipo de reações.

A quantificação dos compostos orgânicos voláteis foi efectuada, por **cromatografia gasosa (GC)** num cromatógrafo de Gás Varian Star 3900, equipado com detetor de ionização de chama (FID). Utilizou-se hélio como gás de arraste (35 cm/s). As colunas capilares de fase líquida utilizadas foram do tipo SPB-5, marca Supelco, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

Por sua vez, a quantificação dos compostos orgânicos foi efetuada, por **cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)** num cromatógrafo Gibson 321, equipado com um detetor Gilson UV/Vis-156, uma coluna de fase reversa Waters Spherisorb Sio ODS2 (10µm), onde se operou a um comprimento de onda de 273 nm em modo isocrático, utilizando uma mistura como eluente de H₂O/CH₃CN (30:70), com um fluxo de 0,800 mL/min.

4.1.2. Programas de Temperatura de GC

As reações foram monitorizadas periodicamente, retirando uma alíquota do meio reacional, a qual foi diluída de 1:11 em tolueno, sendo injetada uma pequena quantidade desta mistura diluída (1 µL) no cromatógrafo gasoso. Os programas de temperatura

utilizados no cromatógrafo de gás para a análise dos compostos das reações de esterificação entre o ácido acético e o etanol, o butanol e o pentanol encontram-se especificadas na Tabela 14.

Tabela 14- Programa de temperatura utilizado no cromatógrafo de gás para a análise dos compostos da reação de esterificação entre ácido acético, etanol, butanol e pentanol.

Parâmetros	Acetato de etilo e butilo	Acetato de pentilo
Temperatura inicial	50 °C	50 °C
Rampa de velocidade de aumento da temperatura	10 °C/ min até 140 °C	5 °C/ min até 100 °C
Temperatura final	140 °C	100 °C
Temperatura do detetor/injetor	250 °C	250 °C

Os tempos de retenção encontrados para a síntese de acetato de etilo e de butilo foram: ácido acético: $t_r = 3,2$ min; etanol: $t_r = 2,3$ min; butanol: $t_r = 3,6$ min; tolueno: $t_r = 5,5$ min; ciclooctano: $t_r = 7,9$ min; acetato de etilo: $t_r = 3,0$ min e acetato de butilo: $t_r = 6,2$ min.

Os tempos de retenção encontrados para a síntese de acetato de pentilo foram: ácido acético: $t_r = 3,0$ min; pentanol: $t_r = 5,5$ min; tolueno: $t_r = 5,5$ min; ciclooctano: $t_r = 9,6$ min e acetato de pentilo: $t_r = 9,3$ min.

4.1.3. Condições de HPLC

As análises por HPLC foram realizadas a um comprimento de onda de 273 nm em modo isocrático utilizando uma mistura como eluente H₂O/CH₃CN (30:70), com um fluxo de 0,800 mL/min. Utilizou-se água ultrapura (Milli-Q) e acetonitrilo de pureza elevada (para HPLC).

As reações foram monitorizadas periodicamente, retirando uma alíquota do meio reacional, a qual foi diluída 1:400 em acetonitrilo, sendo injetada uma pequena quantidade (20 µL), no equipamento de HPLC.

Os tempos de retenção encontrados foram: ácido benzóico: $t_r = 3,73$ min; 1,2,4-triclorobenzeno: $t_r = 11,80$ min; tolueno: $t_r = 6,83$ min e benzoato de butilo: $t_r = 9,44$ min.

4.1.4. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo

A eficiência dos catalisadores sintetizados (fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes) foi testada na esterificação de Fischer entre o ácido acético e o butanol com a consequente síntese de acetato de butilo. Utilizou-se tolueno como solvente e ciclooctano como padrão interno.

Todas as reações foram realizadas a 120°C, em condições anidras, durante 8 horas.

As reações de esterificação foram repetidas de forma a testar a sua reprodutibilidade. Os resultados apresentados resultam da média dos valores de todos os ensaios efetuados.

4.1.4.1. Cálculo dos rendimentos de síntese de acetato de butilo a partir das áreas dos picos nos cromatogramas de GC

Os cálculos efetuados para a determinação do rendimento de síntese de acetato de butilo basearam-se no fator de conversão do reagente limitante (butanol) em acetato de butilo, uma vez que não há sobreposição nos cromatogramas dos picos relativos a estes compostos. O ciclooctano foi usado como padrão interno. Este padrão interno é definido como uma substância que se adiciona à mistura reacional no início da reação a partir do qual se podem quantificar as perdas não reagindo com nenhum dos componentes da mistura.

De forma genérica para o cálculo do rendimento de síntese acetato de butilo foram efetuados os cálculos a seguir detalhados.

A partir da informação registada nos cromatogramas de GC foi calculada a razão entre as áreas dos picos correspondentes ao reagente limitante e ao padrão interno, para o tempo zero.

$$x = \text{tempo } 0 \text{ h} = \frac{\text{área do pico do butanol}}{\text{área do pico do ciclooctano}}$$

Este valor (x) que relaciona a quantidade inicial do reagente limitante (butanol) com a quantidade de padrão interno irá ser usado em todos os cálculos posteriores.

Ao fim de 2h30:

$$y = \text{tempo 2h30} = \frac{\text{área do pico do butanol}}{\text{área do pico do ciclooctano}}$$

$$\% \text{ de butanol (ao fim de 2h30)} = \frac{y * 100}{x}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ de acetato de butilo (ao fim de 2h30)} \\ = 100 - \% \text{ de butanol (ao fim de 2h30)} \end{aligned}$$

O mesmo tipo de cálculos foram efetuados para determinar os rendimentos da síntese de acetato de butilo ao fim de 4h30 min, 6h30 min e 8 horas.

4.1.4.2. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo Sem Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido acético (2,14 mL), butanol (2,29 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). A solução foi mantida sob agitação a 120°C e em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por GC, às 0, 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir dos respetivos cromatogramas fazendo a razão da área do pico do butanol relativamente à área do pico do ciclooctano.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (butanol, ácido acético, acetato de butilo, tolueno e ciclooctano).

4.1.4.3. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo na Presença de Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido acético (2,14 mL), butanol (2,29 mL), tolueno (2,50 mL), ciclooctano (1,34 mL) e um dos catalisadores (0,050 g). A solução resultante foi mantida sob agitação à temperatura de 120°C, em condições anidas, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por GC, às 0, 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir dos respetivos cromatogramas fazendo a razão da área do pico do butanol relativamente à área do pico do ciclooctano.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (butanol, ácido acético, acetato de butilo, tolueno e ciclooctano).

4.1.4.4. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Butilo

Na otimização das condições da reação de síntese de acetato de butilo foram estudados três parâmetros: a quantidade de catalisador, a razão molar entre ácido acético e butanol e a quantidade de solvente (tolueno).

O catalisador utilizado nesta optimização foi o ZrMoPhP, visto ser o que apresentou melhores resultados a nível do rendimento, ao fim de 8 horas de reação, como se pode verificar pela Tabela 6 (página 47, Capítulo 3).

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,025 g, 0,100 g ou 0,200 g), ácido acético (2,14 mL), butanol (2,29 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C, em condições anidras (Tabela 15 - Condições P₁, P₃ e P₄). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido para 0,100 g de catalisador.

Em seguida, utilizando 0,100 g do mesmo catalisador, foi estudada a variação da razão molar entre ácido acético e butanol. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se 0,100 g do catalisador, ZrMoPhP, ácido acético (1,43 mL, 2,86 mL), butanol (2,29 mL, 3,43 mL ou 4,58 mL),

tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras, (Tabela 15 - Condições P₅, P₆ e P₇). O rendimento mais elevado foi obtido com 2,29 mL de butanol e 2,14 mL de ácido acético.

Por último, utilizando 0,100 g de catalisador, 2,29 mL de butanol e 2,14 mL de ácido acético, foi efetuado o estudo da influência da variação da quantidade de solvente no rendimento das reações. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,100 g), ácido acético (2,14 mL), butanol (2,29 mL), tolueno (0,00 mL, 5,00 mL ou 7,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras, (Tabela 15 - Condições P₈, P₉ e P₁₀). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido com 2,50 mL de tolueno.

Após o estudo da influência da variação dos três parâmetros atrás descritos verificou-se que as melhores condições reacionais eram para 0,100 g de ZrMoPhP, 2,50 mL de tolueno, 2,29 mL de butanol e 2,14 mL de ácido acético (Condição P₃ - Tabela 15).

Todas as reações foram monitorizadas por GC, às 0, 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir dos respetivos cromatogramas fazendo a razão da área do pico do butanol relativamente à área do pico do ciclooctano.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (butanol, ácido acético, acetato de butilo, tolueno e ciclooctano).

Tabela 15 - Condições experimentais para as reações de síntese de acetato de butilo.

Condições experimentais	ZrMoPhP /g	BuOH /mol(mL)	AcOH /mol(mL) ⁱ	Tolueno /mL	Temperatura /°C
P ₁	0,025	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	2,50	120
P ₂	0,050	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	2,50	
P₃	0,100	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₄	0,200	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₅	0,100	0,0250 (2,29)	0,0500 (2,86)	2,50	120
P ₆	0,100	0,0375 (3,43)	0,0250 (1,43)	2,50	
P ₇	0,100	0,0500 (4,58)	0,0250 (1,43)	2,50	
P ₈	0,100	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	0,00	120
P ₉	0,100	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	5,00	
P ₁₀	0,100	0,0250 (2,29)	0,0375 (2,14)	7,50	

4.1.5. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo

Os mesmos catalisadores (fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes) já descritos foram de novo utilizados na esterificação de Fischer entre o ácido acético e o pentanol com a consequente síntese de acetato de pentilo. O solvente e o padrão interno foram os mesmos das reações anteriores (tolueno e ciclooctano, respetivamente).

Todas as reações foram realizadas a 120°C, em condições anidras, durante 8 horas.

As reações de esterificação foram repetidas de forma a testar a sua reprodutibilidade. Os resultados apresentados resultam da média dos valores de todos os ensaios efetuados.

4.1.5.1. Cálculo dos rendimentos de síntese de acetato de pentilo a partir das áreas dos picos dos cromatogramas de GC

Os cálculos efetuados para a determinação do rendimento de acetato de pentilo foram realizados usando uma reta de calibração, pois existe sobreposição de picos nos cromatogramas relativamente aos compostos desta reação, nomeadamente para o pentanol (reagente limitante) e o tolueno (solvente). O ciclooctano foi o padrão interno.

Para traçar a reta de calibração foram preparadas cinco soluções padrão com concentrações na mesma gama da concentração máxima de acetato de pentilo esperado (2,88 mol/L) e com concentrações inferiores e superiores a este valor.

Considerando um rendimento de 100% para a obtenção de acetato de pentilo (0,0250 mol), temos:

Volume total da mistura reativa

$$\begin{aligned} &= \text{volumes de (tolueno + ácido acético + pentanol + ciclooctano)} \\ &= 2,50 + 2,14 + 2,70 + 1,34 = 8,68 \text{ mL} \end{aligned}$$

A concentração máxima esperada de acetato de pentilo é:

$$c = \frac{n}{v} = \frac{0,0250}{8,68} = 2,88 \text{ mol/L}$$

As cinco soluções padrão, com diferentes concentrações de acetato de pentilo (0,50; 1,50; 2,50; 3,50 e 4,50 mol/L) foram preparadas em tolueno, às quais se adicionou 1,34 mL de ciclooctano.

Cada solução padrão foi injetada duas vezes no cromatógrafo de gás. Do cromatograma correspondente a cada solução padrão calculou-se a razão entre a área do pico do acetato de pentilo e a área do pico do ciclooctano (yy).

$$yy = \frac{\text{área do pico do acetato de pentilo}}{\text{área do pico do ciclooctano}}$$

A partir da média dos resultados obtidos para cada solução padrão traçou-se um gráfico, em que o eixo do x corresponde à concentração exata de cada solução padrão e

no eixo do y estão as razões entre as áreas dos picos de acetato de pentilo e do ciclooctano, Tabela 16.

Tabela 16 – Dados experimentais para traçar a reta de calibração para o acetato de pentilo.

Valores do eixo do x	Valores de yy
0,5134	0,2631
1,5073	0,9618
2,5209	1,6382
3,5082	2,3677
4,5028	3,0570

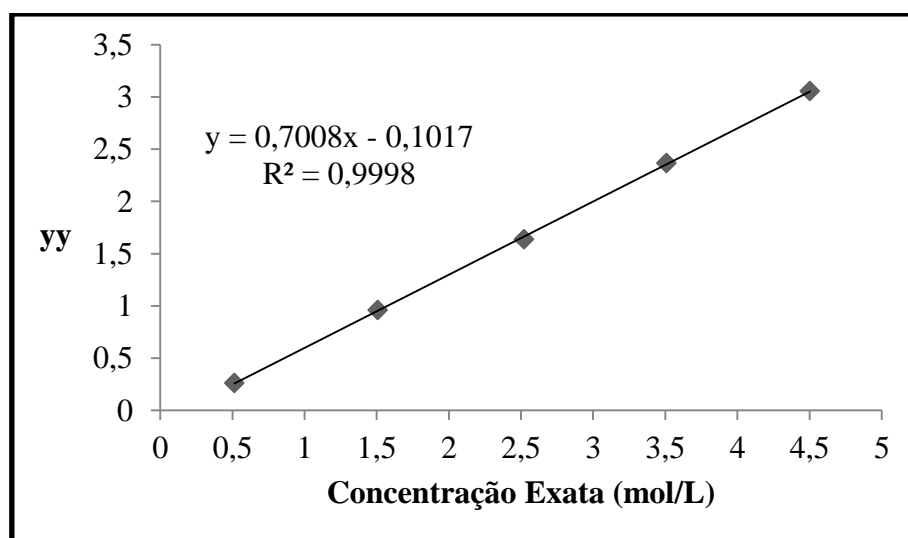


Figura 39 – Reta de calibração para a síntese acetato de pentilo.

De forma genérica para o cálculo dos rendimentos de síntese de acetato de pentilo, ao longo do tempo, foram efetuados os seguintes cálculos:

Ao fim de 2h30:

$$Valor\ de\ y\ obtido = \frac{\text{área do pico do acetato de pentilo}}{\text{área do pico do ciclooctano}}$$

Usando a equação da reta de calibração, a partir do valor de *y obtido*, calcula-se o valor de *x*, correspondente à concentração de acetato de pentilo ao fim de 2h30 (*Z*).

$$y_{\text{obtido}} = 0,7008x - 0,1017$$

$$x = \frac{y_{\text{obtido}} + 0,1017}{0,7008}$$

Por fim pode calcular-se o rendimento da síntese de acetato de pentilo:

$$\% \text{ de acetato de pentilo} = \frac{Z * 100}{2,88}$$

Os rendimentos de acetato de pentilo ao fim de 4h30 min, 6h30 min e 8 horas de reação foram calculados pelo mesmo método.

4.1.5.2. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo Sem Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido acético (2,14 mL), pentanol (2,70 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). A solução foi mantida sob agitação a 120°C e em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por GC às 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. O rendimento do produto obtido foi calculado a partir de uma reta de calibração.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (pentanol, ácido acético, acetato de pentilo, tolueno e ciclooctano).

4.1.5.3. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo na Presença de Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido acético (2,14 mL), pentanol (2,70 mL), tolueno (2,50 mL), ciclooctano (1,34 mL) e um dos catalisadores (0,050 g). A solução resultante foi mantida sob agitação a 120°C e em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por GC às 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir de uma reta de calibração.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (pentanol, ácido acético, acetato de pentilo, tolueno e ciclooctano).

4.1.5.4. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Pentilo

Na otimização das condições da reação de síntese de acetato de pentilo foram estudados três parâmetros: a quantidade de catalisador usada, a razão molar entre ácido acético e pentanol e a quantidade de solvente (tolueno).

O catalisador utilizado nesta otimização foi o ZrMoPhP, visto ser o que apresentou melhores resultados a nível do rendimento, ao fim de 8 horas de reação, como se pode verificar na Tabela 8 (página 53, Capítulo 3).

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,025 g, 0,100 g ou 0,200 g), ácido acético (2,14 mL), pentanol (2,70 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 17 - Condições P₁, P₃ e P₄). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido para 0,025 g de catalisador.

Em seguida, utilizando 0,025 g do mesmo catalisador, foi estudada a variação da razão molar entre ácido acético e pentanol. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se 0,025 g de catalisador, ZrMoPhP, ácido acético (1,43 mL, 2,86 mL), pentanol (2,70 mL, 4,05 mL e 5,39 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 17 - Condições P₅, P₆ e P₇). O rendimento mais elevado foi obtido com 2,70 mL de pentanol e 2,14 mL de ácido acético.

Por último, utilizando 0,0250 g de catalisador, 2,70 mL de pentanol e 2,14 mL de ácido acético, foi efetuado o estudo da influência da variação da quantidade de solvente no rendimento das reações. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,025 g), ácido acético (2,14 mL), pentanol (2,70 mL), tolueno (0,00 mL, 5,00 mL ou 7,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 17 - Condições P₈, P₉ e P₁₀). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido com 0,00 mL de tolueno.

Após o estudo da influência da variação dos três parâmetros atrás descritos verificou-se que as melhores condições reacionais eram para 0,025 g de ZrMoPhP, 0,00 mL de tolueno, 2,70 mL de pentanol e 2,14 mL de ácido acético (Condição P₈ - Tabela 17).

Todas as reações foram monitorizadas por GC às 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento dos produtos obtidos foi calculada a partir de uma reta de calibração.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (pentanol, ácido acético, acetato de pentilo, tolueno e ciclooctano).

Tabela 17 - Condições experimentais para as reações de síntese de acetato de pentilo.

Condições experimentais	ZrMoPhP /g	PeOH /mol(mL)	AcOH /mol(mL)	Tolueno /mL	Temperatura /°C
P ₁	0,025	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	2,50	120
P ₂	0,050	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₃	0,100	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₄	0,200	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₅	0,025	0,0250 (2,70)	0,0500 (2,86)	2,50	120
P ₆	0,025	0,0375 (4,05)	0,0250 (1,43)	2,50	
P ₇	0,025	0,0500 (5,39)	0,0250 (1,43)	2,50	
P ₈	0,025	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	0,00	120
P ₉	0,025	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	5,00	
P ₁₀	0,025	0,0250 (2,70)	0,0375 (2,14)	7,50	

4.1.6. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo

Para testar a eficiência dos catalisadores sintetizados (fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes) procedeu-se à esterificação de Fischer entre o ácido acético e o etanol com a consequente síntese de acetato de etilo. Utilizou-se tolueno como solvente e ciclooctano como padrão interno.

Todas as reações foram realizadas a 100°C e em condições anidras, durante 8 horas.

As reações de esterificação foram repetidas de forma a testar a sua reprodutibilidade. Os resultados apresentados resultam da média dos valores de todos os ensaios efetuados.

Os cálculos da percentagem do rendimento do acetato de etilo procederam-se da mesma forma que está descrito para a síntese de acetato de butilo.

4.1.6.1. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo Sem Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido acético (2,14 mL), etanol (1,46 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). A solução foi mantida sob agitação a 100°C e em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por GC, às 0, 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir dos respetivos cromatogramas fazendo a razão da área do pico do etanol relativamente à área do pico do ciclooctano.

Os compostos detetados por GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (etanol, ácido acético, acetato de etilo, tolueno e ciclooctano).

4.1.6.2. Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo na Presença de Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido acético (2,14 mL), etanol (1,46 mL), tolueno (2,50 mL), ciclooctano (1,34 mL) e um dos catalisadores (0,050 g). A solução resultante foi mantida sob agitação a 100°C e em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por GC, às 0, 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir dos respetivos cromatogramas fazendo a razão da área do pico do etanol relativamente à área do pico do ciclooctano.

Os compostos detetados pelo GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (etanol, ácido acético, acetato de etilo, tolueno e ciclooctano).

4.1.6.3. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Acetato de Etilo

Na otimização das condições da reação de síntese de acetato de etilo foram estudados três parâmetros: a quantidade de catalisador usada, a razão molar entre ácido acético e etanol e a quantidade de solvente (tolueno).

O catalisador utilizado nesta otimização foi o ZrMoPhP. Apesar de não ter sido o catalisador com o qual se obteve o rendimento mais elevado, registou-se um rendimento muito próximo do melhor catalisador usado nesta síntese, como se pode verificar na Tabela 10 (página 59, Capítulo 3).

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,025 g, 0,100 g ou 0,200 g), ácido acético (2,14 mL), etanol (1,46 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 100°C e em condições anidras, (Tabela 18 - Condições P₁, P₃ e P₄). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido para 0,200 g de catalisador.

Em seguida, utilizando 0,200 g do mesmo catalisador, foi estudado a variação da razão molar entre ácido acético e etanol. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se 0,200 g do catalisador,

ZrMoPhP, ácido acético (1,43 mL, 2,86 mL), etanol (1,46 mL, 2,19 mL ou 2,92 mL), tolueno (2,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 100°C e em condições anidras (Tabela 18 - Condições P₅, P₆ e P₇). O rendimento mais elevado foi obtido com 1,46 mL de etanol e 2,86 mL de ácido acético.

Por último, utilizando 0,200 g de catalisador, 1,46 mL de etanol e 2,14 mL de ácido acético, foi efetuado o estudo da influência da variação da quantidade de solvente no rendimento das reações. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,200 g), ácido acético (2,86 mL), etanol (1,46 mL), tolueno (0,00 mL, 5,00 mL ou 7,50 mL) e ciclooctano (1,34 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 100°C e em condições anidras (Tabela 18 - Condições P₈, P₉ e P₁₀). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido com 0,00 mL de tolueno.

Após o estudo da influência da variação dos três parâmetros atrás descritos verificou-se que as melhores condições reacionais eram para 0,200 g de ZrMoPhP, 0,00 mL de tolueno, 1,46 mL de etanol e 2,14 mL de ácido acético (Condição P₈ - Tabela 18).

Todas as reações foram monitorizadas por GC, às 0, 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir dos respetivos cromatogramas fazendo a razão da área do pico do etanol relativamente à área do pico do ciclooctano.

Os compostos detetados pelo GC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (etanol, ácido acético, acetato de etilo, tolueno e ciclooctano).

Tabela 18 – Condições experimentais para as reações de síntese de acetato de etilo.

Condições experimentais	ZrMoPhP /g	EtOH /mol(mL)	AcOH /mol(mL)	Tolueno /mL	Temperatura /°C
P ₁	0,025	0,0250 (1,46)	0,0375 (2,14)	2,50	100
P ₂	0,050	0,0250 (1,46)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₃	0,100	0,0250 (1,46)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₄	0,200	0,0250 (1,46)	0,0375 (2,14)	2,50	
P ₅	0,200	0,0250 (1,46)	0,0500 (2,86)	2,50	100
P ₆	0,200	0,0375 (2,19)	0,0250 (1,43)	2,50	
P ₇	0,200	0,0500 (2,92)	0,0250 (1,43)	2,50	
P ₈	0,200	0,0250 (1,46)	0,0500 (2,86)	0,00	100
P ₉	0,200	0,0250 (1,46)	0,0500 (2,86)	5,00	
P ₁₀	0,200	0,0250 (1,46)	0,0500 (2,86)	7,50	

4.1.7. Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo

Para testar a eficiência dos catalisadores sintetizados (fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes) procedeu-se à esterificação de Fischer entre o ácido benzóico e o butanol com a consequente síntese de benzoato de butilo. Utilizou-se tolueno como solvente e 1,2,4-triclorobenzeno como padrão interno.

Todas as reações foram realizadas a 120°C e em condições anidras, durante 8 horas.

As reações de esterificação foram repetidas de forma a testar a sua reprodutibilidade. Os resultados apresentados resultam da média dos valores de todos os ensaios efetuados.

4.1.7.1. Cálculo dos rendimentos de benzoato de butilo a partir das áreas dos picos dos cromatogramas de HPLC

Os cálculos efetuados para a determinação do rendimento de benzoato de butilo foram realizados usando uma reta de calibração, uma vez que o butanol não é detetável ao comprimento de onda ($\lambda = 273 \text{ nm}$) que se utiliza para monitorizar a reação. O 1,2,4-triclorobenzeno foi o padrão interno.

Para traçar a reta de calibração foram preparadas cinco soluções padrão com concentrações na mesma gama da concentração máxima de benzoato de butilo esperado (1,027 mol/L) e com concentrações inferiores e superiores a este valor.

Considerando um rendimento de 100% para a obtenção de benzoato de butilo (0,0083 mol), temos:

Volume total da mistura reativa

$$\begin{aligned} &= \text{volumes de (tolueno + butanol + 1,2,4 - triclorobenzeno)} \\ &= 2,50 + 4,58 + 1,00 = 8,08 \text{ mL} \end{aligned}$$

A concentração máxima esperada de benzoato de butilo é:

$$c = \frac{n}{v} = \frac{0,0083}{8,08} = 1,027 \text{ mol/L}$$

As cinco soluções padrão, com diferentes concentrações de benzoato de butilo (0,50, 1,00, 1,50, 2,00 e 2,50 mol/L) foram preparados em tolueno, às quais se adicionou 1,00 mL de 1,2,4-triclorobenzeno.

Cada solução padrão foi injetada duas vezes no HPLC. Do cromatograma correspondente a cada solução padrão calculou-se a razão entre a área do pico do benzoato de butilo e a área do pico do 1,2,4-triclorobenzeno (yy).

$$yy = \frac{\text{área do pico do benzoato de butilo}}{\text{área do pico do 1,2,4 - triclorobenzeno}}$$

A partir da média dos resultados obtidos para cada solução padrão traçou-se um gráfico, em que o eixo do x corresponde à concentração exata de cada solução padrão e no eixo do y estão as razões entre as áreas dos picos do benzoato de butilo e do 1,2,4-triclorobenzeno, Tabela 19.

Tabela 19 – Dados experimentais para traçar a reta de calibração para o benzoato de butilo.

Valores do eixo do x	Valores de y
0,4987	1,4628
1,0002	2,7390
1,4989	3,7965
2,0004	5,4584
2,4991	6,6661

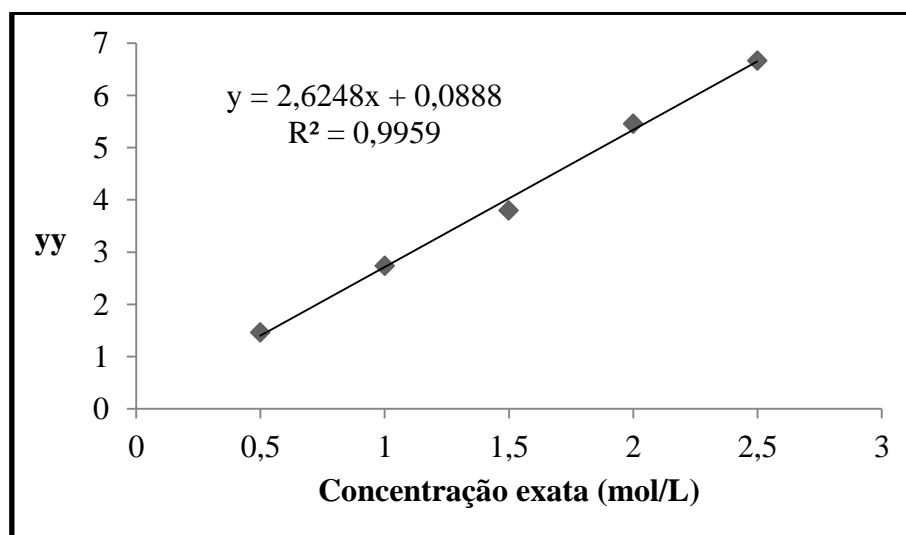


Figura 40 – Reta de calibração para a síntese de benzoato de butilo.

De forma genérica para o cálculo dos rendimentos da síntese de benzoato de butilo, ao longo do tempo, foram efetuados os seguintes cálculos:

Ao fim de 2h30:

$$\text{Valor de } y \text{ obtido} = \frac{\text{área do pico do benzoato de butilo}}{\text{área do pico do 1,2,4 - triclorobenzeno}}$$

Usando a equação da reta de calibração, a partir do valor de *y obtido*, calcula-se o valor de *x*, correspondente à concentração de benzoato de butilo ao fim de 2h30 (Z).

$$y \text{ obtido} = 2,6248x + 0,0888$$
$$x = \frac{y \text{ obtido} - 0,0888}{2,6248}$$

Por fim pode calcular-se o rendimento da síntese de benzoato de butilo:

$$\% \text{ de benzoato de butilo} = \frac{Z * 100}{1,027}$$

Os rendimentos de benzoato de butilo ao fim de 4h30 min, 6h30 min e 8 horas de reação foram calculados pelo mesmo método.

4.1.7.2. Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo Sem Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido benzóico (1,014 g), butanol (4,58 mL), tolueno (2,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (1,00 mL). A solução foi mantida sob agitação a 120°C e em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por HPLC às 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir de uma reta de calibração.

Os compostos detetados por HPLC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (ácido benzóico, benzoato de butilo, tolueno e 1,2,4-triclorobenzeno).

4.1.7.3. Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo na Presença de Catalisadores

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se ácido benzóico (1,014 g), butanol (4,58 mL), tolueno (2,50 mL),

1,2,4-triclobenzeno (1,00 mL) e um dos catalisadores (0,050 g). A solução resultante foi mantida sob agitação a 120°C em condições anidras, durante 8 horas.

A reação foi monitorizada por HPLC às 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento do produto obtido foi calculada a partir de uma reta de calibração.

Os compostos detetados por HPLC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (ácido benzóico, benzoato de butilo, tolueno e 1,2,4-triclorobenzeno).

4.1.7.4. Otimização das Condições da Reação de Esterificação: Síntese de Benzoato de Butilo

Na otimização das condições de reação de síntese de benzoato de butilo foram estudados três parâmetros: a quantidade de catalisador usada, a razão molar ácido benzóico e butanol e a quantidade de solvente (tolueno).

O catalisador utilizado nesta optimização foi o ZrMoPhP, visto ser o que apresentou melhores resultados a nível do rendimento, ao fim de 8 horas de reação, como se pode verificar na Tabela 12 (página 65, Capítulo 3).

Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se o catalisador ZrMoPhP (0,025 g, 0,100 g ou 0,200 g), butanol (4,58 mL), ácido benzóico (1,014 g), tolueno (2,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (1,00 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 20 - Condições P₁, P₃ e P₄). Nestas condições experimentais o rendimento mais elevado foi obtido para 0,100 g de catalisador.

Em seguida, utilizando 0,100 g do mesmo catalisador, foi estudada a variação da razão molar ácido benzóico e butanol. Num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se 0,100 g do catalisador ZrMoPhP, butanol (2,29 mL, 6,86 mL e 9,15 mL), ácido benzóico (1,014 g), tolueno (2,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (1,00 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 20 - Condições P₅, P₆ e P₇). Nestas condições foram obtidos rendimentos de benzoato de butilo bastante idênticos com as razões molares 0,0250:0,0083 e 0,0500:0,0083 de butanol:ácido benzóico. Tendo em conta estes resultados o estudo da variação da quantidade de solvente (tolueno) foi efetuado independentemente para as duas razões molares referidas.

Para a razão molar de 0,0250:0,0083 de butanol:ácido benzóico e 0,100 g de catalisador: num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se 0,100 g do catalisador ZrMoPhP, butanol (2,29 mL), ácido benzóico (1,014 g), tolueno (0,00 mL; 5,00 mL ou 7,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (1,00 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 20 - Condições P₈, P₉ e P₁₀). O rendimento mais elevado foi obtido para 0,00 mL de tolueno para a razão molar de 0,0250:0,0083 de butanol:ácido benzóico.

Para a razão molar de 0,0500:0,0083 de butanol:ácido benzóico e 0,100 g de catalisador: num balão de fundo redondo de duas tubuladoras com capacidade para 25 mL colocaram-se 0,100 g do catalisador ZrMoPhP, butanol (4,58 mL), ácido benzóico (1,014 g), tolueno (0,00 mL; 5,00 mL e 7,50 mL) e 1,2,4-triclorobenzeno (1,00 mL). As soluções foram mantidas sob agitação, a 120°C e em condições anidras (Tabela 20 - Condições P₁₁, P₁₂ e P₁₃). Nas condições experimentais estudadas o rendimento mais elevado foi obtido para 0,00 mL de tolueno para a razão molar de 0,0500:0,0083 de butanol:ácido benzóico.

Após o estudo da variação dos três parâmetros atrás descritos verificou-se que as melhores condições reacionais eram para 0,100 g de ZrMoPhP, 0,00 mL de tolueno, 4,58 mL de butanol e 1,014 g de ácido benzóico (Condição P₁₁ - Tabela 20).

Todas as reações foram monitorizadas por HPLC às 2h30, 4h30, 6h30 e 8 horas de reação. A quantificação do rendimento dos produtos obtidos foi calculada a partir de uma reta de calibração.

Os compostos detetados pelo HPLC foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões correspondentes (ácido benzóico, benzoato de butilo, tolueno e 1,2,4-triclorobenzeno).

Tabela 20 - Condições experimentais para as reações de síntese de benzoato de butilo.

Condições Experimentais	ZrMoPhP/g	BuOH /mol(mL)	BzOH /mol(g)	Tolueno/mL	Temperatura/°C
P ₁	0,025	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	2,50	120
P ₂	0,050	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	2,50	
P ₃	0,100	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	2,50	
P ₄	0,200	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	2,50	
P ₅	0,100	0,0250 (2,29)	0,0083 (1,014)	2,50	120
P ₆	0,100	0,0750 (6,86)	0,0083 (1,014)	2,50	
P ₇	0,100	0,1000 (9,15)	0,0083 (1,014)	2,50	
P ₈	0,100	0,0250 (2,29)	0,0083 (1,014)	0,00	120
P ₉	0,100	0,0250 (2,29)	0,0083 (1,014)	5,00	
P ₁₀	0,100	0,0250 (2,29)	0,0083 (1,014)	7,50	
P₁₁	0,100	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	0,00	120
P ₁₂	0,100	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	5,00	
P ₁₃	0,100	0,0500 (4,58)	0,0083 (1,014)	7,50	

Capítulo 5

Conclusões Finais

Nesta Tese foram evidenciadas algumas propriedades fundamentais dos fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes, assim como a sua aplicação em catálise, sensores químicos, medicina e biotecnologia.

O principal objetivo deste trabalho tinha como finalidade a “construção” de um sistema catalítico eficiente para a síntese de vários ésteres utilizando fosfatos ou fosfonatos metálicos tetravalentes como catalisadores.

Tendo em conta as potencialidades catalíticas deste tipo de compostos, foram sintetizados vários catalisadores, α -ZrP, ZrPhP, ZrCEP, ZrWP, ZrMoP e ZrMoPhP, destinados à avaliação da sua atividade catalítica em reações de esterificação entre o ácido acético ou benzóico e diferentes álcoois (etanol, butanol e pentanol).

No caso da síntese de acetato de butilo, começou por se testar os diversos catalisadores nas seguintes condições experimentais: 0,0500 g (0,1 mmol) de catalisador, 0,0375 mol de ácido acético, 0,0250 mol de butanol e 2,50 mL de tolueno. O ZrMoPhP foi o catalisador com o qual se obteve o rendimento mais elevado, na obtenção do acetato de butilo (78,0%). Deste modo, este foi o catalisador escolhido para se efetuar o estudo de otimização das condições reacionais para a síntese de acetato de butilo. No final deste estudo, verificou-se que o rendimento mais elevado de síntese deste composto (80,5%) foi obtido com 0,100 g de catalisador, 0,0375 mol de ácido acético, 0,0250 mol de butanol e 2,50 mL de tolueno.

No que diz respeito à síntese do acetato de pentilo, começou-se por estudar a capacidade catalítica dos diferentes catalisadores nas mesmas condições experimentais descritas para o caso da síntese do acetato de butilo. O catalisador com o qual se obteve o melhor rendimento foi o ZrMoPhP (68,5%). Sendo assim, este catalisador foi o escolhido para otimizar as condições reacionais para a síntese do acetato de pentilo. No final deste estudo, verificou-se que o rendimento mais elevado foi obtido com 0,0250 g de catalisador, 0,0375 mol de ácido acético, 0,0250 mol de pentanol e na ausência de solvente, tolueno (86,0%).

Relativamente à síntese do acetato de etilo, começou-se pela avaliação catalítica dos diversos catalisadores nas mesmas condições experimentais já anteriormente utilizadas. Um dos rendimentos mais elevados foi obtido com o catalisador ZrMoPhP, para o acetato de etilo, pelo que este catalisador foi posteriormente utilizado nos estudos de otimização das condições das reações seguintes. Neste estudo de otimização concluiu-se que o rendimento mais elevado, 86,0% (para a síntese do acetato de etilo),

foi obtido com 0,200 g de catalisador, 0,0500 mol de ácido acético, 0,0250 mol de etanol, na ausência de tolueno.

A síntese de benzoato de butilo iniciou-se igualmente com o estudo das capacidades catalíticas dos diversos catalisadores, nas seguintes condições experimentais: 0,0500 g de catalisador, 0,0083 mol de ácido benzóico, 0,0500 mol de butanol e 2,50 mL de tolueno. Mais uma vez, o ZrMoPhP foi o catalisador que apresentou o rendimento mais elevado (38,5%). Por esta razão, este foi o catalisador escolhido para o estudo de otimização das condições reacionais para a síntese de benzoato de butilo. No final deste estudo, verificou-se que o melhor rendimento (60,0%) foi obtido com 0,100 g de catalisador, 0,0083 mol de ácido benzóico, 0,0500 mol de butanol, na ausência de tolueno.

Relacionando os resultados obtidos nas sínteses dos diferentes ésteres com o comprimento das cadeias carbonadas dos álcoois utilizados, podemos verificar que quanto maior a cadeia carbonada menores são os rendimentos dos ésteres correspondentes. Este resultado poderá estar relacionado com a dificuldade do álcool de maior cadeia carbonada em reagir com o ácido acético, previamente protonado. Por outro lado, o acetato correspondente terá mais dificuldade em ser protegido de reações de posterior hidrólise, pelas intercamadas dos catalisadores.

Relativamente ao benzoato de butilo verifica-se que a dificuldade em se conseguir um rendimento superior, em geral, se possa dever à estabilidade do anel aromático e impedimento estereoquímico. Estes dois fatores influenciam as reações de esterificação devido à dificuldade do butanol reagir com o ácido benzóico, previamente protonado, e de, por sua vez, o benzoato formado estar mais vulnerável a uma hidrólise posterior, devido à dificuldade de ser protegido pelas intercamadas dos catalisadores.

Como trabalho futuro seria interessante continuar o estudo, iniciado durante este Mestrado, de maior número de reações de esterificação, utilizando uma gama mais diversificada de ácidos (por exemplo o ácido palmítico), assim como efetuar a síntese, caracterização e avaliação catalítica de outros fosfatos e fosfonatos metálicos com diferentes estruturas, também com características ácidas.

Capítulo 6

Bibliografía

- 1 - J. H. Clark, *Green Chem.*, **1999**, 1.
- 2 - J. L. Figueredo, F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Caloute Gulbenkian, Lisboa, **1988**.
- 3 - M. Curini, O. Rosati, U. Costantino, *Curr. Org. Chem.*, **2004**, 8, 591.
- 4 - Y. Ji, X. Ma, X. Wu, N. Wang, Q. Wang, X. Zhou, *Catal. Lett.*, **2007**, 118, 187.
- 5 - R. Joshi, H. Patel, U. Chudasama, *Indian J. Chem. Techn.*, **2008**, 15, 238.
- 6 - R. Thakkar, U. Chudasama, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2010**, 7, 202.
- 7 - G. M. S. R. O. Rocha, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, **1996**.
- 8 - G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics*, **1997**, 97, 177.
- 9 - H. Patel, U. Chudasama, *B. Mater. Sci.*, **2006**, 29(7), 665.
- 10 - R. Thakkar, H. Patel, U. Chudasama, *B. Mater. Sci.*, **2007**, 30(3), 205.
- 11 - H. K. Patel, R. S. Joshi, U. V. Chudasama, *Indian J. Chem.*, **2008**, 47A, 348.
- 12 - J. C. Amicangelo, W. R. Leenstra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6181.
- 13 - G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 291.
- 14 - C. V. Kumar, A. Chaudhari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 830.
- 15 - A. Clearfield, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, 26, 117.
- 16 - A. Clearfield, D. G. Smith, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 431.
- 17 - R. Vivani, G. Alberti, F. Costantino, M. Nocchetti, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**, 107, 58.
- 18 - G. Alberti, R. Vivani, F. Marmottini, P. Zappelli, *J. Porous Mat.*, **1998**, 5, 205.
- 19 - W. Wenwei, L. Shuibin, W. Xuehang, L. Sen, H. Shengyi, *Rare Metals*, **2008**, 27(5), 550.
- 20 - A. O. Souza, M. C. Rangel, O. L. Alves, *Quim. Nova*, **2005**, 28(1), 46.
- 21 - A. Clearfield, J. M. Troup, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16(12), 3311.
- 22 - G. Alberti, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, **1981**.
- 23 - G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, 40, 1113.
- 24 - K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2004**, 73, 47.

- 25 - G. Alberti, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, *11*, 163.
- 26 - B. Bujoli, S. M. Lane, G. Nonglaton, M. Pipelier, J. Léger, D. R. Talham, C. Tellier, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1980.
- 27 - M. M. Gomez-Alcántara, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, A. Guagliardi, J. G. Mao, A. Clearfield, *Solid State Sci.*, **2004**, *6*, 479.
- 28 - D. A. Burwell, M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **1991**, *3(4)*, 730.
- 29 - P. J. C. Pires, Tese de Doutorado, Universidade de Liverpool, Liverpool, **1995**.
- 30 - V. M. R. Santos, C. L. Donnici, J. B. N. DaCosta, J. M. R. Caixeiro, *Quim. Nova*, **2007**, *30(1)*, 159.
- 31 - L. M. Nunes, C. Airoidi, *Quim. Nova*, **2001**, *24(6)*, 799.
- 32 - W. Haiyan, H. Daxiong, L. Na, L. Kean, *J. Incl. Phenom. Macro.*, **2005**, *52*, 247.
- 33 - A. Hayashi, Y. Fujimoto, Y. Ogawa, H. Nakayama, M. Tsuhako, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, *283*, 57.
- 34 - I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley, Weinheim, **2003**.
- 35 - S. Sebti, M. Zahouily, H. B. Lazrek, J. A. Mayoral, D. J. Macquarrie, *Curr. Org. Chem.*, **2008**, *12*, 203.
- 36 - T.-Y. Ma, V.-Y. Yuan, *Chem. Sus. Chem.*, **2011**, *4*, 1407.
- 37 - G. O. Rocha, J. Rocha, Z. Lin, *Catal. Lett.*, **2003**, *89*, 69.
- 38 - G. O. Rocha, R. M. A. Domingues, M. M. Q. Simões, A. M. S. Silva, *Appl. Catal. A – Gen.*, **2009**, *353*, 236.
- 39 - G. O. Rocha, T. M. Santos, C. S. S. Bispo, *Catal. Lett.*, **2011**, *141*, 100.
- 40 - S. Beck, A. R. Brough, M. Bochmann, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2004**, *220*, 275.
- 41 - G. Alberti, F. Cherubini, R. Palombari, *Sensor Actuator B*, **1995**, *24-25*, 270.
- 42 - L. Liu, B. Shen, J. Shi, F. Liu, G. Y. Lu, J. J. Zhu, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, *25*, 2627.
- 43 - M. Bubenik, R. Rej, N. Nguyen-Ba, G. Attardo, F. Ouellet, L. Chan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, *12*, 3063.
- 44 - M. Bubenik, P. Préville, J. Gugas, G. Attardo, L. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8261.

- 45 - P. Nguyen-Ba, N. Turcotte, L. Yuen, J. Bédard, M. Quimpère, L. Chan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1998**, 8, 3561.
- 46 - A. Díaz, A. David, R. Pérez, M. L. González, A. Báez, S. E. Wark, P. Zhang, A. Clearfield, J. L. Colón, *Biomacromolecules*, **2010**, 11(9), 2465.
- 47 - M. B. Dines, P. M. Digiacomo, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 92.
- 48 - D. M. Poojary, B. Zhang, P. Bellinghausen, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35(18), 5254.
- 49 - J. Lilja, D.Y. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P.M. Arvela, M. Sundell, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, **2002**, 182, 555.
- 50 - M. Bhagiyalakshmi, S. V. Priya, J. H. Mabel, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 2007.
- 51 - S. Ajaikumar, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2007**, 266, 1.
- 52 - K. Suwannakarn, E. Lotero, J. G. Goodwin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 7050.
- 53 - A. Alsalmé, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A - Gen.*, **2008**, 349, 170.
- 54 - J. McMurry, *Química Orgânica*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, **1997**.
- 55 - P. A. Ganeshpure, J. Das, *React. Kinet. Catal. L.*, **2007**, 92(1), 69.
- 56 - F. A. Carey, *Organic Chemistry*, The McGraw-Hill Companies, 4th ed., **2000**.
- 57 - M. Kulawska, H. Moroz, A. Kasprzyk, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2011**, 104, 9.
- 58 - T. Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara, K. Kuroda, *J. Porous Mat.*, **1998**, 5, 127.
- 59 - K. Srilatha, N. Lingaiah, P. S. S. Prasad, B. L. A. P. Devi, R. B. N. Prasad, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2011**, 104, 211.
- 60 - Q. Liu, G. Chen, J. Li, X. Yang, *Catal. Lett.*, **2008**, 124, 304.
- 61 - P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai, M. Tangsathitkulchai, *Korean J. Chem. Eng.*, **2011**, 28, 1025.
- 62 - F. D. Gonçalves, L. E. P. Borges, C. P., Borges, *Separ. Sci. Techn.*, **2004**, 39, 1485.
- 63 - M. A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A - Gen.*, **2001**, 221, 45.
- 64 - R. Koster, B. van der Linden, E. Poels, A. Bliëk, *J. Catal.*, **2001**, 204, 333.
- 65 - K. C. D. Figueiredo, V. M. M. Salim, C. P. Borges, *Catal. Today*, **2008**, 133, 809.

- 66 - H. Gurav, V. V. Bokade, *J. Nat. Gas Chem.*, **2010**, 19, 161.
- 67 - K. M. Parida, G. C. Behera, *Catal. Lett.*, **2010**, 140, 197.
- 68 - R. Thakkar, U. Chudasama, *Green Chem. Lett. Rev.*, **2009**, 2(2), 61.
- 69 - Y. Ma, Q. L. Wang, H. Yan, X. Ji, Q. Qiu, *Appl. Catal. A - Gen.*, **1996**, 139, 51.