

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA - UFJF

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOUTORADO EM QUÍMICA

Chris Hebert de Jesus Franco

Síntese e aplicações catalíticas de polímeros de coordenação
derivados de íons lantanídeos e ligantes arenossulfônicos

Juiz de Fora

2018

Chris Hebert de Jesus Franco

Síntese e aplicações catalíticas de polímeros de coordenação derivados de íons lantanídeos e ligantes arenossulfônicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), como um dos requisitos para à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Renata Diniz (UFMG)

Juiz de Fora

2018

Essa tese está dedicada a todas as pessoas que de alguma forma me apoiaram até o momento.

AGRADECIMENTOS

Tenho que agradecer a muitas pessoas que me apoiaram e me deram força para cumprir as exigências necessárias para a titulação seja de forma profissional ou pessoal.

Assim, gostaria de agradecer primeiramente; à Deus por ter me fornecido forças e me abençoado para traçar esse caminho que foi muitas das vezes bem árduo.

A minha orientadora, Prof.^a Renata Diniz, pelo apoio e suporte incondicional. Nos momentos difíceis e complexos na execução do trabalho sempre demonstrou tranquilidade, paciência e respeito, características importantes para minha formação profissional. Agradeço também pela amizade e carinho demonstrado nesses anos de convivência, a recepção excepcional em BH e as conversas agradáveis. A todas as pessoas da sua família pelo cuidado demonstrado.

Aproveito para agradecer em especial ao Prof. Heitor H. de Abreu, pelo respeito profissional, confiança e o carinho desenvolvido durante esses anos. Ao meu amigo Pedro Maurício, por desenvolver e aprimorar minhas habilidades de desenho, pelas brincadeiras e calorosa recepção.

Ao Prof. Alexandre A. Leitão, pelo apoio e suporte fornecido durante o período.

Ao Prof. Luiz C. de Oliveira, da UFMG, pela confiança e apoio durante o estágio realizado no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais. As discussões e o ambiente de trabalho foram fundamentais para catalisar diferentes conhecimentos. As apresentações de diferentes técnicas de caracterização contribuíram para a minha formação profissional.

A todos os alunos do Laboratório na UFMG, não só pelo apoio, suporte e incentivo nos testes catalíticos, mas pela recepção extremamente agradável. Em especial, a Poliane Chagas pelo auxílio com os testes realizados com glicerina, ao Henrique, a Ana, Talita, Nayara e o Victor, pelas conversas descontraídas, pela pausa para o cafezinho e os “puxões de orelha” no trabalho e na vida pessoal. E a todos os demais colegas que pude conhecer e conviver no período.

Ao Prof. Patterson P. de Souza, do CEFET-MG e a sua aluna de iniciação científica, agora mestranda, Gabriela S. Caldeira pelo auxílio na realização das análises de CG-MS.

As minhas ex-alunas de iniciação científica, Renata Aglio e a Thamires, pela dedicação e esforço empregados no início desse trabalho. Contribuições que foram importantes para o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu grande amigo, Weberton pela disponibilidade para as discussões e contribuições tanto na área profissional quanto na área pessoal. O carinho e amizade demonstrada e troca de informações foram extremamente fundamentais. A toda sua família que sempre me acolhe de forma prazerosa, em especial minha afilhada Ana Clara.

A minha grande amiga, Márcia pelo carinho, amizade, mas principalmente pela sua dedicação profissional na minha graduação que reflete de alguma forma nos trabalhos que realizo até hoje. Pelo companheirismo na vida. Ao amigo, Leonardo, pelas conversas, passeios e incentivo de crescimento pessoal.

A minha noiva e também uma das minhas inspirações, Flaviana, por sempre me apoiar e me incentivar tanto no meu trabalho quanto na minha vida pessoal. Por compreender e respeitar minhas limitações, entender minhas ausências ocasionadas pela execução do trabalho e por todas as suas sugestões. A amizade e o carinho, por me ouvir, aos passeios para descontrair, mas principalmente, pela sua paciência e o companheirismo.

A minha família, em especial aos meus pais, que apoiam as minhas decisões e me incentivam nessa jornada. Além de compreenderem minhas ausências.

A todos os amigos e colegas do grupo GCPMOL.

A Prof.^a Charlane C. Corrêa pela confiança e suporte com o laboratório que foi essencial para o desenvolvimento do trabalho. A todos seus alunos pela recepção.

A Universidade Federal de Juiz de Fora e a Universidade Federal de Minas Gerais pelo suporte e a possibilidade de realização do trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro e aos órgãos de fomento, CNPq e FAPEMIG.

RESUMO

Este trabalho aborda a síntese e caracterização estrutural de três novos polímeros de coordenação derivados da combinação dos íons lantanídeos, neodímio(III) e lantânio(III), com o ácido 5-sulfoisoftálico nomeados como *Nd-5sis-gel*, *La-5sis-gel* e *Nd-5sis*, além da síntese de outros dois compostos derivados do ácido *p*-sulfobenzoico combinado com os íons lantanídeos nomeados como *Nd-psb* e *La-psb*. Os compostos foram sintetizados, principalmente, por meio de reações solvotérmicas que se mostraram mais eficientes e com maior reprodutibilidade e por meio de cristalização em gel, em que a metodologia apesar de favorecer a formação de cristais, não se mostrou adequada para garantir a reprodutibilidade das sínteses. Todos os compostos apresentados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. As estruturas cristalinas para os polímeros de coordenação *Nd-5sis-gel*, *La-5sis-gel* e *Nd-5sis* foram determinadas por difração de raios X por monocristal, em que uma correção de absorção de raios X no conjunto de reflexões coletadas se mostrou adequada para a determinação estrutural desses compostos. Análise termogravimétrica e difração de raios X por policristais com variação de temperatura para o polímero bidimensional, *Nd-5sis*, foram realizadas e os resultados mostram uma estabilidade térmica até 550 °C, com um ligeiro ganho de massa em atmosfera de oxigênio após o processo de desidratação após 150 °C referente à formação de fases cristalinas de carbonatos e óxido carbonato de neodímio na estrutura. Estudos em relação a efeitos de estrutura e superfície foram desenvolvidos para o composto *Nd-5sis* utilizando um modelo de reação com peróxido de hidrogênio, a formação do complexo neodímio-hidroperóxido na superfície permitiu a determinação da quantidade de sítios na superfície do polímero bidimensional.

Foram ainda desenvolvidos dois testes catalíticos utilizando o composto *Nd-5sis* como catalisador heterogêneo nas reações de condensação cíclica de glicerol e ureia e na oxidação de linalol. As características do polímero de coordenação permitiram a obtenção de valores de conversão e seletividade para a reação de condensação cíclica comparáveis com vários catalisadores descritos na literatura e a partir dos dados experimentais foi possível determinar a taxa da reação e estimar a taxa de produção e consumo de glicerina e carbonato de glicerina em um processo catalítico. A estabilidade química e estrutural do polímero bidimensional foi avaliada até o quarto ciclo de reação e foi observado que o polímero apresenta uma boa atividade catalítica após um processo de recristalização adequado entre um ciclo e outro da reação.

Os testes catalíticos para oxidação de linalol se mostraram viáveis apresentando bons valores de conversão e seletividade para a reação. Sendo que a formação do complexo neodímio-hidroperoxo na superfície foi fundamental para garantir a atividade catalítica. Além disso, o caráter heterogêneo da reação foi avaliado e os resultados indicam que o composto *Nd-5sis* atua como catalisador heterogêneo da reação, uma vez que a remoção do polímero na reação de oxidação interrompe o processo de conversão. A estabilidade estrutural do composto *Nd-5sis* foi avaliada, após o primeiro ciclo, e os resultados indicam uma estabilidade da estrutura cristalina ao final da reação.

Palavras-chave: Difração de raios X. Polímeros de coordenação. Catálise heterogênea. Neodímio. Lantânio.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis and structural characterization of three new coordination polymers derived from lanthanum(III) and neodymium(III) ions with 5-sulfoisophthalic acid, named as *Nd-5sis-gel*, *La-5sis-gel* and *Nd-5sis*, in addition to the synthesis of two other compounds derived from *p*-sulfobenzoic acid combined with these lanthanide ions named as *Nd-psb* and *La-psb*. The compounds were synthesized mainly by solvothermic reactions, which were efficient and with greater reproducibility and by gel crystallization, in which the methodology, despite of favoring the formation of crystals, it was not suitable to security the reproducibility of the syntheses. All the compounds were investigated by spectroscopic techniques of infrared absorption and Raman scattering and elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen. The crystalline structures for the coordination polymers *Nd-5sis-gel*, *La-5sis-gel* and *Nd-5sis* were determined by single crystal X-ray diffraction, in which a X-ray absorption correction applied to the collected reflections proved to be appropriate for the structural determination of these compounds. Thermogravimetric analysis and X-ray diffraction of polycrystalline materials with temperature variation for the two-dimensional polymer, *Nd-5sis*, were performed and the results show a thermal stability up to 550 °C, with a slightly increased in weight in oxygen atmosphere after the dehydration process after 150 °C, related to the formation of crystalline phases of neodymium carbonates and oxocarbonate in the structure. Studies on the structural and surface effects were carried out for the *Nd-5sis* by means of a reaction model with hydrogen peroxide. The formation of the neodymium-hydroperoxide complex on the surface allowed the determination of the amount of sites on the surface of the two-dimensional polymer.

Two catalytic tests were also performed for the *Nd-5sis* as a heterogeneous catalyst in the cycloaddition reactions between glycerol and urea and for the oxidation of linalool. The properties of the coordination polymer allowed getting conversion and selectivity values for the cycloaddition reaction comparable with several catalysts described in the literature and from the experimental data it was possible to set the reaction rate and to estimate the production and consumption rate of glycerol and glycerol carbonate in a catalytic process. The chemical and structural stability of two-dimensional coordination polymer was evaluated up to the fourth cycle of reaction and it was observed that the polymer shows a good catalytic activity after a suitable recrystallization process between one cycle and another of the reaction.

The catalytic tests for linalool oxidation show viably good conversion and selectivity values for the reaction. The formation of the neodymium-hydroperoxide complex on the surface was essential to ensure catalytic activity. In addition, the heterogeneity of the reaction was evaluated and the results show that the *Nd-5sis* acts as a heterogeneous catalyst in the reaction, since the removal of compound, in the oxidation reaction, stops the conversion process. The structural stability of *Nd-5sis* was evaluated after the first cycle and the results indicate that at the end of the reaction the crystalline structure is preserved.

Keywords: X-ray diffraction. Coordination polymers. Heterogeneous catalysis. Neodymium. Lanthanum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das estruturas dos ácidos carboxílicos e suas estruturas cristalinas.	18
Figura 2 - Diferentes estratégias para obtenção de materiais poliméricos para aplicações catalíticas.	19
Figura 3 - Estrutura cristalina Cu31, 3, 5 – btc2H2O3 no plano ab.....	20
Figura 4 - Esquema da formação de sítios catalíticos no composto Cu31, 3, 5 – btc2H2O3	20
Figura 5 - Representação da reação de Henry.	21
Figura 6 - Estrutura cristalina [Zn(3, 3' – TPDC)(DABCO)]. DMF. 2H2O	22
Figura 7 - Representação dos canais 1D no polímero [Zn(3, 3' – TPDC)(DABCO)]. DMF. 2H2O	23
Figura 8 - Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo sulfonato com metais.	24
Figura 9 - Estruturas dos ácidos arenossulfônicos.	25
Figura 10 - Diferentes terpenos e terpenoides.	26
Figura 11 - Diferentes produtos da oxidação primária de linalol.	27
Figura 12 – Estrutura para o polímero LnOHND5. (H2O)	28
Figura 13 - Esquema de oxidação do linalol.	29
Figura 14 - Variação do preço do barril de petróleo nos últimos anos.	30
Figura 15 - Produção Nacional de Biodiesel entre 2005 e 2017 (m ³).	32
Figura 16 - Alguns compostos derivados de Glicerol.	33
Figura 17 - Algumas reações para obtenção de carbonato de glicerina.	34
Figura 18 – Estrutura cristalina e reação de conversão de glicerina.....	35
Figura 19 - Taxa da reação no ponto t em relação ao reagente A	42
Figura 20 - Gráfico de energia potencial envolvida na reação de catálise homogênea.	43
Figura 21 - Gráfico de energia potencial envolvida na reação catalítica heterogênea.	45
Figura 22 - Diagrama de energia para oxidação de monóxido de carbono catalisada por paládio.	47
Figura 23 - Reator em batelada utilizado para reação de condensação cíclica de glicerol e ureia.....	55
Figura 24 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos derivados do H ₂ -5sis.	62
Figura 25 - Espectros de espalhamento Raman para os compostos derivados do H ₂ -5sis.....	63
Figura 26 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para solvente DMF e para o composto Nd-5sis-gel.	66
Figura 27 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos derivados do H-psb.	68
Figura 28 - Espectros de espalhamento Raman para os compostos derivados do H-psb.....	69
Figura 29 - Estrutura do composto Nd-5sis-gel.	74
Figura 30 - Estrutura cristalina do composto La-5sis-gel.	75
Figura 31 - Empacotamento cristalino do composto Nd-5sis-gel.	76
Figura 32 - Empacotamento cristalino na célula unitária do composto Nd-5sis-gel.....	77
Figura 33 - Representação da formação da dupla cadeia 1D ao longo do eixo c para o composto La-5sis-gel.	78
Figura 34 - Empacotamento cristalino na célula unitária do composto La-5sis-gel.	79
Figura 35 - Empacotamento cristalino do composto La-5sis-gel.	81
Figura 36 - Empacotamento cristalino do composto Nd-5sis-gel.	82
Figura 37 - Estrutura cristalina do composto Nd-5sis.....	84
Figura 38 - Empacotamento cristalino do composto Nd-5sis.	85
Figura 39 - Mapa de densidade eletrônica (e ^{Å⁻³}) observada para Nd ³⁺ no composto Nd-5sis.....	86
Figura 40 -- Mapa de densidade eletrônica (e ^{Å⁻³}) observada no plano anel aromático do composto Nd-5sis.	86
Figura 41 - Mapa de densidade eletrônica (e ^{Å⁻³}) residual para o composto Nd-5sis.	87
Figura 42 - Resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) em atmosfera de O2 para amostra Nd-5sis.	89
.....	89
Figura 43 - Resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) em atmosfera de N2 para amostra Nd-5sis.	90
.....	90
Figura 44 - Difratogramas experimentais com aquecimento in situ para o composto Nd-5sis.	91

Figura 45 - Formação das diferentes fases cristalinas no composto Nd-5sis.....	92
Figura 46 - Reação modelo proposta.....	94
Figura 47 - Gráfico variação pH versus massa.....	95
Figura 48 - Gráfico da variação do número de sítios Nd3+ em função da massa de Nd-5sis.....	96
Figura 49 - Reação de glicerina comercial e ureia.....	98
Figura 50 - Efeito da agitação e da estrutura na conversão de glicerol.....	100
Figura 51 - Efeito da quantidade de catalisador na reação de conversão de glicerol.....	101
Figura 52 - Dados de conversão e seletividade de diferentes compostos.....	102
Figura 53 - Dados de taxa da reação ($\text{mmol g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{h}^{-1}$) de diferentes compostos.....	104
Figura 54 - Espectro de RMN de ^{13}C para a solução da reação após separação do composto Nd5-sis (400 MHz, 300 K, acetona-d6).....	105
Figura 55 - Espectro de massa referente ao carbonato de glicerina.....	106
Figura 56 - Proposta de fragmentação da molécula carbonato de glicerina.....	106
Figura 57 - Dados de produção de carbonato de glicerina e consumo de glicerina.....	109
Figura 58 - Dados Espectroscópicos para o composto Nd-5sis recuperado.....	111
Figura 59 - Dados de difração de raios X para o composto Nd-5sis recuperado.....	112
Figura 60 - Efeitos do reuso do catalisador Nd-5sis na reação de conversão do glicerol.....	113
Figura 61 - Mecanismo para a reação da ureia com glicerol.....	114
Figura 62 - Esquema de oxidação seletiva de linalol.....	114
Figura 63 - Valores de conversão de linalol em função da massa.....	115
Figura 64 - Distribuição dos produtos para a reação de oxidação linalol.....	116
Figura 65 - Análise do tempo de reação na oxidação do linalol.....	117
Figura 66 - Mecanismo da reação na oxidação do linalol utilizando íon Nd^{3+} e H_2O_2	118
Figura 67 - Dados de difração de raios X do composto Nd-5sis após a reação de oxidação.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de análise elementar e proposta para fórmula mínima dos compostos Nd-5sis, Nd-5sis-gel, e La-5sis-gel.....	60
Tabela 2 - Resultados de análise elementar e proposta para fórmula mínima dos compostos Nd-psb e La-psb.....	61
Tabela 3 - Atribuições espectroscópicas para H ₂ -5sis, Nd-5sis, Nd-5sis-gel e La-5sis-gel.....	64
Tabela 4 - Atribuições espectroscópicas para H-psb, Nd-psb, La-psb.....	70
Tabela 5 - Dados cristalográficos dos compostos Nd-5sis-gel e La-5sis-gel.....	72
Tabela 6 - Correlações anisotrópicas selecionadas para o composto Nd-5sis-gel.....	73
Tabela 7 - Valores de distâncias O ... O (Å) e ângulo das ligações de hidrogênio (°) para os compostos Nd-5sis-gel e La-5sis-gel.....	80
Tabela 8 - Dados cristalográficos do composto Nd-5sis	83
Tabela 9 - Valores de distâncias O ... O (Å) e ângulo das ligações de hidrogênio (°) para o composto Nd-5sis.....	85
Tabela 10 - Densidade residual dos compostos e coeficiente de absorção.....	88
Tabela 11 - Análise química dos produtos formados com a termodecomposição de Nd-5sis.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BASF - *Badashe Analine and Soda Fabrik*

DABCO - 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octana

DMF - Dimetilformamida.

DRXM - Difração por monocristal

DRXP - Difração por policristais

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV - Infravermelho

MIL - *Materials of Institut Lavoisier*

MOF - *Metal-Organic Framework*

NDS - Ácido 1,5-naftalenodissulfônico

RCSR - *Reticular Chemistry Structure Resource*

1,2,4,5-btc - Ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico

1,3,5-btc - Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico

1,4-bdc - 1,4-benzenodicarboxílico

3,3'-TPDC - Terfenil-3,3'-dicarboxilato

4-psb - Ácido 4-sulfobenzoico

5-sis - Ácido 5-sulfoisoftálico

H₂-5sis - Ácido 5-sulfoisoftálico na forma diprotonada.

H-psb - Ácido 4-sulfobenzoico na forma monoprotionada.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1 INTRODUÇÃO	17
1.1.1 Polímeros de coordenação e aplicações catalíticas	17
1.1.2 Ligantes arenossulfônicos e os íons lantanídeos	23
1.1.3 Oxidação de compostos terpênicos	25
1.1.4 Conversão de Glicerol	30
1.2 OBJETIVOS	36
1.2.1 Objetivo geral	36
1.2.1 Objetivos específicos	36
CAPÍTULO 2 – CATÁLISE HETEROGÊNEA	37
2.1 SÍNTESE DE AMÔNIA E APLICAÇÃO INDUSTRIAL	38
2.2 O CATALISADOR NA REAÇÃO DE SÍNTESE DA AMÔNIA	40
2.3 O PAPEL DO CATALISADOR EM UMA REAÇÃO CATALÍTICA	41
2.4 PROPRIEDADES DO CATALISADOR	48
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	51
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS	52
3.2 SÍNTESES	52
3.2.1 Síntese do composto <i>Nd-5sis</i> :	52
3.2.2 Síntese do composto <i>Nd-5sis-gel</i> :	53
3.2.3 Síntese do composto <i>La-5sis-gel</i> :	53
3.2.4 Síntese do composto <i>Nd-psb</i> :	53
3.2.5 Síntese do composto <i>La-psb</i> :	54
3.3 TESTES CATALÍTICOS	54
3.3.1 Reação de condensação cíclica de glicerol e ureia:	54
3.3.2 Oxidação de linalol:	55
3.4 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS	56
3.4.1 Espectroscopia Vibracional:	56
3.4.2 Análises termogravimétricas:	56
3.4.3 Análise elementar de CHN:	56
3.4.4 Análise de Adsorção e Dessorção física de gases:	57
3.4.5 Difração de Raios X:	57
3.4.5 Análise dos produtos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS):	58
3.4.6 Dados Ressonância Magnética Nuclear (RMN):	58
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN	60

4.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL: INFRAVERMELHO E RAMAN _____	62
4.3	DESCRIÇÃO ESTRUTURAL _____	72
4.3.1	Compostos <i>Nd-5sis-gel</i> e <i>La-5sis-gel</i> : _____	72
4.3.2	Composto <i>Nd-5sis</i> : _____	83
4.4	ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPOSTO <i>Nd-5sis</i> _____	89
4.5	ESTUDO DO EFEITO DE ESTRUTURA E SUPERFÍCIE _____	94
4.6	ESTUDO DE REAÇÃO MODELO: CONDENSAÇÃO CÍCLICA DE GLICEROL E UREIA _____	98
4.7	RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E ESPECTRO DE MASSAS _____	104
4.8	TAXA DE PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA _____	107
4.9	RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR <i>Nd-5sis</i> E MECANISMO DA REAÇÃO 111	
4.10	INVESTIGAÇÃO DAS REAÇÕES MODELO DE OXIDAÇÃO: OXIDAÇÃO DE LINALOL _____	114
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO _____		121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____		124
APENDICE I - Proposta de um modelo para o cálculo da densidade eletrônica de um cristal unidimensional. _____		135
APENDICE II – Cálculos para taxa da reação de conversão de glicerol e carbonato de glicerol. _____		142
ANEXO – Publicações e apresentações. _____		144

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Polímeros de coordenação e aplicações catalíticas

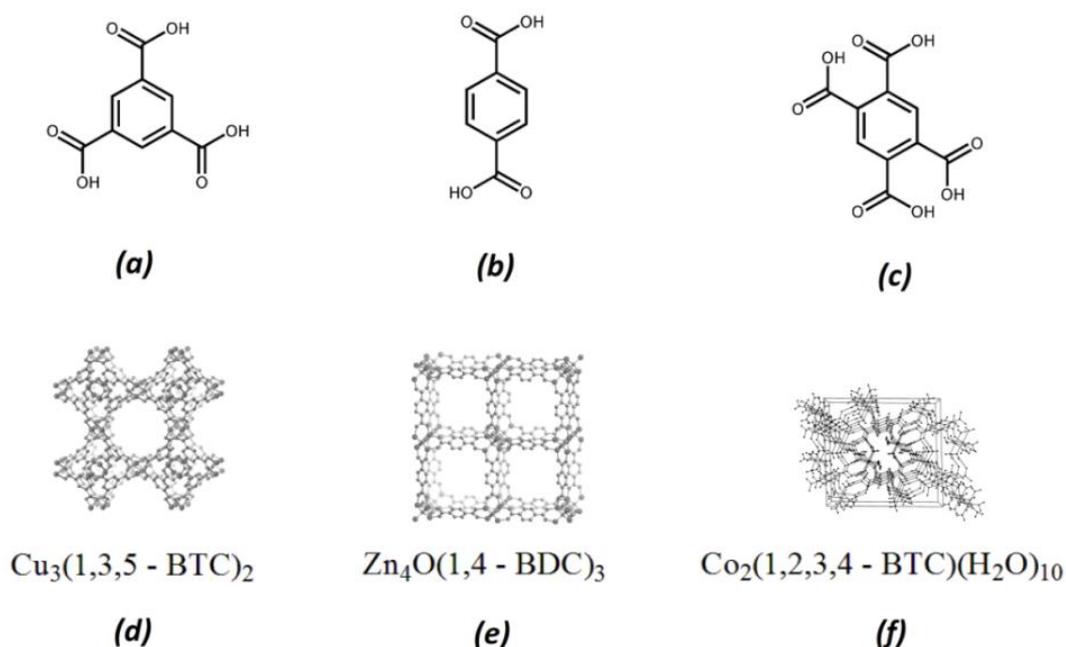
Nas últimas décadas vêm-se observando um crescimento rápido na construção de polímeros de coordenação uni- (1D), bi- (2D) ou tridimensionais (3D) (JANIAK, 2003; KITAGAWA, MATSUDA, 2007; LIU, LIU, 2018), não somente devido às suas propriedades estruturais que auxiliam tanto em estudos acadêmicos quanto industriais, mas também a uma grande fascinação com os seus potenciais de aplicação em diversas áreas, incluindo absorção (KHUTIA, JANIAK, 2014) e estocagem de gases (MURRAY, DINCA, 2009), processos de separação (LI, KUPPLER, 2009), ótica não linear (LI, CHEN, 2003), propriedades magnéticas (BARROS, LUISA CALATAYUD, 2016; CHANG, QIN, 2014), luminescentes (ARICI, 2018; SEMERCI, 2018) e catalíticas (LIU, CHEN, 2014b; ZHANG, SHI, 2018). Neste contexto, muitos ligantes carboxílicos tais como, o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (*1,2,4,5-btc*) (ROCHON, MASSARWEH, 2001), 1,3,5-benzenotricarboxílico (*1,3,5-btc*) (MURRAY, 2009) e 1,4-benzenodicarboxílico (*1,4-bdc*) (MURRAY, 2009) vêm sendo amplamente empregados para a construção desses materiais devido à diversidade nos modos de coordenação dos grupos carboxílicos com os íons metálicos, FIGURA 1, o que permite a formação de estruturas com poros de formas e tamanhos bem diversificados.

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), um polímero de coordenação é um composto de coordenação que se estende em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D) através de ligações coordenadas. Sendo que um composto de coordenação, por definição, é qualquer composto que apresente uma entidade de coordenação que pode ser um elemento central rodeado por grupos de átomos denominados ligantes (BATTEN, CHAMPNESS, 2013). Dentro destas classificações da IUPAC, destaca-se que uma rede metalorgânica, ou seja, uma MOF (*Metal-Organic Framework*) é um polímero de coordenação que apresenta cavidades em sua estrutura contendo “vazios” em potencial, sendo que tais “vazios” podem ser obtidos variando-se as condições do sistema, tais como, temperatura e pressão. A possibilidade de incorporação de centros metálicos ativos ou grupos funcionais distintos dentro dos poros formados por esses polímeros de coordenação permite as aplicações em catálise heterogênea. Assim, os sítios metálicos disponíveis nesses polímeros

de coordenação podem ser utilizados como ácido de Lewis para catalisar reações orgânicas (HORIKE, DINCĂ, 2008).

As atividades catalíticas ainda podem ser fornecidas por grupos funcionais adicionados por meio de uma modificação pós-sintética dos ligantes (WANG, COHEN, 2009) ou podem ser introduzidas pela incorporação de nanopartículas de metais, tais como Pd, Au, Ru, Cu, Pt, Ni e Ag (DHAKSHINAMOORTHY, GARCIA, 2012) onde a forma dessas partículas metálicas irá depender diretamente do tamanho dos poros presentes, FIGURA 2. Esses polímeros geralmente são porosos e exibem uma porosidade uniforme permanente com diâmetros de poros variando de 0,9 a 3,4 nm (FENG, BRANSON, 2011; HUXFORD, DELLA ROCCA, 2010). Contudo, a baixa estabilidade térmica quando comparada com os óxidos representa a principal desvantagem e limitação nos processos industriais (FARRUSSENG, AGUADO, 2009; HERBST, JANIÁK, 2017).

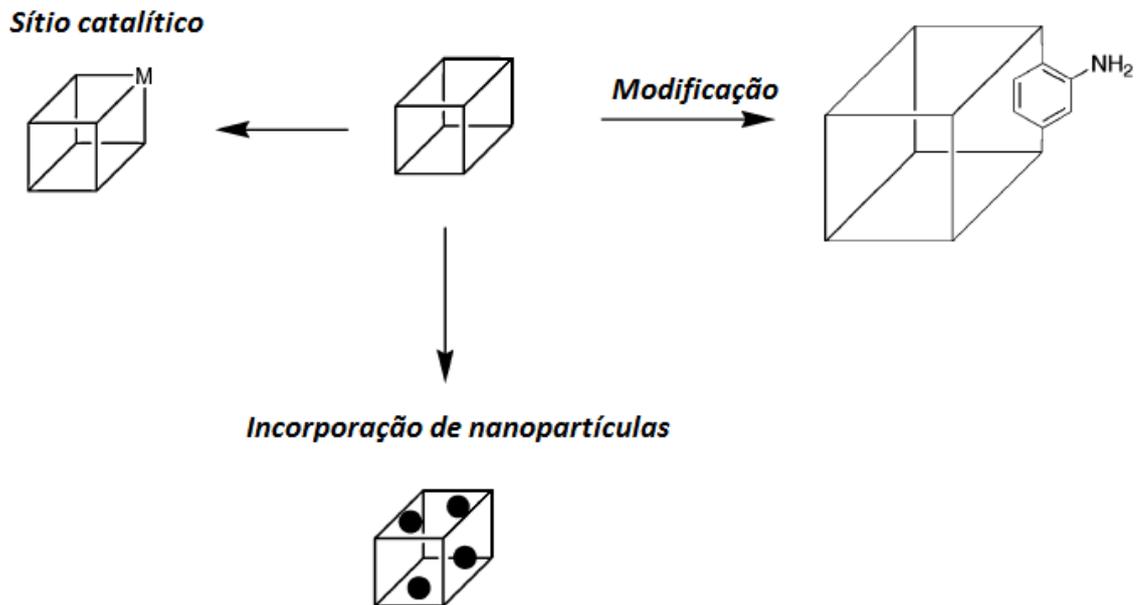
Figura 1 - Representação das estruturas dos ácidos carboxílicos e suas estruturas cristalinas.



Legenda: Estrutura dos ácidos **(a)** 1,3,5-benzenotricarboxílico, **(b)** 1,4-benzenodicarboxílico e **(c)** 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico e suas estruturas cristalinas com os metais de transição **(d)** Cu(II), **(e)** Zn(II) e **(f)** Co(II).

Fonte: Modificado das referências (MURRAY, 2009; ROCHON, MASSARWEH, 2001). As figuras foram recortadas e adaptadas para o texto, 2018.

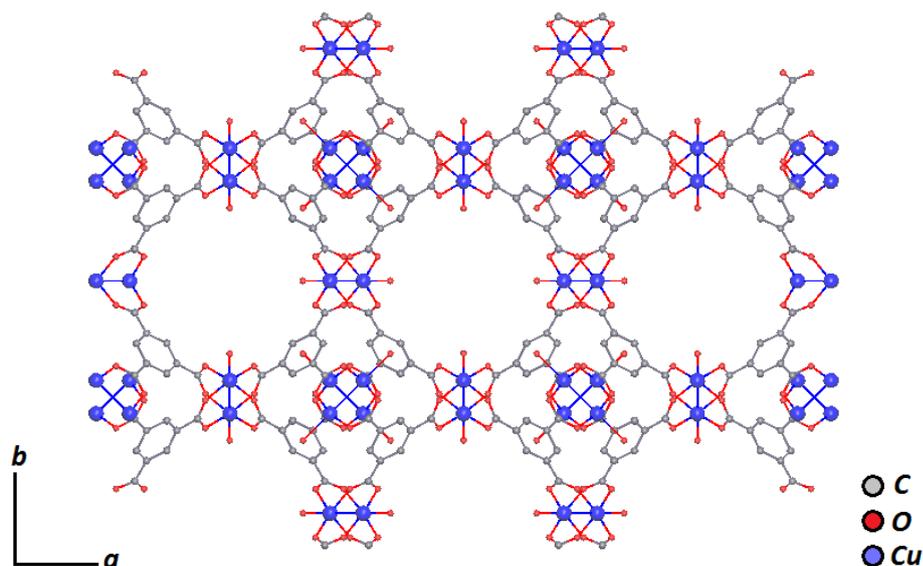
Figura 2 - Diferentes estratégias para obtenção de materiais poliméricos para aplicações catalíticas.



Fonte: Modificado e adaptado de (DHAKSHINAMOORTHY, GARCIA, 2012), 2018.

Muitos processos para obtenção de novos materiais na indústria química são baseados em processos catalíticos derivados de zeólitas (SCHRÖDER, 2010), conseqüentemente, a busca por novos materiais com propriedades catalíticas é importante e representa um campo promissor para novas pesquisas. Contudo, o desenvolvimento de um catalisador eficiente, com uma facilidade no processo de síntese, fácil recuperação e reuso sem perda das suas atividades catalíticas é um grande desafio prático na indústria e se restringe basicamente na utilização de óxidos suportados (AHN, KIM, 2003) e polímeros suportados insolúveis (YING, CHULSUNG, 2011). Deste modo, os polímeros de coordenação vêm atraindo atenção devido às suas diversas arquiteturas e propriedades, como por exemplo, a estrutura $Cu_3(1,3,5-btc)_2(H_2O)_3$ (CHUI, LO, 1999), ilustrada na FIGURA 3.

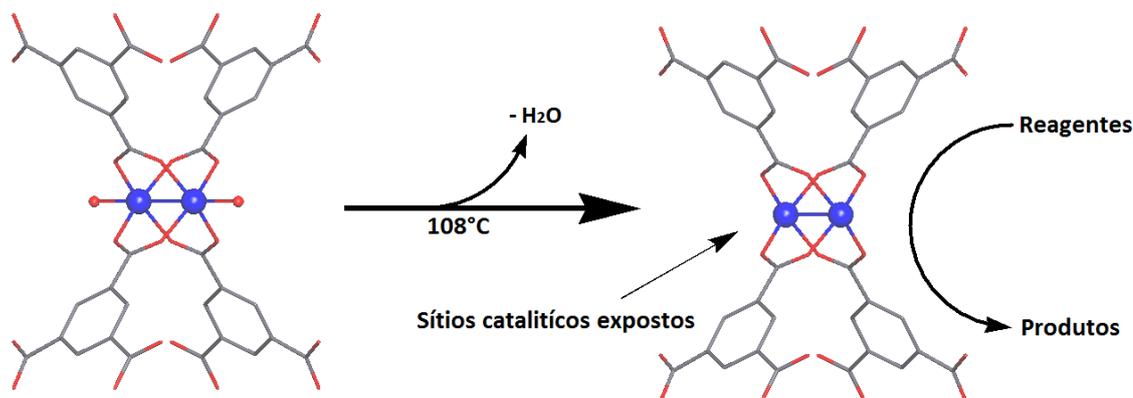
Figura 3 - Estrutura cristalina $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-}b\text{tc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ no plano ab .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Um tratamento térmico a 108°C leva a uma desidratação da estrutura, fornecendo centros metálicos de íons de cobre que funcionam como sítios de ácidos de Lewis, FIGURA 4. Várias reações orgânicas foram testadas para as atividades catalíticas, tais como, isomerização de derivados de terpenos e cianização de benzaldeído, apresentando rendimentos em torno de 50 a 60% com alta seletividade usando pentano como solvente (ALAERTS, SÉGUIN, 2006; SCHLICHTE, KRATZKE, 2004).

Figura 4 - Esquema da formação de sítios catalíticos no composto $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-}b\text{tc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.



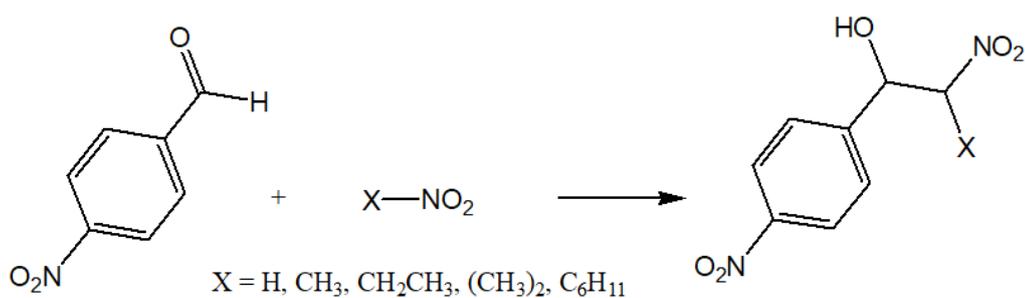
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Uma série de polímeros de coordenação com diversos íons metálicos vêm sendo utilizados para a conversão de álcool benzílico em benzaldeído na presença de peróxido de hidrogênio em solução aquosa (GARCIA-GARCIA, MULLER, 2014; HAN, ZHANG, 2006). Ainda é possível observar aplicações catalíticas em reações de cicloadição, transesterificação, condensação dentre outras (ZHU, LIU, 2017).

O polímero de coordenação formado por íons de Zn coordenados ao ligante orgânico, terfenil-3,3'-dicarboxilato (3,3'-TPDC) e ao ligante nitrogenado 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octana (DABCO), denominado como [Zn(3,3'-TPDC)(DABCO)].DMF.2H₂O (GU, KWON, 2010), é um polímero de coordenação 2D que além de apresentar uma absorção muito seletiva para dióxido de carbono, foi ainda aplicado como catalisador heterogêneo na reação de Henry (ou nitroaldol), que é a reação entre nitroalcanos primários ou secundários e diferentes aldeídos ou cetona, FIGURA 5 (GU, KIM, 2011; ZHU, 2017).

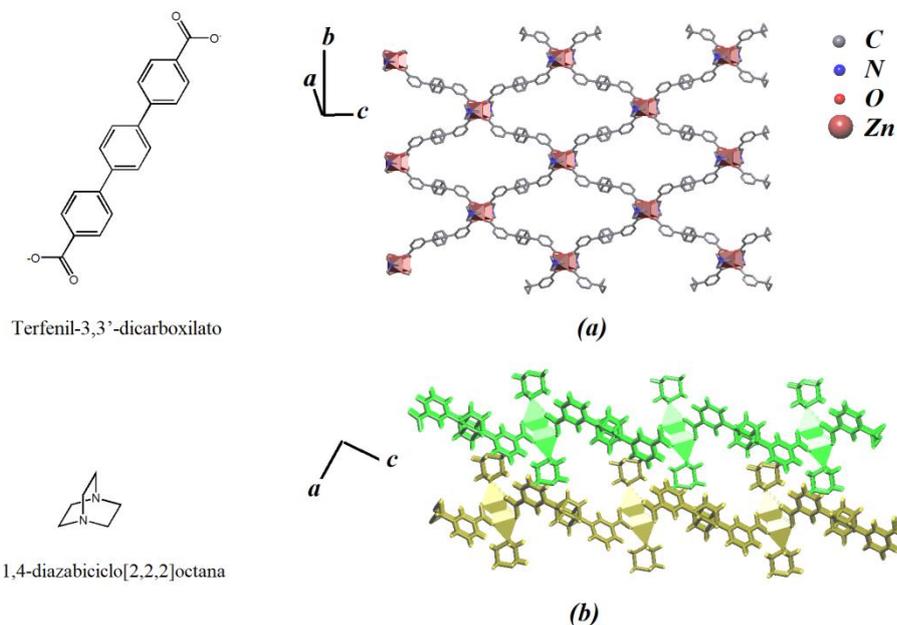
A estrutura cristalina do composto é formada por folhas compactas, na diagonal do plano cristalográfico *ac*, que resulta em uma estrutura microporosa bem robusta, formando uma estrutura com canais 1D bem definidos contendo moléculas de água e dimetilformamida (DMF), FIGURA 6.

Figura 5 - Representação da reação de Henry.



Fonte: Modificado de (ZHU, 2017). A figura foi recortada e adaptada para o texto

Figura 6 - Estrutura cristalina $[Zn(3,3' - TPDC)(DABCO)].DMF.2H_2O$.

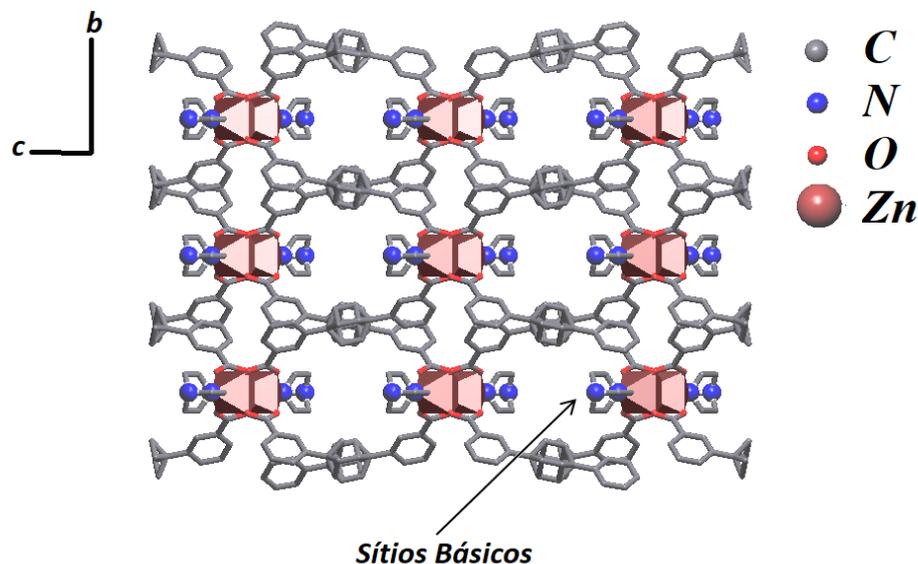


Legenda: (a) Representação das folhas 2D. (b) Extensão das folhas 2D.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Após um processo de ativação a 120 °C, para a retirada das moléculas de água e DMF, o polímero mantém sua estrutura cristalina e um dos átomos de nitrogênios derivado do ligante DABCO coordenado diretamente aos íons de Zn, fica voltado para o interior dos canais 1D com dimensão de aproximadamente 6,48 Å × 5,32 Å, e disponível para atuar como um sítio básico na reação de Henry, FIGURA 7. Os testes catalíticos para as reações de Henry utilizando esse polímero 2D foram realizados entre o *p*-nitrobenzaldeído e diferentes nitroalcanos com pesos moleculares distintos. Os valores de conversão para a reação atingiram 80% utilizando nitrometano, contudo, foi verificado que quando se utiliza nitroalcanos de pesos moleculares mais elevados, os valores de conversão se reduziram rapidamente, atingindo valores de 34% para nitroetano e de 12% para nitrociclohexano. Fato causado pelo efeito de seleção do tamanho do reagente nos canais 1D microporosos, similar ao que ocorre nos processos catalíticos envolvendo zeólitas (SCHRÖDER, 2010).

Figura 7 - Representação dos canais 1D no polímero $[Zn(3,3' - TPDC)(DABCO)].DMF.2H_2O$.



Nota: Sítios básicos ativos para reação de Henry nos canais 1D.

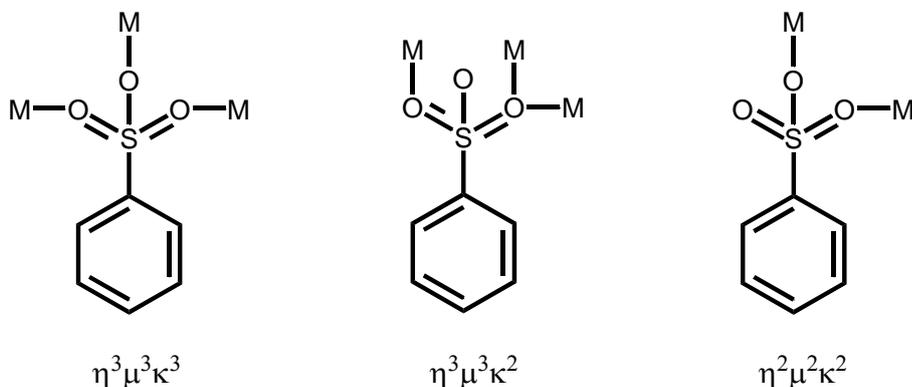
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

1.1.2 Ligantes arenossulfônicos e os íons lantanídeos

Diversos materiais poliméricos descritos na literatura apresentam potenciais para as atividades catalíticas em uma grande variedade de reações orgânicas (MA, WU, 2018; SHERRINGTON, 1980; ZHOU, SHI, 2016). Contudo, pouca atenção vem sendo dada aos polímeros contendo ligantes com grupo sulfonato em sua estrutura. Diversos compostos derivados de ligantes arenossulfônicos com diferentes metais de transição podem ser encontrados na literatura (AN, GAO, 2004; BU, JIANG, 2011; CAI, 2004; CAI, CHEN, 2001; CHAGAS, JANCZAK, 2008; HUO, GAO, 2005; LIU, LI, 2007; MIAO, ZHU, 2008; 2010; WANG, ZHANG, 2005; XIAO, 2006; ZHANG, ZHU, 2009; ZHENG, ZHU, 2011). Nesses compostos, os íons metálicos estão conectados por distintos modos de coordenação com os grupos carboxílicos, sulfonatos e em alguns casos, nitrogenados. Apesar do grupo sulfonato apresentar uma vantagem em relação ao grupo carboxílico, uma vez que o grupo permite uma dimensionalidade maior para a construção dos polímeros devido aos seus diversos modos de coordenação combinados com sua forma esférica (FIGURA 8), a obtenção de polímeros de coordenação não é nada trivial. É possível observar que grande parte dos

compostos formados exibe o íon metálico na forma hidratada com o grupo sulfonato livre na rede cristalina (SHIMIZU, VAIDHYANATHAN, 2009). Assim, essa classe de ligantes é relativamente inexplorada para a construção de polímeros de coordenação.

Figura 8 - Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo sulfonato com metais.



Nota: η^x é igual ao número de ligações coordenadas. μ_x é igual ao número de centros metálicos e κ^x é igual ao número de átomos doadores de elétrons. (KURC, JANCZAK, 2012)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

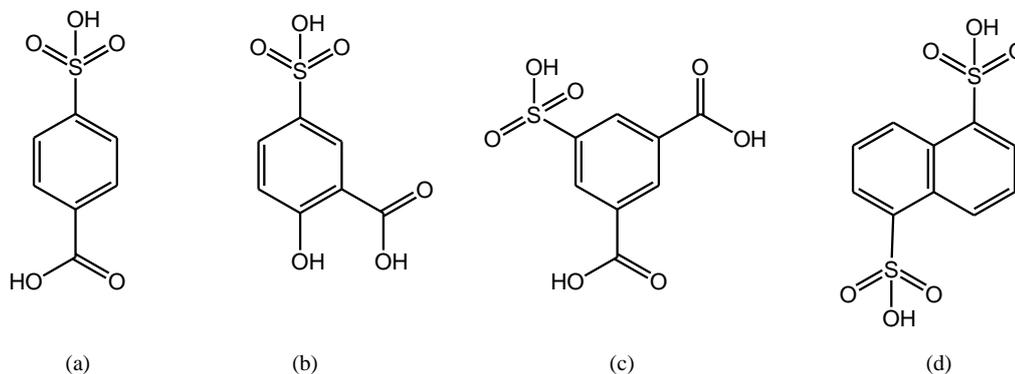
A combinação de ligantes sulfocarboxílicos com íons lantanídeos pode ser utilizada para o preparo de materiais porosos, sendo também, promissores para estudos de propriedades luminescentes e atividades catalíticas. As inúmeras aplicações desses materiais, tais como em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, lasers, telas de componentes eletrônicos (BÜNZLI, COMBY, 2007) e conversão de energia solar (BÜNZLI, ELISEEVA, 2010), são devido às propriedades derivadas dos íons lantanídeos (GREENWOOD, EARNSHAW, 1997), sendo possível observar alguns compostos ainda sendo empregados em catálise heterogênea. No entanto, tais polímeros de coordenação contendo íons lantanídeos e ligantes sulfocarboxílicos recebem uma menor atenção dos pesquisadores quando comparados com os metais de transição e ligantes carboxílicos. Esse fato pode estar associado às propriedades dos íons lantanídeos, uma vez que apresentam uma geometria variável com grande número de coordenação 8 e 9, podendo variar de 6 a 12, o que dificulta o controle e design de polímeros de coordenação em decorrência do elevado número de coordenação do metal, além de apresentarem uma forte natureza oxofílica (BATTEN, 2009).

Apesar das dificuldades em se trabalhar com tais compostos, diversas estratégias vêm sendo utilizadas para o controle da síntese desses materiais, como por exemplo, a incorporação de metais de transição para controle da natureza oxofílica dos lantanídeos.

Assim, observa-se um aumento de publicações na literatura nos últimos anos impulsionada principalmente pelas propriedades luminescentes (LIN, CUI, 2018; WANG, CHANG, 2014; YAN, HOU, 2015; ZHANG, JI, 2014). Grande parte relacionada com ligantes contendo grupos carboxílicos (LIN, JIANG, 2018; ROY, CHAKRABORTY, 2014; XIANG, BAO, 2017; YANG, LIU, 2014).

A natureza oxofílica dos íons lantanídeos também pode ser explorada para a construção de polímeros de coordenação contendo ligantes arenossulfônicos, tais como o ácido 4-sulfobenzoico, ácido 5-sulfosalicílico, o ácido 5-sulfoisofitálico e o ácido 1,5-naftalenodissulfônico, FIGURA 9. Observa-se ainda, que sulfonilcalixarenos vêm sendo utilizados para a construção de polímeros de coordenação (DAI, BECHT, 2014). Além disso, o tamanho dos lantanídeos permite a formação de uma fraca ligação de coordenação com os ligantes orgânicos, característica importante para reações catalíticas do tipo Diels-Alder (KILBOURN, 1986).

Figura 9 - Estruturas dos ácidos arenossulfônicos.



Legenda: **(a)** 4-sulfobenzoico, **(b)** 5-sulfosalicílico, **(c)** 5-sulfoisofitálico e **(d)** 1,5-naftalenodissulfônico.

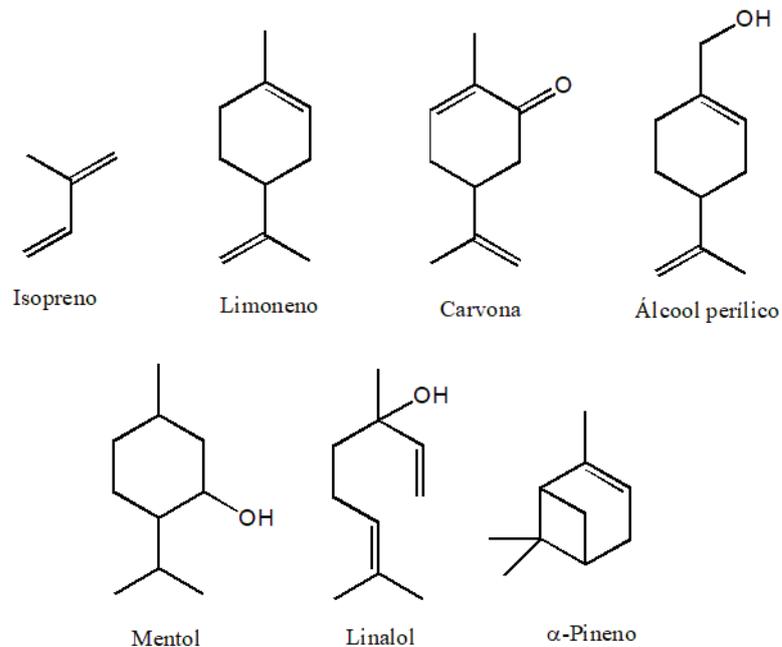
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

1.1.3 Oxidação de compostos terpênicos

A utilização de polímeros de coordenação vem se expandindo não somente pelo entendimento dos tipos de ligações formadas entre os metais e ligantes orgânicos, mas também, devido ao grande potencial de aplicação comercial, como por exemplo, na oxidação de compostos terpênicos (SCHWAB, FUCHS, 2012; SNEJKO, CASCALES, 2002; VIANA, DA SILVA, 2018). Os terpenos são alcenos naturais caracterizados como sendo

hidrocarbonetos insaturados, e quando apresentam oxigênio em sua estrutura, são denominados terpenoides, podendo se apresentar em diferentes funções químicas, tais como ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e outros (FELIPE, BICAS, 2017). Contudo, todos são estruturados em unidades do isopreno, e a variação no número dessas unidades leva a formação dos monoterpenos, diterpenos, triterpenos além dos tetraterpenos, sendo que os mais simples geralmente são constituintes de óleos essenciais na indústria química (FELIPE, BICAS, 2017; SILVA, BIZZO, 2006b), sendo matéria-prima na cadeia produtiva para a manufatura de diversos produtos dos setores de perfumaria, farmacêutica e de alimentos (SILVA, BIZZO, 2006a). Tais compostos, FIGURA 10, são amplamente encontrados na natureza sendo metabólitos de diferentes plantas (RAY, DASH, 2017).

Figura 10 - Diferentes terpenos e terpenoides.



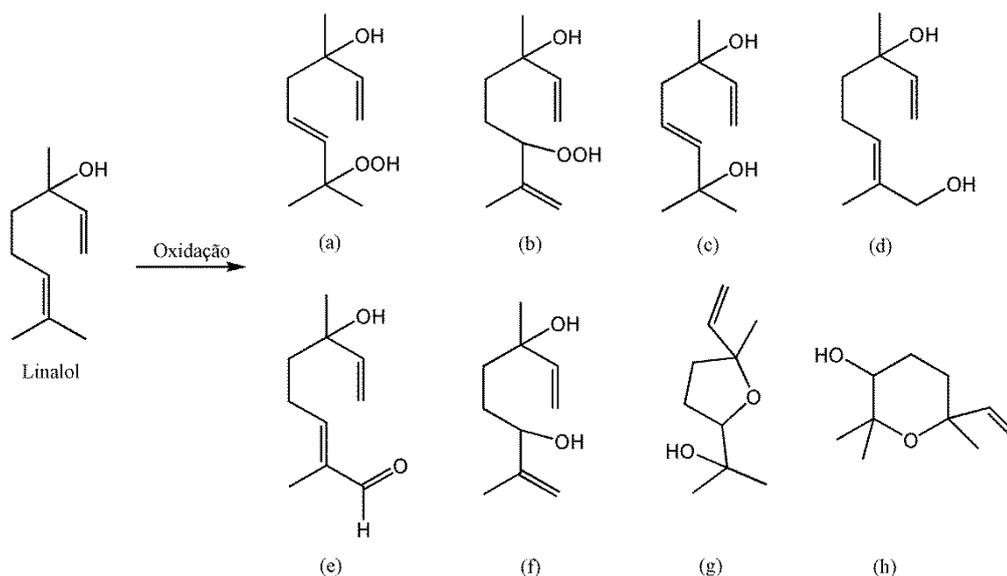
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Essa presença praticamente onipresente transforma esses compostos interessantes para a síntese de outras substâncias empregadas na indústria de química fina, principalmente devido ao seu baixo custo (U\$ 1-2 Kg⁻¹) e a possibilidade de transformação desses compostos em produtos de maior valor agregado (DUETZ, BOUWMEESTER, 2003), tais como o álcool perílico, composto que vem sendo estudado para a prevenção de doenças degenerativas (MARÓSTICA JÚNIOR, PASTORE, 2007), ou ainda, o mentol e carvona (U\$ 30-60 Kg⁻¹) (DUETZ, 2003). O limoneno é um dos monoterpenos mais abundantes na natureza podendo ser encontrado em uma variedade de plantas e ervas além de ser o composto majoritário no óleo essencial da laranja e limão (BECERRA, VILLA, 2018; MARÓSTICA JÚNIOR,

PASTORE, 2007). Os óleos essenciais cítricos são produzidos na maioria dos países industrializados, sendo um subproduto de baixo valor agregado derivado principalmente da produção do suco de laranja, tangerina, limas e limões com um rendimento de 4 Kg para cada 1 tonelada de fruta cítrica processada (SILVA, 2006a).

O linalol (3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol) é um óleo essencial encontrado em diferentes plantas; quimicamente, é monoterpreno alcoólico terciário de cadeia aberta, utilizado principalmente na indústria química como um fixador de fragrâncias, podendo ser empregado na área de produtos domésticos, além de cosméticos e produtos de higiene pessoal (LETIZIA, COCCHIARA, 2003), podendo ainda apresentar uma atividade anticancerígena (IWASAKI, ZHENG, 2016). Apesar de ser encontrado em diversas plantas, o linalol comercial é de origem sintética e é derivado de outro monoterpreno mais barato, o α -pineno (MONTEIRO, VELOSO, 2004; SCHWAB, 2012). O linalol pode ser oxidado na presença de ar em temperatura e pressão ambientes, levando a formação de diferentes produtos de oxidação, FIGURA 11, onde o 7-hidroperoxi-3,7-dimetil-octa-1,5-diene-3-ol, um hidroperóxido, é o produto principal.

Figura 11 - Diferentes produtos da oxidação primária de linalol.



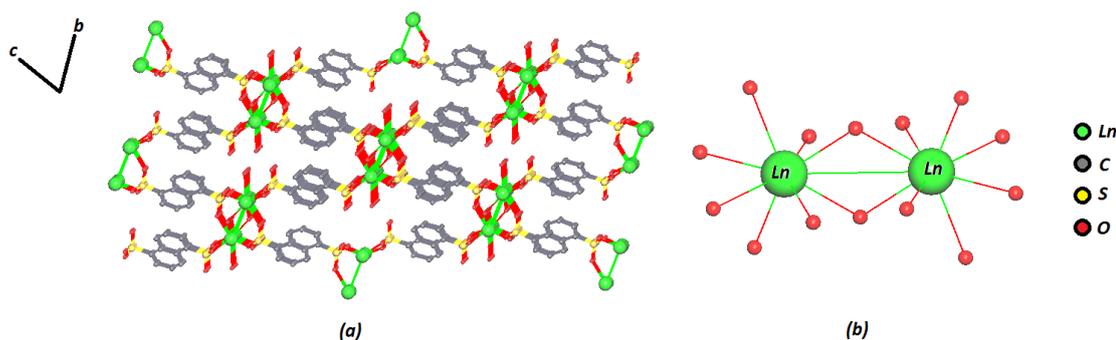
Legenda: Produtos **(a)** 7-hidroperoxi-3,7-dimetil-octa-1,5-dien-3-ol, **(b)** 6-hidroperoxi-3,7-dimetil-octa-1,7-dien-3-ol, **(c)** 2,6-dimetil-octa-3,7-dien-2,6-diol, **(d)** 2,6-dimetil-octa-2,7-dien-1,6-diol, **(e)** 6-hidroxi-2,6-dimetil-octa-2,7-dienal, **(f)** 2,6-dimetil-octa-1,7-dien-3,6-diol, **(g)** 2-(5-metil-5-vinil-tetrahydro-furan-2-il)-propan-2-ol e **(h)** 2,2,6-trimetil-6-vinil-tetrahydro-piran-3-ol.

Fonte: Adaptado (BÄCKTORP, WASS, 2006).

O contato direto dos produtos de oxidação do linalol e limoneno podem provocar dermatites alérgicas sendo que os hidroperóxidos formados apresentam um efeito alérgico maior (BÄCKTORP, 2006; BENNIKE, OTURAI, 2017; BRÅRED CHRISTENSSON, MATURA, 2006; KARLBERG, MAGNUSSON, 1992). Contudo, a formação de compostos cíclicos e heterocíclicos contendo carbono-quiral se mostra bem atrativa para indústria química uma vez que tais compostos podem ser utilizados como intermediários em reações orgânicas cujos produtos apresentam atividade biológica (SHAFATI, 2010). Neste contexto, a oxidação seletiva de linalol para formação de hidroxidoeteres por meio de catalisadores, além da investigação dos mecanismos envolvidos no processo de oxidação se torna interessante. Esses estudos possibilitam o desenvolvimento de técnicas de novas rotas de síntese de produtos com maior valor agregado e com propriedades industriais atrativas.

Um exemplo interessante encontrado na literatura é uma série de compostos poliméricos contendo os íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Pr(III)}, \text{e Nd(III)}$) com o ligante derivado do ácido 1,5-naftalenodissulfônico (NDS), cuja fórmula geral é $\text{Ln(OH)(NDS)} \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Esses compostos foram os primeiros descritos na literatura contendo ligantes dissulfonatos e íons lantanídeos em sua estrutura com o objetivo de obter polímeros de coordenação (SNEJKO, 2002). A estrutura cristalina desses polímeros 3D é formada por unidades diméricas (Ln_2O_{14}), que formam cadeias infinitas que se conectam por meio do ligante NDS que apresenta dois diferentes modos de coordenação do grupo sulfonato com os sítios metálicos, um $\eta^1\mu^1\kappa^1$ e outro $\eta^2\mu^2\kappa^2$, como ilustrado na FIGURA 12.

Figura 12 – Estrutura para o polímero $\text{Ln(OH)(NDS)} \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

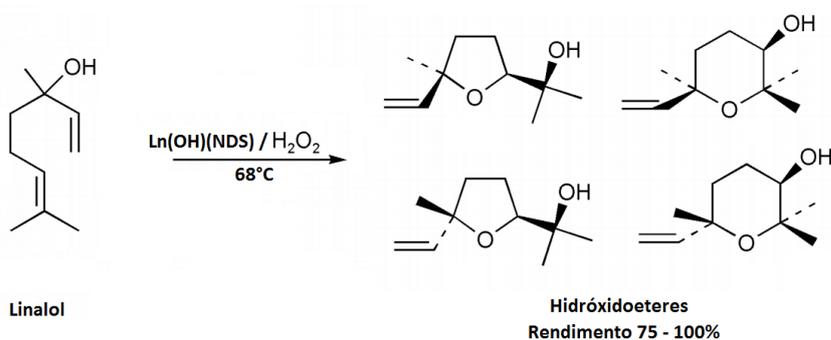


Legenda: (a) Estrutura cristalina $\text{Ln(OH)(NDS)} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ no plano bc . (b) Unidades diméricas.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Esses compostos foram obtidos por meio de reações hidrotérmicas, e apresentam estabilidade térmica na faixa de temperatura entre 310 °C a 510 °C. As atividades catalíticas dos compostos foram testadas para oxidação de linalol na presença de peróxido de hidrogênio utilizando como solvente acetonitrila, dentro de um reator na temperatura de 68°C, FIGURA 13. As amostras se mostraram ativas e altamente seletivas para oxidação de linalol para a formação de hidróxidoeteres, com rendimento variando entre 75% e 100%.

Figura 13 - Esquema de oxidação do linalol.



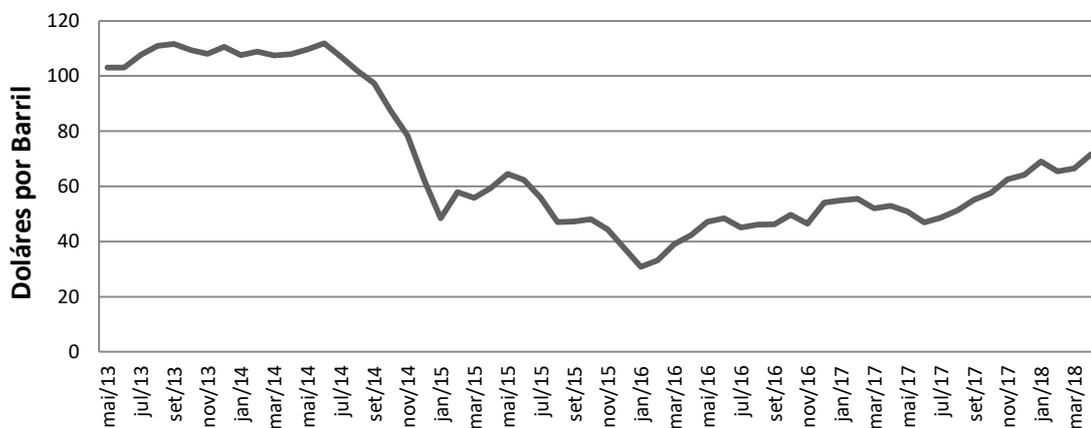
Fonte: Modificado (SNEJKO, 2002). Esquema recortado e adaptado para o texto.

Observa-se que os materiais derivados de ligantes arenossulfônicos geralmente são obtidos a partir de reações solvotérmicas com temperatura entre 160 °C e 180 °C, e apresentam alta estabilidade nas temperaturas de 400 °C a 500 °C, com propriedades interessantes em catálise heterogênea, sendo testados em diversas reações tais como, reações de dissulfurização (GÁNDARA, PUEBLA, 2009; WANG, 2014). Contudo, a atividade catalítica desses compostos vem sendo pouco explorada, existindo, portanto, uma área muito extensa para o estudo das propriedades catalíticas dos íons lantanídeos.

1.1.4 Conversão de Glicerol

O desenvolvimento de um catalisador bem como as suas aplicações, geralmente estão associados a “forças externas”, por exemplo, no início da Primeira Guerra Mundial, os britânicos bloquearam a exportação de salitre (sais de nitrato) para a Alemanha, provenientes do Chile. A necessidade dos alemães acelerou o desenvolvimento do processo Haber-Bosch que permite a fixação de nitrogênio atmosférico para síntese de amônia por meio de um processo catalítico (ERISMAN, SUTTON, 2008; SCHLÖGL, 2003). Atualmente, as aplicações de catalisadores em reações químicas são bem promissoras, até o ano 2012, 90% de todos os processos na indústria química empregavam pelo menos um processo catalítico para obtenção do produto manufaturado (FECHETE, WANG, 2012). Diferentes processos catalíticos vêm surgindo nos últimos anos devido à necessidade, na maioria dos casos, econômica do mercado, tais como o emprego de diferentes compostos no processo de craqueamento do petróleo (GOLMOHAMMADI, AHMADI, 2016; HOSSEINPOUR, FATEMI, 2015) e dissulfurização da gasolina (YU, WANG, 2016; ZHAO, YIN, 2003). Assim, a demanda econômica de um determinado processo e/ou produto impulsiona a pesquisa em diferentes áreas e materiais. Nas últimas décadas, a forte variação dos preços do barril de petróleo, FIGURA 14, é um dos fatores importantes que direciona a pesquisa em diferentes setores. Os valores do barril de petróleo vinham caindo drasticamente no período de julho de 2014 a meados de janeiro de 2016, estimulado principalmente, pela lei de oferta e procura. E como um produto muito estratégico, é susceptível a disputas políticas internacionais.

Figura 14 - Variação do preço do barril de petróleo nos últimos anos.

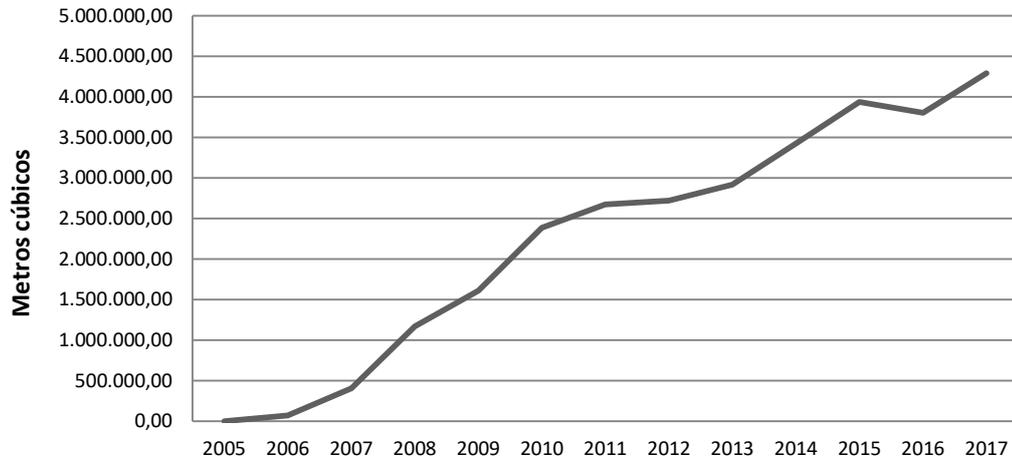


Fonte: Elaborado pelo autor. Dados adaptados da US Energy Information Administration, 2018.

Com a crise internacional de 2008 (BERK, RAUCH, 2016; DA SILVA, DE AREA LEÃO PEREIRA, 2016), os Estados Unidos aumentaram a produção interna de petróleo de baixa qualidade e consequentemente uma fonte mais cara para a produção, sendo o país que mais consome petróleo no mundo, o que se viu após um período, foi a redução do preço do barril de petróleo (KIM, 2018). Essa queda associada à política interna da Arábia Saudita (um dos líderes em produção mundial de petróleo) em manter em alta a produção e distribuição de petróleo no mundo, a fim de afetar diretamente os produtores norte-americanos enfraquecendo a produção de um produto mais caro, além de gerar especulações financeiras (BYRNE, LORUSSO, 2018). A partir de 2016, o que se observa é uma instabilidade política dos maiores produtores de petróleo no mundo devido às intensificações de diversos conflitos, principalmente no oriente médio. A crise política no Iraque, Síria e Afeganistão afetam a distribuição de petróleo e ocasiona um aumento e especulação dos preços de barril de petróleo pelo mundo, associado a isto, houve uma desistência da política internacional da Arábia Saudita em inundar o mercado com barris de petróleo e retomada do controle dos preços, com isso, observa-se um aumento expressivo dos preços por barril. Mudança ocasionada em decorrência do grande volume de investimento dos Estados Unidos em consolidar a tecnologia de fraturamento hidráulico de rocha (*fracking*) (DAVIS, 2017) reduzindo os custos de produção, o que fortaleceu o mercado interno e enfraqueceu a estratégia saudita.

No Brasil, o que se observa após o golpe político de 2016, foi uma mudança da política internacional, com uma redução da autonomia de refino interno do petróleo brasileiro e aumento das importações de petróleo refinado. Como resultado o que se observa no período foi um aumento expressivo dos preços da gasolina, álcool e óleo diesel. Além disso, redução e congelamento dos investimentos na área de educação e saúde só tem a agravar a situação em longo prazo, uma vez que leva a um sucateamento dos grandes centros de pesquisa e universidades por todo o país, inibindo o desenvolvimento de processos de energia alternativos. Essa grande variação dos preços do barril de petróleo associado a uma crescente demanda pela busca de combustíveis alternativos e menos poluentes, impulsionaram fortemente a indústria de biocombustíveis, não somente a âmbito mundial, como também nacional, principalmente a partir de 2005. O grande desenvolvimento da indústria de biodiesel, FIGURA 15, a partir de biomassa leva a formação de glicerol como subproduto de baixo valor agregado da reação.

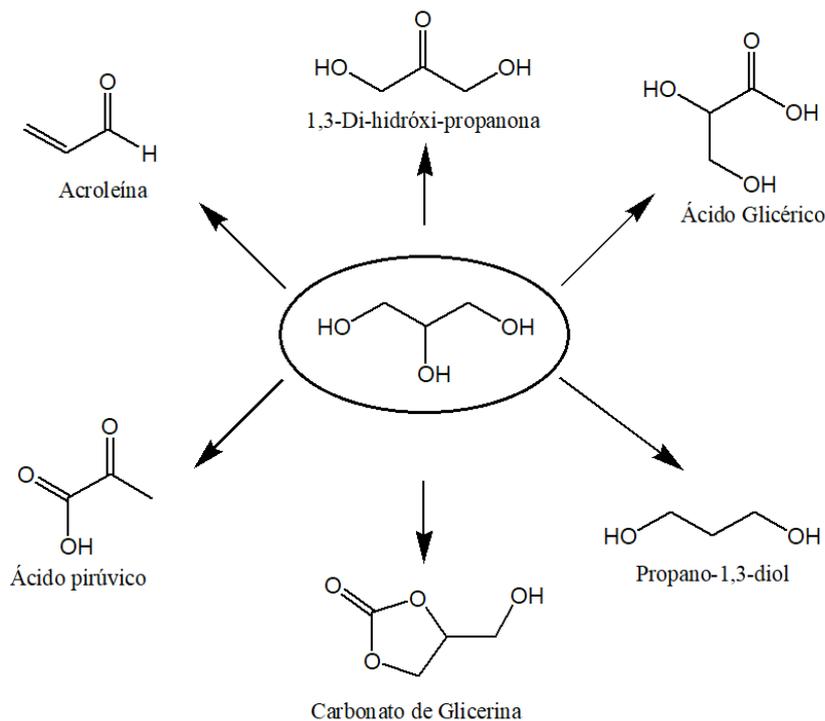
Figura 15 - Produção Nacional de Biodiesel entre 2005 e 2017 (m³).



Fonte: Elaborado pelo autor. Dados adaptados pelo autor da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018.

A crescente abundância de glicerol no mercado levou a uma redução drástica dos preços desde 2006, sendo que em 2014, o preço da tonelada de glicerol cru estava estimado em U\$ 240 (CIRIMINNA, PINA, 2014), quando importado da China, esses valores atingem a faixa de U\$ 50-70 ton⁻¹ (QUISPE, CORONADO, 2013; VALERIO, HORVATH, 2015). Neste contexto, a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado vem chamando a atenção de diferentes pesquisadores que estão tentando explorar as possibilidades de conversão para distintos produtos em diversos tipos de reação, tais como, reações de desidratação para obtenção de acroleína, oxidação seletiva para obtenção de 1,3-di-hidróxi-propanona ou reações de esterificação para obtenção de polímeros altamente ramificados, além de reações de desidratação e hidrogenação seletiva para produção de propano-1,3-diol; além desses compostos ainda é possível obter aditivos para gasolina, dentre outros (ARESTA, DIBENEDETTO, 2009; BEATRIZ, ARAÚJO, 2011; SILVA, CONTIERO, 2014), FIGURA 16.

Figura 16 - Alguns compostos derivados de Glicerol.



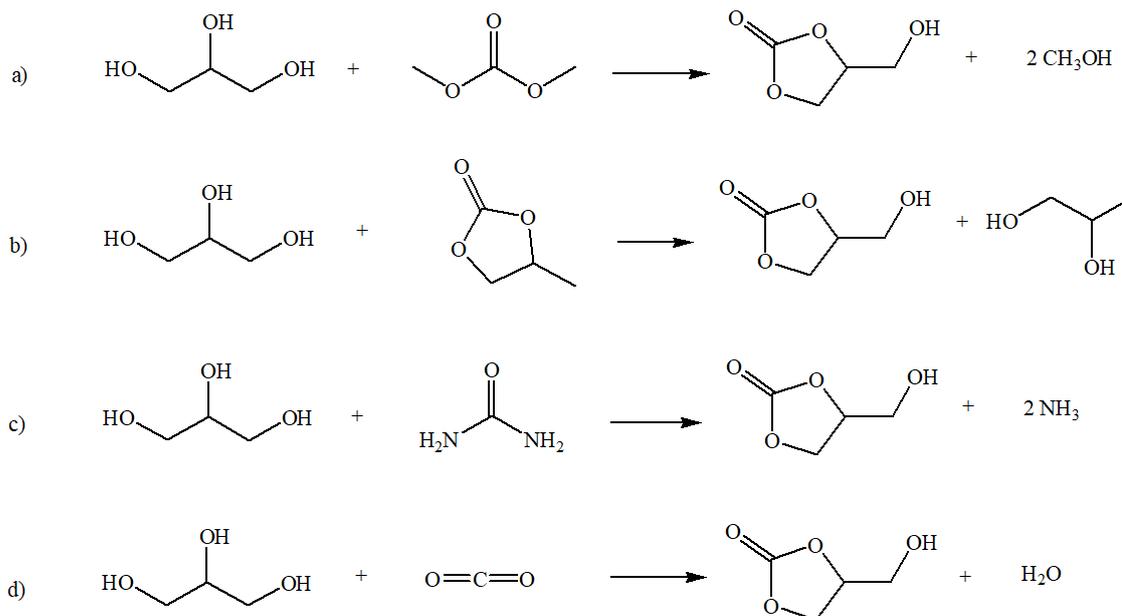
Fonte: Modificado e adaptado pelo autor (ARESTA, 2009), (PAGLIARO, CIRIMINNA, 2007), 2018.

Contudo, o produto de conversão que tem despertado mais atenção nos últimos anos é o carbonato de glicerina um composto que pode ser empregado na indústria de química fina para obtenção de intermediários de reações, além de poder ser empregado como biolubrificantes, destaca-se ainda na indústria plástica, de semicondutores, de polímeros, petroquímica e de cosméticos (OCHOA-GÓMEZ, GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, 2009; TENG, NGOH, 2014). Essa grande versatilidade transforma o carbonato de glicerina em um produto de alto valor agregado, com preço de mercado podendo atingir U\$ 8141 ton⁻¹. Devido ao alto custo para a produção, até o momento apesar das diferentes aplicações o uso é bastante limitado, tendo produção de algumas kilotoneladas por ano (TENG, 2014).

Diferentes rotas utilizando glicerina comercial vêm sendo utilizadas para a produção de carbonato de glicerina nos últimos anos, dentre elas destacam-se a reação com fosfogênio, reações com carbonato de dimetila, carbonato de etileno, dióxido de carbono (SONNATI, AMIGONI, 2013) e ainda, reações com ureia (YOO, MOULOUNGUI, 2003), FIGURA 17. A rota mais estudada consiste em reações derivadas de carbonato de dialquila (TENG, 2014). Todas as reações geralmente apresentam rotas envolvendo tanto catalisadores

homogêneos quanto heterogêneos derivados de ácidos, bases, carbonatos, líquidos iônicos, enzimas, além de óxidos metálicos e hidrotalcitas contendo metais de transição (CHIAPPE, RAJAMANI, 2011; CLIMENT, CORMA, 2010; TENG, 2014; YOO, MOULOUNGUI, 2003). O emprego de materiais poliméricos é bem limitado, restringindo-se apenas à utilização de algumas resinas (YE, REN, 2014).

Figura 17 - Algumas reações para obtenção de carbonato de glicerina.



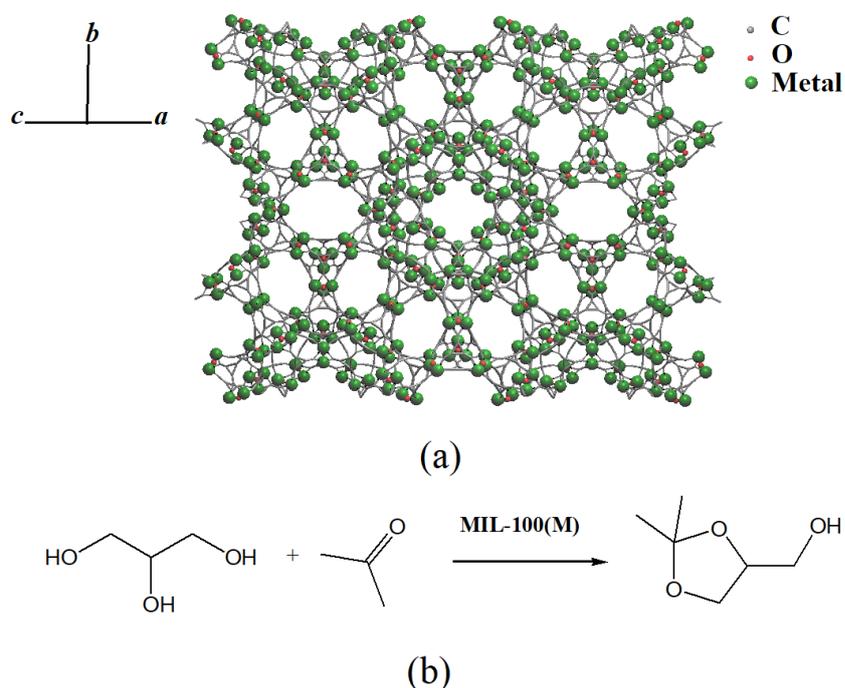
Legenda: Reações de glicerol com **(a)** carbonato de dimetila, **(b)** carbonato de etileno, **(c)** ureia e com **(d)** dióxido de carbono.

Fonte: Modificado e adaptado pelo autor (TENG, 2014), 2018.

A literatura reduzida na área de polímeros para aplicação na rota de obtenção de carbonato de glicerina demonstra a princípio uma limitação do emprego desses materiais, portanto, representa um grande desafio tanto na área acadêmica quanto industrial. Um exemplo interessante e muito recente, envolvendo o emprego de polímeros de coordenação na conversão de glicerina para solketal, um produto de maior valor agregado, poder ser encontrado na literatura (TIMOFEEVA, PANCHENKO, 2017), apesar de não focar na obtenção de carbonato de glicerina, o artigo abre os caminhos e estimula o tipo de proposta para o trabalho apresentado nessa tese, demonstrando que o emprego de polímeros de coordenação pode ser promissor na conversão de glicerina.

No trabalho os autores investigaram a reação de condensação cíclica de glicerol com acetona utilizando uma série de polímeros isoestruturais derivados dos ácidos carboxílicos 1,3,5-btc e 1,4-bdc, combinado com uma série de íons metálicos (Al^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}). Ressalta-se que essa série de polímeros (MIL - *Materials of Institut Lavoisier*) também é conhecida como MIL-100(M) e MIL-53(M) (SERRE, MILLANGE, 2002; VOLKRINGER, LECLERC, 2012; VOLKRINGER, POPOV, 2009), apresenta uma estrutura similar as zeolitas com poros acessíveis para os reagentes e uma porosidade permanente (FIGURA 18), sendo que a incorporação de diferentes metais de transição permite novas propriedades eletrônicas. Tais compostos já vêm sendo aplicados em diferentes reações catalíticas (ARAYA, JIA, 2017; BARBOSA, JULIÃO, 2017; HERBST, KHUTIA, 2014). A reação de glicerol com acetona foi realizada na presença desses polímeros de coordenação, a 70 °C com razão molar glicerol/acetona de, aproximadamente, cinco vezes, tendo acetonitrila como solvente, como esquema apresentado na FIGURA 18.

Figura 18 – Estrutura cristalina e reação de conversão de glicerina.



Legenda: (a) Estrutura cristalina simplificada da série de polímeros MIL-100(M) e (b) Esquema da reação para obtenção de solketal.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Foram observados, valores máximos de conversão de 85,4% e de seletividade para solketal de 97,7% para o polímero denominado MIL-100(Al³⁺) enquanto para o MIL-100(Cr³⁺), observou os menores valores de conversão 4,2%, indicando que a utilização de diferentes metais altera a taxa da reação, devido a modificações na acidez superficial dos polímeros de coordenação e, portanto, desempenham um papel importante nas propriedades catalíticas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo da tese é contribuir para o desenvolvimento de novos polímeros de coordenação com propriedades catalíticas por meio do estudo dos efeitos catalíticos desses materiais em reações orgânicas elementares.

1.2.1 Objetivos específicos

Tendo como objetivos específicos sintetizar e caracterizar polímeros de coordenação derivados de ligantes arenossulfônicos com íons lantanídeos (La³⁺ e Nd³⁺) e avaliar as propriedades estruturais e catalíticas dos mesmos.

Para este trabalho foram definidos os sistemas catalíticos:

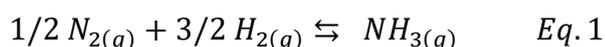
- 1) Reações de condensação cíclica utilizando glicerol e ureia e;
- 2) Oxidação de compostos terpênicos utilizando linalol e peróxido de hidrogênio.

CAPÍTULO 2 – CATÁLISE HETEROGÊNEA

2.1 SÍNTESE DE AMÔNIA E APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Vários exemplos de catalisadores são encontrados na literatura em diferentes aplicações (CHEN, JIANG, 2018; CHENG, LAI, 2018; FIHRI, LEN, 2017; GUAN, LEBLANC, 2018), e sua importância está exatamente no fato de que esses materiais apresentam a capacidade de serem empregados em muitos processos na indústria química. O desenvolvimento industrial nas últimas décadas ocorreu principalmente devido à sua combinação com os estudos acadêmicos nas universidades e nos centros de pesquisas, uma combinação das aplicações e necessidades sociais, levando a um maior entendimento dos processos catalíticos, o que resultou em uma difusão da ciência associada a um desenvolvimento tecnológico (ARMOR, 2011; LINDSTRÖM, PETTERSSON, 2003).

O processo de oxidação de amônia sobre Pt para a obtenção de ácido nítrico já era conhecido desde 1838, e era um importante passo para fixação de nitrogênio e posterior obtenção de fertilizantes (HUNT, 1958; ZENG, IMBIHL, 2009), contudo, não era economicamente viável para substituir a extração de nitrogênio derivado das reservas naturais de Salitre (Nitrato de Sódio) no Chile ou por restos de colheitas ou excrementos de animais ou humanos (CHAGAS, 2007). O processo era até o início do século XX totalmente inadequado, enquanto, discussões a respeito da capacidade de produção agrícola para subsidiar o crescimento populacional já existiam muitos anos antes (ERISMAN, 2008; LANCET, 1899; TERNE, 1898; WILEY, 1886), e a comunidade científica já buscava alternativas para o desenvolvimento de um método eficaz para fixação de nitrogênio. Wiliam Crookes, em seu discurso na Associação Britânica em 1898, já chamava a atenção para o problema da limitação e esgotamento das reservas de salitre no Chile, e a deficiência na produção agrícola da Inglaterra (CHAGAS, 2007; LANCET, 1899; TOPHAM, 1985). No entanto, apesar do problema da fome, somente com a intensificação de conflitos e uma tensão de guerra entre diversos países é que se observou uma maior intensificação das pesquisas na área. Diversas tentativas foram feitas para fixar nitrogênio gasoso em compostos que poderiam ser utilizados para obtenção de fertilizantes e explosivos. Contudo, somente com a intensificação dos estudos de termodinâmica, cinética e estudos catalíticos que se observou um desenvolvimento da reação para obtenção de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio gasoso, conforme a Equação 1.



Em 1901, Henry Le Chatelier já estudava um método de obtenção de amônia, e já tinha percebido que a decomposição da amônia era um processo reversível (CHAGAS, 2007; HUNT, 1958; VAN KLOOSTER, 1938). Após desenvolver seus experimentos sob altas pressões (200 atm) e altas temperaturas (600 °C) utilizando ferro como catalisador, uma contaminação de ar na reação ocasionou uma explosão levando ao falecimento de um de seus ajudantes. Seus estudos de reversibilidade de processos químicos foram a base para o princípio de Le Chatelier, demonstrando que a posição do equilíbrio químico de uma reação pode ser afetada pela temperatura do sistema (ATKINS, JONES, 2009). Inspirado nos experimentos de Le Chatelier e baseado no *Teorema do Calor* publicado por Hermann Walter Nernst em 1906, conhecido atualmente como terceira lei da termodinâmica, que permitia o cálculo das constantes de equilíbrio baseados nos dados térmicos das substâncias puras envolvidas na reação (ATKINS, JONES, 2009), Haber conseguiu desenvolver a produção de 18 g de amônia por hora em um sistema de alta pressão (172 atm) e alta temperatura (600 °C) utilizando ósmio e urânio como catalisadores (MODAK, 2002).

Devido à dificuldade na obtenção dos metais utilizados como catalisadores, a empresa BASF ("*Badashe Analine and Soda Fabrik*") a fim de comercializar o processo, investiu na busca e desenvolvimento de um processo eficiente que tivesse como catalisador, elementos baratos e abundantes na natureza (CHAGAS, 2007; LIU, 2014a; MODAK, 2002). Em 1909, Bosch em conjunto com seus colegas testaram diferentes materiais e perceberam que amostras de magnetita (Fe_3O_4) contaminadas com diversos traços de metais apresentavam rendimentos satisfatórios e em 1910, foi desenvolvido o primeiro sistema de alta pressão com capacidade de produção de 18 kg de amônia por dia. Os esforços e colaboração de diferentes pesquisadores, combinado com financiamento e investimentos, possibilitou em 1913, a implementação da primeira planta comercial a alta pressão com uma produção de 10 a 30 toneladas de amônia por dia (MODAK, 2002). Assim, a base para a produção de derivados de nitrogênio de forma industrial estava estabelecida, e por coincidência ou não, em julho de 1914, observa-se o início da primeira Guerra Mundial (TOPHAM, 1985).

Atualmente, o processo de síntese de amônia, também conhecido como processo de Haber-Bosch, produz amônia a partir de seus elementos e é a base para a síntese de diversos derivados de nitrogênio como, por exemplo, fertilizantes, síntese de ácido nítrico e seus derivados, além de explosivos, fármacos e produtos de limpeza (CHAGAS, 2007). Paralelo à busca e solução para o problema de fixação de nitrogênio, o que se observou foi um grande desenvolvimento da engenharia química, reconhecimento da importância do equilíbrio

termodinâmico, princípio da reversibilidade de um processo e ainda o entendimento das interações das moléculas com o catalisador. E apesar de vários processos na área industrial, atualmente, terem sido solucionados, ainda é viável o desenvolvimento de novos processos e catalisadores mais eficientes.

2.2 O CATALISADOR NA REAÇÃO DE SÍNTESE DA AMÔNIA

Um catalisador é uma substância que quando em pequena quantidade no sistema reacional, acelera em muitos casos a taxa da reação desejada sem sofrer alterações significativas ao fim do processo (CAVANI, TRIFIRÓ, 1997; MISONO, 2013). Assim, o catalisador altera a taxa da reação para se aproximar do equilíbrio, mas sem alterar o equilíbrio da reação. É importante distinguir entre a cinética da reação, ou seja, a taxa da reação e a termodinâmica da reação, ou seja, a constante de equilíbrio da reação. Ressalta-se que a energia de Gibbs independe do caminho, ou seja, é uma função de estado e, portanto, a variação de energia de Gibbs para uma dada reação não é alterada pelo emprego de diferentes catalisadores na reação. Durante a reação, existe uma modificação nas composições dos reagentes e produtos, e esta composição vai sendo alterada até atingir o equilíbrio, o que o catalisador faz é acelerar essa taxa. A condição de equilíbrio (a temperatura e pressão constantes) é dada para um mínimo de energia de Gibbs, onde a variação da energia de Gibbs é nula. A síntese da amônia a partir dos seus elementos constituintes é reversível e pode ser descrita, como já mencionado, pela Equação 1, e apresenta um $\Delta H^0_{298K} = -45,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, caracterizando-se, portanto, como uma reação exotérmica e espontânea, $\Delta G^0_{298K} = -16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sendo que a constante de equilíbrio para a reação química pode ser dada pela Equação 2, considerando que os compostos apresentam comportamento de gás ideal.

$$K_{eq} = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^2 \cdot P_{H_2}^{3/2}} \quad Eq. 2$$

Por ser uma reação reversível, pode-se obter amônia, por meio da reação direta a partir de seus elementos constituintes, ou seus elementos constituintes por meio da reação inversa, decomposição de amônia. O aumento na temperatura favorece a reação de decomposição de amônia, deslocando o equilíbrio para a formação de nitrogênio e hidrogênio. Já o aumento da pressão causa uma redução do volume na proporção de 2:1 e favorece a

formação de amônia pela reação direta, levando a um maior rendimento (CHAGAS, 2007; MODAK, 2002). Assim, decorre que a reação de formação de amônia é favorecida a baixas temperaturas e a altas pressões. Sendo que as condições de equilíbrio em diferentes temperaturas fornece a termodinâmica da reação sem fornecer nenhuma informação sobre a taxa da reação. Contudo, a reação não se processa a baixas temperaturas, uma vez que tanto a energia média de ligação do nitrogênio ($\Delta H = 945 \text{ kJ mol}^{-1}$) e do hidrogênio ($\Delta H = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$) na fase gasosa são altas (ATKINS, JONES, 2009), e a dissociação ocorre somente quando o sistema atinge a temperatura de 3000 e 1000 °C, para gás nitrogênio e hidrogênio, respectivamente (MODAK, 2002). Assim, a reação não pode ser realizada a baixa temperatura e o aumento da temperatura favorece a reação de decomposição de amônia.

O catalisador desempenha uma função muito importante no processo de formação de amônia. A utilização de magnetita (Fe_3O_4), como catalisador, favorece a reação uma vez que ocorre uma interação entre as moléculas dos gases nitrogênio e hidrogênio na superfície do catalisador. Essas interações reduzem a energia de ativação da reação, uma vez que enfraquece as ligações entre os átomos N-N e H-H, acelerando a reação direta para formação de amônia (LIU, 2014a; MODAK, 2002). Esse processo reduz as condições de temperaturas extremamente altas para a reação, assim, o uso do catalisador favorece a reação, sendo que a condição ótima do sistema é uma que compensa a perda de rendimento de amônia com a elevação da temperatura. Assim, o catalisador acelera a taxa da reação, que irá depender da temperatura e da capacidade de conversão dos reagentes. Para melhores valores de conversão da reação, a melhor condição é temperatura por volta de 400-600 °C e pressões entre 150-200 atm (LIU, 2014a; TOPHAM, 1985).

2.3 O PAPEL DO CATALISADOR EM UMA REAÇÃO CATALÍTICA

De uma forma geral, as reações catalíticas podem ser classificadas como homogêneas e heterogêneas. As reações catalíticas homogêneas são reações em que tanto o catalisador quanto os reagentes constituem uma única fase, geralmente líquida ou gasosa. Enquanto, nas reações catalíticas heterogêneas, os reagentes e o catalisador apresentam-se em fases distintas, geralmente o catalisador encontra-se em fase sólida e os reagentes em fase líquida ou gasosa (CHEN, 2018; HANEFELD, LEFFERTS, 2018). Dada uma reação homogênea qualquer, expressa pela Equação 3, tem-se que a equação química representa o equilíbrio entre todas as espécies no sistema.

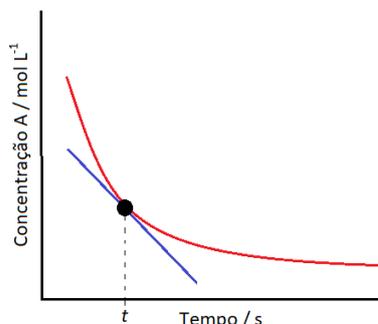


A taxa da reação (r) ou a velocidade instantânea de uma reação pode ser dada em função da variação da concentração dos reagentes ($[A]$, $[B]$) ou produtos ($[C]$, $[D]$) em um instante de tempo da reação (t), e leva em consideração os coeficientes estequiométricos (x, y, w e z), e é expressa pela Equação 4 (ATKINS, JONES, 2009; CANAGARATNA, 1973; MISONO, 2013).

$$r = -\frac{1}{x} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{y} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{w} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{z} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad \text{Eq. 4}$$

Variações relativas à concentração inicial dos reagentes A ou B , são denominadas valores de conversão da reação. A maior parte das reações desaceleram à medida que ocorre o consumo dos reagentes. Sendo que para determinar a velocidade da reação em um determinado tempo, pode-se traçar a tangente no ponto t correspondente do gráfico de concentração *versus* tempo, em que a inclinação da tangente é a taxa da reação ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$), conforme FIGURA 19 (ATKINS, JONES, 2009).

Figura 19 - Taxa da reação no ponto t em relação ao reagente A .



Nota: A taxa da reação é dada pela inclinação da reta tangente (azul) no ponto t .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A taxa da reação pode ser expressa em função das concentrações dos reagentes por meio da lei das velocidades das reações. Para a Equação 3, que depende da concentração dos reagentes A e B , esta pode ser dada na forma da Equação 5:

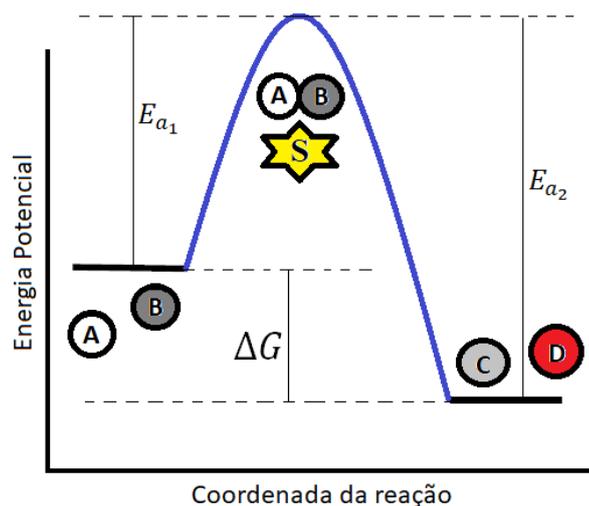
$$r = k \cdot [A]^a [B]^b \quad \text{Eq. 5}$$

Onde k é a constante de velocidade da reação e a e b são as ordens de reação em relação aos reagentes A e B , respectivamente.

Se o coeficiente a for igual a 1, observa-se uma reação de primeira ordem em relação ao reagente A , uma vez que a taxa da reação é proporcional a primeira potência, se a for igual a 2, tem-se uma reação de segunda ordem, uma vez que a taxa da reação é proporcional a segunda potência em relação ao reagente A . A mesma observação vale em relação ao reagente B . Sendo a ordem total da reação igual à soma dos expoentes a e b . Várias reações são de primeira ou segunda ordem em relação a cada reagente, contudo, algumas reações têm ordens diferentes (ATKINS, JONES, 2009), em alguns casos a ordem da reação em catálise heterogênea podem assumir valores fracionários ou até mesmo valores negativos devido aos vários mecanismos complexos existentes.

A reação de decomposição de amônia em nitrogênio e hidrogênio, por exemplo, apresenta uma ordem 0 e sua lei de velocidade é dada como; $r_{NH_3} = k$, na presença do catalisador heterogêneo (magnetita). Indicando que a decomposição da amônia ocorre em uma taxa de reação constante e não depende da concentração inicial de amônia. Vale ressaltar que a lei da velocidade é determinada experimentalmente e não pode a princípio, ser obtida a partir da equação química (ATKINS, JONES, 2009). A posição de equilíbrio da reação na Equação 3, é dada pela termodinâmica. A energia potencial de uma reação catalítica homogênea pode ser expressa como apresentado na FIGURA 20.

Figura 20 - Gráfico de energia potencial envolvida na reação de catálise homogênea.



* S - Sítio ativo disponível no sistema.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Pela FIGURA 20, observa-se que os reagentes A e B durante a reação, se combinam para formar o complexo ativado $A - B$, que é um estado de transição entre os reagentes e os produtos que interage com o sítio ativo disponível no sistema (S). A energia de ativação para a formação do complexo ativado é dada por E_{a_1} levando posteriormente a formação de C e D . Para a reação, a energia no processo pode ser transferida, levando a formação dos reagentes A e B novamente, a partir dos produtos C e D , sendo E_{a_2} , a energia de ativação para o processo inverso. A variação da energia de Gibbs da reação é dada pela diferença de E_{a_1} e E_{a_2} , e no caso de um sistema termodinâmico sofrer um processo isotérmico e sem uma variação de entropia, a variação de energia de Gibbs, nesse caso, se iguala a variação de entalpia durante o processo, de forma que a diferença de energia E_{a_2} e E_{a_1} pode expressar a entalpia da reação, que no exemplo é negativa e representa uma reação exotérmica.

A taxa da reação para atingir a composição no equilíbrio muda de um catalisador para o outro, mas a composição no equilíbrio é a mesma, o que é expresso pela constante de equilíbrio da reação, como já mencionado anteriormente. Considerando um caso simples, uma transformação de R para P , onde R representa um reagente e P um produto, caso válido somente para etapas elementares da reação, em que a reação direta e inversa é de primeira ordem em relação aos reagentes (R) e produtos (P) e as taxas da reação no equilíbrio são idênticas e podem ser dadas pela relação da Equação 6.

A taxa da reação direta é dada por:

$$r = k[R]$$

A taxa da reação inversa é dada por:

$$r = k'[P]$$

Assim, a taxa da reação global é dada por:

$$r = -d[R]/dt = k[R] - k'[P]$$

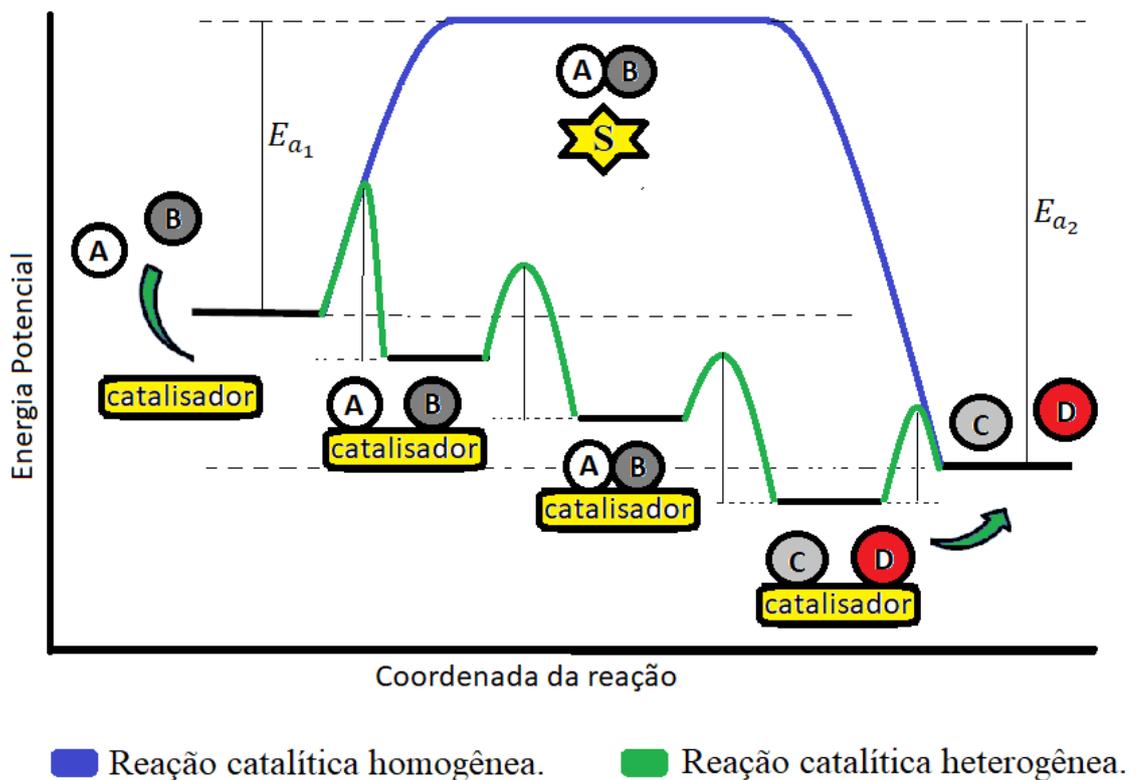
No equilíbrio as variações dos reagentes e produtos são nulas, desde que não haja perturbações externas, de forma que a equação 6 é válida.

$$k[R] = k'[P] \quad Eq. 6$$

A razão $[P]/[R]$ é determinada pela constante de equilíbrio da reação. Quando se utiliza um catalisador ativo na reação, a energia de ativação para a formação dos produtos (E_{a_1}) é menor e a taxa da reação para atingir o equilíbrio é mais rápida e se o catalisador for menos ativo, observa-se que a taxa de reação mais lenta, contudo, E_{a_1} continua sendo menor do que comparado com a reação na ausência do catalisador (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDIET, 2017; MISONO, 2013).

Considerando agora que a mesma reação dada pela Equação 3, ocorra por meio de uma reação catalítica heterogênea, onde agora o catalisador se encontra na fase sólida e os reagentes na fase líquida ou gasosa. Observa-se que o processo de adsorção das espécies químicas sobre a superfície do catalisador é uma etapa essencial para o funcionamento do catalisador e determina o comportamento do catalisador nas condições estabelecidas para as reações heterogêneas, FIGURA 21.

Figura 21 - Gráfico de energia potencial envolvida na reação catalítica heterogênea.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Assim, quando o reagente *A* entra em contato com *B* na presença de uma superfície sólida, tanto *A* quanto *B* podem ser adsorvidos na superfície, existindo, portanto, uma energia de ativação referente ao processo de adsorção dos reagentes, assim, as espécies adsorvidas *A* e *B*, podem se transformar nos produtos *C* e *D* adsorvidos que posteriormente, transformam-se nos produtos *C* e *D* desorvidos e livres em solução, conforme apresentado na FIGURA 21.

Através do diagrama de energia para a reação catalítica heterogênea, observa-se que o catalisador permite uma coordenada de reação alternativa comparada à da reação sem o catalisador, sendo que essa rota é energeticamente mais favorável. Assim, a reação catalítica heterogênea é uma combinação de diversas etapas sucessivas que ocorrem no sistema, e geralmente a reação na superfície, formação do complexo ativado adsorvido, $[A - B_{ads}]$, é a etapa determinante da reação e conseqüentemente, determina a taxa da reação. Observa-se ainda que os estados iniciais e finais da reação catalisada e da não catalisada são os mesmos, isso indica que o catalisador pode provocar uma mudança significativa na taxa da reação, contudo, não tem efeito algum sobre a termodinâmica da reação, ou seja, sobre a condição de equilíbrio. Essa característica do catalisador é um princípio básico para os estudos catalíticos.

Um exemplo que ilustra o papel do catalisador e a essência do processo catalítico é a reação de oxidação de monóxido de carbono catalisada por metais nobres, tais como, o paládio, platina e ródio (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDIET, 2017; MISONO, 2013). É uma reação interessante que ocorre no sistema de exaustão dos automóveis e representa uma das muitas aplicações diretas da catálise no dia a dia das pessoas. A reação é apresentada na Equação 7 e um esquema do diagrama de energia é apresentado na FIGURA 22.

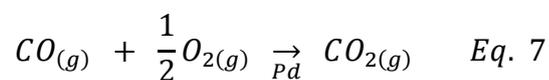
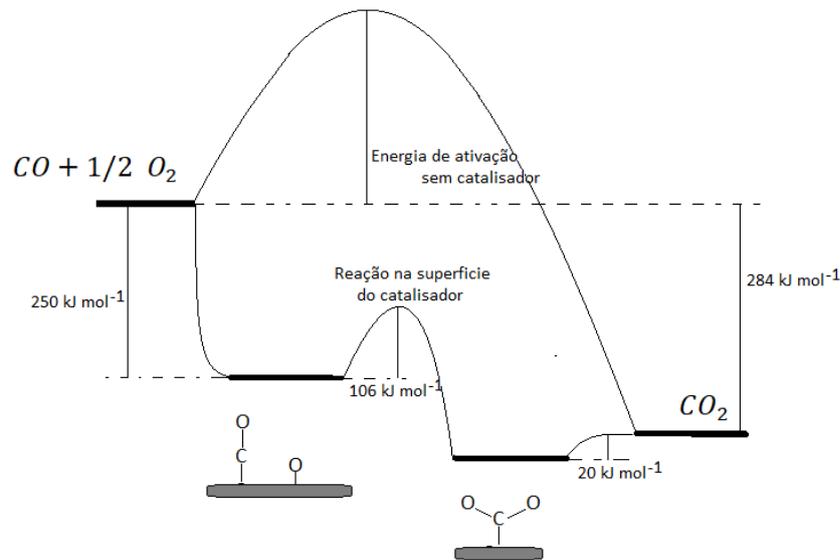
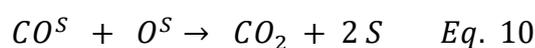


Figura 22 - Diagrama de energia para oxidação de monóxido de carbono catalisada por paládio.



Fonte: Modificado e adaptado para o texto (MISONO, 2013), 2018.

Os metais nobres, no caso átomos de paládio, presentes na superfície representam os sítios ativos no processo, ou seja, onde a reação de fato irá ocorrer. A reação catalítica se inicia com a adsorção de CO e O_2 na superfície de paládio. Tem-se que a molécula de gás oxigênio apresenta dois átomos de oxigênio ligados com uma energia média de ligação de 494 kJ mol^{-1} , contudo, ao atingir a superfície do catalisador dissocia-se em dois átomos de oxigênio reativos, onde a energia de dissociação dessa etapa que é endotérmica é compensada pela adsorção na superfície do catalisador, por meio da formação de ligações com o Pd no sítio ativo (S). Posteriormente, o átomo de oxigênio e a molécula de monóxido de carbono adsorvidos na superfície reagem levando à formação de CO_2 , uma molécula mais estável e pouco reativa que interage de forma mais fraca com Pd, e que se desorve da superfície quase que instantaneamente (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDIET, 2017). Ao final, o sítio ativo no catalisador fica livre e tem-se então, continuidade no processo, iniciando mais um ciclo da reação. As etapas são esquematizadas na sequência de Equações de 8 a 10.



A energia de ativação associada com a reação entre CO e os átomos de O é de 106 kJ mol^{-1} , sendo que a dessorção do produto da superfície de paládio é de aproximadamente, 20 kJ mol^{-1} . Quando se compara a reação de oxidação catalisada com a reação não catalisada, observa-se que o estágio de maior dificuldade para a reação não catalisada está em atingir a energia de dissociação da molécula de oxigênio, contudo, a utilização do catalisador facilmente promove a ruptura da ligação $O - O$ e favorece as reações e etapas subsequentes, e representa a função principal do Pd nessa reação. Caso o átomo de oxigênio adsorvido na superfície do paládio formasse uma ligação muito estável, as etapas posteriores teriam dificuldade na formação de CO_2 , uma vez que os estados iniciais e finais da reação não mudam na presença do catalisador, e até mesmo na ausência deste. Assim, se o primeiro estágio da reação fosse muito exotérmico, o primeiro estágio correria facilmente; no entanto, os outros estágios deveriam ser endotérmicos para compensar a diferença de energia do estado final e inicial. Assim, nota-se que a seleção de um catalisador eficiente para a reação de oxidação de monóxido de carbono, está na habilidade do catalisador escolhido em formar ligações com os átomos de oxigênio na superfície, mas com uma estabilidade termodinâmica moderada, ou seja, o nível de energia para adsorção não pode ser muito afastado do nível de energia inicial ou tão abaixo do nível de energia final para a reação. Com isso, tem-se que um dos princípios básicos para escolha de um catalisador eficiente está relacionado com o tipo de interação deste com os intermediários da reação, de forma apropriada (MISONO, 2013). No entanto, a identificação dos intermediários da reação não é nada trivial e muitas das vezes representa um dos maiores problemas em catálise. Diferentes técnicas experimentais podem ser utilizadas para a identificação dos possíveis intermediários, tais como espalhamento de raios X a baixo ângulo (PAGLIARO, 2005) e espectroscopia de espalhamento Raman (HARTMAN, WONDERGEM, 2016; STAIR, 2001).

2.4 PROPRIEDADES DO CATALISADOR

Os catalisadores aceleram as taxas das reações permitindo que várias reações de importância industrial possam ser realizadas (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2017), portanto, são empregados em diferentes processos com aplicações diretas como, por exemplo, na indústria automobilística e na produção de amônia para síntese de fertilizantes e explosivos. Muitos catalisadores de alto desempenho são utilizados para aumentar o

rendimento do processo, contudo, o preparo e a utilização de diferentes materiais como catalisadores é uma mistura de arte e ciência, mas acima de tudo, muita experiência. As características que determinam o emprego do catalisador em um processo podem ser determinadas baseadas em algumas propriedades, tais como altos rendimentos no preparo, estabilidade térmica e estrutural, além de resistência mecânica, viabilidade econômica, dentre outras (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDIET, 2017). No entanto, atividade catalítica, seletividade e tempo de vida, são características importantes que garantem a funcionalidade do catalisador, pelo menos em um primeiro momento (CAVANI, TRIFIRÓ, 1997).

A atividade catalítica de um catalisador pode ser expressa em termos de taxa de produção (r) pela relação de mols de um produto (D) por volume ou massa do catalisador empregado (C) por hora de reação (t_r), ou ainda, pela frequência “turnover” (TOF) que expressa à atividade pela relação de mols de um produto (D) por número de sítios ativos em mols do catalisador empregado (n_s) por hora de reação (t_r), como apresentado nas Equações 11 e 12, respectivamente (CAVANI, TRIFIRÓ, 1997; KOZUCH, MARTIN, 2012). Observa-se que se a taxa de produção do produto por volume do reator for grande, o tamanho do reator pode ser menor (MISONO, 2013). Ainda é possível expressar a atividade de um catalisador pelos valores de conversão, ou seja, a quantidade de reagente consumido no final da reação (D_{final}) em relação à quantidade inicial ($D_{inicial}$), Equação 13.

$$r = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_D}{Kg_C \cdot t_r} \quad (\text{mol kg}^{-1} \text{ t}_r^{-1}) \quad \text{Eq. 11}$$

$$TOF = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_D}{n_s \cdot t_r} \quad (\text{h}^{-1}) \quad \text{Eq. 12}$$

$$C_{\%} = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_{D_{final}}}{n^{\circ} \text{ mols}_{D_{inicial}}} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Eq. 13}$$

A seletividade é uma característica interessante do catalisador, durante uma reação pode ocorrer a formação de diferentes produtos termodinamicamente estáveis que, muitas das vezes, não são desejados para o processo. Um catalisador pode influenciar no caminho da reação levando ao favorecimento de um produto frente aos outros, tal característica é uma das mais atrativas na utilização do catalisador (MISONO, 2013). A seletividade pode ser expressa em relação ao número de mols do produto desejado (D) em relação ao número de mols de um reagente convertido (A), Equação 14, ou ainda, pode se obter a seletividade relativa, que é a

seletividade do produto desejado (D) em relação a todos os produtos formados ($E, F, G \dots$), Equação 15 (CAVANI, TRIFIRÓ, 1997; MISONO, 2013).

$$S_{\%} = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_D}{n^{\circ} \text{ mols}_A} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Eq. 14}$$

$$S_{\%} = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_D}{n^{\circ} \text{ mols}_E + n^{\circ} \text{ mols}_F + n^{\circ} \text{ mols}_G \dots} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Eq. 15}$$

Uma alta atividade catalítica e bons valores de seletividade, nem sempre são garantias de uma aplicação para o material. Os catalisadores podem ser colocados nos reatores específicos para uma dada reação, e durante esse processo de desenvolvimento do reator, podem ser formados grânulos do catalisador de tamanho apropriado, e conseqüentemente, efeitos relacionados à difusão de massa e calor podem aparecer e afetar diretamente todos os dados cinéticos da reação obtidos em laboratório, inviabilizando totalmente o emprego do material. Além disso, na teoria, ao final da reação o catalisador não sofre nenhuma mudança significativa, contudo, após alguns ciclos da reação, o catalisador pode sofrer um processo de deterioração de forma gradual, e essa degradação afeta diretamente no custo de produção do produto desejado (BARTHOLOMEW, 2001; CAVANI, TRIFIRÓ, 1997; MISONO, 2013). Essa deterioração pode ser devido à desativação do catalisador por meio de um processo de envenenamento dos sítios ativos, por meio da formação de intermediários, reagentes ou subprodutos adsorvidos nesses sítios (BARTHOLOMEW, 2001), ou ainda formação de coque nos sítios por meio do processo de condensação ou polimerização dos reagentes e produtos. A destruição mecânica do catalisador devido aos processos de separação, agitação mecânica e atrito é também um fator importante que afeta o tempo de vida do catalisador (BARTHOLOMEW, 2001; CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2017). Geralmente, o catalisador comercial apresenta um tempo de vida de meses ou anos antes de ser trocado, em alguns casos pode sofrer um processo de recuperação dos sítios ativos no processo.

O controle de todas essas variáveis é um desafio tanto acadêmico quanto industrial, prático e teórico, o que faz com que os estudos catalíticos, principalmente na área de catálise heterogênea, sejam bem árduos, mas com possibilidades bem promissoras à medida que avança o conhecimento científico nos processos, nas propostas e situações impostas.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS

Para o trabalho foram utilizados como ligantes arenossulfônicos, os sais derivados dos ácidos 4-sulfobenzoico e 5-sulfoisoftálico, com suas estruturas apresentadas na FIGURA 9 (itens a e c) e abreviados com as siglas *4-psb* e *5-sis*, respectivamente. A obtenção dos compostos apresentados neste trabalho envolveram reações solvotérmicas com temperaturas elevadas, além de reações com aquecimento brando e agitação sendo que diferentes solventes foram empregados para fornecer interações distintas no meio reacional. Os compostos denominados *Nd-5sis*, *Nd-psb* e *La-psb* se mostraram com sínteses satisfatórias com bons rendimentos e boa reprodutibilidade. Contudo, somente o composto *Nd-5sis* foi empregado para os testes catalíticos devido aos seus dados de caracterização estrutural permitir a posterior discussão e correlação de atividade catalítica nas reações testadas.

O método de crescimento de cristais em gel (MORENO, SARIDAKIS, 2002), também foi utilizado. Contudo, durante algumas reações foi realizada a hidrólise parcial de colágeno para aumentar a viscosidade do meio reacional e reduzir a mobilidade dos reagentes favorecendo a obtenção de monocristais. Apesar de favorecer a formação de cristais, tais sínteses referentes aos compostos denominados *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* não se mostraram reprodutíveis e apresentaram baixo rendimento limitando, portanto, suas aplicações na área de catálise.

3.2 SÍNTESES

3.2.1 Síntese do composto *Nd-5sis*:

Uma mistura contendo 10 mmol (2,682 g) do sal do ácido 5-sulfoisoftálico monossódico e 10 mmol (3,214 mg) de acetato de neodímio(III) hidratado dissolvidos em 80 mL de água, foi transferida para um recipiente de Teflon, posteriormente, foi adicionado 80 mL de etanol. A solução foi alocada em uma autoclave e em seguida, foi realizado um aquecimento a 160 °C por 20 horas, acompanhada de uma taxa de resfriamento de 1,5 °C h⁻¹. Após atingir a temperatura ambiente, observou-se a formação de monocristais de coloração rosa. Rendimento de 85% em relação à massa total de reagentes.

3.2.2 Síntese do composto *Nd-5sis-gel*:

Inicialmente foi preparada uma solução de 300 mg de colágeno em 10 mL de água. Esta solução foi levada a aquecimento a 70°C durante 30 minutos e reservada. Posteriormente, uma solução do sal do ácido 5-sulfoisoftálico monossódico (0,1 mmol, 26,82 mg) dissolvido em 5 mL de dimetilformamida (DMF) e 5 mL de água foi preparada, seguida, de uma segunda solução aquosa, 5 mL, contendo 0,5 mmol de acetato de neodímio(III) hidratado. As soluções contendo o ligante e o íon Nd^{3+} foram adicionadas lentamente à solução aquosa de colágeno. Após alguns meses (aproximadamente, 7 meses) foi observada a formação de alguns poucos monocristais de coloração rosa no gel formado na solução, que foram filtrados e deixados para secar a temperatura ambiente.

3.2.3 Síntese do composto *La-5sis-gel*:

Similar ao composto *Nd-5sis-gel*, inicialmente foi preparada uma solução aquosa de colágeno. Uma solução do sal do ácido 5-sulfoisoftálico monossódico (0,4 mmol, 107,4 mg) dissolvido em 10 mL de metanol foi preparada, seguida, de 10 mL de uma solução aquosa de cloreto de lantânio(III) hepta-hidratado (0,2 mmol; 74,3 mg). As soluções contendo o ligante e o íon La^{3+} foram adicionadas lentamente à solução de colágeno e após aproximadamente um mês foi observada a formação de alguns poucos monocristais translúcidos na solução. Parte desses cristais foram filtrados e deixados para secar à temperatura ambiente onde observou a perda de cristalinidade da amostra após algumas horas.

3.2.4 Síntese do composto *Nd-psb*:

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de 10 mL de acetato de neodímio hidratado (0,67 mmol; 215,0 mg). Posteriormente, esta solução foi adicionada a 10 mL de uma solução aquosa do sal ácido 4-sulfobenzoato monopotássico (1mmol; 240 mg). A solução resultante foi levada a agitação na temperatura de 60°C por aproximadamente 20 minutos. Após alguns minutos foi observada a formação de um precipitado de coloração rósea que foi filtrado e deixado para secar a temperatura ambiente.

3.2.5 Síntese do composto *La-psb*:

O sal ácido 4-sulfobenzoato monopotássico (1 mmol, 240 mg) foi dissolvido em 5 mL de água. Então, esta solução foi adicionada lentamente uma solução aquosa 5 mL de cloreto de lantânio hepta-hidratado (0,67 mmol; 248,8 mg) e 10 mL de etanol. Esta solução resultante foi transferida para um recipiente de Teflon e alocada em uma autoclave. Posteriormente, foi realizado um aquecimento de 160 °C por 30 horas, seguida de uma taxa de resfriamento de 1,5 °C h⁻¹. Após atingir a temperatura ambiente, observou-se a formação de um precipitado branco.

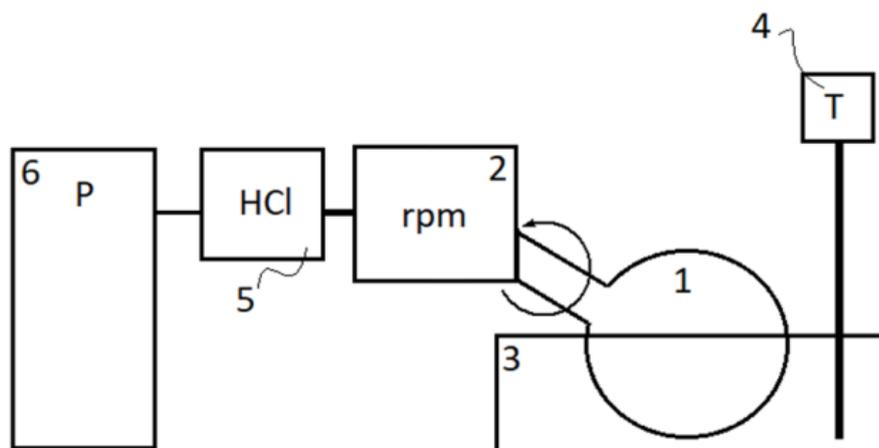
3.3 TESTES CATALÍTICOS

3.3.1 Reação de condensação cíclica de glicerol e ureia:

Uma ilustração esquemática do reator em batelada utilizado para a reação de condensação cíclica de glicerol e ureia construído nesse trabalho é apresentada na FIGURA 23. O reator foi adaptado a partir de um rota-vapor IKA modelo RV 10 basic, em conjunto com um bomba de vácuo da PRISMATEC modelo 127 com motor de 1720 rpm, além de uma chapa de aquecimento marca FISATOM modelo 752A 650 W e componentes diversos para vedação e conexão das partes.

Os testes catalíticos foram realizados no reator batelada (1) com volume de 150 mL e controlado por um sistema de rotação (2) a velocidade de 130 rpm, acoplado a um tanque (3) de 500 mL com controle de temperatura e banho de aquecimento. Um termômetro (4) foi adicionado no sistema em conjunto com um dispositivo de captura de amônia (5) contendo uma solução de ácido clorídrico (1 mol L⁻¹) e uma bomba de vácuo (6) com uma variação de pressão de 10 kPa. Em um experimento típico, 12,610 g de glicerol comercial, 8,225 g de ureia e 250 mg do composto *Nd-5sis* foram colocados no reator (1) e aquecidos até 140 °C com agitação constante de 130 rpm sob condições de pressão reduzida. Após 90 minutos de reação, foi adicionado metanol e a mistura resultante foi centrifugada a 3500 rpm durante 15 minutos. Posteriormente, o composto *Nd-5sis*, utilizado como catalisador, foi recuperado por meio de filtração.

Figura 23 - Reator em batelada utilizado para reação de condensação cíclica de glicerol e ureia.



Legenda: 1 – Reator em batelada; 2 – Sistema de rotação; 3 – Tanque de óleo; 4 – Termômetro; 5 – Sistema de captura de gases; 6 – Bomba a vácuo.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

O procedimento foi repetido, no entanto, 250 mg do composto *Nd-5sis* foi pré-aquecido com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 160°C por 2 horas com o auxílio de uma mufla elétrica. Após esse tempo, o composto desidratado, denominado *Nd-5sis-desh*, foi adicionado no sistema. Com a finalidade de comparar as atividades catalíticas, foram realizadas reações na ausência do catalisador e utilizando ZnSO_4 calcinado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas como catalisador de referência para a reação.

3.3.2 Oxidação de linalol:

As reações de oxidação foram realizadas, sob pressão autógena, utilizando tubos de vidro selados com volume de 20 mL. Em um típico experimento, 100 mg do composto *Nd-5sis* foi adicionado no sistema em conjunto com 1 mL de linalol (3,7-dimetil-octa-1,6-dien-3-ol) e 1 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio 30% m/m. Finalmente, foi adicionado 15 mL de acetonitrila como solvente. A mistura foi deixada em agitação constante a temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.

3.4 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS

3.4.1 Espectroscopia Vibracional:

Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de espalhamento Raman. Os espectros na região de infravermelho para o ligante *H-psb*, bem como para os compostos *Nd-psb* e *La-psb* foram coletados em um espectrômetro Bruker ALPHA, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 a 400 cm^{-1} , com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr. Os espectros na região de infravermelho para o ligante *H₂-5sis*, para os compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*, foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer FRONTIER, pertencente ao Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais Campus Juiz de Fora, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , empregando como suporte pastilhas de KBr. As análises de espectroscopia Raman para os compostos foram realizadas no Departamento de Química da UFJF em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser Nd³⁺/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, utilizando um detector CCD refrigerado por N₂ líquido, com média de 2000 varreduras para aumentar a razão sinal/ruído e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.4.2 Análises termogravimétricas:

Os dados termogravimétricos (TG/DTA) apresentados foram obtidos em uma termobalança Shimadzu DTG60, pertencente ao Departamento de Química da UFMG, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até uma temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera dinâmica de ar e atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL min^{-1} .

3.4.3 Análise elementar de CHN:

As análises elementares do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N) foram realizadas utilizando o equipamento Perkin-Elmer 2400, pertencente ao Departamento de Química da USP.

3.4.4 Análise de Adsorção e Dessorção física de gases:

Os dados de área específica estimados pelo método B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller) (LOWELL, SHIELDS, 2006) foram obtidos em um equipamento Quantachrome Autosorb1, situado no Laboratório de Química e Novos Materiais do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando gás nitrogênio a 78K, onde aproximadamente, 100 mg do composto *Nd-5sis* macerado foi desgaseificado a temperatura de 130°C durante 24 horas antes da análise.

3.4.5 Difração de Raios X:

Os dados de difração por monocristal (DRXM) dos compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* foram obtidos no difratômetro Agilent SuperNova utilizando como fonte de radiação um tubo de molibdênio (0,71073 Å) e detector de área CCD (AtlasS2). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o programa SHELX-2017 (SHELDRICK, 2015), estruturado nos métodos de Patterson (PATTERSON, 1934) e Diretos (LADD, 2003). Sendo que as correções por absorção de raios X numérica nos compostos foram realizadas utilizando o algoritmo SCALE3 ABSPACK implementado no programa CrysAlisPro (ALIGENT, 2013). Para todos os compostos, todos os átomos foram refinados com parâmetros de deslocamento anisotrópico, exceto os átomos de hidrogênio, que quando ligados aos átomos de carbono foram colocados em posições idealizadas e tratado como corpo rígido, com $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. Os átomos de hidrogênio das moléculas de água foram refinados com $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ e orientados para o aceitador de elétrons mais próximo na maioria dos casos e contido a distâncias O - H de 0,84 Å. Algumas restrições relacionadas às distâncias foram aplicadas para garantir o refinamento estável em relação a geometria das ligações de hidrogênio. As figuras das estruturas cristalinas foram desenhadas utilizando os programas ORTEP e MERCURY para Windows (FARRUGIA, 1997; MACRAE, BRUNO, 2008), além do pacote de Programas TOPOS4.0 (BLATOV, SHEVCHENKO, 2014).

Os dados de difração por policristais (DRXP) apresentados foram obtidos no difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano $\theta - \theta$, tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye. Os difratogramas foram coletados no intervalo angular 2θ de 5° a 60°, com passo de 0,02° e tempo de contagem variando de 0,5 s a 1 s por passo com uma fenda de divergência de 0,6 mm e fendas Soller primária e secundária de 2,5°. Os difratogramas por policristais obtidos *in situ* com variação de

temperatura apresentados foram coletados nas mesmas condições, contudo, utilizando o módulo de temperatura MRI acoplado ao difratômetro com temperatura variando de 25°C a 700°C e taxa de aquecimento de 10° min⁻¹.

3.4.5 Análise dos produtos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS):

Os produtos resultantes dos testes catalíticos foram analisados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (Agilent 7190-5975) com ionização por impacto eletrônico (70 eV). As amostras foram diluídas em metanol na proporção 1:250 e posteriormente, 0,1 μ L da solução foi injetado no modo divisão em fluxo (“split”) com taxa de 10:1 a uma temperatura de 250°C. Os produtos foram analisados em uma coluna capilar com fase estacionária HP-5 (5% de polimetilfenilsiloxano) com fluxo de He de 1,4 mL min⁻¹. A coluna foi mantida a uma temperatura de 80°C por 5 minutos e elevada a temperatura até 110°C com taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹. Para a limpeza da coluna foi utilizado uma temperatura de 260°C por 5 minutos. A área dos picos relativa aos reagentes foram integradas e 5 pontos foram utilizados para a obtenção das curva de calibração tanto externa (reação de oxidação de linalol) quanto interna (condensação cíclica de glicerol e ureia) que foi utilizada para determinação dos dados de conversão. Para as reações de condensação cíclica de glicerol e ureia, o linalol foi utilizado como um padrão interno para os dados de conversão quantitativos. Os resultados de seletividade foram obtidos baseados na área relativa dos produtos formados. Após as análises os principais produtos da reação de condensação cíclica de glicerol e ureia foram caracterizados por RMN ¹³C.

3.4.6 Dados Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

Para aquisição dos espectros ¹³C dos produtos dos testes catalíticos referentes à conversão de glicerol foram preparadas amostras contendo 300 μ L da respectiva fração da amostra e 300 μ L de acetona-d₆. Os experimentos de ¹³C foram coletados a 300 K em um espectrômetro de RMN Bruker Avance DRX400 pertencente ao Laboratório de Ressonância Magnética de alta Resolução da UFMG (LAREMAR).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN

Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentados os resultados referentes à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e a fórmula mínima proposta para os compostos contendo o ácido *H₂-5sis* e *H-psb*. A análise elementar de CHN para o composto *Nd-5sis* indicou uma relação de quatro mols de moléculas de água por mol do composto na estrutura além de um razão estequiométrica metal:ligante *5-sis* de 1:1 garantindo assim, a neutralidade do composto formado.

Tabela 1 - Resultados de análise elementar e proposta para fórmula mínima dos compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel*, e *La-5sis-gel*.

<i>Nd-5sis</i>			
<i>Nd(5SIS).4H₂O</i>			
	%C	%H	%N
Experimental	20,96	2,63	0,01
Calculado	20,91	2,41	-
Desvio relativo / %	2,40	8,40	-
<i>Nd-5sis-Gel</i>			
<i>Nd. (5SIS). (DMF)₂. 3H₂O</i>			
	%C	%H	%N
Experimental	27,87	4,55	5,14
Calculado	28,61	3,95	4,77
Desvio relativo / %	2,70	13,20	7,20
<i>La-5sis-Gel</i>			
<i>La(5SIS).6H₂O</i>			
	%C	%H	%N
Experimental	19,03	2,92	0,00
Calculado	19,60	3,08	-
Desvio relativo / %	3,00	5,50	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os monocristais bem como o pó formado dos compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* foram separados e lavados em solução aquosa com a finalidade de retirar o excesso de gel formado na superfície e garantir a pureza das amostras. Assim, os dados de análise elementar indicam que ambos os compostos apresentam um mol do ligante *5sis* para cada mol do íon metálico. Pelos resultados, observa-se ainda, que a fórmula mínima para o composto *La-5sis-*

gel apresenta seis mols de moléculas de água, enquanto o composto *Nd-5sis-gel* apresenta três mols de moléculas de água além de dois mols de moléculas de solvente, dimetilformamida (DMF), utilizado durante a síntese. O número de mols de moléculas de águas, bem como o de DMF e a disposição dos ligantes para os compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* na estrutura cristalina foram confirmados por DRXM. As pequenas diferenças do número de mols de água nas estruturas dos compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* em relação aos resultados de CHN estão associadas possivelmente à perda de solvente das amostras.

Os resultados de análise elementar indicam que ambos os compostos *Nd-psb* e *La-psb* apresentam fórmula mínima contendo um mol de íons Ln^{3+} para três mols do ligante *H-psb* na sua forma mono-desprotonada além de quatro mols de moléculas de água.

Tabela 2 - Resultados de análise elementar e proposta para fórmula mínima dos compostos *Nd-psb* e *La-psb*.

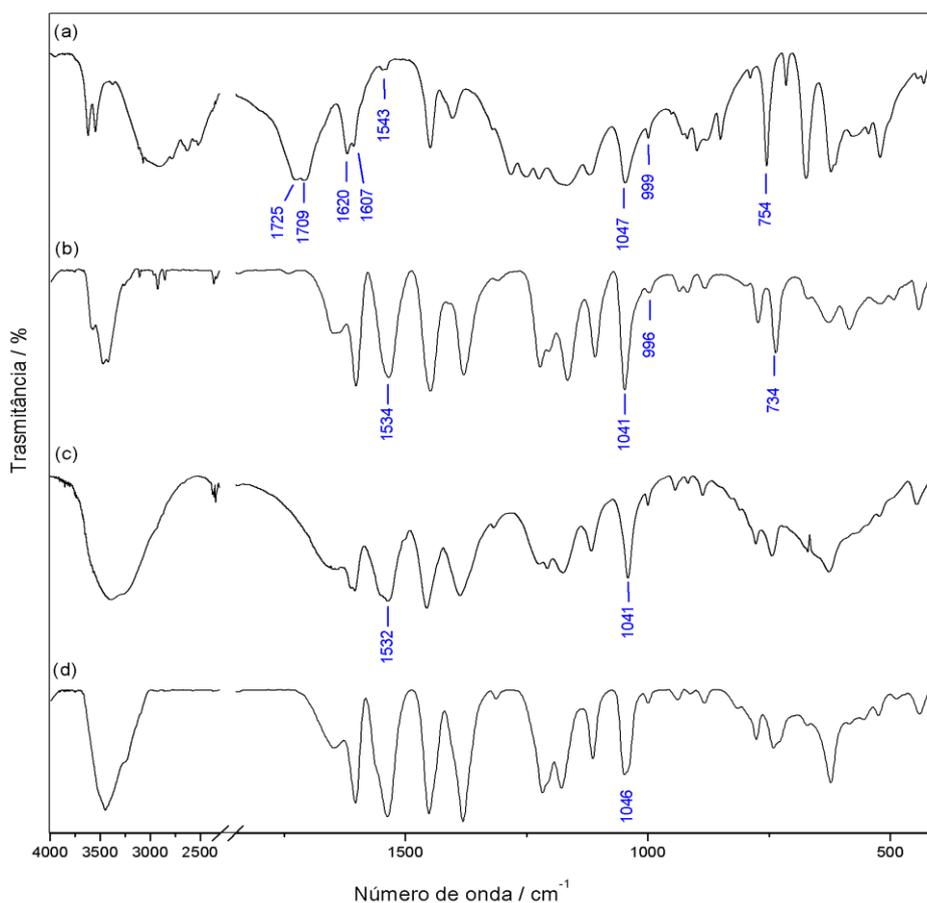
<i>Nd-psb</i>			
<i>Nd(KPSB)₃.4H₂O</i>			
	%C	%H	%N
Experimental	26,95	2,13	0,00
Calculado	27,00	2,16	-
Desvio relativo / %	0,20	1,41	-
<i>La-psb</i>			
<i>La(KPSB)₃.4H₂O</i>			
	%C	%H	%N
Experimental	26,74	2,21	0,03
Calculado	27,16	2,17	-
Desvio relativo / %	1,57	1,36	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL: INFRAVERMELHO E RAMAN

Os espectros vibracionais na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o *H₂-5sis* em conjunto com os compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* são expostos nas FIGURAS 24 e 25. Nas FIGURAS 27 e 28 encontram-se os espectros para o ligante *H-psb* bem como os compostos *Nd-psb* e *La-psb*. As principais atribuições espectroscópicas presentes nestes compostos são apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente, e estão de acordo com os dados de análise de coordenadas normais para os grupos SO_3^- (FUJIMORI, 1959a; b; HALL, HANSMA, 1978; JOHNSON, TURK, 1977) e dados experimentais encontrados na literatura para compostos contendo ácidos carboxílicos e sulfocarboxílicos (CHENSKAYA, BERGHAIN, 2007; KURC, 2012; LIU, XU, 2005; PEJOV, RISTOVA, 2011; PEJOV, RISTOVA, 2000; WANG, STRÖBELE, 2002; ZHANG, ZHU, 2009; ZHANG, ZHU, 2006).

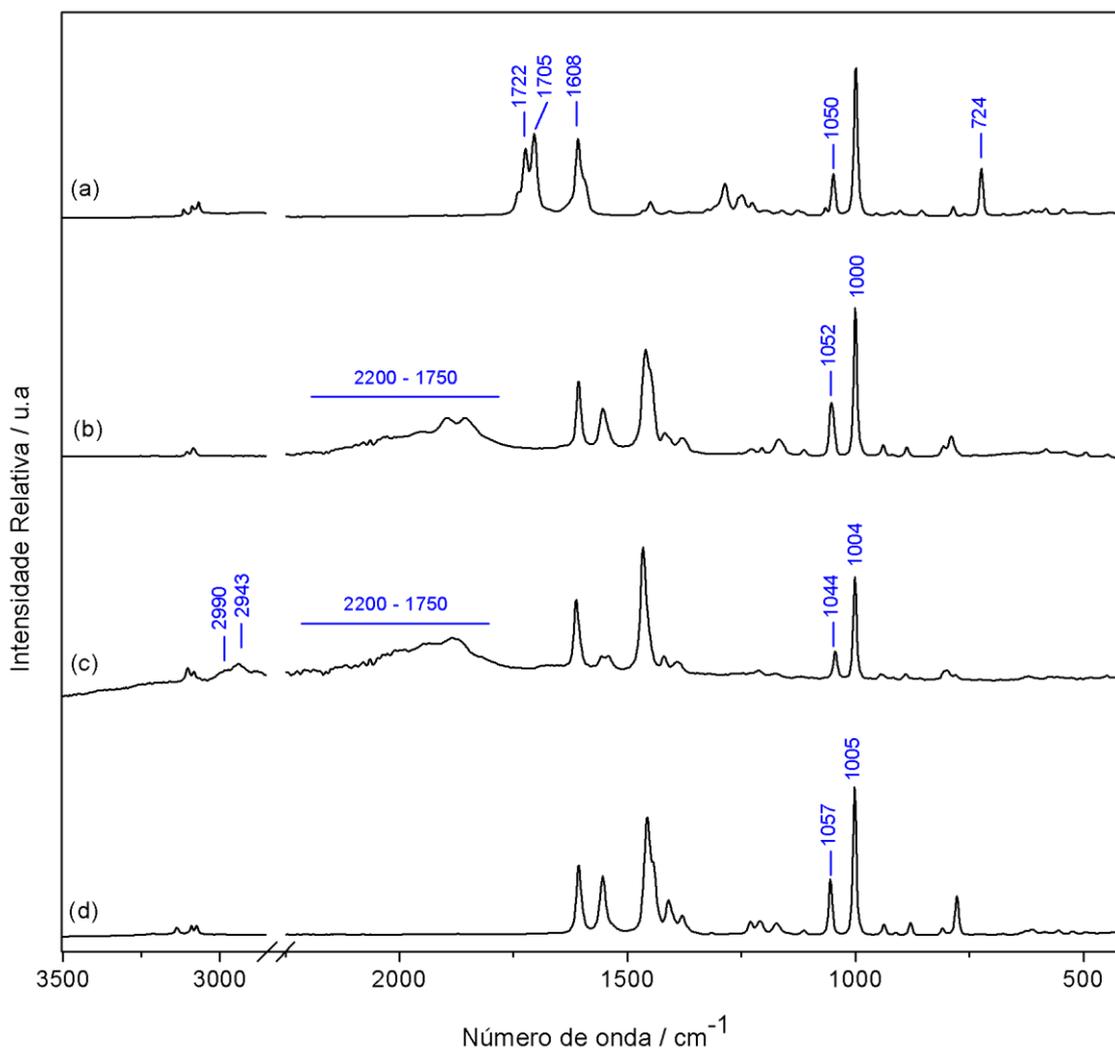
Figura 24 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos derivados do *H₂-5sis*.



Legenda: (a) Ligante *H₂-5sis*, (b) *Nd-5sis*; (c) *Nd-5sis-gel* e (d) *La-5sis-gel*.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 25 - Espectros de espalhamento Raman para os compostos derivados do *H₂-5sis*.



Legenda: (a) Ligante *H₂-5sis*, (b) *Nd-5sis*; (c) *Nd-5sis-gel* e (d) *La-5sis-gel*.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos apresentam uma ampla absorção entre 3600 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} referente aos modos de estiramento $\nu(OH)$ de hidroxilas livres provenientes das moléculas de água presentes na estrutura dos compostos e dos ligantes. Ainda é possível observar bandas mais estreitas e definidas para o composto *Nd-5sis* bem como para o ligante *H₂-5sis* referente ao modo de $\nu(OH)$. Bandas fracas nos espectros de espalhamento Raman em 3113 cm^{-1} , 3089 cm^{-1} e 3070 cm^{-1} para o ligante *H₂-5sis* bem como as bandas em 3106 cm^{-1} , 3084 cm^{-1} para o composto *Nd-5sis*, 3107 cm^{-1} , 3083 cm^{-1} para o composto *Nd-5sis-gel* e 3138 cm^{-1} , 3092 cm^{-1} , 3074 cm^{-1} para *La-5sis-gel* são atribuídas ao modo de estiramento das ligações $C - H$ do anel aromático.

Bandas com intensidade forte referentes ao modo de estiramento $\nu(C=O)$ para os dois diferentes grupos carboxílicos protonados na estrutura do ligante ***H₂-5sis*** aparecem tanto no espectro de absorção na região do infravermelho (IV) (1725 cm^{-1} e 1709 cm^{-1}) quanto no de espalhamento Raman (1722 cm^{-1} e 1705 cm^{-1}) em conjunto com absorções moderadas em 1620 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} e fraca em 1543 cm^{-1} no espectro IV e 1608 cm^{-1} no Raman que são referentes ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, $\nu_a(COO)$. A ausência das bandas referentes aos modos de estiramento $\nu(C=O)$ de ácido carboxílico em conjunto com a formação de uma banda referente ao modo $\nu_a(COO)$ com intensidade forte na região do IV em 1534 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} e 1538 cm^{-1} para os compostos ***Nd-5sis***, ***Nd-5sis-gel*** e ***La-5sis-gel***, respectivamente, sugerem que o grupo carboxílico encontra-se desprotonado e coordenado aos íons de Ln^{3+} nos compostos formados. Todas estas suposições foram confirmadas por DRXM.

Tabela 3 - Atribuições espectroscópicas para ***H₂-5sis***, ***Nd-5sis***, ***Nd-5sis-gel*** e ***La-5sis-gel***.

<i>Números de onda / cm⁻¹</i>								<i>Atribuição</i>
<i>H₂-5sis</i>		<i>Nd-5sis</i>		<i>Nd-5sis-gel</i>		<i>La-5sis-gel</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
3620/3550		-	-	-	-	-	-	$\nu(OH)_{\text{água}}$ + $\nu(OH)_{\text{ácido}}$
-	-	3572	-	-	-	-	-	$\nu(OH)$
-	-	3464/3433	-	-	-	-	-	$\nu(OH)$
3400-2400	-	3800-2800	-	3700- 2400	-	3600- 2900	-	$\nu(OH)_{\text{água}}$
-	3113 f	-	3106 f	-	3107 f	-	3138 f	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
3068 f	3089 f/ 3070 f	-	3084 f	-	3083 f	-	3092 f/ 3074 f	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
1725 F	1722 F	-	-	-	-	-	-	$\nu(C=O)$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 3 - Atribuições espectroscópicas para *H₂-5sis*, *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*.

(continuação)

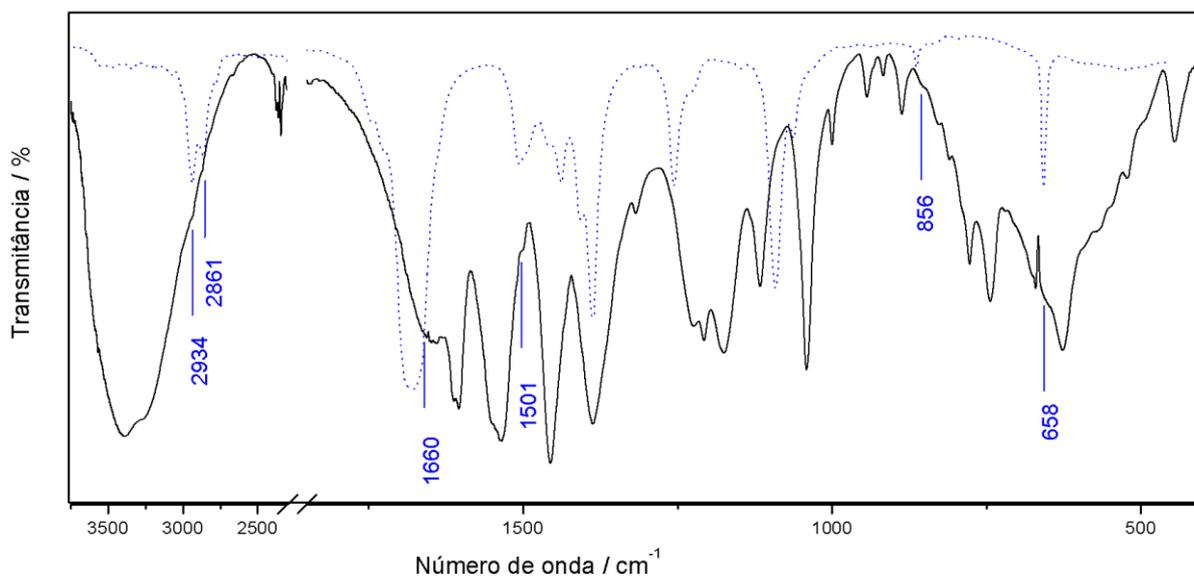
<i>Números de onda / cm⁻¹</i>								<i>Atribuição</i>
<i>H₂-5sis</i>		<i>Nd-5sis</i>		<i>Nd-5sis-gel</i>		<i>La-5sis-gel</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
1709 F	1705 F	-	-	-	-	-	-	$\nu(C=O)$
-	-	1646 m	-	1645 m	-	1648 m	-	$\nu(C=O)$ + $\delta(OH)$
1620 m	-	-	-	-	-	1633 f	-	$\nu(C=O)$ + $\delta(OH)$
-	-	-	-	1611 m	1614 m	-	-	$\nu_a(COO)$
1607 m	1608 F	1604 F	1607 F	1604 m	-	1603 F	1606 F	$\nu_a(COO)$
1543 f	-	1534 F	1554 F	1532 m	1554 f	1538 F	-	$\nu_a(COO)$
-	-	-	-	-	1552 f	-	1554 F	$\nu_a(COO)$
1448 f	1448 f	1450 F	1461 F	1456 F	1467 F	1450 F	1456 F	$\nu(CC)_{anel}$
1402 F	1408 f	1379 F	1380 f	1385 F	1390 f	1382 F	1379 f	$\nu(C-O)$
1321 f	-	1310 f	-	1315 f	-	1313 f	-	$\nu_a(SO_3)$
1282 m	1286 m	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(COOH)$
1253 m	1249 m	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(COOH)$
1225 m	1225 f	1223 F	1225 f	1226 o	-	1218 m	1228 f	$\nu_a(SO_2)$
-	-	1204 o	1205 f	1207 f	-	1205 o	1208 f	$\nu_s(SO_2)$
1173 m	1166 f	1165 F	-	1172 m	-	1177 m	1171 f	$\nu_s(SO_2)$
1119 m	-	1108 m	-	1114 m	-	1113 m-	1115 f	$\nu_s(SO_3)$
1047 F	1050 m	1047 F	1052 F	1041 F	1044 m	1046 F	1057 F	$\nu_s(S-O)$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Apesar das características espectroscópicas gerais praticamente idênticas é possível observar algumas distinções interessantes que podem auxiliar na identificação dos compostos formados. De acordo com os dados de análise elementar de CHN e DRXM, o composto *Nd-5sis-gel* apresenta na sua estrutura moléculas de DMF provenientes do solvente utilizado. Na FIGURA 26, é apresentado o espectro na região do IV para o composto *Nd-5sis-gel* juntamente com o espectro do solvente DMF (NIST, 2016).

Figura 26 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para solvente DMF e para o composto *Nd-5sis-gel*.



Nota: Linha pontilhada: Solvente DMF. Linha preenchida: *Nd-5sis-gel*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Um olhar mais detalhado permite identificar a presença do solvente por meio de ligeiros ombros que aparecem em 2934 cm^{-1} e 2861 cm^{-1} referentes aos modos de estiramento dos grupos C-H dos grupos metil e 856 cm^{-1} e 658 cm^{-1} referentes à deformação angular dos grupos CH_3 , em 1660 cm^{-1} , referentes aos modos de estiramento dos grupos C=O de amida substituída, e em 1501 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento da ligação C-N. No espectro Raman da FIGURA 25, é possível identificar facilmente as bandas referentes aos modos de estiramento CH dos grupos metil em 2990 cm^{-1} e 2943 cm^{-1} .

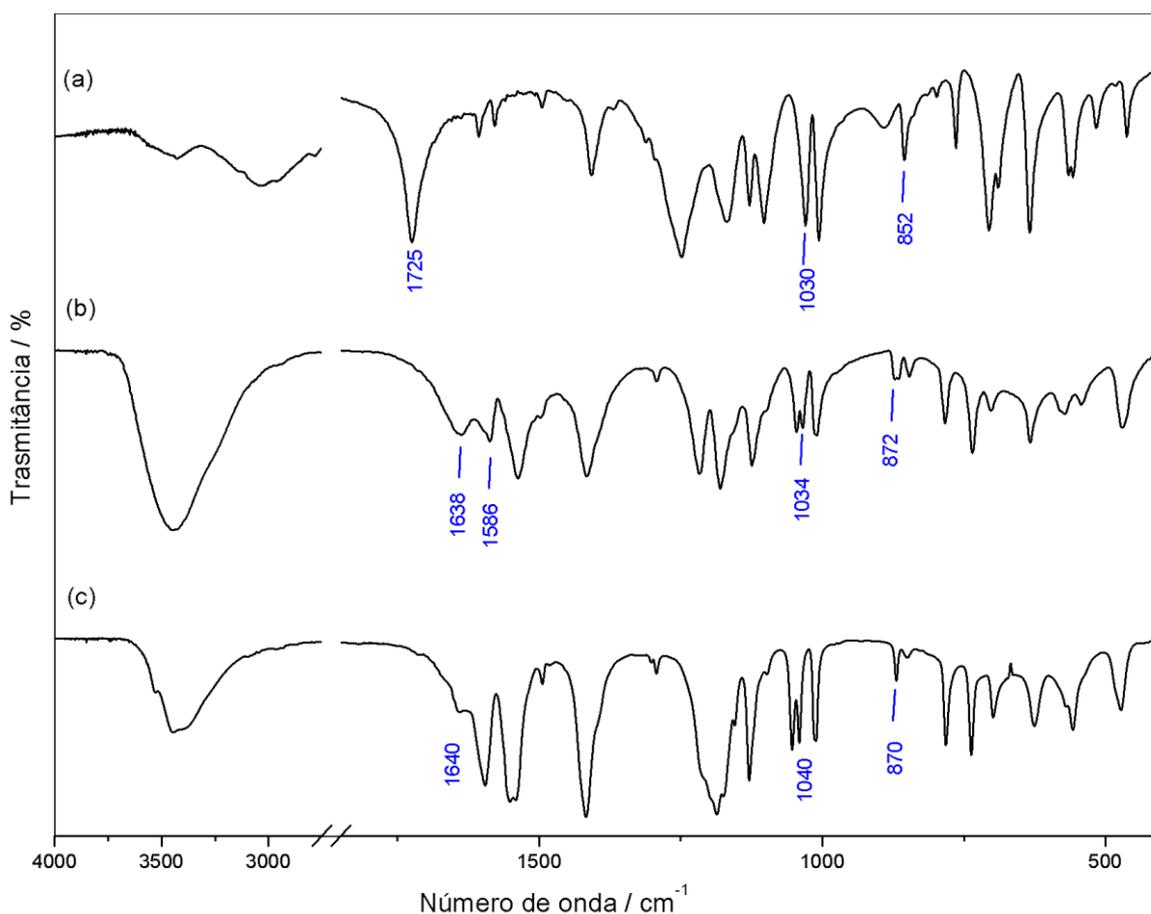
As absorções fortes na região do IV em 1047 cm^{-1} para o ligante *H₂-5sis* e para o composto *Nd-5sis*, em 1041 cm^{-1} para o *Nd-5sis-gel* e 1046 cm^{-1} para o *La-5sis-gel* são atribuídas ao estiramento S – O, e aparecem no Raman com intensidades respectivamente moderada e forte em 1050 cm^{-1} para o ligante *H₂-5sis* e 1052 cm^{-1} para o composto *Nd-*

5sis, 1044 cm^{-1} para o *Nd-5sis-gel* e 1057 cm^{-1} para o *La-5sis-gel*. Ainda é possível observar que o espectro no IV do ligante *H₂-5sis* apresenta duas bandas com intensidades fortes em 754 cm^{-1} e 999 cm^{-1} e uma com intensidade moderada em 724 cm^{-1} e forte em 1001 cm^{-1} para o espectro Raman que foram atribuídas aos modos referentes ao estiramento da ligação C – S. No espectro Raman dos compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* as bandas de intensidade forte em 1000 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídas ao mesmo modo, sendo que no espectro no IV essas bandas apresentam intensidade forte em 734 cm^{-1} e fraca em 996 cm^{-1} para o composto *Nd-5sis*. Para o composto *Nd-5sis-gel*, essas bandas aparecem com intensidade moderada em 744 cm^{-1} e fraca em 1000 cm^{-1} , sendo que o composto *La-5sis-gel* exibe as duas bandas de intensidade moderada em 739 cm^{-1} e fraca em 1001 cm^{-1} . Pelos dados espectroscópicos, tem-se que as bandas referentes aos modos S-O, S-O₂ e SO₃, não se deslocam sistematicamente (considerando a resolução espectral de 4 cm^{-1}) em relação àquelas no ácido livre, *H₂-5sis*. Assim, observa-se uma grande dificuldade em determinar os possíveis modos de coordenação do grupo SO₃⁻ aos íons Ln³⁺ baseado nos dados espectroscópicos, possivelmente devido à simetria do grupo SO₃⁻ se manter inalterada com a formação dos compostos, indicado que as interações entre os íons Ln³⁺ são muito fracas ou ainda que os tais grupos estejam livres na estrutura.

As diferentes caracterizações são de grande importância para o entendimento das propriedades desses compostos e a busca por novas aplicações. Emissões de fluorescência em compostos contendo íons lantanídeos são frequentemente observadas em espectros Raman (CUI, HOPE, 2015). A utilização de lasers na região do IV próximo (próximo de 1064 nm) apresenta uma vantagem uma vez que praticamente não existe efeito de fluorescência nesse comprimento de onda (MAKRESKI, JOVANOVSKI*, 2011). Contudo, para alguns compostos que contêm traços de elementos de terras raras a aplicação da espectroscopia Raman nesse comprimento de onda pode ser limitada devido ao aparecimento de características espectrais inesperadas em decorrência da formação de bandas de fluorescência induzida pelo laser (BILJAN, RONČEVIĆ, 2004; KALINOVSKAYA, KARASEV, 2001; MAKRESKI, 2011). Na FIGURA 25, é possível verificar a formação de bandas largas e sobrepostas na região de 2200 cm^{-1} a 1760 cm^{-1} para os compostos *Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e foram atribuídas às bandas de fluorescência induzida pelo laser utilizado na instrumentação dos quais permite a identificação da presença de íons de Nd³⁺ na matriz estrutural desses compostos. Efeito semelhante ao que ocorre em matrizes de vidro baseados em fosfato e dopados com íons Nd³⁺ (CAMPBELL, SURATWALA, 2000).

Os compostos *Nd-psb* e *La-psb* apresentam uma ampla absorção na região do IV de 3600 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} referente ao modo de estiramento $\nu(OH)$ de moléculas de água livres, conforme apresentado na FIGURA 27. Para o ligante *H-psb* estas bandas de absorção mais definidas aparecem na região do IV de 3600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} e possivelmente, estão ligadas a formação de ligações de hidrogênio na estrutura do ligante livre.

Figura 27 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos derivados do *H-psb*.



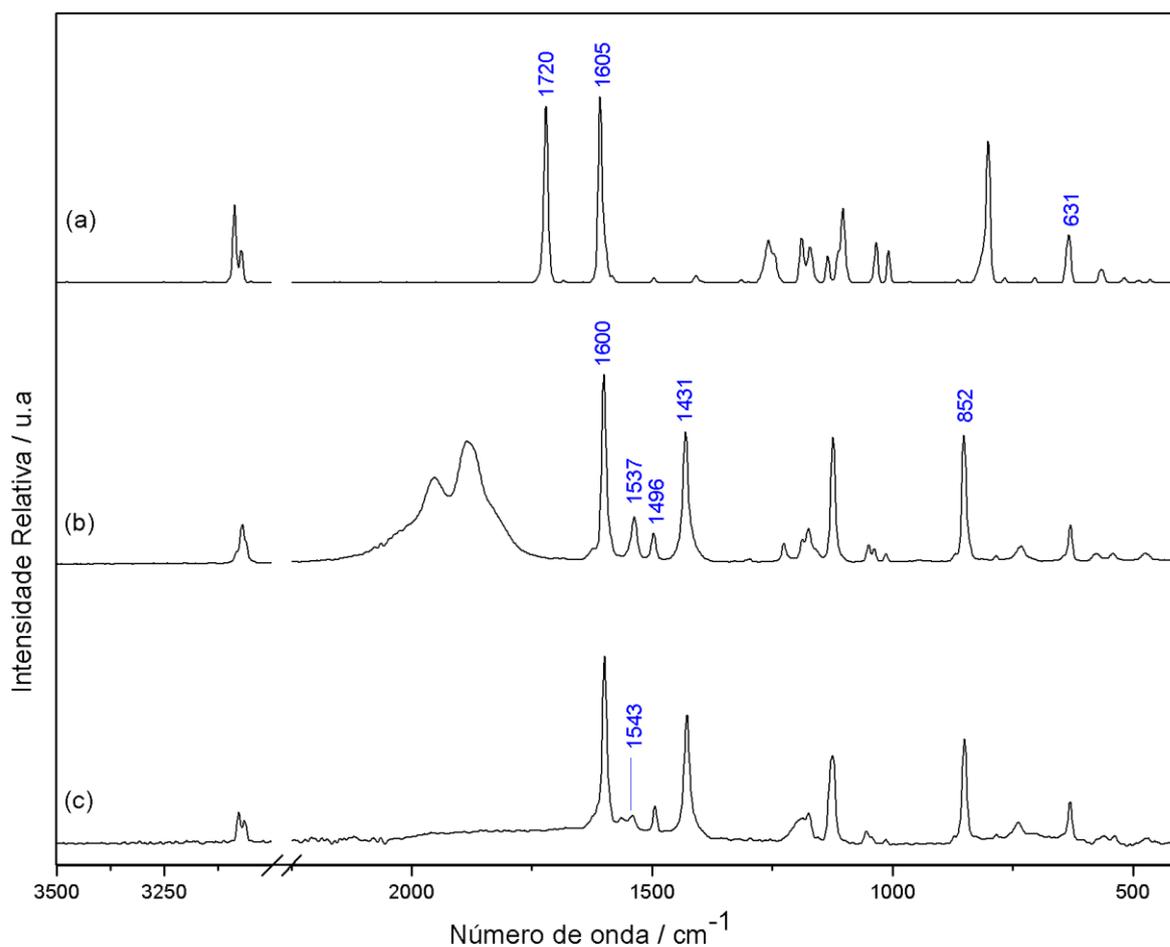
Legenda: (a) Ligante *H-psb* e para os compostos (b) *Nd-psb* e (c) *La-psb*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Ainda é possível observar bandas de absorção forte em 1725 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} nos espectros no IV e de espalhamento Raman (FIGURA 28), respectivamente, associadas ao modo de estiramento $\nu(C=O)$ para o grupo carboxílico protonado na estrutura do ligante, inexistentes nos espectros na região no IV e Raman para os compostos *Nd-psb* e *La-psb*. As absorções em 1638 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} para o composto *Nd-psb* e 1640 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} para o composto *La-psb* no espectro no IV, são atribuídas ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, $\nu_a(COO)$ e são indicativo da desprotonação do grupo carboxílico além de

uma possível coordenação, contudo, ressalta-se que os compostos ainda podem se apresentar na forma de sais. Tais bandas aparecem no espectro de espalhamento Raman (FIGURA 28) em 1567 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} para o composto *La-psb* e em 1537 cm^{-1} para o composto *Nd-psb*. As bandas nos espectros Raman em 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} tanto para o ligante *H-psb* quanto para os compostos *Nd-psb* e *La-psb* são atribuídas ao modo de estiramento das ligações C-H de anel aromático (Tabela 4). Os modos, de deformação angular do anel aromático, observados no IV como bandas fracas em 872 cm^{-1} e 865 cm^{-1} para *Nd-psb* e em 870 cm^{-1} para *La-psb* distintas em relação às do ligante *H-psb* (852 cm^{-1}), indicam ambientes químicos distintos para os anéis aromáticos na estrutura, concordando com os dados de análise elementar que sugerem a proporção de três mols do ligante *H-psb* para um mol de íons Ln^{3+} .

Figura 28 - Espectros de espalhamento Raman para os compostos derivados do *H-psb*.



Legenda: (a) Ligante *H-psb*, (b) *Nd-psb* e (c) *La-psb*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 4 - Atribuições espectroscópicas para *H-psb*, *Nd-psb*, *La-psb*.

<i>Números de onda / cm⁻¹</i>						<i>Atribuição</i>
<i>H-psb</i>		<i>Nd-psb</i>		<i>La-psb</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
3400-3200		3600-3000	-	3600-2900	-	$\nu(OH)_{\text{água}}$
-	3086 F	-	-	-	3078 m	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
-	3070 m	-	3067 m	-	3064 m	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
1725 F	1720 F	-	-	-	-	$\nu(C = O)$
-	-	1638 m	-	1640 f	-	$\nu(C = O)$ + $\delta(OH)$
1606 m	1605 F	1601 o	1600 F	-	1600 F	$\nu_a(COO)$
1579 m	-	1586 m	-	1596 F	1567 f	$\nu_a(COO)$
-	-	-	-	1552 F	-	$\nu_a(COO)$
-	-	1537 F	1537 m	1538 F	1543 f	$\nu_a(COO)$
1496 f	1496 f	1496 f	1496 f	1494 f	1498 f	$\nu(CC)_{\text{anel}}$
1410 F	1411 f	1414 F	1431 F	1416 F	1429 F	$\nu(C - O)$
1310 f	-	-	-	1304 f	-	$\nu_a(SO_3)$
-	-	1295 o	-	1293 f	-	$\nu_a(SO_3)$
1246 F	1255 m	1219 F	1225 f	1215 o	-	$\nu_a(SO_2)$
-	-	-	-	1188 F	-	$\nu_s(SO_2)$
1169 F	1189 f	1179 F	1189 o	1174 F	1194 o	$\nu_s(SO_2)$
-	1187 m	1159 o	1172 f	1156 f	1174 f	$\nu_s(SO_2)$
1129 m	1132 f	1121 m	-	1128 F	-	$\nu_s(SO_3)$
1103 F	1101m	1098 f	1126 F	1101 f	1125 F	$\delta(CH)_{\text{anel}}$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, o = ombro, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 4 - Atribuições espectroscópicas para *H-psb*, *Nd-psb*, *La-psb*.

(continuação)

<i>Números de onda /cm⁻¹</i>						<i>Atribuição</i>
<i>H-psb</i>		<i>Nd-psb</i>		<i>La-psb</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
-	-	1047 m	1051 f	1053 F	1056 f	$\nu_s(S - O)$
1030 F	1033 m	1034 F	1035 f	1040 F	1048 f	$\nu_s(S - O)$
1004 F	1008 f	1010 F	1015 f	1013 F	1015 f	$\nu(C - S)$
893 f	-	-	-	-	-	$\delta(O - H)$
-	-	872 f	-	870 m	-	$\alpha(\varphi)$
-	-	865 f	-	-	-	$\beta(\varphi)$
852 f	-	844 f	852 F	846 f	853 F	$\gamma(\varphi)$
-	798 F	782 m	-	781 m	805 f	$\delta(COO)$
764 m	763 f	735 m	734 f	737 m	731 f	$\delta(C - S)$
703 F	-	701 f	-	700 f	-	$\beta(\varphi)$
635 F	631 m	634 m	634 f	625 m	629 f	$\gamma(\varphi)$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, o = ombro, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

As vibrações típicas do grupo sulfonato aparecem como bandas na região entre 1200 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} tanto para a região do IV quanto para o Raman. As bandas atribuídas aos modos referentes ao estiramento da ligação $S - O$ aparecem na região no IV em 1030 cm^{-1} para o *H-psb*, em 1034 cm^{-1} e em 1040 cm^{-1} para os compostos *Nd-psb*, *La-psb*, respectivamente. Observa-se um ligeiro deslocamento para maiores números de onda que pode ser um indicativo da mudança do ambiente de coordenação do grupo SO_3 em relação aos íons de potássio presentes no ligante. Tal indício é reforçado devido à formação de bandas de absorção adicionais em 1047 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} no espectro IV, respectivamente, para os compostos *Nd-psb* e *La-psb*. Ainda é possível observar a formação de um ombro em 1159 cm^{-1} para o composto *Nd-psb* e uma banda fraca em 1156 cm^{-1} para o composto *La-psb*.

referentes ao estiramento $S - O$ degenerado, $\nu_s(SO_2)$. Essas modificações expressivas nessa região estão associadas à redução de simetria do grupo sulfonato devido a possível coordenação do grupo com os íons Ln^{3+} e estão de acordo com dados encontrados na literatura para compostos derivados de metais de transição (FRANCO, AGLIO, 2014; JOHNSON, 1977). Efeitos da presença de íons de Nd^{3+} na estrutura do composto *Nd-psb* são bastante pronunciados devido ao efeito de luminescência induzida na região de 2100 a 1750 cm^{-1} .

4.3 DESCRIÇÃO ESTRUTURAL

4.3.1 Compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*:

Os dados cristalográficos e de refinamento para os compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel* são exibidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados cristalográficos dos compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*.

<i>Composto</i>	<i>Nd-5sis-gel</i>	<i>La-5sis-gel</i>
Fórmula molecular	$C_{14}H_{27}NdO_{14}SN_2$	$C_{16}H_{38}La_2O_{30}S_2$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	623,68	1052,4
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo especial	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a / Å	13,4877 (4)	18,5863 (3)
b / Å	10,8141 (2)	11,1425 (1)
c / Å	18,0420 (4)	17,6907 (2)
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90,0	90,0
$\beta / ^\circ$	111,786 (3)	91,679 (1)
V / Å ³	2443,60 (10)	3662,13 (8)
Z	4	4
Tamanho do cristal / mm	0,35×0,16×0,08	1,27×0,79×0,31
Coefficiente de absorção / mm^{-1}	2,28	2,52
Mo-K α / cm^{-1}	0,71073	0,71073
Número de reflexões medidas/únicas	63115 / 6585	111533 / 9947
Número de reflexões observadas [$I > 2\sigma(I)$]	5369	8823
Número de parâmetros refinados	289	461
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,039	0,032
wR (F^2)	0,101	0,079
S	1,07	1,07
$\Delta\rho_{max}; \Delta\rho_{min} / e\ \text{Å}^{-3}$	2,27; -0,83	1,36; -1,24

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Ambos os compostos cristalizaram-se no sistema monoclinico, contudo, o composto *La-5sis-gel* apresentou grupo espacial $P2_1/c$ enquanto o composto *Nd-5sis-gel*, o subgrupo $P2_1/n$. A escolha desse grupo para o composto *Nd-5sis-gel* foi dada em decorrência do fato de que os refinamentos realizados em células unitárias em que o ângulo interaxial β se afasta consideravelmente de 90° ocasionam um aumento na correlação entre os parâmetros anisotrópicos dos átomos na matriz de minimização do método de mínimos quadrados, o que torna os refinamentos menos estáveis (DUNITZ, 2007). Assim, observa-se que o composto apresenta um ângulo β de $111,786(3)^\circ$ quando refinado no grupo $P2_1/n$ e de $112,067(3)^\circ$ para o grupo $P2_1/c$. Com isso, um valor de ângulo maior leva a uma maior correlação entre os parâmetros na matriz de minimização em relação aos eixos a e c introduzindo um erro maior nos parâmetros anisotrópicos e fator de escala do refinamento para o grupo $P2_1/c$, como observado na Tabela 6. Assim, apesar de não ser um grupo espacial padrão de acordo com a IUCr (“*International Union of Crystallography*”), neste caso, existe uma boa razão científica para a escolha do grupo $P2_1/n$.

Tabela 6 - Correlações anisotrópicas selecionadas para o composto *Nd-5sis-gel*.

<i>Grupo Espacial</i>	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Ângulo β	$111,786^\circ$	$112,067^\circ$
$U_{11}(C12)/U_{13}(C12)$	0,173	13,340
$U_{11}(C13)/U_{13}(C13)$	1,661	1,898
$U_{11}(C14)/U_{13}(C14)$	2,206	4,686
$U_{11}(N2)/U_{13}(N2)$	1,748	3,172
$U_{11}(O13)/U_{13}(O13)$	2,286	8,381

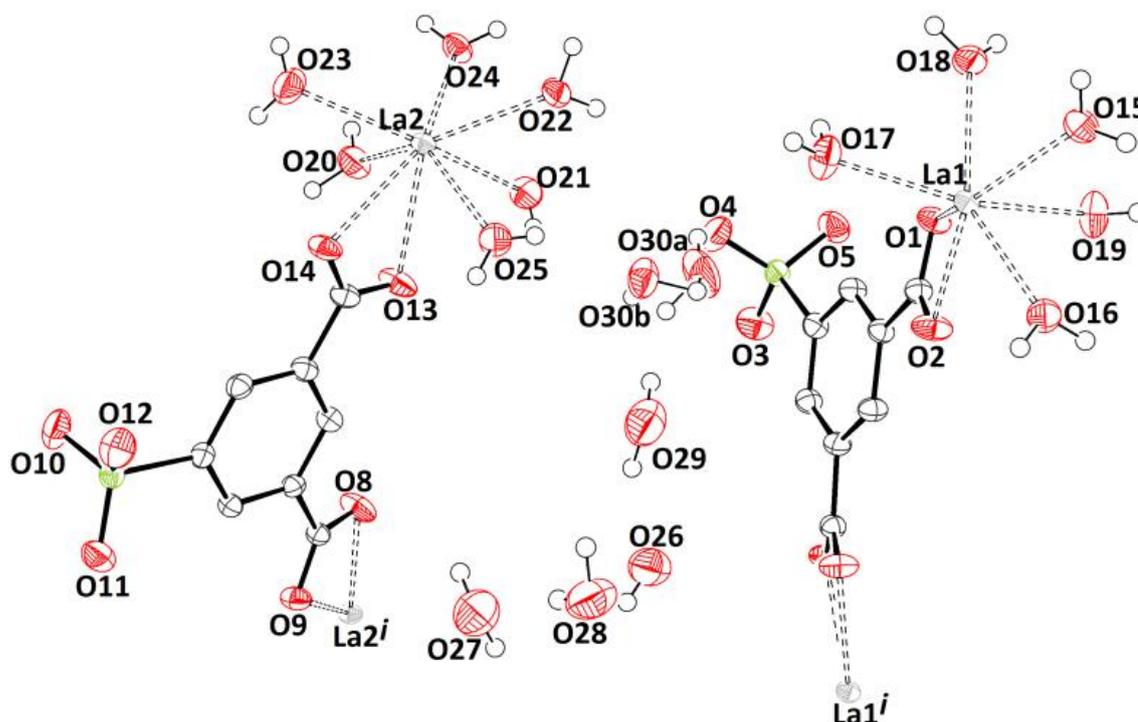
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

O composto *Nd-5sis-gel* consiste em um único íon Nd^{3+} e um ligante *5sis* (FIGURA 29). O íon Nd^{3+} se coordena a nove átomos de oxigênio, sendo quatro provenientes de moléculas de água Nd1-O8, Nd1-O9, Nd1-O10 e Nd1-O11 com distâncias $2,492(3) \text{ \AA}$, $2,451(3) \text{ \AA}$, $2,556(3) \text{ \AA}$ e $2,440(2) \text{ \AA}$ respectivamente, quatro outros átomos provenientes do ligante *5-sis* Nd1ⁱ-O4, Nd1ⁱ-O3, Nd1-O1 e Nd1-O2 com distâncias $2,575(2) \text{ \AA}$, $2,525(3) \text{ \AA}$, $2,550(2) \text{ \AA}$ e $2,565(2) \text{ \AA}$, respectivamente, e um derivado da molécula de DMF, Nd-O12, cuja distância Nd-O é de $2,419(4) \text{ \AA}$, assumindo, deste modo, um número de coordenação igual a 9 com um geometria prisma trigonal centralizado em três faces (WELLS, 1984), indicando que mesmo com um número de coordenação alto e utilizando de orbitais internos

Na FIGURA 29(b), nota-se a geometria do íon de Nd^{3+} na estrutura do composto *Nd-5sis-gel*, onde a distância média do centro até os vértices (Nd-O) de 2,508 Å, um desvio de aproximadamente 1% da geometria idealizada (2,529 Å). Observa-se ainda, uma molécula de água e uma molécula de DMF presentes na estrutura cristalina. Dados coerentes com as análises químicas de CHN e espectroscópicas que já sugeriam a presença de moléculas de DMF e a coordenação com os grupos carboxílicos.

O composto *La-5sis-gel* apresenta dois íons de La^{3+} cristalograficamente independentes em conjunto com outros dois ligantes *5sis*, como pode ser observado na FIGURA 30.

Figura 30 - Estrutura cristalina do composto *La-5sis-gel*.



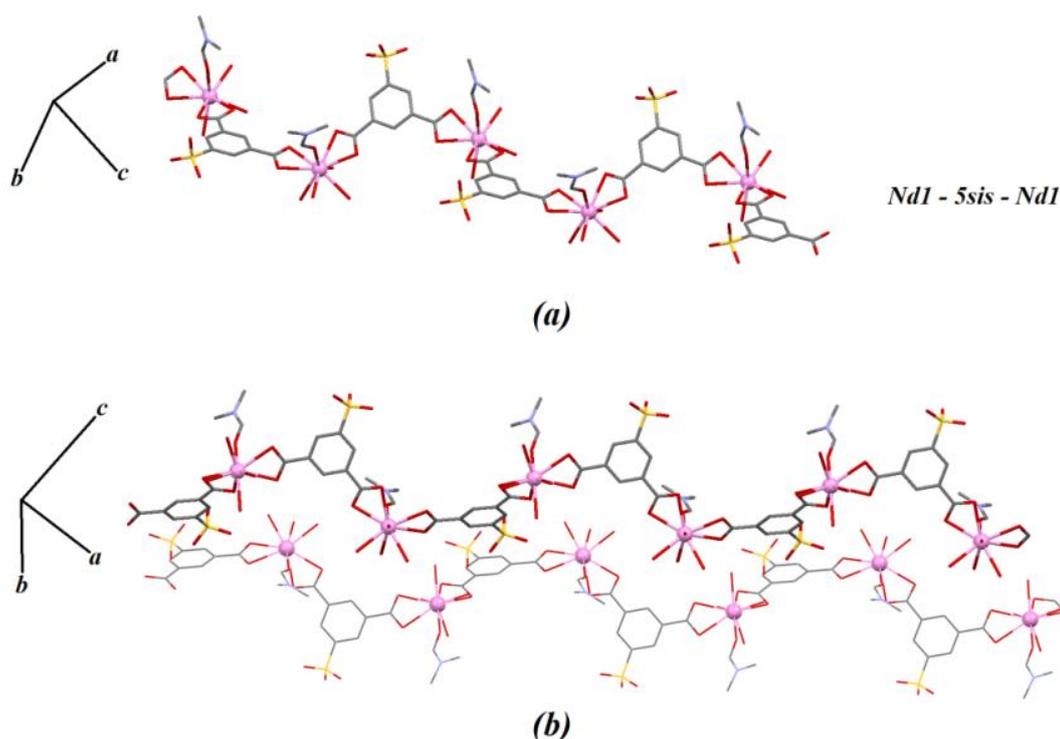
Nota: Código de simetria i ($x, -y+1/2, z-1/2$). Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Pela estrutura cristalina, verifica-se que os átomos La1 e La2 se coordenam de forma similar, com número de coordenação igual a 9 e 10, respectivamente, com distâncias médias La1-O de 2,564 Å e La2-O de 2,604 Å. É possível observar que o comprimento médio da ligação Ln-O se reduz com o aumento do número atômico, dados coerentes com o efeito de

contração dos raios dos íons lantanídios (GREENWOOD, EARNSHAW, 1997; LIU, XU, 2005). A fórmula mínima do composto, $[La(5sis).8H_2O]$, está com valores próximos aos dados de análise elementar de CHN, contudo, as pequenas diferenças no número de mols de água podem ser justificadas devido a perda de cristalinidade do composto que pode estar relacionada com os parâmetros de deslocamento anisotrópicos mais elevados e a desordem envolvendo os átomos de oxigênio provenientes da molécula de água. Na FIGURA 30, ainda observa-se dois sítios de ocupação com orientações distintas nas proporções 40:60, para os átomos O30a e O30b, respectivamente. A aplicação do plano de deslizamento n na unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto *Nd-5sis-gel* leva à formação de uma cadeia unidimensional (1D) na diagonal do plano ac , como mostrado na FIGURA 31(a), formada pela sequência $(-Nd1 - 5sis - Nd1 -)_n$, sendo que a operação de simetria do eixo helicoidal 2_1 ao longo do eixo cristalográfico b , combinada com o plano n , leva à formação de uma segunda cadeia 1D paralela, FIGURA 31(b).

Figura 31 - Empacotamento cristalino do composto *Nd-5sis-gel*.

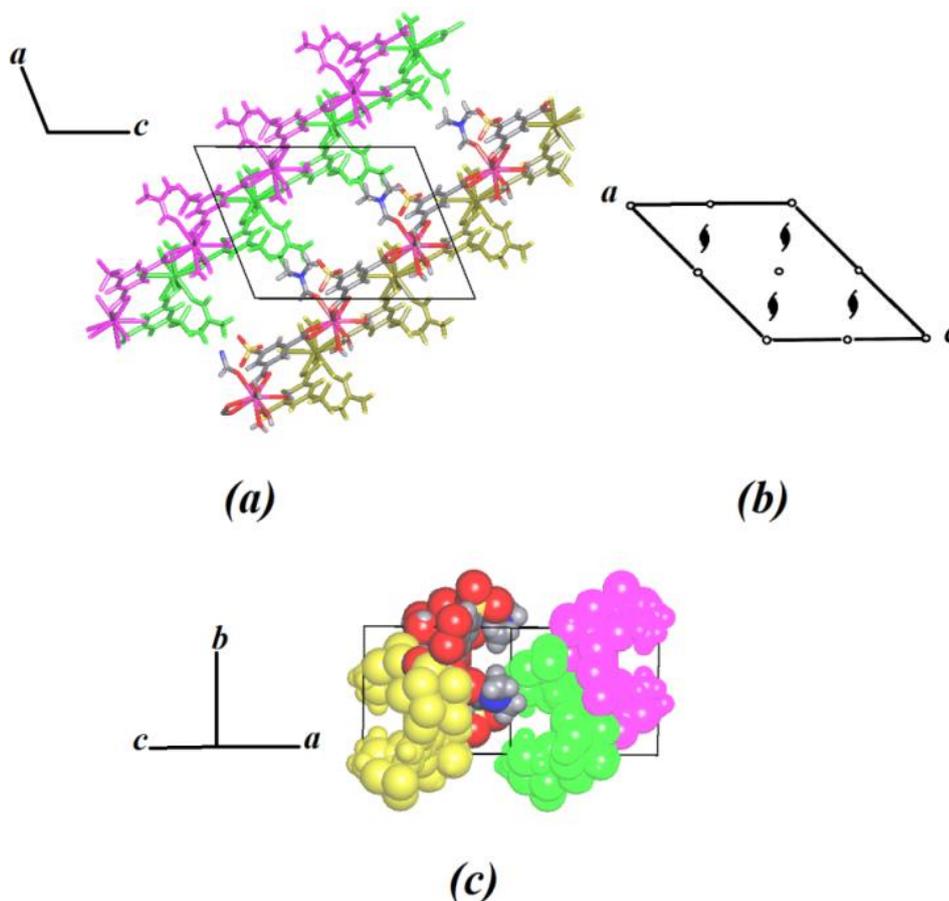


Legenda: **(a)** Extensão da cadeia 1D na diagonal do plano ac . **(b)** Formação da dupla cadeia 1D da diagonal do plano ac . Código de cor: C: cinza, O: vermelho, S: amarelo, Nd: rosa claro, N: azul claro. Alguns átomos foram omitidos para uma melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

A aplicação dos eixos helicoidais 2_1 pertencentes ao grupo espacial na célula unitária ocasiona a formação de quatro cadeias unidimensionais que interagem por meio de ligações de hidrogênio levando a formação de um arranjo tridimensional (3D), FIGURA 32.

Figura 32 - Empacotamento cristalino na célula unitária do composto *Nd-5sis-gel*.



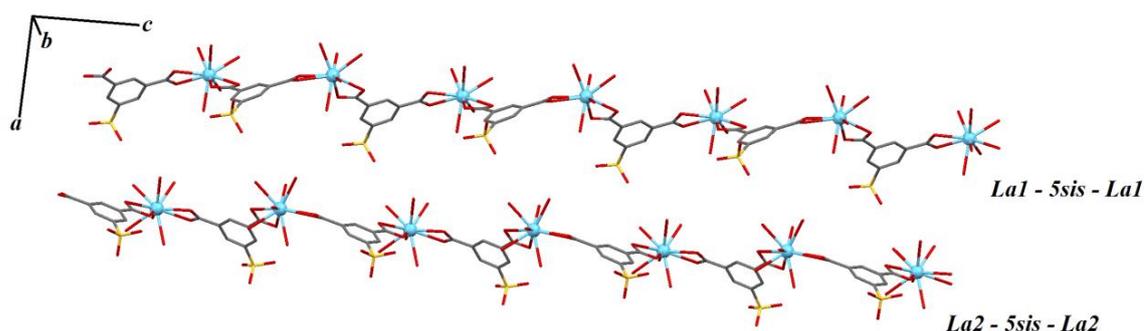
Legenda: (a) Extensão do composto no plano *ac*. (b) Diagrama do grupo espacial $P2_1/n$ com as operações de simetria no plano *ac*. (c) Extensão do composto ao longo do eixo cristalográfico *b*. Código de cor: A cor amarela, magenta e verde representa as cadeias formadas devido às operações de simetria. Alguns átomos foram omitidos para uma melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Devido ao efeito de contração dos raios dos íons Ln^{3+} , espera-se que tais compostos derivados de íons lantanídeos utilizando o mesmo ligante sejam isoestruturais tal como ocorre em diversos compostos descritos na literatura (LIU, XU, 2005; WANG, 2002; WU, YIN, 2011). Assim, de maneira similar ao que ocorre no composto *Nd-5sis-gel*, as operações de simetria do grupo $P2_1/c$ quando aplicadas na unidade assimétrica leva a formação de uma dupla cadeia polimérica 1D na célula unitária contendo os dois íons de La^{3+}

crystalograficamente independentes, $(-La1 - 5sis - La1 -)_n$ e $(-La2 - 5sis - La2 -)_n$. Contudo, essas duplas cadeias são formadas devido à aplicação do plano de deslizamento do tipo *c* na unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto **La-5sis-gel**, como mostrado na FIGURA 33.

Figura 33 - Representação da formação da dupla cadeia 1D ao longo do eixo *c* para o composto **La-5sis-gel**.



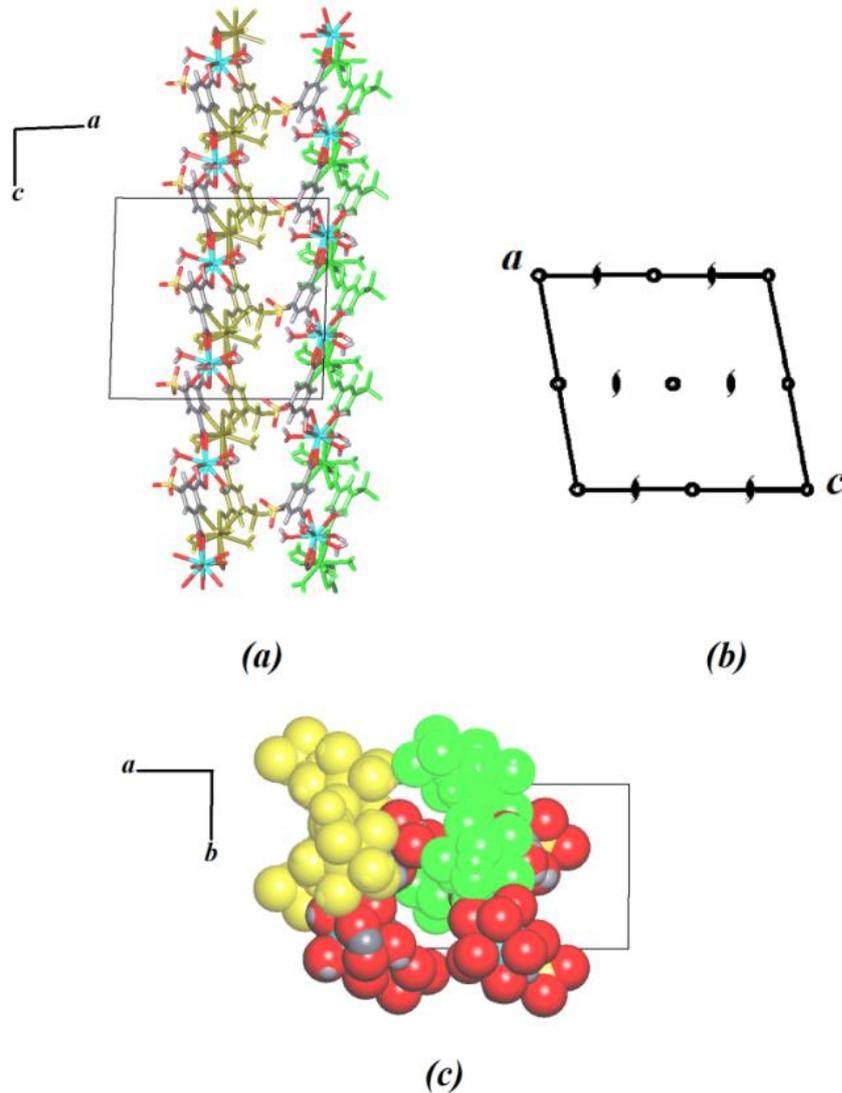
Nota: Código de cor: C: cinza, O: vermelho, S: amarelo, La: azul ciano. Alguns átomos foram omitidos para uma melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

A combinação do plano tipo *c* com a operação de simetria do eixo cristalográfico 2_1 ao longo do eixo *b*, leva então, a formação de quatro cadeias poliméricas 1D que se interconectam na célula unitária por meio de ligações de hidrogênio formando um empacotamento 3D, FIGURA 34. O empacotamento cristalino é formado por meio de interações do tipo ligação de hidrogênio que representam um efeito crucial na estabilização da estrutura, principalmente para o composto **La-5sis-gel**. Observa-se que as moléculas de água presentes na estrutura estão direcionadas para as cavidades formadas por meio da interação das cadeias poliméricas 1D, como apresentado na FIGURA 35. O posicionamento das moléculas de solvente leva a construção de um aglomerado de ligações de hidrogênio de força moderada à fraca, com interações $O \cdots O$ entre as moléculas de água e os grupos $-SO_3$ livres com distâncias médias variando de 2,706 (3) Å a 2,887 (3) Å, Tabela 7, dados coerentes com as observações espectroscópicas na região do IV. Para o composto **Nd-5sis-gel**, observa-se que as ligações de hidrogênio de moderadas a fracas (Tabela 7) entre as cadeias poliméricas 1D não são um fator relevante para a estabilidade da estrutura formada, sendo que a incorporação da molécula de DMF em conjunto com uma molécula de água entre as cadeias

1D (FIGURA 36) é responsável pela maior estabilidade do empacotamento cristalino do composto em temperatura ambiente quando comparado ao composto *La-5sis-gel*.

Figura 34 - Empacotamento cristalino na célula unitária do composto *La-5sis-gel*.



Legenda: **(a)** Extensão do composto no plano *ac*. **(b)** Diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ com as operações de simetria no plano *ac*. **(c)** Extensão do composto ao longo do eixo cristalográfico *b*. Código de cor: A cor amarela e verde representa as cadeias formadas devido às operações de simetria. Alguns átomos foram omitidos para uma melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 7 - Valores de distâncias $O \cdots O$ (Å) e ângulo das ligações de hidrogênio ($^\circ$) para os compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*.

D—H...R	D—H	H...R	D...R	D—H...R
<i>Nd-5sis-gel</i>				
O8—H8WB...O14 ^x	0,8400	1,9900	2,753 (5)	151,00
O8—H8WA...O4 ^{xi}	0,8500	1,9100	2,741 (4)	166,00
O9—H9WA...O2 ^{xii}	0,8400	1,9000	2,721 (3)	165,00
O9—H9WB...O14 ^x	0,8300	1,9000	2,716 (5)	167,00
O10—H1WA...O3 ^{xiii}	0,8400	2,0800	2,914 (4)	170,00
O10—H1WB...O5 ^{xii}	0,8400	2,0600	2,895 (5)	171,00
O11—H2WB...O1 ^{xiii}	0,8400	1,9300	2,750 (4)	165,00
O11—H2WA...O7 ^{xiv}	0,8300	1,9300	2,742 (5)	165,00
O14—H14A...O13 ^{xv}	0,8500	1,7700	2,612 (7)	171,00
O14—H14B...O7 ^{xvi}	0,8500	1,9200	2,739 (5)	160,00
<i>La-5sis-gel</i>				
O15—H15A...O26 ⁱⁱ	0,8300	1,9000	2,727 (4)	177,00
O15—H15B...O7 ⁱⁱⁱ	0,7800	2,0000	2,761 (3)	167,00
O16—H16A...O28 ⁱⁱⁱ	0,8400	2,3300	2,860 (4)	145,00
O16—H16B...O1 ^{iv}	0,8100	1,9300	2,731 (3)	167,00
O17—H17A...O28 ^{viii}	0,9300	1,9200	2,831 (4)	175,00
O17—H17B...O10 ^v	0,8800	1,8700	2,741 (4)	176,00
O18—H18B...O2 ⁱⁱⁱ	0,7100	2,0000	2,706 (3)	174,00
O19—H19A...O6 ^{vi}	0,8200	1,9000	2,710 (3)	170,00
O19—H19B...O29 ⁱⁱⁱ	0,7700	2,8400	2,858 (4)	176,00
O20—H20A...O4 ^{vii}	0,9200	1,9800	2,887 (3)	168,00
O20—H20B...O11 ^{viii}	0,8400	1,8900	2,711 (3)	167,00
O21—H21A...O13 ^{vii}	0,8100	1,9900	2,754 (3)	159,00
O21—H21B...O20 ^{vii}	0,6400	2,3400	2,854 (3)	139,00
O22—H22A...O27 ^{viii}	0,8500	2,0700	2,873 (4)	157,00
O22—H22B...O14 ^v	0,8800	1,9000	2,771 (3)	175,00
O23—H23A...O29 ^v	0,7300	2,0400	2,731 (4)	158,00
O23—H23B...O3 ^{vii}	0,9300	1,8900	2,781 (4)	161,00
O24—H24A...O12 ^{viii}	0,8300	1,9400	2,769 (3)	174,00
O24—H24B...O8 ^{vii}	0,8100	1,9900	2,787 (3)	170,00
O25—H25A...O9 ^{ix}	0,8000	1,9600	2,763 (3)	172,00
O25—H25B...O30B	0,7000	2,1200	2,755 (4)	152,00
O26—H26A...O5 ^x	0,7400	2,2500	2,789 (4)	131,00
O26—H26B...O10 ^{ix}	0,9800	1,8200	2,770 (4)	164,00

Nota: Código de simetria: **i** ($x, -y+1/2, z+1/2$); **ii** ($-x, y-1/2, z+1/2$); **iii** ($-x, y-1/2, -z+1/2$); **iv** ($-x, y+1/2, -z+1/2$); **v** ($-x+1, y-1/2, -z+1/2$); **vi** ($-x, -y, -z$); **vii** ($-x+1, -y, -z$); **viii** ($x, y-1, z$); **ix** ($-x+1, -y+1, -z$); **x** ($x, y+1, z$); **x** ($x-1/2, -y+1/2, z+1/2$); **xi** ($-x, -y, -z+1$); **xii** ($-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$); **xiii** ($-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$); **xiv** ($x+1/2, -y+1/2, z+1/2$); **xv** ($-x+1, -y+1, -z+1$); **xvi** ($-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$). D = doador de elétrons, R = Receptor de elétrons.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 7 – Valores de distâncias $O \cdots O$ (Å) e ângulo das ligações de hidrogênio ($^\circ$) para os compostos *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*.

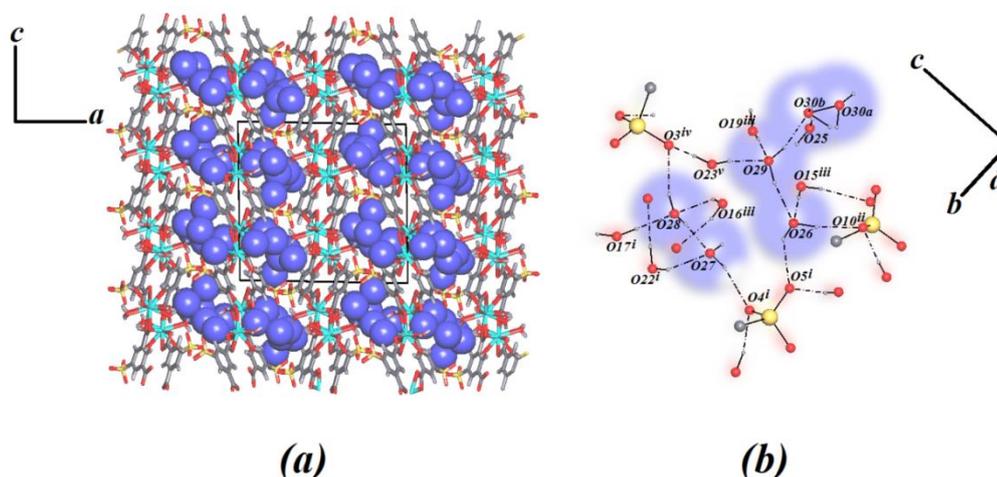
(continuação)

D—H...R	D—H	H...R	D...R	D—H...R
<i>La-5sis-gel</i>				
O27—H27B...O4 ^x	0,8800	2,0700	2,925 (4)	164,00
O27—H27A...O8 ^{ix}	0,8600	2,5200	3,292 (4)	150,00
O28—H28A...O3 ⁱ	0,8700	1,9600	2,799 (4)	159,00
O28—H28B...O27	0,8200	2,0200	2,831 (4)	174,00
O29—H29A...O26	0,8900	1,9400	2,778 (4)	157,00
O29—H29B...O30B	0,8800	1,9700	2,825 (5)	163,00

Nota: Código de simetria: *i* ($x, -y+1/2, z+1/2$); *ii* ($-x, y-1/2, z+1/2$); *iii* ($-x, y-1/2, -z+1/2$); *iv* ($-x, y+1/2, -z+1/2$); *v* ($-x+1, y-1/2, -z+1/2$); *vi* ($-x, -y, -z$); *vii* ($-x+1, -y, -z$); *viii* ($x, y-1, z$); *ix* ($-x+1, -y+1, -z$); *x* ($x, y+1, z$); *x* ($x-1/2, -y+1/2, z+1/2$); *xi* ($-x, -y, -z+1$); *xii* ($-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$); *xiii* ($-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$); *xiv* ($x+1/2, -y+1/2, z+1/2$); *xv* ($-x+1, -y+1, -z+1$); *xvi* ($-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$). D = doador de elétrons, R = Receptor de elétrons.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Figura 35 - Empacotamento cristalino do composto *La-5sis-gel*.



Legenda: **(a)** visão no plano *ac*, com os átomos de oxigênio envolvidos nas ligações de hidrogênio em azul. **(b)** Aglomerado de átomos de oxigênio.

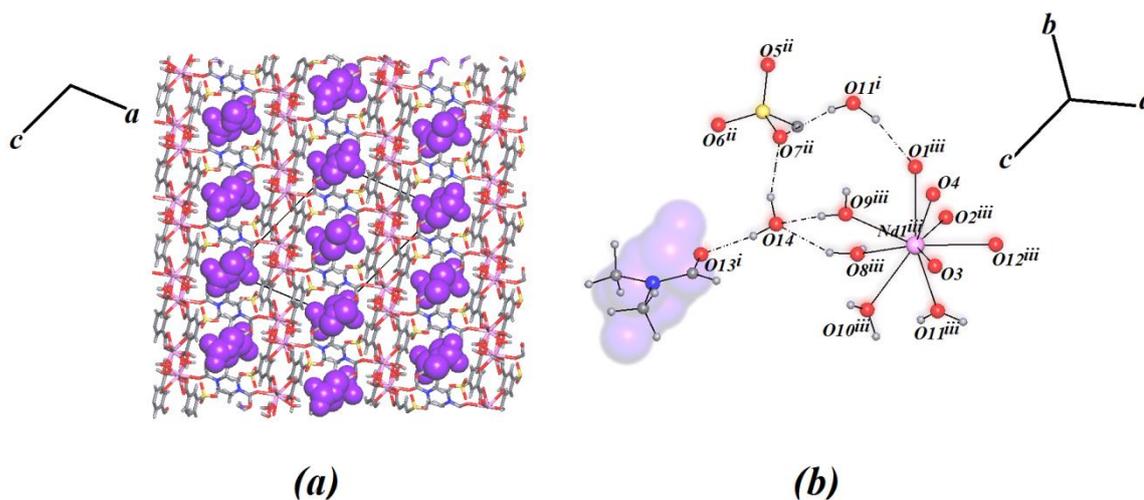
Nota: Código de simetria: *i* ($x, 1+y, z$), *ii* ($1-x, 1-y, 1-z$), *iii* ($-x, 1/2+y, 1/2-z$), *vi* ($x, 1/2-y, 1/2+z$), *v* ($1-x, 1/2+y, 1/2-z$).

Código de cor: carbono: cinza, hidrogênio: cinza claro, oxigênio: vermelho, enxofre: amarelo e lantânio: azul ciano.

Alguns átomos foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Figura 36 - Empacotamento cristalino do composto *Nd-5sis-gel*.



Legenda: (a) visão no plano *ac*, com as moléculas de *DMF* envolvidas nas ligações de hidrogênio em lilás. (b) ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio.

Nota: Código de simetria: *i* (1-x,1-y,1-z), *ii* (1/2-x, 1/2-y, 1/2-z), *iii* (1/2+x, 1/2-y, -1/2+z).

Código de cor: carbono: cinza, hidrogênio: cinza claro, oxigênio: vermelho, enxofre: amarelo, nitrogênio: azul e neodímio: rosa claro. Alguns átomos foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

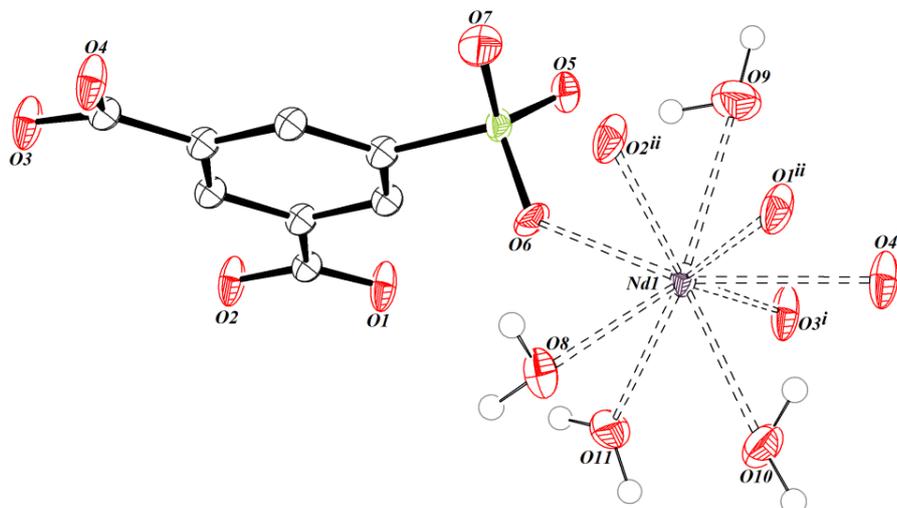
4.3.2 Composto *Nd-5sis*:

Os dados cristalográficos para o composto *Nd-5sis* estão apresentados na Tabela 8, o composto cristalizou-se no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial não centrossimétrico $Pna2_1$, onde se encontra um ligante *5sis* totalmente desprotonado e um íon Nd^{3+} , FIGURA 37. Observa-se que íon Nd^{3+} está coordenado a nove átomos de oxigênio, onde quatro são derivados de moléculas de água com distância média Nd-O de 2,498 (11) Å e os outros provenientes dos grupos carboxilato (Nd1-O1, Nd1-O2, Nd1-O3, Nd1-O4) e sulfonato presentes no ligante (Nd1-O6).

Tabela 8 - Dados cristalográficos do composto *Nd-5sis*.

<i>Composto</i>	<i>Nd-5sis</i>
Fórmula molecular	$C_8H_{11}NdO_{11}S$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	459,47
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo especial	$Pna2_1$
a / Å	7,3216 (5)
b / Å	16,6789 (9)
c / Å	10,4430 (5)
$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$	90,0
V / Å ³	1275,26 (13)
Z	4
Tamanho do cristal / mm	0,20×0,18×0,11
Coefficiente de absorção / mm^{-1}	4,29
Mo-K α / cm^{-1}	0,71073
Número de reflexões medidas/únicas	9010 / 3089
Número de reflexões observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2622
Número de parâmetros refinados	137
Parâmetro de Flack	0,18 (3)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,035
wR (F^2)	0,140
S	1,14
$\Delta\rho_{max}; \Delta\rho_{min} / e\ \text{Å}^{-3}$	1,72; -0,72

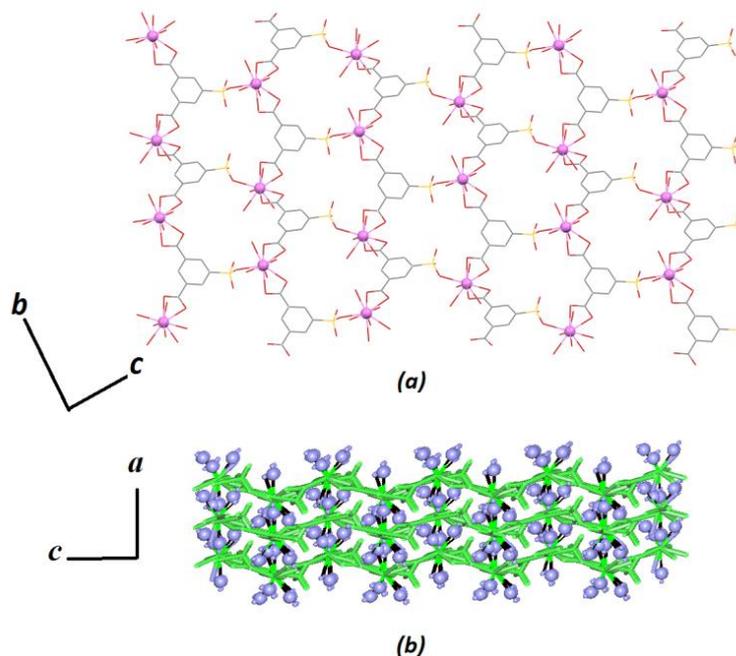
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Figura 37 - Estrutura cristalina do composto *Nd-5sis*.

Nota: Código de simetria *i* (x, y, z-1) e *ii* (-1/2 -x, 1/2 +y, z -1/2). Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

A fórmula mínima do composto, $Nd(5SIS).4H_2O$, está coesa tanto com as análises químicas de CHN quanto às espectroscópicas. O arranjo da estrutura cristalina do composto *Nd-5sis* leva a construção de um polímero bidimensional (2D) que se estende ao longo do plano cristalográfico *bc*, FIGURA 38(a). Dessa forma, a rede do composto *Nd-5sis* é definida como uma rede uni-nodal 3-conectada com símbolo pontual 6^3 do tipo *hcb* (Rede depositada no *RCSR - Reticular Chemistry Structure Resource*), sendo que o arranjo supramolecular 3D no composto é formado, principalmente, por meio de ligações de hidrogênio moderadas, com distância média de 2,915 (13) Å, Tabela 9, formadas entre as lamelas 2D, Figura 38(b).

Figura 38 - Empacotamento cristalino do composto *Nd-5sis*.

Legenda: (a) Extensão da cadeia 2D no plano *bc*. (b) Formação do arranjo 3D ao longo do eixo cristalográfico *c*.

Nota: Código de cor: C: cinza, O: vermelho, S: amarelo, Nd: rosa claro. Folhas formadas: verde. Moléculas de água: Azul. Alguns átomos foram omitidos para uma melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 9 - Valores de distâncias $O \cdots O$ (Å) e ângulo das ligações de hidrogênio ($^\circ$) para o composto *Nd-5sis*.

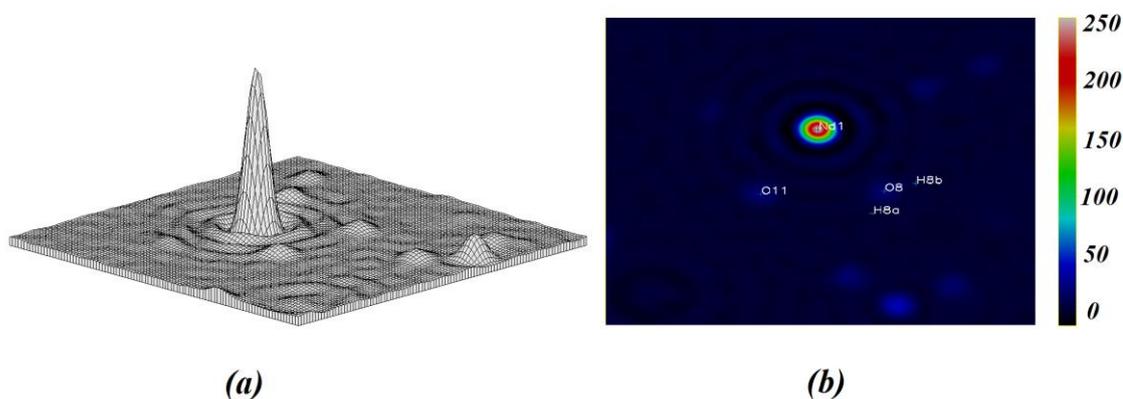
D—H \cdots R	D—H	H \cdots R	D \cdots R	D—H \cdots R
O8—H8A \cdots O5 ⁱⁱⁱ	0,85	2,19	2,920 (12)	144,00
O8—H8B \cdots O4 ⁱⁱ	0,85	1,88	2,679 (12)	156,00
O9—H9A \cdots O8 ^v	0,85	2,52	3,151 (13)	132,00
O9—H9A \cdots O7 ^{vi}	0,85	2,28	2,649 (13)	106,00
O9—H9B \cdots O5	0,85	2,52	3,145 (13)	131,00
O9—H9B \cdots O7	0,85	2,60	3,359 (15)	149,00
O10—H10A \cdots O7 ⁱⁱ	0,86 (10)	2,51 (11)	3,032 (13)	120,00 (9)
O10—H10A \cdots O2 ^{vii}	0,86 (10)	2,17 (12)	2,581 (13)	109,00 (9)
O11—H11A \cdots O5 ⁱ	0,85	2,01	2,818 (10)	159,00
O11—H11B \cdots O3 ^{vii}	0,85	2,02	2,816 (11)	156,00

Nota: Código de simetria: *i* ($x+1/2, -y-1/2, z$); *ii* ($-x, -y, z-1/2$); *iii* ($x+1, y, z$); *iv* ($x-1/2, -y-1/2, z+1$); *v* ($x-1, y, z$); *vi* ($-x-1, -y, z-1/2$); *vii* ($x+1/2, -y-1/2, z-1$). D = doador de elétrons, R = Receptor de elétrons.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Nas FIGURAS 39 e 40 é possível observar o mapa de densidade eletrônica ($e \text{ \AA}^{-3}$) em torno do íon Nd^{3+} e no plano do anel aromático do ligante *5sis*.

Figura 39 - Mapa de densidade eletrônica ($e \text{ \AA}^{-3}$) observada para Nd^{3+} no composto *Nd-5sis*.

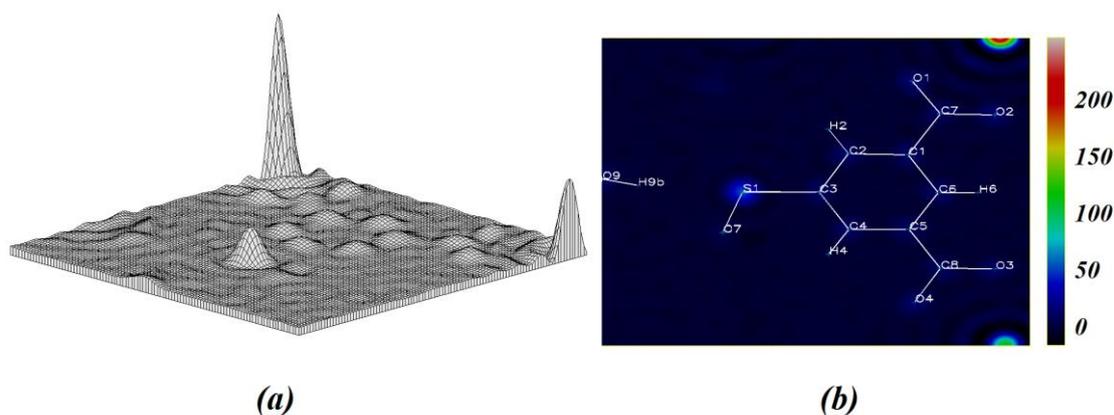


Legenda: (a) Mapa de densidade eletrônica com projeção 3D em volta do íon Nd^{3+} .

(b) Mapa de densidade eletrônica com projeção 2D em volta do íon Nd^{3+} .

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Figura 40 -- Mapa de densidade eletrônica ($e \text{ \AA}^{-3}$) observada no plano anel aromático do composto *Nd-5sis*.



Legenda: (a) Mapa de densidade eletrônica com projeção 3D no plano do anel.

(b) Mapa de densidade eletrônica com projeção 2D no plano do anel.

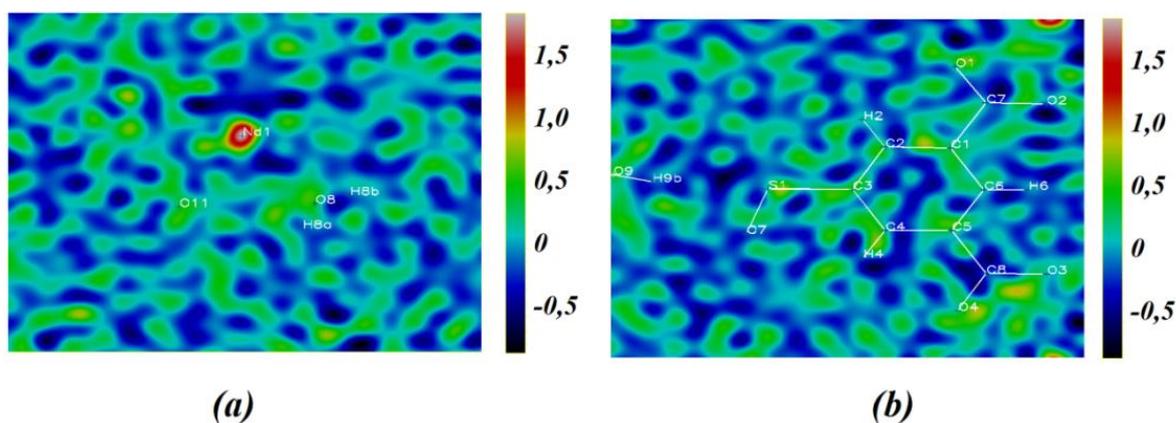
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Pelo mapa é possível observar que o íon Nd^{3+} apresenta uma contribuição muito maior quando comparada com os átomos de carbono, oxigênio e enxofre presentes na estrutura, dados coerentes com o número de elétrons dos átomos. Neste sentido, a intensidade espalhada pelo cristal é atenuada pelo efeito de absorção dos íons Nd^{3+} na estrutura. Se a

correção por absorção não é aplicada ao conjunto de reflexões do composto observam-se valores elevados de deslocamento anisotrópico, ou ainda negativos (fisicamente impossível, quando os componentes da diagonal principal do tensor são negativos) de diferentes átomos em conjunto com resíduo de densidade eletrônica alta próxima aos íons de Nd^{3+} . Além disso, mesmo que as posições atômicas dos átomos pesados (Nd^{3+}) não sejam afetadas durante o refinamento, nota-se que a localização dos átomos leves, tais como carbono, oxigênio e enxofre, é comprometida devido à formação de vários picos de densidade eletrônica dispersos no mapa de densidade eletrônica em volta desses átomos. Infelizmente a aplicação da correção por absorção nas reflexões coletadas não é um exercício trivial e envolve a indexação das faces do cristal em associação com a reintegração do conjunto de reflexões considerando o caminho percorrido.

Na FIGURA 41 é apresentado o mapa de densidade eletrônica residual da estrutura *Nd-5sis*, após o refinamento. Nota-se que a correção por absorção empírica usando harmônicos esféricos (BLESSING, 1995) e considerando fortes centros de absorção foi fundamental para determinação da estrutura cristalina no composto *Nd-5sis*. Apesar de que ainda é possível verificar um valor acentuado de resíduo de densidade eletrônica não tratada em torno do átomo de Nd^{3+} ($1,72 \text{ e } \text{Å}^{-3}$), indicando assim, que mesmo com o tratamento aplicado nas reflexões o modelo ainda não é o mais apropriado para a estrutura.

Figura 41 - Mapa de densidade eletrônica ($\text{e } \text{Å}^{-3}$) residual para o composto *Nd-5sis*.



Legenda: (a) Mapa de densidade eletrônica residual com projeção 2D no em volta de Nd^{3+} .

(b) Mapa de densidade eletrônica residual com projeção 2D no plano do anel.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

No Apêndice I é possível encontrar uma proposta de um modelo para o cálculo da densidade eletrônica de um cristal unidimensional hipotético que auxilia na descrição e entendimento dos conceitos envolvidos para a determinação dos mapas de densidade eletrônica nas estruturas cristalinas.

O composto *Nd-5sis* é isoestrutural a uma série de compostos sintetizados na literatura por Liu e colaboradores envolvendo os íons Ho, Dy, Tb, Sm, Pr com o ligante *5sis* (LIU, XU, 2005). Observando os dados cristalográficos dos compostos, percebe-se que os autores aplicaram uma correção e absorção empírica e que as estruturas cristalinas apesar de apresentarem dados estatísticos aceitáveis pela União Internacional de Cristalografia exibem algumas limitações, principalmente nos parâmetros anisotrópicos de alguns átomos de carbono e oxigênio que foram refinados de forma isotrópica devido aos valores negativos de deslocamento atômico, ou ainda, as várias restrições aplicadas a fim de minimizar tais problemas no refinamento. Características na densidade eletrônica residual ainda podem ser examinadas uma vez que todos os átomos foram posicionados na estrutura cristalina. Pela Tabela 10, é possível notar que todas as estruturas apresentam altos valores de coeficiente de absorção e principalmente, valores elevados de densidade eletrônica residual, com exceção de Ho e Pr, indicando que o efeito de absorção é bem pronunciado nesse tipo de compostos envolvendo átomos de lantanídeos.

Tabela 10 - Densidade residual dos compostos e coeficiente de absorção.

Composto	Ho	Dy	Tb	Sm	Pr	Nd*
Coeficiente de absorção / mm^{-1}	6,671	6,136	5,928	4,905	4,091	4,29
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e } \text{Å}^{-3}$	0,615	1,945	1,120	1,113	0,758	1,72
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e } \text{Å}^{-3}$	-0,800	-0,840	-0,701	-1,179	-0,556	-0,72

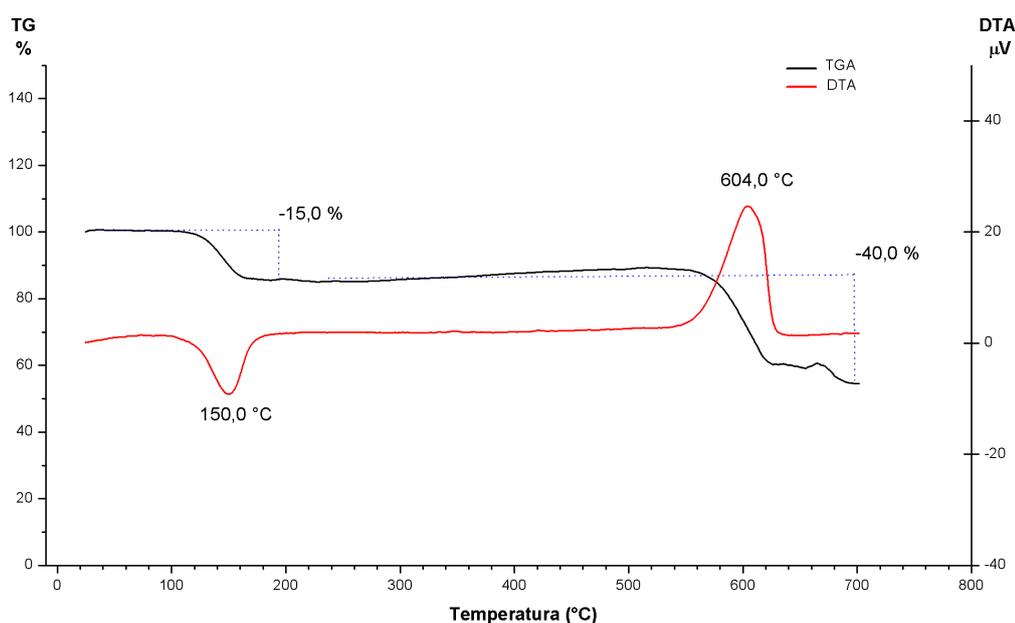
Nota: * composto apresentado neste trabalho, *Nd-5sis*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

4.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPOSTO *Nd-5sis*

Os resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) para o composto *Nd-5sis* são apresentados nas FIGURAS 42 e 43. Os cálculos referentes à perda de massa foram feitos levando-se em consideração um aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e as propostas feitas por análise elementar de CHN em conjunto com os resultados de DRXM e DRXP com variação de temperatura. Na FIGURA 42, observa-se que a curva de termodecomposição em atmosfera de oxigênio apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura entre $110 - 160^{\circ}\text{C}$ (15 %) acompanhado de um evento endotérmico em 150°C que corresponde à saída de quatro mols equivalentes de moléculas de água com desvio relativo de aproximadamente 5%, sendo que o resultado encontra-se de acordo com a análise elementar de CHN, Tabela 1. O composto *Nd-5sis* apresenta certa estabilidade térmica entre $160 - 550^{\circ}\text{C}$, contudo, observa-se um processo oxidativo que ocasiona um ligeiro ganho de massa nessa faixa de temperatura. O segundo evento de perda de massa pode ser atribuído a uma termodecomposição que ocasiona o colapso da estrutura. A curva DTA apresenta um evento exotérmico em 604°C , em que o cálculo de perda de massa relativo a 40% indica que o resíduo está relacionado à oxidação dos produtos, levando a formação de $1/2$ mol equivalente de oxi-sulfato de neodímio, $\text{Nd}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, com um desvio relativo de aproximadamente 6%.

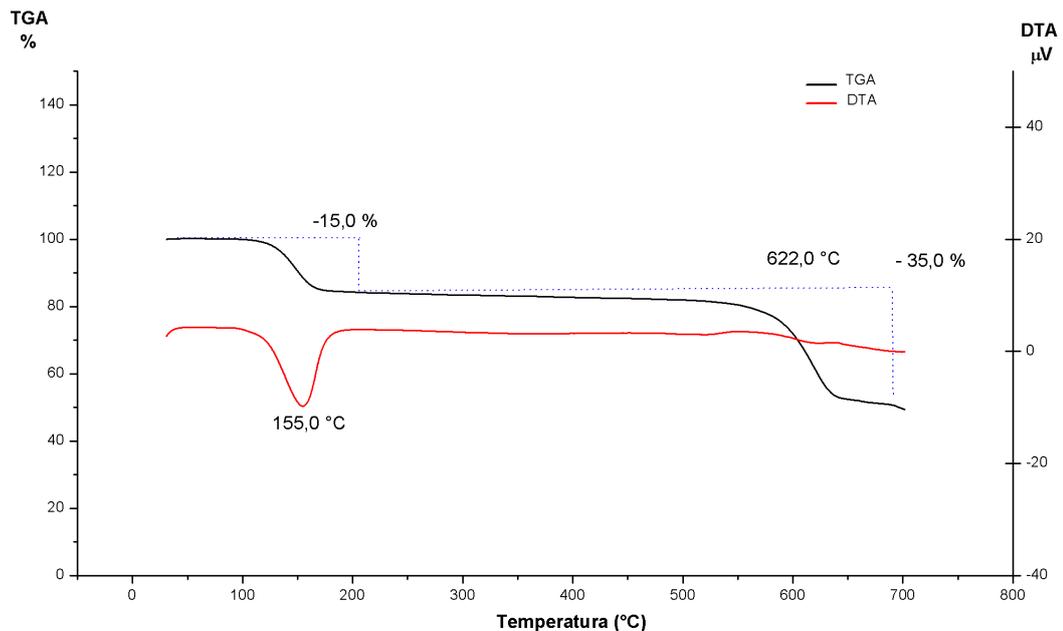
Figura 42 - Resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) em atmosfera de O_2 para amostra *Nd-5sis*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Na FIGURA 43, observa-se que a curva de termodecomposição em atmosfera de nitrogênio apresenta dois eventos de perda de massa. A perda de massa de 15% na faixa de temperatura de 110°C a 180 °C acompanhado de um evento endotérmico em 155°C que pode ser atribuída à saída de quatro mols de moléculas de água (desvio relativo de 5%). O composto apresenta-se estável na faixa de 180 a 550°C seguido de um segundo estágio de perda de massa de 35% com um evento ligeiramente exotérmico em 622 °C relativo à formação de 1/2 mol de óxido sulfato de neodímio, $Nd_2O(SO_4)_2$, (desvio relativo de 2%). Com os resultados comparativos das análises termogravimétricas em atmosfera de oxigênio e nitrogênio é possível verificar que a termodecomposição ocorre de maneira similar e que o composto apresenta-se termicamente estável até aproximadamente 550°C. Contudo, é possível observar que o composto *Nd-5sis* quando em atmosfera de nitrogênio não sofre processo oxidativo que acarreta em um leve aumento de massa na faixa de temperatura de 180 e 550°C. Tal processo oxidativo em atmosfera de oxigênio está relacionado à formação de carbonatos e óxido carbonatos de neodímio no momento em que ocorre a saída das moléculas de água da estrutura.

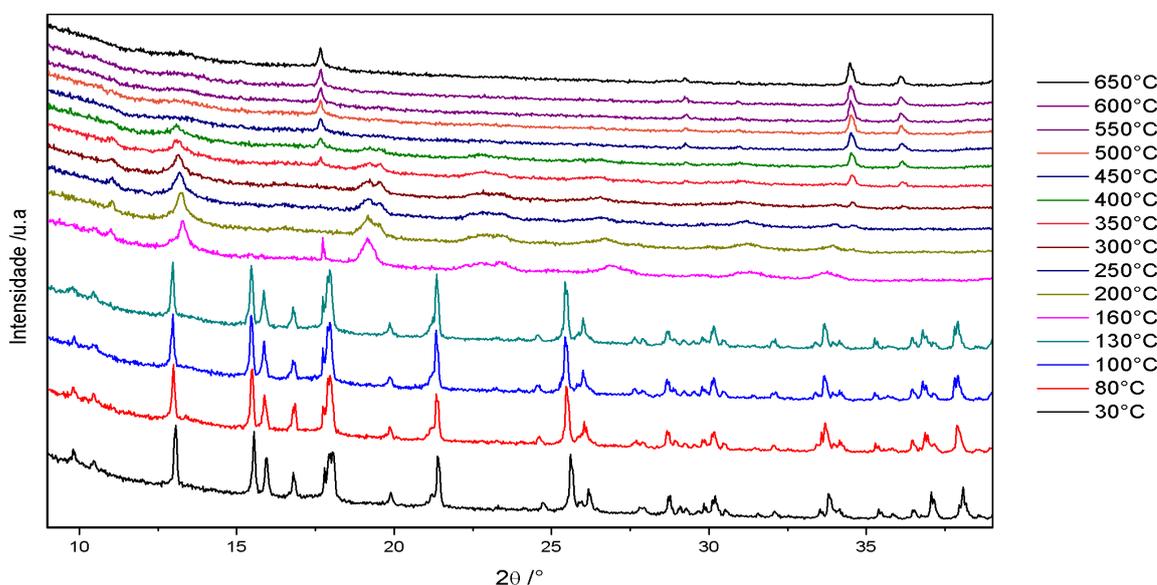
Figura 43 - Resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) em atmosfera de N_2 para amostra *Nd-5sis*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

De acordo com os dados de DRXP, pode-se separar a termodecomposição do composto em três etapas que estão relacionadas com a formação das diferentes fases cristalinas intermediárias de carbonatos e óxido carbonatos de neodímio após a saída das moléculas de água. Na FIGURA 44, é possível observar os padrões de difração de policristais típicos do composto *Nd-5sis* em diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A análise por DRXP indica que o composto *Nd5sis* apresenta uma fase cristalina estável até a temperatura de 130°C . O aumento da temperatura leva à saída das moléculas de água e uma perda da cristalinidade do composto com a formação de fases cristalinas intermediárias como demonstrado no esquema apresentado na FIGURA 45. Fases intermediárias de carbonato de Neodímio, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ (ortorrômbico, Pccn) (HISANOBU, 1978) e óxido carbonato de Neodímio, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (hexagonal, $\text{P6}_3/\text{mmc}$) (OLAFSEN, LARSSON, 2001) com proporções iniciais distintas aparecem em 160°C . O tratamento térmico do composto até 300°C ocasiona a redução gradativa da fase de carbonato de neodímio que pode ser acompanhada pela redução da intensidade e alargamento do pico de difração em $2\theta = 19,42^{\circ}$ ($\text{CuK}\alpha$) além de um ligeiro aumento da fase de óxido carbonato de neodímio ($2\theta = 11,09^{\circ}$; $2\theta = 23,41^{\circ}$ e $2\theta = 26,80^{\circ}$, $\text{CuK}\alpha$).

Figura 44 - Difratogramas experimentais com aquecimento *in situ* para o composto *Nd-5sis*.

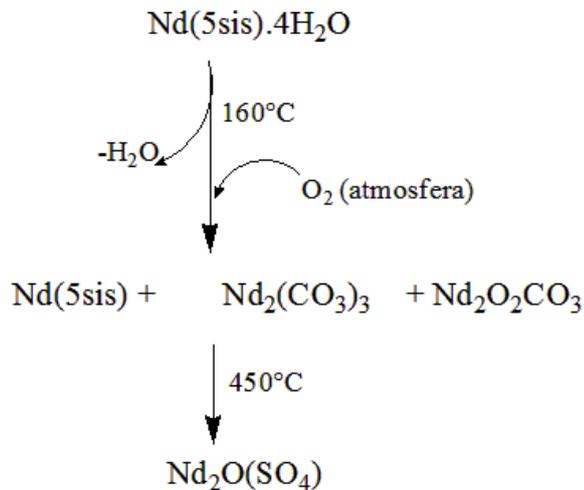


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

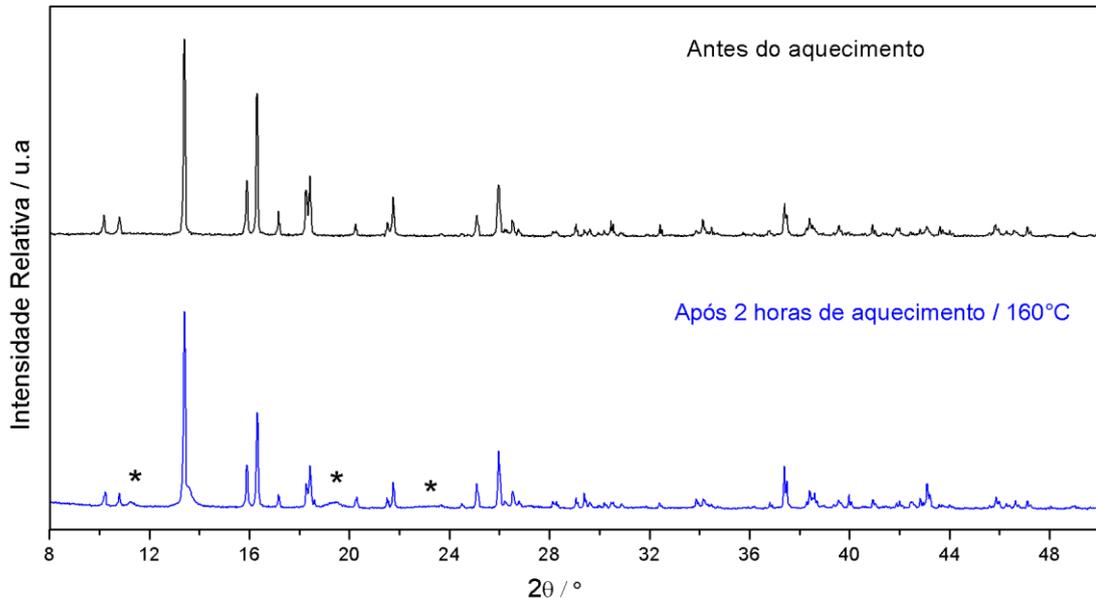
Nota-se no esquema uma elevada proporção de fase de carbonato de neodímio na temperatura de 160°C relacionado, possivelmente, a um processo de oxidação do composto *Nd-5sis* acelerada devido ao porta-amostra de platina utilizado para as análises. A fim de

confirmar a existência da fase cristalina estável do composto *Nd-5sis* na temperatura de 160 °C, um aquecimento da amostra a 160 °C por 2 horas foi realizado com o auxílio de uma mufla, seguida da coleta dos dados de difração nas mesmas condições, os resultados de DRXP, FIGURA 45(b), indicam que o aquecimento do composto leva a um processo de desidratação do composto *Nd-5sis*, com uma ligeira formação das fases cristalinas de carbonatos e oxicarbonatos de neodímio.

Figura 45 - Formação das diferentes fases cristalinas no composto *Nd-5sis*.



(a)



(b)

Legenda: (a) Formação das diferentes fases cristalinas $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$. (b) Difratoograma do composto após duas horas na temperatura de 160°C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Ressalta-se que a formação de óxido carbonatos a partir do composto *Nd-5sis* ocorre de forma muito mais branda (160 – 200°C) quando comparado com os resultados encontrados na literatura (450°C) para termodecomposição de fases de carbonato de terras raras (HISANOBU, 1978). Em 350°C nota-se o início da formação de uma fase de óxido sulfato de neodímio ($2\theta = 17,65^\circ$; $2\theta = 34,50^\circ$ e $2\theta = 36,20^\circ$, CuK α) sendo que pelo pico em $2\theta = 13,07^\circ$ é possível observar que a estrutura do composto *Nd-5sis* se mantém parcialmente cristalina até a temperatura de 400°C. Após a temperatura de 450°C observa-se somente a fase de óxido sulfato de neodímio. A decomposição de óxido sulfato de neodímio em óxido de neodímio não foi observada durante os experimentos e está coerente com os dados encontrados na literatura (BATSANOV, KUSTOVA, 1965), onde se observa a formação de Nd_2O_3 somente a temperaturas entre 900 °C a 1100 °C dependendo da fase cristalina.

Os resultados de DRXP estão coerentes com os dados de análise térmica TG/DTA em atmosfera de oxigênio, em que se observam processos oxidativos na região de 160 a 500 °C. No entanto, a identificação das fases de carbonato e óxido carbonatos de neodímio não é nada trivial sendo que o aquecimento e termodecomposição da amostra levam à sobreposição de diferentes picos de difração. Com a finalidade de confirmar as sobreposições realizadas foi feita uma análise da composição química de CNH da amostra durante a formação das diferentes fases cristalinas. A Tabela 11 mostra a composição química dos produtos formados durante o aquecimento da amostra. Pelos resultados obtidos, nota-se que a análise de CHN em conjunto com as observações experimentais de DRXP e análise térmica (TG/DTA) sugere uma coerência em relação às fases cristalinas formadas.

Tabela 11 - Análise química dos produtos formados com a termodecomposição de *Nd-5sis*.

Temperatura de aquecimento (°C)	Composição	Água de hidratação na amostra		C%	H%	% Fase cristalina*
30	[<i>Nd(5sis).4H₂O</i>]		Experimental	20,96	2,63	100
			Calculado	20,91	2,41	
			Erro Relativo	2	8	
160	<i>Nd(5sis)</i> <i>Nd₂(CO₃)₃</i>	3	Experimental	21,24	2,63	98
			Calculado	21,41	2,03	2
			Erro Relativo	1	22	
200	<i>Nd(5sis)</i> <i>Nd₂(CO₃)₃</i> <i>Nd₂O₂CO₃</i>	1	Experimental	23,19	1,51	90
			Calculado	21,72	1,16	5
			Erro Relativo	6	23	5

Nota: Fase cristalina estimada pela análise de composição química dos produtos.

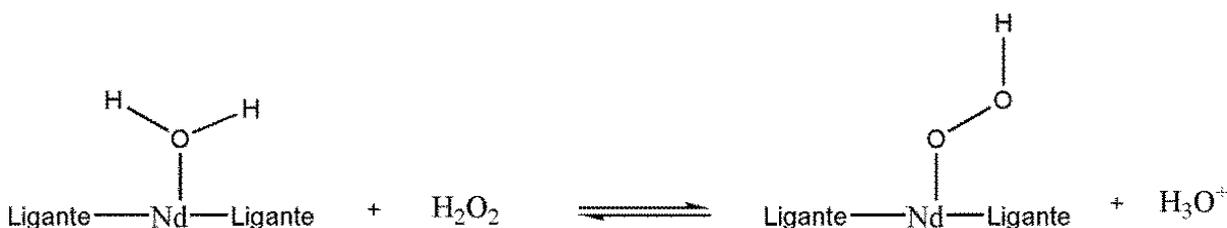
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

4.5 ESTUDO DO EFEITO DE ESTRUTURA E SUPERFÍCIE

Um dos problemas em utilização de reações químicas com sistemas heterogêneos é que em meio sólido, frequentemente, existe a necessidade de aumentar e principalmente, estabilizar a acidez superficial, assim, um estudo de quantificação dos sítios que cobrem a superfície interna e/ou externa do sólido é muitas das vezes necessário (MORENO, RAJAGOPAL, 2009; VEDYAGIN, VOLODIN, 2014). Diversos métodos são utilizados na literatura para caracterização dos sítios ácidos-básicos, sendo utilizados tanto para determinação da densidade dos sítios quanto para a caracterização da natureza do sítio, tais como, Dessorção Térmica Programada (DTP) (ALVES, NASCIMENTO, 2012; SELLI, FORNI, 1999; TOPSØE, PEDERSEN, 1981) e espectroscopia na região do infravermelho (FOO, WEI, 2014; KIM, JUNG, 2011; TOPSØE, 1991). Ambas as técnicas são bem estabelecidas para caracterização, principalmente, de materiais inorgânicos e óxidos utilizados como catalisadores (ANUNZIATA, BELTRAMONE, 2004; FLEISCHER, STEUER, 2016; SI, LIU, 2014). Porém, ao se trabalhar com polímeros de coordenação, tal como o composto *Nd-5sis*, as técnicas geralmente se mostram com diversas limitações, uma vez que é necessária a utilização de altas temperaturas, ou ainda, ocorrem à formação de diversas bandas de adsorção que se sobrepõem às bandas marcadoras das moléculas sondas. Neste sentido, o uso de uma reação modelo se torna interessante para estimar a acidez superficial do composto *Nd-5sis*.

A quantificação dos sítios Nd^{3+} na superfície do composto *Nd-5sis* pode ser determinada considerando uma reação química que envolve a reação das moléculas de água da superfície do composto *Nd-5sis* com a espécie H_2O_2 levando a formação do íon superóxido e liberação de íon hidrônio, H_3O^+ , conforme apresentado na FIGURA 46.

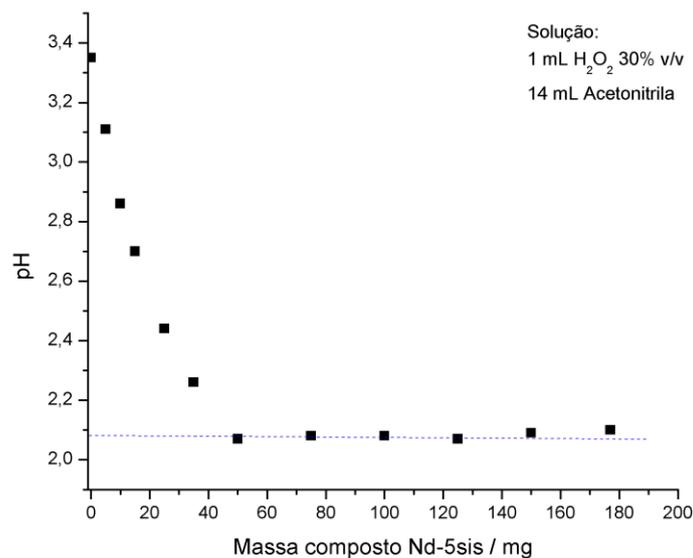
Figura 46 - Reação modelo proposta.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A partir das observações empíricas foi proposto um modelo experimental onde se pode chegar a uma equação que descreve o número de sítios ativos em função da massa do composto *Nd-5sis*, dentro de certas limitações, uma vez que se considera que a reação ocorra em sítios uniformes e que afinidade das espécies de H_2O_2 seja a mesma para todos os sítios de Nd^{3+} . O modelo utilizado conta de um sistema de partículas com tamanho médio de 100 nm e temperatura fixa, $T = 25,7 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma pressão de, aproximadamente, 0,899 atm, e volume fixo em 15,0 mL, onde a solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) apresenta um valor fixo de 1,0 mL. Ressalta-se que o uso de acetonitrila ($V = 14,0 \text{ mL}$) como solvente é fundamental na dispersão da solução de peróxido 30% (v/v) garantindo contato por toda a superfície do composto *Nd-5sis*, evitando assim limitações relacionadas a efeitos de difusão de massa. Um gráfico da variação do pH em função da massa do composto foi construído e é apresentado na FIGURA 47(a).

Figura 47 - Gráfico variação pH *versus* massa.



(a)



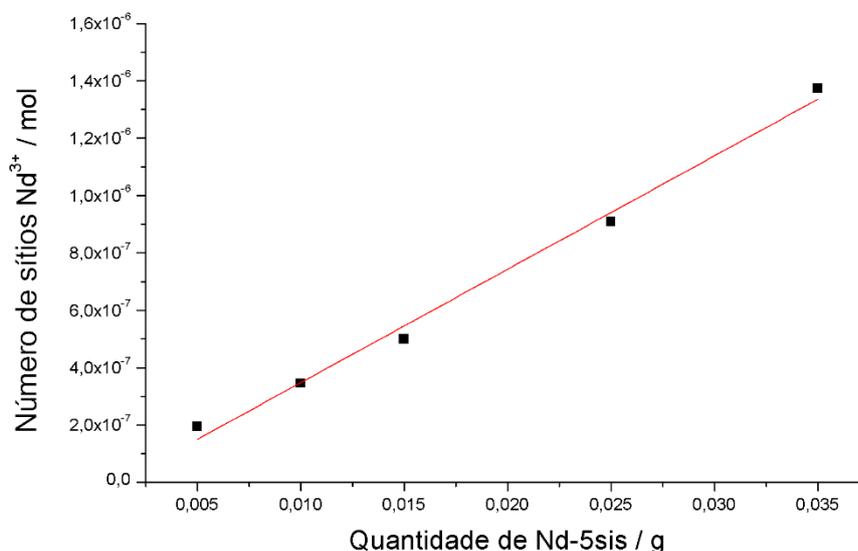
(b)

Legenda: (a) pH x massa *Nd-5sis* em mg. (b) Equilíbrio na solução de peróxido 30% (v/v).

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

A um valor de solução de H_2O_2 constante (1 mL), observa-se que quando a massa do composto aumenta, o pH da solução reduz, sendo que, após a massa de 50 mg, o pH se mantém praticamente constante, sofrendo pequenas oscilações. Sabe-se que a solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) é comercializada de forma acidulada ($2 \leq pH \leq 4$) de forma que exista o equilíbrio, FIGURA 47(b), com a finalidade de manter a concentração constante. Assim, observa-se experimentalmente, que o aumento da concentração de sítios Nd^{3+} na superfície (massa do composto *Nd5-sis*) leva a um maior consumo de H_2O_2 e a uma liberação de íons H_3O^+ . No momento que ocorre um excesso de íons H_3O^+ no sistema, o equilíbrio da solução de H_2O_2 , FIGURA 47(b), é deslocado no sentido de restaurar a concentração da espécie H_2O_2 no meio, conseqüentemente, atenuando a variação de pH da solução. Assim, até uma massa de 35 mg, observa-se uma dependência logarítmica da massa do composto em função do pH, e conseqüentemente, uma variação linear do número de íons H_3O^+ formados no meio, FIGURA 47. Após a adição de 50 mg do composto *Nd-5sis*, observa-se que a solução de peróxido 30% (v/v) atua como uma solução tampão evitando variações do pH no meio. Como consequência, do uso da reação modelo, tem-se que no limite onde a massa tende à zero, o comportamento da reação assume valores próximos do real. Uma variação linear da quantidade do composto *Nd-5sis* e o número de sítios Nd^{3+} presentes na superfície pode ser obtida considerando o número de íons H_3O^+ formados no sistema admitindo, que o comportamento do pH em função da massa do composto se mantém de forma logarítmica na faixa de 5 a 35 mg de *Nd-5sis*, como apresentado na FIGURA 48.

Figura 48 - Gráfico da variação do número de sítios Nd^{3+} em função da massa de *Nd-5sis*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Baseado nos dados cristalográficos em conjunto com os dados de análise elementar de CHN, é possível calcular a quantidade de sítios na superfície do composto, observando que existe uma proporção de 4 mols de moléculas de H_3O^+ por sítio Nd^{3+} na estrutura cristalina. Como consequência da utilização do modelo de reação, tem-se que quando a massa do composto é igual à zero, o pH assume o valor do pH da solução, $\text{pH} = 3,35$, e este valor inicial deve ser considerado nos dados experimentais utilizados para obter a Equação 16, com um coeficiente de correlação encontrado foi de 0,9903.

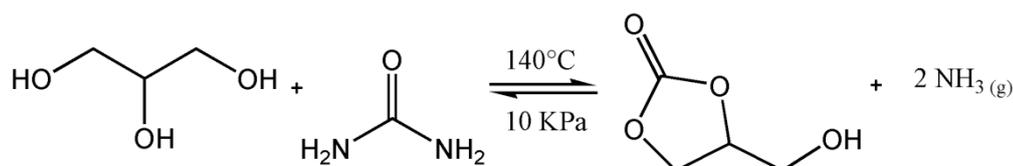
$$Nd_{superfície}^{3+} = (-5 \pm 4) \cdot 10^{-9} + (40 \pm 2) \cdot 10^{-6} \cdot m \quad Eq. 16$$

Onde $Nd_{superfície}^{3+}$ representa o número de sítios na superfície do composto **Nd-5sis** em mols e m representa a quantidade em gramas do composto utilizado. Assim, considerando a Equação 16 obtida pelo processo de linearização do gráfico na FIGURA 48, tem-se que o composto **Nd-5sis** apresenta número de sítios Nd^{3+} na faixa de 38,01 a 42,09 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Utilizando esses dados é possível calcular a taxa da reação por sítio ativo durante a reação de condensação cíclica de glicerol e ureia, por exemplo.

4.6 ESTUDO DE REAÇÃO MODELO: CONDENSAÇÃO CÍCLICA DE GLICEROL E UREIA

O estudo da reação química entre glicerina comercial e ureia utilizando como catalisador o polímero 2D, denominado *Nd-5sis*, foi realizado e um esquema da equação química é apresentado na FIGURA 49.

Figura 49 - Reação de glicerina comercial e ureia.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

A escolha da reação modelo para os testes catalíticos envolveram várias etapas, nas quais foram consideradas tanto a toxicidade dos reagentes de partida quanto a viabilidade econômica que foi decisiva para a inclusão da ureia no processo. A incorporação de um ácido fraco de Lewis, tal como os íons Nd^{3+} , teve por objetivo favorecer a reação uma vez que os íons de Nd^{3+} podem interagir de forma menos significativa com os reagentes e produtos formados evitando assim, a contaminação da superfície do sólido por meio da adsorção branda tanto dos reagentes quanto dos produtos no meio reacional, diferentemente do que vem ocorrendo na literatura que basicamente utiliza-se de ácidos de Lewis derivados de metais de transição (YE, REN, 2014).

A conversão de glicerol e a seletividade de carbonato de glicerina são afetadas por diferentes parâmetros das condições reacionais, tais como temperatura e pressão. De acordo com o modelo da equação de Arrhenius, o aumento da temperatura pode aumentar a taxa da reação devido à maior energia cinética dos reagentes e, por conseguinte, um maior rendimento dos produtos. A temperatura reacional obviamente é um parâmetro crítico uma vez que a reação na FIGURA 49 é reversível sendo que a produção de carbonato de glicerina é favorecida em reações com altas temperaturas e baixas pressões, conforme a constante de equilíbrio para a reação (LI, WANG, 2011). Para a reação de glicerol com ureia, com pressão reduzida de 20 Pa, a temperatura de 298,15 K a constante de equilíbrio assume um valor de $0,516 \times 10^2$ enquanto para a temperatura de 413,15 K, um valor de $3,658 \times 10^7$. Observa-se que o aumento de temperatura favorece a formação de carbonato de glicerina, contudo,

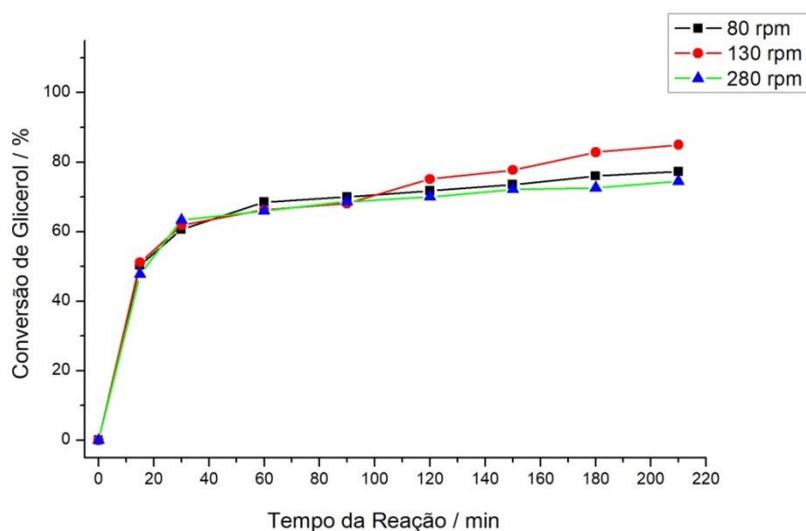
durante os experimentos foi considerado um efeito de degradação do produto com o aumento drástico da temperatura, além de um gasto desnecessário de energia. Neste sentido, a fim de favorecer as condições termodinâmicas da reação, foi fixado à temperatura de 140 °C, baseado também no que vem sendo divulgados na literatura, com faixas de 140 – 150 °C (WANG, MA, 2011; YOO, MOULOUNGUI, 2003), além de uma pressão de 10 KPa.

Para realizar de forma ideal uma reação química com um catalisador heterogêneo, um dos diversos requisitos desejado é de que a etapa que controla a reação seja a etapa da cinética química, ou seja, que dependa somente da atividade do catalisador. Entretanto, durante o processo, vários outros fenômenos físicos e químicos podem ocorrer, além de fenômenos de difusão e transferência de massa do interior da partícula para o sítio ativo localizado na superfície. Uma grande dificuldade na determinação de dados cinéticos em catálise heterogênea é o efeito externo da transferência de calor e massa, especialmente nos poros de catalisadores com alta área específica. Assim, é importante que inicialmente, para definir os valores de conversão do glicerol, seja necessário estimar esses fenômenos catalíticos envolvidos no processo e, conseqüentemente, especificar o quanto esses termos são significativos ou não para estimar os valores reais de conversão.

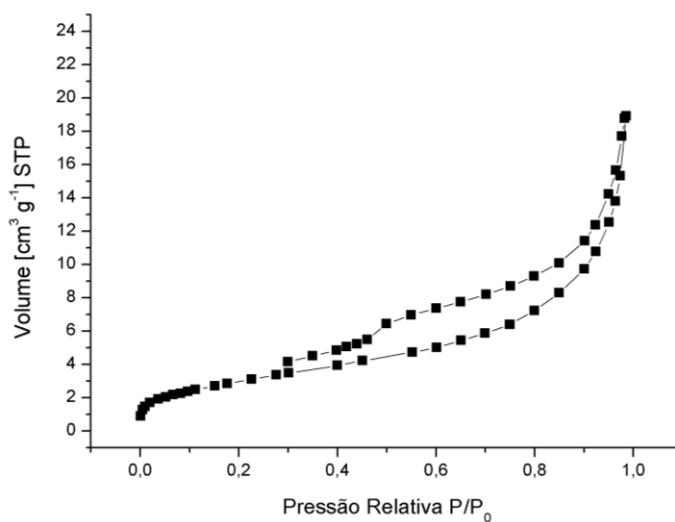
Como mencionado anteriormente, a temperatura de reação é um fator importante que afeta os valores de conversão e taxa de reação, aumentando a constante de equilíbrio, além de contribuir para a alteração da viscosidade da mistura, diminuindo o processo de difusão e aumentando o contato entre os reagentes e as partículas do catalisador. Um aumento na temperatura acima de 140 °C pode resultar em uma perda de estabilidade térmica do catalisador *Nd-5sis*. No entanto, neste caso, foram realizadas várias experiências de análise cinética no intervalo de 80-280 rpm para encontrar uma velocidade de agitação adequada para obtenção dos valores de conversão. Os resultados são mostrados na FIGURA 50. Com base nos resultados da análise cinética, é possível confirmar que a velocidade de agitação não apresenta uma influência direta nos valores de conversão. Por outro lado, a agitação desempenha um papel no controle do processo de difusão e transferência de massa combinada com uma temperatura de 140 °C, garantindo assim a cinética química da reação. Com isso, a velocidade de agitação de 130 rpm foi selecionada para a reação. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, na FIGURA 50(b) de *Nd-5sis* apresentam uma curva tipo IV com histerese do tipo H3. Nota-se que a curva não exhibe qualquer patamar de adsorção limite em altos valores de P/P_0 , o que é sugestivo da existência de agregados não rígidos de partículas na forma de placas ou aglomerados de poros em forma de fenda. E assim, nota-se que o

fenômeno de difusão e transferência de massa para o composto *Nd-5sis* não é tão expressivo e significativo, uma vez que os resultados de adsorção física de gases já indicam a ausência de poros que pudessem contribuir para o efeito.

Figura 50 - Efeito da agitação e da estrutura na conversão de glicerol.



(a)



(b)

Legenda: (a) Efeito da velocidade de agitação do sistema na conversão de glicerol.

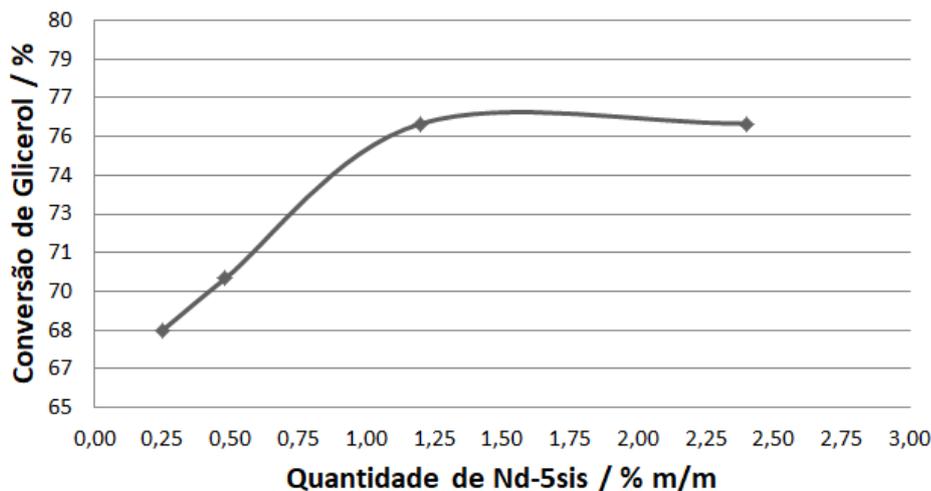
Condições de reação: 12,61 g de glicerol, 8,225 g de ureia, 140 °C, 10 kPa e

1,2% m/m do *Nd-5sis* como catalisador. (b) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do composto *Nd-5sis*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

O efeito da quantidade de catalisador para a reação também foi investigado em uma faixa de 0,25% a 2,40% da percentagem em peso de catalisador e durante 90 minutos de reação (FIGURA 51). O aumento da quantidade de *Nd-5sis* promove um aumento da conversão de glicerol; por outro lado, o aumento adicional na quantidade de catalisador para valores acima de 1,2% não promove um aumento expressivo nos valores de conversão.

Figura 51 - Efeito da quantidade de catalisador na reação de conversão de glicerol.

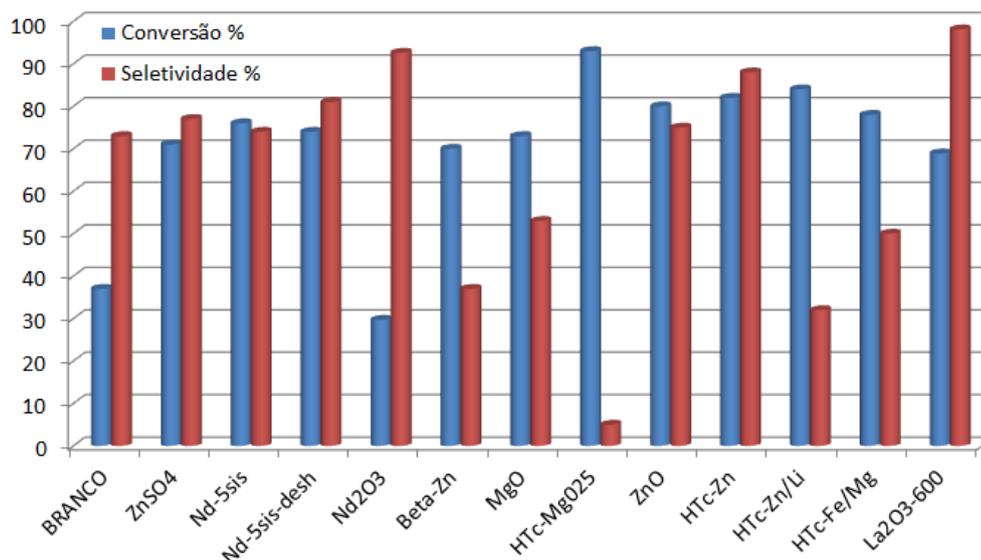


Nota: Condições de reação: 12,61 g de glicerol, 8,225 g de ureia, 140 °C, 10 kPa.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Os resultados experimentais para os testes catalíticos obtidos para a reação “Branco” (realizada na ausência de catalisadores), para o sal de $ZnSO_4$ e para o composto *Nd-5sis* foram comparados com os dados de conversão e seletividade de uma série de compostos que tem sido preparados e empregados para a síntese de carbonato de glicerina tendo ureia e glicerol como reagentes de partida (CLIMENT, 2010; WANG, 2011; YOO, MOULOUNGUI, 2003). Pela FIGURA 52 observam-se valores de conversão de glicerina para a reação “Branco” de 37% e seletividade de 73%. Ressalta-se que não é possível comparar valores reais de conversão de maneira rigorosa e quantitativa para diferentes catalisadores em diferentes condições reacionais, tão pouco para seletividade em diferentes valores conversões. No entanto, a FIGURA 52 pode ser útil para entender o potencial máximo desses diferentes catalisadores dentro das suas condições otimizadas disponíveis na literatura.

Figura 52 - Dados de conversão e seletividade de diferentes compostos.



Nota: Condições reacionais para a reação branco e com os composto *Nd-5sis*, *Nd-5sis-desh*: Razão molar Glicerina/ureia = 1, Temperatura = 140°C, 1,2% (m/m) composto utilizado como catalisador, 10 KPa, 1,5h. Para ZnSO₄: Razão molar Glicerina/ureia = 1, Temperatura = 140°C, 4,0% (m/m), 10 KPa, 1,5h. Para Nd₂O₃ e La₂O₃: Razão molar Glicerina/ureia = 1, Temperatura = 140°C, 0,4% (m/m), 4 KPa, 1,0h. Para os outros compostos da literatura: Razão molar Glicerina/ureia = 1, Temperatura = 145°C, 5,0% (m/m), 4 KPa, 5h.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

As reações envolvendo compostos derivados de Zeólitas e de hidrotalcitas (Htc) dopadas com Mg²⁺, Zn²⁺, Zn²⁺/Li⁺ e Fe²⁺/Mg²⁺ (CLIMENT, 2010) assumem valores que variam de 70% a 93% para a conversão e na faixa de 5% a 88% para a seletividade, ainda é possível notar que para o óxido de neodímio, Nd₂O₃ (WANG, 2011), os valores de conversão e seletividade são de aproximadamente, 30% e 93%, respectivamente. Apesar da alta seletividade, o Nd₂O₃ apresenta um valor de conversão comparável com a reação “Branco” (37%) indicativo de uma baixa atividade catalítica, com rendimento de 27,5%.

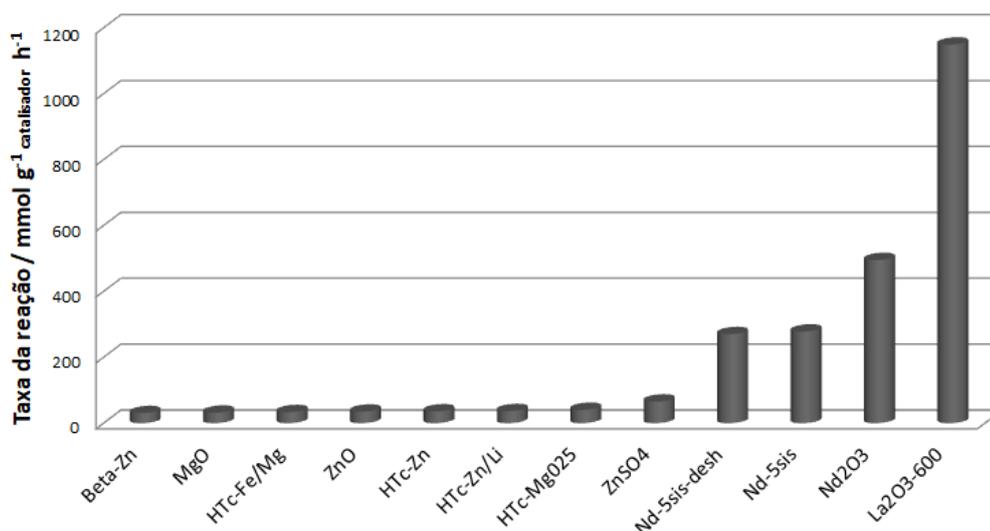
Resultados de alta conversão e seletividade são encontrados para o composto La₂O₃ (WANG, 2011), com valores de 68,9% e 98,1%, respectivamente. Para a reação de glicerina com ureia utilizando o sulfato de zinco anidro, os resultados experimentais de conversão foram de 71% enquanto de seletividade 77%. O processo de produção de carbonato de glicerina, utilizando ZnSO₄ e outros catalisadores heterogêneos derivados de Zn, já foi

descrito na literatura por Yoo e colaboradores (2003) e se mostrou economicamente viável com um rendimento de 86% de carbonato de glicerina, gerando um depósito na base de patentes nos Estados Unidos (nº 6,025,504, 15 de Fevereiro de 2000).

Para o composto *Nd-5sis*, a reação apresentou valores de conversão de 76% e de seletividade de 74%, valores semelhantes à reação com $ZnSO_4$. Quando desidratado a temperatura de 160°C durante 2 horas, o composto *Nd-5sis* denominado *Nd-5sis-desh* na FIGURA 52, apresentou valores de 74% e 81% de conversão e seletividade, respectivamente. A ligeira diferença nos valores de conversão pode ser associada ao processo de desidratação da estrutura cristalina do composto *Nd-5sis* que leva à disposição de maior número de sítios metálicos ativos na superfície que funcionam como ácido de Lewis favorecendo a reação ou ainda, a formação de oxicarbonatos de neodímio, $Nd_2O_2CO_3$, determinados por DRXP, que modificam a acidez e basicidade da superfície favorecendo a reação. As alterações na estrutura eletrônica na superfície do composto, com a incorporação do ligante orgânico, proporcionam o desenvolvimento de novas características ao material. Quando se compara os dados com Nd_2O_3 , observa-se que o composto *Nd-5sis* atua como um catalisador mais ativo.

Considerando os dados experimentais obtidos para conversão e seletividade dos testes com os compostos *Nd-5sis* e *Nd-5sis-desh* é notável que os sistemas apresentem valores similares com diversos sistemas descritos na literatura e apresentados no trabalho. Contudo, ao comparar a taxa de reação expressa em $mmol\ g_{catalisador}^{-1}\ h^{-1}$, FIGURA 53, observa-se que o composto *Nd-5sis*, apresenta uma taxa de reação com valores razoáveis, favorecendo assim sua aplicação.

Figura 53 - Dados de taxa da reação ($\text{mmol g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{h}^{-1}$) de diferentes compostos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Wang e colaboradores (2011) apresentam a utilização de óxido de lantânio (La_2O_3) calcinado a 600°C para catalisar a produção de carbonato de glicerina a partir de glicerol e ureia. Os dados experimentais sugerem uma taxa de reação de $1149 \text{ mmol g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{h}^{-1}$, dados inicialmente muito superiores quando comparados com o composto *Nd-5sis*. Ainda, quando se compara os dados de rendimento da reação, observa-se que o composto $\text{La}_2\text{O}_3 - 600$ apresenta um valor de 67,6%. Os resultados da taxa de reação indicam que, possivelmente, a reação com o composto *Nd-5sis* apresenta um número de moléculas reativas por sítio ativo ($\mu\text{mol g}^{-1}$) muito maior do que a série de compostos que tem sido testados para a síntese de carbonato de glicerina. Os dados de taxa de reação são coerentes com a abundância do número de sítios ativos no composto $\text{La}_2\text{O}_3 - 600$ que é estimado em $108 \mu\text{mol g}^{-1}$, ou seja, aproximadamente três vezes maior do que o composto *Nd-5sis*.

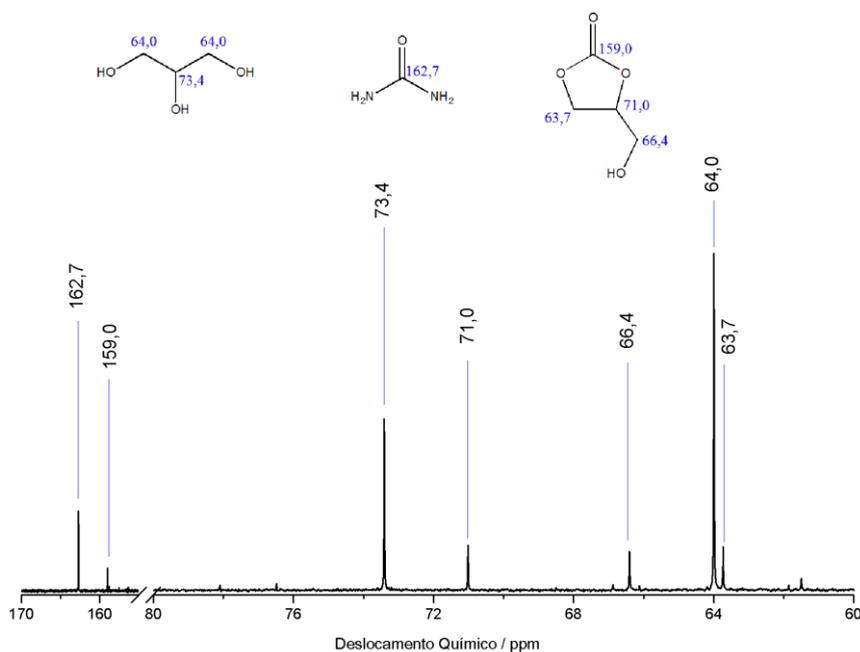
4.7 RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E ESPECTRO DE MASSAS

A mistura reacional da reação de glicerol com ureia, após a precipitação e centrifugação do composto *Nd5-sis* com metanol, foi resfriada e caracterizada por ^{13}C RMN utilizando acetona deuterada a fim de identificar os possíveis produtos formados e servir de base para identificação por cromatografia gasosa dos principais picos no Cromatograma. A presença de quatro sinais de deslocamento químico (δ) de ^{13}C em 63,7; 66,4; 71,0 e 159,0 ppm confirmam a reação de glicerol com ureia com a perda do grupo hidroxila terminal da

glicerina e formação de carbonato de glicerina, deslocamentos químicos coerentes com dados reportados na literatura para carbonato de glicerina (61, 65 e 70 ppm, metanol deuterado) (ARESTA, 2009). Na FIGURA 54, é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C para a mistura reacional. Observa-se ainda que além da glicerina ($\delta = 64,0 \text{ ppm}$; $\delta = 73,4 \text{ ppm}$) é possível verificar a presença de ureia ($\delta = 162,7 \text{ ppm}$) e pequenos traços de possíveis subprodutos.

Análise dos principais picos da fragmentação no espectro de massas ($m/z = 31, 43$ e 44), FIGURA 55, foi realizada a fim de correlacionar com o produto formado, a proposta de fragmentação da molécula carbonato de glicerina é apresentada na FIGURA 56. O íon molecular do carbonato de glicerina no espectro de massas não é observado o que possivelmente, pode estar relacionado a um processo de dissociação exotérmica levando a uma instabilidade da espécie e fragmentação total do composto. Observa-se ainda que um favorecimento na formação do íon de $m/z 43$, que pode ser explicado em consequência do aumento da entropia no sistema com a formação de dióxido de carbono.

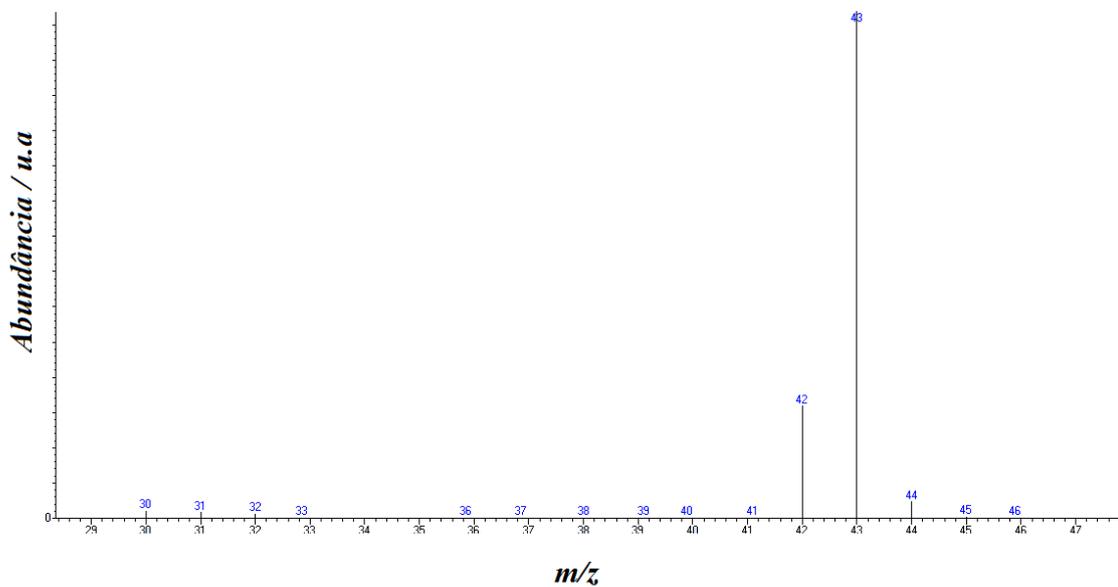
Figura 54 - Espectro de RMN de ^{13}C para a solução da reação após separação do composto *Nd5-sis* (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).



Nota: Espectro de RMN de ^{13}C foi apresentado na região de 60 a 170 ppm para maior clareza. Deslocamentos químicos referente ao solvente metanol (49,4 ppm) e acetona- d_6 (29,8 e 209,5 ppm) aparecem fora da região.

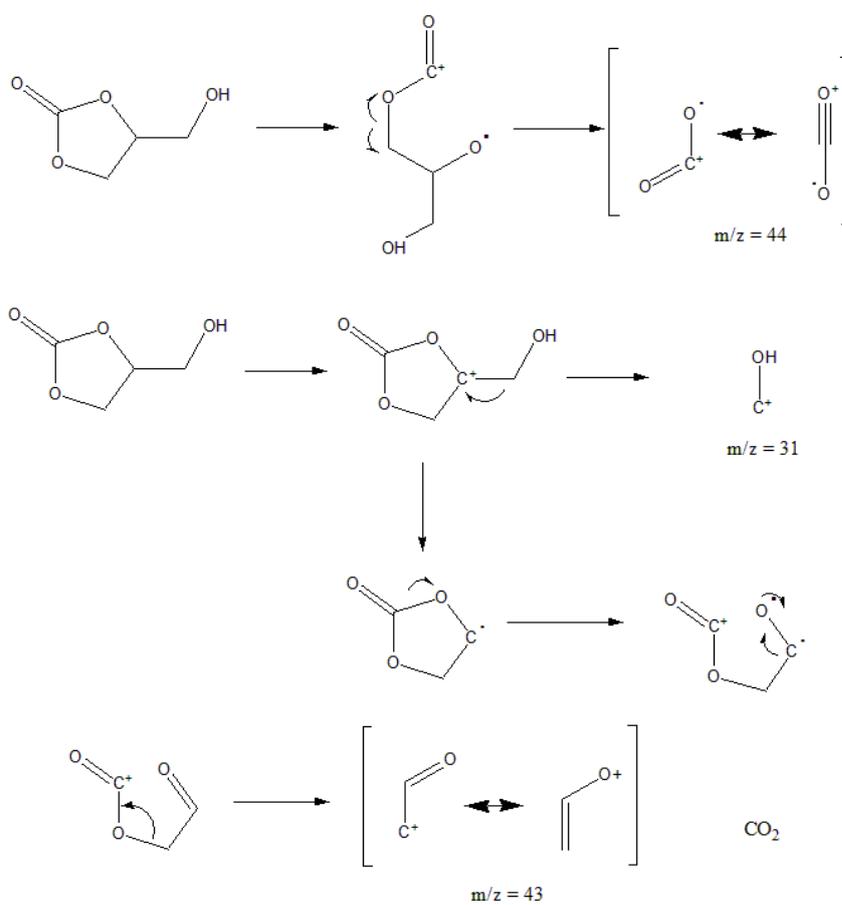
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 55 - Espectro de massa referente ao carbonato de glicerina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 56 - Proposta de fragmentação da molécula carbonato de glicerina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.8 TAXA DE PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA

A partir dos dados experimentais obtidos é possível calcular a taxa de produção de carbonato de glicerina por unidade de volume do catalisador empregado, *Nd-5sis*, desconsiderando as limitações dos fenômenos de transporte de massa e energia no sistema durante a reação em um reator de grande porte. A taxa de uma reação química utilizando catalisador no estado sólido depende diretamente da superfície do catalisador, ou seja, do número de sítios ativos na superfície. A atividade do catalisador geralmente é proporcional à área do componente ativo no catalisador por unidade de massa ou volume. Sendo que a área específica por volume depende do tamanho das partículas e da densidade do material. Quando é possível preencher todo um reator com o catalisador, a densidade aparente do material pode ser calculada, contudo, quando não é possível preencher todo o reator com o catalisador, a densidade aparente não é considerada, situação frequentemente utilizada em processos de química fina (SHELDON, VAN BEKKUM, 2008).

Com essas considerações, a taxa de reação por sítio ativo (*TOF* – “*Turnover frequencie*”) (KOZUCH, MARTIN, 2012) pode ser calculada a partir da relação da taxa de consumo de glicerina a 140°C e o número de sítios ativos no catalisador (10 μmol) estimado pela formação de superóxido na superfície para massa de 250 mg e tempo total de 5400 s. Com isso, pode-se notar que o TOF para o catalisador assume um valor de 1,93 s^{-1} e indica que aproximadamente duas moléculas de glicerina são convertidas em produto em um sítio ativo a cada segundo. A área específica da amostra foi estimada em 11 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ utilizando a metodologia de BET (LOWELL, 2006) com cristalitos de tamanho estimado em 100 nm [dados calculados por DRXP (PATTERSON, 1939)].

A fração de massa do catalisador utilizado é de 1,2 % (m/m) em relação à massa dos reagentes, e a densidade da mistura é de aproximadamente 1,30 g cm^{-3} (uma boa aproximação, uma vez que a densidade da ureia é de 1,32 g cm^{-3} e da glicerina de 1,26 g cm^{-3}) e agora, considerando a densidade do catalisador como sendo de 2,393 g cm^{-3} (expressa por DRXM) é possível estimar a fração de volume do catalisador ($6,519 \times 10^{-3}$) bem como a área específica na fração de volume do catalisador ($1,716 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) no reator completo de reagentes e com cristalitos com dimensão de, aproximadamente, 100 nm. O número de átomos ativos disponíveis para a reação é menor que o número de átomos que se encontra na superfície. A área específica ativa por volume deve considerar o número de átomos ativos na

superfície, que para o composto **Nd-5sis**, pode ser estimado em $2,20 \times 10^{18}$ átomos m^{-2} (dados de formação de superóxido), ou ainda, o número de átomos ativos por volume do catalisador assume um valor de $3,78 \times 10^{23}$ átomos m^{-3} .

Assim, é possível calcular o número de mols de glicerina convertidas a cada segundo por volume do catalisador. Considerando o valor TOF e o número de sítios ativos por volume do catalisador obtém-se um valor de $7,29 \times 10^{23}$ átomos $m^{-3} s^{-1}$, ou, $1,21 \text{ mol } m^{-3} s^{-1}$. Detalhes sobre os cálculos efetuados são encontrados no Apêndice II.

Caso o efeito de densidade aparente do composto possa ser desprezado, assim como os fenômenos de transporte que ocorrem no reator, uma consideração razoável, uma vez que o sistema apresenta uma boa distribuição de calor, densidade constante e agitação uniforme, a taxa de conversão de glicerina ($\text{mol } m^{-3} s^{-1}$) pode ser estimada pela Equação 17.

$$T_c = \frac{\rho_{mistura} (g \text{ cm}^{-3}) \times m_{i,glicerina} (g) \times C_{\%}}{mm_{glicerina} (g \text{ mol}^{-1}) \times m_t (g) \times t_r (s)} \times 10^6 \quad Eq. 17$$

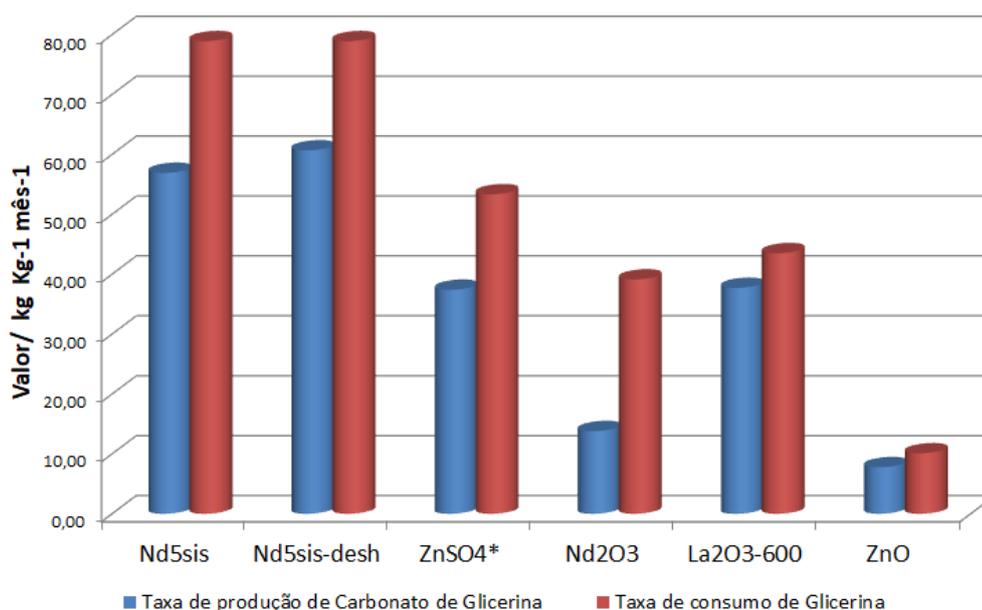
Onde: $\rho_{mistura}$ é a densidade da mistura, em $g \text{ cm}^{-3}$, $m_{i,glicerina}$ é a massa da glicerina inicial (g), $C_{\%}$ é o valor de conversão da reação, $mm_{glicerina}$ é a massa molar da glicerina, m_t é a massa total (g) dos reagentes utilizados (Glicerina e ureia) e t_r é o tempo da reação em (s). Ainda nota-se que os dados referentes ao número de sítios ativos na superfície, tamanho do cristalito e área específica dos compostos, são parâmetros que influenciam diretamente na quantidade de catalisador gasto e estão embutidos na Equação 17 pelo valor de conversão, pelo menos para o composto **Nd-5sis**.

Considerando os valores de seletividade da reação é possível calcular a taxa de produção de carbonato de glicerina ($118,09 \text{ g mol}^{-1}$), em $\text{mol } m^{-3} s^{-1}$, ou em $\text{Ton } m^{-3} \text{ mês}^{-1}$. Para um processo de conversão de glicerina em carbonato de glicerina que ocorra durante um período de 12 horas, tempo razoável para o funcionamento de uma indústria de química fina, a produção de carbonato de glicerina pode atingir aproximadamente, $136,2 \text{ Ton}$ por metro cúbico do catalisador **Nd-5sis** no período de um mês, considerando 74% na seletividade, com um gasto de $189,0 \text{ Ton } m^{-3} \text{ mês}^{-1}$ de glicerina bidestilada e $123,2 \text{ Ton } m^{-3} \text{ mês}^{-1}$ de ureia, ou ainda, a produção de $56,9 \text{ kg}$ de carbonato de glicerina, consumo de $78,9 \text{ kg}$ de glicerina e $51,5 \text{ Kg}$ de ureia por 1 kg do composto **Nd-5sis**.

Pode-se a partir da Equação 17 proposta no trabalho, comparar os dados experimentais de diferentes compostos na literatura (CLIMENT, 2010; WANG, 2011) e fazer

uma estimativa da produção de carbonato de glicerina por kilograma do catalisador gasto, considerando os valores de conversão e seletividade obtidos pelos autores. Na FIGURA 57, é apresentada uma estimativa para a produção de carbonato e consumo de glicerina por kilograma do catalisador empregado por mês. Pelos dados obtidos, observa-se que o composto *Nd-5sis*, bem como na forma desidratada, *Nd-5sis-desh*, apresenta taxa de produção de carbonato de glicerina superior a vários compostos utilizados na literatura, porém maiores valores de consumo de glicerina, um fator limitante para sua aplicação. O composto $La_2O_3 - 600$ apresenta uma melhor relação entre produção do produto e consumo de reagentes, fazendo que inicialmente obtenha um destaque, frente a todos os compostos disponíveis na literatura até a presente data.

Figura 57 - Dados de produção de carbonato de glicerina e consumo de glicerina.



Nota: * Valores obtidos de dados experimentais neste trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A aplicação de um composto em um processo químico exige a análise de outras variáveis, tais como o custo de produção, ativação e recuperação do composto empregado. Diferentes compostos vêm sendo testados nos últimos anos, entretanto, apresentam vantagens e limitações no seu uso. Catalisadores derivados de hidrotalcita (HTC) são catalisadores econômicos, todavia, além de apresentarem uma baixa taxa de reação, estes compostos demandam um grande consumo de energia para o processo de calcinação e posteriormente recuperação dos sítios (CLIMENT, 2010). Compostos derivados de óxidos ou misturas de

óxidos, geralmente, apresentam métodos simples de síntese, fácil separação e recuperação do composto na mistura, além de terem uma boa capacidade de regeneração, no entanto, são sensíveis e desativados na presença de água, além dos sítios ativos serem contaminantes no produto final. Catalisadores derivados de resinas mesoporosas (OCHOA-GÓMEZ, 2009; TENG, 2014), além de causarem corrosão no reator, apresentam limitações no transporte de massa devido à baixa difusão na mistura e conseqüentemente, baixa atividade catalítica. O sal de sulfato de zinco calcinado, demanda uma maior energia para ativação dos sítios, além de parte do composto ser solúvel no meio reacional, o que dificulta sua separação posterior (YOO, MOULOINGUI, 2003). O composto $La_2O_3 - 600$ é um bom candidato à manufatura de carbonato de glicerina, apresenta excelente taxa de reação, fácil separação e uma boa reciclagem, porém elevados custos para calcinação do material, uma vez que exige altas temperaturas (WANG, 2011).

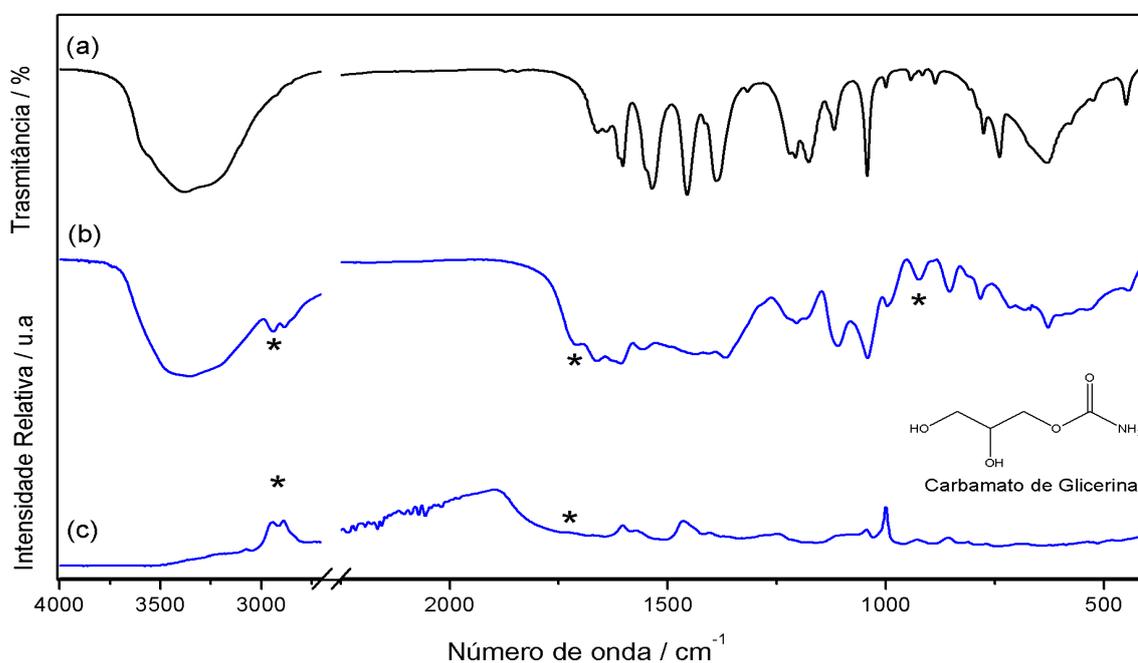
O composto *Nd-5sis*, apesar da taxa de reação razoável apresenta uma boa produção de carbonato de glicerina, além de exigir baixas temperaturas para a síntese com um alto rendimento, além de facilidade no processo de separação. Características que o transforma em um bom candidato no processo.

Contudo, para calcular o custo de produção e conseqüentemente a viabilidade econômica do processo deve se levar em consideração alguns outros fatores cruciais ao processo, como a separação do produto do meio reacional, tempo de vida e preço total do catalisador, além de outros fatores tais como, consumo de energia elétrica, os impostos cobrados, a taxa de juros e de importação dos materiais, encargos com a mão de obra, maquinário dentre outras variáveis, dados limitados na literatura. Um estudo recente na literatura visa à produção industrial de carbonato de glicerina partindo da rota sintética com dimetilcarbonato, nesse estudo alguns parâmetros tais como custo de reagentes, insumos e modelos cinéticos são considerados (CELIBERTO, FICO, 2017).

4.9 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR *Nd-5sis* E MECANISMO DA REAÇÃO

A estabilidade química e estrutural do catalisador *Nd-5sis* após o primeiro ciclo de reação foi investigada, os dados espectroscópicos e de DRXP, são apresentados nas FIGURAS 58 e 59, respectivamente. Ao final da reação, o catalisador foi centrifugado e filtrado a vácuo, posteriormente lavado com um mistura de água/metanol. A FIGURA 58 apresenta os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman para o catalisador após o primeiro ciclo.

Figura 58 - Dados Espectroscópicos para o composto *Nd-5sis* recuperado.



Legenda: (a) Composto *Nd-5sis* antes da reação. (b) Espectro na região do infravermelho para o composto *Nd-5sis* após a reação. (c) Espectro Raman para o composto *Nd-5sis* após a reação.

Nota: Composto lavado com água/ metanol.

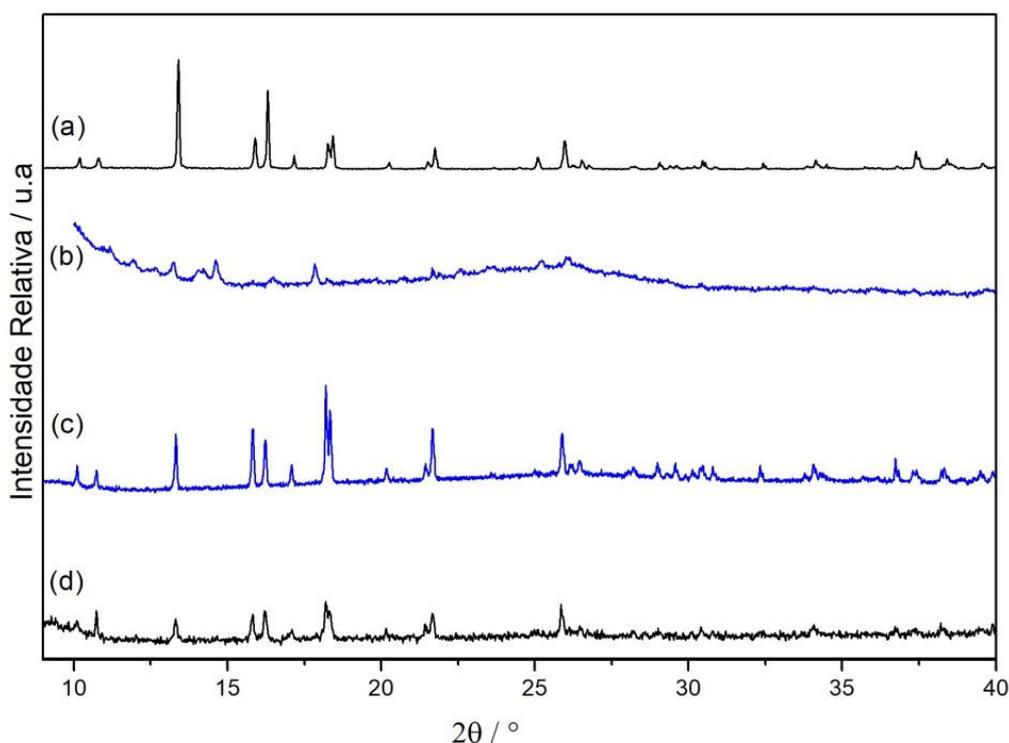
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Em comparação com o catalisador novo, as bandas de absorção que aparecem em 2944 cm^{-1} e 2891 cm^{-1} indicativas aos modos de estiramento dos grupos C-H dos grupos CH_2 , em conjunto com a banda 1715 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo C=O, foram associadas à formação de carbamato de glicerina, um intermediário da reação, adsorvido na superfície do catalisador. Dados coerentes com a análise elementar de CHN, que indicam a relação de 1 mol do composto *Nd-5sis*, para 1 mol de ureia, 1 mol de carbamato de glicerina e 3 mols de água de hidratação, com desvios de 3%, 9% e 5% para composição de Carbono,

Hidrogênio e Nitrogênio, respectivamente. Pelo espectro de espalhamento Raman, as bandas em 2946 cm^{-1} e 2886 cm^{-1} além de um ombro em 1719 cm^{-1} são correlacionadas à formação do intermediário na reação. Ainda observa-se a formação de bandas de fluorescência induzida pelo laser na região de 2200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} que indicam a presença de íons Nd^{3+} no sistema.

Ao final da reação, observa-se que o composto apresentou uma perda de cristalinidade, ocasionada principalmente devido à adsorção dos reagentes, produtos e intermediários da reação na superfície do composto, como mostrado na FIGURA 59. O composto *Nd-5sis* recuperado foi então recristalizado com um mistura de água/etanol na proporção 1:2 na temperatura de 160°C durante 12 horas. Observa-se, pela FIGURA 59, que ao final da reação, a estrutura cristalina do catalisador (*Nd-5sis*) é preservada.

Figura 59 - Dados de difração de raios X para o composto *Nd-5sis* recuperado.

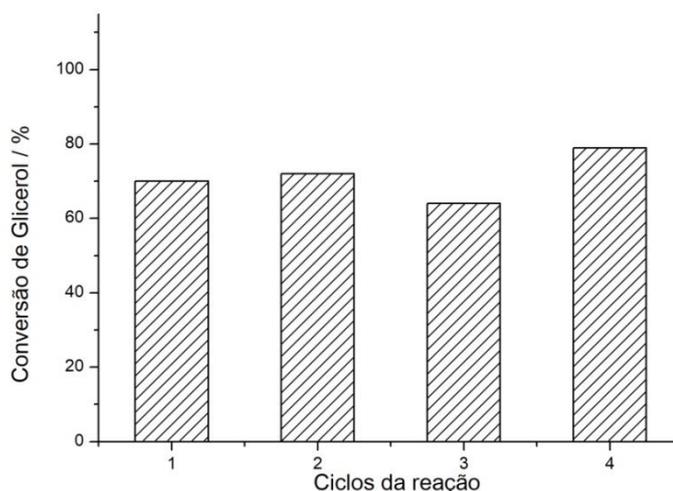


Legenda: (a) Composto *Nd-5sis* antes da reação. (b) Composto *Nd-5sis* após a reação, lavado com água e metanol. (c) Composto *Nd-5sis* recristalizado com água e etanol, 160°C por 12 horas. (d) *Nd-5sis* após o quarto ciclo, dados coletados após recristalização durante seis dias a 160°C com água e etanol.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A reciclagem do catalisador foi investigada até o quarto ciclo de reação, como mostrado na FIGURA 60. Não foram observadas variações significativas nos valores de conversão de glicerol mesmo após quatro ciclos consecutivos da reação. Observa-se que tanto a atividade catalítica quanto a estrutura cristalina do composto *Nd-5sis* são preservadas durante os testes de reuso. O processo de recristalização do catalisador leva à remoção de impurezas adsorvidas na superfície do catalisador e foi considerado como um fator que contribui para uma boa reutilização do material. Verifica-se ainda que após cada ciclo de reação é necessário um tempo maior no processo de recristalização, atingindo até seis dias a 160 °C até o quarto ciclo. O catalisador mantém a atividade catalítica após quatro ciclos subsequentes, e está de acordo com dados apresentados na literatura para os outros catalisadores (ARESTA, 2009; WANG, 2011).

Figura 60 - Efeitos do reuso do catalisador *Nd-5sis* na reação de conversão do glicerol.

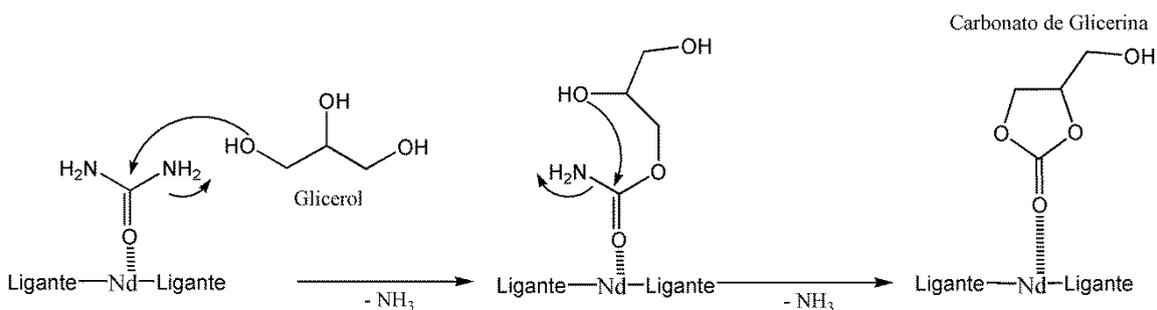


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Pelos dados experimentais é possível aferir que a reação de condensação cíclica de ureia com a glicerina a 140°C sob a superfície do catalisador *Nd-5sis* ocorre basicamente em duas etapas, FIGURA 61. Na primeira etapa da reação ocorre a adsorção da glicerina e da ureia na superfície do catalisador, seguida da conversão do glicerol para o intermediário carbamato de glicerina e perda de uma molécula de amônia nos sítios ativos na superfície. Posteriormente, segue-se um processo de ciclização da estrutura do intermediário levando a dessorção do carbonato de glicerina e abstração de mais uma molécula de amônia. O segundo estágio apresenta uma velocidade cinética menor que o primeiro, uma vez que a reação apresenta baixa conversão (30%) na ausência do catalisador, sendo, portanto uma etapa determinante da reação. Mecanismo é coerente com processos similares que ocorrem em

metais de transição presentes na superfície de hidrotalcitas (CLIMENT, 2010; DEVI, DAS, 2018). A utilização do catalisador com o sítio metálico Nd^{3+} favorece a reação sendo responsáveis pela maior atividade catalítica.

Figura 61 - Mecanismo para a reação da ureia com glicerol.

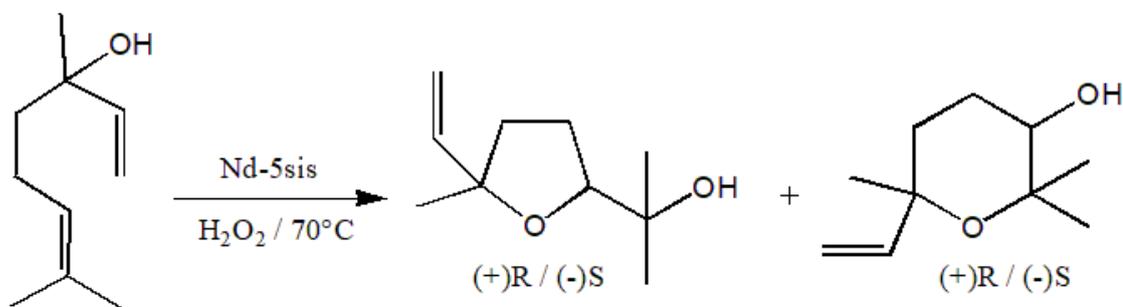


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.10 INVESTIGAÇÃO DAS REAÇÕES MODELO DE OXIDAÇÃO: OXIDAÇÃO DE LINALOL

Buscar entender as propriedades físico-químicas de diferentes materiais auxilia no desenvolvimento de novos catalisadores, e desta forma é possível ainda, auxiliar no entendimento do mecanismo da reação e na distribuição e seletividade de produtos da reação. Para compreender melhor o processo de oxidação de terpenos buscando uma maior seletividade dos produtos formados foi empregado, neste trabalho, como reação modelo a oxidação de linalol. O estudo da reação de oxidação seletiva de monoterpênicos utilizando como catalisador heterogêneo o polímero *Nd-5sis*, foi realizado e o esquema da reação é apresentado na FIGURA 62.

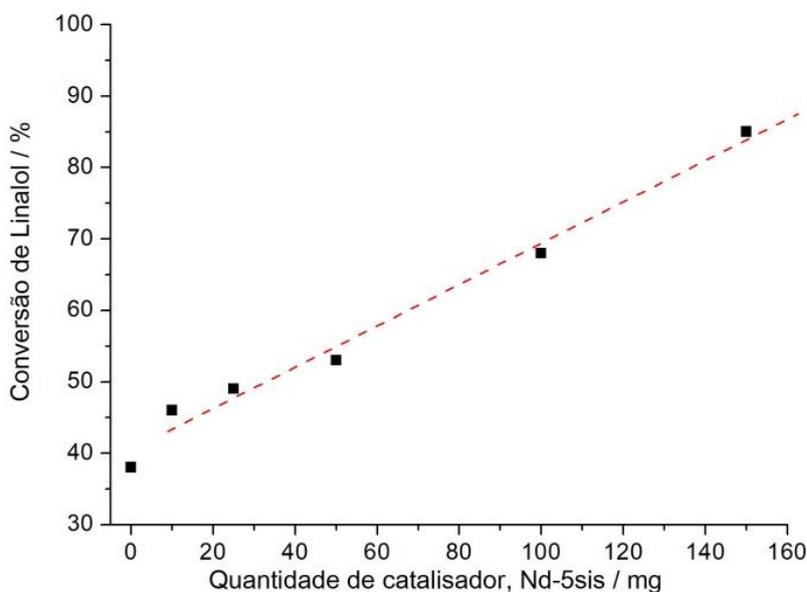
Figura 62 - Esquema de oxidação seletiva de linalol



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O estudo se baseia na formação do complexo Nd-OOH na superfície do composto *Nd-5sis* após a reação das moléculas de água com peróxido de hidrogênio, conforme já discutido na seção 4.5 e apresentado na FIGURA 46. O efeito da quantidade de catalisador para a reação foi investigado e os resultados experimentais para os valores de conversão para os testes catalíticos são apresentados na FIGURA 63. Os resultados apresentam um aumento dos valores de conversão de linalol em função da quantidade de catalisador empregada. Observando os dados, é possível notar que a reação na ausência de catalisador apresenta um valor de conversão de 38%, e posteriormente, assume um comportamento linear em função da massa de *Nd-5sis* utilizada na faixa de 10-150 mg, atingindo um valor máximo de 85% de conversão. A explicação para esse resultado está relacionada ao aumento dos sítios ácidos no meio reacional que, conseqüentemente, gera taxas mais elevadas de linalol convertido devido ao consumo imediato de peróxido de hidrogênio no sistema.

Figura 63 - Valores de conversão de linalol em função da massa.



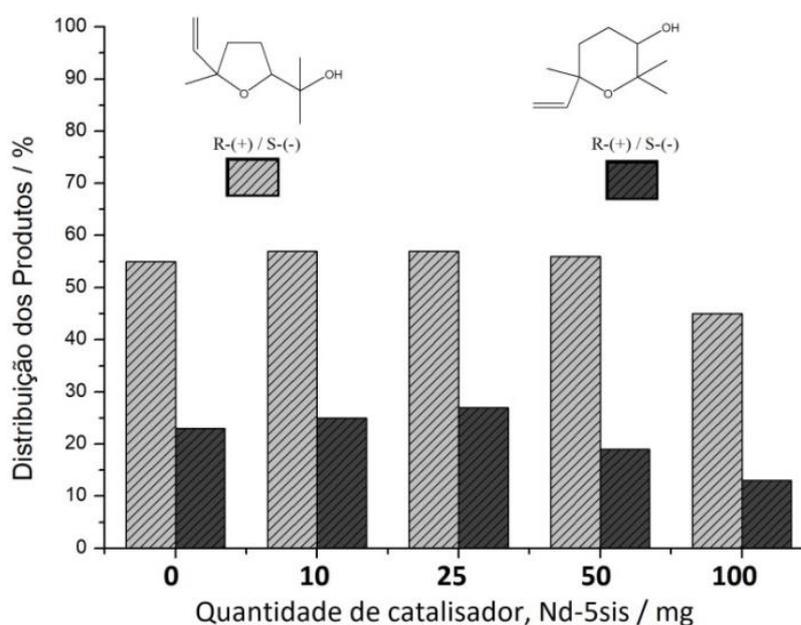
Nota: Condições da reação: 1mL Linalol, 1 mL H₂O₂ 30% m/m em 15 mL acetonitrila, 70 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Analisando a distribuição de produtos, FIGURA 64, nota-se que a oxidação do linalol catalisada por neodímio nesse sistema catalítico se mostra seletiva e resulta na formação de dois diferentes enantiômeros, *R(+)-S(-)-2-(5-Metil-5-vinil-tetrahydro-furan-2-il)-propan-2-ol* e o *R(+)-S(-)-2,2,6-Trimetil-6-vinil-tetrahydro-piran-3-ol*, respectivamente. No experimento realizado na temperatura de 70 °C e 100 mg de *Nd-5sis*, observa-se uma

conversão de 75%, sendo o enantiômero *R(+)*-/*S(-)*-2-(5-Metil-5-vinil-tetrahidro-furan-2-il)-propan-2-ol, o produto principal da oxidação da ligação olefínica do monoterpene empregado e responsável por praticamente metade do balanço de massa no sistema, 45%. Experimentalmente, observa-se bons valores de conversão e seletividade foram atingidos quando a quantidade de catalisador é de 100 mg. Para valores maiores de massa de *Nd-5sis*, os parâmetros não apresentam um ganho expressivo.

Figura 64 - Distribuição dos produtos para a reação de oxidação linalol.



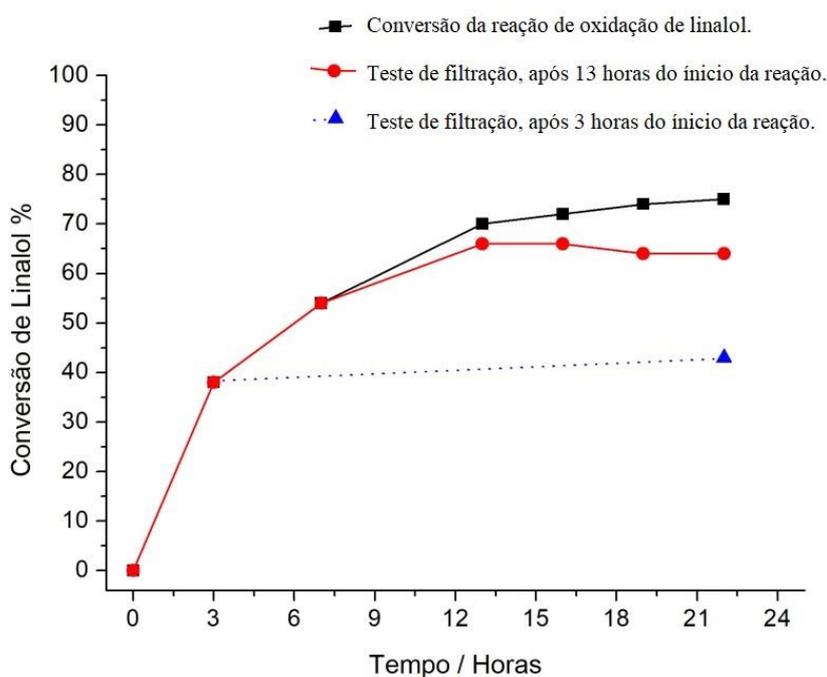
Nota: Condições da reação: 1mL Linalol, 1 mL H₂O₂ 30% m/m em 15 mL acetonitrila, 70 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Além das conversões e distribuição dos produtos, o efeito do tempo de reação também foi avaliado, FIGURA 65, e depois de aproximadamente 20 horas de reação a 70 °C, foi observado que a reação não teve um avanço significativo nos valores de conversão indicando que praticamente todo o peróxido de hidrogênio foi consumido nesse período; além disso, foi verificado também que a seletividade dos produtos não sofre alterações significativas após este tempo. O caráter heterogêneo da reação também foi avaliado, e um típico experimento na presença e ausência do catalisador é mostrado na FIGURA 65. Após o tempo de 3 horas de reação, a mistura reacional no sistema foi filtrada e o composto *Nd-5sis* recuperado; essa mistura foi deixada nas mesmas condições de temperatura e agitação e após as 22 horas da reação, os dados experimentais indicaram uma conversão de 43%, similar aos

valores da reação na ausência de catalisador, indicando que a retirada do composto *Nd-5sis* interrompe a reação e, portanto, o composto atua como um catalisador heterogêneo desempenhando um papel efetivo na reação. Com a finalidade de uma maior investigação foi realizado o teste de filtração após 12 horas de reação, e pelos dados observa-se que a retirada do composto *Nd-5sis* que atua como catalisador, leva realmente a uma interrupção da reação de oxidação de linalol.

Figura 65 - Análise do tempo de reação na oxidação do linalol.



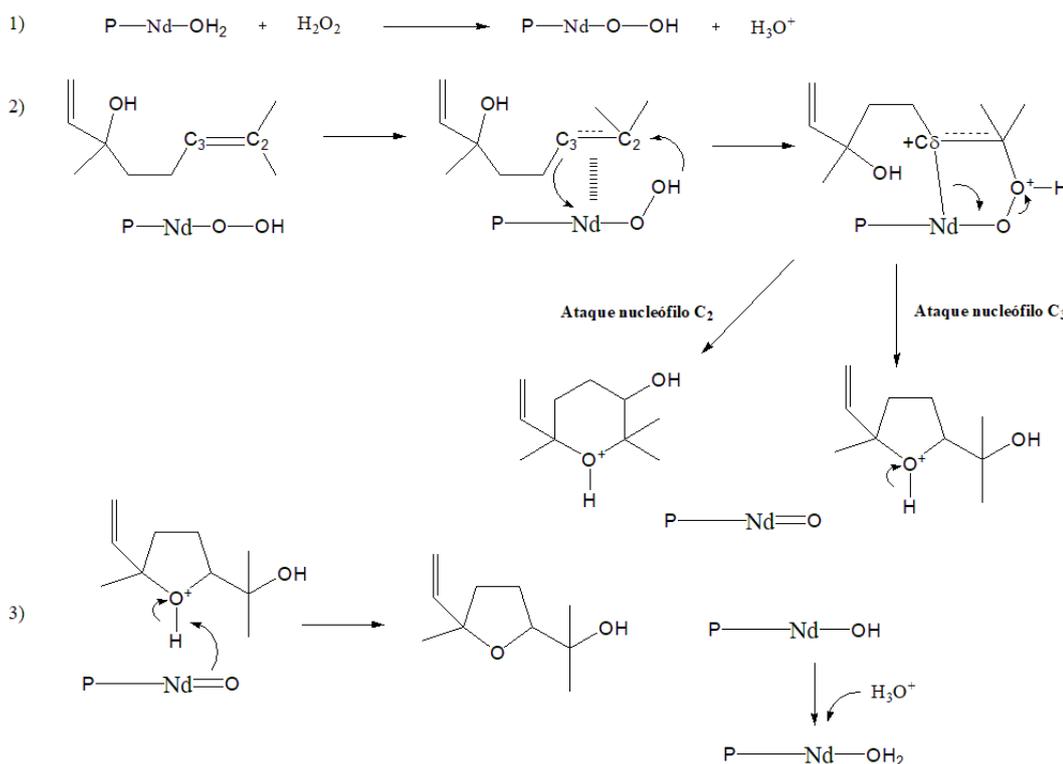
Nota: Condições da reação: 100mg *Nd-5sis*, 1mL Linalol, 1 mL H₂O₂ 30% m/m em 15 mL acetonitrila, 70 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A partir dessas considerações é possível descrever o possível mecanismo dessa reação química superficial. Isso requer conhecimento da estrutura cristalina e das possíveis formas de adsorção das moléculas na superfície e estrutura eletrônica dos metais. A partir da estrutura dos produtos formados é possível inferir sobre o caminho da reação e destaca-se que a estrutura do enantiômero *R(+)-/S(-)-2-(5-Metil-5-vinil-tetrahydro-furan-2-il)-propan-2-ol* é resultado da oxidação da ligação olefínica com participação do grupo hidroxila da própria molécula do linalol. Assim, o anel de tetrahydrofurano do enantiômero principal é gerado por meio de uma ciclização oxidativa intramolecular.

Nesse contexto, as ciclizações baseadas em superfícies de paládio em reações de oxidação de alenos já vêm sendo empregadas na literatura (BAIJU, GRAVEL, 2016; XIA, GAO, 2017), com mecanismo de reação já bem estabelecido envolvendo a formação de complexos π -paládio como intermediários principais para a formação de produtos. Além disso, observam-se outras reações catalíticas com diferentes metais de transição envolvendo oxidação de compostos orgânicos por meio da utilização de peróxido de hidrogênio (MICHEL, SIGMAN, 2011; SANTOS, GAMELAS, 2017). Nesses sistemas catalíticos heterogêneos observa-se a formação de complexos do tipo metal-hidroperoxo (M-OOH) nas etapas da reação, utilizado para a oxidação desses compostos orgânicos (STRUKUL, 1992). Assim, baseados nos dados da literatura, uma proposta do possível mecanismo da reação de oxidação seletiva de linalol envolvendo o polímero 2D formado foi proposta e é apresentada na FIGURA 66.

Figura 66 - Mecanismo da reação na oxidação do linalol utilizando íon Nd^{3+} e H_2O_2 .

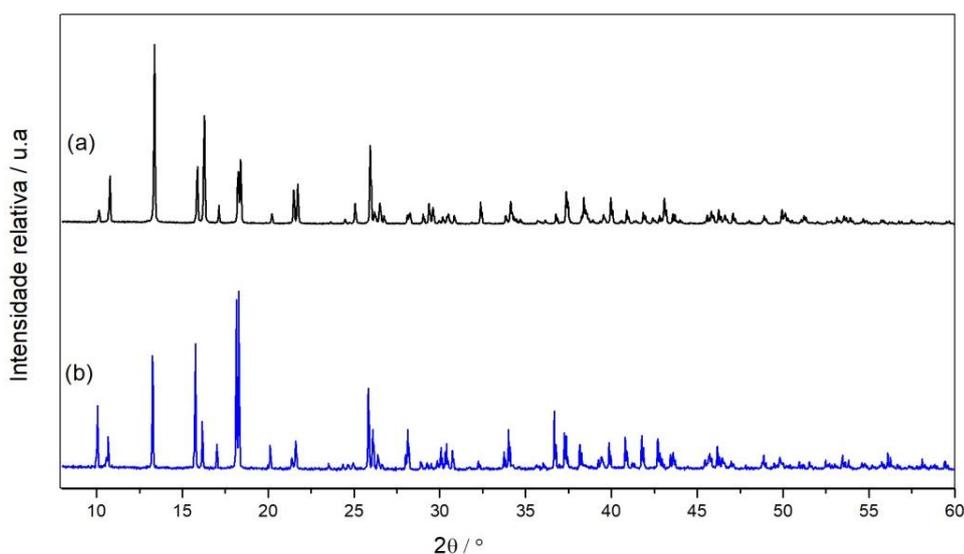


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Em relação ao mecanismo, a principal característica é a formação inicial dos complexos neodímio-hidroperoxo, $\text{Nd}-\text{OOH}$, na superfície do material e liberação de íons hidrônios. Observa-se que a maior parte da reação de oxidação ocorre em sítios ativos isolados, uma vez que o aumento da massa de *Nd-5sis* não leva a alteração significativa na

distribuição dos produtos formados, o que descarta a mudança na seletividade dos produtos devido a efeitos geométricos de adsorção de linalol na superfície do polímero 2D utilizado como catalisador. A segunda etapa envolve uma aproximação do substrato, linalol, ao centro metálico por meio da ligação dupla (C₂-C₃), seguida de um ataque nucleófilo do grupo hidroperóxido ligado ao metal no carbono mais substituído da ligação dupla, C₂, no linalol. Posteriormente, observa-se um ataque nucleófilo da hidroxila presente no linalol no carbono C₃. Esse ataque, inicialmente, pode ocorrer tanto no carbono C₃ quanto no carbono C₂, o que leva à formação de dois diferentes enantiômeros, um com um anel tetrahidropirano de 6 membros e outro com um anel tetrahidrofurano de 5 membros mais estável, como visto pela distribuição de produtos. A posição do ataque nucleófilo interno do grupo OH depende dos fatores geométricos e eletrônicos, onde se observa um favorecimento na reação para a formação de hidroperóxidos com o grupo furano. Por fim, ocorre a eliminação do hidrogênio ligado ao oxigênio dos anéis tetrahidrofurano e tetrahidropirano pelo polímero 2D, seguida de uma reação de neutralização com os íons hidrônios liberados no início da reação. Ao final da reação nota-se a recuperação do catalisador empregado, na FIGURA 67, observam-se os dados de difração de raios X de policristais para o composto *Nd-5sis* antes e após a reação de oxidação, os resultados são coerentes com a proposta de mecanismo da reação, que indica a conservação da estrutura cristalina do composto após a reação.

Figura 67 - Dados de difração de raios X do composto *Nd-5sis* após a reação de oxidação.



Legenda: **(a)** Composto *Nd-5sis* antes da reação de oxidação. **(b)** *Nd-5sis* após a reação de oxidação.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Até o momento foi observado que a oxidação de linalol utilizando o polímero 2D formado é possível e tanto a conversão e seletividade do catalisador podem ser avaliadas por meio da reação-modelo proposta. A partir dos dados experimentais, observa-se que o composto *Nd-5sis* apresenta um grande potencial para ser empregado nas reações de oxidação de compostos terpênicos, contudo, os estudos ainda precisam ser expandidos para outros compostos além de outros parâmetros termodinâmicos, tais como energia de ativação do processo, devem ser determinados, através do estudo cinético da reação em diferentes temperaturas. Estudos teóricos de química computacional já vêm sendo realizados e como resultado preliminar já é possível observar que a formação do complexo Nd-OOH é energeticamente favorável, contudo, outras etapas ainda devem ser otimizadas, com o objetivo de suportar o mecanismo proposto para a oxidação de linalol na superfície do composto *Nd-5sis*. Estudos posteriores de reuso do catalisador ainda são necessários para avaliar o processo de desativação dos sítios após a reação, no entanto, os resultados até o momento são razoáveis para publicação.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada a síntese e caracterização de três novos polímeros de coordenação (*Nd-5sis*, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*) derivados do sal do ácido 5-sulfoisoftálico. A obtenção dos polímeros unidimensionais, *Nd-5sis-gel* e *La-5sis-gel*, envolveram uma metodologia de síntese utilizando hidrólise parcial de colágeno permitindo o aumento de cristalinidade dos compostos. Contudo, apesar de aumentar a cristalinidade o método de síntese se mostrou limitado em relação à reprodutibilidade dos resultados com um tempo relativamente alto para cristalização, o que dificulta sua aplicação prática na área de catálise. Os compostos sintetizados *La-psb* e *Nd-psb* apresentaram uma maior dificuldade no processo de cristalização e conseqüentemente, na obtenção de monocristais adequados para a caracterização estrutural, contudo, foi possível obter dados cristalográficos para o composto *Nd-psb*, que ainda estão sendo tratados devido a problemas estruturais.

O polímero bidimensional, *Nd-5sis*, foi sintetizado por meio de reação solvotérmica, utilizando solventes relativamente simples, o que garantiu um melhor controle dos parâmetros experimentais e, portanto sua grande reprodutibilidade. Os resultados de análise elementar CHN e termogravimétricos (TG/DTA) em atmosfera de N₂ e O₂, quando combinados com os dados de DRXP *in situ*, se mostraram essenciais para estudo da natureza oxofílica e estabilidade térmica do composto *Nd-5sis*, bem como permitiu a caracterização das diferentes fases cristalinas de Nd₂(CO₃)₃, Nd₂O₂CO₃ e Nd₂O(SO₄)₂ que se formam com a variação da temperatura. O estudo de estabilidade térmica quando associado aos parâmetros termodinâmicos da reação de conversão de glicerina em carbonato de glicerina, permitiu estabelecer uma faixa de temperatura de trabalho adequada para o composto *Nd-5sis*.

Com esse trabalho foi possível propor uma nova metodologia para caracterização e quantificação dos sítios superficiais ativos de polímeros de coordenação, a partir do estudo de estrutura e superfície por meio de uma reação modelo adequada. Em que a determinação estrutural do composto *Nd-5sis* foi fundamental para a proposta. O composto *Nd-5sis* além de exibir um desempenho catalítico satisfatório no processo de conversão de glicerina em carbonato de glicerina, quando comparado com diferentes compostos na literatura, ainda pode ser facilmente recuperado sem perdas significativas em relação à massa inicial e modificação química e estrutural, além de apresentar uma estabilidade razoável para ciclos posteriores para a reação de condensação cíclica de glicerol e ureia. Em relação à identidade dos produtos formados, foi realizada uma metodologia por análise de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) seguida da caracterização por ¹³C RMN.

O presente trabalho mostrou que os polímeros de coordenação podem ser promissores no processo de conversão de glicerina, um resíduo industrial de baixo valor agregado das empresas de biodiesel, apesar das limitações no processo.

Neste trabalho ainda foram apresentados resultados de oxidações catalíticas de compostos terpênicos por meio um sistema baseado no polímero de coordenação 2D (*Nd-5sis*) sintetizado e uma reação modelo utilizando o monoterpeneo linalol. Os dados experimentais obtidos até o momento apresentam bons valores de conversão de linalol, sendo que a reação de oxidação apresentou uma seletividade para a síntese de hidrooeteres, produtos com um potencial de aplicação na indústria de química fina. Por meio da análise dos dados foi ainda possível propor um mecanismo de reação de oxidação partindo da formação do complexo Neodímio-hidroperóxido (Nd-OOH), até o momento não reportado na literatura. Contudo, os dados cinéticos e termodinâmicos da reação ainda precisam ser otimizados.

Espera-se que este trabalho de doutorado tenha uma contribuição para a área de catálise heterogênea, principalmente, referente à utilização de polímeros de coordenação como catalisadores viáveis para diferentes tipos de reações orgânicas elementares. Mesmo apesar de vários processos catalíticos serem bem estabelecidos, é visível um grande espaço para a aplicação desses materiais na área de catálise, mas principalmente na pesquisa e desenvolvimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, Y. S., H. S. Kim, M. H. Han, S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, S. J. Cho. Friedel-Crafts alkylation over Al-incorporated mesoporous honeycomb. R. R. W.-S. A. C. W. L. Sang-Eon Parke, C. Jong-San. **Studies in Surface Science and Catalysis** Elsevier, 2003. Volume 146 669-672.
- Alaerts, L., E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzenetri-carboxylate). **Chemistry – A European Journal** 12 (28): 7353-7363, 2006.
- Agilent. CrysAlisPro. **Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England**. 2013.
- Alves, I. C., T. L. P. d. M. d. Nascimento, C. d. O. Veloso, F. M. Z. Zotine, C. A. Henriques. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova** 35: 1554-1559, 2012.
- An, D.-L., S. Gao, Z.-B. Zhu, L.-H. Huo, H. Zhao. Hexa-aqua cobalt(II) 1,5-naphthalenedisulfonate. **Acta Crystallographica Section E** 60 (1): m111-m112, 2004.
- Anunziata, O. A., A. R. Beltramone, Z. Juric, L. B. Pierella, F. G. Requejo. Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NO_x: Part I. Synthesis, characterization by XRD, BET and FTIR and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General** 264 (1): 93-101, 2004.
- Araya, T., M. Jia, J. Yang, P. Zhao, K. Cai, W. Ma, Y. Huang. Resin modified MIL-53 (Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental** 203: 768-777, 2017.
- Aresta, M., A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Ferragina. Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. **Journal of Catalysis** 268 (1): 106-114, 2009.
- Arici, M. Construction, Structural Diversity and Properties of Five Coordination Polymers Based on 5-Nitroisophthalate and Bis(imidazole) Linkers. **Journal of Solid State Chemistry** 262: 79-86, 2018.
- Armor, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today** 163 (1): 3-9, 2011.
- Atkins, P. W., L. Jones. **Princípios de Química - 5. Ed.: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente** Bookman, 2009.
- Bäcktorp, C., J. R. T. J. Wass, I. Panas, M. Sköld, A. Börje, G. Nyman. Theoretical Investigation of Linalool Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry A** 110 (44): 12204-12212, 2006.
- Baiju, T. V., E. Gravel, E. Dorise, I. N. N. Namboothiri. Recent developments in Tsuji-Wacker oxidation. **Tetrahedron Letters** 57 (36): 3993-4000, 2016.
- Barbosa, A. D. S., D. Julião, D. M. Fernandes, A. F. Peixoto, C. Freire, B. de Castro, C. M. Granadeiro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva. Catalytic performance and electrochemical behaviour of Metal–organic frameworks: MIL-101(Fe) versus NH₂-MIL-101(Fe). **Polyhedron** 127: 464-470, 2017.
- Barros, W. P., M. Luisa Calatayud, F. Lloret, M. Julve, N. Marino, G. De Munno, H. O. Stumpf, R. Ruiz-García, I. Castro. Self-assembly, binding ability and magnetic properties of dicopper(II) pyrazolophanes. **CrystEngComm** 18 (3): 437-449, 2016.
- Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General** 212 (1): 17-60, 2001.

- Batsanov, S. S., G. N. Kustova, E. D. Ruchkine V. S. Grigor'eva. Optical properties of the oxides of rare earth metals 2. Polythermal study of Nd₂O₃. **Journal of Structural Chemistry** 6 (1): 47-53, 1965.
- Batten, S. R., N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suhe J. Reedijk (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**. **85**: 1715.
- Batten, S. R., Suzanne M. Neville, David R. Turner. **Coordination Polymers Design, Analysis and Application** Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, 2009.
- Beatriz, A., Y. J. K. Araújo D. P. d. Lima. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova** 34: 306-319, 2011.
- Becerra, J.-A.eA.-L. Villa. Thermodynamic Analysis of α -Pinene and Limonene Allylic Oxidation over a FePcCl₁₆-NH₂-SiO₂ Catalyst. **Chemical Engineering & Technology** 41 (1): 124-133, 2018.
- Bennike, N. H., N. B. Oturai, S. Müller, C. S. Kirkeby, C. Jørgensen, A. B. Christensen, C. Zachariae J. D. Johansen. Fragrance contact allergens in 5588 cosmetic products identified through a novel smartphone application. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology** 32 (1): 79-85, 2017.
- Berk, I.eJ. Rauch. Regulatory interventions in the US oil and gas sector: How do the stock markets perceive the CFTC's announcements during the 2008 financial crisis? **Energy Economics** 54: 337-348, 2016.
- Biljan, T., S. Rončević, Z. Meić K. Kovač. Non-vibrational features in NIR FT-Raman spectra of lanthanide sesquioxides. **Chemical Physics Letters** 395 (4–6): 246-252, 2004.
- Blatov, V. A., A. P. Shevchenko D. M. Proserpio. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. **Crystal Growth & Design** 14 (7): 3576-3586, 2014.
- Blessing, R. An empirical correction for absorption anisotropy. **Acta Crystallographica Section A** 51 (1): 33-38, 1995.
- Bråred Christensson, J., M. Matura, C. Bäcktorp, A. Börje, J. L. G. Nilsson A. T. Karlberg. Hydroperoxides form specific antigens in contact allergy. **Contact Dermatitis** 55 (4): 230-237, 2006.
- Bu, Y., F. Jiang, S. Zhang, J. Ma, X. Lie M. Hong. Topological variability of Zn(ii) and Co(ii) 3D coordination polymers obtained through solvothermal in situ disulfide cleavage. **CrystEngComm** 13 (21): 6323-6326, 2011.
- Bünzli, J.-C. G., S. Comby, A.-S. Chauvine C. D. B. Vandevyver. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. **Journal of Rare Earths** 25 (3): 257-274, 2007.
- Bünzli, J.-C. G.eS. V. Eliseeva. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths** 28 (6): 824-842, 2010.
- Byrne, J. P., M. Lorusso B. Xu. Oil Prices, Fundamentals and Expectations. **Energy Economics** 2018.
- Cai, J. Structural chemistry and properties of metal arenesulfonates. **Coordination Chemistry Reviews** 248 (11–12): 1061-1083, 2004.
- Cai, J., C.-H. Chen, C.-Z. Liao, X.-L. Fenge X.-M. Chen. Solid-state structures of group 1 and group 2 metal 1,5-naphthalenedisulfonates: systematic investigation of lamellar three-dimensional networks constructed by metal arenedisulfonate. **Acta Crystallographica Section B** 57 (4): 520-530, 2001.
- Campbell, J. H.eT. I. Suratwala. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids** 263-264: 318-341, 2000.

- Canagaratna, S. G. The definition of the rate of a chemical reaction. **Journal of Chemical Education** 50 (3): 200, 1973.
- Cavani, F. e F. Trifiró. Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. **Catalysis Today** 34 (3): 269-279, 1997.
- Celiberto, B. P., C. C. Fico, G. Russo, L. L. Name, V. M. B. Barrose N. L. Ferreira. PROJETO DE INSTALAÇÃO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE CARBONATO DE GLICERINA. **2017** 3 (2): 9, 2017.
- Chagas, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova** 30: 240-247, 2007.
- Chagas, L. H., J. Janczak, F. S. Gomes, N. G. Fernandes, L. F. C. de Oliveirae R. Diniz. Intermolecular interactions investigation of nickel(II) and zinc(II) salts of ortho-sulfobenzoic acid by X-ray diffraction and vibrational spectra. **Journal of Molecular Structure** 892 (1-3): 305-310, 2008.
- Chang, X.-H., J.-H. Qin, L.-F. Mae L.-Y. Wang. CuII coordination polymers based on 5-methoxyisophthalate and flexible N-donor ligands: Structures and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry** 212 (0): 121-127, 2014.
- Chen, F., X. Jiang, L. Zhang, R. Lange B. Qiao. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis** 39 (5): 893-898, 2018.
- Cheng, M., C. Lai, Y. Liu, G. Zeng, D. Huang, C. Zhang, L. Qin, L. Hu, C. Zhoue W. Xiong. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis. **Coordination Chemistry Reviews** 368: 80-92, 2018.
- Chenskaya, T. B., M. Berghahn, P. C. Kunz, W. Franke W. Kläui. Ambident nitrogen and oxygen ligands of the type tris(pyrazolyl)methanesulfonate: An "IR criterion" for the assignment of the coordination mode. **Journal of Molecular Structure** 829 (1-3): 135-148, 2007.
- Chiappe, C. e S. Rajamani (2011). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate in basic ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**. **84**: 755.
- Chorkendorff, I. e J. W. Niemantsverdriet. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics** Wiley, 2017.
- Chui, S. S.-Y., S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen I. D. Williams. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. **Science** 283 (5405): 1148-1150, 1999.
- Ciriminna, R., C. D. Pina, M. Rossie M. Pagliaro. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology** 116 (10): 1432-1439, 2014.
- Climent, M. J., A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Veltye P. Concepción. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. **Journal of Catalysis** 269 (1): 140-149, 2010.
- Cui, J. e G. A. Hope. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. **Journal of Spectroscopy** 2015: 8, 2015.
- da Silva, M. F., É. J. de Area Leão Pereira, A. M. da Silva Filho, A. P. N. de Castro, J. G. V. Mirandae G. F. Zebende. Quantifying the contagion effect of the 2008 financial crisis between the G7 countries (by GDP nominal). **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications** 453: 1-8, 2016.
- Dai, F.-R., D. C. Bechte Z. Wang. Modulating guest binding in sulfonycalixarene-based metal-organic supercontainers. **Chemical Communications** 50 (40): 5385-5387, 2014.
- Davis, C. Fracking and environmental protection: An analysis of U.S. state policies. **The Extractive Industries and Society** 4 (1): 63-68, 2017.

- Devi, P., U. Dase A. K. Dalai. Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Journal** 346: 477-488, 2018.
- Dhakshinamoorthy, A. e H. Garcia. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 41 (15): 5262-5284, 2012.
- Duetz, W. A., H. Bouwmeester, J. B. van Beilene B. Witholt. Biotransformation of limonene by bacteria, fungi, yeasts, and plants. **Applied Microbiology and Biotechnology** 61 (4): 269-277, 2003.
- Dunitz, J. D. Methods of Crystal Structure Refinement. B.-. VHCA. **X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules** New York, 2007.
- Erisman, J. W., M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimonte W. Winiwarter. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience** 1: 636, 2008.
- Farrugia, L. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography** 30 (5 Part 1): 565, 1997.
- Farrusseng, D., S. Aguado e C. Pinel. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition** 48 (41): 7502-7513, 2009.
- Fechete, I., Y. Wange J. C. Védrine. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today** 189 (1): 2-27, 2012.
- Felipe, L. O. e J. L. Bicas. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Quimica nova na escola** 39 (2) 2017.
- Feng, P. L., J. V. Branson, K. Hattar, G. Vizkelethy, M. D. Allendorfe F. Patrick Doty. Designing metal-organic frameworks for radiation detection. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment** 652 (1): 295-298, 2011.
- Fihri, A., C. Len, R. S. Varma e A. Solhy. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews** 347: 48-76, 2017.
- Fleischer, V., R. Steuer, S. Parishane R. Schomäcker. Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments. **Journal of Catalysis** 341: 91-103, 2016.
- Foo, G. S., D. Wei, D. S. Sholle C. Sievers. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis** 4 (9): 3180-3192, 2014.
- Franco, C. H. J., R. C. Aglio, C. C. Corrêa e R. Diniz. Preparation and topological properties of two structures with p-sulfobenzoic ligands and Zn²⁺ and Mn²⁺ ions. **RSC Advances** 4 (78): 41461-41468, 2014.
- Fujimori, K. The infrared spectra of Alkane-1-sulfonates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 32 (8): 850-852, 1959a.
- Fujimori, K. The normal vibrations of methanesulfonate ion. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 32 (6): 621-623, 1959b.
- Gándara, F., E. G. Puebla, M. Iglesias, D. M. Proserpio, N. Snejkoe M. Á. Monge. Controlling the Structure of Arenedisulfonates toward Catalytically Active Materials. **Chemistry of Materials** 21 (4): 655-661, 2009.
- Garcia-Garcia, P., M. Mullere A. Corma. MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts. **Chemical Science** 2014.
- Golmohammadi, M., S. J. Ahmadi e J. Towfighi. Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. **The Journal of Supercritical Fluids** 113: 136-143, 2016.
- Greenwood, N. N. e A. Earnshaw (1997). Chemistry of the Elements (2nd Edition), Elsevier.
- Gu, J.-M., W.-S. Kime S. Huh. Size-dependent catalysis by DABCO-functionalized Zn-MOF with one-dimensional channels. **Dalton Transactions** 40 (41): 10826-10829, 2011.

- Gu, J.-M., T.-H. Kwon, J.-H. ParkeS. Huh. DABCO-functionalized metal-organic framework bearing a C₂h-symmetric terphenyl dicarboxylate linker. **Dalton Transactions** 39 (24): 5608-5610, 2010.
- Guan, H.-Y., R. J. LeBlanc, S.-Y. XieY. Yue. Recent progress in the syntheses of mesoporous metal-organic framework materials. **Coordination Chemistry Reviews** 369: 76-90, 2018.
- Hall, J. T.eP. K. Hansma. Adsorption and orientation of sulfonic acids on aluminum oxide: A tunneling spectroscopy study. **Surface Science** 71 (1): 1-14, 1978.
- Han, H., S. Zhang, H. Hou, Y. FaneY. Zhu. Fe(Cu)-Containing Coordination Polymers: Syntheses, Crystal Structures, and Applications as Benzyl Alcohol Oxidation Catalysts. **European Journal of Inorganic Chemistry** 2006 (8): 1594-1600, 2006.
- Hanefeld, U.eL. Lefferts. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students** Wiley, 2018.
- Hartman, T., C. S. Wondergem, N. Kumar, A. van den BergeB. M. Weckhuysen. Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in Catalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters** 7 (8): 1570-1584, 2016.
- Herbst, A.eC. Janiak. MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. **CrystEngComm** 2017.
- Herbst, A., A. KhutiaeC. Janiak. Brønsted Instead of Lewis Acidity in Functionalized MIL-101Cr MOFs for Efficient Heterogeneous (nano-MOF) Catalysis in the Condensation Reaction of Aldehydes with Alcohols. **Inorganic Chemistry** 53 (14): 7319-7333, 2014.
- Hisanobu, W. The Synthesis of Hydrated Rare Earth Carbonate Single Crystals in Gels. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 51 (10): 2879-2881, 1978.
- Horike, S., M. Dincă, K. TamakieJ. R. Long. Size-Selective Lewis Acid Catalysis in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. **Journal of the American Chemical Society** 130 (18): 5854-5855, 2008.
- Hosseinpour, M., S. FatemieS. J. Ahmadi. Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules. **Fuel** 159: 538-549, 2015.
- Hunt, L. B. The Ammonia Oxidation Process for Nitric Acid Manufacture: EARLY DEVELOPMENTS WITH PLATINUM CATALYSTS. **platinum metals review** 2 (4)1958.
- Huo, L.-H., S. Gao, S.-X. XueH. Zhao. Hexaaquazinc(II) naphthalene-1,5-disulfonate. **Acta Crystallographica Section E** 61 (3): m449-m450, 2005.
- Huxford, R. C., J. Della RoccaeW. Lin. Metal-organic frameworks as potential drug carriers. **Current Opinion in Chemical Biology** 14 (2): 262-268, 2010.
- Iwasaki, K., Y.-W. Zheng, S. Murata, H. Ito, K. Nakayama, T. Kurokawa, N. Sano, T. Nowatari, M. O. Villareal, Y. N. Nagano, H. Isoda, H. MatsuieN. Ohkohchi. Anticancer effect of linalool via cancer-specific hydroxyl radical generation in human colon cancer. **World Journal of Gastroenterology** 22 (44): 9765-9774, 2016.
- Janiak, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions** (14): 2781-2804, 2003.
- Johnson, N. O., J. T. Turk, W. E. BulleH. G. Mayfield Jr. Methanesulfonato complexes of cobalt, nickel, and copper. **Inorganica Chimica Acta** 25 (0): 235-239, 1977.
- Kalinovskaya, I. V., V. E. Karasev, A. N. ZadorozhnayaeL. I. Lifar. Luminescence Spectral Properties of Europium(III) and Terbium(III) Complexes with Cinnamic Acid. **Russian Journal of Coordination Chemistry** 27 (7): 516-519, 2001.
- Karlberg, A. T., K. MagnussonU. Nilsson. Air oxidation of d-limonene (the citrus solvent) creates potent allergens. **Contact Dermatitis** 26 (5): 332-340, 1992.

- Khutia, A.eC. Janiak. Programming MIL-101Cr for selective and enhanced CO₂ adsorption at low pressure by postsynthetic amine functionalization. **Dalton Transactions** 43 (3): 1338-1347, 2014.
- Kilbourn, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. **Journal of the Less Common Metals** 126 (0): 101-106, 1986.
- Kim, M. S. Impacts of supply and demand factors on declining oil prices. **Energy** 155: 1059-1065, 2018.
- Kim, Y. T., K.-D. JungeE. D. Park. Gas-phase dehydration of glycerol over silica–alumina catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 107 (1–2): 177-187, 2011.
- Kitagawa, S.eR. Matsuda. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews** 251 (21–24): 2490-2509, 2007.
- Kozuch, S.eJ. M. L. Martin. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. **ACS Catalysis** 2 (12): 2787-2794, 2012.
- Kurc, T., J. Janczak, J. HoffmannV. Videnova-Adrabinska. New Heterometallic Hybrid Polymers Constructed with Aromatic Sulfonate–Carboxylate Ligands: Synthesis, Layered Structures, and Properties. **Crystal Growth & Design** 12 (5): 2613-2624, 2012.
- Ladd, M. F. C. a. P., R. A. **Structure Determination by X-ray Crystallography** Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- Lancet, T. NITROGEN IN PEACE AND WAR. **The Lancet** 154 (3976): 1317-1318, 1899.
- Letizia, C. S., J. Cocchiara, J. LalkoeA. M. Api. Fragrance material review on linalool. **Food and Chemical Toxicology** 41 (7): 943-964, 2003.
- Li, J.-R., R. J. KupplereH.-C. Zhou. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1477-1504, 2009.
- Li, J.eT. Wang. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. **The Journal of Chemical Thermodynamics** 43 (5): 731-736, 2011.
- Li, L., B. Chen, Y. Song, G. Li, H. Hou, Y. FaneL. Mi. Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical properties of a novel coordination polymer [Cd(en)(NO₃)₂(4,4'-bpy)]_n containing three kinds of ligands (en=ethylenediamine). **Inorganica Chimica Acta** 344 (0): 95-101, 2003.
- Lin, J., Y. Cui, C. Ke, X. Zhang, X. Lin, Y. CaieY. Wu. Isostructural lanthanide metal-organic frameworks comprised of left-handed helical chains: Synthesis, structure and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications** 90: 69-72, 2018.
- Lin, P., F. Jiang, M. WueM. Hong. Syntheses, structures, photoluminescence and magnetic properties of 1D lanthanide chains featuring 2,2'-bipyridine-5-carboxylic ligands. **Inorganic Chemistry Communications** 93: 29-32, 2018.
- Lindström, B.eL. J. Pettersson. A Brief History of Catalysis. **CATTECH** 7 (4): 130-138, 2003.
- Liu, C.-S., J.-R. Li, C.-Y. Li, J.-J. WangeX.-H. Bu. Mn(II) coordination architectures with mixed ligands of 3-(2-pyridyl)pyrazole and carboxylic acids bearing different secondary coordination donors and pendant skeletons. **Inorganica Chimica Acta** 360 (8): 2532-2540, 2007.
- Liu, H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. **Chinese Journal of Catalysis** 35 (10): 1619-1640, 2014a.
- Liu, J., L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. ZhangeC.-Y. Su. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews** 43 (16): 6011-6061, 2014b.
- Liu, Q.-Y.eL. Xu. Novel Structure Evolution of Lanthanide–SIP Coordination Polymers (NaH₂SIP = 5-Sulfoisophthalic Acid Monosodium Salt) from a 1D Chain to a 3D

- Network as a Consequence of the Lanthanide Contraction Effect. **European Journal of Inorganic Chemistry** 2005 (17): 3458-3466, 2005.
- Liu, R., J. Liu, J. Zhang, X. YaneC. Yuan. Two carboxylic ligands controlled coordination polymers based on CdII ion. **Journal of Molecular Structure** 1164: 45-49, 2018.
- Lowell, S., J. E. Shields, M. A. ThomaseM. Thommes. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density** Springer Netherlands, 2006.
- Ma, L., H. Wu, J. Yang, Y.-Y. LiueJ.-F. Ma. Syntheses, crystal structures and knoevenagel condensation reactions of three coordination polymers assembled with Lewis basic ligand. **Polyhedron** 144: 6-10, 2018.
- Macrae, C. F., I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de StreekeP. A. Wood. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography** 41 (2): 466-470, 2008.
- Makreski, P., G. Jovanovski*, T. RunčevskieR. Jaćimović. Simple and efficient method for detection of traces of rare earth elements in minerals by raman spectroscopy instrumentation. **2011** 30 (2): 10, 2011.
- Maróstica Júnior, M. R.eG. M. Pastore. Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. **Química Nova** 30: 382-387, 2007.
- Miao, X.-H.eL.-G. Zhu. Rational design and structural diversity of copper(II) complexes assembled from 3-sulfobenzoate and 2,2'-bipyridine. **Journal of Molecular Structure** 877 (1-3): 123-131, 2008.
- Miao, X.-H.eL.-G. Zhu. Supramolecular assembly under the control of the chelating ligand for the MnII/bridging ligands/3-sulfobenzoate system and catalytic properties for the disproportionation of hydrogen peroxide. **New Journal of Chemistry** 34 (11): 2403-2414, 2010.
- Michel, B. W.eM. S. Sigman. Peroxide-Mediated Wacker Oxidations for Organic Synthesis. **Aldrichimica acta** 44 (3): 55-62, 2011.
- Misono, M. Chapter 1 - Basis of Heterogeneous Catalysis. M. Misono. **Studies in Surface Science and Catalysis** Elsevier, 2013. 176 1-23.
- Modak, J. M. Haber Process for Ammonia Synthesis. **Resonance – Journal of Science Education** 7 (9)2002.
- Monteiro, J. L. F.eC. O. Veloso. Catalytic Conversion of Terpenes into Fine Chemicals. **Topics in Catalysis** 27 (1): 169-180, 2004.
- Moreno, A., E. SaridakiseN. E. Chayen. Combination of oils and gels for enhancing the growth of protein crystals. **Journal of Applied Crystallography** 35 (1): 140-142, 2002.
- Moreno, E. L.eK. Rajagopal. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova** 32: 538-542, 2009.
- Murray, L. J., M. DincaeJ. R. Long. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1294-1314, 2009.
- NIST. NIST Chemistry webBook. Disponível em < <http://webbook.nist.gov/chemistry/> > Acesso em: 20-07-16.
- Ochoa-Gómez, J. R., O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-SoriaeM. C. Villarán-Velasco. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. **Applied Catalysis A: General** 366 (2): 315-324, 2009.
- Olafsen, A., A.-K. Larsson, H. FjellvågeB. C. Hauback. On the Crystal Structure of Ln₂O₂CO₃ II (Ln=La and Nd). **Journal of Solid State Chemistry** 158 (1): 14-24, 2001.

- Pagliari, M. Taking “Nothing” into Consideration: Supported Metal Catalysts by SAXS. **Advanced Synthesis & Catalysis** 347 (15): 1961-1964, 2005.
- Pagliari, M., R. Ciriminna, H. Kimura, M. RossieC. Della Pina. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition** 46 (24): 4434-4440, 2007.
- Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review** 56 (10): 978-982, 1939.
- Patterson, L. **Physical Review** 46: 372, 1934.
- Pejov, L., M. RistovaeB. Šoptrajanov. Quantum chemical study of p-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonate anion and the water–p-toluenesulfonic acid complex. Comparison with experimental spectroscopic data. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 79 (1): 27-34, 2011.
- Pejov, L., M. Ristova, Z. ZdravkovskieB. Šoptrajanov. Ab initio quantum chemical and experimental study of structure, harmonic vibrational frequencies and internal Ph–SO₃ torsion of benzenesulfonate anion. **Journal of Molecular Structure** 524 (1–3): 179-188, 2000.
- Quispe, C. A. G., C. J. R. CoronadoeJ. A. Carvalho Jr. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 27 (Supplement C): 475-493, 2013.
- Ray, A., B. Dash, A. Sahoo, N. Nasim, P. C. Panda, J. Patnaik, B. Ghosh, S. NayakeB. Kar. Assessment of the terpenic composition of Hedychium coronarium oil from Eastern India. **Industrial Crops and Products** 97: 49-55, 2017.
- Rochon, F. D.eG. Massarweh. Study of the aqueous reactions of metallic ions with benzenetetra-carboxylate ions: Part 2. Crystal structures of compounds of the type M(H₂O)₅(μ-C₆H₂(COO)₄)M(H₂O)₅ (M=Mn and Co) and a novel mixed-metallic Mn–Co dimeric compound. **Inorganica Chimica Acta** 314 (1–2): 163-171, 2001.
- Roy, S., A. ChakrabortyeT. K. Maji. Lanthanide–organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials. **Coordination Chemistry Reviews** 273–274 (0): 139-164, 2014.
- Santos, I. C. M. S., J. A. F. Gamelas, T. A. G. Duarte, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. CavaleiroeA. M. V. Cavaleiro. Catalytic homogeneous oxidation of monoterpenes and cyclooctene with hydrogen peroxide in the presence of sandwich-type tungstophosphates [M₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]ⁿ⁻, M=CoII, MnII and FeIII. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 426: 593-599, 2017.
- Schlichte, K., T. KratzkeeS. Kaskel. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. **Microporous and Mesoporous Materials** 73 (1–2): 81-88, 2004.
- Schlögl, R. Catalytic Synthesis of Ammonia—A “Never-Ending Story”? **Angewandte Chemie International Edition** 42 (18): 2004-2008, 2003.
- Schröder, M. **Functional metal-organic frameworks: gas storage, separation and catalysis** Heidelberg, Springer, 2010. Topics in current chemistry.
- Schwab, W., C. FuchseF. C. Huang. Transformation of terpenes into fine chemicals. **European Journal of Lipid Science and Technology** 115 (1): 3-8, 2012.
- Selli, E.eL. Forni. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. **Microporous and Mesoporous Materials** 31 (1–2): 129-140, 1999.
- Semerci, F. Effect of substituent groups on the structures of two semi-flexible bis(imidazole) directed Zn(II)-5-sulfoisophthalate coordination polymers: Syntheses, structures and photoluminescent properties. **Polyhedron** 139: 73-79, 2018.

- Serre, C., F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louère G. Férey. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$. **Journal of the American Chemical Society** 124 (45): 13519-13526, 2002.
- Shafaati, A. Chiral Drugs: Current Status of the Industry and the Market. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research** Volume 6 (Number 2): 73-74, 2010.
- Sheldon, R. A. E. H. van Bekkum. **Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis** Wiley, 2008.
- Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C** 71 (1): 3-8, 2015.
- Sherrington, D. C. Polymers as Catalysts. **British Polymer Journal** 12 (2): 70-74, 1980.
- Shimizu, G. K. H., R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor. Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1430-1449, 2009.
- Si, R., J. Liu, K. Yang, X. Chen, W. Dai, X. Fu. Temperature-programmed surface reaction study of CO oxidation over Au/TiO₂ at low temperature: An insight into nature of the reaction process. **Journal of Catalysis** 311: 71-79, 2014.
- Silva, G. P. d., J. Contiero, P. M. Ávila, Netoe C. J. B. d. Lima. 1,3-propanodiol: produção, aplicações e potencial biotecnológico. **Química Nova** 37: 527-534, 2014.
- Silva, S. A., H. R. Bizzo, A. M. S. Antunes, I. A. D'Avila. A participação da indústria oleocitrícola na balança comercial brasileira. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais** 8 (4)2006a.
- Silva, S. A., H. R. Bizzo, A. M. S. Antunes, I. A. D'Avila. A proteção patentária na utilização de óleos essenciais e compostos terpênicos para o desenvolvimento tecnológico e industrial. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais** 8 (4)2006b.
- Snejko, N., C. Cascales, B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, M. A. Monge. From rational octahedron design to reticulation serendipity. A thermally stable rare earth polymeric disulfonate family with CdI₂-like structure, bifunctional catalysis and optical properties. **Chemical Communications** (13): 1366-1367, 2002.
- Sonnati, M. O., S. Amigoni, E. P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. **Green Chemistry** 15 (2): 283-306, 2013.
- Stair, P. C. Advances in Raman spectroscopy methods for catalysis research. **Current Opinion in Solid State and Materials Science** 5 (5): 365-369, 2001.
- Strukul, G. **Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant** Springer Netherlands, 1992.
- Teng, W. K., G. C. Ngoh, R. Yusoff, M. K. Aroua. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. **Energy Conversion and Management** 88: 484-497, 2014.
- Terne, B. Ammonia and its sources. **Journal of the Franklin Institute** 146 (2): 127-137, 1898.
- Timofeeva, M. N., V. N. Panchenko, N. A. Khan, Z. Hasan, I. P. Prosvirin, S. V. Tsybul'ya, S. H. Jung. Isostructural metal-carboxylates MIL-100(M) and MIL-53(M) (M: V, Al, Fe and Cr) as catalysts for condensation of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General** 529: 167-174, 2017.
- Topham, S. A. The History of the Catalytic Synthesis of Ammonia. J. R. Anderson, M. Boudart. **Catalysis: Science and Technology** Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1985 1-50.
- Topsøe, N.-Y. Characterization of the nature of surface sites on vanadia-titania catalysts by FTIR. **Journal of Catalysis** 128 (2): 499-511, 1991.

- Topsøe, N.-Y., K. Pedersen, E. G. Derouane. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. **Journal of Catalysis** 70 (1): 41-52, 1981.
- Valerio, O., T. Horvath, C. Pond, M. Manjusri, A. Mohanty. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. **Industrial Crops and Products** 78 (Supplement C): 141-147, 2015.
- van Klooster, H. S. Le Chatelier and the synthesis of ammonia. **Journal of Chemical Education** 15 (6): 289, 1938.
- Vedyagin, A. A., A. M. Volodin, V. O. Stoyanovskii, R. M. Kenzhin, E. M. Slavinskaya, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnine, Y. V. Shubin. Stabilization of active sites in alloyed Pd–Rh catalysts on γ -Al₂O₃ support. **Catalysis Today** 238: 80-86, 2014.
- Viana, L. A. S., G. R. N. da Silva, M. J. da Silva. A Highly Selective Na₂WO₄-Catalyzed Oxidation of Terpenic Alcohols by Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters** 148 (1): 374-382, 2018.
- Volkringer, C., H. Leclerc, J.-C. Lavalley, T. Loiseau, G. Férey, M. Daturie, A. Vimont. Infrared Spectroscopy Investigation of the Acid Sites in the Metal–Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100(Al). **The Journal of Physical Chemistry C** 116 (9): 5710-5719, 2012.
- Volkringer, C., D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouase, F. Taulelle. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. **Chemistry of Materials** 21 (24): 5695-5697, 2009.
- Wang, L., Y. Ma, Y. Wang, S. Liue, Y. Deng. Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst. **Catalysis Communications** 12 (15): 1458-1462, 2011.
- Wang, W.-G., J. Zhang, Z.-F. Jue, L.-J. Song. Crystallographic report: Diaquabis(1,10-phenanthroline)zinc(II) 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonate trihydrate. **Applied Organometallic Chemistry** 19 (1): 191-192, 2005.
- Wang, X., H. Chang, J. Xie, B. Zhao, B. Liu, S. Xu, W. Pei, N. Ren, L. Huang, W. Huang. Recent developments in lanthanide-based luminescent probes. **Coordination Chemistry Reviews** 273–274 (0): 201-212, 2014.
- Wang, Z., S. M. Cohen. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1315-1329, 2009.
- Wang, Z., M. Ströbele, K.-L. Zhang, H. J. Meyer, X.-Z. Youe, Z. Yu. A new family of two-dimensional lanthanide(III) coordination polymers: synthesis, structures and properties of [Ln(SIP)(H₂O)₄]_n (Ln=Eu, Gd, Ce, and NaH₂SIP=5-sulfoisophthalic acid monosodium salt). **Inorganic Chemistry Communications** 5 (3): 230-234, 2002.
- Wells, A. F. **Structural inorganic chemistry** London, Clarendon Press, 1984.
- Wiley, H. W. The economical aspects of agricultural chemistry: An address before the American Association for the Advancement of Science at the Buffalo Meeting, August, 1886. By Harvey W. Wiley, Vice-President Section “C.” Cambridge: John Wilson & Son, 1886. **Journal of the Franklin Institute** 122 (4): 309-310, 1886.
- Wu, G., F.-J. Yin, H. Wei, Z.-F. Liue, G. Yin. Synthesis, Structure, Luminescent and Thermal Properties of Ytterbium(III) and Dysprosium(III) Complexes with 5-Sulfoisophthalic Acid Sodium Salt. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie** 637 (5): 602-607, 2011.
- Xia, X., X. Gao, J. Xu, C. Hue, X. Peng. A ligand-free Pd(OAc)₂ catalyst for the Wacker oxidation of styrene derivatives using hydrogen peroxide as the oxidant. **Journal of Saudi Chemical Society** 21 (3): 334-340, 2017.

- Xiang, S., D.-X. Bao, J. Wang, Y.-C. LieX.-Q. Zhao. Luminescent lanthanide coordination compounds with pyridine-2,6-dicarboxylic acid. **Journal of Luminescence** 186: 273-282, 2017.
- Xiao, H.-P. Triaqua(2,2'-bipyridine)(2-sulfonatobenzoato)cobalt(II). **Acta Crystallographica Section E** 62 (1): m95-m97, 2006.
- Yan, Z.-Z., N. HoueC.-M. Wang. Synthesis, characterization and luminescent properties of lanthanide complexes with a novel multipodal ligand. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 137: 1265-1269, 2015.
- Yang, L., L. Liu, L. Wu, H. ZhangeS. Song. A series of 3D isomorphous lanthanide coordination polymers based on flexible dicarboxylate ligand: Synthesis, structure, characterization, and properties. **Dyes and Pigments** 105 (0): 180-191, 2014.
- Ye, X. P.eS. Ren. Value-Added Chemicals from Glycerol. **Soy-Based Chemicals and Materials** 0, American Chemical Society, 2014. 1178 43-80.
- Ying, C.eB. Chulsung. Polymer-Supported Acid Catalysis in Organic Synthesis. **Current Organic Synthesis** 8 (2): 208-236, 2011.
- Yoo, J. W.eZ. Mouloungui. Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate. R. R. W.-S. A. C. W. L. Sang-Eon ParkeC. Jong-San. **Studies in Surface Science and Catalysis** Elsevier, 2003. Volume 146 757-760.
- Yu, F.-L., Q.-Y. Wang, B. Yuan, C.-X. XieS.-T. Yu. Alkyltion Desulfurization of FCC Gasoline over Organic-inorganic Heteropoly Acid Catalyst. **Chemical Engineering Journal** 2016.
- Zeng, Y. F.eR. Imbihl. Structure sensitivity of ammonia oxidation over platinum. **Journal of Catalysis** 261 (2): 129-136, 2009.
- Zhang, G., Y. Shi, Y. Wei, Q. Zhang, Y. Zhang, K. CaieS. Xiu. Synthesis of a pair of homochiral manganese-based coordination polymers as stable catalyst for the selective oxidation of cis-cyclooctene. **Inorganic Chemistry Communications** 91: 81-84, 2018.
- Zhang, J.eL.-G. Zhu. Syntheses, structures, and supra-molecular assemblies of zinc 4-sulfobenzoate complexes with chelating and/or bridging ligands. **Journal of Molecular Structure** 931 (1-3): 87-93, 2009.
- Zhang, L.-P.eL.-G. Zhu. Monodentate function of the 4,4[prime or minute]-bipyridine that systematically occurs in the 4-sulfobenzoate manganese(ii) complexes: syntheses, crystal structures, and properties. **CrystEngComm** 8 (11): 815-826, 2006.
- Zhang, Y., J. Ji, C.-Y. Zhang, Y.-H. WeneH. Xu. A series of lanthanide organic-inorganic hybrid frameworks with unusual trinodal topology: Syntheses, structures and magnetic properties. **Inorganic Chemistry Communications** 46 (0): 122-126, 2014.
- Zhao, R., C. Yin, H. ZhaoeC. Liu. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. **Fuel Processing Technology** 81 (3): 201-209, 2003.
- Zheng, X.-F.eL.-G. Zhu. Synthesis, structures and conductivity properties of silver 3-sulfobenzoate coordination polymers. **Inorganica Chimica Acta** 365 (1): 419-429, 2011.
- Zhou, Q.eG. Shi. Conducting Polymer-Based Catalysts. **Journal of the American Chemical Society** 138 (9): 2868-2876, 2016.
- Zhu, L., X.-Q. Liu, H.-L. JiangeL.-B. Sun. Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. **Chemical Reviews** 117 (12): 8129-8176, 2017.

APENDICE I - Proposta de um modelo para o cálculo da densidade eletrônica de um cristal unidimensional.

I.1-Introdução:

O entendimento mais aprofundado sobre os conceitos de cristalografia na resolução de estruturas torna-se cada vez mais importante à medida que os programas avançam e muitos conceitos ficam perdidos dentro das linhas de comando bem definidas e interfaces gráficas bem atrativas aos usuários menos experientes. Assim, o objetivo deste anexo é de propor um modelo simples de cristal que possa ser utilizado dentro das aulas de cristalografia para a discussão dos conceitos de forma mais aprofundada. A partir de algumas considerações é possível calcular a densidade eletrônica de um cristal unidimensional hipotético, e a partir desse modelo proposto discutir alguns conceitos de cristalografia e, portanto, contribuir para o ensino de cristalografia para alunos de graduação e pós-graduação de um curso de Química e Física.

O fator de estrutura $F(hkl)$ de um cristal é um versor que pode ser escrito como o somatório de contribuições individuais do espalhamento de cada átomo na célula unitária em função da sua posição, de forma que:

$$F(hkl) = F(hkl) \cdot \exp(i \cdot \varphi_{hkl}), \text{ Eq. 1}$$

Onde φ_{hkl} é a defasagem entre as ondas difratadas e é denominada diferença de fase. A diferença de fase entre as ondas espalhadas por dois átomos dependerá de suas posições relativas na célula unitária e do ângulo de propagação das ondas. O espalhamento total a partir de uma célula unitária contendo n átomos diferentes é dado por:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_n \cdot \exp(2\pi i \cdot h \cdot x_j + 2\pi i \cdot k \cdot y_j + 2\pi i \cdot l \cdot z_j), \text{ Eq. 2}$$

Onde f_n é o fator de espalhamento atômico no plano hkl de cada átomo que depende diretamente da nuvem eletrônica (densidade eletrônica); x_j , y_j e z_j são as coordenadas fracionárias do átomo j na célula unitária e hkl são os índices referentes as reflexões (índices de Miller). Utilizando da função de Euler, decorre:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_n \cdot \cos 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) + i \sum_{j=1}^n f_n \cdot \sin 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j), \text{ Eq. 3}$$

Considerando os n átomos em uma célula unitária centrossimétrica, decorre que os termos de seno podem ser omitidos uma vez que a sua soma é nula, uma vez que $\text{sen}(x) = -\text{sen}(-x)$ e $\text{cos}(-x) = \text{cos}(x)$. Logo;

$$F(hkl) = 2 \cdot \sum_{j=1}^n f_n \cdot \cos 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j), \text{ Eq. 4}$$

Com isso, o fator de estrutura na célula unitária pode ser calculado diretamente, uma vez que é uma combinação de cossenos reais.

O fator de estrutura depende da distribuição de densidade eletrônica na célula unitária, sendo que o objetivo da cristalografia está em calcular a densidade eletrônica em qualquer posição dentro da célula unitária. Cada plano atômico no cristal produz um feixe difratado de acordo com a lei de Bragg, onde a posição do feixe, intensidade e o índice hkl são registrados durante o experimento. O problema então consiste em converter esse conjunto de dados em um mapa de densidade eletrônica onde as contribuições de todos os conjuntos de reflexões hkl são combinadas.

A densidade de elétrons de um cristal em um ponto qualquer na célula unitária pode ser dada como:

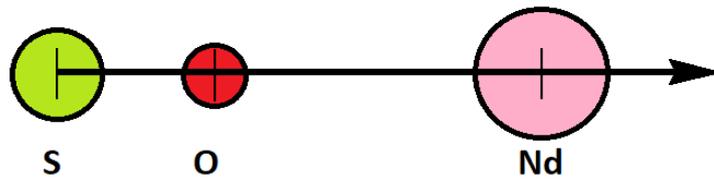
$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot \exp(-2\pi i \cdot (h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)), \text{ Eq. 5}$$

Isso é possível devido ao fato da densidade eletrônica ser a transformada de Fourier do fator de estrutura. Conhecido o módulo do fator de estrutura, a densidade eletrônica pode ser calculada em qualquer ponto na célula unitária, desde de que se conheça a fase. Onde V representa o volume da célula unitária.

I.2-Modelo proposto:

O modelo proposto é um cristal unidimensional (1D) hipotético na direção x composto por um átomo de enxofre, um de neodímio e um de oxigênio, Figura 1, que tem por finalidade auxiliar no cálculo dos valores de densidade eletrônica de cada átomo no mapa de densidade eletrônica do cristal. Foi considerado um comprimento da célula unitária (a) de 16 Å com os átomos posicionados na forma apresentada na Tabela 1.

Figura 1 – Modelo de cristal 1D proposto para o cálculo de densidade eletrônica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Tabela 1 – Posições fracionadas dos átomos na célula unitária 1D hipotética.

Átomos	Posição x (Å)	Posição fracionada na célula unitária (x/a)
enxofre; S	0,000	0,000
oxigênio; O	1,650	0,1031
neodímio; Nd	5,040	0,3150

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Utilizando-se o comprimento de onda referente à radiação do CuK(1,5406 Å) e admitindo que a cela unitária é simétrica, de acordo com a natureza periódica da estrutura cristalina, tanto o fator de estrutura [$F(hkl)$] e a função de densidade eletrônica podem ser determinados.

O fator de estrutura depende diretamente do fator de espalhamento atômico dos átomos em função do ângulo de espalhamento relevantes definidos pela lei de Bragg, equação 6, que por simplicidade são indicados pelos índices hkl dos planos envolvidos no espalhamento.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda, \text{ Eq. 6}$$

Onde n representa a ordem do feixe difratado.

Para um cristal unidimensional somente existe reflexões do tipo h sendo que a ordem de reflexão máxima, ou seja, H_{max} , é dado quando o $\text{sen}\theta_h = 1$ e desta maneira pode-se escrever H_{max} pela equação 7.

$$H_{max} = \frac{2d_{máximo}}{\lambda}, \text{ Eq. 7}$$

Com isso, decorre que a ordem de reflexão máxima para esse modelo é igual a 21, considerando uma distância interplanar máxima igual ao comprimento da célula unitária, 16 Å. Com isso, as reflexões dos planos h assumem valores de 0 até 21.

O Fator de estrutura é dado pela equação 4, assim, os fatores de espalhamento atômicos para os átomos, f_S , f_O e f_{Nd} , em função do ângulo de espalhamento pode ser obtido através de tabelas de uma função ($\text{sen}\theta/\lambda$) (*International Tables for Crystallography (2004), Vol C, pag. 555*), ou por meio de coeficientes de curvas polinomiais. Existem várias funções polinomiais de fatores de espalhamento atômico analíticos, no entanto, a mais frequente, é dada por uma combinação linear de cinco Gaussianas, e pode ser escrita na forma da equação 8.

$$f(s) = \sum_i^5 a_i \exp(-b_i \cdot s^2) + c, \text{ Eq. 8}$$

Tal que $s^2 = \frac{\text{sen}^2\theta}{\lambda^2}$. Onde o valor de $S_{max} = 2\text{Å}^{-1}$. Sendo que para cada átomo, os coeficientes para a expansão linear são expressos na tabela 6.1.1.4 da *International Tables for Crystallography (2004), Vol C*. ou por meio de artigos da literatura (WAASMAIER, 1995). Onde os coeficientes necessários para o exercício são apresentados Tabela 2.

Tabela 2 – Coeficientes para a expansão linear de diferentes átomos.

Átomo	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Nd	17,33124	62,78392	12,160097	2,663483	22,23995
O	2,960427	2,508818	0,637853	0,722838	1,142756
S	6,372157	5,154568	1,443732	1,635073	1,209372
Átomo	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Nd	0,300269	0,00132	17,026001	148,748986	2,910268
O	14,182259	5,936858	0,112726	34,958481	0,390240
S	1,514347	22,09253	0,061373	55,445176	0,646925
Átomo	c				
Nd	-0,304931				
O	0,027014				
S	0,154722				

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Os valores obtidos para o cálculo do fator de espalhamento atômico para os átomos, f_{Nd} , f_O e f_S considerando a equação 8, são apresentados na tabela 3, considerando as reflexões de $h = 0$ até 20. Uma vez calculado o fator de espalhamento atômico dos átomos, o fator de

estrutura pode ser determinado a partir de uma simplificação da equação 4, para o modelo de cristal 1D, assim, obtém a equação 9.

$$F(h) = 2 \cdot \sum_{j=1}^n f_n \cdot \cos 2\pi(h \cdot x_j), \text{ Eq. 9}$$

Para $h = 2$, por exemplo, a expressão fica na forma:

$$F(2) = 2 \cdot (f_{s,h=2} \cdot \cos 2\pi(2.0,000) + f_{o,h=2} \cdot \cos 2\pi(2.0,1031) + f_{Nd,h=2} \cdot \cos 2\pi(2.0,3150))$$

Tabela 3 – Valores de espalhamento atômico e fator de estrutura calculados para as reflexões permitidas no cristal 1D.

h	$\theta / ^\circ$	f_{Nd}	f_o	f_s	$F(h)$
0	0	59,98885	7,999706	15,96962	84
1	3	59,25146	7,905338	15,72639	-1
2	6	57,43132	7,635129	15,05456	-22
3	8	55,97399	7,373874	14,43882	64
4	11	53,75035	6,894571	13,39179	4
5	14	51,55432	6,354092	12,33126	-40
6	17	49,36143	5,796508	11,35882	45
7	20	47,19070	5,255343	10,52079	23
8	23	45,09898	4,752371	9,824339	-33
9	26	43,13719	4,299263	9,255859	35
10	29	41,33327	3,900285	8,793688	37
11	32	39,69410	3,554862	8,415048	-28
12	35	38,21272	3,259555	8,099398	15
13	39	36,45883	2,935133	7,748005	37
14	42	35,28924	2,736618	7,52089	-25
15	46	33,89792	2,521351	7,251684	-1
16	50	32,67559	2,352006	7,011277	37
17	55	31,35810	2,190297	6,743752	-12
18	60	30,25261	2,070584	6,510087	-7
19	66	29,18314	1,967594	6,274508	37
20	74	28,15966	1,879708	6,039236	0

Para o modelo proposto do cristal 1D hipotético a função de densidade eletrônica pode ser aproximada pela equação 10, partindo da equação 5.

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \cdot \sum_{-h}^h F(h) \cdot \exp(-2\pi i \cdot h \cdot x), \text{ Eq. 10}$$

Fazendo uma expansão da equação 10 em termos de cossenos e senos, decorre:

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \cdot \sum_{-h}^h \mathbf{F}(h) \cdot [\cos(2\pi \cdot h \cdot x) - i \cdot \text{sen}(2\pi \cdot h \cdot x)]$$

Agora rearranjando a equação de forma que possa escrever os somatórios em parte, a função de densidade eletrônica pode ser escrita na forma,

$$\begin{aligned} \rho(x) = \frac{1}{a} \cdot \left\{ \sum_{-h}^{-1} \mathbf{F}(h) \cdot [\cos(2\pi \cdot h \cdot x) - i \cdot \text{sen}(2\pi \cdot h \cdot x)] + F_0 \right. \\ \left. + \sum_1^h \mathbf{F}(h) \cdot [\cos(2\pi \cdot h \cdot x) - i \cdot \text{sen}(2\pi \cdot h \cdot x)] \right\} \end{aligned}$$

Logo, aplicando as propriedades de cosseno e seno, decorre:

$$\begin{aligned} \rho(x) = \frac{1}{a} \cdot \left\{ \sum_1^h \mathbf{F}(h) \cdot [\cos(2\pi \cdot h \cdot x) + i \cdot \text{sen}(2\pi \cdot h \cdot x)] + F_0 \right. \\ \left. + \sum_1^h \mathbf{F}(h) \cdot [\cos(2\pi \cdot h \cdot x) - i \cdot \text{sen}(2\pi \cdot h \cdot x)] \right\} \end{aligned}$$

Observa-se que os termos de seno se cancelam e, portanto a nova equação da função de densidade eletrônica pode ser escrita na forma da equação 11.

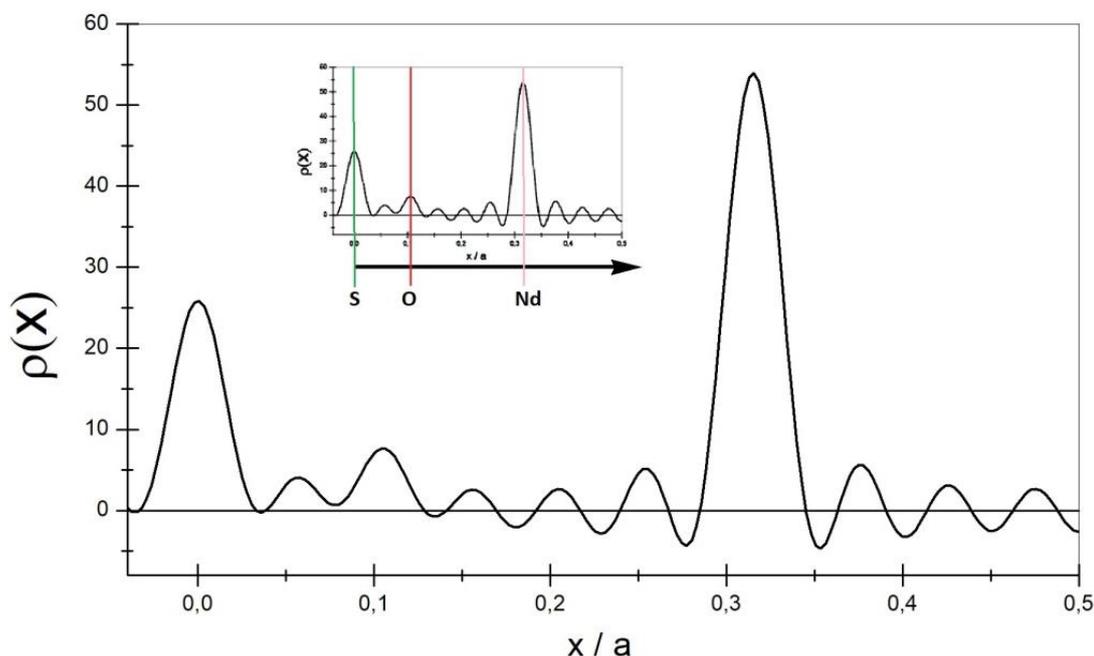
$$\rho(x) = \frac{1}{a} \cdot \{F_0 + 2 \cdot \sum_1^h \mathbf{F}(h) \cdot [\cos(2\pi \cdot h \cdot x)]\}, \text{ eq.11}$$

Ou ainda, de forma expandida:

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \cdot \left\{ F_0 + 2 \cdot \left[\begin{array}{c} F(1) \cos(2\pi \cdot 1 \cdot x) \\ + \\ F(2) \cos(2\pi \cdot 2 \cdot x) \\ + \\ F(3) \cos(2\pi \cdot 3 \cdot x) \\ + \\ \vdots \\ F(20) \cos(2\pi \cdot 20 \cdot x) \end{array} \right] \right\}$$

Como os coeficientes F_0 até F_{20} foram determinados, pode-se então, construir o gráfico da função de densidade eletrônica para o modelo 1D proposto, Figura 2.

Figura 2 – Mapa de densidade eletrônica para o modelo de cristal 1D hipotético.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2018.

Os fatores de espalhamento atômico dos átomos no modelo podem ainda ser corrigidos em função da temperatura, permitindo uma visualização do efeito de vibração térmica dos átomos e as modificações que ocorrem na função de densidade eletrônica, o que ocasionalmente facilitaria o ensino desses conceitos dentro da cristalografia. Um modelo de um cristal bidimensional também pode ser criado com considerações similares, e a densidade eletrônica também pode ser determinada por meio de uma função que ficará dependente das posições x , y e dos índices hk . Maiores detalhes para o modelo 1D e 2D podem ser encontrados na literatura (DELATORRE, 2001).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS APENDICE I:

Delatorre, P., Fadel, V., Junior, W. A., Simulação de Densidade Eletrônica para Cristais Unidimensionais e Bidimensionais. **Revista Brasileira de Ensino de Física** 23(1), 2001.

Prince, E., **International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables**, Springer Netherlands, 2004.

Waasmaier, D. e A. Kirfel, New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. **Acta Crystallographica Section A** 51(3): 416-431, 1995.

APENDICE II – Cálculos para taxa da reação de conversão de glicerol e carbonato de glicerol.

Cálculo do TOF:

- Tempo da reação é de 1,5 horas ou 5400s.
- Número de sítios ativos em 250 mg do catalisador é dado pela Equação 16. Logo,

$$Nd_{superfície}^{3+} \approx (40) \cdot 10^{-6} \cdot 0,250 \quad Eq. 16$$

$$Nd_{superfície}^{3+} \approx 10 \mu\text{mol} \quad Eq. 16$$

- A conversão de glicerina na reação foi de 76% e de seletividade de 74%.
- TOF é dado por:

$$TOF = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_{\text{glicerina convertida}}}{n_s \cdot t_r}$$

$$TOF = \frac{n^{\circ} \text{ mols}_{\text{glicerina inicial}} \times 0,76}{10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot 5400 \text{ s}}$$

$$TOF = \frac{136,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 0,76}{10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot 5400 \text{ s}}$$

$$TOF = 1,93 \text{ s}^{-1}$$

Cálculo da fração de volume do catalisador:

- Fração de massa do catalisador é de 1,2 % m/m.
- A densidade da mistura reacional é de 1,3 g cm⁻³.
- A densidade do catalisador é de 2,393 g cm⁻³.

Logo,

$$\text{Fração de volume do catalisador} = \frac{0,012 \times 1300 \text{ Kg m}^{-3}}{2393 \text{ Kg m}^{-3}}$$

$$\text{Fração de volume do catalisador} = 6,519 \times 10^{-3} \text{ m}^{-3} \text{ m}^{-3}$$

Cálculo da área específica na fração de volume do catalisador:

- Área específica da amostra é de 11 m² g⁻¹. Assim, a área específica por volume do catalisador ($A_{s_{vol}}$) é:

$$A_{s_{vol}} = 11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \times 2393 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$A_{s_{vol}} = 11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \times 2,393 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$$

$$A_{s_{vol}} = 2,632 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$$

Assim, a área específica dispersa no reator é de:

$$6,519 \times 10^{-3} \text{ m}^{-3} \text{ m}^{-3} \times 2,632 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$$

$$1,716 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$$

Cálculo do número de átomos na superfície:

- A área específica ativa é a razão entre o número de sítios totais no catalisador pela área específica.

$$\approx 40 \text{ } \mu\text{mol de sítios ativos em 1 grama.}$$

Logo,

$$\frac{40 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}}{11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}} = 3,64 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$$

Em 1 mol tem-se $6,02 \times 10^{23}$ átomos. Então,

$$1 \text{ mol} \rightarrow 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}$$

$$3,64 \times 10^{-6} \text{ mol} \rightarrow 2,20 \times 10^{18} \text{ átomos}$$

Número de átomos na superfície é de, aproximadamente, $2,20 \times 10^{18}$ átomos m^{-2} .

Número de átomos ativos por volume do catalisador é de $3,78 \times 10^{23}$ átomos m^{-3} .

$$2,20 \times 10^{18} \text{ átomos m}^{-2} \times 1,716 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} = 3,78 \times 10^{23} \text{ átomos m}^{-3}$$

Cálculo do número de mols de glicerina convertidas a cada segundo por volume do catalisador:

$$3,78 \times 10^{23} \text{ átomos m}^{-3} \times TOF$$

Logo,

$$3,78 \times 10^{23} \text{ átomos m}^{-3} \times 1,93 \text{ s}^{-1}$$

$$7,29 \times 10^{23} \text{ átomos m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

A relação em número de mols fica:

$$1,21 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Esse valor representa a taxa de conversão de glicerina por segundo por metro cúbico de catalisador.

ANEXO – Publicações e apresentações.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

- 1) **FRANCO, C. H. J.**; CHAGAS, P. ; OLIVEIRA, L. C. ; SOUZA, P. ; AMARANTE, G. ; Diniz, Renata. *Conversão de Glicerina comercial em Carbonato de Glicerina usando um polímero de coordenação 2D como Catalisador*. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto - MG. ANAIS DO 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE - 19 CBCAT, **2017**.

Apresentação de trabalho:

- 1) **FRANCO, C. H. J.**; Diniz, Renata.. *Characterization of the active sites on the surface of a coordination polymer by model reaction*. 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly (Congresso), **2017**.

Artigos Publicados:

- 1) **FRANCO, CHRIS H. J.**; AGLIO, RENATA C. ; DE ALMEIDA, THAMYRES G. ; DINIZ, Renata . *Crystallization of Two 1-D Coordination Polymers Building by 5-Sulfoisophthalic Acid and Lanthanide Ions by Partial Hydrolysis of Collagen*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, **2018**.

Artigos aceitos para a publicação:

- 1) **CHRIS H. J. FRANCO**, POLIANE CHAGAS, GABRIELA S. CALDEIRA, LUIZ C. A. OLIVEIRA, PATTERSON P. DE SOUZA, ALEXANDRE A. LEITÃO, GIOVANNI W. AMARANTE AND RENATA DINIZ. *Synthesis of glycerol carbonate over a 2D coordination polymer built with Nd³⁺ ions and organic ligands*. Dalton Trans., **2018**. Doi: 10.1039/C8DT01803K