

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Lizandra Maria Zimmermann

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE**  
**ÓXIDOS  $Al_2O_3$ - $MgO$  PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE NA**  
**DEGRADAÇÃO DE ÉSTERES DE FOSFATO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera

Florianópolis

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Zimmermann, Lizandra  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE ÓXIDOS  $Al_2O_3$ - $MgO$   
PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE NA DEGRADAÇÃO DE ÉSTERES DE  
FOSFATO [tese] / Lizandra Zimmermann ; orientador, Faruk  
Nome - Florianópolis, SC, 2013.  
181 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. ésteres de fosfato. 3. espinélio. 4.  
catálise heterogênea. 5. acidez-basicidade de superfície.  
I. Nome, Faruk . II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Lizandra Maria Zimmermann

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE  
ÓXIDOS  $Al_2O_3$ - $MgO$  PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE NA  
DEGRADAÇÃO DE ÉSTERES DE FOSFATO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de Fevereiro de 2013.

---

Prof. Almir Spinelli, Dr.  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora**

---

Prof. Faruk José Nome  
Aguilera, Dr.  
Orientador  
UFSC

---

Prof. Hugo Alejandro Gallardo  
Olmedo, Dr.  
UFSC

---

Prof. Mario Roberto  
Meneghetti, Dr.  
Relator  
UFAL

---

Prof. Gustavo Amadeu Micke,  
Dr.  
UFSC

---

Profª. Raquel Santos  
Mauler, Dra.  
UFRGS

---

Prof. Ivan Helmuth Bechtold,  
Dr.  
UFSC



Dedico à minha mãe Lúcia, ao meu pai Hilário e aos meus irmãos: Ademir, Sueli, Juvaní e Cláudia.



## AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço ao Prof. Faruk e à Profa. Haidi pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa. Agradeço pela orientação, pelo entusiasmo e a segurança transmitidos, pelos ensinamentos, conselhos, carinho, pela confiança estabelecida, a amizade e principalmente, por esta oportunidade única de crescimento e aperfeiçoamento pessoal e profissional, que eu tive durante esses quatro anos de formação.

Aos meus pais, Hilário e Lúcia, pelo amor, exemplo de vida, pelo apoio, por serem a minha inspiração sempre. Ao meu irmão Ademir e às minhas irmãs Sueli, Juvaní e Cláudia, por estarem sempre me incentivando e ajudando.

Às pessoas especiais do grupo LACFI, que em 2009, me acolheram no grupo e me ajudaram com disposição. Agradeço à Alessandra F. da Silva que me situou no laboratório 203, à Jociane Bruch que trabalhou comigo no início do doutorado e ao Aloísio Souza que auxiliou com os modelos de complexação de superfície. Agradeço também ao Marcelo Silva, Muhammad Idrees, Jorge A. Pedro por termos compartilhado experiências, pela amizade e pela ajuda mútua na rotina de laboratório.

Em uma segunda etapa do trabalho, já no laboratório 312, agradeço ao Pedro Oliveira, que prontamente, auxiliou com as medidas de RMN e ao Bruno Silveira que sempre esteve disponível para ajudar em vários aspectos. Agradeço de forma especial aos colegas e amigos: Michelle Medeiros, Eduardo H. Wanderlind, por terem compartilhado seus conhecimentos envolvendo as reações de ésteres de fosfato, auxiliando também nos procedimentos de síntese e disponibilizando compostos. À Gizelle I. Almerindo por ter auxiliado com sugestões para o trabalho, pela sua disponibilidade e importante participação na discussão dos resultados na parte de caracterização dos materiais e pelo auxílio com as análises, principalmente de TPD. Ao Alex M. Manfredi, que gentilmente fez várias medidas de RMN e contribuiu com a síntese de compostos. Ao Luciano A. Giusti que também contribuiu com a síntese de compostos, ao Élder C. Leopoldino, Franciane Dutra, Iasminy Brasil, à Emma Drinkel, Marcos M. Peterle e os demais já citados, pela responsabilidade com as tarefas diárias do laboratório, pela colaboração,

pela amizade, pela confiança estabelecida, por terem tornado a rotina de laboratório divertida e alegre.

Agradeço em especial ao José R. Mora que se envolveu no trabalho, pela participação na elaboração de modelos computacionais, pela sua disponibilidade, auxiliando nas discussões, sugerindo e contribuindo enormemente. Ao André Kunitz pela oportunidade de trabalhar em parceria, pelas contribuições e resultados obtidos.

Enfim, agradeço, a todas essas pessoas que participaram do trabalho, acima de tudo, pelo carinho e pela amizade construída, por todas as contribuições que permitiram-nos avançar e pensar novas perspectivas para o trabalho.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, INCT-catálise e FAPESC, ao Departamento de Química da UFSC com um agradecimento especial à Graça e ao Jadir da Secretaria de Pós-Graduação, pelo empenho, dedicação, disposição, pelo trabalho sério que faz toda a diferença, e também pela amizade.

Agradeço de forma especial, ao Prof. Ivan Bechtold e sua aluna Juliana Eccher pelas medidas de Raios X, pela disposição e ajuda na discussão dos resultados. Aos técnicos Deise Rebelo e Luciano de Oliveira do LCME, pelas medidas de MEV, ao Fernando Molin pelas medidas de TGA, ao Prof. Gustavo Micke e à Melina Heller pelas medidas de ESI-MS, pelo tempo despendido durante as análises, por estarem sempre prontos para discutir os resultados e propor novos experimentos.

Quero agradecer também, de forma muito especial, a duas pessoas que me inspiraram para que eu continuasse a carreira acadêmica: o Prof. Otávio O. Maldaner e o Prof. Vanderlei Gageiro Machado. O incentivo e a orientação foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Ao relator da Tese, Professor Mario Roberto Meneghetti e os demais membros da banca: Raquel Santos Mauler, Hugo Alejandro Gallardo, Gustavo Amadeu Micke e Ivan Helmuth Bechtold que se dispuseram a contribuir e avaliar o trabalho.



“Há um nome levado no vento. Palavra.  
Pequeno rumor entre a eternidade e o  
momento”

*Cecília Meireles*

“A inspiração existe, mas tem que te encontrar  
trabalhando!”

*Pablo Picasso*



## RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores que atuam na quebra da ligação entre fósforo e oxigênio sempre apresentou um forte apelo devido às características de estabilidade química de tais ligações. A proposta deste trabalho está enfocada no preparo e caracterização de catalisadores sólidos na forma de misturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  com quantidades crescentes de  $\text{MgO}$ . As reações foram conduzidas em sistemas de catálise heterogênea, com o uso do 1-propanol como solvente e os óxidos mistos. Inicialmente, estes catalisadores foram empregados na degradação do paraoxon metílico (DMPNPhP). Os resultados serviram para identificar a eficiência mais pronunciada do catalisador com a fase espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) incipiente, o qual permitiu um aumento na velocidade da reação de aproximadamente  $7 \times 10^5$  vezes em relação à reação em 1-propanol sem a presença do catalisador. O DMPNPhP foi usado como substrato de referência para os estudos adicionais do efeito das condições de tratamento térmico do catalisador, da água no sistema reacional e da concentração otimizada do substrato para uma máxima eficiência catalítica. A etapa seguinte envolveu estudos de reações de propanólise com uma série de triésteres e diésteres de fosfato e o catalisador  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Nesse ponto, o foco foi avaliar os efeitos da natureza química dos substratos aliados às propriedades da superfície, como por exemplo, as limitações no efeito catalítico, dados os fatores de impedimento estérico manifestados por substratos de moléculas volumosas, tais como os triésteres triarílicos. Os resultados experimentais indicaram que existe uma relação direta entre as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores com as especificidades das interações catalisador-substrato. Triésteres e diésteres de fosfato com grupos de saída derivados da 2-hidroxipiridina apresentaram um efeito catalítico diferenciado, comparando-se com os substratos que possuem grupos de saída com  $\text{p}K_a$  muito próximo. Isso sugere que os centros bimetálicos do catalisador espinélio devem favorecer a interação com estes grupos, contribuindo de forma adicional na estabilização do estado de transição dessas reações. Por fim, os estudos mostraram que o catalisador espinélio atua eficientemente na degradação de triésteres de fosfato, gerando produtos menos tóxicos, sendo esse um dos objetivos fundamentais do presente trabalho.

**Palavras-chave:** ésteres de fosfato, espinélio, paraoxon metílico, catálise heterogênea, óxidos mistos, acidez-basicidade de superfície.

## ABSTRACT

The development of catalysts that are active in the cleavage between phosphorous and oxygen bond has always been strongly appealing due to the properties related with the chemical stability of such bonds. The proposal of this Thesis is focused on the preparation and characterization of solid catalysts in the form of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  mixtures with increasing amounts of  $\text{MgO}$ . The reactions were performed under heterogeneous catalysis conditions with the use of 1-propanol as solvent and the mixed oxides. Firstly, these catalysts were employed in the degradation of methyl paraoxon (DMPNPhP). The results enabled identification of the spinel incipient phase ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) as the best catalyst, allowing a constant rate increase of about  $7 \times 10^5$  times when compared to the reaction with 1-propanol without catalyst. DMPNPhP was used as standard substrate in further studies of the effect of the thermal treatment conditions of the catalyst; the effect of water in the reaction system and substrate concentration optimization studies for maximum catalytic efficiency. The next step involved studies of the propanolysis reaction with a series of phosphate triesters and diesters using  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  as the catalyst. At this point, the focus was to evaluate the effects of the chemical nature of the substrates allied with the surface effects, such as the limitations in the catalytic effect, for example steric hindrance factors important for the bulky molecules, such as the triaryl triesters. The experimental results have indicated that there is a direct relationship between the structural and textural properties and the specificities of the catalyst-substrate interactions. Triester and diester phosphates with 2-hydroxypyridine derivatives leaving group have shown different catalytic effects compared to substrates which have leaving groups with very close  $\text{p}K_a$  values. This suggests that the spinel catalyst bimetallic centers should favor the interaction with such groups and this may additionally contribute in the transition state stabilization of these reactions. Finally, studies have shown that the spinel catalyst acts efficiently in the degradation of phosphate triesters, generating less toxic products, which is one of the most important goals of this Thesis.

**Keywords:** phosphate esters, spinel, methyl paraoxon, heterogeneous catalysis, mixed oxides, acidity-basicity surface.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Classes de ésteres de fosfato. ....	31
<b>Figura 2.</b> Agentes do tipo G e V usados como armas químicas. ....	33
<b>Figura 3.</b> Estruturas e nomenclatura comercial dos principais agrotóxicos. ....	34
<b>Figura 4.</b> Mecanismo da hidrólise da acetilcolina. Adaptado da ref. [51]. ....	35
<b>Figura 5.</b> Mecanismo da inibição da enzima acetilcolinesterase por um composto organofosforado. Adaptado da ref. [51]. ....	37
<b>Figura 6.</b> Clivagem do RNA através de catálise por mecanismo inter- e intramolecular. Adaptado da ref. [66] ....	38
<b>Figura 7.</b> (A) Ação das ribozimas na clivagem do RNA. (B) Estratégias catalíticas usadas por metaloenzimas sintéticas. Adaptado da ref. [39].	46
<b>Figura 8.</b> Proposta de estado de transição de uma metanólise catalisada por íons $La^{3+}$ . Adaptado da referência [91]. ....	50
<b>Figura 9.</b> Mecanismo proposto para a decomposição de triésteres alquílicos na superfície de $MgO$ . <sup>93</sup> Reproduzido com a permissão de Lin, S-T. & Klabunde, K. J. Langmuir 1, 600-605, 1985. Copyright 2013 American Chemical Society. ....	50
<b>Figura 10.</b> Modelo para a) espinélio defeituoso e b) organização de um espinélio ideal de $\gamma-Al_2O_3$ . As esferas azuis, verdes e vermelhas são $Al_{tetraédrico}$ , $Al_{octaédrico}$ e O, respectivamente. As esferas pretas em (a) representam as vacâncias de $Al_{tetraédrico}$ . <sup>107</sup> Reproduzido com a permissão de Bermudez, V. M. J. Phys. Chem. C 113, 1917-1930, 2009. Copyright 2013 American Chemical Society. ....	53
<b>Figura 11.</b> Energia livre de Gibbs em função do tamanho da partícula. (a) Alta solubilidade e alta energia de superfície. (b) Baixa solubilidade e alta energia de superfície. (c) Alta solubilidade e baixa energia de superfície. Adaptado da ref. [120]. ....	57
<b>Figura 12.</b> Modelo da dupla camada difusa. (a) Disposição dos íons na interface. (b) Variação da concentração dos co-íons e contra-íons em função da distância de uma superfície carregada negativamente. Adaptado da ref. [18]. ....	65

- Figura 13.** Variação do potencial da superfície comparando-se a distribuição da dupla camada (a). O potencial elétrico ( $\psi$ ) cai exponencialmente quando  $\psi < 25$  mV (b). A uma distância  $\kappa^{-1}$  o potencial cai por um fator  $1/e$ . O  $\zeta$  pode ser estabelecido no plano de cisalhamento através de medidas eletroforéticas.<sup>128</sup> ..... 68
- Figura 14.** Modelo básico de Stern. PEH = Plano externo de Helmholtz. Adaptado da ref. [18]. ..... 70
- Figura 15.** (a) Modelo da tripla camada (TC) PIH = Plano interno de Helmholtz e PEH = Plano externo de Helmholtz. Os cátions hidratados são complexos formados por ligação de hidrogênio (ex.:  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ) Ref.[18] (b) Variação do potencial ( $\psi$ ) e a densidade de carga ( $\sigma$ ) em função da distância. Ref [139]. ..... 71
- Figura 16.** Possíveis interações de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  com sítios de óxidos metálicos.<sup>159</sup>. Reproduzido com a permissão de Auroux, A.& Gervasini, A. J. Phys. Chem. 94, 6371-6379, 2013. Copyright 2013 American Chemical Society. .... 79
- Figura 17.** Representação esquemática do sistema para a síntese dos óxidos mistos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  via coprecipitação. .... 86
- Figura 18.** Representação do sistema reacional em condições de catálise heterogênea em solução. .... 94
- Figura 19.** DRX dos materiais preparados e identificados com base às referências cristalográficas da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ . Relação de intensidade de picos em um difratograma padrão para o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .<sup>179</sup> ..... 98
- Figura 20.** DRX para a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , com a confirmação das fases com os dados de referência. Código ID da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  472864 CRYSTMET177 e para o  $\text{MgO}$  137946 CRYSMET.<sup>180</sup> ..... 99
- Figura 21.** DRX do catalisador **5** em diferentes temperaturas de calcinação. Picos de referência para o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .<sup>179</sup> ..... 100
- Figura 22.** Imagens de MEV para os catalisadores (a) **1** (b) **2** (c) **3** e (d) **5**. .... 101
- Figura 23.** Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para (A)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (B)  $\text{MgO}$  e (C) catalisador **5** e sua respectiva (D) Distribuição do tamanho do poro. .... 103
- Figura 25.** Curvas do TPD de  $\text{CO}_2$  para o catalisador **5** calcinado a 500 °C. Deconvolução das curvas e então feito o ajuste (linha vermelha) dos

dados experimentais (linha azul). O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin. .... 108

**Figura 26.** TPD\_NH<sub>3</sub>  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 111

**Figura 27.** TPD\_NH<sub>3</sub> – catalisador **5**. .... 111

**Figura 28.** Cinética da reação de propanólise do **DMPNPhP**/cat. **5** (a)  $0,5 \times 10^{-5}$  (mol/g), (b)  $1,0 \times 10^{-5}$  (mol/g) e (c)  $11,3 \times 10^{-5}$  (mol/g). Os dados experimentais foram ajustados com um modelo de ajuste não-linear para uma cinética de primeira ordem (a) e zero e primeira ordem (b) e (c). 114

**Figura 29.** Cinéticas da reação de degradação do **DMPNPhP** catalisada com o catalisador **5**. Duas condições de pré-ativação do catalisador (450 °C e 130 °C) e adição de 0,28 % de água no meio reacional. .... 118

**Figura 30.** Catalisador **5** com partículas de tamanho (a)  $\leq 63 \mu\text{m}$  e (b)  $\leq 20 \mu\text{m}$ . .... 120

**Figura 31.** ESI(+)-MS,Q1 de uma alíquota da reação do **DMPNPhP** com o catalisador **5** com mais de 50 % de conversão. (+)MS2 do Q1 para a fragmentação do produto de  $m/z=169$ . .... 121

**Figura 32.** Cromatogramas obtidos pelo método LC-MS/MS de uma mistura 1:1 dos padrões dimetilfosfato ( $m/z = 127$ ) e dimetilpropilfosfato ( $m/z = 169$ ). Foi analisado o composto com a)  $m/z = 127$  e b)  $m/z = 169$ . .... 122

**Figura 33.** Cromatogramas obtidos pelo método LC-MS/MS de uma alíquota (no  $t_r$ ) da cinética do **DMPNPhP** catalisada por **5** pré-ativado em duas condições diferentes: a 130 e 450 °C. .... 123

**Figura 34.** Proposta do mecanismo para a degradação do **DMPNPhP** na presença do catalisador **5** e 1-propanol. .... 123

**Figura 35.** Correlação do  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $pK_a$  do grupo de saída (GS) para uma série de triésteres triarílicos. .... 126

**Figura 36.** Correlação de Brønsted de  $\log k_{\text{obs catal}}$  e  $\log k_{\text{hidrólise}}$  com o  $pK_a$  da forma protonada do grupo de saída (GS) para triésteres triarílicos. Conjunto azul é para a hidrólise, o conjunto preto refere-se aos dados da reação catalisada e os pontos vermelhos, os dois compostos que fugiram da linearidade na reação catalisada. .... 127

**Figura 37.** Cinética da degradação do **TPyP** na presença do catalisador. Inseto: Região ampliada da primeira etapa da reação, pela qual foi obtida a  $k_{\text{obs catal}}$  referente a produção de um equivalente do grupo de

saída. .... 129

**Figura 38.** Dados extraídos da Tabela 3, ref[171], somente dos pontos que se ajustaram à linearidade (■). Os pontos experimentais obtidos neste trabalho, de  $\log k_{\text{hidr}}$  e  $\log k_{\text{cat}}$ , não foram incluídos no ajuste feito nesta figura para fins comparativos..... 131

**Figura 39.** Cinética da degradação do **B2PyEP** na presença do catalisador. Inseto: Região ampliada da primeira etapa da reação, pela qual foi obtida a  $k_{\text{obs catal}}$  referente à produção de um equivalente do grupo de saída. .... 132

**Figura 40.** ESI(+)-MS, Q1 de uma alíquota da reação do **B2PyEP** com o catalisador **5** no tempo 1433 min. A cinética acompanhada pela técnica de UV-Vis está mostrada na Figura 39. .... 133

**Figura 41.**  $\log k_{\text{0hidr}}$  e  $\log k_{\text{obs cat}}$  em função de uma série homóloga de triésteres: triarílico, diarilalquílico e dialquilarílico..... 135

**Figura 43.**  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $\text{p}K_{\text{a}}$  do grupo de saída (GS) de diésteres diarílicos..... 140

**Figura 44.**  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $\text{p}K_{\text{a}}$  do grupo de saída para três diésteres diarílicos com variação do GS pela posição do N piridínico. .... 141

**Figura 45.** Vias de ativação, nos processos catalíticos, dos centros metálicos nas reações de hidrólise. Adaptado da ref. [37]. .... 142

**Figura 46.** Modelo de bolas para (a) uma sequência de empacotamento do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  na direção [111] para uma unidade de repetição com  $4,67\text{\AA}$  de altura. (b)-(g) Seis possibilidades de distribuição de regiões hexagonais a partir da sequência (a). Reproduzido sob os termos de “Creative Commons Attribution License” da ref. [200]. .... 143

**Figura 47.** Modelo **I** para a estabilização do estado de transição pela superfície do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  da reação de propanólise do **B2PyP**. A estrutura do espinélio foi construída com base na matriz cartesiana obtida do banco de dados da American Mineralogist Crystal Structure Database (código amsd 0001398).<sup>179</sup> ..... 144

**Figura 48.** Modelo **II** para a estabilização do estado de transição pela superfície do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  da reação de propanólise do **B2PyP**. .... 145

**Figura 49.** Modelo **III** para a estabilização do estado de transição pela superfície do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  da reação de propanólise do **B2PyP**. .... 145

**Figura 50.** Cinética da reação de propanólise do **EDNPhP** na presença



do catalisador $MgAl_2O_4$ .....	147
<b>Figura 51.</b> Cinética da reação de propanólise do 2,4-dinitrofenilfosfato na presença de $MgAl_2O_4$ . .....	148
<b>Figura 52.</b> Cinética do <b>DMPNPhP</b> em 1-propanol com o catalisador $MgAl_2O_4$ utilizado pela primeira vez e na sua reutilização.....	150
<b>Figura 53.</b> Conjunto de espectros em função do tempo obtido da reação de degradação do clorpirifós oxon pela formação do composto 3,5,6-tricloro-2-piridinolato. Cinética ajustada com um modelo de primeira ordem dos dados obtidos pela variação da absorvância em 325 nm em função do tempo. ....	152

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Equilíbrios de ionização de acordo com o modelo MSC <sup>18</sup> ...	73
<b>Tabela 2.</b> Indicadores da função de acidez de Hammett. <sup>154</sup> .....	77
<b>Tabela 3.</b> Outros substratos testados neste trabalho. ....	90
<b>Tabela 5.</b> Área superficial ( <i>AS</i> ), raio de poro ( <i>r</i> ) e volume total de poro. (temperatura de tratamento = 130 °C, 3,0 h e 350 °C, 1,5 h)* .....	104
<b>Tabela 6.</b> Área superficial ( <i>AS</i> ), raio de poro ( <i>r</i> ) e volume total de poro (temperatura de tratamento da amostra = 350 °C, 1,5 h)* para o catalisador <b>5</b> . ....	106
<b>Tabela 7.</b> TPD de CO <sub>2</sub> para vários catalisadores. ....	107
<b>Tabela 8.</b> TPD de CO <sub>2</sub> para o catalisador <b>5</b> em diferentes T <sub>calc</sub> . ....	109
<b>Tabela 10.</b> <i>k</i> <sub>obs</sub> diante da variação da razão mol de substrato ( <b>DMPNPhP</b> )/massa do catalisador <b>5</b> . (pré-ativação dos catalisadores = 450 °C, 1,5h) .....	115
<b>Tabela 11.</b> Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação de propanólise do <b>DMPNPhP</b> a 30 °C com vários catalisadores. (pré-ativação dos catalisadores = 130 °C, 3 h) .....	116
<b>Tabela 12.</b> Influência do catalisador sobre o <i>k</i> <sub>obs</sub> da reação de propanólise do <b>DMPNPhP</b> a 30 °C (temperatura de pré-ativação = 450 °C, 1,5 h) .....	117
<b>Tabela 13.</b> <i>k</i> <sub>obs</sub> da reação de propanólise do <b>DMPNPhP</b> a 30 °C com o catalisador ( <b>5</b> ) calcinado a diferentes temperaturas. (temperatura de pré-ativação = 450 °C, 1,5 h) .....	119
<b>Tabela 14.</b> <i>k</i> <sub>obs</sub> da reação de propanólise do <b>DMPNPhP</b> a 30 °C em função do tamanho de partícula do catalisador <b>5</b> . (temperatura de pré-ativação = 450 °C, 1,5 h) .....	120
<b>Tabela 16.</b> <i>k</i> <sub>obs</sub> da reação de propanólise de triésteres triarílicos na presença do catalisador a 30 °C. ....	126
<b>Tabela 17.</b> Valores de referência para os triésteres diarilalquílicos. ...	130
<b>Tabela 18.</b> <i>k</i> <sub>obs</sub> da reação de propanólise de triésteres diarilalquílicos na presença do catalisador a 30 °C. ....	132

<b>Tabela 19.</b> Valores de referência para os triésteres dialquilarfílicos. ..	134
<b>Tabela 20.</b> $k_{\text{obs}}$ da reação de propanólise de triésteres dialquilarfílicos na presença do catalisador a 30 °C.....	136
<b>Tabela 21.</b> Valores de referência para diésteres diarfílicos.....	138
<b>Tabela 22.</b> $k_{\text{obs}}$ da reação de propanólise de diésteres diarfílicos na presença do catalisador a 30 °C.....	138
<b>Tabela 23.</b> Valores $k_0$ hidrólise e $k_{\text{obs catal}}$ para o <b>EDNPhP</b> .....	146

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\zeta$  = potencial zeta.

$\theta_{\#}$  = fração de sítios ativos livres na superfície.

$\Delta G^o_{tot}$  = energia total de sorção;  $\Delta G^o_{int}$  = fator intrínseco, contribuição química;  $\Delta G^o_{coul}$  é a contribuição eletrostática.

$\lambda_{max}$  = comprimento de onda de máxima absorção.

$\theta_X$  = fração de uma espécie x na superfície.

$\Delta Z$  = variação da carga da superfície.

$\equiv SOH_2^+$ ,  $\equiv SOH$  e  $\equiv SO^-$  = as formas da superfície positivamente carregada, neutra e negativamente carregada, respectivamente.

$\Gamma_H$ ,  $\Gamma_{OH}$ ,  $\Gamma_M$  e  $\Gamma_A$  = densidades de sorção em mol m<sup>-2</sup> de H<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>, íons metálicos e ânions, respectivamente.

$K_{a1}^{app}$  e  $K_{a2}^{app}$  = a primeira e a segunda constante de ionização aparente, respectivamente.

$K_{a1}^{int}$  e  $K_{a2}^{int}$  = constantes de ionização intrínsecas.

$c_{eq}$  = concentração de solubilidade.

$c$  = concentração.

$cfc$  = carga formal do cátion.

$\epsilon$  = constante dielétrica relativa da água (78,5 a 25 °C) e absorvidade molar.

$\epsilon_0$  = permissividade do vácuo (8,854×10<sup>-12</sup> C<sup>2</sup> J<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> ou C V<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>).

$\sigma$  = energia interfacial sólido/fluido.

$\sigma_D$  = densidade de carga da camada difusa.

$\sigma_s$  = densidade de carga da superfície.

$\sigma_0$ ,  $\sigma_\beta$ ,  $\sigma_d$  = densidades de cargas relativas à superfície, a região de complexação e da camada difusa, respectivamente.

$\kappa$  = parâmetro de Debye.

$\beta_{GS}$  = constante de Brønsted sensível ao grupo de saída.

$\beta_{nu}$  = constante de Brønsted sensível ao nucleófilo.

$\gamma$  = energia livre da superfície do sólido.

$\Delta\mu_{sl}$  = diferença do potencial termodinâmico entre o sólido e o soluto, relacionado com o processo de precipitação.

$\delta_p$  = deslocamento químico do fósforo.

$\psi$  = potencial de superfície.

$I$  = força iônica em mol/L.

$a$  = constante de velocidade de crescimento dos cristais.

$ncc$  = número de coordenação do cátion na superfície de um óxido.

$s$  = supersaturação.

$v$  = volume molecular do sólido.

$v_c$  = velocidade de crescimento dos cristais.

$A_N+D_N$  = mecanismo associativo.

$A_ND_N$  = mecanismo concertado.

B2PyEP = bis(2-piridil)etilfosfato.

B2PyP = bis(2-piridil)fosfato.

B3NPhP = bis(3-nitrofenil)fosfato.

B3PyP = bis(3-piridil)fosfato.

B4ClPhEP = bis(4-clorofenil)etilfosfato.

B4NPhP = bis(4-nitrofenil)fosfato.

B4PyP = bis(4-piridil)fosfato.

BDNPhP = bis(2,4-dinitrofenil)fosfato.

BET = método matemático para determinação da área superficial específica – Brunauer-Emmett-Teller.

BJH = método matemático para determinação do raio do poro – Barrett-Joyner-Halenda.

BMIPP = bis(2-(1-metil-1*H*-imidazolil)fenil) fosfato.

BS = modelo Básico de Stern.

$C_1$  e  $C_2$  = as capacitâncias, referentes ao modelo da TC.

CD-MUSIC = modelo de complexação de superfície (charge distribution multisite complexation).

CG/MS = cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Citocromo P450 = grande grupo de proteínas que catalisam oxidação de substâncias orgânicas.

CTABr = brometo de cetiltrimetilamônio.

CYPs = enzimas do citocromo P450.

DCD = modelo de superfície da dupla camada difusa.

DE2PyP = dietil-2-piridilfosfato.

DEDNPhP = dietil(2,4-dinitrofenil)fosfato.

DM2PyP = dimetil-2-piridilfosfato.

DMDNPhP = dimetil-2,4-dinitrofenilfosfato.

DMMP = dimetilmetilfosfonato.

DMPNPhP = dimetil-4-nitrofenilfosfato.

$D_N + A_N$  = mecanismo dissociativo.

DNA = ácido desoxirribonucleico.

DNPhP = 2,4-dinitrofenilfosfato.

DNPhPhP = 2,4-dinitrofenilfenilfosfato

DRIFTS = Espectrofotometria de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier.

DRX = difração de raios X de pó.

EDNPhP = etil-2,4-dinitrofenil-fosfato.

EPR = ressonância paramagnética eletrônica.

ESI-MS = espectrometria de massa com ionização por eletrospray (*Electrospray ionization Mass Spectrometry*).

$F$  = constante de Faraday.

FRX = fluorescência de raios X por energia dispersiva.

GSTs = glutationa-*S*-transferase.

$H_0$  = função de acidez de Hammett.

HPLC = Cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*).

IV = infravermelho.

$k_{\text{ohidr}}$  = constante espontânea de hidrólise.

$K_A$  e  $K_B$  = constantes de adsorção de equilíbrio.

$k_{\text{obs}}$  = constante de velocidade observada.

$k_{\text{obscat}}$  = constante catalítica de velocidade observada.

$k_{\text{propanólise}}$  = constante espontânea de propanólise.

LC/MS = cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (*Liquid Chromatography Mass Spectrometry*).

LTQ-FT = (*linear ion trap*) – espectrometria de massas de ultra alta resolução.

$m/z$  = razão massa sobre a carga.

$ME$  = molaridade efetiva.

MEV = microscopia eletrônica de varredura.

$N_s$  = densidade total de sítios (em mol m<sup>-2</sup>).

PEH = plano externo de Helmholtz.

PIH = plano interno de Helmholtz.

PON1 = paroxanase.

$pzc$  = ponto de carga zero na superfície.

$pznpc$  = carga zero de próton na superfície.

$Q$  = carga líquida da superfície.

RMN = ressonância Magnética Nuclear.

RNA = ácido ribonucleico.

SAL = sítios ácidos de Lewis e SAB = sítios ácidos de Brønsted.

T3NPhP = tris(3-nitrofenil)fosfato.

T4ClPhP = tris(4-clorofenil)fosfato.

T4NPhP = tris(4-nitrofenil)fosfato.

TC = modelo de superfície da tripla camada.

TGA = análise termogravimétrica.

TPD = dessorção à temperatura programada.

TPhP = trifenilfosfato.

TPR = reação por temperatura programada.

TPyP = tris(2-piridil)fosfato.

UV-Vis = ultra-violeta visível.

XPS = Espectroscopia de fotoéletrons excitados por raios X.



# SUMÁRIO

<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	29
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	31
1.1 <i>Catálise inter- e intramolecular</i> .....	37
1.1.1 Reações de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato .....	39
1.1.2 Reações de catálise ácido-básica geral em ésteres de fosfato .....	41
1.1.3 Reações de catálise em ésteres de fosfato envolvendo íons metálicos.....	44
1.2 <i>Óxidos na degradação de compostos organofosforados</i> .....	50
1.3 <i>Preparo de sólidos para uso em catálise</i> .....	54
1.3.1 Coprecipitação .....	54
1.3.2 Etapa do tratamento térmico dos materiais amorfos.....	61
1.4 <i>Aspectos elétricos da superfície</i> .....	62
1.4.1 Modelo de ionização da superfície .....	62
1.4.2 Modelo eletrostático da superfície.....	64
1.4.2.1 Modelo da dupla camada difusa (DCD).....	64
1.4.2.2 Modelo básico de Stern (BS).....	69
1.4.3 Modelo da tripla camada (TC) .....	70
1.5 <i>Caracterização de catalisadores</i> .....	74
1.5.1 Natureza ácido-base de catalisadores sólidos .....	75
1.6 <i>Catálise heterogênea</i> .....	79
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	83
2.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	83
2.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	83
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	85
3.1 <i>Reagentes e procedimentos experimentais</i> .....	85
3.1.1 Preparo dos catalisadores .....	85
3.1.1.1 Coprecipitação.....	85
3.1.1.2 Impregnação.....	86
3.1.1.3 Adsorção.....	86
3.1.2 Síntese dos substratos.....	87
3.1.2.1 Síntese do dimetil-4-nitrofenilfosfato (DMPNPhP).....	87

3.1.2.2	Síntese do dimetil-2,4-dinitrofenilfosfato (DMDNPhP).....	88
3.1.2.3	Síntese do dimetil-2-piridilfosfato (DM2PyP).....	88
3.1.2.4	Síntese do bis(2-piridil)etilfosfato (B2PyEP).....	89
3.1.2.5	Síntese do bis(4-clorofenil)etilfosfato (B4ClPhEP).....	89
3.2	<i>Equipamentos e programas usados na caracterização dos catalisadores</i> .....	91
3.2.1	Difração de Raios X de pó (DRX).....	91
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
3.2.3	Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	91
3.2.4	BET – Área Superficial, tamanho e volume do poro.....	91
3.2.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	92
3.2.6	Dessorção com temperatura programada (TPD) - TPD-CO <sub>2</sub> e TPD-NH <sub>3</sub> .....	92
3.3	<i>Equipamentos e programas usados na identificação dos substratos e produtos de reação</i> .....	93
3.3.1	Pureza dos substratos sintetizados.....	93
3.3.2	Identificação dos produtos das cinéticas.....	93
3.4	<i>Atividade catalítica – Medidas cinéticas</i> .....	94
3.4.1	Etapa 1) Vários catalisadores e um substrato – o DMPNPhP.....	94
3.4.1.1	Influência da temperatura no tratamento térmico e da quantidade de água presente no meio.....	95
3.4.1.2	Influência da relação mol de substrato/massa do catalisador na cinética da reação.....	95
3.4.1.3	Etapa 2) Vários substratos e um catalisador – o MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	95
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	97
4.1	<i>Caracterização dos catalisadores</i> .....	97
4.1.1	Composição dos catalisadores.....	97
4.1.2	Estrutura dos catalisadores.....	98
4.1.3	Propriedades texturais dos catalisadores.....	100
4.1.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	100
4.1.3.2	Determinação de área superficial.....	102
4.1.4	Acidez/basicidade do catalisador.....	106
4.1.4.1	Análises de Dessorção com Temperatura Programada - TPD de CO <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> .....	106
4.2	<i>Reação de propanólise do DMPNPhP catalisada por óxidos</i> .....	111
4.3	<i>Proposta de um mecanismo para a degradação do DMPNPhP</i> .....	120

4.4	<i>Degradação de ésteres de fosfato com o catalisador 5</i> .....	124
4.4.1	Triésteres triarílicos.....	124
4.4.2	Triésteres diarilalquílicos.....	129
4.4.3	Triésteres dialquilarílicos.....	133
4.4.4	Diésteres diarílicos.....	136
4.4.5	Diéster alquilarílico – Etil-2,4-dinitrofenilfosfato (EDNPhP) .....	146
4.4.6	Reutilização do catalisador.....	149
5	<b>CONEXÕES E APLICAÇÕES PRÁTICAS</b> .....	150
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	153
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	155
	<b>ANEXO 1</b> Pureza e identificação dos produtos .....	171
	<b>ANEXO 2</b> Nome e estrutura dos compostos.....	179



## JUSTIFICATIVA

A decomposição eficiente de compostos organofosforados representa um desafio de longa data.<sup>1,2</sup> Os triésteres de fosfato não apresentam funções biológicas, mas são encontrados em agrotóxicos e em armas químicas com diferentes aplicações. Na agricultura, têm seu uso como inseticidas e apresentam-se danosos ao meio ambiente devido à toxicidade e persistência.<sup>3</sup> Uma preocupação recorrente é a clivagem da ligação éster desses compostos a fim de torná-los menos ou não tóxicos para o ambiente e à vida através de um processo de detoxificação. Por outro lado, a clivagem da ligação éster em monoésteres e diésteres é de interesse, pois ocorre em sistemas biológicos, como é o caso das moléculas de DNA e RNA que apresentam o grupo diéster ligando os nucleotídeos individuais.

Um estudo prévio com a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial na presença de  $\text{Mg}^{2+}$  adsorvido mostrou que o material é potencialmente um bom catalisador para a hidrólise de um diéster de fosfato, o etil-2,4-dinitrofenilfosfato (**EDNPhP**).<sup>4</sup> Seguindo esse princípio, propõe-se realizar a síntese de misturas de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  e o estudo das suas propriedades físico-químicas, tais como: porosidade, área superficial e o caráter ácido-base da superfície e a relação de tais propriedades com a atividade catalítica nas reações de degradação de ésteres de fosfato.

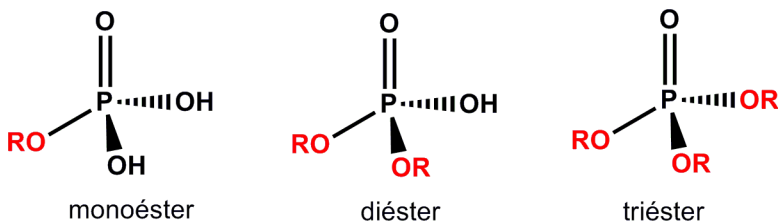
A proposta para a utilização de catalisadores heterogêneos está baseada na própria ideia dos processos degradativos que ocorrem no solo, na presença de misturas complexas de minerais e bactérias. Assim, por exemplo, o dimetil-4-nitrofenilfosforotioato sofre degradação quando adsorvido na bentonita e tal degradação pode ser significativamente maior quando na presença do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr).<sup>5</sup> Em outro caso, o metilparation também pôde ser eficientemente degradado por misturas binárias de óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ .<sup>6</sup>

A preparação de suportes catalíticos sólidos envolve a formação de partículas de tamanhos e formas variadas que geralmente são constituídas por óxidos, tais como:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>7,8</sup>  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>9</sup>  $\text{SiO}_2$ ,<sup>10</sup>  $\text{TiO}_2$ ,<sup>11-13</sup> ou na forma de mistura de óxidos.<sup>14</sup> Desde que com características superficiais adequadas, esses sistemas podem suportar a fase cataliticamente ativa,<sup>15-18</sup> geralmente nanopartículas de metais<sup>19</sup> ou óxidos de metais,<sup>9</sup> ou ainda atuarem diretamente como catalisadores para diversas reações.<sup>20,21</sup> O objetivo da síntese de uma mistura de

óxidos<sup>22,23</sup> com diferentes metais, tendo um suporte de referência, por exemplo, a  $\gamma$ -alumina com adições crescentes de outros óxidos, tais como de magnésio<sup>20,24,25</sup> zinco e cobre,<sup>26</sup> é obter materiais que tenham suas propriedades físico-químicas, dentre elas as ácido-básicas, alteradas quando comparadas com o suporte de referência. A modulação da acidez da superfície torna-se relevante para inúmeros processos químicos, com ênfase para a catálise.<sup>27</sup>

## 1 INTRODUÇÃO

Os ésteres de fosfato subdividem-se em três classes: monoésteres, diésteres e triésteres, conforme as substituições dos grupos hidroxilas no ácido fosfórico (**Figura 1**)



**Figura 1.** Classes de ésteres de fosfato.

A importância química de cada uma das classes está relacionada com a reatividade, a ocorrência natural e as funções que exercem em sistemas biológicos. Os monoésteres e diésteres ocorrem naturalmente e estão ligados a inúmeros processos biológicos. As reações de transferência do grupo fosforila que envolvem resíduos de aminoácidos representam um importante papel na sinalização em processos biológicos, transdução de energia, síntese de proteínas e replicação de material genético.<sup>28</sup> Já os triésteres, que não ocorrem naturalmente, têm sua maior importância devido à sua aplicação como inseticidas ou como agentes químicos de destruição, podendo agir como armas químicas.

As reações com **monoésteres de fosfato** têm sido usadas como parâmetro para estudar a seletividade em que se sucedem processos de fosforilação e desfosforilação.<sup>29,30</sup> Os estudos que reportam os processos catalíticos envolvendo reações de monoésteres estão, basicamente, voltados para sistemas que mimetizam os sítios catalíticos de enzimas,<sup>28</sup> já que uma reação de hidrólise de um monoéster alquílico dianiônico que possui um tempo de meia-vida de  $10^{11}$  anos, tem seu tempo reduzido para 17 ms na presença de uma enzima hidrolítica.<sup>31</sup> Os estudos catalíticos das reações envolvendo esses compostos buscam explicar o mecanismo, a influência do grupo de saída, o fato de o monoéster ser mono ou diânion, a influência do meio, etc.<sup>32,33</sup>

Os **diésteres de fosfato** estão presentes na estrutura do RNA e DNA, com o grupo fosfato ligando os nucleotídeos individuais. Quando o meio favorece a ionização do diéster, a carga negativa residual assegura uma maior estabilidade, dificultando a hidrólise, ao mesmo

tempo que retém tais moléculas no interior de membranas lipídicas.<sup>34</sup> A estabilidade química dos diésteres é que mantém a sequência de bases. Os grupos fosfodiésteres são também os sítios suscetíveis ao ataque das nucleases para reparação e destruição do DNA.<sup>35</sup> A eficiência catalítica de enzimas e catalisadores sintéticos leva em consideração a estimativa para o tempo de meia vida do DNA de 130.000 anos em pH 6,8 e 25 °C.<sup>36</sup> Entretanto, quando se considera apenas a quebra da ligação P-O, estudos com moléculas modelos em reações conduzidas a altas temperaturas, chegam a uma estimativa para a hidrólise espontânea de 31 milhões de anos.<sup>37</sup> Estudos que abordam a clivagem do RNA possuem um grande apelo científico devido as suas implicações e aplicações práticas, tais como as terapêuticas,<sup>38,39</sup> na produção de drogas antitumorais que bloqueiem a transcrição genética<sup>40</sup> e outras aplicações em biotecnologia.<sup>41,42</sup> Estudos recentes mostram que catalisadores apresentando íons metálicos constituem-se em uma estratégia promissora.<sup>39</sup> Nesse caso, dois fatores são determinantes na eficiência do catalisador: a sua orientação em relação ao sítio de clivagem e a sua interação com o estado de transição.<sup>39,43</sup>

Os **triésteres de fosfato** são reconhecidos pela sua toxicidade e por isso encontram aplicações na agricultura, e na produção de armas de guerra química. Considerando este último aspecto, foram desenvolvidas, de forma secreta, entre 1930 e 1950, na Alemanha, as primeiras substâncias tidas como agentes neurotóxicos, do tipo G (German-type).<sup>44</sup> O primeiro dessa classe foi o tabun (1936), depois o sarin (1938), soman (1944) e então, o ciclosarin (1948). Todos esses agentes foram produzidos em larga escala.

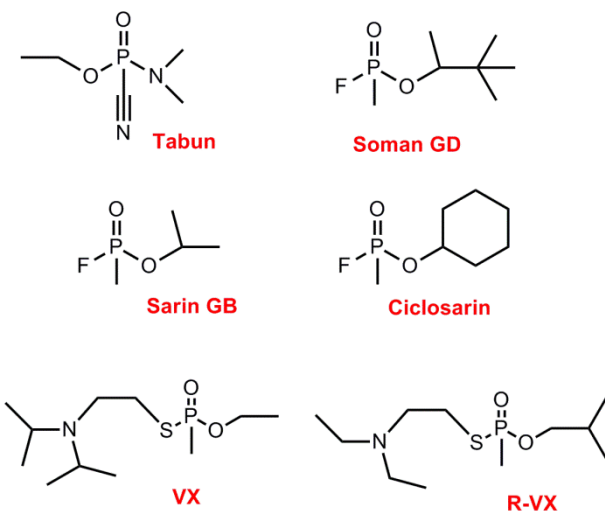
Já no início da década de 1950 na Grã-Bretanha surge o primeiro composto da classe VX (Venomous-type), o etil *S*-diisopropilaminoetil metil fosfotioato. A síntese desses compostos foi descoberta durante a tentativa de sintetizar novos inseticidas.<sup>44</sup> Assim, inúmeros compostos de reconhecida toxicidade foram produzidos para aplicações como armas químicas, durante o período da Guerra Fria, e outros encontraram aplicações como agrotóxicos. A ação do composto organofosforado tóxico baseia-se na sua propriedade de persistência no ambiente. A persistência diz respeito à resistência às reações de hidrólise e à baixa volatilidade. Nesse quesito, os agentes G se diferenciam dos agentes V. Esses últimos apresentam-se bastante persistentes, enquanto os do tipo G não são persistentes.<sup>45</sup>

Registros recentes têm sido feitos do uso das armas químicas pelo



Iraque contra o Irã e a população curda após a Primeira Guerra do Golfo Pérsico e nos diversos ataques terroristas no Japão na década de 90. Levando em consideração os efeitos desastrosos, a sociedade cobrou pelo fim da produção dessas armas químicas. Com efeito, em 29 de abril de 1997 entrou em vigor o tratado da Convenção Internacional Mundial sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenamento e Uso de Armas Químicas.<sup>45</sup> Esse tratado também objetivou que os países detentores dos estoques desenvolvessem métodos para a total destruição e detoxificação das armas.<sup>46</sup>

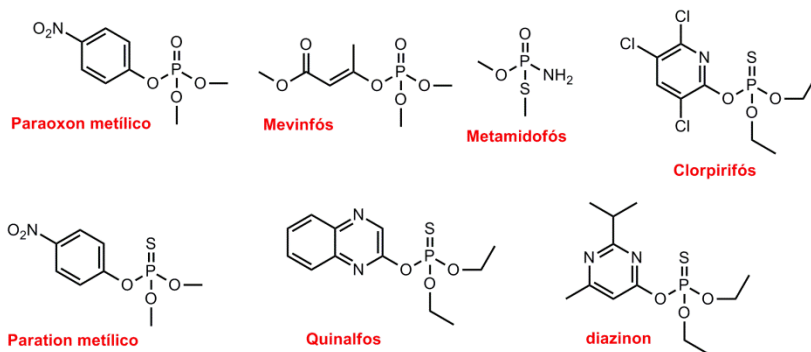
Após o período de produção, surgiu, então, outra preocupação: como degradar tais substâncias? Existiam grandes quantidades estocadas, principalmente nos Estados Unidos e na antiga União Soviética.<sup>44</sup> Nesse contexto, a Química fica na interface, uma vez que o conhecimento da área é imprescindível tanto para a produção como no desenvolvimento de métodos apropriados para a detecção<sup>47</sup> e degradação<sup>6</sup> e detoxificação das substâncias nocivas para o ambiente e à vida. A **Figura 2** apresenta o nome usual e as estruturas de triésteres de ação tóxica para armas químicas.



**Figura 2.** Agentes do tipo G e V usados como armas químicas.

O uso de agrotóxicos como inseticidas e herbicidas trouxe sérios agravantes para o ambiente, a saúde e a vida. Uma consequência disso são os efeitos da interação dos genes com o ambiente que se manifesta

através de doenças induzidas ambientalmente, destacando-se os processos degenerativos e o câncer. Essa interação é dada pelas particularidades estabelecidas entre os genes do metabolismo e a exposição aos agrotóxicos.<sup>48</sup> As estruturas e a nomenclatura de alguns agrotóxicos estão representadas na **Figura 3**.



**Figura 3.** Estruturas e nomenclatura comercial dos principais agrotóxicos.

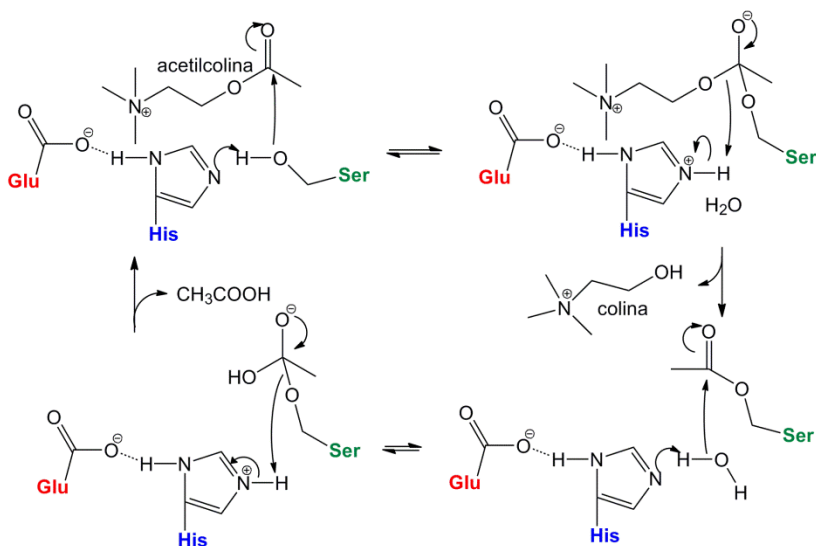
Os compostos tidos como agrotóxicos sofrem processos de ativação e desativação por proteínas específicas tais como as paroxonases (PON1), as enzimas do citocromo P450 (CYPs) e as glutationa *S*-transferases (GSTs). As CYPs são enzimas de fase I que catalisam reações de oxidação, o que explica, por exemplo, a conversão do inseticida paration em um componente tóxico ativo, o paraoxon.

A paroxonase sérica humana (PON1) é conhecida pela sua habilidade em catalisar a hidrólise do paraoxon em *p*-nitrofenol e ácido dimetil/dietilfosfórico, sendo esta via conhecida como uma forma de detoxificação.<sup>48</sup> A PON1 é uma enzima associada a uma lipoproteína de alta densidade, secretada principalmente pelo fígado, com propriedades protetivas nos casos de intoxicação por organofosforados e às doenças de coração.<sup>49</sup>

O paraoxon e demais triésteres de fosfato e muitos outros organofosforados exercem sua toxicidade via inibição da enzima acetilcolinesterase,<sup>50</sup> que hidrolisa o neurotransmissor acetilcolina. Quando o impulso nervoso atinge as terminações nervosas, a acetilcolina é liberada pelas fendas sinápticas e o sítio receptor da acetilcolina liga-se às membranas pós-sinápticas, causando a estimulação dos nervos das fibras ou músculos.<sup>44</sup> Neste caso, diz-se que a acetilcolinesterase age como um regulador do neurotransmissor

acetilcolina.

A hidrólise enzimática se dá via reações de adição nucleofílica e ácido-base ao sítio catalítico da acetilcolinesterase, constituído pela tríade de aminoácidos: serina, ácido glutâmico e histidina.<sup>51</sup> A interação acetilcolina e acetilcolinesterase é de natureza eletrostática através do nitrogênio carregado positivamente da acetilcolina com a carga negativa do sítio ácido da enzima. O grupo imidazol da histidina catalisa a acetilação do grupo hidroxil da serina e, subsequentemente, a enzima acetilada sofre o ataque nucleofílico da água.<sup>51</sup> O mecanismo é representado na **Figura 4**.



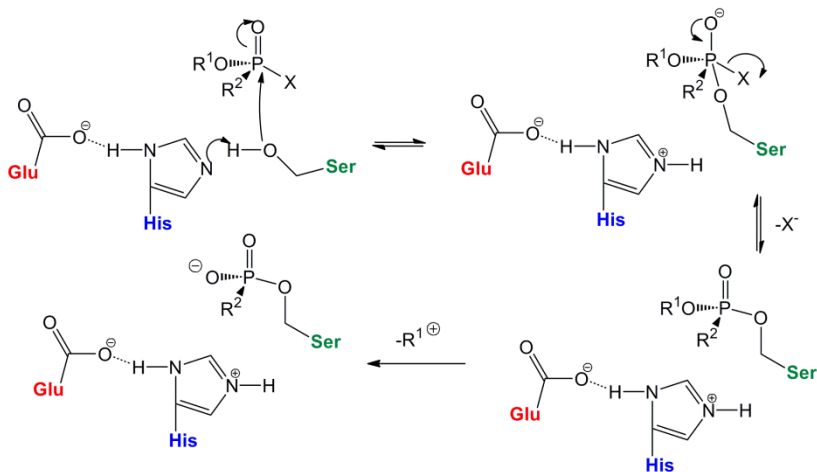
**Figura 4.** Mecanismo da hidrólise da acetilcolina. Adaptado da ref. [51].

O mecanismo que explica a toxicidade dos organofosforados, já por muito tempo utilizado,<sup>52</sup> descreve uma constante de inibição bimolecular que inclui a afinidade de ligação ao sítio ativo, bem como a velocidade de fosforilação. O resultado disso é uma acumulação de acetilcolina nos receptores muscarínicos, nicotínicos e no sistema nervoso central, ou de forma geral, sintomas de excesso colinérgico<sup>53</sup> e estimulação contínua das fibras nervosas.<sup>44</sup> A inibição da acetilcolinesterase é considerada irreversível, uma vez que ocorre a formação de um complexo mais estável entre o composto organofosforado e a enzima.<sup>50,54,55</sup> Entretanto, estudos recentes mostram

que o próprio mecanismo da interação da acetilcolinesterase com organofosforados, tido até então, é limitado, uma vez que constatou-se, com pesquisas em cérebros de rato, que a eficiência da fosforilação decresce com o aumento da concentração do organofosfato. Assim, tais estudos sugerem a existência de um segundo sítio de ligação que permite, por exemplo, ao paraoxon, se ligar de forma reversível, provocando modificações alostéricas e de impedimento estérico, o que dificulta a subsequente fosforilação ao sítio ativo da enzima, no qual ocorrem ligações irreversíveis.<sup>50</sup>

O mecanismo de inibição da acetilcolinesterase (**Figura 5**) se diferencia com a saída de um grupo fosfato e pelo fato de a enzima tornar-se fosforilada ao invés de acetilada.<sup>56</sup> Estudos teóricos mostram que a fosforilação acontece em duas etapas: uma de adição e outra de eliminação, sendo a primeira determinante da velocidade da reação e a última, a etapa rápida. Outra característica da fosforilação é a formação de um intermediário com geometria do tipo bipirâmide trigonal, diferente da acetilação, em que o intermediário tem o carbono da carbonila arranjado tetraedricamente.<sup>57,58</sup> A enzima fosforilada é estável, mas pode sofrer dois processos. O primeiro deles é a reativação da enzima via hidrólise, entretanto, em uma velocidade muito menor que para o caso da enzima acetilada. O segundo caso é conhecido como reação de envelhecimento, pela qual ocorre a quebra da ligação PO-C na enzima já inibida. Essa última via é completamente irreversível.<sup>59,60</sup>

Por fim, se a acetilcolinesterase deixa de ser produzida, os movimentos musculares involuntários cessam, deixando os órgãos como o coração e o pulmão inoperantes. Assim, com a ausência de oxigênio no sangue o indivíduo morre por sufocamento.<sup>61</sup>



**Figura 5.** Mecanismo da inibição da enzima acetilcolinesterase por um composto organofosforado. Adaptado da ref. [51].

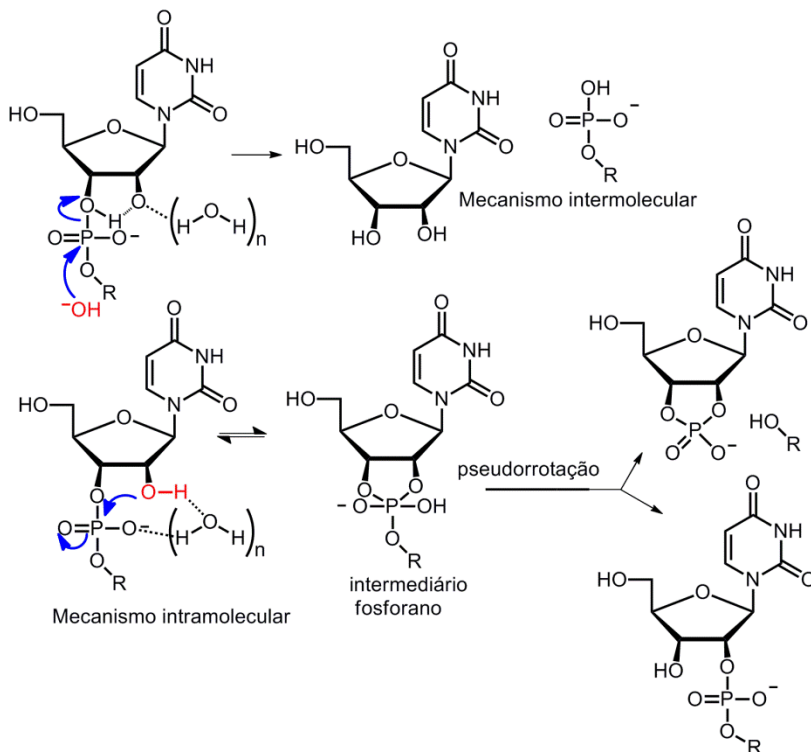
As vias pelas quais os ésteres de fosfato sofrem degradação são de interesse químico, tanto pela ótica de se compreender os mecanismos, como pela importância de se obter produtos de menor toxicidade. Os processos de hidrólise espontânea têm recebido especial atenção e muitos estão bem reportados na literatura. Entretanto, o desenvolvimento de estratégias para catálise, com a finalidade de quebrar ligações em ésteres de fosfato, estão sempre trazendo novas descobertas e contribuições. As estratégias que mais se destacam são aquelas vinculadas à catálise homogênea<sup>1,62,63</sup> que envolvem a presença de inúmeros nucleófilos,<sup>63,64</sup> íons metálicos,<sup>2</sup> catálise micelar,<sup>64</sup> polímeros,<sup>65</sup> etc. Ainda menos em evidência está o uso de catalisadores sólidos,<sup>6</sup> que por sua vez, será objeto deste trabalho.

A seguir serão apresentadas, de forma sucinta, as principais reações que envolvem ésteres de fosfato: catálise inter- e intramolecular, substituição nucleofílica, catálise ácida e básica e reações envolvendo íons metálicos e óxidos na degradação de compostos organofosforados.

## 1.1 Catálise inter- e intramolecular

Como já comentado, a estrutura do DNA e RNA é mantida graças às ligações fosfodiésteres que são, cineticamente, muito estáveis. Tal estabilidade acoplada à instabilidade termodinâmica permite a ação

catalítica das enzimas a fim de se controlar, biologicamente, as transformações envolvendo as ligações fosfodiésteres. As enzimas utilizam dois mecanismos para quebrar a ligação fosfodiéster. No primeiro, o nucleófilo é uma espécie que atua sobre a ligação a ser quebrada de maneira intermolecular. Um segundo mecanismo envolve o ataque intramolecular de um grupo adjacente ao fosfato reativo. A **Figura 6** exemplifica as duas situações de clivagem do RNA e ilustra, de maneira geral, os dois tipos de catálise.<sup>66</sup>



**Figura 6.** Clivagem do RNA através de catálise por mecanismo inter- e intramolecular. Adaptado da ref.[66]

Assim, algumas questões tornam-se relevantes, por exemplo, se as restrições que são próprias do mecanismo da catálise intramolecular resultam em diferenças nas ligações entre o grupo de saída e o nucleófilo, quando comparada com a catálise intermolecular.<sup>66</sup> A catálise intramolecular, na maioria das vezes, mostra-se mais eficiente.

Menger<sup>67</sup> discute muito bem essa questão e postula, com base em sua teoria espaço-temporal que *a velocidade da reação entre duas entidades A e B é proporcional ao tempo em que A e B permanecem a uma distância crítica.*

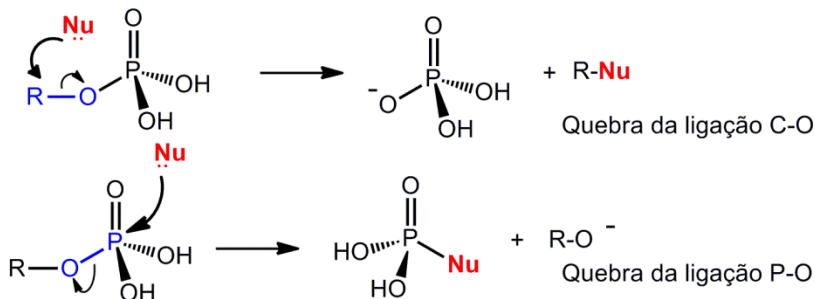
Cineticamente, as catálises intra- e intermolecular diferenciam-se por serem de primeira e segunda ordem, respectivamente. Incluindo isso às particularidades de cada processo, torna-se difícil compará-las entre si.<sup>68</sup> Surge, então, o conceito de molaridade efetiva (*ME*), de modo que se possa estabelecer uma relação entre as constantes de velocidade intra e intermolecular. A **Equação 1** estabelece essa relação através da concentração do nucleófilo ou eletrófilo na reação intermolecular, necessária para se equivaler, em termos de velocidade, à reação intramolecular. A unidade de *ME* é mol.L<sup>-1</sup> e traduz a concentração necessária para produzir um mesmo efeito do catalisador interno local.<sup>68-70</sup>

$$ME = \frac{k_{intramolecular} (s^{-1})}{k_{intermolecular} (mol^{-1} L \cdot s^{-1})} \quad \text{Eq. 1}$$

As duas propostas de catálise, inter- e intramolecular, englobam os casos mais específicos de catálise: nucleofílica, ácido-básica geral e por efeito de íon metálico. Essas especificidades serão abordadas nos tópicos seguintes.

### 1.1.1 Reações de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato

As reações de deslocamento nucleofílico sobre o átomo de fósforo tetracoordenado e pentavalente são, geralmente, altamente estereosseletivas, levando a uma completa inversão ou retenção da configuração.<sup>71</sup> Existem dois mecanismos aceitos, pelos quais as reações de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato procedem. Em um deles, o carbono da ligação P-O-C atua como eletrófilo e todo o grupo fosfato sai como grupo abandonador, sendo substituído pelo nucleófilo. No outro caso, o mecanismo envolve a quebra da ligação P-O. Neste, o ataque do nucleófilo é sobre o átomo de fósforo, tendo como grupo de saída um alcóxido ou arilóxido e a ligação C-O se mantém (**Esquema 1**).<sup>72</sup>

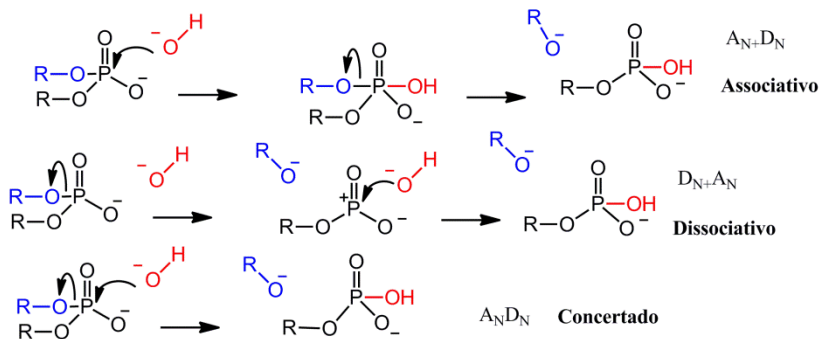


Esquema 1

Em geral, a quebra da ligação C-O ocorre quando o meio favorecer o grupo de saída ácido fosfórico, ou seja, em pH baixo. Entretanto, estudos mostram que é possível controlar a seletividade desse ataque nucleofílico em ésteres de fosfato cíclicos com anéis de cinco membros, em meio constituído por solvente orgânico, variando-se os nucleófilos: ânions hidróxido, metóxido, *tert*-butóxido, etc.<sup>73</sup> A partir desse trabalho, foi possível prever que ânions macios, como o tiometil, deveriam atacar preferencialmente o carbono ao fósforo. Com isso, conclui-se que afirmar se o mecanismo de substituição acontece via quebra da ligação carbono-oxigênio ou fósforo-oxigênio não é óbvio; depende da natureza do nucleófilo (maciez, dureza, efeito estérico), do meio, etc.<sup>73</sup>

Quando o ataque for sobre o átomo de fósforo a clivagem da ligação P-O leva a grupos de saída carregados negativamente. Assim, esse processo é favorecido quando os valores de pH forem maiores. Nesse caso, as características do átomo de fósforo de apresentar orbitais *d* disponíveis permitem a existência de espécies intermediárias com o fósforo pentavalente. A transferência do grupo fosforil pode acontecer, numa condição mais extrema, por dois modos que se sucedem por etapas: via **mecanismo associativo** ( $A_N+D_N$ ) ou **dissociativo**, tipo  $S_N1(D_N+A_N)$  com intermediários tendo o fósforo pentavalente ou trivalente, respectivamente. Uma terceira possibilidade refere-se a um processo **concertado** ( $A_ND_N$ ) em que a formação e a quebra da ligação ocorrem em uma única etapa. Ao contrário das reações que acontecem em etapas, no processo concertado ocorre a formação de uma única estrutura no estado de transição, sem a formação de um intermediário. O **Esquema 2** ilustra as três possibilidades.<sup>30,74</sup>



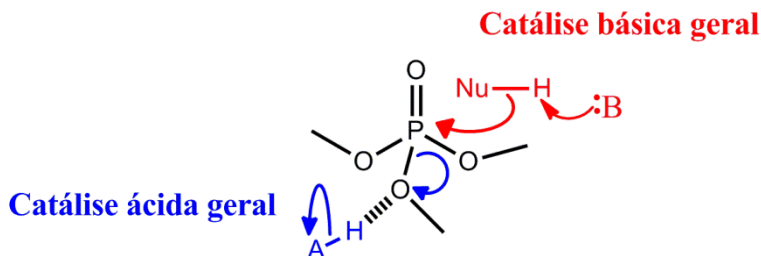


**Esquema 2** (Adaptado da ref.[72])

De maneira geral, na ausência de catalisador, a reatividade dos ésteres de fosfato vai depender do estado de *O*-alquilação ou arilação. Os monésteres podem reagir por um mecanismo dissociativo ( $D_N+A_N$ ) ou concertado ( $A_ND_N$ ) com um estado de transição solto. Já para os diésteres e triésteres, que apresentarem um bom grupo de saída, a tendência é reagirem via mecanismo concertado com a presença de estados de transição cada vez mais rígidos, até uma condição extrema que envolve um intermediário fosforano, típico de um mecanismo associativo e com um grupo saída ruim.<sup>75</sup>

### 1.1.2 Reações de catálise ácido-básica geral em ésteres de fosfato

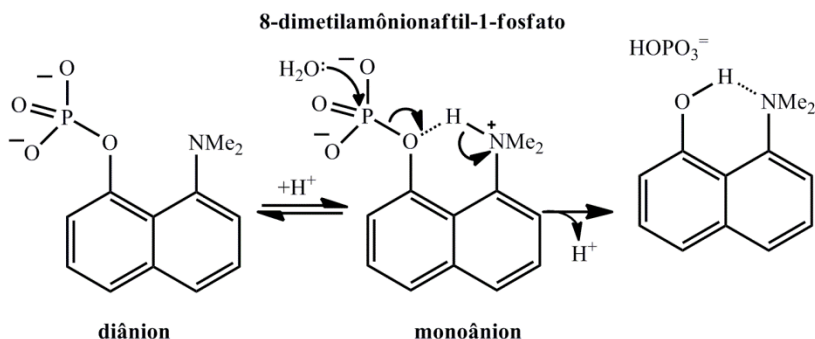
De forma simplificada, o **Esquema 3** ilustra o princípio da catálise ácido-básica geral envolvendo ésteres de fosfato.



**Esquema 3**

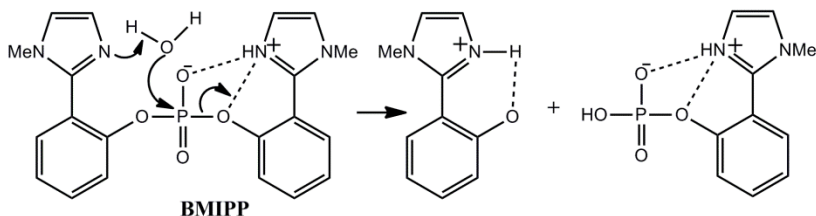
A catálise ácido-básica geral que explica a eficiência catalítica de muitas enzimas serve de parâmetro para a formulação de modelos catalíticos intramoleculares. A característica comum nesses sistemas é a

presença de fortes ligações de hidrogênio, tanto no produto como no estado de transição.<sup>76</sup> Exemplo disso é a transferência do grupo fosfato da espécie monoaniônica do 8-dimetilamônio-naftil-1-fosfato para a água, exibindo catálise ácido geral pelo grupo  $\text{NH}^+$  com a presença de forte ligação de hidrogênio, inclusive no reagente (**Esquema 4**).<sup>76</sup> Nesse caso, o aumento na velocidade é da ordem de  $10^6$  vezes, graças aos dois efeitos: a ação externa do nucleófilo e a catálise ácido geral intramolecular. Aqui, a explicação<sup>76,77</sup> se sustenta na necessidade de se fortalecer a ligação com o nucleófilo, por isso, o retardamento do estado de transição, para poder gerar a carga negativa no grupo de saída e assim, estabelecer forte ligação de hidrogênio, condição essa para que se proceda a transferência de próton.



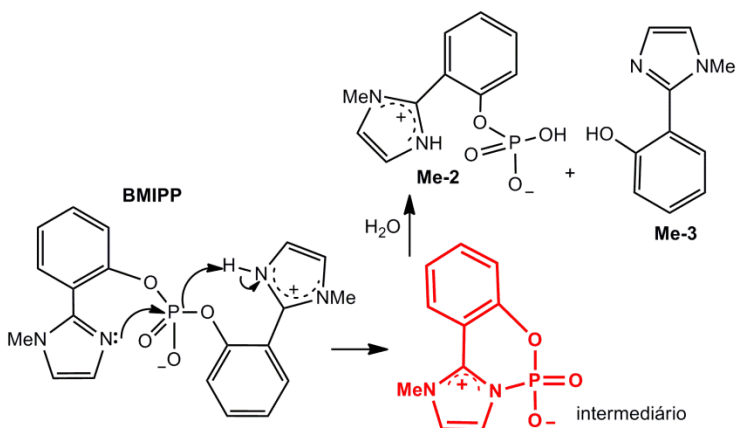
**Esquema 4** (Adaptado da ref.[76])

Inúmeros outros exemplos de catálise ácido-básica geral intramolecular envolvendo o grupo imidazol têm sido reportados na literatura.<sup>78,79</sup> O mecanismo usualmente aceito da ação da ribonuclease A é que um grupo imidazol, quando desprotonado, age como base geral e outro grupo na sua forma protonada, age como ácido geral que interage com o grupo de saída.<sup>79</sup> Estudos com o diéster de fosfato bis(2-(1-metil-1*H*-imidazolil)fenil)fosfato **BMIPP** mostraram que o efeito catalítico resulta da combinação de fatores: (1) uma ativação favorável da molécula de água via catálise básica geral e (2) a transferência concertada de prótons do catalisador ácido geral para o átomo de oxigênio com rotação do imidazólio para atingir planaridade com o grupo fenil no estado de transição (**Esquema 5**).<sup>79</sup>



**Esquema 5** (Adaptado da ref. [79])

Estudos adicionais com o **BMIPP** foram desenvolvidos para confirmar se o mecanismo de fato ocorreria como proposto pelo **Esquema 5** ou por catálise nucleofílica intramolecular pelo grupo imidazol e também, com catálise ácida intramolecular, conforme representado no **Esquema 6**.<sup>80</sup> No caso, somente com técnicas avançadas de espectrometria de massa (LTQ-FT) é que foi possível detectar um intermediário cíclico fosfoimidazol, que por sinal é muito instável. Com base nesses resultados e com auxílio de cálculos teóricos, foi possível esclarecer o mecanismo cinético, o qual mostrou ser favorável a um mecanismo nucleofílico ao invés de catálise básica geral. Vale lembrar que o produto cinético é o mesmo para os dois casos, daí a importância de se detectar o intermediário cíclico. As cinéticas em função do pH levaram a um perfil em forma de sino, coerente com uma catálise bifuncional com efeito máximo na velocidade na faixa de pH 6,5-6,8, faixa essa em que um imidazol estará na forma protonada e outro desprotonado e que a forma mais reativa é a dipolar iônica.<sup>80</sup>



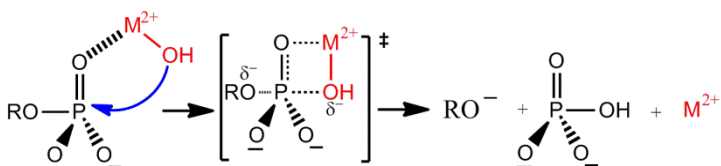
**Esquema 6** (Adaptado da ref. [80])

Por fim, vale salientar a diferença entre catálise nucleofílica e reações nucleofílicas envolvendo ésteres de fosfato. Em reações de dialquilarilfosfatos e alquilarilfosfatos, em particular o composto dietil-2,4-dinitrofenilfosfato, foi evidenciada a catálise nucleofílica pelo imidazol. Nesse caso, o catalisador regenerado no processo pôde ser identificado na forma livre no final da reação.<sup>81</sup> Por outro lado, um exemplo de reação nucleofílica é o caso do dietil-2,4-dinitrofenilfosfato que reage com a hidroxilamina gerando um produto *O*-fosforilado que se decompõe na presença de excesso de hidroxilamina produzindo uma diimida.<sup>82</sup>

### 1.1.3 Reações de catálise em ésteres de fosfato envolvendo íons metálicos

Para elucidar a eficiência dos íons metálicos na clivagem de ésteres de fosfato vale recorrer, novamente, à eficiência catalítica das enzimas especializadas, tais como as metaloenzimas que possuem íons metálicos como cofatores. Exemplo disso são as fosfatases que são capazes de clivar o DNA e RNA em questão de segundos.<sup>72,83</sup> Com base nessa inspiração surge o desenvolvimento de catalisadores com íons metálicos com a função de quebrar ligações de ésteres de fosfato.

Já é sabido que a eficiência dos íons metálicos se deve à capacidade que estes têm de atuarem como: i) ácidos de Lewis ao se coordenarem ao oxigênio do grupo fosforila; ii) bases de Brønsted, aumentando a capacidade nucleofílica do nucleófilo por gerar sua forma iônica; iii) por promoverem a intramolecularidade induzida, posicionando o nucleófilo em linha de ataque; e iv) por estabilizarem o grupo de saída e o estado de transição,<sup>66,72</sup> como representado pelo **Esquema 7**.<sup>84</sup>



**Esquema 7** (Adaptado da ref. [84])

Uma característica distinta das fosfatases alcalinas é o fato das mesmas apresentarem, em cada subunidade, dois íons Zn(II) e um íon Mg(II). Graças às técnicas de cristalografia de alta resolução é possível

saber que os dois íons  $Zn(II)$  formam um centro binuclear com uma ponte conectando ao produto fosfato. O  $Zn(II)$  fica a uma distância de 4 Å. Já os íons  $Mg(II)$  se distanciam dos íons zinco em 5-7 Å e, aparentemente, não interagem com o substrato. A questão, a saber: qual a influência desses íons metálicos e das cadeias de aminoácidos presentes nessas enzimas fosfatases no processo de clivagem dos ésteres de fosfato?<sup>28</sup>

O  $Zn(II)$  é um ácido de Lewis muito efetivo e com propriedades redox bem definidas. Tais propriedades fazem com que esse íon esteja associado a inúmeros processos catalíticos de hidrólise em sistemas biológicos. Quando o  $Zn(II)$  está coordenado por moléculas de água, consegue gerar o nucleófilo  $OH^-$  em pH em torno de 8,8, baixando em 6-7 unidades se comparada com uma condição sem a presença do íon metálico. O  $Zn(II)$  coordenado às enzimas fosfatases alcalinas reduz o  $pK_a$  do grupo hidroxil da serina, gerando o alcóxido que irá atacar o éster de fosfato. Já o outro íon zinco estabiliza a carga negativa do grupo de saída. Assim, de maneira geral, os dois íons  $Zn(II)$  interagem com o fosfato de modo a diminuir a carga líquida negativa e também estabilizando o intermediário pentacoordenado, com geometria do tipo bipirâmide trigonal.

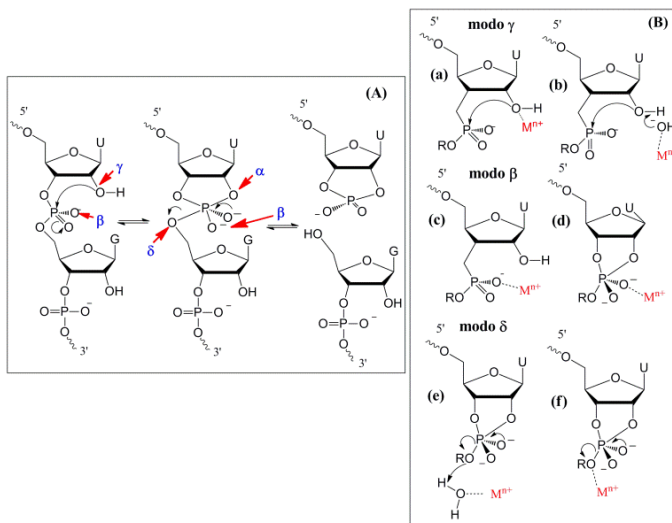
A participação dos íons  $Mg(II)$  não é tão evidente. O íon fica coordenado a duas proteínas pelo carboxilato, uma treonina pelo grupo hidroxil e três moléculas de água. Pelo menos uma dessas moléculas de água interage por meio de ligação de hidrogênio ao fosfato e ao hidroxil da serina, interferindo na reatividade e orientação desses grupos. Além disso, deve contribuir na organização da estrutura e na transferência de próton do e para o sítio ativo.<sup>28</sup>

As fosfatases ácidas, mais especificamente, as conhecidas como fosfatases ácidas púrpuras, apresentam um centro binuclear Fe-Fe nas enzimas dos mamíferos e Fe-Zn nas enzimas de plantas. As enzimas de mamíferos podem existir na forma oxidada (cor púrpura)  $Fe(III)-Fe(III)$  com pouca ou nenhuma atividade catalítica; ou na forma reduzida (cor rosa)  $Fe(III)-Fe(II)$ , que é a forma cataliticamente ativa. A cor púrpura ou rosa se deve a um processo de transferência de carga do fenolato da tirosina para o íon férrico. A contribuição dos íons ferro na forma di e trivalente se deve por este se ligar ao substrato fosfato aniônico, aumentando substancialmente a eletrofilicidade do fósforo. Outra questão é a de disponibilizar o nucleófilo hidróxido para deslocar o fosfato do intermediário fosforil.<sup>28</sup>

O Fe(III) coordenado à tirosina se mostra um centro elétron-deficiente atípico, justamente pelo fato de o íon férrico ser um ácido de Lewis muito forte (íon pequeno com alta concentração de carga). Assim, é compreensível porque as enzimas utilizam o íon férrico, já que é o único nos sistemas biológicos que apresenta estado de oxidação 3+ com tamanha estabilidade, diminuindo significativamente o  $pK_a$  da água coordenada.<sup>28</sup> De maneira geral, essa contribuição dos íons metálicos de diminuir o  $pK_a$  da água, é mostrada em vários estudos e com estudos modelos envolvendo vários íons metálicos.<sup>38,39</sup>

Assim, os íons metálicos atuam na catálise básica geral intramolecular quando coordenam-se aos íons hidróxidos e também na catálise ácida geral ao coordenarem-se às moléculas de água.<sup>72,85</sup> Estudos mais acurados buscam explicar, em termos mecanísticos, a ação dos íons metálicos.<sup>28,84</sup>

Atualmente, sabe-se que as ribozimas atuam, cataliticamente, através de quatro modos distintos:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (**Figura 7A**). O aumento na velocidade para cada um dos modos é 100,  $10^5$ ,  $10^6$  e  $10^6$ . A **Figura 7B** ilustra a ação das metalonucleases nos respectivos grupos. Como as ribonucleases incrementam a velocidade em um fator maior que  $10^{12}$  vezes, compreende-se que existe uma combinação que envolva os quatro modos.<sup>39</sup>



**Figura 7.** (A) Ação das ribozimas na clivagem do RNA. (B) Estratégias catalíticas usadas por metaloenzimas sintéticas. Adaptado da ref. [39].

Quanto à ação das metalonucleases, não existe consenso se ocorre ligação direta do metal ao grupo 2' hidroxil (Esquema **7B(a)**) ou por desprotonação do 2' hidroxil por um íon metálico com ligante hidroxó (Esquema **7B(b)**), ou ainda por mecanismos que envolvam a participação do solvente.<sup>75,86,87</sup> Estudos de perfil de pH com um catalisador dinuclear com Zn(II) como íon metálico revelam que a espécie ativa é o complexo hidroxozinco(II), agindo como uma base geral, desprotonando o 2' hidroxil.<sup>38,39</sup>

É possível, inclusive, obter-se uma correlação de Brønsted entre o  $pK_a$  do ligante aquo e a constante de velocidade de segunda ordem, quando se compara um catalisador com semelhança nos ligantes e no número de coordenação, sugerindo que quanto mais básico o hidróxido do metal, mais ativo o catalisador.<sup>39</sup>

As duas questões que se tornam relevantes nas estratégias do Esquema **7Bc-d** correspondem à atuação do íon ou complexo metálico no aumento da eletrofilicidade do átomo de fósforo, bem como seu papel na estabilização do estado de transição. Dados cristalográficos mostram que uma metalodinuclease pode apresentar um efeito ácido de Lewis duplicado. Já nas estratégias do Esquema **7Be-f** observa-se o íon metálico assistindo ao grupo de saída por meio de catálise ácida geral (Esquema **7Be**) ou ligando-se diretamente ao grupo de saída (Esquema **7Bf**).<sup>39</sup>

Por fim, vale considerar os estudos mecanísticos, teóricos e experimentais, que levam em consideração a ação catalítica de catalisadores artificiais ou enzimas que não contêm íon metálico, que apresentam um íon metálico e os casos com a participação de dois íons metálicos. De antemão, pode-se dizer que existem mudanças substanciais nos mecanismos de reação para cada caso. Na ausência de íon metálico o mecanismo preferencial é aquele que se sucede em etapas  $D_N+A_N$ . Na presença de dois íons metálicos, o mecanismo que fica estabilizado em sua maior extensão é aquele que se dá em etapas do tipo associativo  $A_N+D_N$ . Dois são os fatores que contribuem para tal mudança: o aumento na altura da barreira do processo  $D_N+A_N$  e a diminuição na barreira do processo  $A_N+D_N$ . Já a presença de um íon metálico conduz para um processo concertado  $A_N D_N$ .<sup>87</sup>

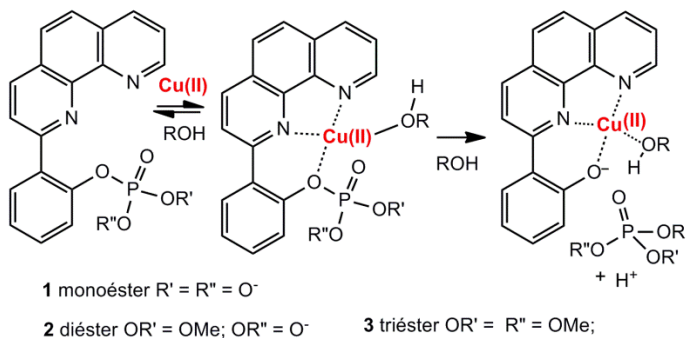
Embora a presença do metal permita que a reação ocorra via mecanismo concertado com um estado de transição simétrico  $C_{2v}$ , esse caminho reacional tem uma barreira energética muito maior que aquele caminho, geometricamente similar, que se dá em etapas, por isso,

improvável. O efeito da solvatação no caso que envolve dois íons metálicos produz uma mudança drástica na altura da barreira energética do estado de transição: 28 kcal mol<sup>-1</sup> (sem metal); 24 kcal mol<sup>-1</sup> (com metal) e 15 kcal mol<sup>-1</sup> (com metal, incluindo a solvatação). No caso em que não há a presença de íon metálico observa-se uma diminuição mínima na altura da barreira quando inclui-se a solvatação.<sup>87</sup>

Os estudos voltados para o caso que envolve o catalisador com um único centro metálico mostram que existe uma barreira energética muito maior que nos outros dois casos. A explicação é que um íon metálico pode tanto dificultar a perda do grupo de saída como a ação do nucleófilo, dependendo de qual espécie esteja ligada, sem potencializar o processo A<sub>N</sub>+D<sub>N</sub>, como acontece quando tem dois íons metálicos. Aqui, em particular, somente o processo concertado pôde ser observado e com uma barreira energética similar àquela de dois íons. A solvatação não diminui a altura da barreira. Com base no exposto, é compreensível o motivo de existirem as fosfatases com dois ou sem íons metálicos, mas não ocorrerem fosfatases verdadeiras que contenham apenas um centro metálico.<sup>87</sup>

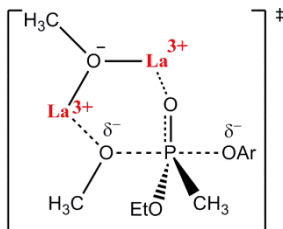
Brown e colaboradores<sup>75</sup> investigaram o efeito do íon metálico Cu(II) na estabilização do grupo de saída para a reação de solvólise de uma série homóloga de mono-, di- e triésteres, em metanol, etanol e água, conforme representado no **Esquema 8**.<sup>75</sup> Nesse caso, o grupo de saída contém centros de complexação que facilitam a aproximação do Cu(II), contribuindo para o afrouxamento do estado de transição e a consequente clivagem P-O-(grupo de saída), reduzindo a participação do nucleófilo na liberação do grupo de saída. Assim, foi proposto um estado de transição mais adiantado com respeito à interação P-nucleófilo com uma pequena mudança na extensão da clivagem P-O-(grupo de saída). A atuação catalítica do Cu(II) se deve à conversão de um grupo de saída ruim, o 2-(2-fenantrolil)fenolato em um grupo de saída muito melhor. Estudos envolvendo triésteres mostraram que quanto menor a contribuição de nucleófilos oxaniônicos ( $\beta_{nu}$ ) melhor o grupo de saída.<sup>88</sup> Em uma condição limite, com um grupo de saída muito bom, o nucleófilo efetivo terá a concentração máxima em solução, no caso o próprio solvente.<sup>75</sup> Estudos com o íon Cu(II) são de destacado interesse pelo fato de este íon estar presente em sistemas biológicos.<sup>89,90</sup>





**Esquema 8** (Adaptado da ref. [75])

Os íons  $La^{3+}$  também mostram-se eficientes nos processos catalíticos de clivagem de ligação éster de fosfato.<sup>2,91</sup> Gráficos de Brønsted para a metanólise de um *O*-etil *O*-aril metilfosfonato catalisada por íons  $La^{3+}$  fornecem valores de  $\beta_{GS}$  de  $-1,26 \pm 0,06$ . Esse valor, bastante negativo, sugere que a clivagem do grupo de saída é bem mais pronunciada que aquela comparada com a reação com o metóxido. Igualmente a metanólise de um *O,O*-dietil *O*-aril fosfato fornece um valor de  $\beta_{GS}$  igual a  $-1,43 \pm 0,08$ , quando catalisada por íons  $La^{3+}$ . Com base nisso, é possível concluir que trata-se de um processo associativo com deslocamento concertado do grupo de saída. A proposta do estado de transição, elaborada com base em vários estudos, inclusive de efeito isotópico do solvente e uma constante de equilíbrio de ligação, é mostrada na **Figura 8**. O parâmetro de Lesser para essa reação catalisada é obtida pela relação  $-\beta_{GS}/\beta_{eq}$  com  $1,26/1,5$  igual a  $0,84$  que corresponde a um estado de transição com extensiva clivagem em direção à ligação P-OAr. A metanólise com íon  $La^{3+}$  de um fosfonato mais reativo da série estudada acelera a velocidade em  $8,5 \times 10^7$  vezes e um  $t_{1/2}$  de  $0,026$  s, se comparada com a catálise com o metóxido. Já para um fosfonato menos reativo a reatividade aumenta em  $7,8 \times 10^5$  vezes com um  $t_{1/2}$  de  $1,37$  h.<sup>91</sup>

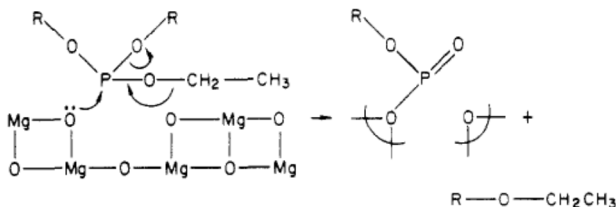


**Figura 8.** Proposta de estado de transição de uma metanólise catalisada por íons  $\text{La}^{3+}$ . Adaptado da referência [91].

## 1.2 Óxidos na degradação de compostos organofosforados

Estudos envolvendo superfícies e a degradação de organofosforados têm sido abordados sob vários aspectos e dividem-se, basicamente, nas investigações que envolvem argilas naturais e óxidos sintéticos.

Inicialmente, estudos em fase gasosa de adsorção com triálquilfosfatos em superfície de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  mostraram que a porção do fosfato  $\text{P}=\text{O}$  é a que preferencialmente se adsorve, quimicamente, à superfície termicamente ativada.<sup>92</sup> Além da adsorção, tais compostos ficam suscetíveis à decomposição por um mecanismo que passa por duas importantes reações: substituição nucleofílica ao átomo de fósforo e substituição nucleofílica ao átomo de carbono alquílico (**Figura 9**). Tal mecanismo também foi proposto na decomposição de fosfonatos na presença de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>93</sup>



**Figura 9.** Mecanismo proposto para a decomposição de triésteres alquílicos na superfície de  $\text{MgO}$ .<sup>93</sup> Reproduzido com a permissão de Lin, S-T. & Klabunde, K. J. *Langmuir* 1, 600-605, 1985. Copyright 2013 American Chemical Society.

A adsorção do paraoxon etílico em pentano foi investigada com uma série de nanocristais de óxidos de metais do grupo(II) ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  e

Ba) com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Constatou-se que as formas mais apropriadas para a adsorção do paraoxon são aquelas com as misturas de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais especificamente as formas espinélios  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , com destaque para este último. Evaporando-se o solvente, foi investigado o processo de decomposição do composto adsorvido por espectrofotometria de infravermelho, a qual revelou que a decomposição é mais efetiva quanto melhor e mais rápida for a adsorção. A variação na reatividade dos óxidos testados está relacionada com as diferenças nas propriedades de área superficial e morfologia da superfície. Sugere-se que a destacada reatividade de óxidos com a mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  se deve à combinação das propriedades de base de Lewis e grande volume de poro do  $\text{MgO}$  com as de elevada área superficial da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>94</sup>

Surgiram vários trabalhos, envolvendo nanocristais de  $\text{CaO}$ ,<sup>95</sup>  $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>96</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>97,98</sup> e principalmente de  $\text{MgO}$  para a degradação de agentes de guerra.<sup>99-102</sup> As principais vantagens apontadas são que esses óxidos são de baixo custo, estáveis, fáceis de serem manuseados e estocados e com uma grande capacidade de adsorção,<sup>94</sup> apresentando-se potencialmente efetivos na remoção de substâncias que comprometem o meio ambiente.

Inúmeras são as técnicas que ajudam a elucidar os mecanismos da interação dos compostos organofosforados com a superfície de óxidos. Em um viés aparecem os cálculos químicos computacionais de definir pequenos aglomerados de átomos como sistemas com sítios irregularmente distribuídos.<sup>103</sup> Já os métodos periódicos *ab initio* são apropriados quando se quer avaliar as distribuições regulares dos sítios.<sup>103-105</sup> Para modelar a adsorção de moléculas com a superfície, parte-se do princípio que tanto as forças de interações que atuam entre as moléculas a serem adsorvidas, bem como das moléculas com a superfície, devem ser consideradas. Quanto maior o número de moléculas adsorvidas na superfície maior a contribuição das interações laterais entre as moléculas em si. Então, quando se considera uma adsorção em monocamada, isso só vai de fato ocorrer, se as interações intermoleculares forem menores que as interações entre as moléculas e a superfície. A distribuição em monocamada ou em agregados também depende do grau de sítios defeituosos da superfície.<sup>103</sup>

A especificidade da interação do sarin e soman foi investigada no mineral dickita com uso de estudos computacionais ONION *ab initio*. Teoricamente, moléculas de sarin e soman podem ser adsorvidas tanto em centros tetraédricos como octaédricos. Uma análise topológica da

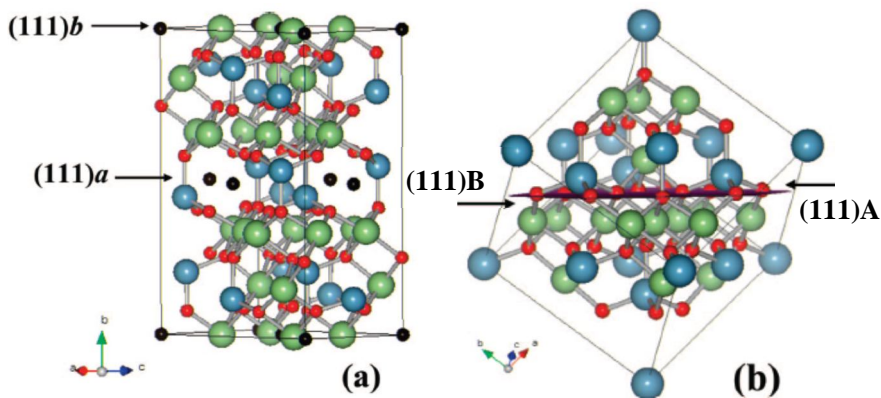
densidade eletrônica revela que a adsorção de dois tipos de moléculas investigadas ocorre por múltiplas ligações de hidrogênio. Nos sítios octaédricos tais ligações ocorrem entre os átomos de oxigênio e o grupo metil do sarin e o soman com os grupos hidroxil da superfície. Já nos sítios tetraédricos as ligações de hidrogênio são estabelecidas entre o oxigênio basal da superfície com o grupo metil do sarin e soman. Essa adsorção provoca mudanças na polarização e nos parâmetros geométricos das moléculas adsorvidas. Assim, quanto maior a ligação das moléculas com a superfície maior a transferência de densidade eletrônica. A adsorção ocorre preferencialmente nos sítios octaédricos, devido às contribuições eletrostáticas e de deslocalização de ligação, uma vez que a energia de adsorção é duas vezes maior que aquela dos sítios tetraédricos.<sup>105</sup>

A adsorção do sarin e soman também foi investigada, teoricamente, sob a superfície de nanocristais de MgO com estudos envolvendo pequenos e grandes agregados. Pequenos fragmentos hidroxilados de MgO podem adsorver fisicamente o sarin por meio de interações do tipo ligações de hidrogênio, íon-dipolo e dipolo-dipolo. Essa adsorção é dita não destrutiva. Entretanto, fragmentos de MgO não hidroxilados levam à adsorção química e à destruição do composto, uma vez que se formam ligações covalentes entre a molécula adsorvida e a superfície. As mudanças nos parâmetros geométricos, polarização e densidade eletrônica também são mais significativas no caso da quimissorção. A decomposição nos fragmentos não hidroxilados acontece porque o átomo de flúor é removido do sarin e transferido para a superfície, ligando-se ao átomo de magnésio.<sup>106</sup>

Os fatores que se destacam na efetiva reatividade catalítica em óxidos e também em argilas minerais são: a natureza do sítio ácido, o sítio de adsorção, o cátion central, o tamanho do fragmento e a presença de água. Os compostos organofosforados podem ser adsorvidos física- e quimicamente em determinados sítios.<sup>104</sup>

O dimetilmetilfosfonato (**DMMP**) tem sido utilizado como um modelo para o comportamento de agentes de guerra devido a sua menor toxidez. Foi investigado o efeito da hidroxilação da superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a adsorção do **DMMP**, do sarin e do VX utilizando-se das ferramentas da teoria da densidade funcional. A consideração inicial foi que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma massiva (*bulk*) pode ser representada por um modelo de espinélio defeituoso (**Figura 10a**). Os planos da superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são nomeados de acordo com os planos correspondentes à

estrutura do espinélio. O plano (010) de uma célula unitária de um espinélio defeituoso corresponde ao plano (111) da estrutura cúbica do espinélio (**Figura 10b**). A superfície mais estável é (111)*a* e é formada fazendo-se um corte na camada dos centros vacantes. A superfície consiste de sítios tetraédricos insaturados e dois tipos de sítios O, sendo um deles (*O<sub>a</sub>*) coordenado três vezes: um de  $Al_{\text{tetraédrico}}$  e dois de  $Al_{\text{octaédrico}}$ . O sítio *O<sub>b</sub>* é coordenado quatro vezes, sendo que fica faltando um  $Al_{\text{tetraédrico}}$  nas vizinhanças e assim fica coordenado somente a três sítios de  $Al_{\text{octaédrico}}$ .<sup>107</sup>



**Figura 10.** Modelo para a) espinélio defeituoso e b) organização de um espinélio ideal de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . As esferas azuis, verdes e vermelhas são  $Al_{\text{tetraédrico}}$ ,  $Al_{\text{octaédrico}}$  e O, respectivamente. As esferas pretas em (a) representam as vacâncias de  $Al_{\text{tetraédrico}}$ .<sup>107</sup> Reproduzido com a permissão de Bermudez, V. M. J. Phys. Chem. C 113, 1917-1930, 2009. Copyright 2013 American Chemical Society.

Os resultados indicaram que: (i) a adsorção do VX, na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  livre de OH, se dá, preferencialmente, via ligação dativa  $Al\text{---}O=P$  ao invés de  $Al\text{---}N$  ou  $Al\text{---}S$  e igualmente para o **DMMP** e o sarin. A ligação acontece nos sítios de  $Al_{\text{tetraédrico}}$ ; (ii) para a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hidroxilada, a adsorção está relacionada com a configuração e a natureza dos tipos de sítios que contêm grupos OH; (iii) pela energia de desprotonação os sítios de OH da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentam diferença na força ácida. Os sítios do tipo III, aqueles que ficam situados abaixo da banda 2p do O são os mais ácidos, com os quais são estabelecidas as ligações mais fortes,

comparadas com outros sítios hidroxilados. Nesse caso, somente uma ligação é formada entre o grupo fosfonil e o grupo OH. Ainda assim, mesmo as interações mais fortes não se comparam àquelas  $Al_{tetra}---O=P$  na superfície livre de OH; (iv) a amina do VX é capaz de abstrair um próton dos sítios tipo III; (v) também são estabelecidas ligações de C-H---O entre os grupos  $CH_3$  das moléculas adsorventes e o O da superfície (hidroxilada e não), no entanto, bem mais fracas que  $P=O---HO$  (tipo III); (vi) o impedimento estéreo afeta a adsorção mais intensamente na superfície hidroxilada que a livre de grupos OH. Esse efeito também é maior quando o *cluster* levado para análise também for maior.<sup>107</sup>

Contudo, os maiores desafios residem na compreensão dos processos envolvidos na catálise, da interação molécula-superfície, das particularidades de cada sistema para que se possa transcender os estudos laboratoriais e em disponibilizar estratégias e técnicas para tratamento da água, do solo, etc.<sup>61</sup> É paradoxal o fato de que inúmeros organofosforados sejam usados com agrotóxicos, os quais persistem na água e solo, e ainda assim ser limitado o conhecimento das interações que esses estabelecem com as superfícies dos sistemas heterogêneos.<sup>104</sup>

### 1.3 Preparo de sólidos para uso em catálise

#### 1.3.1 Coprecipitação

A coprecipitação consiste na precipitação simultânea de um ou mais metais com o suporte.<sup>108</sup> O método tem sido largamente utilizado para o preparo de catalisadores comerciais para a produção do metanol, hidrogenação, oxidação do butano, etc. Entretanto, exige um controle das condições, uma vez que a área superficial, o volume do poro, o tamanho e a forma da partícula são determinados e controlados pela aglomeração das partículas primárias e secundárias.<sup>109</sup>

Uma vantagem da coprecipitação sobre a impregnação está na quantidade da espécie ativa sobre o suporte que pode ser atingida, chegando entre 60-80 %, comparada com a impregnação que geralmente é inferior a 30 %. Pela coprecipitação é possível atingir um bom grau de dispersão do metal e, além disso, é possível depositar misturas de metais ou mesmo não metais em um único processo.<sup>18,110</sup>

Em virtude da complexidade dos fenômenos envolvidos na coprecipitação, tais como: elevados níveis de supersaturação, baixa estabilidade das soluções supersaturadas, mudanças ou reações

secundárias da fase sólida formada e mudanças químicas durante o envelhecimento do precipitado, aliada às limitações de informações vinculadas em publicações de periódicos especializados, torna-se difícil compreender muitos dos princípios básicos da coprecipitação.<sup>110</sup> Todavia, os princípios da precipitação e nucleação desempenham papel crucial.

A obtenção de partículas de óxidos com tamanho e propriedades desejáveis está diretamente relacionada com as etapas envolvidas no processo de preparação: precipitação, filtração, lavagem, moagem, secagem e calcinação, entre outras, sendo a precipitação e as condições para que esta ocorra, fatores determinantes para a atividade catalítica.<sup>110</sup> As propriedades de diferentes  $\gamma$ -aluminas, considerando-se os diferentes métodos de obtenção, têm sido investigadas: o **tamanho da partícula**, a **área superficial**, **volume do poro**, a **natureza química do material** e outras características que potencializam a eficiência do catalisador.<sup>110</sup> Assim, diferentes metodologias de síntese seguem uma rota básica, pela qual há a presença de um agente precipitante (carbonato ou bicarbonato de amônio) e o nitrato de alumínio em meio aquoso.<sup>111-113</sup>

A precipitação depende de etapas precedentes que são: mistura de líquidos, nucleação e crescimento do cristal para formar partículas primárias que se agregam. Embora geralmente se considere como processos simultâneos, a etapa de nucleação e crescimento são eventos que ocorrem separadamente e, entendê-los a parte, é determinante para a obtenção de cristais monodispersos.<sup>114</sup> Quando o sistema é formado por multicomponentes, a nucleação é um processo complexo, começando com a formação de agregados que crescem espontaneamente diante da adição de monômeros, até atingir um tamanho crítico. Os agregados menores desse tamanho tendem a se redissolver enquanto que os agregados maiores continuarão a crescer. Para que a nucleação ocorra é necessário superar uma barreira energética, bem como um grau de supersaturação de modo que a cristalização proceda espontaneamente.<sup>114</sup> Se o sistema for mantido sob agitação, durante toda a etapa de preparação, facilitará o crescimento de cristais uniformes por evitar variações locais de temperatura e concentração.<sup>115</sup>

A teoria clássica que fundamenta os princípios da nucleação e crescimento considera que uma partícula que coexiste com outra composição precisa ser nucleada por uma flutuação térmica.<sup>116,117,118</sup> A energia requerida para nuclear uma partícula de raio  $r$  leva em conta uma contribuição negativa da energia livre, a qual é proporcional ao

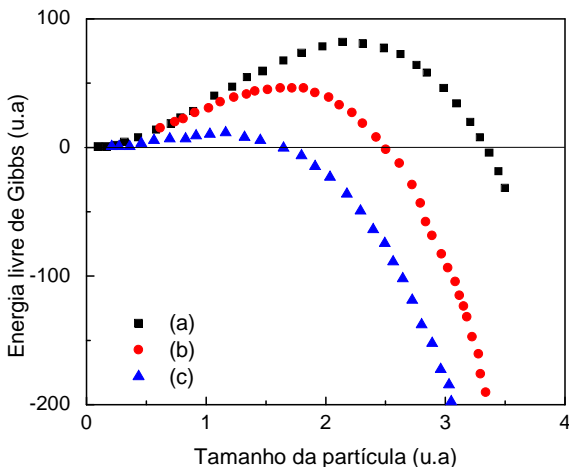
volume da partícula, pois inicialmente a mistura é instável. Assim, se ocorrer a separação de fase acontecerá um abaixamento na energia livre por unidade de volume por um fator de  $\Delta\mu_{sl}$ . Contudo, para fazer uma partícula, uma energia interfacial é requerida, sendo essa a contribuição positiva na energia livre de Gibbs total do sistema.<sup>119</sup> Quando o sólido for pouco solúvel, a precipitação de uma solução supersaturada pode ser evitada pelo fato de que a alta energia superficial das pequenas partículas desfavorece o processo. A relação dos termos entre o volume e a energia livre da superfície é dada pela **Equação 02** que representa a energia livre de Gibbs total do sistema:

$$\Delta G_{\text{tot}} = \frac{3}{4} \pi r^3 \cdot \Delta\mu_{sl} + 4 \pi r^2 \cdot \gamma \quad \text{Eq. 02}$$

Em que,  $r$  é o raio da partícula,  $\Delta\mu_{sl}$  a diferença do potencial termodinâmico entre o sólido e o soluto e  $\gamma$  é a energia livre da superfície do sólido em contato com a solução ou o suporte.<sup>120</sup>

A **Figura 11** mostra a energia livre de Gibbs em função do tamanho da partícula para três situações distintas, uma de alta solubilidade do sólido e uma alta energia de superfície, a outra com baixa solubilidade e alta energia de superfície e a última com alta solubilidade e baixa energia de superfície. Pode se constatar, com base na Figura 11, que sem a presença do suporte a solubilidade e a energia livre da superfície são relativamente altas. Já com o suporte presente a nucleação pode ser favorecida no meio líquido tanto pela baixa solubilidade do composto como pela baixa energia livre de superfície. Assim, existem duas explicações para o fenômeno da deposição por precipitação em suporte: uma estabelece que a interação do precipitado com o suporte provoca um abaixamento no parâmetro  $\gamma$  e outra aponta para o fato de que a estabilização do precipitado ocorre também devido ao abaixamento no fator  $\Delta\mu_{sl}$ , que seja no mínimo na mesma ordem de grandeza. Ambas as explicações corroboram com o fato de que a nucleação do precipitado é facilitada com a presença do suporte.





**Figura 11.** Energia livre de Gibbs em função do tamanho da partícula. (a) Alta solubilidade e alta energia de superfície. (b) Baixa solubilidade e alta energia de superfície. (c) Alta solubilidade e baixa energia de superfície. Adaptado da ref. [120].

A nucleação é um processo ativado, o qual poderá ocorrer somente se a energia livre local superar a energia requerida para a formação de um núcleo crítico. A probabilidade de isso ocorrer é dada por um fator de Boltzmann<sup>119</sup> e a velocidade de nucleação ( $dN/dt$ ) é proporcional a  $\left[ \frac{-16\pi\sigma^3v^2}{3(kT)^3\ln^2 s} \right]$  e pode ser descrita pela **Equação 3**:<sup>114,121</sup>

$$\frac{dN}{dt} = \beta \exp \left[ \frac{-16\pi\sigma^3v^2}{3(kT)^3\ln^2 s} \right] \quad \text{Eq. 3}$$

em que  $\beta$  é um termo pré-exponencial,  $\sigma$  é a energia interfacial sólido/fluido,  $v$  é o volume molecular do sólido,  $T$  a temperatura,  $k$  a constante de Boltzmann e  $s$  a concentração de supersaturação. A Equação 03 pode ser simplificada de modo a obter a **Equação 4**,

$$\frac{dN}{dt} = \beta \exp \left( \frac{-A}{\ln^2 s} \right) \quad \text{Eq.4}$$

sendo  $A$  um parâmetro de energia interfacial.

Considerando-se a Equação 03, constata-se que a velocidade de nucleação está relacionada com a concentração e a temperatura. A **Equação 5**<sup>114,121</sup> descreve um dos principais mecanismos de crescimento de cristais:

$$v_c = a (c - c_{eq})^n \quad \text{Eq. 5}$$

em que  $v_c$  é a velocidade de crescimento dos cristais,  $a$  é a constante de velocidade de crescimento,  $c$  é a concentração e  $c_{eq}$  concentração de solubilidade. O expoente  $n$  fica entre 1-2, geralmente perto de 1. Dessa forma, a nucleação é exponencialmente dependente da concentração de saturação e a velocidade de crescimento de um cristalito se aproxima de uma função linear e assim, elevados níveis de supersaturação promovem a nucleação ao invés do crescimento de cristais, favorecendo a precipitação dos materiais dispersos, estes em grande quantidade. Quando a precipitação ocorre a partir de soluções diluídas, dá-se a formação de menos cristais, no entanto maiores.

Outra etapa relacionada com o preparo de catalisadores via precipitação ou coprecipitação é a agregação, que tende a diminuir em quantidade, mas aumentar em tamanho as partículas porosas que vão se formando durante o processo. Inicialmente se formam os agregados em nanoescala para então, sequencialmente, se formarem as partículas secundárias que se mantêm agregadas por forças físicas ou químicas. A propriedade que é de extrema relevância na catálise, a porosidade, é definida pelos espaços vazios oriundos da forma como as partículas primárias se agrupam.<sup>122</sup> A nucleação acontece espontaneamente e de forma homogênea quando se parte de um agente precipitante (hidróxidos de metal ou carbonato) de elevado grau de supersaturação. A nucleação obtida de forma rápida impede a difusão de todos os núcleos para o interior dos poros ou na parte interna do suporte pré-formado.<sup>110</sup>

A obtenção de coprecipitados altamente dispersos pode se dar pela rápida mistura de soluções concentradas para formar materiais insolúveis. Os precursores mais utilizados são os sais inorgânicos de metais, geralmente na forma de nitratos, cloretos, sulfatos ou mesmo de acetatos, esses últimos menos frequentes devido à menor solubilidade. Os nitratos podem ser facilmente removidos na etapa de calcinação. Além da solução com o precursor usa-se uma solução básica, tal como de carbonato ou hidróxido de sódio. A vantagem de usar carbonato ou hidróxido reside na baixa solubilidade, dos intermediários de metais gerados, por exemplo, o produto de solubilidade para o hidróxido e carbonato de níquel a 25,0 °C é dado por  $[\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 5,47 \times 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$  e  $[\text{Ni}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,42 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ .<sup>123</sup>

A primeira etapa da coprecipitação gera um material amorfo que

pode se converter em fase cristalina na etapa do envelhecimento. O suporte e o metal ativo são simultaneamente coprecipitados tanto usando um precursor básico do suporte, tal como silicato e aluminato de sódio com a base precipitante ou um precursor ácido para o suporte, como o nitrato de alumínio misturado à solução com o precursor do metal. A coprecipitação geralmente é realizada em meio aquoso.<sup>113</sup>

Durante a etapa de precipitação, os primeiros produtos formados não são necessariamente termodinamicamente mais estáveis. Tais produtos dependem muito das condições, dos contra-íons (nitrato, cloreto, etc) que são inicialmente incorporados e depois trocados por hidróxido. Esse processo é favorecido por pH alto, temperaturas altas e por um maior tempo de envelhecimento. Por exemplo, precipitar nitrato de níquel com carbonato de sódio em temperatura ambiente e pH próximo da neutralidade leva, através de um controle cinético, a um precipitado com elevado grau de nitrato e carbonato incorporado, enquanto que termodinamicamente, o produto será aquele mais próximo do hidróxido. De qualquer forma, na etapa de envelhecimento o produto é gradualmente convertido para hidróxido com liberação de CO<sub>2</sub> ou de nitrato para o meio. Realizando-se o experimento com pH e temperatura elevados, essa conversão já tende a ser completa, entretanto, carbonato e nitrato em menor proporção podem ainda permanecer em uma situação de equilíbrio.<sup>110</sup>

As transformações químicas que ocorrem durante a coprecipitação estão relacionadas à maneira como o processo é conduzido. Existem duas maneiras distintas: a primeira delas consiste na base sendo adicionada a uma solução ácida do metal ou vice-versa (A) e, a segunda, com as duas soluções sendo adicionadas simultaneamente (B). A maneira (A) leva a um produto que seja diferente quando for comparado no início e no final do processo. O precipitado vai aumentando gradualmente e o produto formado em condições ácidas ou neutras será rico em contra-íons carbonato, nitrato e cloreto. Dessa forma, fazem-se necessários valores de pH mais elevados e um tempo maior de envelhecimento para que o precipitado seja convertido em hidróxido.

Ainda considerando a adição de ácido a fim de se obter a coprecipitação, deve-se levar em conta que o produto menos solúvel é aquele que precipitará primeiro. Isso pode conduzir a uma sequência indesejável de precipitação. Assim, por exemplo, considerando-se as constantes de solubilidade dos hidróxidos a seguir, a ordem de

precipitação esperada é:  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ . Quando a precipitação é obtida em pH baixo, espera-se um catalisador de alta porosidade devido à contribuição dos contra-íons que impedem um empilhamento uniforme do hidróxido.

Por outro lado, quando o processo de precipitação é iniciado pela adição de base, ou seja, em pH elevado, o procedimento evita a precipitação sequencial de metais, uma vez que o produto de solubilidade é excedido para todos os componentes e o produto já é rico em hidróxido. Isso não garante que outros contra-íons não sejam incorporados, principalmente quando se aproxima da neutralidade. Assim, iniciando-se a precipitação em pH mais baixo ou mais elevado ocorrem produtos distintos, tanto na composição química como nas propriedades físico-químicas.

A precipitação obtida pela maneira (B) apresenta a vantagem de minimizar a formação de produtos misturados porque o pH se mantém constante diante da adição simultânea de ácido e base. Entretanto, essa mistura não é totalmente inibida porque a mudança do volume do líquido dentro do reator altera a concentração dos reagentes e a hidrodinâmica do sistema. Isso só pode ser evitado se houver um sistema de adição contínua dos dois reagentes.

A adição de carbonato de sódio é preferencial ao hidróxido de sódio para manter o pH constante. O uso de hidróxido, quando próximo do pH 7, provoca mudanças bruscas de pH e ainda leva a aglomerados de baixa porosidade uma vez que produz hidróxido puro de forma mais empacotada.

No processo de precipitação, a mistura de líquidos é a etapa precedente à nucleação e agregação. Existem três tipos de misturas:<sup>110</sup>

**mistura distributiva** – um componente é distribuído em grandes turbilhões dentro de um segundo componente, o que resulta em uma mistura não uniforme;

**mistura dispersiva** – grandes regiões de soluções são divididas em pequenas regiões devido à turbulência. A reação começa nas proximidades dessas regiões;

**mistura difusiva** – o tamanho do turbilhão decresce, dependendo da energia dissipada e, assim, a difusão mistura os componentes em escala molecular.

A nucleação sofre influência da velocidade de agitação, bem

como da concentração de reagentes, enquanto a velocidade em que ocorre o crescimento é pouco influenciada por tais fatores.<sup>121</sup> O tamanho dos agregados é controlado pela hidrodinâmica do reator, ou seja, pela velocidade de agitação, e pela maneira como é procedida a mistura, uma vez que, similarmente ao que acontece com a nucleação, a agregação é controlada por difusão.

No preparo do catalisador de Cu/Zn sobre alumina para síntese do metanol observou-se que o catalisador preparado em 70 °C e pH 7,0 foi mais efetivo que aquele preparado em 50 °C e pH 6,0. A condição do pH interfere na composição química, enquanto a temperatura modifica a cinética de precipitação.<sup>124,125</sup>

### **1.3.2 Etapa do tratamento térmico dos materiais amorfos**

O precursor catalítico obtido na etapa da coprecipitação precisa ser tratado termicamente para a obtenção do catalisador ativo. A primeira etapa é a da secagem (geralmente a uma temperatura até 120 °C), pela qual eliminam-se os solventes e alguns resíduos. Em seguida, o sólido passa pela calcinação, a qual se dá em temperaturas mais elevadas para permitir as reações no estado sólido para gerar o catalisador ativo.<sup>120,126</sup> Nessa etapa reacional, que pode ser em atmosfera controlada, há a decomposição dos hidróxidos e carbonatos, são removidos os ânions (nitrato, oxalato, acetato) bem como são decompostos outros aditivos orgânicos que tenham sido adicionados na etapa da síntese, por exemplo, polímeros, surfactantes, etc. É na etapa de calcinação que também ocorrem as mudanças de fase, como ocorre com a boemita (sólido amorfo) que leva a diferentes fases da alumina ( $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ ) dependendo da temperatura de calcinação.<sup>8</sup> Quanto maior a temperatura de calcinação, maior a cristalinidade do material obtido. Quando se comparam os resultados na difração de raios X, tem-se picos estreitos e bem definidos para os materiais calcinados a altas temperaturas e picos alargados e não bem definidos quando o material foi calcinado a temperaturas baixas, indicando a presença de material amorfo.<sup>127</sup>

A calcinação interfere diretamente nas propriedades texturais e morfológicas, afetando a área superficial, o volume do poro e a estrutura. A área superficial de materiais precursores que contenham nitratos ou sulfatos varia substancialmente com a temperatura de calcinação, atingindo valores máximos com um sucessivo decréscimo

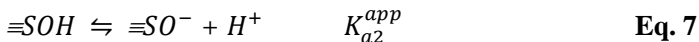
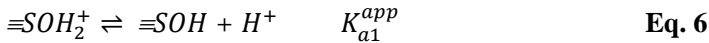
devido ao rearranjo da estrutura cristalina e à sinterização.<sup>126</sup>

## 1.4 Aspectos elétricos da superfície

A interface entre o suporte sólido e a solução aquosa tem sido classicamente estudada através dos modelos de ionização da superfície e dos modelos eletrostáticos, que serão descritos a seguir.

### 1.4.1 Modelo de ionização da superfície

A superfície do óxido inorgânico, em contato com a água, apresenta a propriedade de sofrer ionização.<sup>128,129</sup> O primeiro modelo de ionização foi proposto por Parks em 1965<sup>130</sup> e descreve um modelo de superfície com um único sítio e com dois valores de  $pK_a$  que determinam se espécies aniônicas ou catiônicas irão interagir com os grupos da superfície. Assim, um único tipo de grupo é desenvolvido na superfície do suporte oxidico e, dependendo do pH, pode estar na forma protonada ou desprotonada, de acordo com o equilíbrio representado pelas **Equações 6 e 7**.<sup>129,131,132</sup>



Em que  $\equiv\text{SOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{SOH}$  e  $\equiv\text{SO}^-$  representam as formas da superfície positivamente carregada, neutra e negativamente carregada, respectivamente, e  $K_{a1}^{app}$  e  $K_{a2}^{app}$  a primeira e a segunda constante de ionização aparente, respectivamente. Apesar de outros modelos para óxidos anfóteros serem usados, a representação como ácidos dipróticos tem sido largamente utilizada por descrever muito bem propriedades importantes, tais como o ponto de carga zero na superfície ( $pzc$ ). (ver item 1.4.2.1)

As equações de lei de massa correspondentes às Equações 6 e 7<sup>128,129</sup> são:

$$K_{a1}^{app} = \frac{c(\equiv\text{SOH})a(\text{H}^+)}{c(\equiv\text{SOH}_2^+)} \quad \text{Eq. 8}$$

$$K_{a2}^{app} = \frac{c(\equiv\text{SO}^-)a(\text{H}^+)}{c(\equiv\text{SOH})} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde  $c( )$  representa concentração em mol/L e  $a( )$  atividade.

As constantes acima representadas são ditas aparentes porque cada grupo de sítio ativo não é titulado individualmente e as cargas da superfície dependem da extensão da ionização da superfície.

A fim de se obter um valor de constante que não varia com a carga, a energia total de sorção ( $\Delta G^o_{tot}$ ) é dada pelo somatório de duas contribuições: a química ( $\Delta G^o_{int}$ ) e a eletrostática ( $\Delta G^o_{coul}$ ) como sendo uma variável que inclui o termo eletrostático ou coulômbico.<sup>129</sup> A representação se dá como:

$$\Delta G^o_{tot} = \Delta G^o_{int} + \Delta G^o_{coul} \quad \text{Eq. 10}$$

O termo eletrostático refere-se ao trabalho necessário para transportar íons através de um gradiente de potencial e assim o  $\Delta G^o_{coul}$  pode ser substituído na Equação 10 por  $\Delta ZF\psi$ , representando a variação da carga da superfície ( $\Delta Z$ ), a constante de Faraday ( $F$ ) e o potencial de superfície ( $\psi$ ). E assim, considerando que o  $\Delta G^o = -RT\ln K$ , pode-se definir uma constante de equilíbrio intrínseco que não depende da carga.<sup>129</sup>

$$K^{int} = K^{app} \exp(\Delta ZF\psi/RT) \quad \text{Eq. 11}$$

É possível ainda reescrever as Equações 8 e 9 levando-se em consideração apenas o que ocorre na superfície, de modo a se obter constantes de acidez intrínsecas (**Equações 12 e 13**),<sup>129</sup>

$$K_{a1}^{int} = \frac{c(=SOH)a(H_s^+)}{c(=SOH_2^+)} = K_{a1}^{app} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

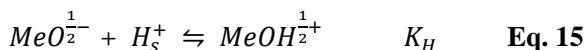
$$K_{a2}^{int} = \frac{c(=SO^-)a(H_s^+)}{c(=SOH)} = K_{a2}^{app} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad \text{Eq. 13}$$

em que o  $H_s^+$  é a representação para o próton liberado da superfície.

Nessas circunstâncias, o  $pzc$  é atingido quando  $c(=SOH_2^+) = c(=SO^-)$  e assim o pH nesse ponto pode ser obtido pela relação expressa por meio da **Equação 14**.<sup>128</sup>

$$pH_{pzc} = 0,5 [pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int}] \quad \text{Eq. 14}$$

Na década de 80, Van Riemsdijk e colaboradores<sup>133,134</sup> propuseram um modelo de superfície de óxido com um sítio que apresenta uma constante de ionização:



As cargas sobre a superfície do oxigênio são, arbitrariamente,

atribuídas como  $-1/2$  e  $+1/2$ . Esse modelo, tido como homogêneo, serve para caracterizar os materiais oxídicos, inclusive aqueles com finalidade catalítica, a partir de dados de titulação potenciométrica ou de curvas de microeletroforese, entre outros dados experimentais. A partir do tratamento dos dados, é possível conhecer o número e o tipo de átomos na superfície, principalmente os sítios de protonação ou desprotonação, a densidade e carga da superfície para cada átomo.<sup>131</sup>

#### 1.4.2 Modelo eletrostático da superfície

As teorias baseadas nos modelos de Gouy–Chapman e Gouy–Chapman–Stern levam ao modelo de superfície da dupla camada difusa (DCD) e ao Modelo Básico de Stern (BS).

##### 1.4.2.1 Modelo da dupla camada difusa (DCD)

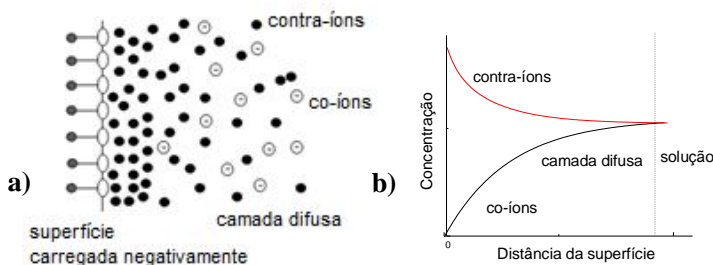
Esse modelo prevê a sorção de determinados solutos na superfície de um óxido mineral como uma reação química com sítios específicos da superfície. As reações que acontecem são de transferência de próton (ácido-base) e de ligação com o cátion e ânion via troca de ligante nos sítios da superfície. Um sistema em equilíbrio em uma reação de sorção tem as concentrações das espécies (sorvente, sorbato e os sítios da superfície) definidas pela equação da lei de massas.<sup>128,129</sup> A constante de equilíbrio obtida pela equação da lei de massas tem a contribuição de dois termos, um que é a *constante intrínseca* que corresponde à energia química livre de ligação a um sítio específico da superfície e uma *variável coulômbica* que corresponde à energia livre coulômbica da ligação dada à contribuição da carga eletrostática da superfície. Esse termo coulômbico é o coeficiente de atividade da superfície calculado pela teoria de Gouy-Chapman da dupla camada elétrica que considera uma superfície carregada e uma camada difusa com os contra-íons em solução.

Esse modelo, apesar de ser mais simplificado, dá conta de explicar qualitativamente e quantitativamente muitos dados experimentais. Entretanto, um fator de correção coulômbico é requerido quando ocorre mudança contínua na constante de acidez aparente na superfície em diferentes valores de pH. Essa correção também se estende à constante da lei de massa para reações de complexação na superfície de cátions e ânions, descrevendo de forma apropriada os



efeitos de pH e força iônica no processo de sorção. Quando o conjunto de dados contiver alta razão sorbato/sorvente mostrará também, de forma sutil, a transição da sorção para a precipitação. A **Figura 12** ilustra a ideia da dupla camada difusa.

Com base na Figura 12, é possível constatar que, quando a superfície estiver carregada negativamente, ocorre um desenvolvimento de potencial que atinge seu máximo junto à superfície. Esse potencial sofre um decréscimo exponencial na solução até atingir valor zero. Em consequência, ocorre a acumulação dos íons de carga oposta à superfície junto desta e o desenvolvimento de uma região interfacial. A abrangência (largura) dessa região depende da força iônica da solução impregnante. A concentração dos contra-íons diminui com a distância, enquanto que para os co-íons o processo é inverso.



**Figura 12.** Modelo da dupla camada difusa. (a) Disposição dos íons na interface. (b) Variação da concentração dos co-íons e contra-íons em função da distância de uma superfície carregada negativamente. Adaptado da ref. [18].

O potencial elétrico de uma superfície ( $\psi$ ) começa como  $\psi_0$  e diminui à medida que se encaminha para a solução. O  $\psi$  em qualquer ponto refere-se à energia potencial  $ze\psi$  de um íon em um campo local, onde  $z$  é a valência do íon e  $e$  é carga sobre o elétron. A probabilidade de encontrar um íon em determinado ponto dependerá do potencial local através da distribuição de Boltzmann:  $e^{-z\psi/kT}$ . Para eletrólitos simétricos de cargas opostas ( $z^+$  e  $z^-$ ) a distribuição é dada pela Equação 16, em analogia à distribuição de um gás em um campo gravitacional.<sup>118</sup> Entretanto, o sistema interfacial sólido/líquido é muito mais complexo por razões como: se a superfície for negativamente carregada, íons positivos são atraídos enquanto que os íons negativos sofrem repulsão; além disso, o sistema como um todo deve ser eletricamente neutro e, distanciando-se da superfície  $n^- = n^+$ . Para uma superfície negativa, haverá um excesso de carga positiva próximo da superfície e, por isso,

existirá uma nova carga e a carga líquida total na solução que será balanceada por igual carga oposta líquida na superfície. Por fim, o potencial local também é afetado pela densidade de carga local e a relação entre os dois deve ser considerada.

$$n^- = n_0 e^{ze \psi/kT} \quad n^+ = n_0 e^{-ze \psi/kT} \quad \text{Eq. 16}$$

onde:  $n^{+/-}$  refere-se a distribuição do eletrólito a uma determinada distância e  $n_0$  a distribuição total do eletrólito na solução.<sup>118</sup>

A **Equação 17.a**<sup>129</sup> mostra que a densidade de carga da superfície ( $\sigma_s$ ) está relacionada ao potencial da superfície,  $\psi_0$  (volt),

$$\sigma_s = (8RT \varepsilon \varepsilon_0 c \times 10^3)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{Z\psi_0 F}{2RT}\right) \quad \text{Eq. 17.a}$$

em que  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura termodinâmica,  $\varepsilon$  a constante dielétrica relativa da água ( $78,5$  a  $25^\circ \text{C}$ ),  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$  ou  $\text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ),  $c$  a concentração em mol/L do eletrólito e  $Z$  é a carga iônica do eletrólito. A **Figura 13b** ilustra a variação do potencial da superfície com a distância, comparativamente ao  $\sigma_s$  e  $\sigma_D$ . (carga da camada difusa).

Na condição de baixo potencial, a linearização da Equação 17.a é válida, resultando na **Equação 17.b**<sup>129</sup>.

$$\sigma_s = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_0 \quad \text{Eq. 17.b}$$

O parâmetro de Debye,  $\kappa$ , é definido por meio da **Equação 18**,<sup>128,129</sup>

$$\kappa = \left( \frac{2 F^2 I \times 10^3}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 18}$$

onde:  $I$  = força iônica em mol/L. Com base na Equação 18 obtém-se a espessura da dupla camada em metros, que corresponde ao recíproco do parâmetro de Debye.

A  $25^\circ \text{C}$ , considerando-se a  $\varepsilon_{H_2O} = 78,5$ , as Equações 17a e 17b podem ser simplificadas pela usual e prática relação:

$$\sigma_s = 0,1174 c^{\frac{1}{2}} \sinh(Z\psi_0 \times 19,46) \quad \text{Eq. 17a.1}$$

$$\sigma_s = 2,5 I^{1/2} \psi_0 \quad \text{Eq. 17b.1}$$

Com base nos princípios teóricos apresentados acima, surge a

dupla camada de cargas, uma localizada no plano da superfície e a outra desenvolvida na região da camada difusa e que se estende para a solução.<sup>118</sup>

Considerando, por exemplo, um óxido hidratado, a densidade de carga líquida de uma superfície é determinada pela transferência de prótons e as reações com outros cátions e ânions. Com base nos dados experimentais, a carga pode ser calculada por meio da **Equação 19**,

$$\sigma_S = F[\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \sum(Z_M \Gamma_M) + \sum(Z_A \Gamma_A)] \quad \text{Eq. 19}$$

onde:  $\sigma_S$  é a densidade de carga líquida da superfície em  $C\ m^{-2}$ ,  $F$  é a constante de Faraday ( $96490\ C\ mol^{-1}$ ),  $Z$  é a valência dos íons a serem adsorvidos,  $\Gamma_H$ ,  $\Gamma_{OH}$ ,  $\Gamma_M$  e  $\Gamma_A$  referem-se às densidades de sorção em  $mol\ m^{-2}$  de  $H^+$ ,  $HO^-$ , íons metálicos e ânions, respectivamente.<sup>128</sup>

Tratando-se da carga, apenas devido à protonação da superfície, a equação é simplificada na forma da **Equação 20**.

$$\sigma_H = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) \quad \text{Eq. 20}$$

Para expressar a carga líquida da superfície ( $Q$ ) em  $mol\ kg^{-1}$  torna-se necessário medir, experimentalmente,  $H^+$  e os cátions ( $M^{x+}$ ),  $HO^-$  e os ânions ( $A^{y-}$ ) que se ligam à superfície, conforme representado pelas **Equações 21.a** e **21.b**.<sup>129</sup>

$$Q = \{S - OH_2^+\} - \{S - O^-\} + \{S - OM^+\} \quad \text{Eq. 21.a}$$

$$Q = \{S - OH_2^+\} - \{S - O^-\} - \{SA^-\} \quad \text{Eq. 21.b}$$

$Q_H$  e  $Q_{OH}$  são determinados pela relação  $Q_H = \Gamma_{Hs}$  e  $Q_{OH} = \Gamma_{OHs}$  em que  $s$  subscrito refere-se a densidade das espécies na superfície. Nesse caso,  $Q$  é a carga acumulada da superfície na interface em  $mol\ kg^{-1}$ . O valor de  $Q$  pode ser convertido em  $\sigma$  ( $C\ m^{-2}$ ) pela relação  $\sigma = QF/s$  em que  $s$  é a área superficial específica do sólido em  $m^2\ kg^{-1}$ .<sup>129</sup>

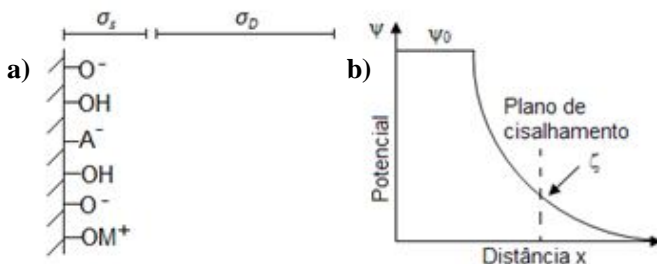
Mesmo considerando a superfície de um sólido carregada, a soma da densidade de carga da superfície ( $\sigma_S$ ) com a carga da camada difusa ( $\sigma_D$ ) atinge a neutralidade.

$$\sigma_S + \sigma_D = 0 \quad \text{Eq. 22}$$

Entretanto, a neutralidade expressa pela Equação 22 não pode ser confundida com outra propriedade da superfície que é o *ponto de carga zero* (*pzc*). O *pzc* significa que a densidade de carga da superfície é nula:  $\sigma_S = 0 \rightarrow pzc$

Estando a superfície no *pzc* significa que a partícula não se move diante da aplicação de um campo elétrico. Titulações ácido-base fornecem informações macroscópicas sobre a carga da superfície, por exemplo, de óxidos. É possível constatar a maneira pela qual a carga da superfície varia com o pH, inclusive o pH em que a carga líquida de próton é zero. Este é o ponto conhecido como *pznpc* e indica em que região de pH há um excesso ou deficiência de próton na superfície.<sup>129</sup> Se o  $H^+$  é o único íon a ser adsorvido na superfície, a reação de transferência de próton é unicamente responsável pelo desenvolvimento de carga na superfície e o *pznpc* = *pzc*. Nesse caso, o *pzc* é também conhecido como ponto pristine de carga zero (*ppzc*). Na presença de outros íons, os valores de *pznpc* e *pzc* são diferentes.<sup>129</sup>

Métodos eletrocinéticos têm sido usados para estimar a diferença entre a superfície carregada e o volume da solução. Assim, a eletroforese é indicada para se observar o movimento de uma partícula carregada em um campo elétrico aplicado. A mobilidade (média da velocidade da partícula por unidade de campo elétrico) é usada para estimar a carga da partícula. O *potencial zeta* ( $\zeta$ ) é calculado por essa média usando a teoria da dupla camada<sup>128,129</sup> (**Figura 13**).



**Figura 13.** Variação do potencial da superfície comparando-se a distribuição da dupla camada (a). O potencial elétrico ( $\psi$ ) cai exponencialmente quando  $\psi < 25$  mV (b). A uma distância  $\kappa^{-1}$  o potencial cai por um fator  $1/e$ . O  $\zeta$  pode ser estabelecido no plano de cisalhamento através de medidas eletroforéticas.<sup>128</sup>

O potencial zeta é um potencial ao plano de cisalhamento entre a fase estacionária e a fase móvel. A localização do plano de cisalhamento é incerta. A distância desse plano é devida às ligações de água e pode ser um parâmetro interessante para se conhecer a interferência da água na superfície. O efeito viscoelétrico pode ser grande quando fortes campos interfaciais elétricos estiverem presentes, típico de situações de

alto potencial de superfície e alta força iônica. Nessas circunstâncias, aumenta a distância do plano de cisalhamento em relação à superfície e a diferença entre  $\psi$  e  $\zeta$  também aumenta significativamente.

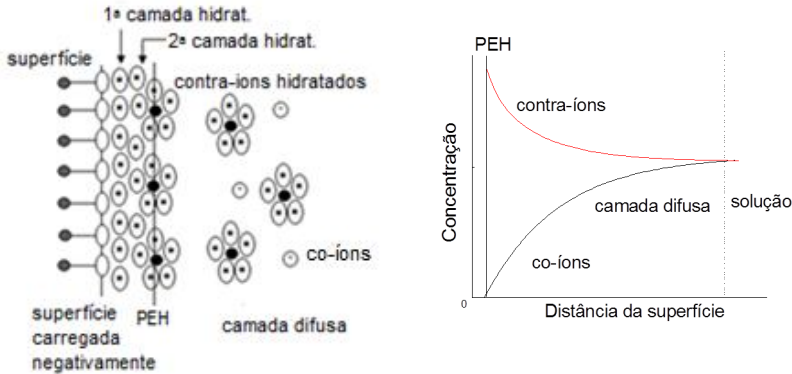
No  $pzc$ ,  $\psi$  e  $\zeta$  são nulos independentemente das condições do meio. Os dados de  $\zeta$  são úteis como referência quantitativa para uma condição especial: quando a carga líquida da superfície é zero. Assim, o  $\zeta$  pode ser usado para identificar o  $pzc$ .<sup>129</sup>

O modelo da dupla camada descreve com sucesso um caso extremo de adsorção eletrostática sem formação de par iônico. Nesse contexto, os co-íons e contra-íons são tidos como cargas pontuais que podem se aproximar da superfície até concentrações muito altas e, conseqüentemente, elevando o potencial da superfície a valores demasiadamente altos.<sup>135</sup> Entretanto, esse modelo não considera que os eletrólitos são hidratados em solução, ou seja, a teoria de Gouy-Chapman não considera o tamanho dos íons<sup>118</sup> e ignora também as evidências de que existe pelo menos uma camada de moléculas de água orientadas para a superfície.<sup>18</sup> Surge então o modelo de Stern propondo uma adsorção finita dos íons, uma vez que existem dimensões a serem consideradas.<sup>118</sup>

#### 1.4.2.2 Modelo básico de Stern (BS)

Esse novo modelo surgiu com o intuito de resolver a limitação constatada na teoria de Gouy-Chapman. A consideração mais importante foi a formação de pares iônicos entre os contra-íons da primeira região interfacial e os grupos da superfície de carga oposta (**Figura 14**).

Nesse modelo, co-íons e contra-íons são considerados tendo cargas pontuais e a carga elétrica da superfície fica localizada no plano externo de Helmholtz (PEH) e na parte difusa da dupla camada, mas não entre a superfície e o PEH, que é uma camada compacta de alguns Å. Os tratamentos de titulações potenciométricas de suportes catalíticos contendo espécies iônicas de metais de transição feitos com base no modelo BS prevêm melhor que o modelo DCD<sup>136</sup> a diferença entre o  $pzc$  e  $pie$  (ponto isoelétrico), mesmo em sistemas com força iônica relativamente alta. O ponto isoelétrico refere-se ao pH em que a carga do plano de cisalhamento (PEH) é zero. Devido à formação de pares iônicos a adsorção tende a apresentar baixa especificidade.<sup>136</sup>



**Figura 14.** Modelo básico de Stern. PEH = Plano externo de Helmholtz. Adaptado da ref. [18].

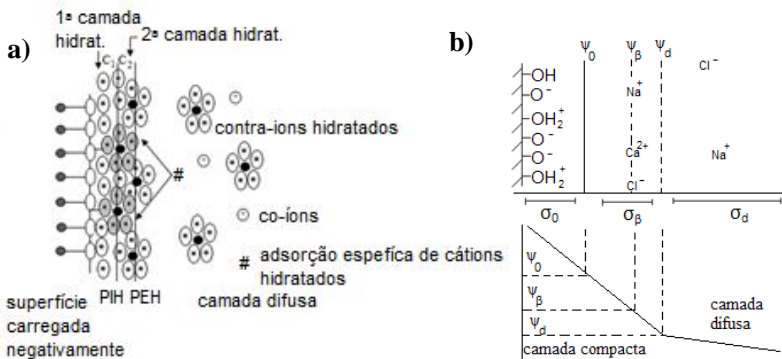
Os modelos que consideram a região interfacial de um sólido (por exemplo, um suporte catalítico) em função das propriedades eletrostáticas foram e ainda estão muito presentes e baseiam-se principalmente na ideia da dupla camada e são tidos como exemplos de modelo de adsorção física.<sup>137,138</sup> Entretanto, nas últimas décadas, os catalisadores sólidos com espécies iônicas de metais de transição têm sido abordados considerando-se a interface que favoreça a adsorção de caráter específico. Nesse viés, surge o modelo da tripla camada e seu contínuo aprimoramento.<sup>18</sup>

### 1.4.3 Modelo da tripla camada (TC)

As principais características do modelo TC são: os íons  $H^+$  e  $HO^-$  são alocados para separar o plano interno de potencial; os eletrólitos positivos e negativos são especificamente adsorvidos e alocados para a camada difusa e por fim, as reações específicas são assumidas como sendo reações com os sítios da superfície.<sup>139</sup>

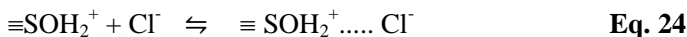
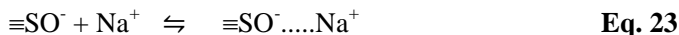
A interface sólido-solução está dividida em três planos. O primeiro deles é o plano sólido da superfície, pelo qual os íons  $H^+$  e  $HO^-$  reagem com a superfície ( $\psi_a$ ). Os íons que se ligam à superfície ficam a uma distância  $\beta$  dentro de um segundo plano ( $\psi_\beta$ ). Esta distância é da ordem do tamanho do íon hidratado que está adsorvido. Os íons remanescentes permanecem na camada difusa para equilibrar as cargas ( $\psi_D$ ) e a distribuição da carga pelo modelo de Poisson-

Boltzmann.<sup>139,140,141</sup> A Figura 15 ilustra o modelo da TC.



**Figura 15.** (a) Modelo da tripla camada (TC) PIH = Plano interno de Helmholtz e PEH = Plano externo de Helmholtz. Os cátions hidratados são complexos formados por ligação de hidrogênio (ex.:  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ) Ref.[18] (b) Variação do potencial ( $\psi$ ) e a densidade de carga ( $\sigma$ ) em função da distância. Ref [139].

A carga da superfície desenvolvida pelo modelo da TC ocorre pela mesma via de ionização dos grupos da superfície apresentada pelos outros modelos:  $\text{SOH}$ ,  $\text{SO}^-$  e  $\text{SOH}_2^+$  (Equações 6 e 7) que, por sua vez, é balanceada pela atração dos íons de cargas opostas à sua superfície. Exemplificando, levando em consideração a Figura 15, a representação das equações de complexação fica:<sup>139</sup>



A densidade de cargas da superfície ( $\sigma_0$ , em  $\text{C m}^{-2}$ ) inclui todos os sítios em  $\text{mol m}^{-2}$  que sofrem reação com um próton ou um íon hidróxido e é dada pela **Equação 25**.<sup>139</sup>

$$\sigma_0 = F[(\equiv\text{SOH}_2^+) + (\equiv\text{SOH}_2^+ \cdots \text{Cl}^-) - (\equiv\text{SO}^-) - (\equiv\text{SO}^- \cdots \text{Na}^+)] \quad \text{Eq. 25}$$

A densidade da carga obtida pela neutralização da complexação ( $\sigma_\beta$ ) que ocorre na superfície é:<sup>139</sup>

$$\sigma_\beta = F[(\equiv\text{SO}^- \cdots \text{Na}^+) - (\equiv\text{SOH}_2^+ \cdots \text{Cl}^-)] \quad \text{Eq. 26}$$

Para atingir a neutralidade de carga no sistema, a carga da superfície residual é compensada pela camada difusa:

$$\sigma_d = F [(\equiv\text{SO}^-) - (\equiv\text{SOH}_2^+)] \quad \text{Eq. 27}$$

Assim a neutralidade de toda a interface é dada por:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad \text{Eq. 28}$$

A densidade total de sítios  $N_s$  (em mol m<sup>-2</sup>) é dada pela soma de todos os grupos da superfície:<sup>139</sup>

$$N_s = (\equiv\text{SOH}) + (\equiv\text{SOH}_2^+) + (\equiv\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-) + (\equiv\text{SO}^-) + (\equiv\text{SONa}^+) \quad \text{Eq. 29}$$

As isotermas de adsorção de prótons ou hidróxidos obedecem à expressão da lei de ação das massas como as Equações 12 e 13.

As isotermas de adsorção são construídas com base no modelo de complexação. Assim, por exemplo, considerando a adsorção de cátions (nesse caso do próton e do íon sódio):<sup>139</sup>

$$K^{int} = \frac{c(\equiv\text{SO}^-\text{Na}^+)a(\text{H}^+)}{c(\equiv\text{SOH})a(\text{Na}^+)} = K^{app} \exp\left(\frac{e\psi_0 - \psi_\beta}{kT}\right) \quad \text{Eq. 30}$$

Os potenciais ( $\psi_0 - \psi_\beta$ ) estão relacionados às medidas de densidade de carga de superfície. A relação entre potencial e carga advém do fato de que a interface é eletricamente equivalente à série de capacitores. As capacitâncias ( $C_1$  e  $C_2$ ) dos capacitores são dadas por:<sup>139</sup>

$$C_1 = \sigma_0 / (\psi_0 - \psi_\beta) \quad \text{Eq. 31.a} \quad C_2 = \sigma_d / (\psi_\beta - \psi_d) \quad \text{Eq. 31.b}$$

A relação entre a densidade de cargas da camada difusa ( $\sigma_d$ ) com o potencial da camada difusa ( $\psi_d$ ) é dada pela teoria de Gouy-Chapman.<sup>139</sup>

$$\sigma_d = -11,74\sqrt{c} \sinh\left(\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) \quad \text{Eq. 32}$$

O modelo da TC simula que as espécies adsorvidas são pontos de cargas localizadas no PIH. Entretanto, essa presunção não é tão realística. Um aprimoramento foi proposto em 1989<sup>142</sup> baseado em um modelo com multissítios de complexação (MSC) na superfície, em inglês conhecido como “MUSIC model” (Multisite surface complexation). Esse modelo apresenta vantagens em relação aos modelos homogêneos de complexação por reconhecer diferentes formas dos grupos oxo/hidroxo que são desenvolvidas na superfície de suportes oxídicos: MO(H), M<sub>2</sub>O(H) ou M<sub>3</sub>O. A carga superficial dos grupos oxo/hidroxo pode ser estimada por uma fórmula simples (Equação 33):

$$\sigma = -2 + (+1) \times (n\text{H}^+) + \sum_{\text{cation}} \left(\frac{cfc}{ncc}\right) \quad \text{Eq. 33}$$



onde  $\sigma$  é a carga superficial dos grupos da superfície,  $nH^+$  é o número de prótons;  $cfc$  é carga formal do cátion e  $ncc$  é o número de coordenação do cátion no sistema. A soma da razão  $\left(\frac{cfc}{ncc}\right)$  é explicada pela ligação de valência de Pauling.<sup>143</sup> Assim, por exemplo, aplicando-se a forma para considerar a carga da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  protonada, sendo que o oxigênio fica coordenado a um próton a um  $\text{Al}^{3+}$  tetraédrico e outro octaédrico ( $\text{Al}_{\text{tet}}\text{—OH—Al}_{\text{oct}}$ ) obtém-se para o grupo hidroxilo  $\sigma = -2 + (+1) \times (1) + (+3)/(4) + (+3)/(6) = +0,25$ , enquanto que para o grupo oxo o valor de  $\sigma = -2 + (+1) \times (0) + (+3)/(4) + (+3)/(6) = -0,75$ . Para obter esse valor de carga de forma mais apurada deve-se levar em consideração que a superfície dos grupos oxo-/hidroxilo pode estabelecer ligação de hidrogênio com moléculas de água próximo da superfície. Assim, tem sido proposto que um grupo MO é aceitador de duas ligações de hidrogênio, enquanto que um grupo MO(H) faz duas ligações de hidrogênio, uma como doador e outra como aceitador. O grupo  $\text{M}_3\text{O}$  é somente aceitador de ligação de hidrogênio, enquanto que o  $\text{M}_2\text{O(H)}$  forma uma ou duas ligações de hidrogênio. Em algumas circunstâncias é necessário considerar a valência real ao invés da valência de Pauling, porque a primeira leva em conta o comprimento da ligação cátion-oxigênio para um determinado grupo oxo ou hidroxilo. Além disso, as cargas de grupos oxo/hidroxilo são mais confiáveis quando obtidas por cálculos computacionais *ab initio* com base na teoria da densidade funcional.<sup>144</sup>

O modelo de multissítios de complexação fornece uma equação empírica para calcular as constantes de protonação ( $K_{H1}$  e  $K_{H2}$ ) de grupos oxo e hidroxilo:

$$\log K = -19,8(\text{excesso de carga no oxigênio}) \quad \text{Eq. 34}$$

A **Tabela 1** ilustra as cargas formadas pelo equilíbrio de protonação/ desprotonação da  $\text{TiO}_2$  de acordo com o modelo MSC.

**Tabela 1.** Equilíbrios de ionização de acordo com o modelo MSC<sup>18</sup>.

<b>Óxido</b>	<b>Sítios da superfície e modelo de ionização</b>
$\text{TiO}_2$	$(\text{Ti—OH})^{-1/3} + \text{H}^+ \leftrightarrow (\text{Ti—OH}_2)^{+2/3}$
	$(\text{Ti}_2\text{—O})^{-2/3} + \text{H}^+ \leftrightarrow (\text{Ti}_2\text{—OH})^{+1/3}$
	$(\text{Ti}_3\text{—O})^0$

Hiemstra & Van Riemsdijk<sup>145</sup> estenderam o conceito da ligação

da valência de Pauling aos processos de adsorção de espécies iônicas de metais de transição. Tais espécies iônicas foram consideradas como extensão da superfície de um suporte catalítico, de modo a propor uma distribuição de cargas positivas do átomo de metal de transição aos ligantes de sua proximidade. Por isso, geralmente o modelo vem descrito como CD-MUSIC (charge distribution multisite complexation). A partir desses conceitos as espécies não são tidas como cargas pontuais no PIH, mas com uma distribuição espacial na região da interface. Além disso, este modelo tem possibilitado a resolução de problemas de equilíbrio, relacionados à interface sólido-líquido, sendo consistentes com as informações termodinâmicas, eletrostáticas e cristalográficas.<sup>146</sup>

## 1.5 Caracterização de catalisadores

A química do estado sólido é bem diferente de outros ramos da química. Assim, o conjunto de técnicas, físicas e químicas usadas na caracterização também apresenta particularidades, que tendem a enfatizar medidas de difração, de microscopia eletrônica<sup>147</sup> e, mais recentemente, as técnicas espectrométricas, tais como IV, RMN de estado sólido e XPS, vêm sendo usadas corriqueiramente. Graças aos avanços nas técnicas de caracterização, a química dos sólidos tem recebido especial atenção nos últimos anos e um novo cenário vem se delineando, o que culmina em inúmeras perspectivas para aplicações em catálise, adsorção, produção de novos materiais, etc.<sup>148</sup>

O estado da superfície catalítica depende das condições em que o catalisador é usado. A indústria enfatiza o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos, estáveis e mecanicamente robustos. Para que isso possa ser atingido, faz-se necessário o uso de ferramentas que sejam adequadas para mostrar as propriedades estruturais que diferenciam catalisadores eficientes.<sup>149</sup> Nesse sentido, os avanços têm sido direcionados para esclarecer a especificidade no efeito catalítico: a natureza dos sítios ácidos ou básicos, as faces com maior contribuição no efeito catalítico, etc. Exemplo de especificidade é o efeito catalítico bifuncional de nanopartículas de MgO, com forma e tamanhos definidos, nas reações de condensação de Claisen-Schmidt de cetonas epoxi-quirais. A relação entre estrutura e reatividade se deve ao fato de que a estrutura do MgO contém: (i) íons  $Mg^{2+}$  que são sítios ácidos de Lewis; (ii) íons  $O^{2-}$  que são sítios básicos de Lewis; (iii) grupos OH ligados na organização reticular; (iv) grupos hidroxil isolados; (v) vacâncias catiônicas e aniônicas. Os resultados indicaram que a

disponibilização dos grupos  $-OH$  favorece a reação de epoxidação, enquanto que os sítios  $O^{2-}$  favorecem a reação de condensação. Tais evidências foram reforçadas com os dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) aliados aos dados experimentais.<sup>150</sup> MgO na forma de nanopartículas se mostrou promissor como catalisador em processos oxidativos do metanol com aplicação em células a combustível. A atividade foi atribuída às nanofases de MgO(111). Espectrofotometria de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) e espectrofotometria de infravermelho *in situ* foram úteis para compreender que o catalisador é eficiente na decomposição do metanol por oxidar espécies  $C=O$  na superfície dada a interação com os sítios defeituosos de oxigênio e  $O^{2-}$ .<sup>151</sup>

### 1.5.1 Natureza ácido-base de catalisadores sólidos

Uma superfície de uma partícula deve ser constituída por planos conectados por vértices e arestas. Idealmente, esses planos (cortes) deveriam reproduzir os planos da rede cristalina. Entretanto, ao se desfazer as ligações metal-oxigênio mudanças ocorrerão no número de coordenação dos átomos da superfície. Esses centros ficarão insaturados, com alta energia livre e, por isso, ficarão muito instáveis. O reestabelecimento da estabilidade é atingido através das reações da superfície com moléculas do ambiente, como água e gás carbônico, formando-se novas espécies de superfície, hidroxiladas e carbonatadas. Contudo, esse processo é reversível por meio de aquecimento e degaseificação.

Estimar a força, a quantidade e distribuição de sítios ácidos e básicos na superfície não é algo trivial. Pode-se, por exemplo, estimar a entalpia de desprotonação pelo deslocamento no número de onda no infravermelho (IV) referente à banda de estiramento da ligação OH.<sup>152</sup> Outra possibilidade é usar uma sonda, na qual se tome medidas calorimétricas da adsorção ou ainda por processos de dessorção à temperatura programada (TPD). Em catálise heterogênea, a atividade catalítica depende da quantidade de sítios ativos que sejam ácidos ou básicos e que tenham determinada força. Assim, um parâmetro de extrema relevância é a densidade de sítios ácidos/básicos por unidade de área ou grama do catalisador. Todavia, a força e a quantidade de sítios são parâmetros que são independentes, por isso, precisam ser determinados por técnicas específicas. É muito comum que os óxidos

apresentem tanto sítios ácidos como básicos, aumentando ainda mais a complexidade da determinação desses sítios.<sup>153</sup>

Segundo Corma,<sup>154</sup> a acidez de um material está relacionada com a resposta de uma interação ácido-base para uma determinada base. Assim, por exemplo, um sólido ácido é aquele capaz de modificar a coloração de um indicador básico adsorvido nesse sólido. Entendendo a acidez da superfície pelo conceito de Brønsted, este sólido vai ser capaz de doar ou transferir parcialmente um próton. Já pela ótica de Lewis, terá de ser capaz de aceitar um par de elétrons formando uma ligação coordenada com a molécula base de Lewis. Tendo em vista a importância dos catalisadores sólidos, torna-se relevante considerar os seguintes aspectos: o tipo de sítios ácidos, de Brønsted ou de Lewis; a força do ácido requerida para ativar uma molécula reagente; e a maximização da disponibilização dos sítios ácidos requeridos para uma determinada reação.

Um método comum de se avaliar a força ácida de um catalisador sólido é observar a adsorção de indicadores coloridos apropriados. Considerando-se a extrapolação para meios extremamente ácidos, torna-se conveniente relacionar com a função de acidez de Hammett.<sup>155</sup> Quando um indicador (B) reage com um ácido de Brønsted (AH) para formar o correspondente ácido conjugado (HB<sup>+</sup>) e a base (A<sup>-</sup>), a força do ácido é expressa pela função de acidez de Hammett:

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[BH^+] \quad \text{Eq. 35}$$

ou a interação com um ácido de Lewis (A, com um grupo aceitador de um par de elétrons) que reage com uma base neutra (B):

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[AB] \quad \text{Eq. 36}$$

Alguns indicadores apropriados para esses estudos estão apresentados na **Tabela 2**. A estimativa da força ácida do catalisador é feita considerando-se a série de indicadores (apresentada por Corma, 1995).<sup>154</sup> A função de Hammett da superfície é a mesma ou menor que o  $pK_a$  do ácido conjugado do indicador.

**Tabela 2.** Indicadores da função de acidez de Hammett.<sup>154</sup>

Indicador	Coloração		pK <sub>a</sub>	Equiv. %H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ácida	básica		
Dicinalacetona	amarela	vermelha	-3,0	48
Benzalacetofenona	incolor	amarela	-5,6	71
Antraquinona	incolor	amarela	-8,2	90
2,4,6-trinitroanilina	incolor	amarela	-10,10	90
2,4-dinitrofluorobenzeno	incolor	amarela	-14,52	-

Entretanto, a determinação dessa escala de acidez com o uso de indicadores  $H_0$  pode ser enganosa para caracterizar a superfície pela composição ser complexa e heterogênea.<sup>154</sup> Por isso, novos métodos, como os de adsorção de moléculas com N<sub>2</sub> e CO,<sup>156</sup> amônia e piridina<sup>27</sup> em atmosfera seca, têm sido criados, inclusive aliados a técnicas como RMN, IV, EPR, Raman e XPS.

A relação da função de Hammett com a catálise de uma reação específica torna-se um parâmetro interessante para se avaliar a eficiência de um catalisador. Brei e colaboradores (2003 e 2004)<sup>157,158</sup> compararam o craqueamento do cumeno em óxidos minerais com a formação de benzeno pelo método de reação por temperatura programada (TPR). Foi construída uma correlação entre a temperatura em que se obtinha a máxima formação de benzeno ( $T_m$ ) no espectro de TPR do cumeno adsorvido nos óxidos com a acidez, expressa em  $H_0$ , em um intervalo de  $-5,6 \leq H_0 \leq -16,0$ . A obtenção de valores de  $H_0$  com uma margem de  $\pm 1,3$  para catalisadores sólidos foi possível através da função linear  $H_0 = 32,50 - 18,37 \times 10^3 / T_m$ , em que  $T_m$  é a dependência da temperatura da velocidade máxima de formação de benzeno na acidez de Hammett.

De fato, as atividades catalíticas de muitos óxidos estão relacionadas à acidez de Lewis e Brønsted com aplicações industriais, de pesquisa acadêmica, na petroquímica e nos processos de refino do petróleo envolvendo processos de isomerização, alquilação, craqueamento e aromatização, entre outros.<sup>27</sup>

A natureza ácido-base de sólidos difere significativamente quando definidos com ou sem a presença de solvente. A solvatação interfere nos processos de dissociação e nas interações estabelecidas e desempenha papel tão importante na acidez quanto a própria estrutura do ácido. Em fase gasosa não há solvatação e, na interação da base com o sítio ácido da superfície, a solvatação só aparece na parede do poro

onde o sítio ácido fica localizado, mas torna-se insignificante em outra parede.<sup>27</sup>

Os sólidos, tais como os óxidos, possuem uma propriedade importante que é a de interagir com moléculas de forma específica em sítios ácidos de Lewis (SAL) e sítios ácidos de Brønsted (SAB), com bandas de absorção específicas que podem ser acompanhadas por espectrofotometria de IV.<sup>156</sup> Assim, é possível determinar a força e a concentração de todos os tipos de sítios e buscar comparação com as propriedades catalíticas.<sup>27</sup>

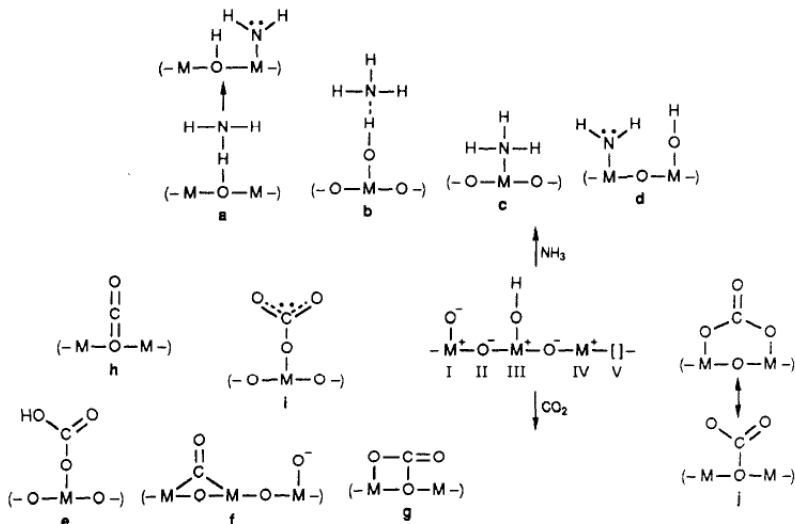
Inicialmente a caracterização e determinação da acidez de sólidos era feita com base nos princípios de troca iônica, considerando-se a saída de  $H^+$  pela concomitante entrada de outros íons na superfície. A principal técnica usada era a titulação potenciométrica na presença de sais. Entretanto, cabe salientar que nessas circunstâncias a água interfere, principalmente, porque a adsorção de moléculas de água em SAL gera SAB que, originalmente, não existiam.<sup>27</sup>

A preparação de óxidos com a presença de um único tipo de sítio é fruto do entendimento na caracterização de SAL e SAB. A mistura binária de óxidos desperta especial interesse em catálise devido à possibilidade de modular a acidez conforme requer a reação que se deseja catalisar. Willey e colaboradores<sup>23</sup> prepararam e caracterizaram uma mistura de  $TiO_2-SiO_2$  que apresentou somente SLA e investigaram tal propriedade na reação catalítica de isomerização do buteno a 340 °C. Os estudos mostraram que  $TiO_2$  obtido em condições especiais e de alta pureza também produz butenos lineares, enquanto que, com a presença de SAB produz isobutilenos. A função da mistura dos óxidos, nesse caso, é de que nanopartículas de  $TiO_2$  são estabilizadas por  $SiO_2$ .

Atualmente, o uso de moléculas adsorvidas na superfície, tais como o CO, aliado a técnicas como a espectrofotometria de IV permite quantificar e reconhecer a heterogeneidade dos sítios ácidos, inclusive com estudos que permitam determinar a acidez da superfície *in situ* com o uso das próprias moléculas reagentes.<sup>27</sup>

As técnicas de TPD de  $NH_3$  e  $CO_2$  têm sido bastante usadas para estimar a natureza dos sítios ácidos e básicos, respectivamente. A técnica fornece informações quanto à força e à quantidade de sítios ácidos e básicos presentes.  $NH_3$  e  $CO_2$  formam diferentes interações com a superfície dos óxidos e a temperatura em que desorvem diz

respeito à força desses sítios (**Figura 16**).<sup>159</sup> Esse método só é válido se as moléculas adsorvidas não modificarem a superfície e se as moléculas forem desorvidas intactas. Todavia, aí surgem as limitações, principalmente, por não responderem de forma específica aos sítios de Lewis e Brønsted. No caso de  $\text{NH}_3$ , podem surgir problemas adicionais com os sólidos que provocam reações redox, os quais podem levar à formação de nitrogênio molecular ou óxido de nitrogênio.<sup>153</sup>



**Figura 16.** Possíveis interações de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  com sítios de óxidos metálicos.<sup>159</sup> Reproduzido com a permissão de Auroux, A. & Gervasini, A. J. Phys. Chem. 94, 6371-6379, 2013. Copyright 2013 American Chemical Society.

## 1.6 Catálise heterogênea

O desenvolvimento de catalisadores sólidos tem se destacado no campo da catálise pelas vantagens concernentes aos sistemas heterogêneos nos processos catalíticos. Com isso, surge a necessidade de se conhecer a química dos fenômenos interfaciais. Exemplo disso é a síntese da amônia que pôde ser produzida em larga escala a partir de 1913 com o uso de um catalisador de ferro desenvolvido por Mittasch et al. (1910).<sup>160</sup> O mecanismo elucidado sobre a síntese da amônia<sup>161,162</sup> trouxe conceitos novos e revolucionários, como o efeito específico do

catalisador e a microcinética do processo.<sup>163,164</sup> Tais estudos contribuíram para o entendimento de que um sistema interfacial pode ser muito heterogêneo, mas ao se manipular os efeitos catalíticos, pode-se planejar sistemas com interfaces e sítios de atividade específica.<sup>165</sup>

A natureza da catálise heterogênea está relacionada com a interface entre o catalisador e o substrato. Ao contrário da catálise homogênea, que é de natureza molecular e compreende moléculas individuais, a catálise heterogênea tem sua região ativa compreendida por grandes aglomerados de átomos, tais como metais ou óxidos de metais que expostos na superfície delimitam o local onde a catálise acontece. Esse tipo de catálise envolve simultaneamente vários sítios ativos que incluem as faces, as arestas, as irregularidades, desníveis e sítios defeituosos, fazendo com que a catálise heterogênea seja, fundamentalmente, de natureza multissítio.<sup>166</sup>

Entretanto, é importante conhecer algumas terminologias referentes à catálise heterogênea, dentre as quais se destacam catalisadores com monossítios, multissítios, mono- e multissítios centrados, sítio ativo (local onde se procede a catálise) e sítio de ligação (átomos presentes no sítio ativo que se ligam às moléculas dos reagentes a serem transformados). Comumente, tais termos são genericamente denominados como sítios catalíticos e a razão dessa generalização se deve, principalmente, às informações limitadas sobre a estrutura dos sólidos e o mecanismo que rege a catálise heterogênea.<sup>166</sup>

A catálise heterogênea tem seu efeito pronunciado próximo à superfície e a reação decorre da adsorção do substrato. Depois que o substrato reage sobre o catalisador, teoricamente, o produto desorve, permitindo a continuidade da eficiência do catalisador.<sup>167</sup>

A estratégia clássica para compreender a cinética desse tipo de catálise é baseada na teoria de Langmuir combinada com a equação de velocidade subsequente. A teoria de Langmuir prevê que todas as espécies são ligadas à superfície em equivalência ao número de sítios vagos disponíveis e a reação subsequente é determinada pela lei de ação das massas.<sup>167,168</sup> O modelo cinético para catálise heterogênea conhecido como Langmuir-Hinshelwood desenvolve o formalismo a partir do ciclo catalítico: um reagente **A** adsorve nos sítios livres (**#**) na superfície do catalisador formando um intermediário catalítico **A#** que sofre transformação de modo a gerar um intermediário catalítico **B#**. Então um produto **B** é desorvido e o sítio catalítico fica livre para que outra molécula **A** possa ser adsorvida, fechando assim o ciclo catalítico. Já



que a concentração das espécies não tem uma determinação clara, usa-se o termo fração da espécie  $X$  ( $\theta_X$ ).<sup>169</sup>

Representando as etapas de um ciclo catalítico, como acima descrito, obtém-se as etapas com suas respectivas expressões diferenciais de velocidade, conforme as **Equações 37-39**.



As representações  $\theta_{\#}$ ,  $\theta_A$  e  $\theta_B$  referem-se à fração de sítios ativos livres e às frações de sítios ativos ocupados por A e B, respectivamente. A etapa determinante da velocidade é aquela correspondente à reação que acontece na superfície (Equação 38), enquanto que as etapas referentes à adsorção e dessorção dizem respeito à condição de equilíbrio estabelecida. As constantes de adsorção de equilíbrio ( $K_A$  e  $K_B$ ) são representadas pela **Equação 40**.

$$\theta_A = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]\theta_{\#} = K_A[A]\theta_{\#} \text{ e } \theta_B = \frac{k_{-2}}{k_3}[B]\theta_{\#} = K_B[B]\theta_{\#} \quad \text{Eq. 40}$$

Substituindo equações das constantes de equilíbrio na equação da etapa determinante da velocidade, obtém-se:

$$v = k_2K_A[A]\theta_{\#} - k_{-2}K_B[B]\theta_{\#} \quad \text{Eq. 41}$$

Para completar o formalismo, há que se considerar que:

$$\theta_{\#} + \theta_A + \theta_B = 1 \quad \text{Eq. 42}$$

As concentrações de A e B podem ser determinadas e assim, as constantes da Equação 41, no entanto,  $\theta_{\#}$  não pode ser determinado diretamente. Assumindo que  $\#_{\text{total}}$  permanece constante (apesar de que isso, na prática se contradiz), e somando as frações de  $\theta$  da Equação 42

e substituindo os valores de  $\theta_A$  e  $\theta_B$  da Equação 40, obtém-se a **Equação 43**:

$$\theta_{\#} + K_A[A]\theta_{\#} + K_B[B]\theta_{\#} = 1 \text{ ou } \theta_{\#} = \frac{1}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad \text{Eq. 43}$$

E, assim, a equação global para esse modelo torna-se a **Equação 44**:

$$v = \frac{(k_2K_A[A]-k_{-2}K_B[B])}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad \text{Eq. 44}$$

Com base no que prevê o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, a velocidade de conversão de A em B aumenta quando a concentração de A é maior e quando a disponibilidade de sítios ativos é maior. Entretanto, cabe ressaltar que o pressuposto assume uma etapa determinante de velocidade, o que, na prática, nem sempre é facilmente constatada. Além disso, pode ter mais de uma etapa que é determinante na velocidade da reação.<sup>169</sup>

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Preparar misturas de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , estudar através de técnicas de investigação de sólidos as suas propriedades físico-químicas e ácido/base e relacioná-las às propriedades catalíticas em reações de clivagem da ligação éster de fosfato.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar óxidos puros de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  e misturas com quantidades crescentes de  $\text{MgO}$  por uma rota básica através de um agente precipitante;
- ✓ Modificar as  $\gamma$ -aluminas com  $\text{MgO}$  pelo método da impregnação e coprecipitação;
- ✓ Determinar a composição dos óxidos puros nas misturas por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX);
- ✓ Avaliar os aspectos concernentes à textura da superfície, principalmente as propriedades de área superficial, volume e tamanho do poro por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e BET;
- ✓ Avaliar os aspectos estruturais da superfície dos óxidos através da técnica de difração de raios X (DRX);
- ✓ Quantificar sítios ácidos/básicos por dessorção à temperatura programada (TPD) de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ ;
- ✓ Elucidar, através de modelos, quais os grupos e equilíbrios que favorecem a ação catalítica dos sólidos na clivagem de ligações de ésteres de fosfato;
- ✓ Avaliar a eficiência dos catalisadores nas reações de propanólise de triésteres, diésteres e monoésteres de fosfato, acompanhando as respectivas cinéticas através de espectrofotometria de UV-vis;
- ✓ Comparar o efeito catalítico dos óxidos mistos com os óxidos puros ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ) em diferentes condições de tratamento térmico;
- ✓ Relacionar as propriedades dos catalisadores com o efeito no comportamento catalítico;
- ✓ Avaliar o efeito da água nas constantes de velocidade e relacionar com os modelos de superfície;
- ✓ Caracterizar os produtos das cinéticas de degradação dos ésteres de fosfato por espectrofotometria de UV-vis e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC/MS).



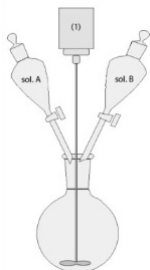
## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Reagentes e procedimentos experimentais

#### 3.1.1 Preparo dos catalisadores

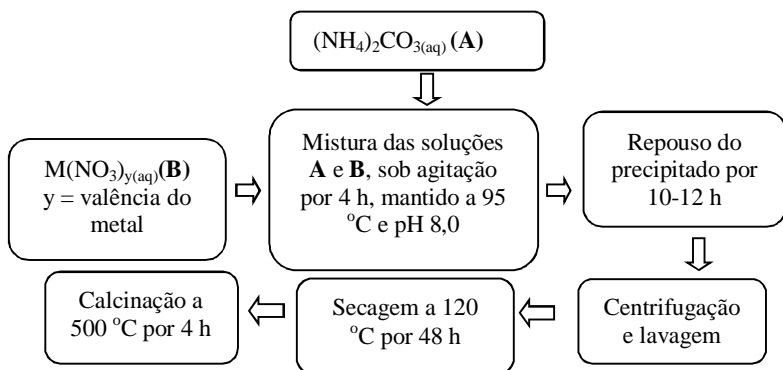
##### 3.1.1.1 Coprecipitação

A síntese foi procedida misturando-se a solução A (sais de nitrato dos agentes precursores) com a solução B (agente precipitante) em um balão de 3 L sob agitação constante.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich P.A ( $\geq 98,0\%$ ), Fluka Analytical, foi usado para preparar a alumina, enquanto  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  VETEC P.A foi usado para preparar o óxido de magnésio, e a mistura destes dois sais usada para se obter os óxidos mistos. O agente precursor foi preparado em uma concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa concentração foi mantida na mistura dos sais. A concentração do agente precipitante, o carbonato de amônio, Sigma-Aldrich, foi de  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  em todos os casos. O experimento foi realizado utilizando-se água Milli-Q Nanopura (resistividade =  $18 (\pm 0,2) \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ). O pH foi mantido em aproximadamente 8 com a adição de carbonato de amônio. O sistema reacional foi mantido sob agitação mecânica (**Figura 17**) em 875 rpm durante 4 horas e em banho de óleo (temperatura  $\sim 95^\circ\text{C}$ ). Após a precipitação, a mistura foi deixada em repouso por 10-12 h. O sólido obtido foi centrifugado, lavado com água destilada e secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 48 horas em uma estufa. Na etapa de tratamento térmico o sólido amorfo obtido foi calcinado em uma mufla com fluxo de ar e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura final de  $500^\circ\text{C}$ , e então mantido nessa temperatura por 4 h. Com a finalidade de se avaliar o efeito da temperatura de calcinação na estrutura e nas propriedades catalíticas, a mistura de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO com 34,8 % de MgO foi também calcinada a  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$ . Após o tratamento térmico todos os sólidos foram processados em um moinho de bolas de porcelana e, então peneirados em uma peneira malha mesh 230 e granulometria de  $63 \mu\text{m}$ . Estudos adicionais foram feitos com sólidos de diferentes granulometrias (peneiras 635 mesh,  $20 \mu\text{m}$  e 400 mesh,  $38 \mu\text{m}$ ).



**Figura 17.** Representação esquemática do sistema para a síntese dos óxidos mistos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  via coprecipitação.

O **Esquema 9** representa, de forma resumida, o modo de preparo dos catalisadores.



**Esquema 9**

### 3.1.1.2 Impregnação

Para a impregnação úmida foi utilizada uma massa de 17,0 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (previamente preparada via coprecipitação). Sobre o sólido foi adicionado um volume de 50 mL de uma solução com 10,55 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VETEC). A água foi evaporada sob vácuo e o sólido obtido foi secado a 120 °C em uma estufa durante 18 horas. Em seguida, o material foi calcinado a 500 °C por 9 horas em uma mufla, conforme reportado na literatura.<sup>21</sup> Após o tratamento térmico o sólido foi processado com moinho de bolas e passado em uma peneira, da mesma maneira que os sólidos anteriores.

### 3.1.1.3 Adsorção

O material foi preparado com base nos estudos de adsorção do

Mg(II) sobre a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>4</sup> seguindo-se o procedimento: 1 g de alumina comercial (aluminum oxide 90 active basic, Merck), 20 mL de água desionizada, 10  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> suprapuro (Merck) a 1 mol L<sup>-1</sup> seguida de agitação manual. O sistema ficou em repouso por 24 h, depois foi ajustado o pH para 8,5 com HNO<sub>3</sub> e então foram adicionados 1,25 mL de uma solução padrão de Mg(II) (Fluka, 1g L<sup>-1</sup>) para uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e foi completado o volume para 25 mL com água. O sistema foi agitado em banho Dubnoff por 1 h e, em seguida, foi filtrado a vácuo com membrana de celulose 0,45  $\mu$ m e secado na estufa a 100 °C por 24 h.

### 3.1.2 Síntese dos substratos

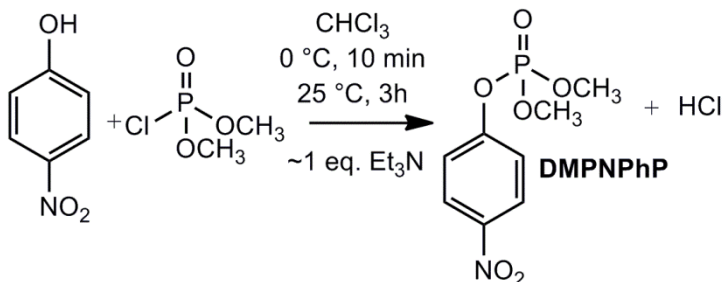
#### Procedimentos Gerais

Foram sintetizados triésteres dialquil arílicos e alquil diarílicos e os demais substratos: diésteres e monoésteres foram disponibilizados no laboratório ou comercialmente. Em todas as sínteses realizadas foi usado CHCl<sub>3</sub> como solvente, seco com peneira molecular 3 Å. A trietilamina foi usada para desprotonar os fenóis, sendo previamente destilada e mantida sob lentilhas de KOH. As reações foram conduzidas em condições anidras sob atmosfera de argônio. O produto da reação foi lavado duas vezes com 25 mL de uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> e uma vez com 25 mL de uma solução salina saturada de NaCl. Em seguida, a fase orgânica com o substrato foi seca com MgSO<sub>4</sub> anidro (VETEC, 98%), filtrada e então o solvente foi removido no rotaevaporador. A seguir os procedimentos específicos de cada síntese encontram-se descritos.

#### 3.1.2.1 Síntese do dimetil-4-nitrofenilfosfato (DMPNPhP)

O **DMPNPhP** foi preparado com adaptações de procedimentos previamente descritos na literatura para triésteres.<sup>170,171</sup> Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 25 mL de CHCl<sub>3</sub> e 0,696 g (5 mmol) de 4-nitrofenol (Fluka  $\geq$ 99,5%). Sobre a solução, mantida em agitação magnética, foram adicionados 0,77 mL de trietilamina (5,5 mmol). O sistema foi colocado em banho de gelo e então foram adicionados, gota a gota, 0,540 mL (5 mmol) de (Me)<sub>2</sub>POCl (Sigma Aldrich, 96%). O sistema foi mantido em banho de gelo por 10 minutos e depois por mais três horas em temperatura ambiente sob agitação

constante. O produto final obtido foi um óleo levemente amarelado. Rendimento = 60% (**Esquema 10**). A pureza do produto foi verificada com CG-MS e RMN de  $^{31}\text{P}$ . O cromatograma mostrou somente um pico, que no espectro de massas foi identificado como sendo do íon molecular de  $m/z = 247$ , que confere com a massa molecular esperada. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  apresentou somente um sinal referente ao triéster. RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **DMPNPhP**:  $\delta_{\text{P}} = -4,56$  ppm (simpleto). No **Anexo 1** são mostrados os cromatogramas, os espectros de massas da fragmentação do íon molecular e o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para este e os demais triésteres sintetizados.



**Esquema 10**

### 3.1.2.2 Síntese do dimetil-2,4-dinitrofenilfosfato (DMDNPhP)

O procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente, só alterando o fenol para 2,4-dinitrofenol (Aldrich, 97%) que foi previamente recristalizado em  $\text{CHCl}_3$ , mas mantendo-se as mesmas proporções. Rendimento = 54%. O cromatograma mostrou somente um pico que no espectro de massas foi identificado como sendo do íon molecular de  $m/z = 292$ , que confere com a massa molecular esperada. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  também apresentou somente um sinal referente ao triéster. RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **DMDNPhP**:  $\delta_{\text{P}} = -3,83$  ppm (simpleto).

### 3.1.2.3 Síntese do dimetil-2-piridilfosfato (DM2PyP)

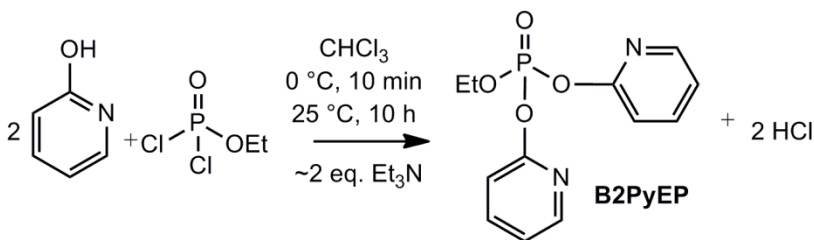
Em relação ao procedimento descrito para o **DMPNPhP**, alterou-se o 4-nitrofenol para 2-hidroxipiridina (Sigma-Aldrich, 97%), mantendo-se as mesmas proporções. Também foram necessárias mais repetições de lavagens: seis vezes com a solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e



duas vezes com a solução de NaCl. Rendimento = 52%. O cromatograma mostrou somente um pico que no espectro de massas foi identificado como sendo do íon molecular de  $m/z = 203$ , que confere com a massa molecular esperada. O RMN de  $^{31}\text{P}$  também apresentou somente um sinal referente ao triéster. RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **DM2PyP**:  $\delta_{\text{P}} = -4,12$  ppm (simpleto).

### 3.1.2.4 Síntese do bis(2-piridil)etilfosfato (B2PyEP)

Sobre o 2-hidroxipiridina (Sigma, 97%) (2,03 g, 21,2 mmol) em  $\text{CHCl}_3$  foram adicionados 3 mL de trietilamina (21,2 mmol). Em banho de gelo, foi adicionado (1 mL, 8,5 mmol) gota a gota o  $\text{EtPOCl}_2$  (Sigma Aldrich, 96%). Manteve-se a mistura reacional em banho de gelo por 10 min e por mais três horas em temperatura ambiente. Após o processo de lavagem e evaporação do solvente, obteve-se um sólido cristalino branco (**Esquema 11**), com rendimento de 90%. O cromatograma mostrou somente um pico que no espectro de massas foi identificado como sendo do íon molecular de  $m/z = 280$ , que confere com a massa molecular esperada. O RMN de  $^{31}\text{P}$  também apresentou somente um sinal referente ao triéster. RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **B2PyEP**:  $\delta_{\text{P}} = -13,49$  ppm (simpleto).



**Esquema 11**

### 3.1.2.5 Síntese do bis(4-clorofenil)etilfosfato (B4CIPhEP)

Foi utilizado um procedimento semelhante ao descrito para o **B2PyEP**. Neste caso, usou-se o 4-clorofenol (Sigma). Obteve-se um produto na forma de óleo amarelado, com rendimento de 90%. O cromatograma mostrou somente um pico referente ao íon molecular de  $m/z = 347$ , que confere com a massa molecular esperada. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  também apresentou somente um sinal referente ao triéster. RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **B4CIPhEP**:  $\delta_{\text{P}} = -11,70$  ppm (simpleto).

Os demais substratos testados e não sintetizados neste trabalho já haviam sido sintetizados por colegas do laboratório ou foram adquiridos comercialmente. O nome dos compostos e as referências da síntese encontram-se na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Outros substratos testados neste trabalho.

Nome do composto	Fonte
Tris(4-nitrofenil)fosfato ( <b>T4NPhP</b> )	
Tris(4-clorofenil)fosfato ( <b>T4ClPhP</b> )	171,172
Trifenilfosfato ( <b>TPhP</b> )	
Tris(2-piridil)fosfato ( <b>TPyP</b> )	
Tris(3-nitrofenil)fosfato ( <b>T3NPhP</b> )	
Dietil-2-piridilfosfato ( <b>DE2PyP</b> )	172
Dietil-2,4-dinitrofenilfosfato ( <b>DEDNPhP</b> )	170,173
Etil(2,4-dinitrofenil)fosfato ( <b>EDNPhP</b> )	174
Bis(4-nitrofenil)fosfato ( <b>B4NPhP</b> )	175
Bis(3-nitrofenil)fosfato ( <b>B3NPhP</b> )	
Bis(2,4-dinitrofenil)fosfato ( <b>BDNPhP</b> )	
Bis(2-piridil)fosfato ( <b>B2PyP</b> )	176
Bis(3-piridil)fosfato ( <b>B3PyP</b> )	
Bis(4-piridil)fosfato ( <b>B4PyP</b> )	
2,4-dinitrofenilfenilfosfato ( <b>DNPhPhP</b> )	
Fenilfosfato ( <b>PhP</b> )	Comercial, dihidratado
4-nitrofenilfosfato ( <b>PNPhP</b> )	PNPhP.Na <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 98%
	Acros
2,4-dinitrofenilfosfato ( <b>DNPhP</b> )	Cedido pelo Laboratório de

				Bioinorgânica Cristalografia <sup>177</sup>	e
Clorpirifós analítico	Pestanal	–	Padrão	Comercial (Sigma-Aldrich)	
Clorpirifós oxon – Padrão analítico				Comercial (Sigma-Aldrich)	

### 3.2 Equipamentos e programas usados na caracterização dos catalisadores

#### 3.2.1 Difração de Raios X de pó (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas no difratômetro X'PERT-PRO (PANalytical) usando radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å) com potência aplicada de 1,2 kVA.

#### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento JEOL JSM-6390LV, versão 1.0 operando em 30 kV. O catalisador seco foi disperso em uma fita adesiva e recoberto com ouro para melhorar a condutividade elétrica.

#### 3.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição do catalisador (porcentagem de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X com o equipamento S2 – Ranger (Bruker, 2008 – AXS GmbH) com a preparação de pastilhas e aplicando-se o método EQUA-OXIDES para quantificação dos óxidos. Todo o material foi previamente tratado a 130 °C por 3 h.

#### 3.2.4 BET – Área Superficial, tamanho e volume do poro

A área superficial e o tamanho dos poros foram estimados por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C pelos métodos BET-Multipoint e BJH (dessorção – raio do poro dV(r)). Para o

volume total do poro o valor do ponto máximo de pressão relativa ( $P/P_0$ ) foi considerado. Todos os materiais foram degaseificados a vácuo a 130 °C por 3 h e algumas amostras a 350 °C por 1,5 h. Essas medidas foram realizadas com o equipamento Quantachrome NOVA-2200e.

### **3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas com o equipamento TG-50 Shimadzu na faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C com fluxo constante de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### **3.2.6 Dessorção com temperatura programada (TPD) - TPD-CO<sub>2</sub> e TPD-NH<sub>3</sub>**

As análises de TPD foram realizadas com o equipamento Quantachrome ChemBET 3000 TPR/TPD, após programar e executar uma macro, para a dessorção das moléculas de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> à temperatura programada, com detecção por condutividade térmica. Para a quantificação das espécies adsorvidas, foi executada uma calibração com no mínimo três injeções consecutivas dos gases, sem a presença da amostra, para se obter uma relação entre a área dos picos com a quantidade de matéria dos dois gases. Essa relação serviu de parâmetro para a quantificação dos sítios ácidos e básicos.

#### **TPD-CO<sub>2</sub>**

Inicialmente as amostras foram previamente tratadas em um forno por uma hora a 500 °C com fluxo contínuo de gás carreador hélio. Quando o forno atingiu 25 °C foi executada a macro com esta sequência: 1) fluxo de CO<sub>2</sub> através da amostra por 40 minutos; 2) fluxo de hélio por 30 minutos. a 25 °C; 3) Execução das análises TPD seguindo uma rampa de temperatura de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até atingir 800 °C. Os dados foram tratados com os recursos do programa TPRWin.

#### **TPD-NH<sub>3</sub>**

Houve modificações somente na programação e execução da macro. Quando o forno atingiu 30°C foi executada a macro com esta sequência: 1) fluxo de NH<sub>3</sub> através da amostra por 10 minutos; 2) fluxo de hélio por 30 minutos. Mantendo a temperatura em 30°C; 3) Execução das análises TPD seguindo uma rampa de temperatura de 10 °C  $\text{min}^{-1}$

até atingir 600 °C. Os dados foram tratados com os recursos do programa TPRWin.

### **3.3 Equipamentos e programas usados na identificação dos substratos e produtos de reação**

#### **3.3.1 Pureza dos substratos sintetizados**

A pureza dos substratos preparados foi avaliada por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^{31}\text{P}$  e por Cromatografia Gasosa (CG) acoplada à Espectrometria de Massas (MS). As medidas de RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker AC 200. Os dados foram tratados com o programa MestRe C. Como referência interna usou-se o ácido fosfórico 85 % a 0 ppm para os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ . Para as medidas de CG/MS foi utilizado o equipamento Shimadzu QP5050A, modelo GC-17A equipado com uma coluna DB-5 (Agilent) com 30 m de comprimento, espessura 0,25  $\mu\text{m}$  e diâmetro: 0,25mm. Parâmetros: tempo de amostragem: 1 min; temperatura de injeção: 280°C; temperatura da interface: 250 °C; modo de controle: split; fluxo da coluna: 1 mL/min; velocidade linear: 36,6 cm/s; razão de split: 47; fluxo total e fluxo de arraste: 50 mL/min; temperatura do forno: 70 °C, tempo de espera: 5 min, seguido por um aquecimento com taxa: 15 °C/min até 280 °C com tempo de espera: 5 min. O equipamento GCMS-QP5050A com DI foi operado no modo de aquisição: Scan, tempo de corte do solvente: 4 min; tempo inicial e final: 4 min e 23,50 min, respectivamente; começo e fim: m/z: 40 e 350, respectivamente.

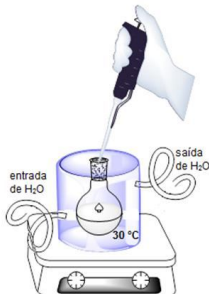
#### **3.3.2 Identificação dos produtos das cinéticas**

Para propor se o mecanismo de degradação do **DMPNPhP** acontece via hidrólise ou propanólise, realizaram-se os experimentos com ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS acoplado a HPLC. Condições experimentais: coluna C18 (30 mm, 2,0 mm i.d., tamanho de partícula de 2,2  $\mu\text{m}$ ); temperatura = 30 °C; fase móvel composta pelo solvente A ( $\text{H}_2\text{O}$  + 0,1% de ácido fórmico) e solvente B (95:5 acetonitrila/ $\text{H}_2\text{O}$  + 0,1% de ácido fórmico); volume de injeção = 5 $\mu\text{L}$ . O acompanhamento das cinéticas foi por espectrofotometria de UV-vis, por meio da banda referente ao fenolato formado.

### 3.4 Atividade catalítica – Medidas cinéticas

#### 3.4.1 Etapa 1) Vários catalisadores e um substrato – o DMPNPhP

Inicialmente foi avaliada a eficiência catalítica de todos os catalisadores preparados na degradação do paraoxon metílico. Os catalisadores foram previamente tratados na estufa a 130 °C por 3 h e 450 °C por 1,5 h na mufla. O sistema reacional foi montado como representado na **Figura 18**. Foram utilizados aproximadamente 300 mg do catalisador, aproximadamente 20 mL de 1-propanol (Vetec, PA) seco em peneira 3 Å (com teor de água de 0,07 % v/v, determinado por Karl Fisher) e uma alíquota do substrato a  $5,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila para uma concentração no sistema reacional de  $7,53 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A temperatura foi mantida constante em  $30(\pm 0,2)^\circ\text{C}$  e sob agitação magnética. O sistema foi mantido fechado com septo de borracha e de tempo em tempo foi retirada uma alíquota de 0,5 mL com uma micropipeta e sobre esse volume foram adicionados 0,2 mL de uma solução tampão de carbonato pH = 9,0 com NaCl ( $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), mais 0,2 mL de etanol. A mistura foi agitada no vórtex e em seguida centrifugada. Do sobrenadante foram retirados 0,7 mL e o volume foi transferido para uma cubeta de quartzo (1-cm) com mais 0,2 mL de etanol e água para completar 2 mL. O avanço da reação foi acompanhado por espectrofotometria de UV-vis em um espectrofotômetro HP (Hewlett Packard) 8453 e a absorvância foi monitorada no comprimento de onda de máxima absorção do 4-nitrofenolato ( $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ ).



**Figura 18.** Representação do sistema reacional em condições de catálise heterogênea em solução.

Foram realizados testes adicionais com o catalisador que se mostrou mais eficiente na degradação do paraoxon metílico, no caso a

mistura de óxidos que apresentou a formação da fase espinélio incipiente –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

### 3.4.1.1 Influência da temperatura no tratamento térmico e da quantidade de água presente no meio

Inicialmente, ainda incluindo os óxidos puros para referência ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ), foi avaliada a influência da temperatura de pré-ativação do catalisador na magnitude das constantes de velocidade. Com base nos resultados de TGA foram definidas duas temperaturas: 130 °C e 450 °C.

Para fins comparativos e de referência a reação com o catalisador  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e o substrato **DMPNPhP** foi também conduzida em água e com 1-propanol com uma porcentagem mínima de água (0,28 % v/v).

O catalisador com fase espinélio incipiente foi calcinado em diferentes temperaturas: 500, 550, 650 e 950 °C. As mudanças nas propriedades texturais e estruturais dos materiais caracterizados serviram de parâmetro para relacioná-las com o efeito catalítico.

### 3.4.1.2 Influência da relação mol de substrato/massa do catalisador na cinética da reação

Variou-se a relação (mol de **DMPNPhP**)/g do catalisador na seguinte ordem: (0,3, 0,5, 1,0 e 11,3) $\times 10^{-5}$  mol/g de catalisador a fim de se avaliar o efeito de saturação da superfície.

### 3.4.1.3 Etapa 2) Vários substratos e um catalisador – o $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Uma série de triésteres triarílicos, alquildiarílicos, dialquilarílicos, diésteres diarílicos e um alquilarílico e dois monoésteres foram testados nesta etapa (compostos da Tabela 3 e os que foram sintetizados). O procedimento experimental foi semelhante à Etapa 1, com variações na concentração do substrato na reação e pH do tampão para garantir a forma fenolato. Neste caso, a pré-ativação do catalisador foi somente a 450 °C por 1,5 h na mufla.





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos catalisadores

Conforme descrito na parte experimental, foram preparados catalisadores na forma de óxidos mistos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , sendo obtidos principalmente por coprecipitação. No entanto, para fins comparativos, foram também preparados dois materiais à parte: alumina comercial com  $\text{Mg(II)}$  adsorvido e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  via impregnação úmida. As caracterizações dos materiais sólidos são apresentadas a seguir.

#### 4.1.1 Composição dos catalisadores

A composição da porcentagem em massa dos óxidos  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos catalisadores foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). A variação da relação em mol  $\text{Mg/Al}$  variou de 0,063 a 1,32. Os dados encontram-se na **Tabela 4**. A identificação por numeração dos catalisadores atribuída nessa tabela será seguida no presente trabalho.

**Tabela 4.** Determinação da composição dos catalisadores por FRX.

Material	MgO (%)	Mg/Al <sup>⊗</sup>	R*
	(m/m)		
<b>1</b>	4,7	0,063	7,80
<b>2</b>	6,8	0,093	8,32
<b>3<sup>#</sup></b>	11,6	0,17	7,41
<b>4</b>	16,1	0,24	7,88
<b>5</b>	34,8	0,68	7,25
<b>6</b>	50,8	1,32	9,71

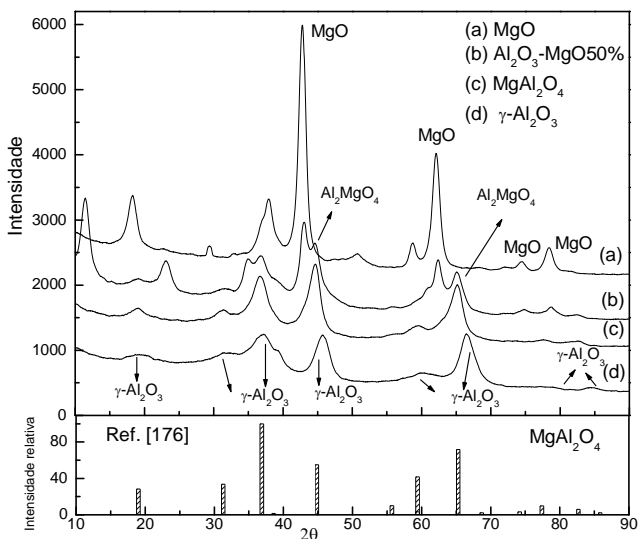
\* Parâmetro do programa do equipamento. Este valor deve ser  $\leq 10,00$  para um resultado aceitável.

<sup>#</sup> Catalisador preparado por impregnação e os demais por coprecipitação.

<sup>⊗</sup> Razão em mol.

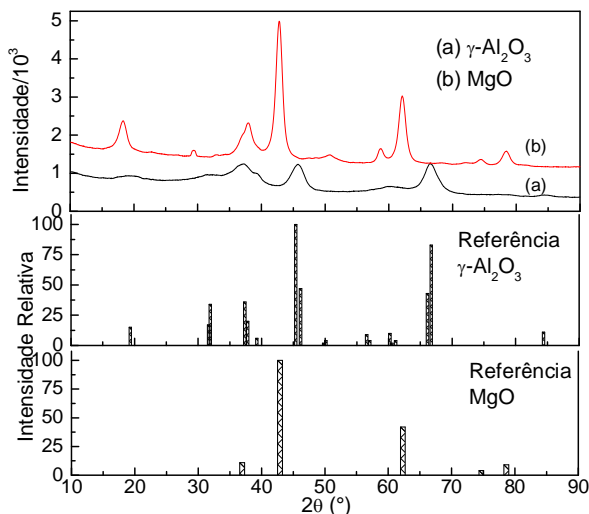
### 4.1.2 Estrutura dos catalisadores

Foram determinadas medidas de difração de raios X (DRX) para confirmar a presença das fases de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nos catalisadores preparados. A **Figura 19** mostra os picos de difração da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo três principais em  $2\theta$ : 37,2; 45,6 e 66,5°. O MgO apresenta três picos principais 42,9; 62,11 e 78,7°. Os catalisadores **1-4** mostraram o mesmo perfil, sobrepondo todos os picos de DRX da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados indicam que não houve modificação na estrutura da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a adição de até aproximadamente 20 % de MgO. A explicação se deve ao fato de que no processo de coprecipitação houve substituição na estrutura cristalina dos íons Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup>. O aumento na quantidade de MgO favoreceu a formação da fase espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), mesmo que incipiente.<sup>178</sup> Quando o catalisador contém MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em quantidades praticamente equivalentes, o difratograma mostra uma mistura de picos referentes a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As três fases identificadas foram comparadas com os dados de referência em um banco de dados cristalográficos. Os picos de referência para o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram obtidos da American Mineralogist Crystal Structure Database (código amsd 0001398).<sup>179</sup>



**Figura 19.** DRX dos materiais preparados e identificados com base às referências cristalográficas da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. Relação de intensidade de picos em um difratograma padrão para o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>179</sup>

Na **Figura 20** estão representados os espectros de DRX da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  obtidos por coprecipitação para servirem de referência para a identificação das fases desses óxidos puros nos sólidos preparados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ . Os picos de referência foram obtidos no banco de dados CRYSMET.

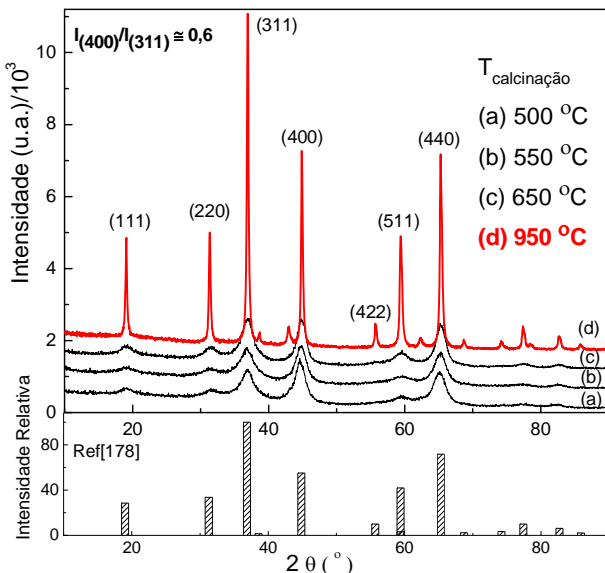


**Figura 20.** DRX para a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , com a confirmação das fases com os dados de referência. Código ID da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  472864 CRYSTMET<sup>177</sup> e para o  $\text{MgO}$  137946 CRYSMET.<sup>180</sup>

De acordo com as Figuras 19 e 20 é possível constatar que, os três picos principais da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sobrepõem-se aos da fase espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . De acordo com o que está reportado na literatura,<sup>108,181</sup> a possibilidade de diferenciar as duas fases está na razão entre a intensidade desses picos principais. Dois picos mais intensos da fase espinélio (400) e (311) servem para confirmar a presença da fase espinélio. O valor da intensidade relativa  $I_{(400)}/I_{(311)}$  deve ser 0,65.<sup>108</sup> Já para o caso da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  os valores são: 37,6 (65) e 66,8 (100). No caso da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aqui apresentada e obtida por coprecipitação, a relação de intensidade não obedece exatamente a apresentada pelo autor, mas mostrou uma estrutura que confere com os picos de referência mostrados na Figura 20 e com outros trabalhos da literatura.<sup>182</sup>

Seguindo o raciocínio das relações de intensidade dos picos<sup>181</sup> para confirmar a fase espinélio, o material **5** foi novamente preparado e os sólidos amorfos tratados em diferentes temperaturas de calcinação:

500, 550, 650 e 950 °C. Conforme pode ser constatado na **Figura 21**, os espectros de DRX mostram que a fase espinélio incipiente<sup>178</sup> está presente em temperaturas de calcinação de 500-650 °C. A relação de intensidade dos picos ( $I_{(400)}/I_{(311)}$ ) são coerentes com a referência da fase espinélio, somente na temperatura de calcinação de 950 °C.



**Figura 21.** DRX do catalisador **5** em diferentes temperaturas de calcinação. Picos de referência para o  $MgAl_2O_4$ .<sup>179</sup>

O conjunto das propriedades justifica a atividade catalítica de um material. Tendo identificado as fases dos catalisadores, a etapa seguinte se concentra em um conjunto de técnicas que informam sobre as propriedades texturais.

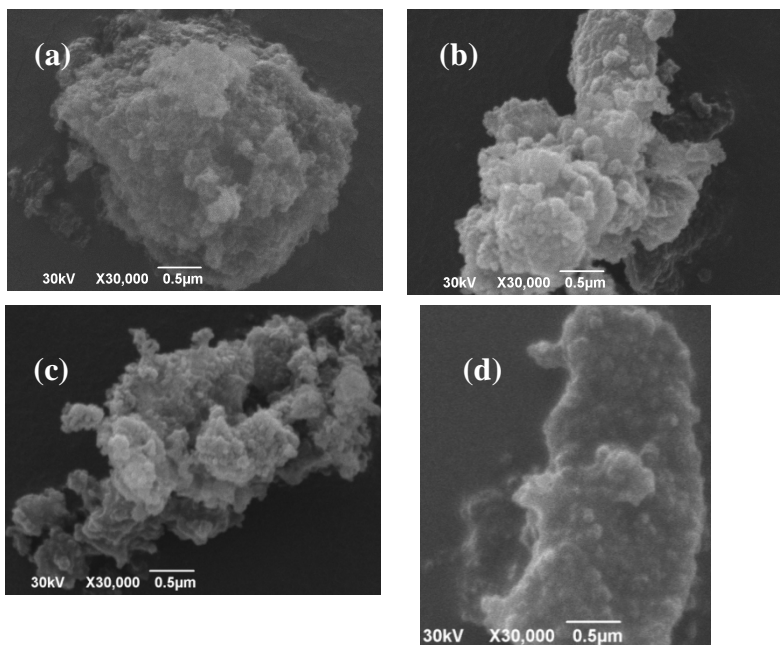
### 4.1.3 Propriedades texturais dos catalisadores

#### 4.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem se destacado na caracterização dos catalisadores. A técnica analisa, topograficamente, aspectos concernentes à organização das partículas, bordas, aglomerados, porosidades, etc. Dependendo da complexidade do

material e das informações que se desejam obter, o sistema de microscopia eletrônica deverá apresentar, em maior ou menor escala, tanto resolução como poder de resolução. A resolução indica a menor distância possível para distinguir dois pontos. Já o poder de resolução está relacionado com a capacidade, de um dado instrumento, de resolver detalhes do material.<sup>126</sup> As imagens obtidas são resultado das interações entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra.<sup>183</sup>

As análises MEV dos catalisadores preparados com diferentes quantidades de MgO não apresentaram mudanças significativas entre um material e outro, mas com diferenças no aspecto da rugosidade. De maneira geral, conforme pode ser visualizado na **Figura 22**, os materiais apresentam-se na forma de pequenos grânulos e aglomerados. A superfície mostra-se bem irregular e porosa, bem típico para o que seria esperado de materiais obtidos via coprecipitação.



**Figura 22.** Imagens de MEV para os catalisadores (a) 1 (b) 2 (c) 3 e (d) 5.

### 4.1.3.2 Determinação de área superficial

A área superficial é determinada com base nos princípios da adsorção de gases em superfície de sólidos. As isotermas de adsorção são obtidas medindo-se as quantidades de gás adsorvido em uma faixa de pressão relativa a uma temperatura constante (geralmente -196 °C). Os dados experimentais de uma isoterma precisam ser ajustados com um modelo para se obter a área superficial específica. Brunauer, Emmett e Teller propuseram em 1938 a Equação BET (**Equação 45**),<sup>184</sup> a qual considera a adsorção de sólidos em multicamadas:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[ \frac{C-1}{CV_m} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq. 45}$$

onde:  $V$  é o volume de  $N_2$  adsorvido à pressão relativa  $P/P_0$ ;  $V_m$  é o volume de  $N_2$  para cobrir uma monocamada;  $P_0$  é a pressão de saturação do  $N_2$  líquido e  $C$  a constante BET que está relacionada com a magnitude da interação adsorvente/adsorbato pela energia de adsorção na primeira camada.

O modelo BET considera a energia de ligação entre o adsorbato e a superfície para a primeira camada como sendo igual ao calor de adsorção, e uma segunda energia de adsorção, para todas as monocamadas subsequentes, sendo igual ao calor molar de condensação.<sup>185</sup> O perfil da isoterma pode ser definido como um Tipo I-V, dependendo do comportamento em relação ao perfil padrão definido pela IUPAC para cada um dos cinco tipos.<sup>118</sup>

A linearização da Equação 45 restringe a região da isoterma de adsorção de uma monocamada na faixa de  $P/P_0$  de 0,05 a 0,35.

Semelhante à adsorção, uma isoterma de dessorção é obtida pela determinação da quantidade de gás removido de uma amostra à medida que a pressão relativa decresce. Com base no perfil da histerese é possível obter informações sobre a porosidade do material, incluindo a geometria do poro.

Outras duas importantes propriedades, determinadas no conjunto de dados experimentais das isotermas de adsorção e dessorção, são o volume total de poro e o tamanho do poro. Para o volume total considera-se a quantidade de gás adsorvido a uma pressão relativa próxima a 1. A **Equação 46** considera essas condições no cálculo:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad \text{Eq. 46}$$

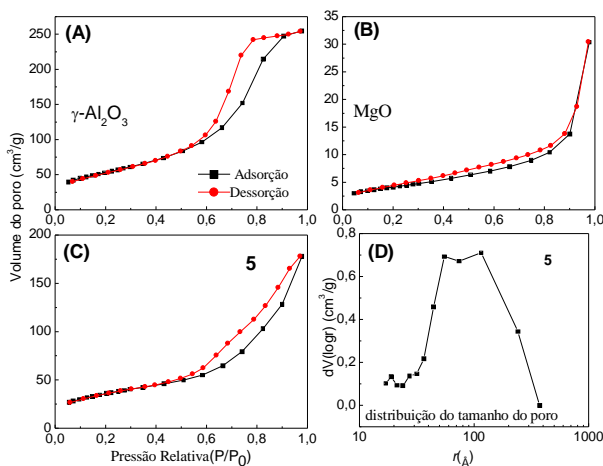
em que  $V_{liq}$  é a quantidade de  $N_2$  líquido nos poros;  $V_{ads}$  é o volume de gás adsorvido;  $V_m$  é o volume molar do adsorbato líquido ( $N_{2liq} = 34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ );  $P_a$  e  $T$ , pressão e temperatura ambiente e  $R$  a constante dos gases ideais.

O tamanho médio do poro pode ser estimado a partir do volume do poro. Assumindo um poro cilíndrico (histerese do Tipo A da IUPAC), a média do raio do poro é calculada através da **Equação 47**:

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{AS} \quad \text{Eq. 47}$$

em que  $AS$  é a área superficial.

Levando-se em conta tais considerações, foram determinados os valores de área superficial, volume e tamanho dos poros dos catalisadores preparados. A **Figura 23** mostra os perfis das isotermas de adsorção e dessorção obtidas para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (5). Os demais catalisadores comportaram-se de forma semelhante ao (5). O perfil das isotermas e da histerese em valores de  $P/P_0$  mais altos (com exceção do  $\text{MgO}$ ) e a distribuição do tamanho dos poros indicam isotermas do Tipo IV da classificação IUPAC. A distribuição do tamanho médio do poro, obtido pelo método BJH, mostra que os catalisadores preparados são, essencialmente, materiais mesoporosos, com uma pequena contribuição de macroporos. Os valores dos dados encontram-se na **Tabela 5**.



**Figura 23.** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para (A)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (B)  $\text{MgO}$  e (C) catalisador **5** e sua respectiva (D) Distribuição do tamanho do poro.

**Tabela 5.** Área superficial ( $AS$ ), raio de poro ( $r$ ) e volume total de poro. (temperatura de tratamento = 130 °C, 3,0 h e 350 °C, 1,5 h)\*

Material	$V_{\text{total}}$ do poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$AS$ BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$r_{\text{médio}}$ do poro ( $\text{Å}$ ) <sup>c</sup>
130 °C, 3,0 h			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,37	180,3	41,48
MgO	0,026	10,0	51,08
<b>1</b>	0,59	175,7	66,83
<b>2</b>	0,29	161,7	35,23
<b>3<sup>#</sup></b>	0,55	151,8	72,59
<b>4</b>	0,26	129,4	40,39
<b>5</b>	0,48	112,0	85,14
<b>6</b>	0,20	64,9	60,42
350 °C, 1,5 h			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,39	192,0	41,03
MgO	0,057	14,8	63,55
<b>5</b>	0,55	147,2	74,46

\* Degaseificação no próprio equipamento.

<sup>a</sup> Volume total para poros com raio menor que o valor máximo de  $P/P_0$ .

<sup>b</sup> Método BET Multipoint.

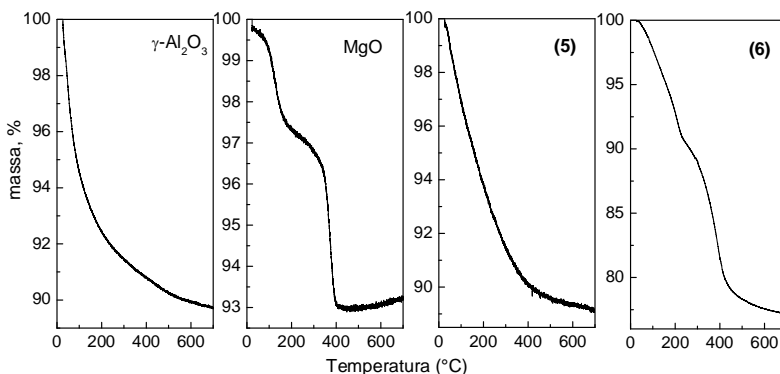
<sup>c</sup> Método BJH.

A partir das análises BET é possível constatar que os materiais tratados a 130 °C sofrem um decréscimo na área superficial à medida que aumenta a quantidade de MgO, conforme já era esperado, já que as áreas superficiais desses dois óxidos individuais são a maior e a menor para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e MgO, respectivamente. Da mesma forma, ocorre uma diminuição do volume do poro com o decréscimo da área superficial. Entretanto, quando o catalisador atinge 34,8 % de MgO (**5**), constata-se um aumento no volume de poro, e como consequência, um valor maior também para o raio médio do poro 84,15 Å (Equação 47). O resultado sugere que se dispõe de um material mais poroso mesmo a uma área superficial mais baixa que a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e outros catalisadores com quantidades inferiores de MgO. Esse mesmo material também



apresentou uma estrutura diferente dos demais, constatada por DRX (Figura 19).

Com o intuito de se avaliar a influência do tratamento térmico nas propriedades texturais, foram refeitas algumas análises de área superficial tratando os catalisadores a 350 °C por 1,5 h. Os dados da Tabela 5 mostram um pequeno aumento no valor da área superficial devido à retirada das moléculas de água, quimicamente adsorvidas, que são liberadas em temperaturas mais elevadas, conforme também pode ser evidenciado pelos perfis de análise termogravimétrica (TGA) na **Figura 24**.



**Figura 24.** Perfis de TGA para alguns catalisadores.

Os perfis de TGA também indicam que os materiais com até 34,8 % de MgO sofrem perda, principalmente de água, de forma mais intensa até 200 °C com uma continuidade do processo até aproximadamente 500 °C. Quanto mais MgO, mais perda em massa a temperaturas mais elevadas. O catalisador **6**, que contém 50,8 % de MgO, se assemelha ao perfil do MgO com duas regiões bem definidas de perda de água, uma em até 200 °C e outra próximo de 400 °C. Esses resultados foram decisivos para se definir a temperatura de pré-ativação dos catalisadores e já indicam que ocorrem interações, com diferentes intensidades, entre a superfície dos catalisadores e as moléculas adsorvidas.

Conforme já descrito anteriormente, o catalisador **5** foi submetido a diferentes temperaturas de calcinação. Os dados das análises de área superficial, volume e tamanho de poro estão na **Tabela 6**. Constata-se que com o aumento na temperatura de calcinação há um decréscimo considerável na área superficial e no volume de poro, enquanto que o tamanho do poro aumenta devido à razão (Eq. 47) entre o volume total

de poro e a área superficial.

**Tabela 6.** Área superficial ( $AS$ ), raio de poro ( $r$ ) e volume total de poro (temperatura de tratamento da amostra = 350 °C, 1,5 h)\* para o catalisador 5.

$T_{\text{calc.}}$ (°C)	$V_{\text{total}}$ do poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$AS$ BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$r_{\text{médio}}$ do poro (Å) <sup>c</sup>
500	0,55	147,2	74,46
550	0,29	142,7	40,99
650	0,26	103,0	50,49
950	0,11	25,7	83,05

\* Degaseificação no próprio equipamento.

*a, b e c* idem Tabela 5.

#### 4.1.4 Acidez/basicidade do catalisador

##### 4.1.4.1 Análises de Dessorção com Temperatura Programada - TPD de $\text{CO}_2$ e $\text{NH}_3$

A técnica tem sua fundamentação baseada no que foi descrito no item 1.5.1 e na Figura 16. As análises visam avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula adsorvente e a superfície do catalisador.<sup>126</sup>

Inicialmente foram determinadas as características básicas dos catalisadores preparados através do TPD de  $\text{CO}_2$ . Em temperaturas baixas, ocorre a desorção do  $\text{CO}_2$  a partir dos sítios básicos mais fracos e à medida que a temperatura aumenta a desorção se dá a partir dos sítios básicos mais fortes.<sup>186</sup> Na **Tabela 7** estão os valores da densidade dos sítios básicos dos catalisadores. A densidade é obtida pela razão da quantidade total de  $\text{CO}_2$  em  $\mu\text{mol/g}$  pela área superficial do catalisador. Conforme era esperado o  $\text{MgO}$  apresenta o maior valor de densidade dos sítios básicos. Como referência, observa-se que os óxidos puros apresentam comportamentos distintos. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma maior contribuição, aproximadamente 63 %, de sítios de basicidade fracos na distribuição total da densidade dos sítios básicos. Já o  $\text{MgO}$  contribui com aproximadamente 63 % de sítios de força básica média e forte.

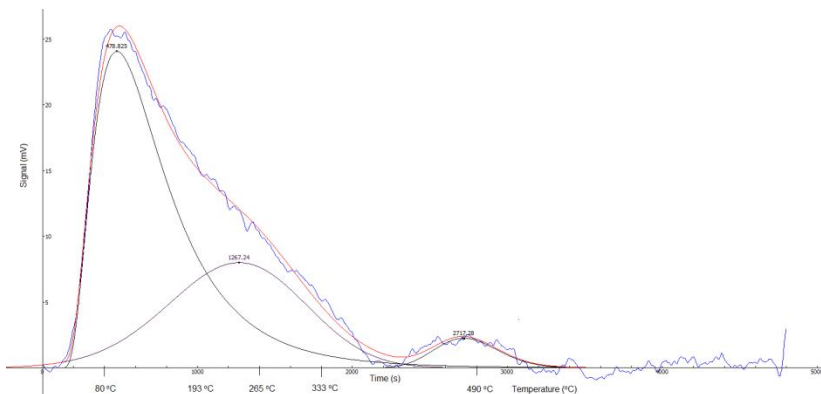
Para as misturas de óxidos foi observado que há um aumento na densidade dos sítios básicos à medida que aumenta a proporção de  $\text{MgO}$ . De forma geral, é possível afirmar que há uma maior contribuição de sítios de força básica fraca e média, inclusive com sobreposição dos picos nessa região (**Figura 25**) representando entre 90 e 95 % da área

total integrada. Uma pequena contribuição da área total dos picos refere-se aos sítios básicos fortes, ou seja, acima de 400 °C.

**Tabela 7.** TPD de CO<sub>2</sub> para vários catalisadores.

Material	pico	Área %	T (°C)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/m <sup>2</sup> )*
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	63,17	90,30	68,34	
	2	22,49	181,10	24,33	
	3	14,35	496,20	15,53	
<b>Total</b>		100		108,20	0,60
MgO	1	36,08	91,70	21,60	
	2	49,45	194,70	29,60	
	3	14,47	490,60	8,66	
<b>Total</b>		100		59,87	5,97
<b>1</b>	1	64,02	95,00	88,86	
	2	30,69	210,60	42,60	
	3	5,30	480,40	7,35	
<b>Total</b>		100		138,81	0,79
<b>2</b>	1	64,13	93,10	110,83	
	2	27,88	193,00	48,19	
	3	7,99	309,10	13,81	
<b>Total</b>		100		172,83	1,07
<b>3</b>	1	55,00	88,70	88,74	
	2	35,59	188,30	57,42	
	3	9,42	481,30	15,21	
<b>Total</b>		100		161,36	1,06
<b>4</b>	1	71,68	97,40	129,09	
	2	26,02	265,80	46,86	
	3	2,30	479,30	4,15	
<b>Total</b>		100		180,10	1,39
<b>5</b>	1	61,94	94,40	106,56	
	2	33,65	241,30	57,88	
	3	4,41	476,80	7,59	
<b>Total</b>		100		172,03	1,54
<b>6</b>	1	64,50	91,50	96,99	
	2	30,62	223,80	46,04	
	3	4,89	444,90	7,35	
<b>Total</b>		100		150,39	2,32

\*Área superficial obtida com tratamento térmico = 350 °C, 1,5 h.



**Figura 25.** Curvas do TPD de  $\text{CO}_2$  para o catalisador **5** calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Deconvolução das curvas e então feito o ajuste (linha vermelha) dos dados experimentais (linha azul). O ajuste foi realizado com a aplicação QCfit do programa ChemWin.

Os resultados do TPD de  $\text{CO}_2$  com o catalisador **5** calcinado em diferentes temperaturas encontram-se na **Tabela 8**. É possível constatar que não há mudanças muito significativas na densidade dos sítios básicos, no entanto, há um aumento progressivo, atingindo um valor máximo de  $1,52\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$  na temperatura de calcinação de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido por um pequeno decréscimo nesse valor.

Aqui vale salientar, que nos estudos de reações em que a propriedade relacionada com essa técnica seja um fator importante, e que se queira comparar o efeito catalítico desses materiais calcinados em diferentes temperaturas, mas que seja mantida constante a massa, espera-se uma atividade bem reduzida do catalisador calcinado a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Isso se dá porque a quantidade de  $\text{CO}_2$  em  $\mu\text{mol}/\text{g}$  é bastante inferior comparada com os demais materiais calcinados a diferentes temperaturas.

**Tabela 8.** TPD de CO<sub>2</sub> para o catalisador **5** em diferentes T<sub>calc.</sub>

T <sub>calc</sub> (°C) MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	pico	Área %	T (°C)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/m <sup>2</sup> )*
500	1	61,94	94,40	106,56	
	2	33,65	241,30	57,88	
	3	4,41	476,80	7,59	
Total		100		172,03	1,17
550	1	64,88	97,00	133,77	
	2	31,66	257,40	65,26	
	3	3,46	482,70	7,14	
Total		100		206,17	1,44
650	1	8,82	94,90	91,90	
	2	35,44	257,20	55,37	
	3	5,74	461,90	8,97	
Total		100		156,25	1,52
950	1	72,81	85,50	21,05	
	2	11,79	202,30	3,41	
	3	15,40	319,60	4,45	
Total		100		28,92	1,12

\*Área superficial obtida com tratamento térmico = 130 °C, 3,0 h.

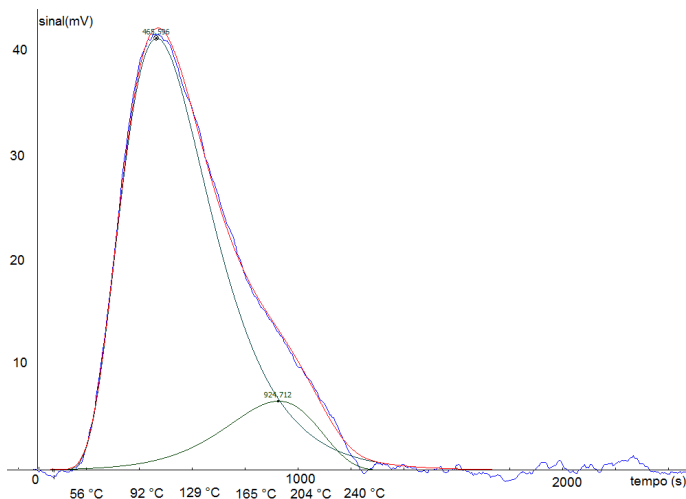
O TPD de NH<sub>3</sub> serve para se avaliar os sítios ácidos da superfície. Entretanto, conforme descrito no item 1.5.1 a interação da amônia, bem como do CO<sub>2</sub> não ocorre de forma específica e, portanto, não se pode diferenciar sítios ácidos/básicos de Lewis e Brønsted. Na **Tabela 9** estão dispostos os dados do TPD de NH<sub>3</sub> para os óxidos puros e outros três catalisadores. Os óxidos puros apresentam valores de densidade de sítios ácidos, praticamente iguais. Os catalisadores que contêm quantidades crescentes de MgO têm sua quantidade de NH<sub>3</sub> em μmol/m<sup>2</sup> também aumentada. A explicação para esses resultados está nos estudos de distribuição das energias de adsorção da NH<sub>3</sub> para γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e suas misturas. A distribuição das energias com valores abaixo de 90 kJ/mol é muito semelhante para os óxidos puros e misturas, no entanto, com diferenças significativas nos valores acima de 90 kJ/mol.<sup>187</sup> O MgO induz mudanças na intensidade da ligação da NH<sub>3</sub> nos centros de alta energia de adsorção, caracterizados como sítios de natureza fortemente ácida. Assim, o aumento na quantidade de MgO nos óxidos mistos influencia, de forma mais pronunciada, na distribuição dos sítios de natureza ácida média e forte. A energia de adsorção média, também conhecida como acidez média, decresce com o aumento de MgO. Esse

gado justifica o fato de que o MgO, como um agente básico, deve promover um decréscimo na acidez do catalisador. Outra observação importante é que, a adição de MgO, reduz o grau de heterogeneidade energética das amostras pela contribuição dos sítios com energia maior que a mediana.<sup>187</sup> Isso fica bem evidente na distribuição da quantidade de amônia adsorvida no MgO: uma distribuição equivalente nos três centros energéticos. Portanto, o MgO induz mudanças na distribuição dos sítios ácidos, principalmente com aqueles que têm energia de adsorção maior do que a média (**Figuras 26 e 27**).

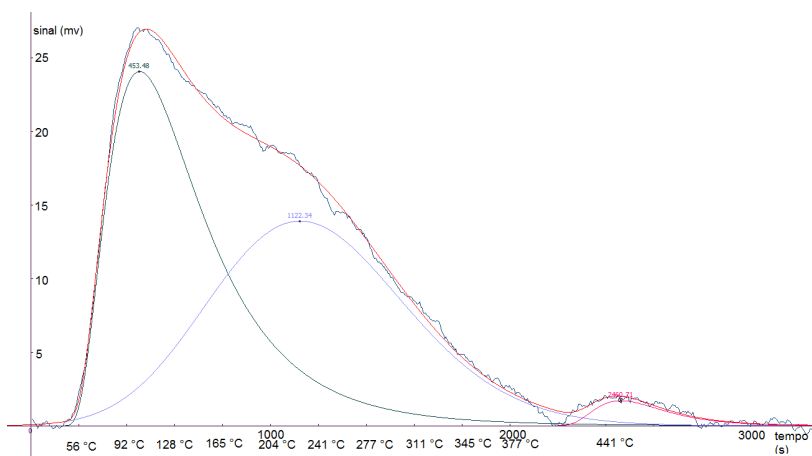
**Tabela 09.** TPD de NH<sub>3</sub> para vários catalisadores.

Material	pico	Área %	T (°C)	NH <sub>3</sub> (μmol/g)	NH <sub>3</sub> (μmol/m <sup>2</sup> )*
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	85,94	103,70	172,94	
	2	14,06	188,80	28,29	
	Total	100		201,23	1,12
MgO	1	33,11	70,90	3,54	
	2	36,48	180,40	3,90	
	3	30,41	297,50	3,25	
Total	100		10,69	1,06	
<b>4</b>	1	52,31	103,90	162,37	
	2	47,69	249,00	148,01	
	Total	100		310,38	2,40
<b>5</b>	1	47,84	101,90	131,75	
	2	49,82	226,40	137,19	
	3	2,34	449,70	6,44	
Total	100		275,38	2,46	
<b>6</b>	1	60,75	105,70	120,14	
	2	35,74	205,60	70,68	
	3	3,51	385,00	6,95	
Total	100		197,77	3,05	

\*Área superficial obtida com tratamento térmico = 130 °C, 3,0 h.



**Figura 26.** TPD\_NH<sub>3</sub>  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Veja legenda da Figura 25.



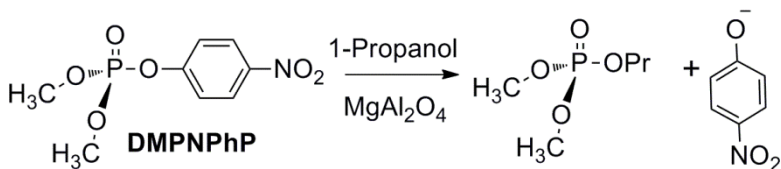
**Figura 27.** TPD\_NH<sub>3</sub> – catalisador 5. Veja legenda da Figura 25.

## 4.2 Reação de propanólise do DMPNPhP catalisada por óxidos

Após os catalisadores terem sido caracterizados foram realizados os testes catalíticos para as reações de propanólise do composto DMPNPhP. Alguns testes preliminares já indicavam que o catalisador 5

era mais eficiente que os demais. Assim, nessa primeira parte do trabalho, são apresentadas as cinéticas das reações de propanólise catalisadas com o material que contém a fase espinélio, com a finalidade de se demonstrar as condições otimizadas de concentração do substrato para uma determinada massa do catalisador.

A reação, representada no **Esquema 12**, foi acompanhada por espectrofotometria de UV-Vis pelo aparecimento do 4-nitrofenolato. Os dados experimentais foram obtidos monitorando-se a variação da absorvância em 405 nm em função do tempo.



**Esquema 12**

A **Figura 28** apresenta um conjunto de dados de três cinéticas da reação de propanólise do **DMPNPhP** com o catalisador **5**. Pode-se constatar uma mudança significativa no perfil da cinética da reação com diferentes razões da quantidade de matéria do substrato com a massa do catalisador. A explicação para a mudança de ordem da reação durante a cinética está centrada nos fenômenos de transporte, incluindo a adsorção do 4-nitrofenolato, que aliás se mostra muito significativa para a reação aqui discutida.

Inicialmente, assume-se que quando ocorrem vários processos simultâneos, espera-se que a energia de ativação individual de cada processo e a ordem da reação possam ser influenciados de maneira diferente pelos efeitos de transporte.<sup>188</sup> Para um tratamento clássico de catálise heterogênea baseado no modelo de Langmuir-Hinshelwood a efetividade da reação deve levar em conta um parâmetro adicional (*B*) que considera a influência das diferentes constantes de adsorção e os mecanismos de difusão das várias espécies envolvidas. Assim, quando as constantes de adsorção de todas as espécies tendem a zero, da mesma forma o parâmetro *B* tende a zero. Nessa situação, a reação obedece a uma lei de primeira ordem. Por outro lado, quando o parâmetro *B* tende a valores infinitos, a reação segue um comportamento de ordem zero. Além de *B*, o parâmetro *C* também descreve o fator da efetividade da reação através das **Equações 48 e 49**:



$$B = \frac{K(p_{1,s} - p_{1,eq})}{1 + Kp_{1,eq}} \quad \text{Eq.48}$$

$$C = \frac{p_{1,eq}}{p_{1,s}} \quad \text{Eq.49}$$

Para um caso de reação monomolecular reversível,  $A_1 \rightleftharpoons A_2$  segundo o modelo de Langmuir- Hinshelwood, a velocidade pode ser descrita como:

$$r = \frac{k[p_1 - p_2 \left( \frac{p_{1,eq}}{p_{2,eq}} \right)]}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + \sum_{i \neq 1,2} K_i p_i} \quad \text{Eq. 50}$$

em que  $p_{1,eq}$  é a pressão parcial de equilíbrio do reagente  $A_1$  e  $p_{1,s}$  a pressão parcial na superfície do reagente  $A_1$ , seguindo essa mesma lógica para  $p_2$ .  $\sum K_i p_i$  representa a inibição da velocidade da reação pela adsorção das espécies inertes.

Quando  $p_{1,eq} = 0$  o parâmetro  $B$  é igual ao caso de uma reação irreversível, e a variação desse varia de -1 até valores infinitos. Já os valores de  $C$  variam de zero, para uma reação reversível, até 1, quando a reação atinge o equilíbrio, e então, a velocidade líquida da reação atinge valor zero (Equação 50).<sup>188</sup>

Sob outro ponto de vista, pode-se dizer que à medida que a reação avança em direção aos produtos, os sítios ativos do catalisador vão sendo comprometidos pelo 4-nitrofenolato adsorvido, o que não deixa de ser uma situação de envenenamento do catalisador, conforme descrito pela **Equação 51**:

$$N = N_0(1 - \alpha) \quad \text{Eq. 51}$$

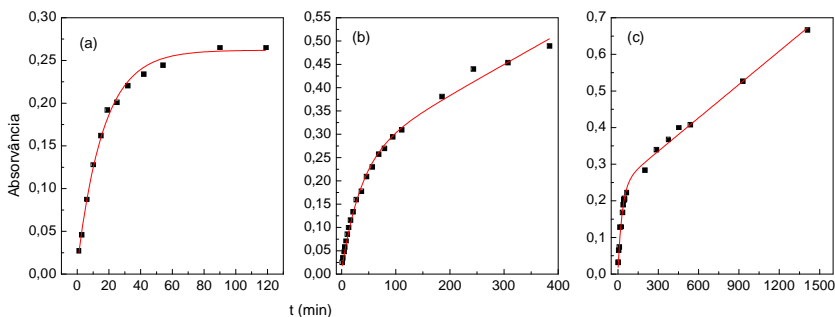
onde  $N$  e  $N_0$  = número de sítios disponíveis e iniciais, respectivamente e  $\alpha$  é a fração de sítios envenenados. Esse fenômeno provoca mudanças na natureza química do catalisador, por isso, a constante de velocidade também sofrerá mudanças.<sup>189</sup> Daí a necessidade de uma razão de quantidade de matéria para cada grama de catalisador que seja bem inferior à capacidade de saturação da superfície para que seja mantida sua capacidade catalítica.

Com base no que foi descrito anteriormente e no item 1.6 e Equação 44, um dos modelos mais comuns para o tratamento das cinéticas em catálise heterogênea é o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Entretanto, considerando a questão da forte adsorção do 4-nitrofenolato na reação de propanólise do **DMPNPhP**, pode-se

considerar que a constante de equilíbrio de dessorção  $K_B$  (Equação 44) é muito pequena. Assim sendo, a Equação 44 pode ser simplificada pela **Equação 52**:

$$v = \frac{(k_2 K_A [A])}{1 + K_A [A]} \quad \text{Eq. 52}$$

Para uma concentração até  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/g (substrato/catalisador), os dados experimentais foram ajustados com uma equação de cinética de primeira ordem, sugerindo que a Equação 52 possa ser reduzida a  $v = k_2 K_A [A]$  com  $k_{obs} = k_2 K_A$ , que é o caso da **Figura 28a**. Nesse caso, observa-se que o perfil da cinética é de primeira ordem, atingindo um valor de absorvância máxima com a variação do tempo. O patamar é atingido quando todo o substrato já foi degradado nos metabólitos que são indicados no Esquema 12. Já na **Figura 28b**, com o dobro de substrato para cada grama de catalisador, ocorre uma mudança, ainda sutil, no perfil da cinética, que inicialmente obedece a uma reação de primeira ordem, e no final, uma cinética de ordem zero. Para uma situação de  $11,3 \times 10^{-5}$  mol<sub>substrato</sub>/g<sub>catalisador</sub> (**Figura 28c**) é possível constatar de forma bem definida, uma primeira etapa que segue uma cinética de primeira ordem, e outra de ordem zero.



**Figura 28.** Cinética da reação de propanólise do DMPNPhP/cat. 5 (a)  $0,5 \times 10^{-5}$  (mol/g), (b)  $1,0 \times 10^{-5}$  (mol/g) e (c)  $11,3 \times 10^{-5}$  (mol/g). Os dados experimentais foram ajustados com um modelo de ajuste não-linear para uma cinética de primeira ordem (a) e zero e primeira ordem (b) e (c).

Na **Tabela 10** estão dispostos os valores das constantes de velocidades diante da variação da razão quantidade de substrato/grama do catalisador. Considerando-se os erros experimentais e as variantes da catálise heterogênea, pode-se dizer que não há uma mudança muito

significativa na magnitude das constantes de primeira e zero ordem.

**Tabela 10.**  $k_{\text{obs}}$  diante da variação da razão mol de substrato (**DMPNPhP**)/massa do catalisador **5**. (pré-ativação dos catalisadores = 450 °C, 1,5h)

$10^5$ razão (mol substrato)/(g catalisador)	$k_{\text{ordem zero}}$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{primeira ordem}}$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
0,3	-	$(4,40 \pm 0,20) \times 10^{-4}$	0,997
0,5	-	$(1,00 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	0,995
1,0	$(4,68 \pm 0,81) \times 10^{-6}$	$(2,25 \pm 0,21) \times 10^{-4}$	0,996
11,3	$(5,01 \pm 0,20) \times 10^{-6}$	$(4,74 \pm 0,48) \times 10^{-4}$	0,994

A partir dos resultados demonstrados na Tabela 10, foi definida a razão de  $5,0 \times 10^{-6}$  mol/g (substrato/catalisador) para prosseguir com os estudos envolvendo os outros catalisadores na forma de misturas binárias Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e os óxidos puros para efeito de comparação.

Na **Tabela 11** estão os dados das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para vários catalisadores e também os dados das constantes das reações espontâneas de degradação do **DMPNPhP** em água e 1-propanol. É possível constatar que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura coprecipitada e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial com Mg(II)<sub>ads</sub> e as misturas de óxidos, obtidos por coprecipitação com até 16 % de MgO e **3** por impregnação com 11,6 % rendem uma constante com a mesma magnitude. Entretanto, o catalisador **5**, que apresenta a forma espinélio, tem uma constante de aproximadamente 10 vezes os valores das constantes dos materiais semelhantes à  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador **6**, que apresenta a fase espinélio, MgO e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresenta um valor inferior ao que contém a fase espinélio mais pura.

Esses resultados corroboram com as medidas de DRX realizadas, já que os catalisadores com até 16 % de MgO reproduziram o mesmo perfil da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, coincidindo todos os picos. Em relação aos valores de hidrólise e propanólise, sem a presença de catalisador, o efeito catalítico do catalisador **5** contribui para um aumento na velocidade de  $2,5 \times 10^5$  vezes.

**Tabela 11.** Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação de propanólise do **DMPNPhP** a 30 °C com vários catalisadores. (pré-ativação dos catalisadores = 130 °C, 3 h)

Material	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$r^2$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$(5,50 \pm 0,28) \times 10^{-5}$	210	0,992
MgO	$(1,52 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	7130	0,963
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Mg(II)}_{\text{ads}}$	$(3,00 \pm 0,24) \times 10^{-5}$	385	0,994
<b>1</b>	$(5,03 \pm 0,30) \times 10^{-5}$	230	0,995
<b>2</b>	$(3,25 \pm 0,25) \times 10^{-5}$	355	0,993
<b>3<sup>#</sup></b>	$(6,33 \pm 0,55) \times 10^{-5}$	183	0,989
<b>4</b>	$(3,72 \pm 0,15) \times 10^{-5}$	311	0,996
<b>5</b>	$(3,80 \pm 0,11) \times 10^{-4}$	30	0,998
<b>6</b>	$(1,07 \pm 0,06) \times 10^{-4}$	108	0,995
$\text{H}_2\text{O}$ ( $k_0$ ) <sup>a</sup>	$2,92 \times 10^{-9}$	$4,00 \times 10^6$	---
1-propanol <sup>b</sup>	$< 1,50 \times 10^{-9}$	$7,70 \times 10^6$	---

<sup>a</sup> valor obtido da ref. [190]

<sup>b</sup> corresponde a uma estimativa com base na cinética da reação espontânea em 1-propanol, sem a presença de catalisador.

As condições de pré-ativação dos catalisadores são determinantes para a obtenção dos valores das constantes de velocidade de reação. Conforme já foi apresentado até aqui, as constantes de velocidade na Tabela 10 são para a condição do catalisador pré-ativado a 450 °C por 1,5 h e na Tabela 11 a 130 °C por 3 h. Essas temperaturas foram definidas com base nos resultados de TGA (Figura 24). Foi determinado, medindo-se a massa antes e depois da etapa de ativação, que quando o catalisador **5** é pré-ativado a 130 °C por 3 h a perda em massa é de 4,6 % enquanto que a 450 °C a perda é de 9,8 %, ou seja mais do que o dobro.

Com o intuito de se conhecer a influência dessa perda de água, e provavelmente de gás carbônico, na constante de velocidade, foram escolhidos três catalisadores:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (**5**). Os resultados estão demonstrados na **Tabela 12**. Constata-se que a diferença de tratamento é mais importante para o MgO, praticamente um aumento de 40 vezes no valor de  $k_{\text{obs}}$ , quando tratado a uma temperatura

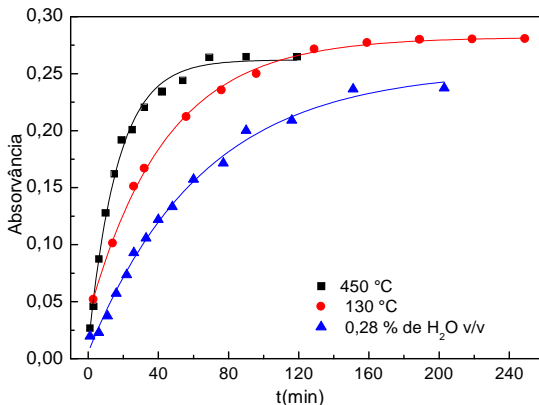
de 450 °C. Esse resultado pode ser explicado, com base no resultado do TGA (Figura 24) para esse óxido, o qual apresenta duas regiões de perda de massa bem distintas entre si, uma até 200 °C e outra mais pronunciada próxima a 400 °C. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praticamente não tem sua atividade catalítica modificada com o tratamento térmico e, o catalisador **5**, apresenta um aumento de 2,6 vezes quando pré-ativado na temperatura maior. Ainda com uma melhora na atividade catalítica do MgO, o catalisador **5** continua apresentando um valor de  $k_{obs}$  de 16,7 vezes superior. Esses já são os primeiros indícios de que existem diferentes sítios catalíticos envolvidos no processo de degradação do **DMPNPhP**.

**Tabela 12.** Influência do catalisador sobre o  $k_{obs}$  da reação de propanólise do **DMPNPhP** a 30 °C (temperatura de pré-ativação = 450 °C, 1,5 h)

Material	$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$r^2$	$k_{obs2}/k_{obs1}$ *
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$(5,12 \pm 0,14) \times 10^{-5}$	226	0,990	0,93
MgO	$(5,97 \pm 0,52) \times 10^{-5}$	194	0,986	39,28
<b>5</b>	$(1,00 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	12	0,995	2,63

\* $k_{obs2}$ ,  $k_{obs1}$  com a temperatura de pré-ativação de 450 °C e 130 °C, respectivamente (Tabela 11).

A influência da água na diminuição da magnitude da constante para a reação de propanólise do **DMPNPhP** com o catalisador **5** é bem evidente ao se observar a mudança na inclinação da curva da cinética para três situações distintas: catalisador pré-ativado a 450 °C e 130 °C e com uma porcentagem de 0,28 % (v/v) de água no meio reacional. A inclinação da curva se acentua nessa mesma ordem (**Figura 29**). Com adição de água no sistema, o valor de  $k_{obs}$  é de  $(2,66 \pm 0,09) \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> e  $r^2 = 0,994$ , ou seja, 3,8 vezes inferior à condição com o catalisador tratado a 450 °C. Além disso, observa-se que com a presença de água, não há conversão total do reagente em produto.



**Figura 29.** Cinéticas da reação de degradação do **DMPNPhP** catalisada com o catalisador **5**. Duas condições de pré-ativação do catalisador (450 °C e 130 °C) e adição de 0,28 % de água no meio reacional.

Contudo, quando a reação é conduzida somente em água (como solvente no lugar do 1-propanol), o comportamento muda drasticamente. De fato, nem foi possível construir um perfil cinético, pois a reação foi muito lenta e com a absorvância em 405 nm oscilando com o tempo (aumentando e diminuindo). Observou-se, a partir dos dados experimentais, que foi necessário um tempo aproximado de 1500 min para que houvesse um conversão de 50 % do **DMPNPhP** em 4-nitrofenolato. O valor de  $k_{\text{obs}}$  obtido pelo método da velocidade inicial foi de  $(3,31 \pm 0,51) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e  $r^2 = 0,89$ . Em contraste, quando o catalisador foi pré-ativado a 450 °C e a reação conduzida em 1-propanol seco, essa mesma conversão foi atingida aos 15 minutos de reação. O efeito da água pode ser entendido como um fenômeno de competição estabelecida entre o reagente e a água pelos sítios ativos. A água compete mais eficientemente, levando à hidroxilação da superfície e desativando o catalisador.

Conforme visto até aqui, o catalisador **5** mostrou-se mais eficiente em todos os testes realizados. Como já descrito na parte de caracterização dos materiais, o catalisador **5**, calcinado a 500 °C, apresenta a fase espinélio incipiente. A fim de se verificar o efeito catalítico com a formação da fase espinélio mais cristalina e com a relação das intensidades dos picos no espectro de DRX, igual ao espectro padrão para essa fase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , foram conduzidos outros ensaios catalíticos, acompanhando-se as cinéticas, seguindo-se as

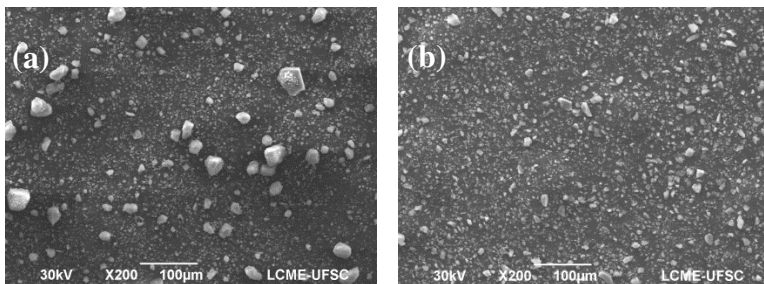
mesmas condições experimentais, no entanto, tendo o catalisador com 34,8 % de MgO, calcinado em diferentes temperaturas. Na **Tabela 13** estão apresentados os dados dos valores de  $k_{\text{obs}}$  para a reação de degradação do **DMPNPhP**. Verifica-se que diante da temperatura de calcinação de 500, 550 e 650 °C, o catalisador praticamente não sofre mudança na sua atividade catalítica. Entretanto, ocorre uma diminuição de 16 vezes na magnitude da constante quando o catalisador é calcinado a 950 °C. Os testes de caracterização justificam os resultados. Mesmo com a definição da fase espinélio e o aumento da cristalinidade, observa-se que essas não são propriedades que melhoram o efeito catalítico. Pelas medidas de área superficial, volume e tamanho do poro, ficou evidente que houve mudanças drásticas nessas propriedades texturais (Tabela 6). Sabe-se que materiais com elevada área superficial apresentam também mais sítios defeituosos: íons que apresentam insaturação no número de coordenação que podem estar dispostos em planos, arestas, vértices, vacâncias ânion/cátion e centros com excesso de elétrons.<sup>191</sup> Com a diminuição da área superficial provocada pela elevada temperatura de calcinação o material tende a se agregar e sinterizar, comprometendo os sítios ativos catalíticos.

**Tabela 13.**  $k_{\text{obs}}$  da reação de propanólise do **DMPNPhP** a 30 °C com o catalisador (**5**) calcinado a diferentes temperaturas. (temperatura de pré-ativação = 450 °C, 1,5 h)

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$k_{\text{obs}}$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
500	$(1,00 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	0,995
550	$(8,43 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	0,994
650	$(8,97 \pm 0,06) \times 10^{-4}$	0,993
950	$(6,22 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ *	0,991

\*Obtida pelo método das velocidades iniciais.

Os testes de caracterização e de efeito catalítico descritos até aqui foram realizados com os catalisadores com partículas de tamanho  $\leq 63$   $\mu\text{m}$ . Para o catalisador **5**, também foram feitas algumas análises com o material calcinado a 500 °C, mas separado com peneiras de diferentes granulometrias: 20, 38 e 63  $\mu\text{m}$ . Assim, obteve-se o catalisador com tamanho de partícula:  $\leq 20 \leq 38 \leq 63$   $\mu\text{m}$ . Pelas análises de MEV, na **Figura 30**, é possível observar que quando o sólido passa somente por uma peneira de 63  $\mu\text{m}$ , há uma distribuição de tamanhos bastante desigual (**Figura 30a**). Já quando o sólido passa através de uma peneira de 20  $\mu\text{m}$ , a distribuição do tamanho é muito mais uniforme.



**Figura 30.** Catalisador **5** com partículas de tamanho (a)  $\leq 63 \mu\text{m}$  e (b)  $\leq 20 \mu\text{m}$ .

As análises de área superficial indicaram que esse processo de estratificação de tamanho através de peneiração, de maneira aproximada, não modificou a área superficial. Os valores obtidos foram: 113,08; 124,88; 129,80 e 128,14  $\text{m}^2/\text{g}$  para partículas de tamanho menor que 20; entre 20-38; 38-63 e maior que 63  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Os testes catalíticos com esses sólidos estratificados apresentaram resultados semelhantes (**Tabela 14**). Entretanto, o valor de  $k_{\text{obs}}$  caiu pela metade quando a cinética foi realizada com o catalisador com as partículas de tamanho entre 38-63  $\mu\text{m}$ . O resultado sugere que a estratificação do tamanho não melhora as propriedades e tampouco a atividade catalítica. Além disso, quando as partículas de tamanho maior estiverem isoladas, há uma tendência para a diminuição do valor de  $k_{\text{obs}}$ .

**Tabela 14.**  $k_{\text{obs}}$  da reação de propanólise do **DMPNPhP** a 30 °C em função do tamanho de partícula do catalisador **5**. (temperatura de pré-ativação = 450 °C, 1,5 h)

Tamanho das partículas	$k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$	$r^2$
$\leq 20 \mu\text{m}$	$(4,65 \pm 0,04) \times 10^{-4}$	0,989
20-38 $\mu\text{m}$	$(5,63 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	0,985
38-63 $\mu\text{m}$	$(2,43 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	0,994

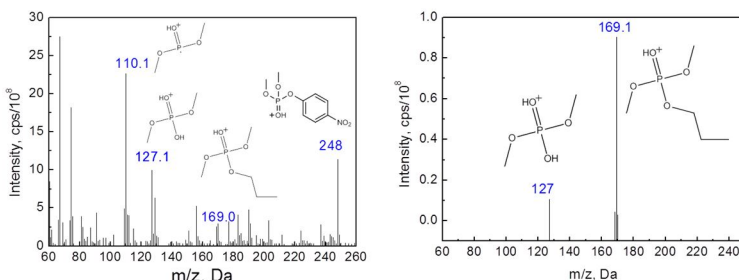
### 4.3 Proposta de um mecanismo para a degradação do DMPNPhP

Com as cinéticas sendo acompanhadas somente por espectrofotometria de UV-vis não era possível afirmar se a reação ocorria somente via propanólise (conforme Esquema 12) ou se os grupos hidroxilas da superfície poderiam conduzir a um produto de



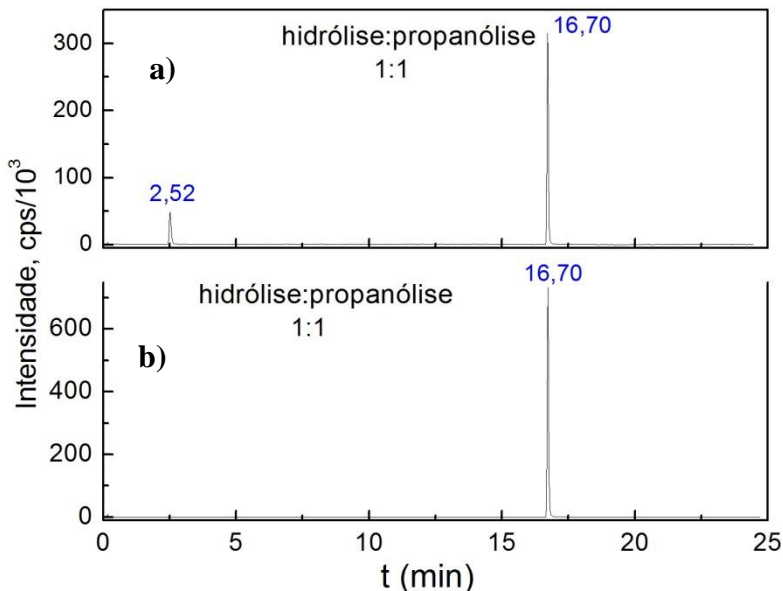
hidrólise. A técnica de espectrometria de massa, acoplada à cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC foi útil na identificação dos produtos da reação e, então, elucidar se a via de degradação seria por hidrólise, propanólise, ou a combinação dessas vias.

Quando a cinética de degradação do **DMPNPhP** com o catalisador **5** já tinha progredido com mais de 50% de rendimento, foi retirada uma alíquota para injeção no espectrômetro de massas. Através do espectro de ESI(+)-MS,Q1 constatou-se os picos referentes aos compostos com  $m/z$  169 (produto de propanólise) e 127.(produto de hidrólise). Nesse primeiro resultado ainda permanecia a dúvida se o pico para  $m/z = 127$  correspondia ao produto de hidrólise ou se era gerado da fragmentação do pico para  $m/z = 169$ . Nesse sentido foi realizado o MS2 do pico  $m/z = 169$ , mostrando que esse produto gera o fragmento com  $m/z = 127$  (**Figura 31**).



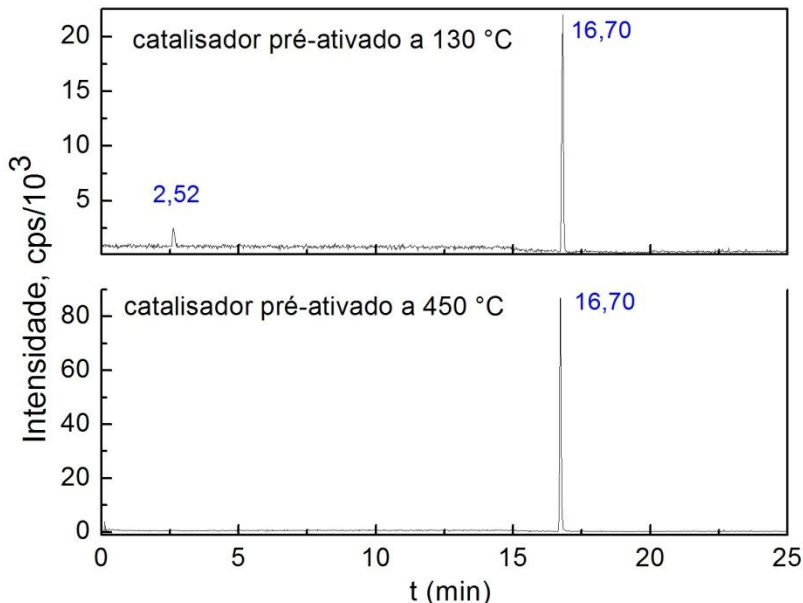
**Figura 31.** ESI(+)-MS,Q1 de uma alíquota da reação do **DMPNPhP** com o catalisador **5** com mais de 50 % de conversão. (+)MS2 do Q1 para a fragmentação do produto de  $m/z=169$ .

Até então, não era possível afirmar se haveria produto de hidrólise no meio reacional. Então, para esclarecer o mecanismo, foram necessários experimentos adicionais envolvendo a técnica de HPLC. Preparou-se uma mistura 1:1 com os produtos padrões de hidrólise ( $m/z = (+)127$ ) e propanólise ( $m/z = (+)169$ ). Essa mistura foi eluída em uma coluna de fase reversa. A **Figura 32** mostra que quando se analisa somente o produto de hidrólise de  $m/z = 127$  se obtém um cromatograma com dois picos, um no tempo 2,52 e outro em 16,70 minutos. Já quando se analisa somente o produto propanólise de  $m/z = 169$  aparece somente o pico de 16,70 minutos, indicando que o produto de propanólise quebra na fonte e também gera o fragmento de  $m/z = 127$ .



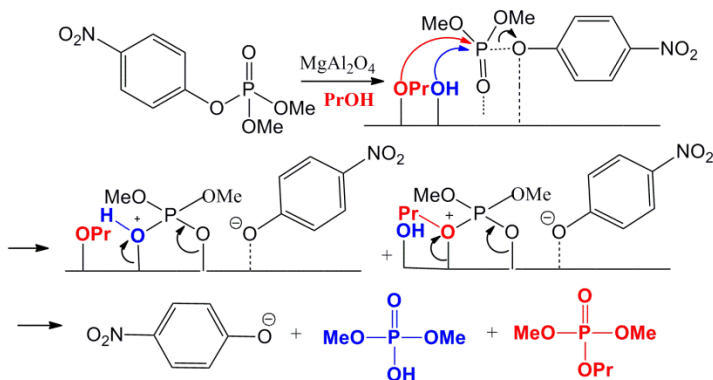
**Figura 32.** Cromatogramas obtidos pelo método LC-MS/MS de uma mistura 1:1 dos padrões dimetilfosfato ( $m/z = 127$ ) e dimetilpropilfosfato ( $m/z = 169$ ). Foi analisado o composto com a)  $m/z = 127$  e b)  $m/z = 169$ .

Para compreender o que ocorre nos sistemas reacionais com o catalisador pré-ativado a 130 e 450 °C, avaliou-se o comportamento do produto com  $m/z = 127$ . Quando a reação é realizada com o catalisador ativado a 130 °C obtém-se um cromatograma com dois picos, um em 2,52 e o outro em 16,70 minutos (**Figura 33**). Levando em consideração o resultado obtido com os padrões dos produtos de hidrólise e propanólise (Figura 32), é possível observar que os cromatogramas, obtidos a partir dos sistemas reacionais, indicam que a reação vai prioritariamente por propanólise e com uma pequena contribuição do produto de hidrólise. Já quando o catalisador é pré-ativado a 450 °C, a reação ocorre somente via propanólise.



**Figura 33.** Cromatogramas obtidos pelo método LC-MS/MS de uma alíquota (no  $t_r$ ) da cinética do **DMPNPhP** catalisada por **5** pré-ativado em duas condições diferentes: a 130 e 450 °C.

Para finalizar, com base nos ensaios realizados, propõe-se um mecanismo para a reação de degradação do **DMPNPhP** na presença do catalisador com a fase espinélio (**Figura 34**).



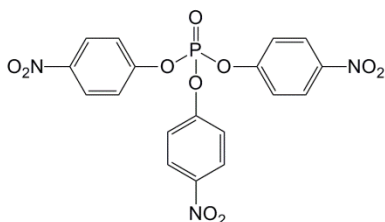
**Figura 34.** Proposta do mecanismo para a degradação do **DMPNPhP** na presença do catalisador **5** e 1-propanol.

## 4.4 Degradação de ésteres de fosfato com o catalisador 5

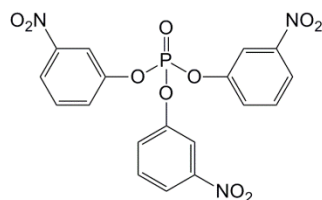
A partir dessa parte do trabalho serão apresentados os resultados dos testes catalíticos realizados apenas com o catalisador **5**, calcinado a 500 °C e pré-ativado a 450 °C. Todas as reações seguintes foram realizadas em 1-propanol seco e as cinéticas foram conduzidas a 30 °C. Diferente do estudo com o **DMPNPhP**, aqui o objetivo principal foi avaliar a atividade do catalisador na degradação de triésteres, diésteres e monoésteres, baseando-se nos estudos cinéticos.

### 4.4.1 Triésteres triarílicos

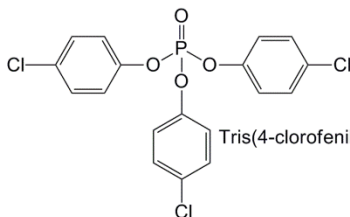
Foram feitos os ensaios catalíticos com os triésteres triarílicos, cujas estruturas e nomenclaturas estão representados abaixo:



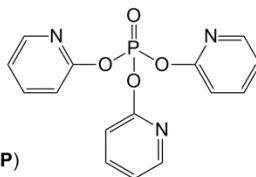
Tris(4-nitrofenil)fosfato (**T4NPhP**)



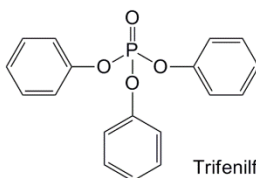
Tris(3-nitrofenil)fosfato (**T3NPhP**)



Tris(4-clorofenil)fosfato (**T4ClPhP**)



Tris(2-piridil)fosfato (**TPyP**)



Trifenilfosfato (**TPhP**)

Para se avaliar o efeito catalítico do catalisador com a fase espinélio incipiente na degradação desses compostos, inicialmente é preciso considerar as diferenças de reatividade, assumindo alguns valores já reportados na literatura. A **Tabela 15** apresenta alguns valores

de referência do  $pK_a$  da forma protonada do grupo de saída, a absorvidade molar, e o comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\max}$ ) para a forma fenolato do grupo de saída desses triésteres.

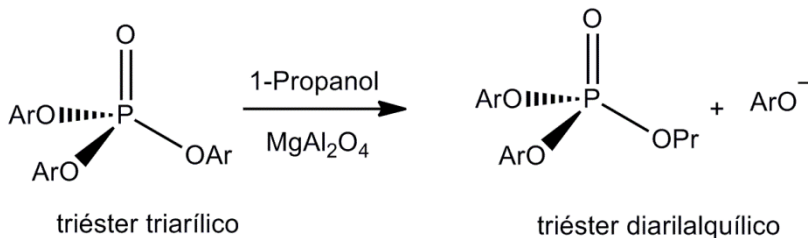
**Tabela 15.** Valores de referência de alguns triésteres triarílicos.

Substrato	$pK_a$	$\epsilon \times 10^3^*$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$k_0$ hidrólise ( $s^{-1}$ )
<b>T4NPhP</b>	7,14 <sup>177</sup>	18,3	405	$(1,62 \pm 0,14) \times 10^{-3}$ Ref <sup>171</sup>
<b>T3NPhP</b>	8,38 <sup>192</sup>	1,50	392	$(1,56 \pm 0,11) \times 10^{-4}$ Ref <sup>171</sup>
<b>T4CIPhP</b>	9,02 <sup>171</sup>	2,60	298	$2,24 \times 10^{-5}$ #
<b>TPyP</b>	9,09 <sup>171</sup>	5,00	294	$(2,35 \pm 0,03) \times 10^{-5}$ Ref <sup>172</sup>
<b>TPhP</b>	9,99 <sup>177</sup>	4,78	289	$2,40 \times 10^{-6}$ #

# valores estimados pela equação  $\log k_0 = 4,37 \pm 0,68 - 1,00 \pm 0,08 \cdot pK_{ArOH}$   $s^{-1}$  a  $25^\circ C$  (eq. 1)<sup>171</sup>

\* em  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Os valores de  $k_{\text{obs cat}}$ , obtidos das reações de propanólise desses compostos, na presença do catalisador, estão apresentados na **Tabela 16** e referem-se às constantes de velocidade para produzir um equivalente do grupo de saída dos triésteres triarílicos, conforme o **Esquema 13**.



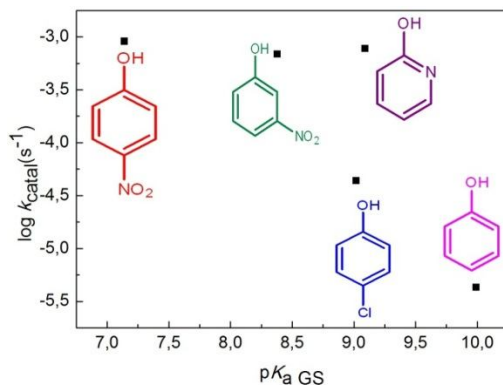
**Esquema 13**

**Tabela 16.**  $k_{\text{obs}}$  da reação de propanólise de triésteres triarílicos na presença do catalisador a 30 °C.

Substrato	$k_{\text{obs catal}} (\text{s}^{-1})$	$r^2$	$k_{\text{prop}} (\text{s}^{-1})^{\#}$	$k_{\text{catal}}/k_{\text{prop}}$
<b>T4NPhP</b>	$(9,06 \pm 0,06) \times 10^{-4}$	0,992	$1,39 \times 10^{-6}$	652
<b>T3NPhP</b>	$(6,83 \pm 0,48) \times 10^{-4}$	0,989	-	-
<b>T4ClPhP</b>	$(4,37 \pm 0,28) \times 10^{-5}$	0,992	$2,35 \times 10^{-8}$	1860
<b>TPyP</b>	$(7,74 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	0,993	$4,52 \times 10^{-7}$	1712
<b>TPhP</b>	$4,29 \times 10^{-6\#}$	0,999	-	-

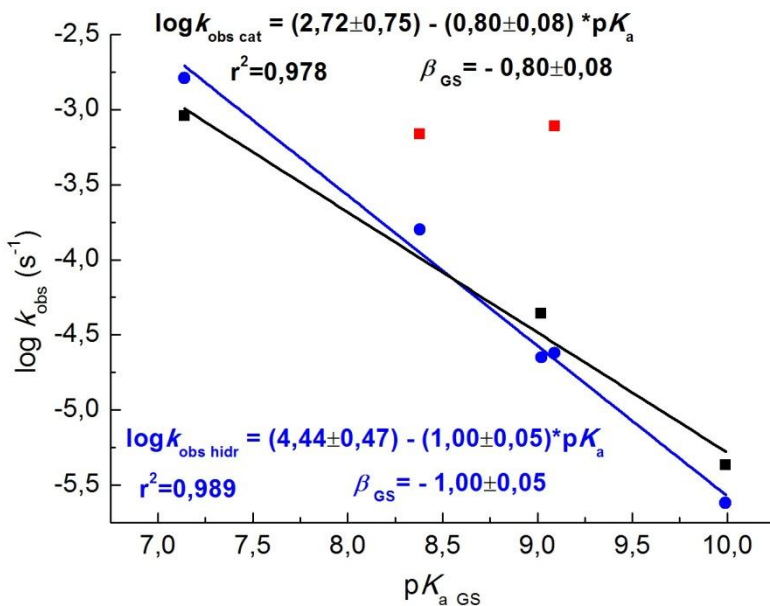
<sup>#</sup> valor estimado pelo método da velocidade inicial a 25 °C.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 16, pode-se dizer que o efeito catalítico, quando se considera o aumento no valor de  $k_{\text{obs catal}}$  em relação ao  $k_{\text{propanólise}}$  (reação espontânea em 1-propanol, sem a presença do catalisador), de maneira geral, não é tão pronunciado para esse grupo de triésteres triarílicos, comparando-se com o que já foi mostrado anteriormente para um triéster dialquilarílico, o **DMPNPhP**. De fato, essa reatividade, bem como a sensibilidade ao efeito catalítico são diferentes, segundo estudos recentes apresentados por Kirby, Nome e colaboradores.<sup>171</sup> Esse tema será discutido posteriormente. Entretanto, aqui é interessante observar que existe um efeito catalítico diferenciado, mais pronunciado, para a reação envolvendo o composto **TPyP** e com menos evidência para o **T3NPhP**. Para melhor entender esse efeito, na **Figura 35** é apresentada uma correlação dos valores de  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $\text{p}K_{\text{a}}$  do grupo de saída.



**Figura 35.** Correlação do  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $\text{p}K_{\text{a}}$  do grupo de saída (GS) para uma série de triésteres triarílicos.

Para entender esse comportamento diferenciado, recorreu-se aos estudos de hidrólise, já bem reportados na literatura, para essa classe de triésteres triarílicos. Inicialmente, as explicações dadas às diferentes reatividades estavam centradas somente no  $pK_a$  do grupo de saída e, mais recentemente, no efeito dos grupos espectadores.<sup>171,193</sup> Como os triésteres triarílicos, aqui apresentados, são simétricos, então espera-se um comportamento de reatividade que obedeça à linearidade proposta pela correlação de Brønsted para  $\log k_{0\text{hidrólise}}$  em função do  $pK_a$  do grupo de saída. A correlação de Brønsted permite a obtenção do coeficiente  $\beta$  (coeficiente angular do ajuste linear), que informa sobre a sensibilidade do grupo de saída ( $\beta_{GS}$ ). Ao serem graficados os valores de  $k_{\text{obs cat}}$  e  $k_{\text{obs hidrólise}}$ , constata-se que o parâmetro  $\beta$  é diferente para os dois casos. Além disso, tanto o **TPyP** como **T3NPhP** fogem da tendência linear obtida no caso da hidrólise.



**Figura 36.** Correlação de Brønsted de  $\log k_{\text{obs catal}}$  e  $\log k_{0\text{hidrólise}}$  com o  $pK_a$  da forma protonada do grupo de saída (GS) para triésteres triarílicos. Conjunto azul é para a hidrólise, o conjunto preto refere-se aos dados da reação catalisada e os pontos vermelhos, os dois compostos que fugiram da linearidade na reação catalisada.

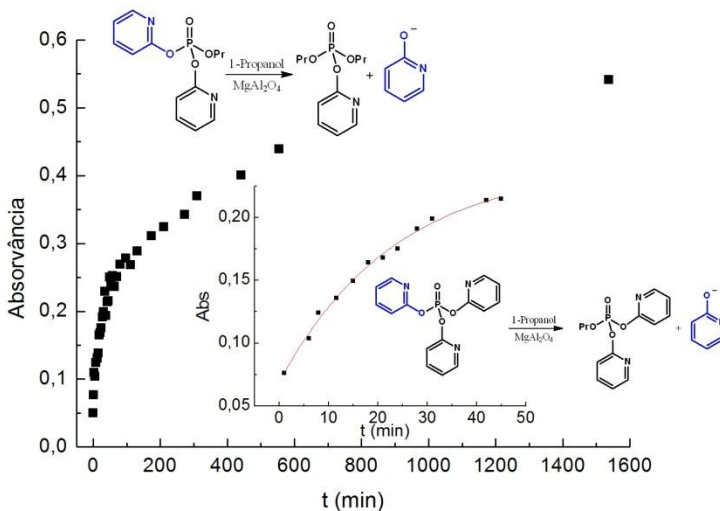
A reação de propanólise, na presença do catalisador, mostra ser

menos sensível ao efeito do grupo de saída que a reação de hidrólise, com valores de  $\beta_{GS} = -0,80 \pm 0,08$  e  $\beta_{GS} = -1,00 \pm 0,05$ , respectivamente. A explicação para o fato de o valor de  $k_{obs\ cat}$  da reação do **T3NPhP** ter fugido da linearidade, apresentando um valor de  $k_{obs\ cat}$  maior do que o esperado pela correlação, pode ser devido a este apresentar substituição em posição meta. Assim, este composto apresenta efeitos eletrônicos e acessibilidade à superfície catalítica que lhe são peculiares. Tratando-se de catálise heterogênea, envolvendo um óxido na forma de espinélio  $MgAl_2O_4$ , existem centros metálicos que atuam como ácido de Lewis que devem favorecer a coordenação do **TPyP**, que contém nos seus anéis aromáticos um átomo de N, com um par de elétrons livres, na posição 2, fazendo com que este composto apresente um valor de  $k_{obs\ cat}$  maior do que o valor da constante dada pela correlação.

Considerando uma reação catalisada sobre a superfície, inúmeros fatores devem ser levados em conta, tanto nos aspectos intrínsecos à superfície e às moléculas dos substratos, como também a influência do meio. Estudos reportados na literatura, que abordam a questão da adsorção e decomposição de compostos organofosforados na superfície de  $MgO$ , alertam para o fator do efeito estéreo e da basicidade do grupo substituinte no fosfato.<sup>92</sup> Tais fatores podem ser importantes no estudo, aqui apresentado, nas reações envolvendo os triésteres triarílicos. Para uma série de organofosforados com substituintes alquílicos, foi observado que o aumento na cadeia alquílica de referência,  $(CH_3CH_2O)_3PO$ , diminuía a capacidade de adsorção por efeitos estéreos.<sup>92</sup>

Outra questão importante que foi constatada nos experimentos cinéticos, com a série de triésteres triarílicos, é que a reação de degradação seguia além da produção de um equivalente do fenolato correspondente. No caso do **TPyP**, a absorvância máxima esperada para a produção de um equivalente de 2-piridinolato era de aproximadamente 0,25. No entanto, a absorvância continuou aumentando no  $\lambda_{max}$  de 294 nm, indicando que a reação estava progredindo para além de produzir um equivalente do grupo de saída, conforme pode ser visto na **Figura 37**.



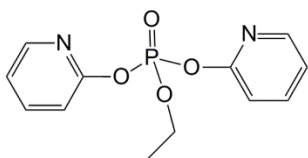
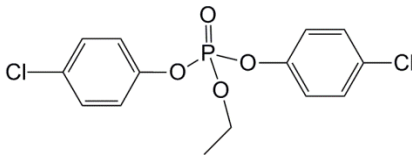


**Figura 37.** Cinética da degradação do **TPyP** na presença do catalisador. Inseto: Região ampliada da primeira etapa da reação, pela qual foi obtida a  $k_{\text{obs catal}}$  referente a produção de um equivalente do grupo de saída.

Esse fato se mostrou bem interessante, principalmente porque o catalisador estava se mostrando eficiente na degradação de triésteres diarilalquílicos e dialquilarlílicos, o que será confirmado no próximo item. De fato, isso constitui uma observação extremamente importante, já que a reação progredindo até a transformação completa no triéster trialquílico, condiz com o objeto deste trabalho, que visa meios eficientes de degradar triésteres tóxicos em metabólitos menos tóxicos.

#### 4.4.2 Triésteres diarilalquílicos

Nessa classe foram investigados dois compostos, cujas estruturas e nomenclatura estão representadas abaixo. Como não foram realizadas todas essas reações em 1-propanol sem a presença do catalisador, será considerado o valor de  $k_0$  hidrólise, para fins comparativos do efeito catalítico. Com base nas Tabelas 15 e 16, assume-se que o valor de  $k_{\text{propanólise}}$  é pelo menos duas ordens de grandeza menor que a constante de hidrólise. A **Tabela 17** apresenta os valores de referência.

Bis(2-piridil)etilfosfato (**B2PyEP**)Bis(4-clorofenil)etilfosfato (**B4ClPhEP**)**Tabela 17.** Valores de referência para os triésteres diarilalquílicos.

Substrato	$pK_a$	$\epsilon \times 10^3$ *	$\lambda_{max}$ (nm)	$k_{0 \text{ hidrólise}} (s^{-1}) (25 \text{ } ^\circ C)$
<b>B4ClPhEP</b>	9,02	2,60	298	$2,00 \times 10^{-8\#}$
<b>B2PyEP</b>	9,09	5,00	294	$3,59 \times 10^{-7} \text{ Ref}^{171}$

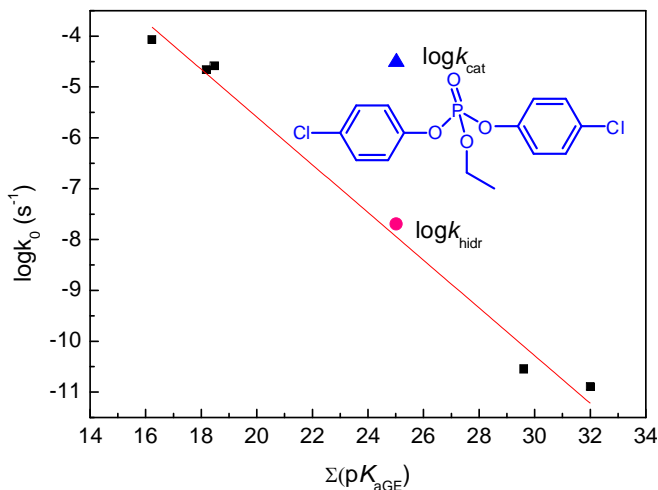
# Determinado experimentalmente através de  $\log k_{obs}$  da reação de hidrólise em função do pH na faixa de 3-12. O valor refere-se ao mínimo obtido.

\* em  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Nessa etapa do trabalho objetivou-se verificar se triésteres menos volumosos, com um grupo arila a menos que no caso anterior, poderiam sofrer um efeito catalítico maior. Além disso, os valores das constantes de velocidade de hidrólise já indicam que essa classe apresenta reatividade menor que os triésteres triarílicos. O fato de ter sido constatado que o **TPyP** (Figura 37) continua reagindo após a formação do triéster diarilalquílico constitui mais uma evidência da eficiência do catalisador na degradação de triésteres alquilarílicos.

Inicialmente, como não se encontrou dados na literatura sobre a constante de velocidade de hidrólise do **B4ClPhEP**, a mesma foi estimada experimentalmente através do método da velocidade inicial. Para conferir esse valor experimental, recorreu-se ao trabalho de Kirby, Nome e colaboradores<sup>171</sup> que destaca o efeito dos grupos espectadores na reatividade dos triésteres de fosfato. Esse trabalho apresenta uma correlação entre o  $\log$  de  $k_{0 \text{ hidr}}$  versus a soma do  $pK_a$  dos grupos espectadores (**Figura 38**). E como o grupo de saída do **B4ClPhEP** tem um  $pK_a$  praticamente igual ao da 2-hidroxipiridina, foi estimado o valor pela equação  $k_{obs} = 3,79(\pm 0,64) - 0,47 * \sum pK_{aGE}$ , obtida do ajuste linear dos dados da literatura.<sup>171</sup> Constatou-se, que o valor obtido experimentalmente, está dentro da margem do valor esperado pela correlação linear para um composto com soma de  $pK_a$  dos grupos espectadores igual a 25,02 (16, EtOH e 9,02, 4-clorofenol). No gráfico da Figura 38, com finalidade comparativa e para avaliar o efeito

catalítico, também estão inclusos os dois pontos experimentais obtidos: o  $\log k_{\text{hidr}}$  e  $\log k_{\text{cat}}$ .



**Figura 38.** Dados extraídos da Tabela 3, ref[171], somente dos pontos que se ajustaram à linearidade (■). Os pontos experimentais obtidos neste trabalho, de  $\log k_{\text{hidr}}$  e  $\log k_{\text{cat}}$ , não foram inclusos no ajuste feito nesta figura para fins comparativos.

Conforme se observa na **Tabela 18** o aumento no valor de  $k_{\text{obs catal}}$  para o **B2PyEP** é de 1022 vezes. Se comparada com essa mesma relação ( $k_{\text{cat}}/k_{\text{hidr}}$ ) para o **TPyP** o aumento, para este triéster triarílico é de apenas 33 vezes. Então, mudando-se a substituição do triéster triarílico por um grupo alquílico, obtém-se um efeito catalítico significativamente superior.

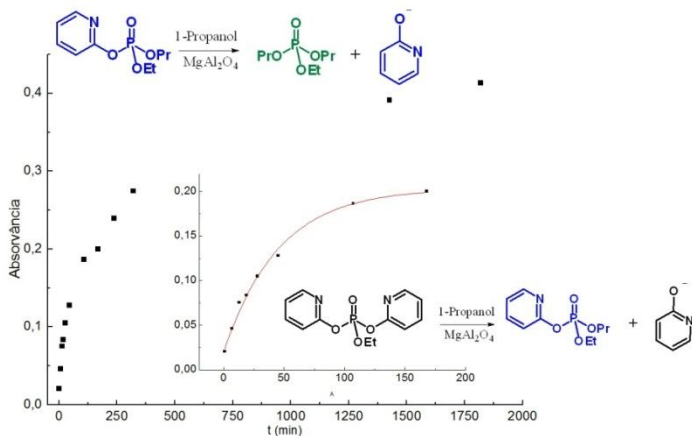
Outro fator importante a ser considerado neste estudo, envolvendo os dois triésteres diarilalquílicos, é a comparação da magnitude das constantes de velocidade, já que os dois apresentam valor de  $pK_a$  da forma protonada do grupo de saída praticamente iguais. O que se observa é que o composto **B2PyEP** tem um valor de  $k_{\text{obs catal}}$  superior ao **B4ClPhEP**, no entanto, este último apresenta maior sensibilidade ao efeito catalítico.

**Tabela 18.**  $k_{\text{obs}}$  da reação de propanólise de triésteres diarilalquílicos na presença do catalisador a 30 °C.

Substrato	$k_{\text{obs catal}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$r^2$	$k_{\text{catal}}/k_{\text{hidr}}$
<b>B4CIPhEP</b>	$(3,07 \pm 0,33) \times 10^{-5}$	0,993	1535
<b>B2PyEP</b>	$(3,67 \pm 0,25) \times 10^{-4}$	0,993	1022

Para o caso do **B2PyEP** também foi investigada a possibilidade da continuidade da reação de propanólise na presença do catalisador, para além da produção de um equivalente do grupo de saída aromático. Através da cinética, acompanhada por espectrofotometria de UV-Vis, foi possível observar um aumento na absorvância, em 294 nm, até atingir praticamente o valor de 0,44, referente aos dois equivalentes do 2-piridinolato (**Figura 39**).

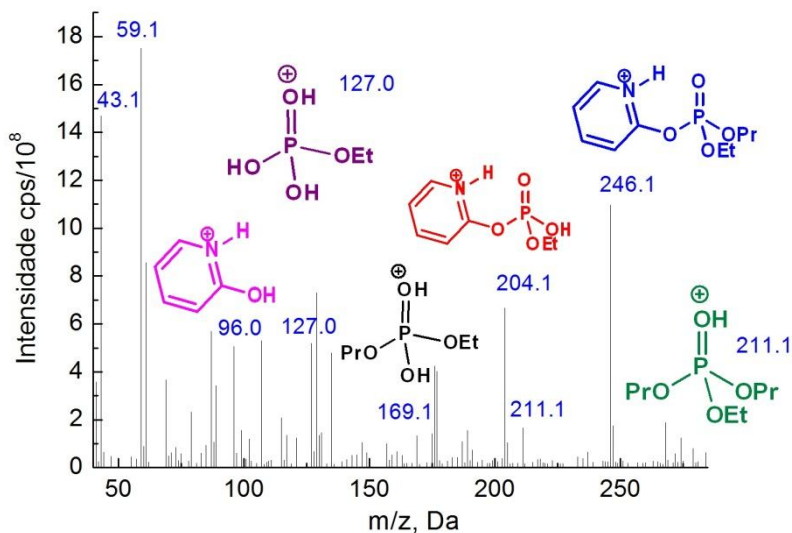
Cabe ressaltar aqui, que tanto a primeira etapa da reação quanto a segunda, são reações de propanólise envolvendo triésteres. No entanto, a primeira etapa acontece com uma velocidade maior que a segunda. Esse comportamento é esperado, uma vez que a reatividade de um triéster dialquilarílico, produto da primeira reação de propanólise é menor que o correspondente diarilalquílico.<sup>171</sup> Se forem considerados os compostos bis(2-piridil)etilfosfato e dietil-2-piridilfosfato as constantes de hidrólise são  $3,59 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  e  $6,98 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, sendo uma evidência da influência dos grupos espectadores na reatividade dos compostos.



**Figura 39.** Cinética da degradação do **B2PyEP** na presença do catalisador. Inseto: Região ampliada da primeira etapa da reação, pela qual foi obtida a  $k_{\text{obs catal}}$  referente à produção de um equivalente do grupo de saída.

A formação dos produtos de propanólise, um triéster dialquilarílico e trialquílico, representados na primeira e segunda reação da Figura 39, respectivamente, também foram constatados pela técnica de ESI(+)-MS (**Figura 40**). A identificação do fragmento de  $m/z$  127 não significa que tenha produto de hidrólise, uma vez que este pode ser um fragmento do produto de propanólise de  $m/z$  246. Entretanto, assume-se que, se há uma contribuição da via de hidrólise dessa reação, ela é muito pequena, conforme foi melhor investigado para a reação do **DMPNPhP** (Figuras 32 e 33).

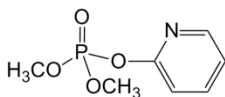
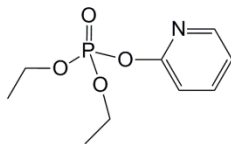
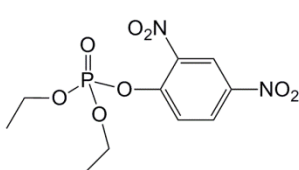
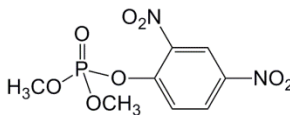
A análise de ESI(+)-MS apresentada na Figura 40 refere-se a uma alíquota retirada da reação depois de aproximadamente 24 horas (1433 min), tempo suficiente para se detectar a presença do triéster dialquilarílico e trialquílico.



**Figura 40.** ESI(+)-MS, Q1 de uma alíquota da reação do **B2PyEP** com o catalisador **5** no tempo 1433 min. A cinética acompanhada pela técnica de UV-Vis está mostrada na Figura 39.

#### 4.4.3 Triésteres dialquilarílicos

Além do **DMPNPhP**, já apresentado anteriormente, os demais triésteres dialquilarílicos apresentados abaixo também foram investigados.

Dimetil-2-piridinilfosfato (**DM2PyP**)Dietil-2-piridinilfosfato (**DE2PyP**)Dietil-2,4-dinitrofenilfosfato (**DEDNPhP**)Dimetil-2,4-dinitrofenilfosfato (**DMDNPhP**)

Com esse conjunto de substratos, objetivou-se avaliar o efeito catalítico do catalisador, com a fase espinélio incipiente, em reações envolvendo triésteres com somente um grupo aril e dois alquílicos. Buscou-se ainda fazer uma comparação com os dois casos anteriores, mas também em particular, avaliar a diferença na reatividade considerando-se dois compostos diferentes entre si pela alteração de dois grupos etilas por dois grupos metilas.

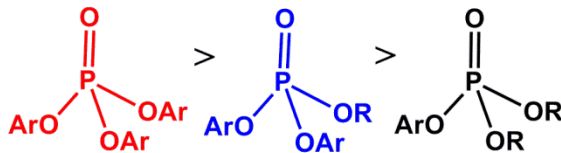
Como parâmetro inicial da reatividade dessa classe de compostos são apresentados os valores de constantes de velocidade de reações de hidrólise envolvendo os compostos **DE2PyP** e **DEDNPhP** na **Tabela 19**.

**Tabela 19.** Valores de referência para os triésteres dialquilarfílicos.

Substrato	$pK_a$	$\epsilon \times 10^3$ *	$\lambda_{\max}$ (nm)	$k_0$ hidrólise ( $s^{-1}$ ) (25 °C)
<b>DE2PyP</b>	9,09	5,00	294	$6,98 \times 10^{-8}$ Ref <sup>172</sup>
<b>DEDNPhP</b>	$4,07^{177}$	14,70	360	$1,7 \times 10^{-6}$ Ref <sup>194</sup>

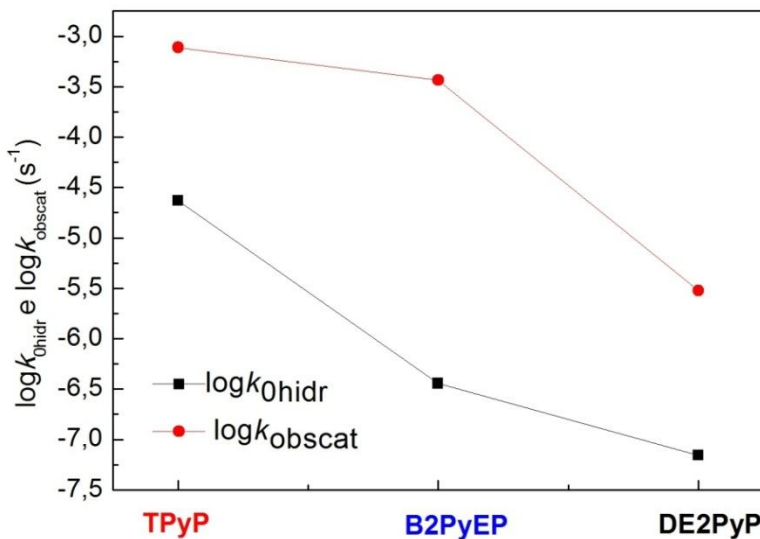
\* em  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Conforme visto até aqui a reatividade, considerando-se a hidrólise dos compostos, pertencentes a uma série homóloga, segue a seguinte ordem:



Ar: grupo aril e R: grupo alquil

De fato, essa mesma ordem foi observada quando as reações foram realizadas na presença do catalisador, conforme pode ser observado na **Tabela 20** e **Figura 41**. Para a série do **TPyP**, **B2PyEP** e **DE2PyP** foram relacionadas as constantes de velocidade de hidrólise e a constante de propanólise na presença do catalisador. Entretanto, houve uma diferença importante entre os dois casos. Na reação de hidrólise, sem catalisador, existe uma diferença nos valores de  $k_{0\text{hidr}}$  que é mais acentuada entre o **TPyP** e o **B2PyEP**. Por outro lado, quando a reação é catalisada pela interferência da superfície do catalisador sólido, essa situação se inverte, com uma diferença mais acentuada entre **B2PyEP** e **DE2PyP** (Figura 41). Estes resultados confirmam, mais uma vez, que os fatores estéreo e os eletrônicos dos grupos espectadores são relevantes no efeito catalítico apresentado neste trabalho.



**Figura 41.**  $\log k_{0\text{hidr}}$  e  $\log k_{\text{obscat}}$  em função de uma série homóloga de triéster: triarílico, diarilalquílico e dialquilarílico.

**Tabela 20.**  $k_{\text{obs}}$  da reação de propanólise de triésteres dialquilarfílicos na presença do catalisador a 30 °C.

Substrato	$k_{\text{obs catal}} (\text{s}^{-1})$	$r^2$	$k_{\text{catal}}/k_{\text{hidr}}$
<b>DM2PyP</b>	$(1,19 \pm 0,10) \times 10^{-4}$	0,992	
<b>DE2PyP</b>	$(3,00 \pm 0,09) \times 10^{-6\#}$	0,998	42,98
<b>DEDNPhP</b>	$(3,46 \pm 0,15) \times 10^{-3}$	0,997	$2,03 \times 10^3$
<b>DMDNPhP</b>	Muito rápida*		
<b>DMPNPhP</b>	$(1,00 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	0,995	$3,42 \times 10^5$

# valores estimados pelo método das velocidades iniciais.

\* a absorvância atingiu o valor máximo esperado em menos de 1 min de reação.

Os resultados, apresentados na Tabela 20, confirmam que existe uma reatividade diferenciada entre os compostos dialquílicos, com grupos metilas e etilas que apresentam valores de  $\text{p}K_{\text{a}}$  em água iguais a 15 e 16, respectivamente. A correlação apresentada na **Figura 38**, da soma do  $\text{p}K_{\text{a}}$  dos grupos espectadores, já consegue prever valores diferenciados para as reações de hidrólise, sem a presença do catalisador. No caso das reações de propanólise com a presença do catalisador, deve ser também acrescentado o efeito estérico. Segundo o que já está reportado na literatura, cada grupo metila adicional em triésteres de fosfato diminui a adsorção destes na superfície do catalisador, e conseqüentemente, ocorre a diminuição do efeito de degradação.<sup>92</sup>

#### 4.4.4 Diésteres diarílicos

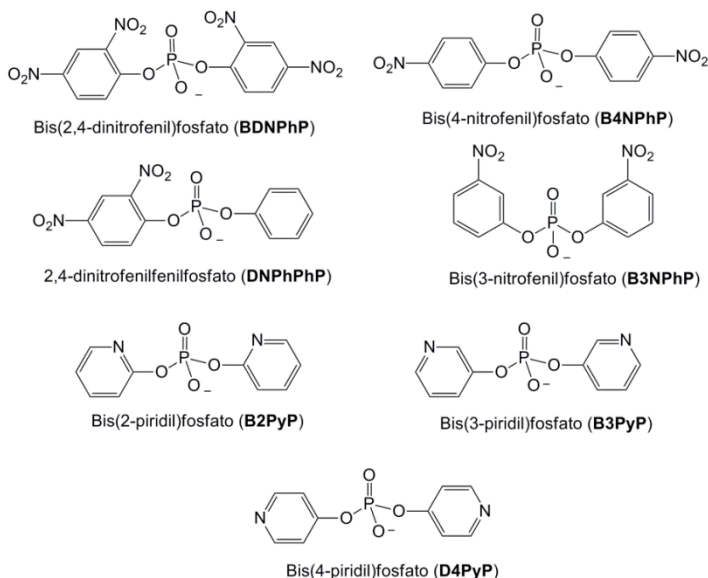
A catálise envolvendo essa classe de compostos apresenta particularidades em relação aos triésteres descritos anteriormente. Destacam-se que os diésteres estarão na forma monoaniônica no meio reacional com o catalisador e o solvente 1-propanol, e que o objeto da catálise, não é gerar compostos menos tóxicos, mas sim o foco na eficiência catalítica na clivagem das ligações (P-O) em diésteres de fosfato, uma vez que estas ligações são muito estáveis. Os diésteres de fosfato, ocorrem na natureza e são encontrados no material genético, em coenzimas e como intermediários de inúmeras transformações bioquímicas, como de sinalização e transdução de energia, biossíntese e regulação das proteínas.<sup>37,74</sup> O DNA, por exemplo, é praticamente inerte, nas condições fisiológicas, diante da clivagem hidrolítica da



ligação P-O. A degradação espontânea do DNA, ocorre, principalmente, através de reações envolvendo a quebra da ligação C-O, abertura do anel das bases nucleotídicas ou por ataque de radical. Por isso, a constante de velocidade hidrólise do DNA, nunca pôde ser medida diretamente, apenas estimada, através de estudos com altas temperaturas envolvendo moléculas modelo. Estudos recentes apresentam uma estimativa para a constante de hidrólise espontânea do DNA, referente ao ataque no átomo de fósforo, a 25 °C de  $7 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ , com um tempo de meia vida de 31 milhões de anos.<sup>37</sup>

As fosfodiesterases agem sobre a clivagem da ligação P-O, as mais estáveis e difíceis de serem clivadas espontaneamente. A inspiração dos processos catalíticos artificiais envolvendo diésteres de fosfato tem sido a eficiência catalítica das enzimas nucleases que chegam a aumentar a velocidade de clivagem do DNA em uma ordem de  $10^{17}$  vezes.<sup>195</sup> Tratando-se de sistemas sintéticos, mesmo considerando os inúmeros os desafios, espera-se que estes sejam capazes de reproduzir a atividade de enzimas hidrolíticas na clivagem de ésteres de fosfato.<sup>37</sup>

As reações de propanólise na presença do catalisador com a fase espínlio, envolveram os seguintes diésteres:



O efeito catalítico será comparado com as constantes de

velocidade de hidrólise de alguns diésteres, conforme consta na **Tabela 21**.

**Tabela 21.** Valores de referência para diésteres diarílicos.

Substrato	$pK_a$	$k_{0\text{hidrólise}} (\text{s}^{-1})$ 25 °C
<b>BDNPhP</b>	4,07	$1,90 \times 10^{-7}$ Ref <sup>196</sup>
<b>B4NPhP</b>	7,14	$1,12 \times 10^{-11}$ Ref <sup>197</sup>
<b>B3NPhP</b>	8,38	$1,33 \times 10^{-12}$ Ref <sup>198#</sup>
<b>B2PyP</b>	9,09	$3,12 \times 10^{-10}$
<b>B3PyP</b>	8,54 <sup>199</sup>	
<b>B4PyP</b>	7,58 <sup>199</sup>	
<b>DNPhPhP</b>		

# Valor estimado para 25 °C.

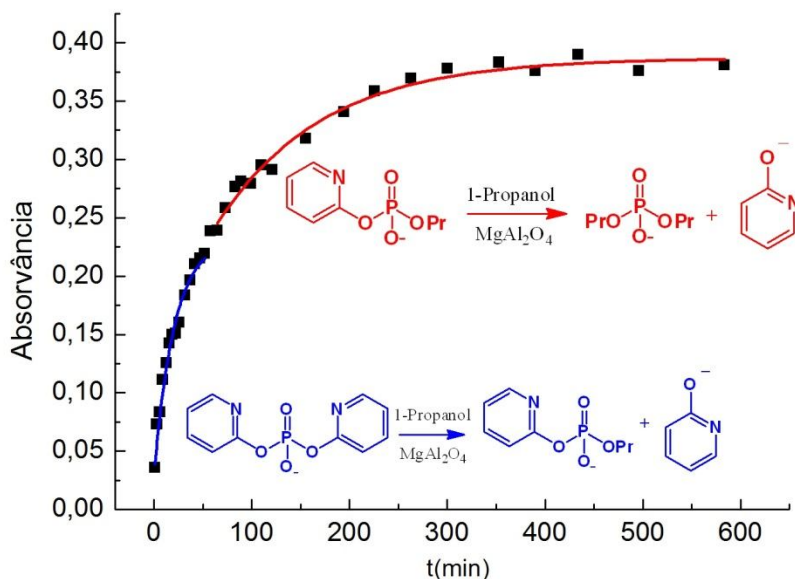
Os diésteres diarílicos testados, foram, na maioria simétricos, com excessão do 2,4-dinitrofenilfenilfosfato (**DNPHPHP**). A inclusão desse composto foi para poder obter uma constante de velocidade de um diéster que envolvesse o grupo de saída 2,4-dinitrofenolato, já que a reatividade do **BDNPHP**, diante da reação com a presença do catalisador, mostrou-se muito alta. Os dados das constantes de velocidade desses e os demais diésteres dessa classe, estão apresentados na **Tabela 22**.

**Tabela 22.**  $k_{\text{obs}}$  da reação de propanólise de diésteres diarílicos na presença do catalisador a 30 °C.

Substrato	$k_{\text{obs catal}} (\text{s}^{-1})$	$r^2$	$k_{\text{catal}}/k_{\text{hidr}}$
<b>BDNPhP</b>	Muito rápida*		-
<b>B4NPhP</b>	$(7,44 \pm 0,47) \times 10^{-4}$	0,993	$6,64 \times 10^6$
<b>B3NPhP</b>	$(3,73 \pm 0,27) \times 10^{-5}$	0,992	$2,80 \times 10^7$
<b>B2PyP</b>	$(9,12 \pm 1,00) \times 10^{-4}$	0,968	$2,90 \times 10^6$
<b>B3PyP</b>	$(6,52 \pm 0,25) \times 10^{-5}$	0,989	
<b>B4PyP</b>	$(1,46 \pm 0,53) \times 10^{-4}$	0,988	
<b>DNPhPhP</b>	$(8,47 \pm 0,84) \times 10^{-3}$	0,968	

Os resultados mostrados na Tabela 22 indicam um efeito catalítico bastante pronunciado para essa classe de compostos, indicando uma interação favorável do substrato com a superfície.

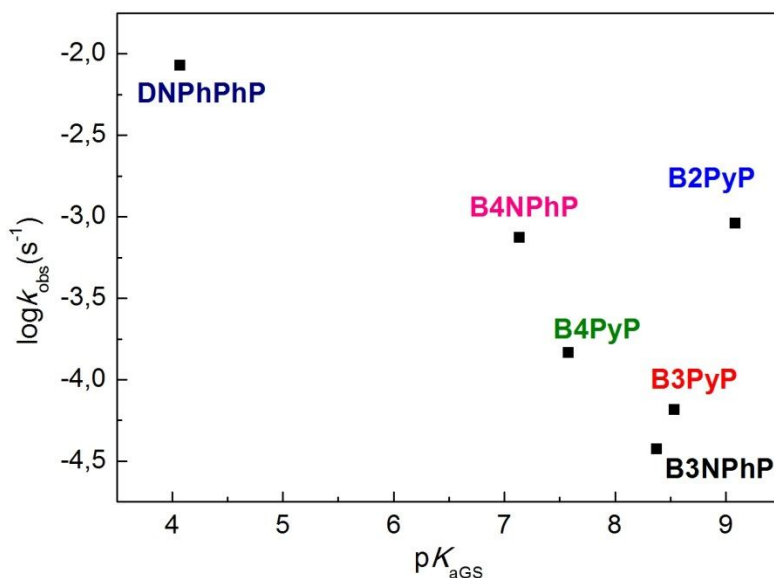
Foram realizados alguns estudos mais específicos com o bis(2-piridil)fosfato (**B2PyP**) que é muito estável e com uma constante de hidrólise muito baixa =  $3,12 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ . Assim, foi investigada a reação de propanólise desse composto na presença do catalisador. A **Figura 42** mostra que o **B2PyP** reage, eficientemente, na presença do catalisador **5**. A reação também progride até gerar, aproximadamente, os dois equivalentes de 2-piridinolato. A reação acontece em duas etapas bem definidas, sendo que foi possível extrair duas constantes de pseudo-primeira ordem: na primeira etapa (esquema azul) o valor obtido foi de  $(9,12 \pm 1,0) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  com um efeito catalítico em relação ao  $k_{0\text{hidrólise}}$  de  $2,9 \times 10^6$  vezes. Na segunda etapa (esquema vermelho) o valor de  $k_{\text{obs catal}}$  foi de  $(1,32 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Para os demais diésteres não foram investigadas essas etapas sucessivas de formação de mais de um equivalente do grupo de saída.



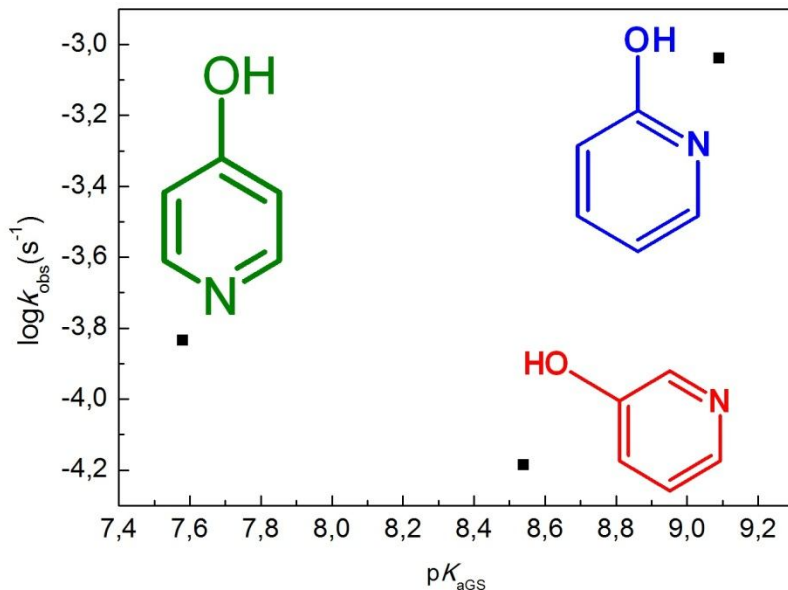
**Figura 42.** Cinética da degradação do **B2PyP** na presença do catalisador.

A partir dos resultados da Tabela 22, foram construídos os gráficos das **Figuras 43 e 44**. Conforme pode ser observado, não foi possível obter uma correlação linear entre o  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $\text{p}K_{\text{a}}$  do

grupo de saída. Primeiro, porque foi determinado o valor de constante de velocidade com um diéster assimétrico com um grupo de saída 2,4-dinitrofenolato e, como o **BDNPhP** mostrou-se muito reativo, a constante de velocidade para este último é muito alta. Segundo, porque essa série de diésteres com os grupos de saída 2-, 3- e 4-piridinolato apresentam um comportamento diferenciado. Para esses três últimos diésteres, parece que o **B4PyP** é o único que tende a uma correlação linear com os demais diésteres. Considerando isso, pode-se dizer que existe uma tendência de correlação entre o **B4NPhP**, **B4PyP** e **B3NPhP**. Extrapolando uma reta a partir dessa região linear, poderia se esperar uma constante de velocidade para o **BDNPhP** de  $0,56 \text{ s}^{-1}$ , o que seria um aumento na velocidade em relação a  $k_{\text{hidr}}$  de  $2,96 \times 10^6$  vezes, coerente com os demais que tiveram suas constantes determinadas.



**Figura 43.**  $\log k_{\text{obs catal}}$  com o  $pK_a$  do grupo de saída (GS) de diésteres diarílicos.

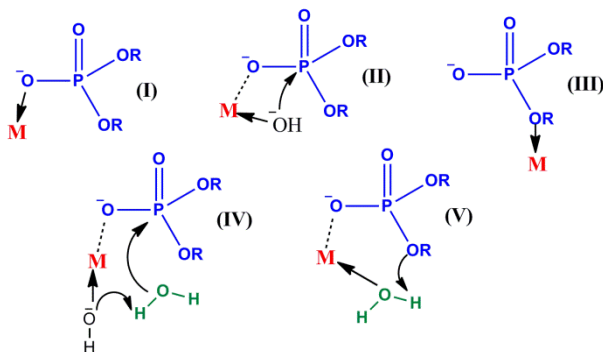


**Figura 44.**  $\log k_{obs\ catal}$  com o  $pK_a$  do grupo de saída para três diésteres diarílicos com variação do GS pela posição do N piridínico.

O estudo com a série dos três diésteres com os grupos de saída mostrados na Figura 44, mostra que o diéster com o grupo de saída 2-piridinolato apresenta uma reatividade, significativamente, mais pronunciada. Acredita-se que a estabilização desse grupo seja maior que os demais, devido a complexação do átomo de nitrogênio (na posição 2, que é, aparentemente, mais favorável) com os centros metálicos de magnésio e alumínio, que atuam como ácidos de Lewis, na superfície do catalisador.

O mecanismo mais provável na clivagem de diésteres é o concertado ( $A_N D_N$ ), caracterizado por um aumento na carga negativa do grupo fosforila. Assim, espera-se que a reação possa ser favorecida por uma catálise que contribua com efeitos de eletrofilicidade e estabilização eletrostática. Os estudos envolvendo reações de propanólise de diésteres de fosfato na presença do catalisador com a fase espinélio  $MgAl_2O_4$ , leva em conta que a estrutura do catalisador apresenta dois centros metálicos. Acredita-se que as explicações dadas para a ativação das reações de hidrólise possam ser semelhantes ao processo de propanólise. Por isso, vale considerar as vias de ativação

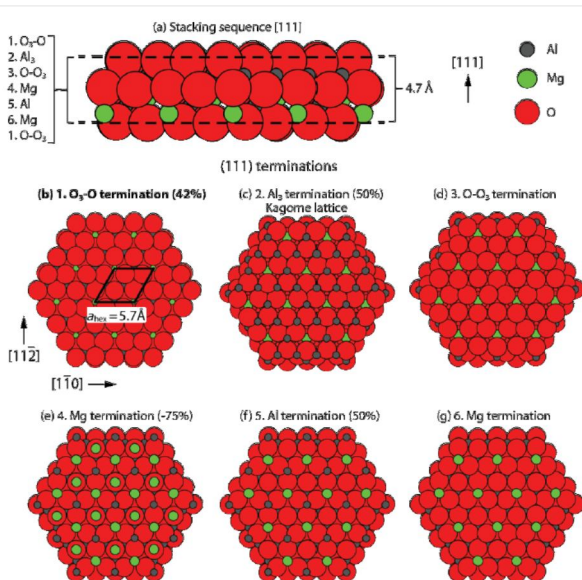
para a clivagem da ligação P-O de diésteres de fosfato, em uma reação de hidrólise, representadas na **Figura 45**.<sup>37</sup>



**Figura 45.** Vias de ativação, nos processos catalíticos, dos centros metálicos nas reações de hidrólise. Adaptado da ref. [37].

As representações da **Figura 45** são para os seguintes sistemas de ativação: (I) o metal atuando como um ácido de Lewis, ativando, eletrostaticamente o grupo fosfato para o ataque nucleofílico, estabilizando também o estado de transição; (II) ativação nucleofílica intramolecular em que uma molécula de água ligada ao metal é mais ácida, garantindo a presença dos íons hidróxidos em pH neutro; (III) ativação do grupo de saída pela diminuição do  $pK_a$  quando esse grupo fica coordenado ao metal pelo átomo de oxigênio; (IV) e (V) moléculas de água e íons hidróxidos podem agir em catálise ácido-base geral. Estudos mostram que as contribuições são mais eficientes quando existirem centros bi ou multimetálicos.<sup>37</sup>

Com base nessas considerações do efeito catalítico dos centros metálicos, vale também recorrer aos últimos estudos sobre a estrutura do espinélio  $MgAl_2O_4$ , que apresenta uma contribuição de dois centros metálicos. A técnica de microscopia de força atômica pelo modo de não contato revelou que a superfície polar 111 apresenta características morfológicas que contém regiões triangulares com átomos de oxigênio nas posições terminais da superfície, interrompida por áreas deficientes de oxigênio, que atendem aos requisitos de estabilização polar, conforme ilustrado pela **Figura 46**.<sup>200</sup>

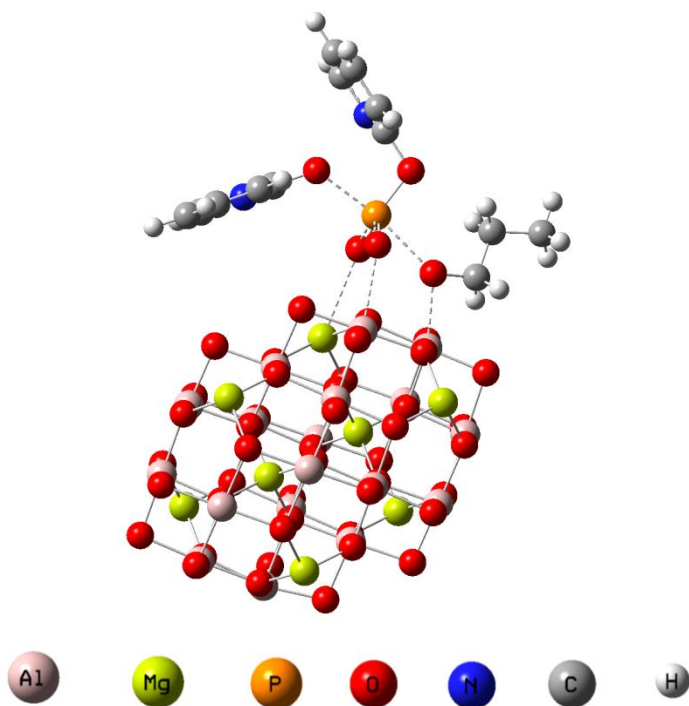


**Figura 46.** Modelo de bolas para (a) uma sequência de empacotamento do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  na direção [111] para uma unidade de repetição com 4,67Å de altura. (b)-(g) Seis possibilidades de distribuição de regiões hexagonais a partir da sequência (a). Reproduzido sob os termos de “Creative Commons Attribution License” da ref. [200].

A partir da Figura 46 é possível esperar, que os centros metálicos, de magnésio e alumínio, possam atuar de forma sinérgica no efeito catalítico de clivagem de diésteres de fosfato em 1-propanol. Com o intuito de ilustrar as possíveis contribuições da superfície no efeito catalítico, foi escolhido o diéster **B2PyP** para a construção de modelos. As **Figuras** seguintes, **47**, **48** e **49** foram construídas com o programa GaussView 5.0.8, assumindo-se uma via de reação pelo mecanismo concertado, considerando-se três possibilidades de estabilização do estado de transição pela contribuição dos íons metálicos:

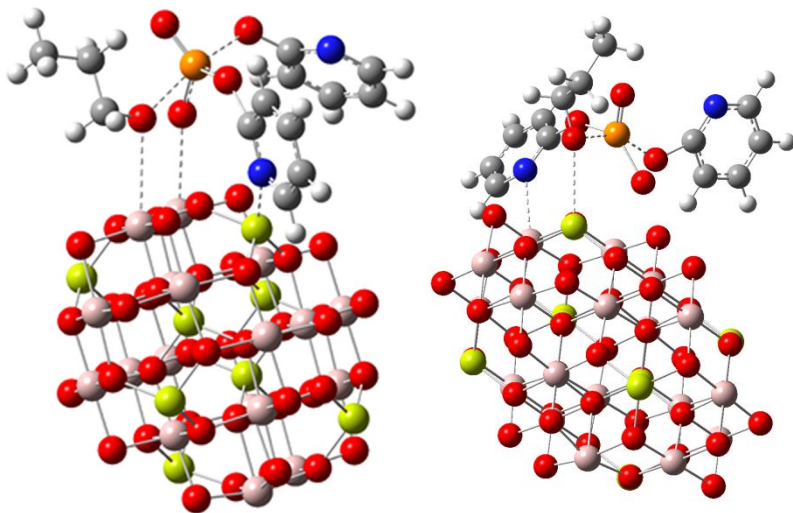
- (I) o diéster **B2PyP** estaria coordenado à superfície através dos dois átomos de oxigênio livres do fosfato nos dois centros metálicos da superfície, magnésio e alumínio. Assim, a ativação é explicada pelo aumento da eletrofilicidade do átomo de fósforo, deixando o nucleófilo propanóxido, também estabilizado pela superfície, em posição favorável ao ataque (Figura 47).

- (II) além do aumento da eletrofilicidade pela coordenação do o oxigênio do grupo fosforila, tendo o propanóxico atacando de um lado e grupo de saída de outro, uma estabilização adicional ocorre quando o grupo arila espectador também coordena-se aos centros metálicos alumínio ou magnésio da superfície pelo átomo de nitrogênio (Figura 48).
- (III) estabilização do grupo de saída pela coordenação do átomo de nitrogênio aos centros metálicos de alumínio ou magnésio da superfície. O propanóxico fica coordenado à superfície em posição para o ataque ao átomo de fósforo e a carga negativa do diéster fica estabilizada pela coordenação de um átomo de oxigênio com um centro metálico da superfície, que pode ser magnésio ou alumínio (Figura 49).

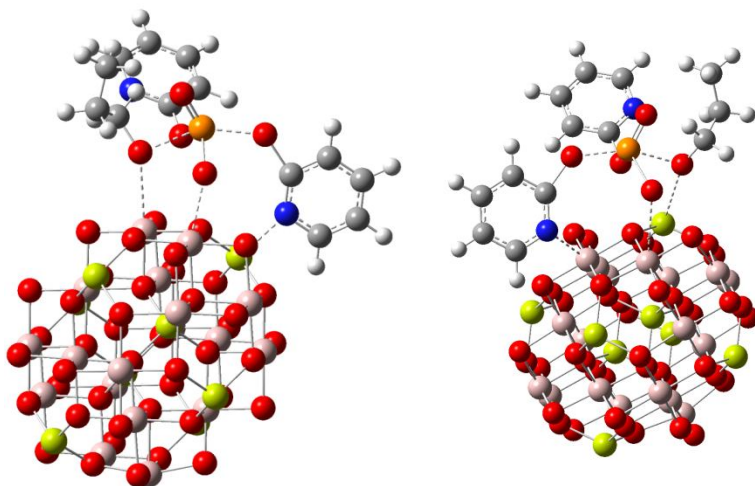


**Figura 47.** Modelo I para a estabilização do estado de transição pela superfície do  $MgAl_2O_4$  da reação de propanólise do **B2PyP**. A estrutura do espinélio foi construída com base na matriz cartesiana obtida do banco de dados da American Mineralogist Crystal Structure Database (código amsd 0001398).<sup>179</sup>





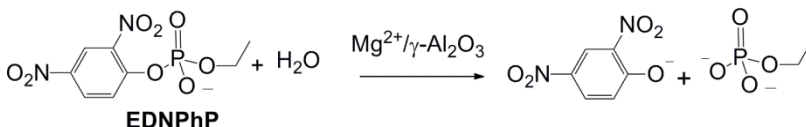
**Figura 48.** Modelo **II** para a estabilização do estado de transição pela superfície do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  da reação de propanólise do **B2PyP**.



**Figura 49.** Modelo **III** para a estabilização do estado de transição pela superfície do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  da reação de propanólise do **B2PyP**.

#### 4.4.5 Diéster alquilarílico – Etil-2,4-dinitrofenilfosfato (EDNPhP)

O composto **EDNPhP** foi o primeiro a ser testado em uma reação de hidrólise usando-se alumina pura comercial e alumina com Mg(II) adsorvido, conforme **Esquema 14**.<sup>4</sup> A escolha de um diéster foi porque, dos ésteres do ácido fosfórico, essa classe é a menos reativa. Nesse primeiro estudo, não se teve a preocupação de extrair o 2,4-dinitrofenolato que ficava adsorvido na superfície e a reação foi realizada em etanol sem tratamento para secar o solvente, por isso, foi considerada como uma reação de hidrólise.



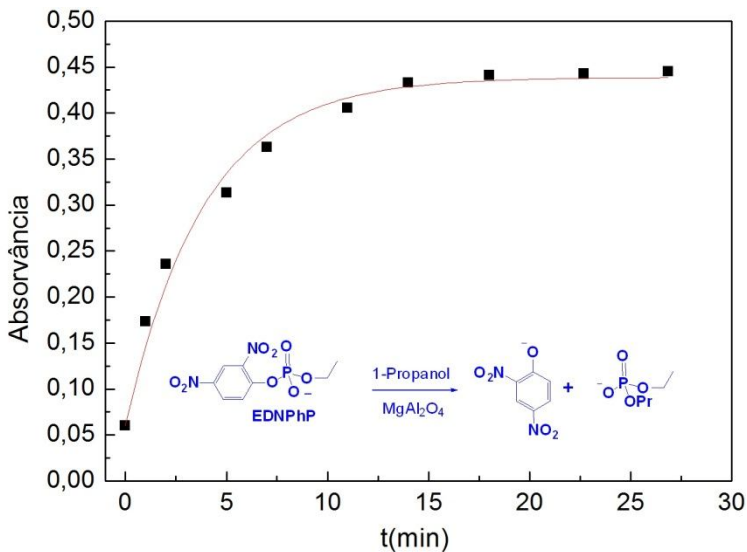
**Esquema 14**

Obteve-se como resultado desse estudo constantes de velocidade de hidrólise na presença da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  igual a  $1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $2,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados já indicavam que os óxidos de alumínio e magnésio poderiam ser eficientes na degradação de vários ésteres de fosfato.

Com a metodologia desenvolvida nesse trabalho, os resultados da reação de propanólise estão apresentados na **Tabela 23** e **Figura 50**. Observa-se um efeito catalítico em relação a hidrólise (sem catalisador) de  $1,2 \times 10^5$  vezes e apresenta um tempo de meia vida de 2,70 minutos. Se comparada a reação em etanol hidratado com  $\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e em 1-propanol com  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  para este composto houve um aumento na velocidade da reação de quatro vezes.

**Tabela 23.** Valores  $k_0$  hidrólise e  $k_{\text{obs catal}}$  para o **EDNPhP**

<b>EDNPhP</b>	$k_0$ hidrólise ( $\text{s}^{-1}$ ) (25 °C)		
	$(3,60 \pm 0,60) \times 10^{-8} \text{ Ref}^{196}$	$r^2$	$k_{\text{catal}}/k_{\text{hidr}}$
$k_{\text{obs catal}} (\text{s}^{-1})$	$(4,29 \pm 0,39) \times 10^{-3}$	0,985	$1,19 \times 10^5$



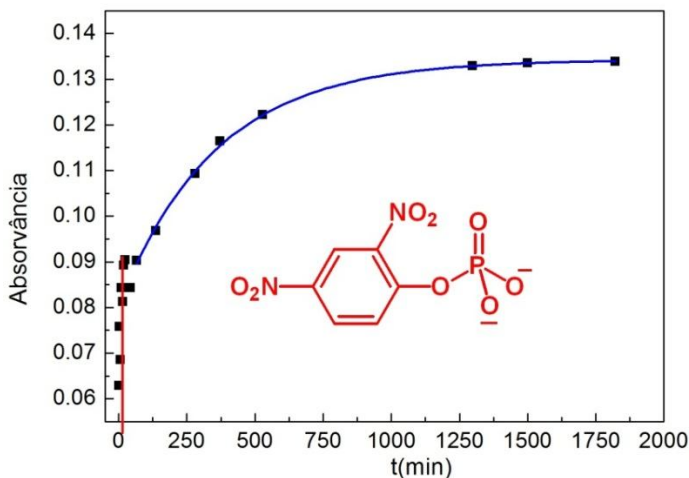
**Figura 50.** Cinética da reação de propanólise do **EDNPhP** na presença do catalisador  $MgAl_2O_4$ .

Interessante ressaltar, que em todos os testes apresentados, o efeito catalítico esteve diretamente vinculado aos fatores de superfície. Nesse caso do **EDNPhP**, em que as reações foram conduzidas em etanol hidratado e em 1-propanol seco, cabe a questão: qual a influência da água sobre o efeito do catalisador? Qual seria a característica determinante para a escolha, por exemplo, entre um álcool seco e água como solvente?

No estudo com o **DMPNPhP**, já foi demonstrado que a água compromete os sítios da superfície, além disso, se forem comparadas duas reações: uma com a presença de água, como a representada no **Esquema 14**, e a outra em 1-propanol seco (Esquema da **Figura 50**), obtém-se produtos diferentes em cada caso. A partir da reação de hidrólise obtém-se um monoéster dianiônico e ainda o fenolato. Já no caso da reação de propanólise, o produto continua sendo um diéster, com um grupo alquila no lugar do grupo que sai na forma de fenolato. Este fator adicional torna-se determinante, pois os produtos gerados, sendo carregados negativamente, ligam-se fortemente à superfície “envenenando” o catalisador. Então, pode-se dizer que a vantagem principal de usar, por exemplo, o 1-propanol é que o produto continua sendo tri ou diéster, dependendo do substrato, no entanto com maior

grau de alquilação. Isso também explica o fato de que muitos triésteres e diésteres continuaram produzindo além de um equivalente do grupo de saída.

Esta ideia de que os produtos excessivamente carregados comprometem a superfície, pôde também ser evidenciada com o estudo do monoéster 2,4-dinitrofenilfosfato. Um esboço da cinética da reação está mostrado na **Figura 51**. Diz-se esboço porque o comportamento foi muito diferenciado em relação às cinéticas anteriores e, somente parte dela pôde ser ajustada com um modelo de cinética de primeira ordem. A variação da absorvância em função do tempo foi monitorada em 360 nm e não mostrou um crescimento regular e contínuo. A absorvância máxima esperada era de 0,28, sendo que aproximadamente somente 50 % desse valor foi atingido depois de 33 h. Observa-se que no primeiro estágio, a reação foi muito rápida, em relação à etapa seguinte, no entanto, o valor da absorvância atingido nesse primeiro estágio não ultrapassa 4 % do valor total esperado.



**Figura 51.** Cinética da reação de propanólise do 2,4-dinitrofenilfosfato na presença de  $MgAl_2O_4$ .

Outros dois monoésteres também foram testados: o 4-nitrofenilfosfato e fenilfosfato. As reações de propanólise de ambos foram acompanhadas por no mínimo dois dias, mas não houve evolução considerável na reação.

Assim, os monoésteres, por estarem na forma dianiônica no meio

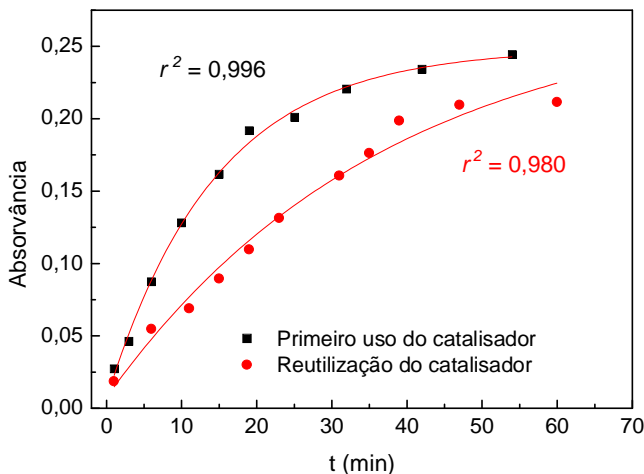
reacional, ligam-se fortemente à superfície, de tal forma, que o efeito da catálise pela superfície seja comprometido.

#### 4.4.6 Reutilização do catalisador

O espinélio  $MgAl_2O_4$  mostrou-se um catalisador eficiente para a degradação de triésteres e diésteres de fosfato. Assim, pode ser usado nos processos de detoxificação de organofosforados tóxicos, tais como o paraoxon metílico. Além da degradação, o catalisador adsorve o produto 4-nitrofenolato gerado. Dessa forma, a fim de reutilizar o catalisador é necessário remover o produto adsorvido. Experimentalmente, o catalisador saturado com o 4-nitrofenolato foi lavado três vezes com uma solução salina tamponada (tampão de bicarbonato, pH = 9,0 e NaCl a 4,0 mol/L) para remoção do produto adsorvido via o princípio de troca iônica. O processo de lavagem foi completado com água destilada. O catalisador foi separado por filtração a vacuo e secado a 120 °C por 24 h. Em seguida, passou pelo mesmo procedimento de pré-ativação feito com o catalisador usado pela primeira vez, ou seja 450 °C por 1,5 h.

Conforme se observa na **Figura 52**, houve um decréscimo na atividade do catalisador, que deve ser devido alguma impureza ou porque ainda permaneceu água na superfície. No entanto, obteve-se por repetir o mesmo procedimento realizado na primeira etapa de uso para fins comparativos. Ainda assim, o valor de  $k_{obs\ catal}$  na reutilização foi de  $(4,48 \pm 0,95) \times 10^{-4} s^{-1}$ , sendo muito próximo ao valor de  $k_{obs\ catal}$  para este catalisador quando pré-ativado a 130 °C por 3 h  $((3,80 \pm 0,11) \times 10^{-4} s^{-1})$ . Em relação a constante de velocidade do primeiro uso  $((1,00 \pm 0,04) \times 10^{-3} s^{-1})$  quando tratado a 450 °C por 1,5 h a perda de atividade foi de 2,2 vezes.

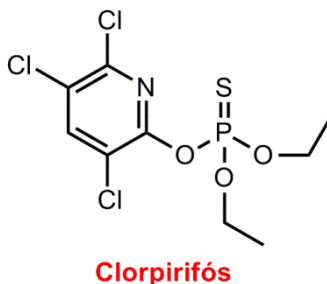
Com base nos resultados, conclui-se que durante a degradação do paraoxon metílico, o 4-nitrofenolato é adsorvido pelo catalisador, podendo ser removido para a reutilização do mesmo. Entretanto, na etapa de reutilização, há um pequeno decréscimo na atividade do catalisador.



**Figura 52.** Cinética do **DMPNPhP** em 1-propanol com o catalisador  $MgAl_2O_4$  utilizado pela primeira vez e na sua reutilização.

## 5 CONEXÕES E APLICAÇÕES PRÁTICAS

Os resultados, tanto com os triésteres como diésteres, indicaram uma reatividade acentuada para compostos com o grupo de saída 2-piridinolato. Com base nessas observações, recorreu-se a lista dos agrotóxicos mais comercializados atualmente. Dentre eles, está o composto clorpirifós, cuja estrutura está representada abaixo. No ambiente, a ligação tiofosforil ( $P=S$ ) pode ser facilmente oxidada para a forma oxon ( $P=O$ ), que é potencialmente mais tóxica por inibir a acetilcolinesterase.



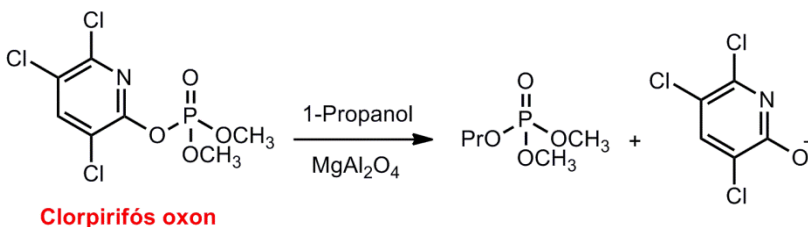
A degradação do clorpirifós é importante porque este composto

vem sendo largamente utilizado como inseticida e pesticida, sendo muito persistente nos ambientes, principalmente nos sistemas aquáticos, apresentando uma constante de hidrólise espontânea para a forma tiofosfato de  $5,7(\pm 2,8) \times 10^{-8}$  <sup>201</sup> e para a forma oxon de  $6,1(\pm 4,8) \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup> <sup>202</sup>.

Comercialmente encontra-se na forma oxon (P=O) e como um tiofosfato (P=S), um organofosforotionato. A forma oxon é mais suscetível à hidrólise neutra e alcalina. <sup>203</sup> Esse pesticida apresenta como grupo de saída o 3,5,6-tricloro-2-piridinolato com um pK<sub>a</sub> bastante baixo, igual a 4,55. <sup>204</sup>

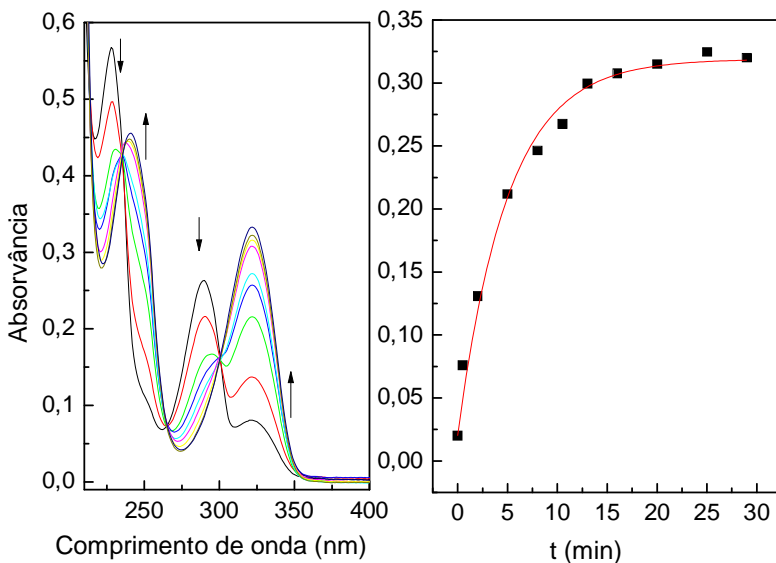
A degradação, via reação de propanólise, da forma tiofosfato foi testada com o catalisador MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mas não houve evolução no processo em dois dias de reação. Bons resultados para essa degradação têm sido reportados na literatura com o uso de nanopartículas de ouro, prata e com a presença de íons Cu<sup>2+</sup>. <sup>205</sup> A atividade catalítica, com o uso de nanopartículas, é explicada devido à complexação dos átomos de enxofre e nitrogênio da molécula do substrato com a superfície das nanopartículas, aumentando a eletrofilicidade do átomo de fósforo. <sup>205</sup>

O clorpirifós oxon, obtido comercialmente, cuja estrutura está representada no **Esquema 14**, também foi usado como substrato para estudar a reação de degradação do mesmo em 1-propanol na presença do catalisador MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Esquema 14**

Diferente do análogo organofosforotionato, o efeito catalítico na reação de propanólise foi bastante acentuada. Conforme se observa na **Figura 53** a reação de degradação do clorpirifós oxon foi acompanhada pela formação do composto 3,5,6-tricloro-2-piridinolato. Com o aumento da absorvância em 325 nm em função do tempo foi possível a obtenção do valor de  $k_{\text{obs catal}} = (3,34 \pm 0,30) \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> e  $r^2 = 0,987$ . O tempo de meia vida dessa reação é de 3,5 minutos.



**Figura 53.** Conjunto de espectros em função do tempo obtido da reação de degradação do clorpirifós oxon pela formação do composto 3,5,6-tricloro-2-piridinolato. Cinética ajustada com um modelo de primeira ordem dos dados obtidos pela variação da absorvância em 325 nm em função do tempo.

Os dados obtidos mostraram que o catalisador  $MgAl_2O_4$  atuou eficientemente na degradação do clorpirifós oxon. Em relação a constante de hidrólise espontânea para o clorpirifós oxon dietílico, houve um aumento na velocidade da reação de  $5,48 \times 10^3$  vezes. Com base nesses estudos, foi possível verificar que existe um caráter de especificidade no efeito catalítico que depende dos grupos funcionais presentes nos substratos, das características da superfície, das condições reacionais, etc. A partir do conhecimento de tais especificidades, surgem novas possibilidades para o planejamento de sistemas catalíticos que possam atuar de maneira altamente eficiente.



## 6 CONCLUSÕES

Os catalisadores sólidos formados por óxidos mistos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ , principalmente a forma espinélio -  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  - mostraram-se muito eficientes na degradação de ésteres de fosfato. Entretanto, o processo catalítico apresentou-se sensível aos fatores relacionados com a natureza do substrato, às condições do meio e de pré-ativação do catalisador.

Com base nisso, ficou evidente que a superfície e o sistema interfacial interferem diretamente na catálise, por exemplo, quando foi constatado que existia uma razão mol de substrato/massa do catalisador ideal para que a catálise não fosse comprometida. Tais questões apontaram para os estudos adicionais sobre os fenômenos de saturação de superfície.

Ao serem comparadas as diferentes classes de triésteres e diésteres de fosfato, foi possível observar que o efeito estereo compromete a interação de alguns substratos muito volumosos, como é o caso dos triésteres triarílicos. Além disso, a natureza dos grupos espectadores e dos grupos de saída mostrou-se relevante na eficiência da catálise.

Compostos que apresentaram uma reatividade superior à esperada tiveram uma interação com a superfície mais adequada. Para o caso dos diésteres, as diferenças de reatividade permitiram que se construísse alguns modelos, predizendo as justificativas para estabilização do estado de transição para o mecanismo concertado, que é o mais provável para o tipo de reação aqui investigada.

A natureza, a densidade, a heterogeneidade e a força dos sítios ácidos e básicos depende da proporção de  $\text{Mg}/\text{Al}$ . No caso do  $\text{MgO}$  puro prevalece os sítios básicos fortes do tipo  $\text{O}^{2-}$  e a adição de pequenas quantidades de  $\text{Al}$  diminui drasticamente a densidade dos sítios básicos, contudo aumenta o grau de sítios defeituosos na superfície devido às compensações de carga dos centros de  $\text{Al}^{3+}$ . A forma espinélio apresentou valores de área superficial, porosidade e basicidade intermediárias que favoreceram, de forma singular, os processos catalíticos de degradação de ésteres de fosfato. Além disso, a superfície do espinélio consegue disponibilizar dois centros metálicos que atuam como ácidos de Lewis, o que deve ser um efeito adicional de estabilização das espécies adsorvidas.

O uso de 1-propanol como solvente favoreceu a continuidade das reações de degradação para além de um equivalente do grupo de saída. Isso constituiu-se em uma vantagem adicional, uma vez que, se as reações fossem realizadas em água, gerariam os produtos de hidrólise, que estariam carregados negativamente e assim, comprometeriam a superfície do catalisador.

Nas regiões de fronteira do Brasil é comum a apreensão, pelos órgãos de fiscalização, de agrotóxicos comercializados irregularmente, e então, os materiais apreendidos são estocados até serem devidamente tratados. Atualmente, são poucas as técnicas viáveis de detoxificação em larga escala.

Sob a ótica de uma aplicação prática, conclui-se que os catalisadores sólidos na forma de misturas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ , apresentam um excelente potencial para uso nos processos de detoxificação de compostos organofosforados, pois além de promoverem a degradação, também adsorvem os produtos gerados.

## 7 REFERÊNCIAS

- (1) Kirby, A. J.; Medeiros, M.; Oliveira, P. S. M.; Brandao, T. A. S.; Nome, F. Activating Water: Efficient Intramolecular General Base Catalysis of the Hydrolysis of a Phosphate Triester. *Chemistry-a European Journal*, v. 15, n. 34, p. 8475-8479. 2009.
- (2) Edwards, D. R.; Liu, C. T.; Garrett, G. E.; Neverov, A. A.; Brown, R. S. Leaving Group Assistance in the La<sup>3+</sup>-Catalyzed Cleavage of Dimethyl (o-Methoxycarbonyl)aryl Phosphate Triesters in Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 38, p. 13738-13748. 2009.
- (3) Aguado, S.; Canivet, J.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. Tuning the activity by controlling the wettability of MOF eggshell catalysts: A quantitative structure-activity study. *Journal of Catalysis*, v. 284, n. 2, p. 207-214. 2011.
- (4) Zimmermann, L. M.; Silva, A. F.; Medeiros, M.; Bruch, J.; Souza, A. J.; Nome, R. A.; Fiedler, H. D.; Nome, F. Quantitative Treatment of Magnesium Ion Adsorption at the gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Water Interface. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 35, p. 15078-15083. 2010.
- (5) Zeng, Q. R.; Liao, B. H.; Yang, B.; Tang, H. X.; Xue, N. D. Sorption of methyl-parathion and carbaryl by an organo-bentonite. *Biology and Fertility of Soils*, v. 42, n. 5, p. 457-463. 2006.
- (6) Sampieri, A.; Fetter, G.; Villafuerte-Castrejon, M. E.; Tejada-Cruz, A.; Bosch, P. Twofold role of calcined hydrotalcites in the degradation of methyl parathion pesticide. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 2, p. 99-103. 2011.
- (7) Shang, C.; Liu, Z. P. Is Transition Metal Oxide a Must? Moisture-Assisted Oxygen Activation in CO Oxidation on Gold/gamma-Alumina. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 40, p. 16989-16995. 2010.
- (8) Trueba, M.; Trasatti, S. P. gamma-Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 17, p. 3393-3403. 2005.
- (9) Lang, S.; Turk, M.; Kraushaar-Czarnetzki, B. Novel PtCuO/CeO<sub>2</sub>/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD). *Journal of Catalysis*, v. 286, p. 78-87. 2012.
- (10) Ren, L. H.; Zhang, H. L.; Lu, A. H.; Hao, Y.; Li, W. C. Porous silica as supports for controlled fabrication of Au/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: Influence of the silica nanostructures. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 158, p. 7-12. 2012.
- (11) Petsi, T.; Panagiotou, G. D.; Bourikas, K.; Kordulis, C.; Voyiatzis, G. A.; Lycourghiotis, A. Interfacial Impregnation Chemistry in the Synthesis of Chromium Catalysts Supported on Titania. *Chemcatchem*, v. 3, n. 6, p. 1072-1082. 2011.

- (12) Panagiotou, G. D.; Petsi, T.; Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. The interfacial chemistry of the impregnation step involved in the preparation of tungsten(VI) supported titania catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 262, n. 2, p. 266-279. 2009.
- (13) Petsi, T.; Panagiotou, G. D.; Garoufalis, C. S.; Kordulis, C.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Lycourghiotis, A.; Bourikas, K. Interfacial Impregnation Chemistry in the Synthesis of Cobalt Catalysts Supported on Titania. *Chemistry-a European Journal*, v. 15, n. 47, p. 13090-13104. 2009.
- (14) Tzirakis, M. D.; Lykakis, I. N.; Panagiotou, G. D.; Bourikas, K.; Lycourghiotis, A.; Kordulis, C.; Orfanopoulos, M. Decatungstate catalyst supported on silica and gamma-alumina: Efficient photocatalytic oxidation of benzyl alcohols. *Journal of Catalysis*, v. 252, n. 2, p. 178-189. 2007.
- (15) Dumond, F.; Marceau, E.; Che, M. A study of cobalt speciation in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared from solutions of cobalt-ethylenediamine complexes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 12, p. 4780-4789. 2007.
- (16) Sarellas, A.; Niakolas, D.; Bourikas, K.; Vakros, J.; Kordulis, C. The influence of the preparation method and the Co loading on the structure and activity of cobalt oxide/gamma-alumina catalysts for NO reduction by propene. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 295, n. 1, p. 165-172. 2006.
- (17) Bourikas, K.; Panagiotou, G. D.; Petsi, T.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Investigation of the mode of interfacial deposition and the local structure of transition metal ionic species formed upon impregnation at the "catalytic support/electrolytic solution" interface. *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proceedings of the 9th International Symposium*, v. 162, p. 251-258. 2006.
- (18) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. The role of the liquid-solid interface in the preparation of supported catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, v. 48, n. 4, p. 363-444. 2006.
- (19) Lu, J. L.; Liu, B.; Greeley, J. P.; Feng, Z. X.; Libera, J. A.; Lei, Y.; Bedzyk, M. J.; Stair, P. C.; Elam, J. W. Porous Alumina Protective Coatings on Palladium Nanoparticles by Self-Poisoned Atomic Layer Deposition. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 11, p. 2047-2055. 2012.
- (20) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*, v. 221, n. 2, p. 474-482. 2004.
- (21) Calvino-Casilda, V.; Martin-Aranda, R. M.; Lopez-Peinado, A. J.; Sobczak, I.; Ziolk, M. Catalytic properties of alkali metal-modified oxide supports for the Knoevenagel condensation: Kinetic aspects. *Catalysis Today*, v. 142, n. 3-4, p. 278-282. 2009.
- (22) Behar, S.; Gonzalez, P.; Agulhon, P.; Quignard, F.; Swierczynski, D. New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts. *Catalysis Today*, v. 189, n. 1, p. 35-41. 2012.

- (23) Hu, S. W.; Willey, R. J.; Notari, B. An investigation on the catalytic properties of titania-silica materials. *Journal of Catalysis*, v. 220, n. 1, p. 240-248. 2003.
- (24) Carvalho, D. L.; de Avillez, R. R.; Rodrigues, M. T.; Borges, L. E. P.; Appel, L. G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. *Applied Catalysis a-General*, v. 415, p. 96-100. 2012.
- (25) Pavel, O. D.; Tichit, D.; Marcu, I. C. Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides. *Applied Clay Science*, v. 61, p. 52-58. 2012.
- (26) Nele, M.; Moreno, E. L.; Andrade, H. M. C. Reduction kinetics of a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Quimica Nova*, v. 30, n. 8, p. 1813-1819. 2007.
- (27) Glazneva, T. S.; Kotsarenko, N. S.; Paukshtis, E. A. Surface acidity and basicity of oxide catalysts: From aqueous suspensions to in situ measurements. *Kinetics and Catalysis*, v. 49, n. 6, p. 859-867. 2008.
- (28) Vincent, J. B.; Crowder, M. W.; Averill, B. A. Hydrolysis of Phosphate Monoesters - a Biological Problem with Multiple Chemical Solutions. *Trends in Biochemical Sciences*, v. 17, n. 3, p. 105-110. 1992.
- (29) Scanlan, T. S.; Prudent, J. R.; Schultz, P. G. Antibody-Catalyzed Hydrolysis of Phosphate Monoesters. *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, n. 24, p. 9397-9398. 1991.
- (30) Kamerlin, S. C. L. Theoretical Comparison of p-Nitrophenyl Phosphate and Sulfate Hydrolysis in Aqueous Solution: Implications for Enzyme-Catalyzed Sulfuryl Transfer. *Journal of Organic Chemistry*, v. 76, n. 22, p. 9228-9238. 2011.
- (31) Stockbridge, R. B.; Wolfenden, R. Phosphate Monoester Hydrolysis in Cyclohexane. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 51, p. 18248-+. 2009.
- (32) Delrosso, F.; Bartoletti, A.; Diprofito, P.; Germani, R.; Savelli, G.; Blasko, A.; Bunton, C. A. Hydrolysis of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate in Normal and Reverse Micelles. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, n. 4, p. 673-678. 1995.
- (33) Kirby, A. J.; Varvogli, Ag. Reactivity of Phosphate Esters - Reactions of Monoesters with Nucleophiles . Nucleophilicity Independent of Basicity in a Bimolecular Substitution Reaction. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, n. 2, p. 135-&. 1968.
- (34) Westheimer, F. H. Why Nature Chose Phosphates. *Science*, v. 235, n. 4793, p. 1173-1178. 1987.
- (35) Williams, N. H.; Wyman, P. Base catalysed phosphate diester hydrolysis. *Chemical Communications*, n. 14, p. 1268-1269. 2001.
- (36) Radzicka, A.; Wolfenden, R. A Proficient Enzyme. *Science*, v. 267, n. 5194, p. 90-93. 1995.

- (37) Mancin, F.; Scrimin, P.; Tecilla, P. Progress in artificial metallonucleases. *Chemical Communications*, v. 48, n. 45, p. 5545-5559. 2012.
- (38) Morrow, J. R.; Amyes, T. L.; Richard, J. P. Phosphate binding energy and catalysis by small and large molecules. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, n. 4, p. 539-548. 2008.
- (39) Morrow, J. R.; Iranzo, O. Synthetic metallonucleases for RNA cleavage. *Current Opinion in Chemical Biology*, v. 8, n. 2, p. 192-200. 2004.
- (40) Erxleben, A.; Claffey, J.; Tacke, M. Binding and hydrolysis studies of antitumoural titanocene dichloride and Titanocene Y with phosphate diesters. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 104, n. 4, p. 390-396. 2010.
- (41) Liu, C. L.; Wang, M.; Zhang, T. L.; Sun, H. Z. DNA hydrolysis promoted by di- and multi-nuclear metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 248, n. 1-2, p. 147-168. 2004.
- (42) Sreedhara, A.; Cowan, J. A. Catalytic hydrolysis of DNA by metal ions and complexes. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v. 6, n. 4, p. 337-347. 2001.
- (43) Chin, J.; Williams, N. H.; Stranix, B.; Williams, D. Structure and nuclease activity of simple dinuclear metal complexes: quantitative dissection of the role of metal ions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 74, n. 1-4, p. 17-17. 1999.
- (44) Kim, K.; Tsay, O. G.; Atwood, D. A.; Churchill, D. G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 9, p. 5345-5403. 2011.
- (45) Machado, V. G.; Giusti, L. A. Dos compostos ricos em energia aos gases de guerra: uma revisão sobre a química dos compostos orgânicos fosfatados. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 1, n. 1, p. 101-137. 2009.
- (46) Smith, B. M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 3, p. 470-478. 2008.
- (47) Lee, J.; Seo, S.; Kim, J. Colorimetric Detection of Warfare Gases by Polydiacetylenes Toward Equipment-Free Detection. *Advanced Functional Materials*, v. 22, n. 8, p. 1632-1638. 2012.
- (48) Krieger, R. I. *Handbook of pesticide toxicology*; 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 2001.
- (49) Mackness, B.; Davies, G. K.; Turkie, W.; Lee, E.; Roberts, D. H.; Hill, E.; Roberts, C.; Durrington, P. N.; Mackness, M. I. Paraoxonase status in coronary heart disease - Are activity and concentration more important than genotype? *Arteriosclerosis Thrombosis and Vascular Biology*, v. 21, n. 9, p. 1451-1457. 2001.
- (50) Kardos, S. A.; Sultatos, L. G. Interactions of the organophosphates paraoxon and methyl paraoxon with mouse brain acetylcholinesterase. *Toxicological Sciences*, v. 58, n. 1, p. 118-126. 2000.

- (51) Delfino, R. T.; Ribeiro, T. S.; Figueroa-Villar, J. D. Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 3, p. 407-428. 2009.
- (52) Main, A. R. Affinity + Phosphorylation Constants for Inhibition of Esterases by Organophosphates. *Science*, v. 144, n. 362, p. 992-&. 1964.
- (53) Mileson, B. E.; Chambers, J. E.; Chen, W. L.; Dettbarn, W.; Ehrich, M.; Eldefrawi, A. T.; Gaylor, D. W.; Hamernik, K.; Hodgson, E.; Karczmar, A. G.; Padilla, S.; Pope, C. N.; Richardson, R. J.; Saunders, D. R.; Sheets, L. P.; Sultatos, L. G.; Wallace, K. B. Common mechanism of toxicity: A case study of organophosphorus pesticides. *Toxicological Sciences*, v. 41, n. 1, p. 8-20. 1998.
- (54) Friboulet, A.; Rieger, F.; Goudou, D.; Amitai, G.; Taylor, P. Interaction of an Organophosphate with a Peripheral Site on Acetylcholinesterase. *Biochemistry*, v. 29, n. 4, p. 914-920. 1990.
- (55) Shih, T. M.; Kan, R. K.; McDonough, J. H. In vivo cholinesterase inhibitory specificity of organophosphorus nerve agents. *Chemico-Biological Interactions*, v. 157, p. 293-303. 2005.
- (56) Ordentlich, A.; Barak, D.; Kronman, C.; Ariel, N.; Segall, Y.; Velan, B.; Shafferman, A. The architecture of human acetylcholinesterase active center probed by interactions with selected organophosphate inhibitors. *Journal of Biological Chemistry*, v. 271, n. 20, p. 11953-11962. 1996.
- (57) Wang, J.; Gu, J. D.; Leszczynski, J. Phosphorylation mechanisms of sarin and acetylcholinesterase: A model DFT study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7567-7573. 2006.
- (58) Wang, J.; Gu, J. D.; Leszczynski, J. Theoretical modeling study for the phosphorylation mechanisms of the catalytic triad of acetylcholinesterase by sarin. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 11, p. 3485-3494. 2008.
- (59) Epstein, T. M.; Samanta, U.; Kirby, S. D.; Cerasoli, D. M.; Bahnson, B. J. Crystal Structures of Brain Group-VIII Phospholipase A2 in Nonaged Complexes with the Organophosphorus Nerve Agents Soman and Sarin. *Biochemistry*, v. 48, n. 15, p. 3425-3435. 2009.
- (60) Masson, P.; Nachon, F.; Lockridge, O. Structural approach to the aging of phosphorylated cholinesterases. *Chemico-Biological Interactions*, v. 187, n. 1-3, p. 157-162. 2010.
- (61) Leszczynski, J.; Shukla, M. *Practical aspects of computational chemistry : methods, concepts and applications*; Springer: Heidelberg ; New York, 2009.
- (62) Kirby, A. J.; Tondo, D. W.; Medeiros, M.; Souza, B. S.; Priebe, J. P.; Lima, M. F.; Nome, F. Efficient Intramolecular General-Acid Catalysis of the Reactions of alpha-Effect Nucleophiles and Ammonia Oxide with a Phosphate Triester. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 5, p. 2023-2028. 2009.

- (63) Kirby, A. J.; Manfredi, A. M.; Souza, B. S.; Medeiros, M.; Priebe, J. P.; Brandao, T. A. S.; Nome, F. Reactions of alpha-nucleophiles with a model phosphate diester. *Arkivoc*, p. 28-38. 2009.
- (64) Satnami, M. L.; Dhritlahre, S.; Nagwanshi, R.; Karbhal, I.; Ghosh, K. K.; Nome, F. Nucleophilic Attack of Salicylhydroxamate Ion at C=O and P=O Centers in Cationic Micellar Media. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 50, p. 16759-16765. 2010.
- (65) Mello, R. S.; Orth, E. S.; Loh, W.; Fiedler, H. D.; Nome, F. Polymers Containing Hydroxamate Groups: Nanoreactors for Hydrolysis of Phosphoryl Esters. *Langmuir*, v. 27, n. 24, p. 15112-15119. 2011.
- (66) Cassano, A. G.; Anderson, V. E.; Harris, M. E. Understanding the transition states of phosphodiester bond cleavage: Insights from heavy atom isotope effects. *Biopolymers*, v. 73, n. 1, p. 110-129. 2004.
- (67) Menger, F. M. On the Source of Intramolecular and Enzymatic Reactivity. *Accounts of Chemical Research*, v. 18, n. 5, p. 128-134. 1985.
- (68) Gesser, J. C.; Yunes, S.; Clementin, R. M.; Nome, F. Intramolecular reactions as non mimetic models of enzyme catalysis. *Quimica Nova*, v. 20, n. 6, p. 631-637. 1997.
- (69) Mock, W. L. Torsional-Strain Considerations in Enzymology - Some Applications to Proteases and Ensuing Mechanistic Consequences. *Bioorganic Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 403-414. 1976.
- (70) Graafland, T.; Kirby, A. J.; Engberts, J. B. F. Intramolecular Carboxyl-Catalyzed Hydrolysis of Sulfonamide .4. Salt Effects on the Intramolecular Carboxyl-Catalyzed Hydrolysis of Sulfonamides. *Journal of Organic Chemistry*, v. 46, n. 1, p. 215-217. 1981.
- (71) Hall, C. R.; Inch, T. D. Phosphorus Stereochemistry Mechanistic Implications of the Observed Stereochemistry of Bond Forming and Breaking Processes at Phosphorus in Some 5-Membered and 6-Membered Cyclic Phosphorus Esters. *Tetrahedron*, v. 36, n. 14, p. 2059-2095. 1980.
- (72) Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F. The chemistry of phosphate esters. *Quimica Nova*, v. 26, n. 5, p. 745-753. 2003.
- (73) Ashkenazi, N.; Zade, S. S.; Segall, Y.; Karton, Y.; Bendikov, M. Selective site controlled nucleophilic attacks in 5-membered ring phosphate esters: unusual C-O vs. common P-O bond cleavage. *Chemical Communications*, n. 47, p. 5879-5881. 2005.
- (74) Rosta, E.; Kamerlin, S. C. L.; Warshel, A. On the interpretation of the observed linear free energy relationship in phosphate hydrolysis: A thorough computational study of phosphate diester hydrolysis in solution. *Biochemistry*, v. 47, n. 12, p. 3725-3735. 2008.
- (75) Raycroft, M. A. R.; Liu, C. T.; Brown, R. S. Comparison of Cu(II)-



Promoted Leaving Group Stabilization of the Cleavage of a Homologous Set of Phosphate Mono-, Di-, and Triesters in Water, Methanol, and Ethanol. *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 6, p. 3846-3854. 2012.

(76) Kirby, A. J.; Lima, M. F.; da Silva, D.; Roussev, C. D.; Nome, F. Efficient intramolecular general acid catalysis of nucleophilic attack on a phosphodiester. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 51, p. 16944-16952. 2006.

(77) Asaad, N.; Kirby, A. J. Concurrent nucleophilic and general acid catalysis of the hydrolysis of a phosphate triester. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, n. 10, p. 1708-1712. 2002.

(78) Brandao, T. A. S.; Orth, E. S.; Rocha, W. R.; Bortoluzzi, A. J.; Bunton, C. A.; Nome, F. Intramolecular general acid catalysis of the hydrolysis of 2-(2'-imidazolium)phenyl phosphate, and bond length-reactivity correlations for reactions of phosphate monoester monoanions. *Journal of Organic Chemistry*, v. 72, n. 10, p. 3800-3807. 2007.

(79) Orth, E. S.; Brandao, T. A. S.; Milagre, H. M. S.; Eberlin, M. N.; Nome, F. Intramolecular acid-base catalysis of a phosphate diester: Modeling the ribonuclease mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 8, p. 2436-2437. 2008.

(80) Orth, E. S.; Brandao, T. A. S.; Souza, B. S.; Pliego, J. R.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; Kirby, A. J.; Nome, F. Intramolecular Catalysis of Phosphodiester Hydrolysis by Two Imidazoles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 24, p. 8513-8523. 2010.

(81) Orth, E. S.; Wanderlind, E. H.; Medeiros, M.; Oliveira, P. S. M.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; Kirby, A. J.; Nome, F. Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules. *Journal of Organic Chemistry*, v. 76, n. 19, p. 8003-8008. 2011.

(82) Kirby, A. J.; Souza, B. S.; Medeiros, M.; Priebe, J. P.; Manfredi, A. M.; Nome, F. Hydroxylamine as an oxygen nucleophile. Chemical evidence from its reaction with a phosphate triester. *Chemical Communications*, n. 37, p. 4428-4429. 2008.

(83) Tsubouchi, A.; Bruice, T. C. Phosphonate Ester Hydrolysis Catalyzed by 2 Lanthanum Ions - Intramolecular Nucleophilic-Attack of Coordinated Hydroxide and Lewis-Acid Activation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 28, p. 7399-7411. 1995.

(84) Gani, D.; Wilkie, J. Stereochemical, Mechanistic, and Structural Features of Enzyme-Catalyzed Phosphate Monoester Hydrolyses. *Chemical Society Reviews*, v. 24, n. 1, p. 55-63. 1995.

(85) Williams, N. H.; Takasaki, B.; Wall, M.; Chin, J. Structure and nuclease activity of simple dinuclear metal complexes: Quantitative dissection of the role of metal ions. *Accounts of Chemical Research*, v. 32, n. 6, p. 485-493. 1999.

(86) Mikkola, S.; Kaukinen, U.; Lonnberg, H. The effect of secondary structure

on cleavage of the phosphodiester bonds of RNA. *Cell Biochemistry and Biophysics*, v. 34, n. 1, p. 95-119. 2001.

(87) Kamerlin, S. C. L.; Wilkie, J. The role of metal ions in phosphate ester hydrolysis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 5, n. 13, p. 2098-2108. 2007.

(88) Khan, S. A.; Kirby, A. J. Reactivity of Phosphate Esters - Multiple Structure Reactivity Correlations for Reactions of Triesters with Nucleophiles. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, n. 6, p. 1172-&. 1970.

(89) Niittymaki, T.; Lonnberg, H. Artificial ribonucleases. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 15-25. 2006.

(90) Tjioe, L.; Joshi, T.; Forsyth, C. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Brugger, J.; Graham, B.; Spiccia, L. Phosphodiester Cleavage Properties of Copper(II) Complexes of 1,4,7-Triazacyclononane Ligands Bearing Single Alkyl Guanidine Pendants. *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 2, p. 939-953. 2012.

(91) Lewis, R. E.; Neverov, A. A.; Brown, R. S. Mechanistic studies of La<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup>-catalyzed methanolysis of O-ethyl O-aryl methylphosphonate esters. An effective solvolytic method for the catalytic destruction of phosphonate CW simulants. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 3, n. 22, p. 4082-4088. 2005.

(92) Lin, S. T.; Hoq, M. F.; Klabunde, K. J. Thermally Activated MgO - Interactions with Carbon Oxides, Halo-Hydrocarbons, Phosphorus-Compounds, and Hydrocarbon Deuterium. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 189, n. Apr-, p. 53-Coll. 1985.

(93) Lin, S. T.; Klabunde, K. J. Thermally Activated Magnesium-Oxide Surface-Chemistry - Adsorption and Decomposition of Phosphorus-Compounds. *Langmuir*, v. 1, n. 5, p. 600-605. 1985.

(94) Medine, G. M.; Zaikovskii, V.; Klabunde, K. J. Synthesis and adsorption properties of intimately intermingled mixed metal oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 4, p. 757-763. 2004.

(95) Wagner, G. W.; Koper, O. B.; Lucas, E.; Decker, S.; Klabunde, K. J. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize CaO: Autocatalytic dehydrohalogenation of HD. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 21, p. 5118-5123. 2000.

(96) Decker, S. P.; Klabunde, J. S.; Khaleel, A.; Klabunde, K. J. Catalyzed destructive adsorption of environmental toxins with nanocrystalline metal oxides. Fluoro-, chloro-, bromocarbons, sulfur, and organophosphorus compounds. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 4, p. 762-768. 2002.

(97) Wagner, G. W.; Procell, L. R.; O'Connor, R. J.; Munavalli, S.; Carnes, C. L.; Kapoor, P. N.; Klabunde, K. J. Reactions of VX, GB, GD, and HD with nanosize Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Formation of aluminophosphonates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 8, p. 1636-1644. 2001.

(98) Saxena, A.; Srivastava, A. K.; Singh, B.; Gupta, A. K.; Suryanarayana, M.

- V. S.; Pandey, P. Kinetics of adsorptive removal of DECIP and GB on impregnated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 795-801. 2010.
- (99) Rajagopalan, S.; Koper, O.; Decker, S.; Klabunde, K. J. Nanocrystalline metal oxides as destructive adsorbents for organophosphorus compounds at ambient temperatures. *Chemistry-a European Journal*, v. 8, n. 11, p. 2602-2607. 2002.
- (100) Li, Y. X.; Klabunde, K. J. Nanoscale Metal-Oxide Particles as Chemical Reagents - Destructive Adsorption of a Chemical-Agent Simulant, Dimethyl Methylphosphonate, on Heat-Treated Magnesium-Oxide. *Langmuir*, v. 7, n. 7, p. 1388-1393. 1991.
- (101) Wagner, G. W.; Bartram, P. W.; Koper, O.; Klabunde, K. J. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize MgO. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 16, p. 3225-3228. 1999.
- (102) Nazari, B.; Jaafari, M. A New Method for the Synthesis Of MgO Nanoparticles for the Destructive Adsorption of Organophosphorus Compounds. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 5, n. 4, p. 909-917. 2010.
- (103) Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R. Theoretical-Study of Van-Der-Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 7, p. 2095-2160. 1994.
- (104) Sokalski, W. A. *Molecular materials with specific interactions : modeling and design*; Springer: Dordrecht, 2007.
- (105) Michalkova, A.; Gorb, L.; Ilchenko, M.; Zhikol, O. A.; Shishkin, O. V.; Leszczynski, J. Adsorption of sarin and soman on dickite: An ab initio ONIOM study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 6, p. 1918-1930. 2004.
- (106) Michalkova, A.; Ilchenko, M.; Gorb, L.; Leszczynski, J. Theoretical study of the adsorption and decomposition of sarin on magnesium oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 17, p. 5294-5303. 2004.
- (107) Bermudez, V. M. Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Photolysis and Surface Hydroxylation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 5, p. 1917-1930. 2009.
- (108) Li, J. G.; Ikegami, T.; Lee, J. H.; Mori, T.; Yajima, Y. Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 2, p. 139-148. 2001.
- (109) de Jong, K. P. Synthesis of supported metal and metal oxide catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 237, p. 851-851. 2009.
- (110) Lok, C. M. In *Synthesis of Solid Catalysts.*; de Jong, K. P., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (111) Wang, S.; Shen, X. Q.; Yao, H. C.; Li, Z. J. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation. *Ceramics International*, v. 36, n. 2, p. 761-766. 2010.

- (112) Parida, K. M.; Pradhan, A. C.; Das, J.; Sahu, N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, n. 1, p. 244-248. 2009.
- (113) Rana, M. S.; Ancheyta, J.; Rayo, P.; Maity, S. K. Effect of alumina preparation on hydrodemetalization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today*, v. 98, n. 1-2, p. 151-160. 2004.
- (114) Denouden, C. J. J.; Thompson, R. W. Analysis of the Formation of Monodisperse Populations by Homogeneous Nucleation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 143, n. 1, p. 77-84. 1991.
- (115) Brauer, G. In *Química Inorgánica Preparativa*; Editorial Reverté: Barcelona, 1958, p 1189.
- (116) Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 7, p. 583-592. 2006.
- (117) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The colloidal domain : where physics, chemistry, biology, and technology meet*; 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 1999.
- (118) Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical chemistry of surfaces*; 6th ed.; Wiley: New York, 1997.
- (119) Jones, R. A. L. *Soft condensed matter*; Reprinted with corrections ed.; Oxford University Press: Oxford, 2003.
- (120) Rodemerck, U. L., D. In *Synthesis of Solid Catalysts*; de Jong, K. P., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (121) Nyvlt, J. Precipitation of Catalyst Precursors - Theoretical Fundamentals. *Crystal Research and Technology*, v. 30, n. 6, p. 737-745. 1995.
- (122) Schmidt, W. Solid Catalysts on the Nanoscale: Design of Complex Morphologies and Pore Structures. *Chemcatchem*, v. 1, n. 1, p. 53-67. 2009.
- (123) Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical stability constants*; Plenum Press: New York, 1974.
- (124) Twigg, M. V. *Catalyst handbook*; 2nd ed.; Manson Pub.: London, 1996.
- (125) Li, J. L.; Inui, T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper zinc aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures. *Applied Catalysis a-General*, v. 137, n. 1, p. 105-117. 1996.
- (126) Schmal, M. *Catalise Heterogênea*; Synergia: Rio de Janeiro, 2011.
- (127) Holgado, M. J.; Rives, V.; San Roman, M. S. Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene. *Applied Catalysis a-General*, v. 214, n. 2, p. 219-228. 2001.
- (128) Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*; 3rd ed. ed.; Wiley: New York ; Chichester, 1996.
- (129) Dzombak, D. A.; Morel, F. o. M. M. *Surface complexation modeling :*

*hydrous ferric oxide*; Wiley: New York, 1990.

- (130) Parks, G. A. Isoelectric Points of Solid Oxides Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews*, v. 65, n. 2, p. 177-&. 1965.
- (131) Panagiotou, G. D.; Petsi, T.; Bourikas, K.; Garoufalos, C. S.; Tsevis, A.; Spanos, N.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 142, n. 1-2, p. 20-42. 2008.
- (132) Jong, K. P. d. *Synthesis of solid catalysts*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (133) Bolt, G. H. *Soil chemistry. B, Physico-chemical models*; Elsevier: Amsterdam ; Oxford, 1979.
- (134) Vanriemsdijk, W. H.; Bolt, G. H.; Koopal, L. K.; Blaakmeer, J. Electrolyte Adsorption on Heterogeneous Surfaces - Adsorption Models. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 109, n. 1, p. 219-228. 1986.
- (135) vanHal, R. E. G.; Eijkel, J. C. T.; Bergveld, P. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 69, p. 31-62. 1996.
- (136) Bourikas, K.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. Ion pair formation and primary charging behavior of titanium oxide (anatase and rutile). *Langmuir*, v. 17, n. 3, p. 749-756. 2001.
- (137) Schreier, M.; Regalbuto, J. R. A fundamental study of Pt tetraammine impregnation of silica 1. The electrostatic nature of platinum adsorption. *Journal of Catalysis*, v. 225, n. 1, p. 190-202. 2004.
- (138) Hao, X.; Spieker, W. A.; Regalbuto, J. R. A further simplification of the revised physical adsorption (RPA) model. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 267, n. 2, p. 259-264. 2003.
- (139) Persello, J. In *Adsorption on Silica Surfaces*; Papirer, E., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2000; Vol. 90.
- (140) Papirer, E. *Adsorption on silica surfaces*; Marcek Dekker: New York, 2000.
- (141) Leroy, P.; Revil, A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 270, n. 2, p. 371-380. 2004.
- (142) Hiemstra, T.; Vanriemsdijk, W. H.; Bolt, G. H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - a New Approach .1. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 133, n. 1, p. 91-104. 1989.
- (143) Pauling, L. The Principles determining the structure of complex ionic

- crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, p. 1010-1026. 1929.
- (144) Lycourghiotis, A. In *Synthesis of Solid Catalysts*; De Jong, K. P., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (145) Hiemstra, T.; Venema, P.; VanRiemsdijk, W. H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 184, n. 2, p. 680-692. 1996.
- (146) Tadanier, C. J.; Eick, M. J. Formulating the charge-distribution multisite surface complexation model using FITEQL. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, n. 5, p. 1505-1517. 2002.
- (147) West, A. R. *Solid state chemistry and its applications*; Wiley: Chichester West Sussex ; New York, 1984.
- (148) Kanatzidis, M. G.; Poeppelmeier, K. R. Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: The status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 36, n. 1-2, p. 1-133. 2008.
- (149) Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*; Wiley-VCH: Weinheim Germany, 2003.
- (150) Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Ranganath, K. V. S.; Mahendar, K.; Sreedhar, B. Bifunctional nanocrystalline MgO for chiral epoxy ketones via Claisen-Schmidt condensation-asymmetric epoxidation reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 11, p. 3396-3397. 2004.
- (151) Hu, J.; Chen, L.; Richards, R. In *Metal Oxides Catalysis*; Jackson, S. D., Hargreaves, J. S. J., Eds.; Wiley-VCH Weinheim, 2009.
- (152) Paze, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Salvalaggio, M.; Zecchina, A.; Bellussi, G. Acidic properties of H-beta zeolite as probed by bases with proton affinity in the 118-204 kcal mol<sup>-1</sup> range: A FTIR investigation. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 24, p. 4740-4751. 1997.
- (153) Busca, G. In *Metal oxides : chemistry and applications*; Fierro, J. L. G., Ed.; Taylor & Francis: Boca Raton: London, 2006.
- (154) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 559-614. 1995.
- (155) Smith, L. C.; Hammett, L. P. The Acidity of Buffered and Unbuffered Sulfuric Acid Solutions in Nitromethane. *Journal of the American Chemical Society*, v. 67, n. 1, p. 23-30. 1945.
- (156) Wakabayashi, F.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Hirose, C. Direct Comparison of N-2 and Co as Ir-Spectroscopic Probes of Acid Sites in H-Zsm-5 Zeolite. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 26, p. 10573-10580. 1995.
- (157) Brei, V. V. Correlation Between the Hammett Acid Constants of Oxides And their Activity in the Dealkylation of Cumene. *Theoretical and Experimental*

*Chemistry*, v. 39, n. 01, p. 70-73. 2003.

(158) Brei, V. V.; Khomenko, K. N.; Shystka, D. V. A correlation between Hammett acidity of catalysts and their activity in temperature-programmed reaction of cumene dealkylation. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 81, n. 1, p. 197-202. 2004.

(159) Auroux, A.; Gervasini, A. Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal-Oxide Surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 16, p. 6371-6379. 1990.

(160) Lee, J.; Eiswirth, M. Electrified surface chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 46, p. 15161-15162. 2010.

(161) Bozso, F.; Ertl, G.; Grunze, M.; Weiss, M. Interaction of Nitrogen with Iron Surfaces .1. Fe(100) and Fe(111). *Journal of Catalysis*, v. 49, n. 1, p. 18-41. 1977.

(162) Bozso, F.; Ertl, G.; Weiss, M. Interaction of Nitrogen with Iron Surfaces .2. Fe(110). *Journal of Catalysis*, v. 50, n. 3, p. 519-529. 1977.

(163) Stoltze, P.; Norskov, J. K. Bridging the Pressure Gap between Ultrahigh-Vacuum Surface Physics and High-Pressure Catalysis. *Physical Review Letters*, v. 55, n. 22, p. 2502-2505. 1985.

(164) Stoltze, P.; Norskov, J. K. An Interpretation of the High-Pressure Kinetics of Ammonia-Synthesis Based on a Microscopic Model. *Journal of Catalysis*, v. 110, n. 1, p. 1-10. 1988.

(165) Falcke, M.; Bar, M.; Engel, H.; Eiswirth, M. Traveling Waves in the Co Oxidation on Pt(110) - Theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 97, n. 6, p. 4555-4563. 1992.

(166) Swiegers, G. F. *Mechanical catalysis : methods of enzymatic, homogeneous, and heterogeneous catalysis*; John Wiley: Hoboken, N.J., 2008.

(167) Benavraham, D.; Considine, D.; Meakin, P.; Redner, S.; Takayasu, H. Saturation Transition in a Monomer Monomer Model of Heterogeneous Catalysis. *Journal of Physics a-Mathematical and General*, v. 23, n. 19, p. 4297-4312. 1990.

(168) Rothenberg, G. B. *Specialty steels : recent developments*; Noyes Data Corp.: Park Ridge, N.J., 1977.

(169) Rothenberg, G. *Catalysis : concepts and green applications*; Wiley-VCH: Weinheim ; Chichester, 2008.

(170) Moss, R. A.; Ihara, Y. Cleavage of Phosphate-Esters by Hydroxyl-Functionalized Micellar and Vesicular Reagents. *Journal of Organic Chemistry*, v. 48, n. 4, p. 588-592. 1983.

(171) Kirby, A. J.; Medeiros, M.; Oliveira, P. S. M.; Orth, E. S.; Brandao, T. A. S.; Wanderlind, E. H.; Amer, A.; Williams, N. H.; Nome, F. Activating Water: Important Effects of Non-leaving Groups on the Hydrolysis of Phosphate Triesters.

*Chemistry-a European Journal*, v. 17, n. 52, p. 14996-15004. 2011.

(172) Oliveira, P. S. M. **Relações lineares de energia livre: Reexaminando Reações de Substituição Nucleofílica em Triésteres de Fosfato.**, Programa de Pós Graduação em Química, Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

(173) Medeiros, M. **Estudo mecanístico da reação entre hidroxilamina e um triéster de fosfato: Caracterização de produtos e intermediários.**, Programa de Pós Graduação em Química, Mestrado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

(174) Priebe, J. P. **Estudo da reação de transferência do grupo fosforila do 2,4-dinitrofenil etil fosfato para alfa-nucleófilos e efeitos de incorporação de íons em micelas zwitteriônicas**, Programa de Pós Graduação em Química, Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

(175) Bunton, C. A.; Farber, S. J. Hydrolysis of Bis(2,4-Dinitrophenyl) Phosphate. *Journal of Organic Chemistry*, v. 34, n. 4, p. 767-&. 1969.

(176) Kirby, A. J.; Medeiros, M.; Mora, J. R.; Oliveira, P. S.; Amer, A.; Williams, N. H.; Nome, F. Intramolecular general base catalysis in the hydrolysis of a phosphate diester. Computational guidance to a choice of mechanism. *The Journal of organic chemistry*, v. 78, n. 4, p. 1343-1353. 2013.

(177) Kirby, A. J.; Varvogli, Ag. Reactivity of Phosphate Esters . Monoester Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 89, n. 2, p. 415-&. 1967.

(178) Arean, C. O.; Carbonell, C. M.; Palomino, G. T.; Soto, J. B. P. Preparation and Characterization of High-Surface-Area Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Solid-Solutions. *Journal of Catalysis*, v. 148, n. 1, p. 403-405. 1994.

(179) Peterson, R. C.; Lager, G. A.; Hitterman, R. L. A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at Temperatures up to 1273-K. *American Mineralogist*, v. 76, n. 9-10, p. 1455-1458. 1991.

(180) Sanger, P. L. An Experimental Determination of Ionic State of MgO by Single-Crystal Methods. *Acta Crystallographica Section a-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography*, v. A 25, p. 694-&. 1969.

(181) Pan, X. L.; Sheng, S. S.; Xiong, G. X.; Fang, K. M.; Tudyka, S.; Stroh, N.; Brunner, H. Mesoporous spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by in situ modification of boehmite sol particle surface: I Synthesis and characterization of the unsupported membranes. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 179, n. 2-3, p. 163-169. 2001.

(182) Lin, Y. J.; Li, D. Q.; Wang, G.; Huang, L.; Duan, X. Preparation and bactericidal property of MgO nanoparticles on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 16, n. 1, p. 53-56. 2005.

(183) Mannheimer, W. A. *Microscopia dos Materiais*; E-papers Serviços Editoriais: Rio de Janeiro, 2002.



- (184) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319. 1938.
- (185) Tan, Y. H.; Davis, J. A.; Fujikawa, K.; Ganesh, N. V.; Demchenko, A. V.; Stine, K. J. Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 14, p. 6733-6745. 2012.
- (186) Di Cosimo, J. I.; Apesteguia, C. R. Study of the catalyst deactivation in the base-catalyzed oligomerization of acetone. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 130, n. 1-2, p. 177-185. 1998.
- (187) Panczyk, T.; Gac, W.; Panczyk, M.; Borowiecki, T.; Rudzinski, W. On the equilibrium nature of thermodesorption processes. TPD-NH<sub>3</sub> studies of surface acidity of Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Langmuir*, v. 22, n. 15, p. 6613-6621. 2006.
- (188) Dittmeyer, R.; Emig, G. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, T., Eds.; Wiley-VCH: 2008, p 1728-1784.
- (189) Moulijn, J. A.; Van Diepen, A. E.; Kapteijn, F. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH: 2008, p 1829-1871.
- (190) Kirby, A. J.; Mora, J. R.; Nome, F. New light on phosphate transfer from triesters. *Biochimica et biophysica acta*, v. 1834, p. 454-463. 2013.
- (191) Hu, J.; Chen, L.; Richards, R. In *Metal Oxide Catalysis*; Jackson, S. D., Hargreaves, J. S. J., Eds.; WILEY-VCH: Weinheim, 2009, p 613-663.
- (192) Zhang, Z. Y.; Vanetten, R. L. Pre-Steady-State and Steady-State Kinetic Analysis of the Low-Molecular-Weight Phosphotyrosyl Protein Phosphatase from Bovine Heart. *Journal of Biological Chemistry*, v. 266, n. 3, p. 1516-1525. 1991.
- (193) Mora, J. R.; Kirby, A. J.; Nome, F. Theoretical Study of the Importance of the Spectator Groups on the Hydrolysis of Phosphate Triesters. *Journal of Organic Chemistry*, v. 77, n. 16, p. 7061-7070. 2012.
- (194) Hay, R. W.; Govan, N. The reactivity of metal-hydroxo nucleophiles and a range of bases in the hydrolysis of the phosphate triester 2,4-dinitrophenyl diethyl phosphate. *Polyhedron*, v. 15, n. 14, p. 2381-2386. 1996.
- (195) Cleland, W. W.; Hengge, A. C. Enzymatic mechanisms of phosphate and sulfate transfer. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 8, p. 3252-3278. 2006.
- (196) Orth, E. S. **Reações nucleofílicas de desfosforilação com imidazol e hidroxamato: Modelagem em sistemas intra-e intermolecular, polimérico e micelar**, Programa de Pós Graduação em Química, Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- (197) Jiang, W. D.; Xu, B.; Zhong, J. B.; Li, J. Z.; Liu, F. Hydrolytic cleavage of bis(p-nitrophenyl) phosphate by Schiff base Mn(III) complexes containing morpholine pendants in Gemini 16-6-16 micelles. *Journal of Chemical Sciences*, v.

120, n. 4, p. 411-417. 2008.

(198) Kirby, A. J.; Younas, M. Reactivity of Phosphate Esters - Diester Hydrolysis. *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, n. 3, p. 510-&. 1970.

(199) Carreira, L. A.; Hilal, S. H. Sparc On Line Calculator, 4.6, 2011.

(200) Rasmussen, M. K.; Meinander, K.; Besenbacher, F.; Lauritsen, J. V. Noncontact atomic force microscopy study of the spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) surface. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 3, p. 192-197. 2012.

(201) Macalady, D. L.; Wolfe, N. L. New Perspectives on the Hydrolytic Degradation of the Organophosphorothioate Insecticide Chlorpyrifos. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 31, n. 6, p. 1139-1147. 1983.

(202) Duirk, S. E.; Collette, T. W. In *EPA/600/R-05/103* United States, 2005.

(203) Wolfe, N. L. Organo-Phosphate and Organophosphorothionate Esters - Application of Linear Free-Energy Relationships to Estimate Hydrolysis Rate Constants for Use in Environmental Fate Assessment. *Chemosphere*, v. 9, n. 9, p. 571-579. 1980.

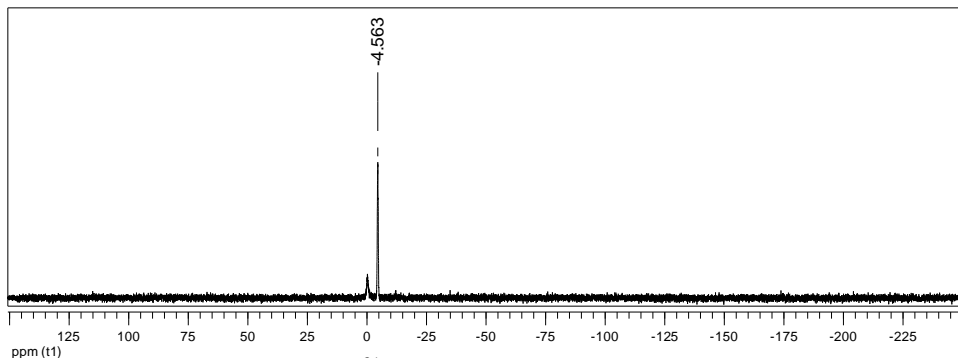
(204) Liu, B.; McConnell, L. L.; Torrents, A. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere*, v. 44, n. 6, p. 1315-1323. 2001.

(205) Bootharaju, M. S.; Pradeep, T. Understanding the Degradation Pathway of the Pesticide, Chlorpyrifos by Noble Metal Nanoparticles. *Langmuir*, v. 28, n. 5, p. 2671-2679. 2012.

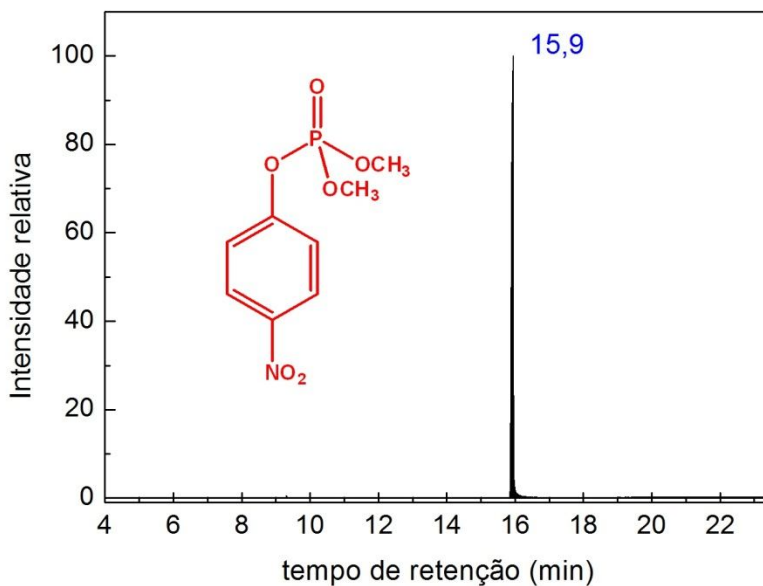
## ANEXO 1

### Pureza dos produtos

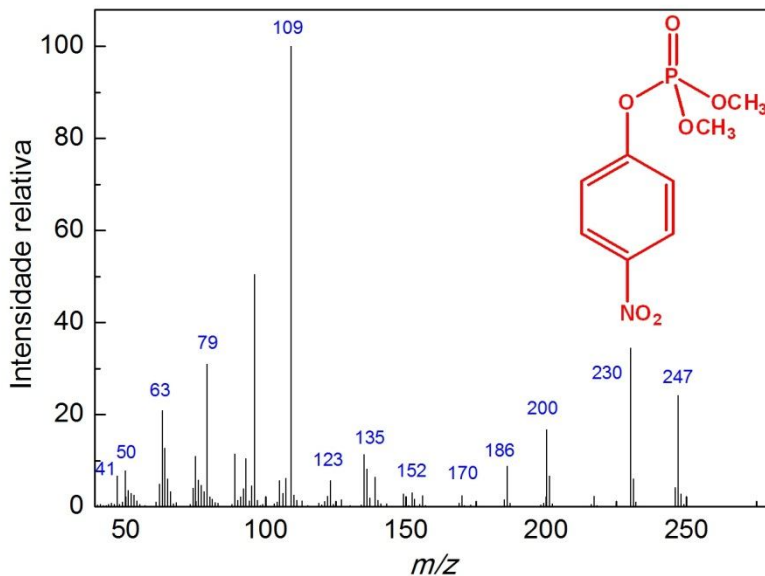
#### DMPNPhP



**A1** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz) do **DMPNPhP** usando ácido fosfórico 85 % como referência externa (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

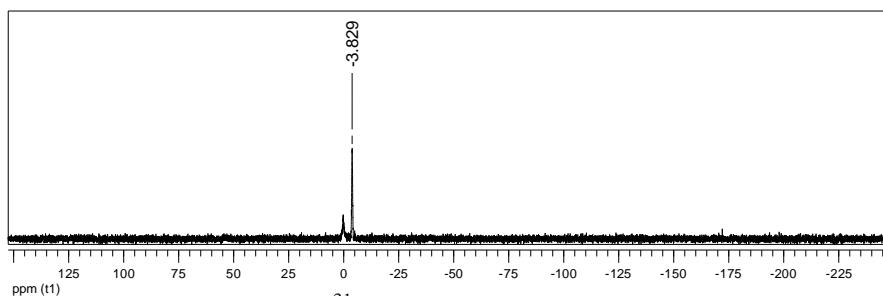


**A2** – Cromatograma da análise de CG para o composto **DMPNPhP**.

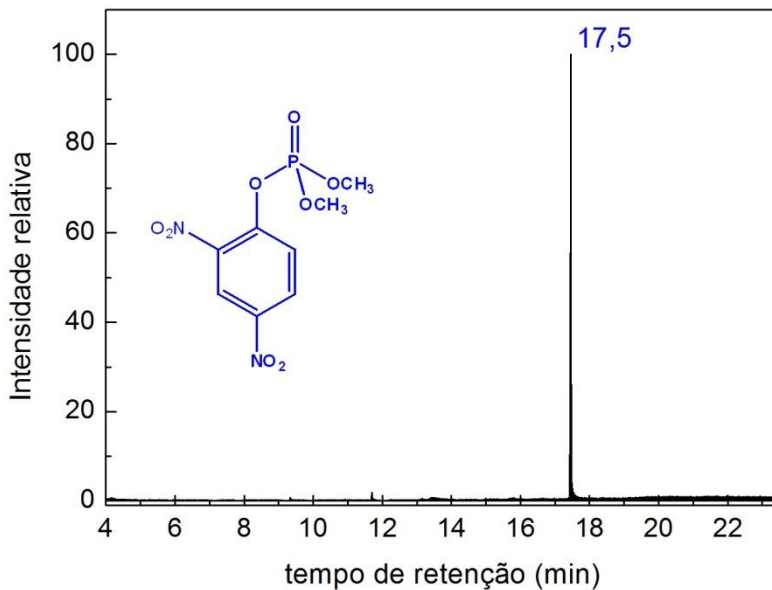


**A3** – Espectro de massas do **DMPNPhP** (íon molecular de  $m/z = 247$ ) no tempo de retenção 15,9 min.

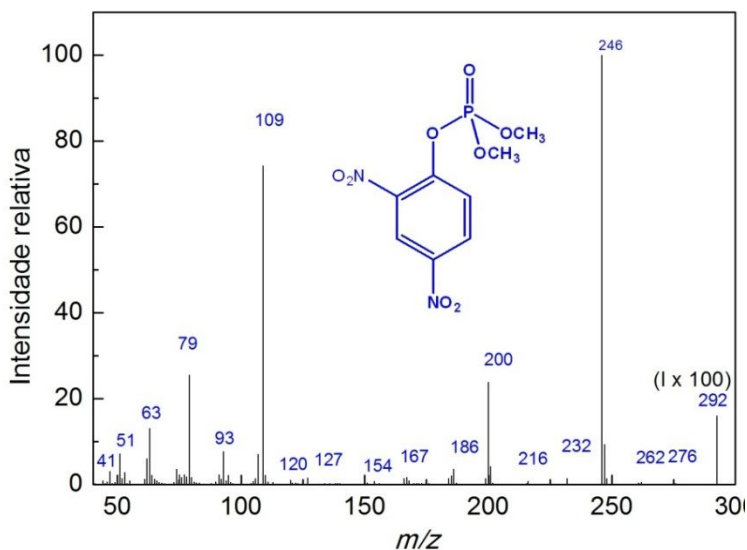
### DMDNPhP



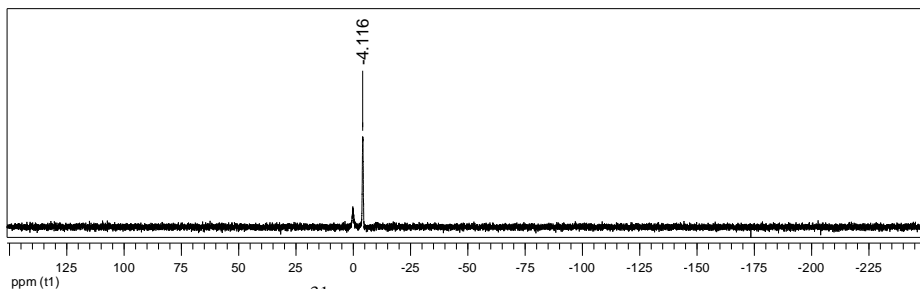
**A4** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz) do **DMDNPhP** usando ácido fosfórico 85 % como referência externa (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



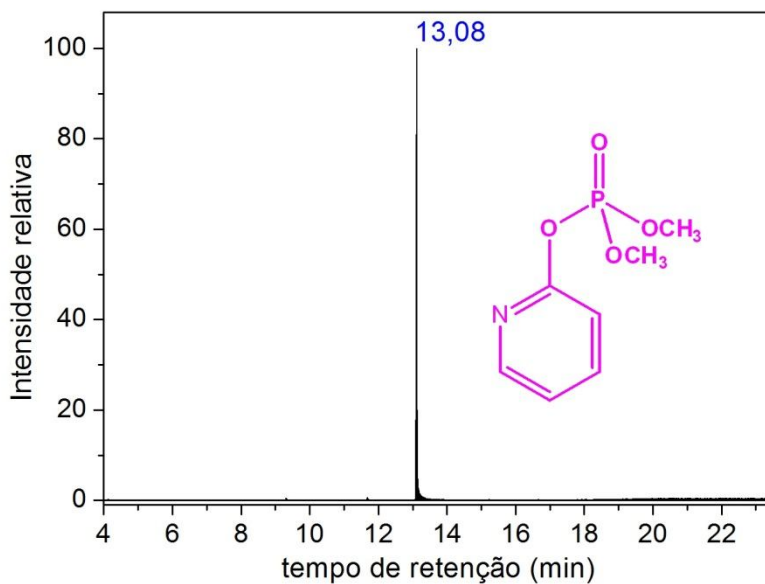
**A5** – Cromatograma da análise de CG para o composto **DMDNPhP**.



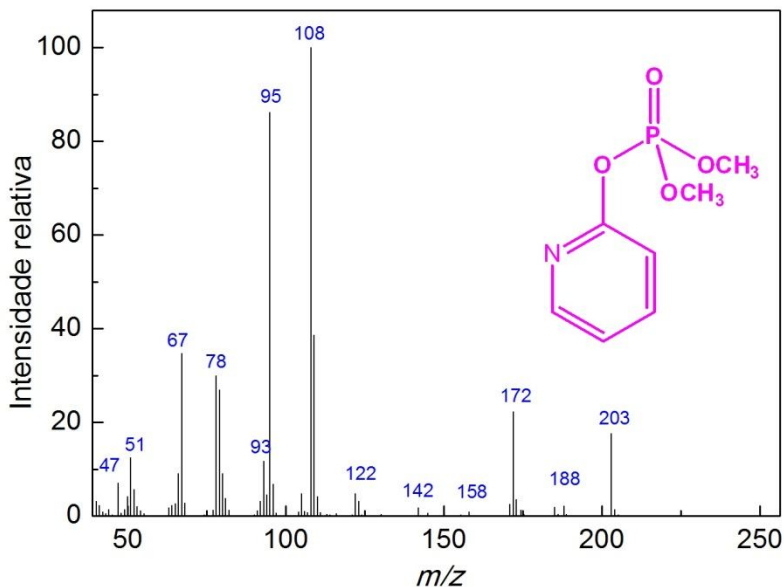
**A6** – Espectro de massas do **DMDNPhP** (íon molecular de  $m/z = 292$ ) no tempo de retenção 17,5 min.

**DM2PyP**

**A7** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz) do **DM2PyP** usando ácido fosfórico 85 % como referência externa (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

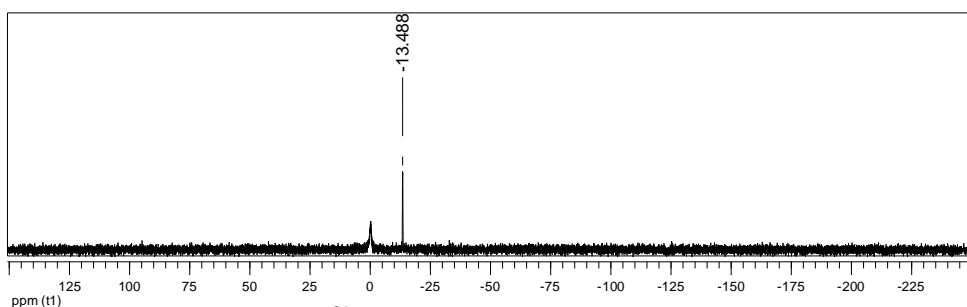


**A8** – Cromatograma da análise de CG para o composto **DM2PyP**.

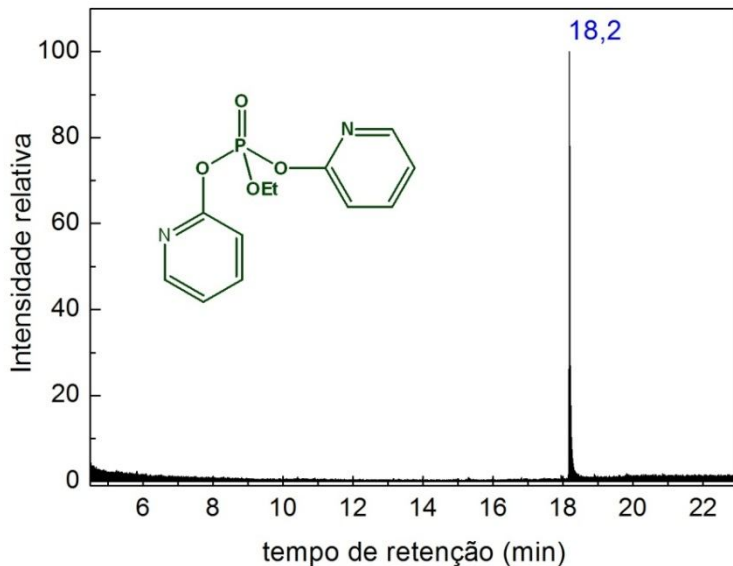


**A9** – Espectro de massas do **DM2PyP** (íon molecular de  $m/z = 203$ ) no tempo de retenção 13,08 min.

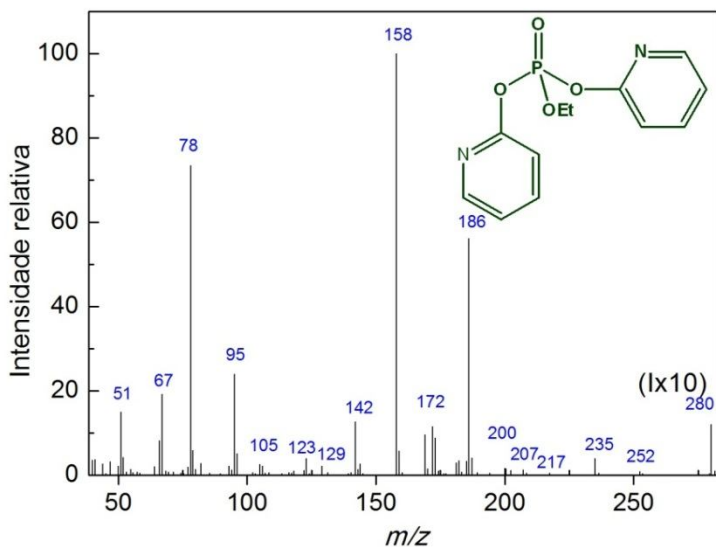
### **B2PyEP**



**A10** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz) do **B2PyEP** usando ácido fosfórico 85 % como referência externa (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

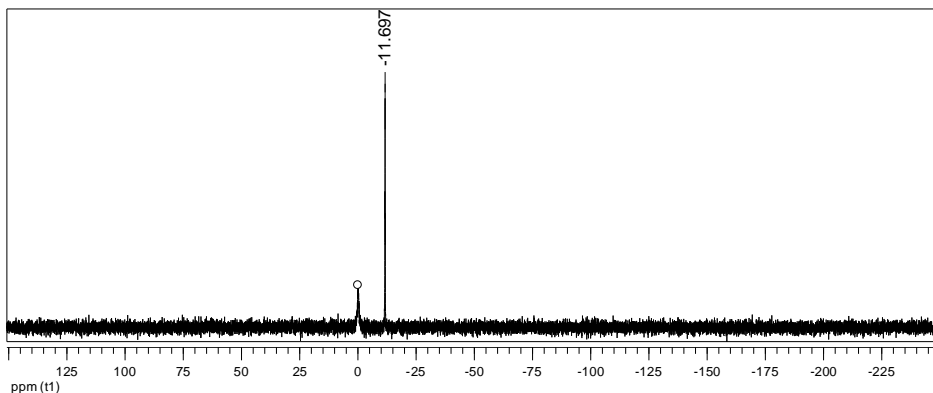


**A11** – Cromatograma da análise de CG para o composto **B2PyEP**.

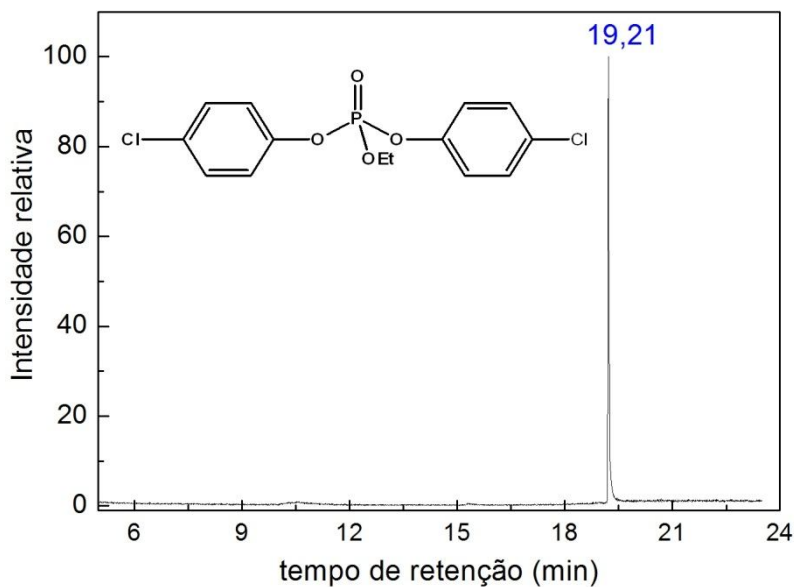


**A12** – Espectro de massas do **B2PyEP** (íon molecular de  $m/z = 280$ ) no tempo de retenção 18,2 min.

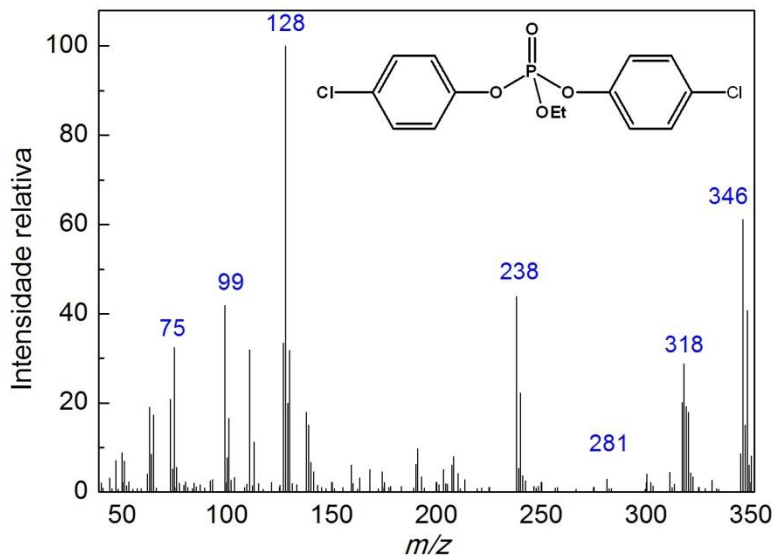


**B4CIPhEP**

**A13** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (81 MHz) do **B4CIPhEP** usando ácido fosfórico 85 % como referência externa (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**A14** – Cromatograma da análise de CG para o composto **B4CIPhEP**.

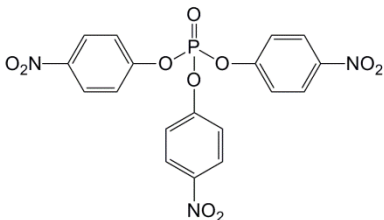
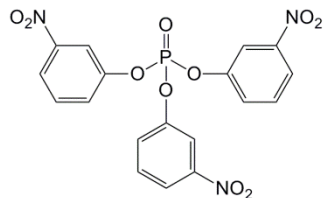
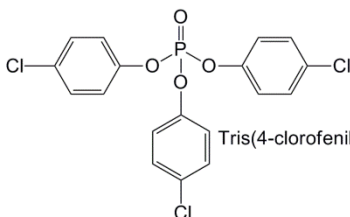
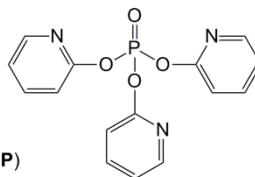
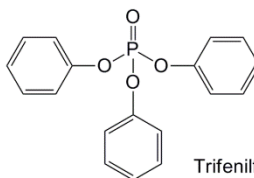


**A15** – Espectro de massas do **B4CIPhEP** (íon molecular de  $m/z = 346$ ) no tempo de retenção 19,21 min.

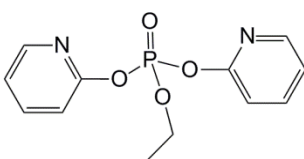
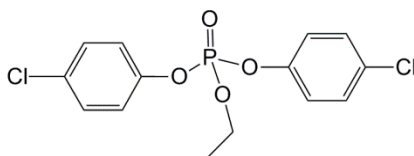
## ANEXO 2

## Lista das estruturas e nomes dos compostos

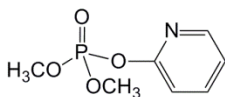
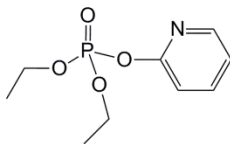
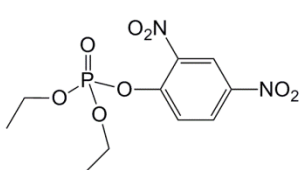
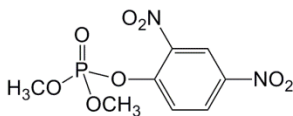
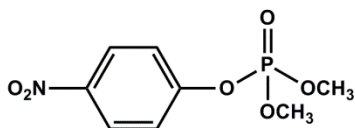
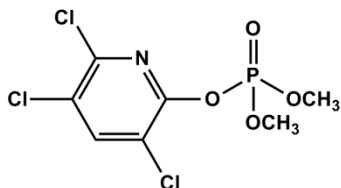
## Triésteres triarílicos

Tris(4-nitrofenil)fosfato (**T4NPhP**)Tris(3-nitrofenil)fosfato (**T3NPhP**)Tris(4-clorofenil)fosfato (**T4ClPhP**)Tris(2-piridil)fosfato (**TPyP**)Trifenilfosfato (**TPhP**)

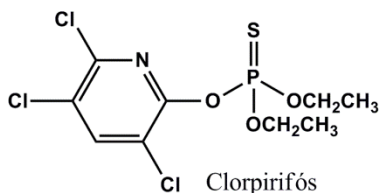
## Triésteres diarilalquílicos

Bis(2-piridil)etilfosfato (**B2PyEP**)Bis(4-clorofenil)etilfosfato (**B4ClPhEP**)

## Triésteres dialquílarílicos

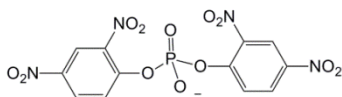
Dimetil-2-piridinilfosfato (**DM2PyP**)Dietil-2-piridinilfosfato (**DE2PyP**)Dietil-2,4-dinitrofenilfosfato (**DEDNPhP**)Dimetil-2,4-dinitrofenilfosfato (**DMDNPhP**)Dimetil-4-nitrofenilfosfato **DMPNPhP**  
paraoxon metílico

Clorpirifós oxon

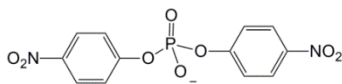


Clorpirifós

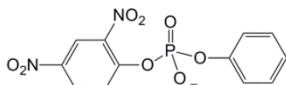
## Diésteres diarílicos



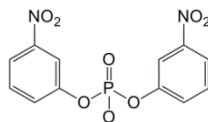
Bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (**BDNPhP**)



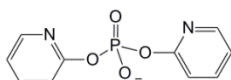
Bis(4-nitrofenil)fosfato (**B4NPhP**)



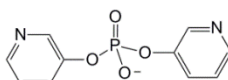
2,4-dinitrofenilfenilfosfato (**DNPhPhP**)



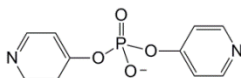
Bis(3-nitrofenil)fosfato (**B3NPhP**)



Bis(2-piridil)fosfato (**B2PyP**)



Bis(3-piridil)fosfato (**B3PyP**)



Bis(4-piridil)fosfato (**D4PyP**)

## Diéster alquilaríco

