

DE UM ELEMENTO AOS SEUS COMPOSTOS NA QUÍMICA VERDE: DESENVOLVIMENTO DE EXPERIMENTOS PARA INVESTIGAÇÃO GUIADA COM O TUNGSTÊNIO

Pedro Henrique Machado

Bacharel em Química pela FACP

Alba D. Queiroz Ferreira*

Doutora em Química pela Universidade Hebraica de Jerusalém, Docente da Faculdade de Paulínia, Instituto de Ensino Superior São Paulo – Faculdade de Paulínia (FACP)

alba.facp@gmail.com

Resumo. A química aquosa do Tungstênio é discutida no contexto da preparação de quatro compostos com propriedades catalíticas, que podem ser obtidos a partir do Tungstênio metálico através de métodos mais verdes. Com reações de oxirredução e ácido-base reversíveis é possível obter compostos de Tungstênio com relevância para a química verde, ou seja, o ácido túngstico, o tungstato de sódio, o paratungstato de amônio e o fosfotungstato de amônio. Fatos experimentais sugerem que este sistema químico apresenta características para atividades experimentais no estilo investigativo guiado.

Palavras chave: química aquosa do Tungstênio; peróxido de hidrogênio; reatividade de oxirredução e ácido-base; catalisadores baseados no Tungstênio; química verde; estilo de instrução laboratorial.

Abstract. The aqueous chemistry of Tungsten is discussed in the context of the preparation of four compounds with catalytic properties, which can be obtained from metallic Tungsten by greener methods. With reversible reduction-oxidation and acid-base reactions it is possible to obtain Tungsten compounds with relevance for green chemistry, namely, tungstic acid, sodium tungstate, ammonium paratungstate and ammonium phosphotungstate. Experimental evidence suggests that this chemical system has characteristics for experimental activities in the guided –inquiry style

Keywords: Tungsten aqueous chemistry; hydrogen peroxide; reduction-oxidation and acid-base reactivity; Tungsten based catalysts; green chemistry; laboratory style instruction.

INTRODUÇÃO

No fim da década de 90 Anastas e Warner divulgaram os 12 Princípios Originais da Química Verde, uma iniciativa para promover a química preventiva, segura, reduzindo ou eliminando o uso e produção de substâncias perigosas (ANASTAS e WARNER, 1998). Esta proposta veio ao encontro das medidas para prevenção da poluição. No entanto, a remediação, que visa tratar o resíduo já produzido, invés de prevenir a sua geração, é a ação mais comum para lidar com resíduos (GOMES JÚNIOR, 2008). Diante da importância de processos catalíticos para a química limpa, a catálise pode ser considerada um dos pilares fundamentais da Química Verde (ANASTAS, KIRCHOFF e WILIANSON, 2001).

Nesse sentido, o Tungstênio possibilita a formação de uma série de compostos com crescente número de aplicações, principalmente em catálise (KIRK e OTHMER, 1997). Alguns exemplos são o ácido túngstico usado na oxidação catalítica de álcoois secundários para cetonas com H_2O_2 (SATO et.al, 1999) e na epoxidação de cicloalcenos e álcoois alílicos sem solvente (ICHIHARA, 2001). O tungstato de sódio também pode ser utilizado como catalisador na conversão de álcoois secundários em suas respectivas cetonas (DUARTE, 2013). O ácido fosfotúngstico é estudado no contexto da mais abundante fonte renovável para a química verde – a celulose (PALKOVITZ, et al. 2011; LIU et. al., 2014; QIANG et al., 2016) e na síntese limpa do ácido adípico partindo de glicina (REN, et. al., 2009), entre outros exemplos. Além disso, os compostos de Tungstênio apresentados neste trabalho têm sido alvo de novos experimentos didáticos com perfil verde focando em catálise (WALMSLEY, 1992; REED e HUTCHISON, 2000; HULEE e MARKS, 2001; DINTZNER, 2012; KHUONG, 2017).

Com respeito às informações toxicológicas do Tungstênio, nota-se que os compostos formados por seus óxidos não apresentam toxicidade elevada, principalmente quando comparados aos compostos formados pelo Cromo, que é do mesmo grupo do Tungstênio e que forma produtos carcinogênicos (HANEKE, 2003; RUPPENTHAL, 2013). Apesar de o metal apresentar resistência ao ataque de ácidos, bases e oxigênio (BOLSONI, 2011), foi possível aplicar um método de oxidação do metal eficiente e seguro, utilizando reagentes em baixas concentrações e temperaturas amenas para oxidá-lo (LASSNER e SCHUBERT, 1999). O metal oxidado serviu como material de partida

para a obtenção quatro compostos diferentes, que foram caracterizados por análise de infravermelho. Os ensaios aqui descritos foram desenvolvidos para atividades investigativas guiadas devido aos questionamentos inerentes que esse sistema químico proporciona e que só podem ser respondidos experimentalmente (ABRAHAM e PAVELICH, 1999; ABRAHAM. 2011).

Considerando que química é a transformação da matéria, que química verde utiliza reagentes seguros em soluções aquosas e está fundamentada em catálise, a possibilidade de obter vários compostos de Tungstênio (VI) com propriedades catalíticas em solução aquosa com reagentes benignos, que apresentam uma química elegante em termos de variações macroscópicas e que podem ser facilmente detectadas, motivou o desenvolvimento de experimentos para o aprendizado da química com perfil verde partindo de um só elemento. Portanto, os objetivos deste trabalho são: identificar exemplos de aplicações catalíticas para compostos obtidos com a metodologia proposta, preparar quatro compostos com relevância em catálise a partir de Tungstênio metálico, destacar as reações reversíveis e discutir os aspectos da química envolvida nessas preparações para a elaboração de experimentos com a abordagem investigativa guiada.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e vidrarias

Balança analítica, proveta de 10mL, bquer de 25mL, placas de Petri, chapa de aquecimento/agitação, funil de filtração, papel filtro, pipetas Pasteur, Erlenmeyer de 100mL, refrigerador, espectrofotômetro de absorção IV Agilent modelo CARY 630 FTIR (IQ-UNICAMP).

Reagentes

Tungstênio metálico, ácido sulfúrico 6M, peróxido de hidrogênio 30% (vol/vol), ácido clorídrico 6M, água destilada, álcool etílico, acetona, hidróxido de sódio 6M, hidróxido de amônio 6M, fosfato de sódio, ácido nítrico 6M, cloreto de amônio.

Segurança: Dentre os reagentes utilizados os que apresentam maior risco são os ácidos e o H₂O₂ concentrado, que podem causar queimaduras. Por esse motivo se faz necessário o uso de equipamentos de proteção individual (EPI).

PROCEDIMENTO

Oxidação do metal

Para a oxidação do metal pesou-se em balança analítica cerca de 1g do metal em um béquer de 25mL. Em seguida com o auxílio de uma proveta de 10mL adicionou-se 9mL de peróxido de hidrogênio e 3mL de ácido sulfúrico ao metal. O béquer foi levado à chapa de aquecimento e mantido sob temperatura de 60°C durante aproximadamente 3 horas. Ao final, obteve-se uma solução incolor.

Obtenção do ácido túngstico

A solução incolor resultante da dissolução do metal foi transferida para uma placa de Petri e mantida na chapa de aquecimento a 90°C por aproximadamente 4 horas. Após esse período obtém-se um sólido heterogêneo amarelo e branco. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur adicionou-se algumas gotas de ácido clorídrico ao sólido heterogêneo. Como resultado obteve-se um sólido homogêneo, totalmente amarelo. O sólido obtido apresentava excesso de ácido. Para remover este excesso, o sólido é filtrado com água e em seguida com etanol e acetona, até que o produto fique isento de ácido e de umidade (FTIR: ν 1620 cm^{-1}). Este procedimento foi realizado em triplicata e o rendimento aproximado foi de 91,53%.

Obtenção do tungstato de sódio

Pesou-se em balança analítica cerca de 1g de ácido túngstico em uma placa de Petri. Com uma pipeta Pasteur adicionou-se ao ácido túngstico uma quantidade mínima de hidróxido de sódio, suficiente para dissolver o sólido. Em seguida a solução foi mantida a 90°C em chapa de aquecimento, por aproximadamente 4 horas. O resultado foi o tungstato de sódio sólido branco (FTIR: ν 550, 820, 1450, 1680, 3290 cm^{-1}). Esta reação também foi realizada em triplicata e o rendimento médio de 89,35%.

Obtenção do paratungstato de amônio

Pesou-se cerca de 1g do ácido túngstico em placa de Petri e adicionou-se hidróxido de amônio (6 M) até que o mesmo fosse dissolvido, utilizando a menor quantidade possível. Em seguida, a solução foi mantida em chapa de aquecimento a 55°C até a obtenção dos cristais brancos de paratungstato de amônio (FTIR: ν 630, 690, 950, 1400, 1680, 2920, 3140 cm^{-1}). Esta reação também foi realizada em triplicata e o rendimento médio de 90,3%.

Obtenção do fosfotungstato de amônio

Pesou-se cerca de 1,3560g de tungstato de sódio em um béquer de 25mL. Adicionou-se o mínimo de água destilada, até que o sal fosse dissolvido. Em seguida, adicionou-se 0,1260g de fosfato de sódio e 1,55mL de ácido nítrico. Adicionou-se então, 0,1222g de cloreto de amônio à mistura. Neste momento nota-se a precipitação do ácido fosfotúngstico. O conteúdo do béquer foi transferido para um Erlenmeyer de 100mL e acrescentou-se acetona à mistura. O Erlenmeyer foi levado ao refrigerador para evitar a evaporação da acetona e mantido nesta condição por 24 horas. Após esse período observa-se a decantação do sólido branco, que possibilita sua separação (FTIR: ν 520, 800, 880, 980, 1080, 1350, 2950 cm^{-1}). O rendimento desta reação foi 87,4%.

MODIFICAÇÕES DO EXPERIMENTO

Para chegar à conclusão de qual seria o melhor método de obtenção dos compostos, algumas modificações foram realizadas nas reações nos novos ensaios. As principais modificações foram: 1) alteração na concentração do peróxido de hidrogênio utilizado na oxidação do metal, 2) substituição do ácido clorídrico por ácido sulfúrico na oxidação do metal, 3) controle da temperatura durante a oxidação do metal, 4) variação no volume de peróxido de hidrogênio, 5) alteração na quantidade de hidróxido de sódio adicionada ao ácido túngstico para a obtenção do tungstato de sódio, 6) variação na quantidade de hidróxido de amônio adicionada ao ácido túngstico para a obtenção do paratungstato de amônio.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Entre os fatos que motivaram este estudo, destaca-se a aplicação de compostos simples de W(VI) no contexto de catálise, o princípio central da Química Verde. Além disso, foram identificados fatos curiosos com respeito a esses compostos, como a característica de superácido que apresenta o ânion fosfotungstato com estrutura de Keggin, quando o cátion é o H^+ , sendo útil para catalisar reações do tipo ácido-base. Por outro lado, quando o contra-íon é um dos derivados de amônio quaternário, por exemplo, o composto pode ser aplicado em reações de oxirredução. A Tabela 1 contém dados de estudos sobre os compostos descritos neste trabalho e as diferentes aplicações dependendo do sistema catalítico ou da composição do catalisador. Quanto ao WO_3 , foi observado que há um grande interesse em estudá-lo como catalisador em reações fotocatalíticas (BAMWENDA e ARAKAWA, 2001; ZHAO, Z.G.; MIYAUCHI, 2008) e que suas propriedades são influenciadas por sua morfologia, por isso, vários modos para sua obtenção são investigados, como a decomposição do APT-tungstato de amônio (FAIT et al., 2008; MARASHI, KHAKI, ZEBARJAD, 2012) ou a calcinação do ácido túngstico (KOMINAMI et al., 2008; NOGUEIRA et al., 2004).

Tabela 1: Exemplos de compostos de W(VI) aplicados na Química Verde.

Composto	Função	Tipo de catálise	Tipo de reação	Referências
H ₂ WO ₄	Catalisador	Heterogênea	Ácido-base/ celulose em etilenoglicol	Tai, et al., 2013
			Ácido-base/condensação sem solvente	Khodabakhshi, 2012
		Homogênea	Oxirredução/lactonização	Zhu et al., 2010
WO ₃	Suporte/catalisador	Heterogênea	Oxirredução / ciclohexeno em ácido adípico	Ghosh et al, 2014
	Catalisador		Ácido-base/esterificação	Park, et al., 2010
			Oxirredução/deoxigenação seletiva de óleos vegetais	Gosselink et al., 2013
Na ₂ WO ₄	Catalisador	Bifásica	Oxirredução/ epoxidação	Bishopp et. al, 2014
		Homogênea	Ácido-base/fixação de CO ₂	Kimura et al., 2012
		Heterogênea	Oxirredução/ ciclohexeno em ácido adípico	Bohström et al., 2010
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Catalisador	Heterogênea	Ácido-base/ celulose em açúcar	Palkovitz, et al., 2011
			Ácido-base/ carboidrato em 5-HMF	Zhang, et. al., 2011
			Ácido-base/eterificação do 5-HMF	Wang, et al., 2013
(NR ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀				
R: [C ₅ H ₅ NH] ⁺ , [C ₄ H ₆ N ₂ H] ⁺ , [C ₄ H ₆ N ₂] ⁺ ou [(C ₄ H ₉) ₄ N] ⁺	Catalisador	Bifásica	Oxirredução/dessulfurização	Zhang, et. al., 2012
R: NH ₄ ⁺	Suporte	Heterogênea	Oxirredução/nitração	Gong et. al., 2010
X[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻				
X: [C ₆ HN ₃] ⁺	Catalisador	Homogênea	Oxirredução /epoxidação	Gharnati et al., 2011
X: Cs ⁺		Heterogênea	Ácido-base/acetilação e esterificação	Sandesh et al., 2015
X: [DPySO ₃ H] ²⁺			Ácido-base/rearranjo de Beckmann	Mao, et al., 2014
(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁	Precursor de WO ₃ para catálise	Heterogênea	Ácido-base /hidrogenólise de glicerol	Wang, et al., 2016
			Fotodegradação de pesticida	Ramos-Delgado, et al., 2013

Os compostos em destaque na Tabela 1 podem ser obtidos via química redox e ácido-base do Tungstênio e a preparação de três deles já foi descrita por Brauer (1965) e Bailar (1973), mas através de metodologias não adequadas para laboratório didático e sem partir do Tungstênio metálico como proposto neste trabalho. A característica de reatividade desse elemento apresenta um contraste interessante em comparação com os demais elementos metálicos do grupo do Cromo. De fato, o W(VI) é a espécie mais estável do Tungstênio, ao passo que o Cr(VI) é um conhecido agente oxidante forte. Esta reatividade ao longo do grupo reflete também nos aspectos toxicológicos, sendo W(VI) e Mo(VI) espécies de baixa toxicidade e Cr(VI) uma espécie carcinogênica (FERREIRA, 2002).

Analisando o diagrama de Frost para o Cr e W na Figura 1, observa-se que para o Tungstênio, o estado de oxidação mais estável, ou seja, o ponto mais baixo, é o W(VI), enquanto que para o Cromo é o Cr(III). Esta característica dificulta o trabalho com o Tungstênio em números de oxidação menores, pois, a tendência do elemento é sempre sofrer oxidação, até mesmo pelo oxigênio presente no ar e voltar ao estado (VI). Além disso, nota-se a grande diferença nos potenciais de redução (E^0) entre esses elementos. O Cr(VI) apresenta um valor muito alto de E^0 , típico de um agente oxidante muito forte e remete à sua tendência de formar compostos carcinogênicos.

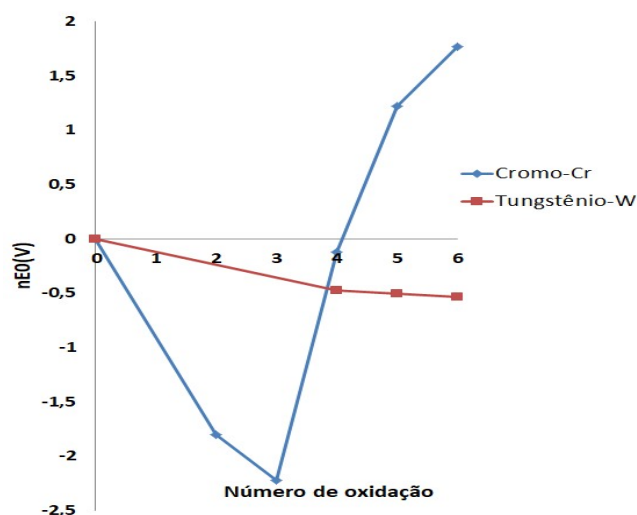
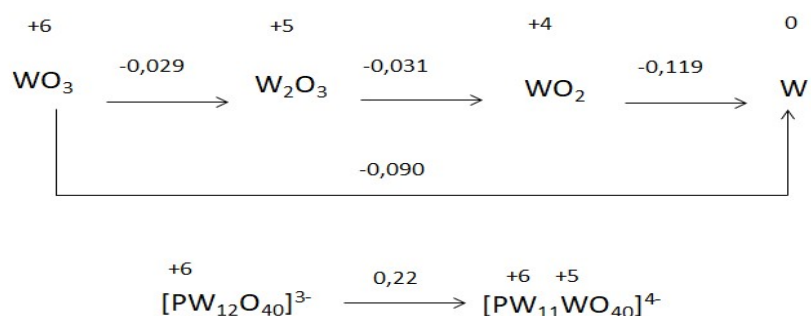
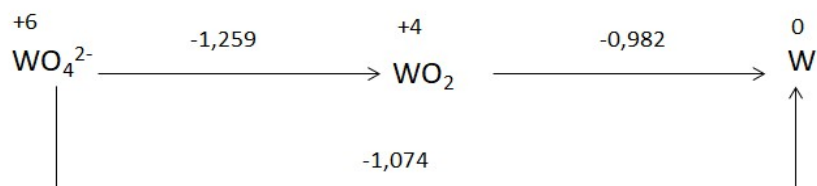


Figura 1 – Diagrama de Frost para o Cromo e o Tungstênio construído a partir dos dados dos diagramas de Latimer em solução ácida.

Outra informação importante para a elaboração do procedimento proveio dos diagramas de Latimer representados pelas Figuras 2 e 3. Diante dos valores de E^0 é possível prever que o metal pode ser oxidado, em meio ácido e meio básico, na presença do H_2O_2 . Isto se deve ao fato de que os valores de E^0 para W são menores do que os valores de E^0 para H_2O_2 , indicando que a reação de oxirredução é espontânea. Além disso, indicam também, que o W é um agente redutor mais forte em meio básico (E^0 mais negativo) e que o H_2O_2 é um agente oxidante mais forte em meio ácido (E^0 mais positivo). Porém, foi observado experimentalmente que a velocidade da reação em meio básico é mais lenta. Este fato é confirmado na literatura (LASSNER e SCHUBERT, 1999). Por esse motivo, a oxidação do metal foi conduzida em meio ácido com aquecimento não superior a 60°C , para evitar a decomposição do H_2O_2 . Na Figura 2 está indicado que o ânion fosfotungstato contendo o W(V) tem um E^0 menor do que 0,5 V, o que é típico de agentes redutores moderados, por isso, como evidenciado na prática, este composto azul com valência mista -W(VI) e W(V) é facilmente oxidado pelo ar em meio ácido.



(a)



(b)

Figura 2 – Diagrama de Latimer para o Tungstênio em (a) meio ácido e (b) meio básico.

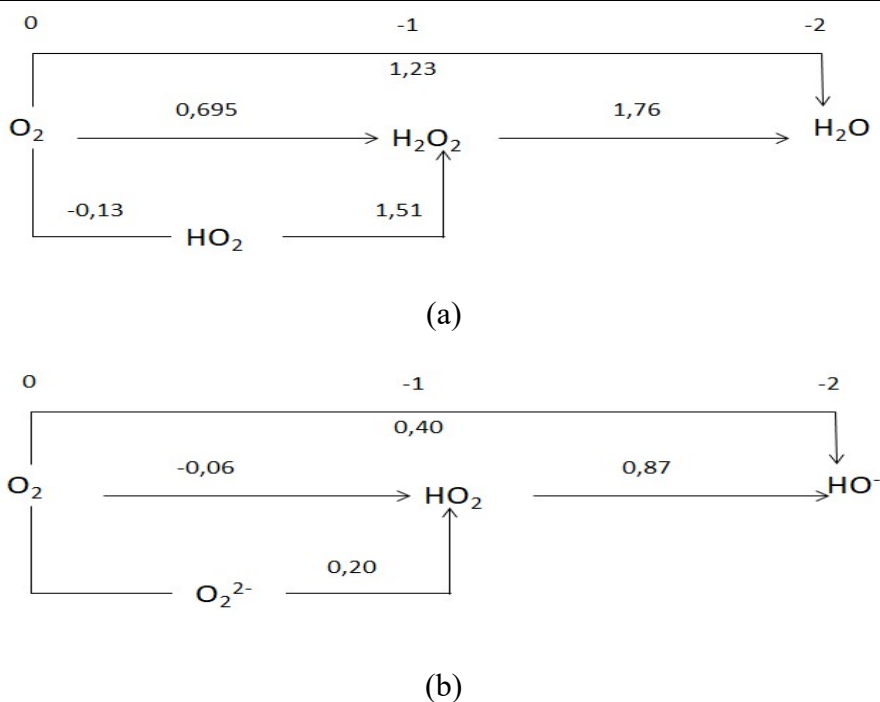
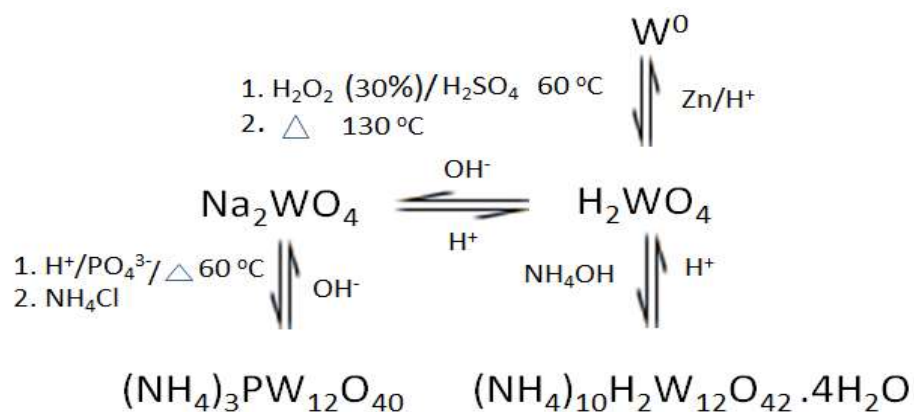


Figura 3 – Diagrama de Latimer para o peróxido de hidrogênio.

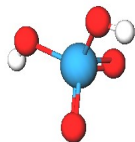
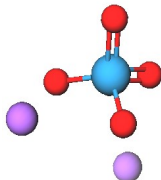
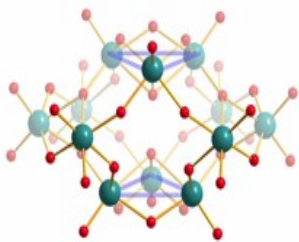
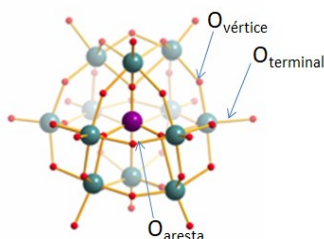
Tais princípios de reatividade estão ilustrados no Esquema 1, onde são destacadas as reações que, ao longo dos experimentos, foram identificadas como sendo reversíveis e que deram origem aos compostos que estão na Tabela 2.



Esquema 1: Reações ácido-base e de oxirredução identificadas como reversíveis.

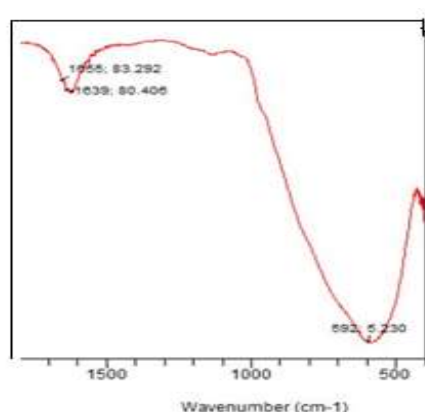
Na reação em meio ácido entre o zinco elementar e o sólido amarelo, H_2WO_4 , espécies intermediárias de tom azulado foram observadas. Com a adição de ácido para consumir o zinco em excesso, um precipitado cinza foi formado. De fato, em meio ácido o par Zn^{2+}/Zn tem $E^0 = -0,765 \text{ V}$, logo, o Zn é um bom redutor perante o W(VI), pois, o par W^{6+}/W^0 apresenta $E^0 = -0,090 \text{ V}$. Isto possibilitou a recuperação do tungstênio na forma metálica. Portanto, segundo o Esquema 1, em meio ácido, os quatro compostos podem ser transformados no H_2WO_4 e este pode retornar ao tungstênio elementar.

Tabela 2 – Compostos obtidos a partir do tungstênio metálico.

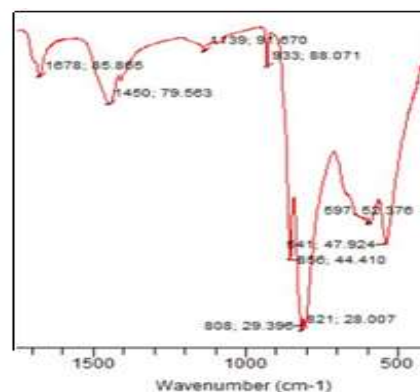
Produto	Ácido Túngstico	Tungstato de Sódio	Paratungstato de Amônio (APT)	Fosfotungstato de Amônio
Aparência	Amarelo Intenso	Branco	Branco e cristalino	Branco
Composição e estrutura ¹	H_2WO_4	Na_2WO_4	$(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$
				

¹ Fonte: H_2WO_4 e Na_2WO_4 – foram geradas com Molview (BERGWEF, 2015), $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ e $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (JENA BIOSCIENCE, 2017).

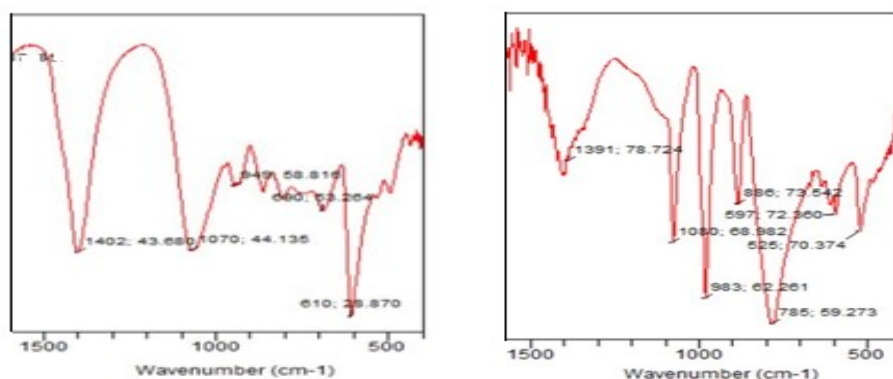
Os compostos no Esquema 1 apresentaram as cores previstas indicadas na Tabela 2. Ademais, as análises de espectroscopia do infravermelho (IV) confirmaram a obtenção dos produtos (a)-(b) e (d), uma vez que forneceram os espectros semelhantes aos que estão disponíveis no banco de dados espectrais para comparação (SDBSWeb, 2017). Os espectros experimentais para os compostos preparados estão na Figura 4. No caso do APT (c), os espectros do SDBS preparados em Nujol e KBr apresentaram pouca semelhança com o espectro experimental coletado no modo ATR. Além do efeito do estado sólido no espectro, o APT pode estar impuro, contendo Na_2WO_4 que não reagiu completamente e o paratungstato-A ($[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$). Cada composto apresentou o conjunto de sinais que evidenciam a presença dos grupos funcionais esperados: para o ácido túngstico (NOGUEIRA et al., 2004) há uma banda larga entre 500-900 (estiramento W-O) e na região de 1600 (deformação angular da H_2O coordenada). Para o tungstato de sódio (BARBOSA, 2009) 856 e 821(estiramentos W-O). No caso dos ânions complexos maiores os sinais característicos são 849, 690 e 610 para o paratungstato (GEORGE,ARULDHAS e BOTTO, 1992) e para o fosfotungstato com estrutura de Keggin (MISONO, 1985 apud MATIAS, 2014, p. 52) 1080 (estiramento assimétrico P-O), 983 (estiramento assimétrico $\text{W}=\text{O}_{\text{terminal}}$), 886 (estiramento assimétrico $\text{W}-\text{O}_{\text{vértice-W}}$) e 785 (estiramento assimétrico $\text{W}-\text{O}_{\text{aresta-W}}$).



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 4: Espectros de IV dos compostos preparados: (a) H_2WO_4 , (b) Na_2WO_4

(c) $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (d) $(\text{NH}_4)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Sobre os aspectos didáticos cabe aqui destacar que os ensaios desenvolvidos nesse projeto podem ser realizados e discutidos em três períodos de duas horas. Além disso, foram identificados como sendo adequados para o estilo de atividade investigativo guiado, no entanto, foram elaborados no estilo investigativo aberto (BRUCK, BRETZ, TOWNS, 2008) durante a iniciação científica. A abordagem investigativa guiada, adotando as etapas preparatórias para sua aplicação (BRUCK e TOWNS, 2009) com um ciclo de aprendizagem (ABRAHAM e PAVELICH, 1999; ABRAHAM, 2011), está entre as boas práticas para o ensino-aprendizagem no laboratório de química (CHATTERJEE et al., 2009; SCOTT e PENTECOST, 2013; GUPTA et al., 2014).

Quadro 1: Níveis que caracterizam atividades investigativas no laboratório de graduação.

Item	Confirmação	Investigativo estruturado	Investigativo Guiado	Investigativo aberto	Investigativo autêntico
Problema/Questão					
Teoria/fundamento					
Procedimento/design					
Análise dos dados					
Comunicação dos dados					
Conclusão					
		Não fornecidos	Fornecidos		

Fonte: adaptado de BRUCK, BRETZ, TOWNS, 2008.

No contexto do sistema estudado, seguindo a classificação no Quadro 1, o problema já está definido (a obtenção de compostos de W(VI), aplicados na química verde, partindo de um elemento e a sua recuperação na forma metálica). A teoria/fundamento incluem o conhecimento para dominar a reatividade redox e ácido-base do Tungstênio em solução aquosa e discutir o perfil verde de seus compostos em relação aos derivados de Cr(VI). Os procedimentos podem ser fornecidos, porém, nesse item há oportunidade para variações com base em questionamentos, por exemplo, sobre concentração do H_2O_2 , natureza do agente redutor, tipo de ácido, variação da temperatura e a elaboração de um ciclo de reações reversíveis, em um único frasco, com um número máximo de compostos. Assim sendo, a análise dos dados, forma de comunicação (texto, figura, esquema, tabela ou quadro) e a conclusão, ficam em aberto para os alunos, dependendo dos resultados das modificações/domínio das variáveis experimentais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Foi possível identificar exemplos de aplicações para compostos obtidos com a metodologia proposta, que podem atuar como catalisadores ou suportes, em sistemas bifásicos, heterogêneo ou homogêneo, para reações ácido-base ou de oxirredução. Foi importante observar o interesse crescente nesses catalisadores de baixo custo para conversão de biomassa em produtos químicos, o que confirma a contribuição da química dos compostos simples de W para o avanço da química verde.

Aparentemente, o W não apresentava aspectos atraentes para atividades no laboratório didático, provavelmente porque sua reatividade redox não é facilmente controlada. Porém, a superação dos desafios durante a investigação aberta na iniciação científica proporcionou: a) encontrar melhor maneira para a oxidação completa do metal, levando em consideração o tempo gasto, a concentração dos compostos envolvidos e a não geração de resíduos tóxicos ou que podem ser guardados para retornarem a um dos compostos preparados, b) a obtenção e caracterização com a espectroscopia no infravermelho (IV) de compostos de tungstênio conhecidos, de interesse comercial (como o APT) e com potencial catalítico, c) a identificação de quatro reações reversíveis que possibilitam a recuperação do tungstênio na forma metálica via o ácido túngstico.

Assim, foi observado que com questões elaboradas para serem respondidas experimentalmente, o controle cuidadoso das variáveis para a oxidação do W via peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , possibilitou obter com bom rendimento (em média 89,65%) o ácido túngstico, o tungstato de sódio, o paratungstato de amônio e o fosfotungstato de amônio, ou seja, produtos de W com relevância para a química verde e que possuem reatividade adequada para serem estudados em solução aquosa, pois apresentam variações de propriedades macroscópicas como cor e estado físico em reações redox e ácido-base reversíveis. Considerando o roteiro experimental gerado e as características da química estudada, foi identificada a oportunidade de adaptar estes experimentos para atividades investigativas guiadas, pois durante a análise dos dados experimentais, pequenas modificações podem ser realizadas, resultando em novos argumentos para discutir os resultados e elaborar novas conclusões.

Os resultados alcançados nesses experimentos possibilitaram iniciar estudos de reatividade envolvendo os compostos produzidos. Está em andamento uma série de ensaios para investigar o comportamento cinético da redução parcial do W(VI) e sua oxidação com H_2O_2 , aplicando os recursos computacionais do Microlab FastSpec-522

(que trabalha na 360-940 nm) disponível na Faculdade de Paulínia. Este estudo já forneceu resultados preliminares inéditos e interessantes para o contexto da educação química e adequados para a abordagem investigativa guiada com a química segura e versátil dos compostos de tungstênio em solução aquosa.

AGRADECIMENTOS

À professora Renata Parruca Sakata, por gentilmente realizar as análises de infravermelho dos compostos obtidos. Aos professores Genivaldo dos Santos e Michelle Quaiatti de Oliveira, por todo suporte fornecido à parte técnica nos laboratórios. À Coordenação do curso de Química, pelo apoio para a realização deste projeto. Ao professor André Boccuzzi de Souza, pela coordenação do Programa de Iniciação Científica e à Direção da Faculdade de Paulínia, pela concessão da bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, M. R. What can be learned from laboratory activities? Revisiting 32 years of research. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 8, p. 1020-1025, 2011.
- ABRAHAM, Michael R., PAVELICH, Michael J. **Inquiries into chemistry**. Waveland Press, 1999.
- ANASTAS, P. T. e WARNER, J. C., **Green Chemistry: Theory and practice**, Oxford, Nova York, p. 135, 1998.
- ANASTAS, P. T., KIRCHOFF, M. M. e WILIANSON, T. C., **Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 3-13, 2001.
- BAILAR, John; TROTMAN-DICKENSON, Aubrey Fiennes. **Comprehensive inorganic chemistry**. v. 3, Elmsford, N.Y.: Pergamon, 1973.
- BARBOSA, A. J. **Luminescência em sistemas coloidais polifosfato-polioxometalatos**. 2009. 145 f. *Tese (Doutorado em Química)*- Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

BAMWENDA, G. R.; ARAKAWA, H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1, p. 181-191, 2001.

BERGWEF, H. (2015) **MolView: an attempt to get the cloud into chemistry classrooms**. Disponível em: <<https://confchem.ccce.divched.org/2015FallCCCENLP9>>. Acesso em 3 de novembro de 2017.

BISHOPP, S. D.; SCOTT, J. L.; TORRENTE-MURCIANO, L. Insights into biphasic oxidations with hydrogen peroxide; towards scaling up. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3281-3285, 2014.

BOLSONI, Aline Turini. Síntese, **Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio**. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química. Universidade de São Paulo, 115 p., 2011.

BRAUER, Georg, Ed. **Handbook of preparative inorganic chemistry**. 2nd ed. Vol. 2. New York, N.Y.: Academic Press. 1965.

BRUCK, L. B.; BRETZ, S. L.; TOWNS, M. H. Characterizing the level of inquiry in the undergraduate laboratory. **Journal of College Science Teaching**, v. 38, n. 1, p. 52, 2008.

BRUCK, L. B.; TOWNS, M. H. Preparing students to benefit from inquiry-based activities in the chemistry laboratory: guidelines and suggestions. **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 7, p. 820, 2009.

CHATTERJEE, S., WILLIAMSON, V. M., MCCANN, K., PECK, M. L. Surveying students' attitudes and perceptions toward guided-inquiry and open-inquiry laboratories. **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 12, p. 1427, 2009.

DINTZNER, M. R., KINZIE, C. R., PULKRABEK, K., ARENA, A. F. The cyclohexanol cycle and synthesis of Nylon 6, 6: green chemistry in the undergraduate organic laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 2, p. 262-264, 2012.

DUARTE, T. A. G. Tungstato de sódio di-hidratado. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 2, p. 318-325, 2013.

FAIT, M. J. G.; LUNK, H. J.; FEIST, M.; SCHNEIDER, M.; DANN, J. N.; FRISK, T. A. Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate under non-reducing conditions: characterization by thermal analysis, X-ray diffraction and spectroscopic methods. **Thermochimica Acta**, v. 469, n. 1, p. 12-22, 2008.

GEORGE, B. L.; ARULDHAS, G.; BOTTO, I. L. Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate, $\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. **Journal of materials science letters**, v. 11, n. 21, p. 1421-1423, 1992.

GHARNATI, L.; WALTER, O.; ARNOLD, U.; DÖRING, M. Guanidinium-Based Phosphotungstates and Ionic Liquids as Catalysts and Solvents for the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 17, p. 2756-2762, 2011.

GHOSH, S.; ACHARYYA, S. S.; ADAK, S.; KONATHALA, L. S.; SASAKI, T.; BAL, R. Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over silver supported tungsten oxide nanostructured catalysts. **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2826-2834, 2014.

GOMES JUNIOR, W. A. **Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas**. 2008,160p. *Tese Doutorado*-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

GONG, S. W.; WANG, X. Y.; LIU, L. J.; LI, K. Z.; CUI, Q. X.; TIAN, H. W. Nitration of benzene catalyzed by supported ammonium phosphotungstate catalyst. **Chemical Reagents**, v. 4, p.18, 2010.

GOSSELINK, R. W.; STELLWAGEN, D. R.; BITTER, J. H. Tungsten-Based Catalysts for Selective Deoxygenation. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 19, p. 5193-5196, 2013.

GUPTA, T., BURKE, K. A., MEHTA, A., GREENBOWE, T. J. Impact of guided-inquiry-based instruction with a writing and reflection emphasis on chemistry students' critical thinking abilities. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 1, p. 32-38, 2014.

HANEKE, Karen E.; MASTEN, Scott. Tungsten and selected tungsten compounds. Review of Toxicological Literature. **National Institutes of Environmental Health Sciences**, Research Triangle Park, NC. Prepared under contract, n.1, 2003.

HULEE, M.; MARKS, D. W. Organic-Solvent-Free Phase-Transfer Oxidation of Alcohols III Using Hydrogen Peroxide. **Journal of Chemical Education** v. 78, n. 1, 2001.

ICHIHARA, J. Solvent-free epoxidation using a tungstic acid catalyst on fluoroapatite. **Tetrahedron Letters**, v. 42, n. 4, p. 695-697, 2001.

JENABIOSCIENCE. JBS Tungsten Cluster Derivatization Kits. Disponível em: <<https://www.jenabioscience.com/crystallography/phasing/phasing-kits/jbs-tungsten-cluster-derivatization-kits>>. Acesso em: 02 nov. 2017.

KHODABAKHSHI, S.; KARAMI, B. A rapid and eco-friendly synthesis of novel and known benzopyrazines using silica tungstic acid (STA) as a new and recyclable catalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 9, p. 1940-1944, 2012.

KHUONG, K. S. Greener Oxidation of Benzhydrol: Evaluating Three Oxidation Procedures in the Organic Laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 4, p. 534-537, 2017.

KIMURA, T.; KAMATA, K.; MIZUNO, N. A bifunctional tungstate catalyst for chemical fixation of CO₂ at atmospheric pressure. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 27, p. 6700-6703, 2012.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. 4th ed. New York, NY: John Wiley, 1084 p., 1996.

KOMINAMI, H.; YABUTANI, K. I.; YAMAMOTO, T.; KERA, Y.; OHTANI, B. Synthesis of highly active tungsten (VI) oxide photocatalysts for oxygen evolution by hydrothermal treatment of aqueous tungstic acid solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3222-3227, 2001.

LASSNER, Erik; SCHUBERT, Wolf-Dieter. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

LIU, Y.; WANG, H.; YU, G.; YU, Q.; LI, B.; MU, X. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate polymers**, v. 110, p. 415-422, 2014.

LIU, Y.; WANG, Q., Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2513-2519, 2006.

MAO, D.; LONG, Z.;ZHOU, Y.; LI, J.; WANG, X.; WANG, J. Dual-sulfonated dipyridinium phosphotungstate catalyst for liquid-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15635-15641, 2014.

MARASHI, M. S.; KHAKI, J.V.; ZEBARJAD, S. M. Comparing thermal and mechanochemical decomposition of ammonium paratungstate (APT). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 30, n. 1, p. 177-179, 2012.

MATIAS, A. E. B. **Síntese de materiais híbridos baseados em polioxometalatos: estudo das propriedades estruturais e catalíticas**. 2014,137 f. *Tese (Doutorado em Química)*- Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

NOGUEIRA, H. I.; CAVALEIRO, A. M.; ROCHA, J.;TRINDADE, T.; DE JESUS, J. D. P. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 4, p. 683-693, 2004.

PALKOVITS, R.; TAJVIDI, K.; RUPPERT, A. M.; PROCELEWSKA, J. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols. **Chemical Communications**, v. 47, n. 1, p. 576-578, 2011.

PARK, Y. M.; CHUNG, S. H.; EOM, H. J.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 17, p. 6589-6593, 2010.

QIANG, D.; ZHANG, M.; LI, J.; XIU, H.; LIU, Q. Selective hydrolysis of cellulose for the preparation of microcrystalline cellulose by phosphotungstic acid. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1199-1207, 2016.

RAMOS-DELGADO, N. A.; HINOJOSA-REYES, L.;GUZMAN-MAR, I. L.; GRACIA-PINILLA, M. A.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Synthesis by sol–gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide. **Catalysis today**, v. 209, p. 35-40, 2013.

REED, S. M.; HUTCHISON, J. E. Green Chemistry in the organic teaching laboratory: an environmentally benign synthesis of adipic acid. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 12, p. 1627, 2000.

REN, S.; XIE, Z.; CAO, L.; XIE, X.; QIN, G.; WANG, J. Clean synthesis of adipic acid catalyzed by complexes derived from heteropoly acid and glycine. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 464-467, 2009.

RUPPENTHAL, Janis Elisa. **Toxicologia**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; Rede e-Tec Brasil, 128 p., 2013.

SANDESH, S.; MANJUNATHAN, P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Glycerol acetins: fuel additive synthesis by acetylation and esterification of glycerol using cesium phosphotungstate catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 126, p. 104354-104362, 2015.

SATO, K., AOKI, M., TAKAGI, J., ZIMMERMANN, K., & NOYORI, R. A practical method for alcohol oxidation with aqueous hydrogen peroxide under organic solvent-and halide-free conditions. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 10, p. 2287-2306, 1999.

SCOTT, P.; PENTECOST, T. C. From Verification to Guided Inquiry: What Happens When a Chemistry Laboratory Curriculum Changes? **Journal of College Science Teaching**, v. 42, n. 3, p. 82-88, 2013.

SDBSWeb (2017) **Spectral Data Base** <<http://sdb.db.aist.go.jp>>. Acesso em 25 de maio de 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W., **Inorganic chemistry**, Oxford University Press, Oxford, (U.K.), 3ª edição, 763 p., 1999.

TAI, Z.; ZHANG, J.; WANG, A.; PANG, J.; ZHENG, M.; ZHANG, T. Catalytic Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol over a Low-Cost Binary Catalyst of Raney Ni and Tungstic Acid. **ChemSusChem**, v. 6, n. 4, p. 652-658, 2013.

WALMSLEY, Frank. Synthesis of a heteropolytungstate and its use in outer-sphere redox kinetics. An inorganic chemistry laboratory experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 11, p. 936, 1992.

WANG, J.; LEI, N.; YANG, C.; SU, Y.; ZHAO, X.; WANG, A. Effect of promoters on the selective hydrogenolysis of glycerol over Pt/W-containing catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 9, p. 1513-1519, 2016.

WANG, S.; ZHANG, Z.; LIU, B.; LI, J. Silica coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles supported phosphotungstic acid: a novel environmentally friendly catalyst for the synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 8, p. 2104-2112, 2013.

ZHANG, H.; GAO, J.; MENG, H.; LI, C. X. Removal of thiophenic sulfurs using an extractive oxidative desulfurization process with three new phosphotungstate catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6658-6665, 2012.

ZHANG, Y.; DEGIRMENCI, V.; LI, C.; HENSEN, E. J. Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal–Organic Framework as Catalysts for Carbohydrate Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 59-64, 2011.

ZHAO, Z.G.; MIYAUCHI, M. Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts. **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 37, p. 7159-7163, 2008.

ZHU, Q. J.; DAI, W. L.; FAN, K. N. A green process for the oxidative lactonization of 1, 2-benzenedimethanol by tungstic acid with aqueous H₂O₂. **Green Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 205-208, 2010.