

DIÊGO MORAIS CHAVES

**SÍNTESE DE SOLVENTES E ADITIVOS DE COMBUSTÍVEIS A PARTIR DE
BIOMASSA CATALISADA POR SAIS E HETEROPOLISSAIS DE ESTANHO (II)**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Márcio José da Silva

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2020

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C512s
2020 Chaves, Diêgo Morais, 1989-
Síntese de solventes e aditivos de combustíveis a partir de
biomassa catalisada por sais e heteropolissais de estanho (II) /
Diêgo Morais Chaves. – Viçosa, MG, 2020.
278 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Inclui apêndices.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Glicerol. 2. Ácido levulínico. 3. Keggin,
Heteropoliácidos de. 4. Biocombustíveis - Aditivos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.031

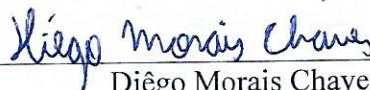
DIÊGO MORAIS CHAVES

**SÍNTESE DE SOLVENTES E ADITIVOS DE COMBUSTÍVEIS A PARTIR DE
BIOMASSA CATALISADA POR SAIS E HETEROPOLISSAIS DE ESTANHO (II)**

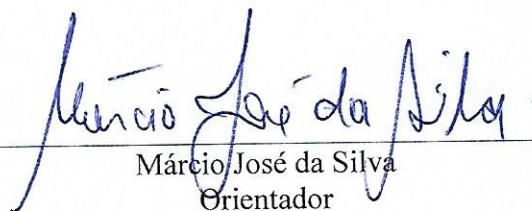
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*

APROVADA: 27 de fevereiro de 2020.

Assentimento:



Diêgo Morais Chaves
Autor



Márcio José da Silva
Orientador

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao professor Márcio José da Silva pela orientação, disponibilidade e pelos ensinamentos.

A minha esposa Juliana pelo companheirismo e companhia sempre alegrando meus dias.

A todos os amigos do LabCat, pela boa convivência, amizades, pelos churrascos e acima de tudo por todos os ensinamentos.

Aos professores Sukarno O. Ferreira (DPF), pela disponibilidade e paciência e pela aquisição dos espectros de Raios – X.

Aos membros da banca pelo aceite do convite e contribuições.

Aos amigos das trilhas por todo incentivo nas longas corridas e conversas que aliviam o estresse do dia-a-dia.

RESUMO

CHAVES, Diego Morais, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Síntese de solventes e aditivos de combustíveis a partir de biomassa catalisada por sais e heteropolissais de estanho (II)**. Orientador: Márcio José da Silva.

A constante busca pela minimização dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis impulsiona a busca por alternativas mais sustentáveis, como matérias primas renováveis. Neste contexto a produção de biocombustíveis como bioetanol e biodiesel ganha destaque e passa a crescer cada vez mais. Contudo, os processos de transformações de biomassa em biocombustíveis levam a geração de resíduos lignocelulósicos e sub-produtos. Compostos como o glicerol (*i.e.* subproduto na produção de biodiesel) e ácido levulínico (*i.e.* extraído de materiais lignocelulósicos), podem ser novamente transformados em produtos de importância industrial como solventes e bioaditivos, por meio de processos catalíticos, para minimização dos custos de produção e de geração de resíduos e efluentes. Neste trabalho, heteropoliácidos (HPAs) do tipo Keggin (*i.e.* $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$), reconhecidos como versáteis catalisadores sólidos ácidos, foram convertidos em heteropolissais de Sn(II) por meio de substituição parcial ou total de seus hidrogênios. Os sais de Sn derivados de HPAs (SnHPAs) foram sintetizados, tratados termicamente e fisicoquimicamente caracterizados. Foi avaliado qual o impacto da inserção de Sn(II) na estrutura dos HPAs em diferentes níveis de substituição, assim como os efeitos da temperatura de tratamento térmico, sobre a estrutura destes sais. A atividade catalítica de compostos de Sn(II) (heteropolissais, sais, e hidróxidos) foram avaliadas em diferentes reações: carbonatação do glicerol com ureia catalisada ($Sn(OH)_2$), esterificação do glicerol com *tert*-butanol (SnHPAs), acetilação do glicerol (SnHPAs), esterificação do ácido levulínico com álcoois alquílicos (SnHPAs). Carbonato de glicerol, *tert*-butil éteres do glicerol, acetatos do glicerol e levulinatos de alquila foram obtidos em elevados rendimentos nos processos desenvolvidos usando-se mínima quantidade de catalisadores. Os catalisadores foram ainda facilmente separados do meio reacional e reutilizados em reações consecutivas sem perda de atividade. O impacto do nível de substituição dos heteropolissais de Sn(II) em sua atividade catalítica foi avaliado em reações de *tert*-butilação do glicerol e apenas os fosfomolibdatos foram influenciados por esse aspecto.

Palavras-chave: Glicerol. Ácido levulínico. Heteropoliácidos de Keggin. Bioaditivos.

ABSTRACT

CHAVES, Diego Morais, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Synthesis of solvents and fuel additives from biomass catalyzed by tin(II) salts and heteropolysalts.**
Adviser: Márcio José da Silva.

The constant search for minimizing the environmental impacts caused by the burning of fossil fuels drives the search for more sustainable alternatives, such as renewable raw materials. In this context, the production of biofuels such as bioethanol and biodiesel gains prominence and starts to grow more and more. However, the processes of transforming biomass into biofuels lead to the generation of lignocellulosic wastes and by-products. Compounds such as glycerol (ie by-product in the production of biodiesel) and levulinic acid (ie extracted from lignocellulosic materials), can again be transformed into products of industrial importance such as solvents and bioadditives, by catalytic processes, to minimize the costs of production and waste and effluents generation. In this work, Keggin-type heteropolyacids (HPAs) (i.e. $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$), recognized as versatile solid acid catalysts, were converted into Sn(II) heteropolysalts through partial or total replacement of their hydrogens. Sn salts derived from HPAs (SnHPAs) were synthesized, heat treated and physicochemically characterized. It was evaluated the impact of the Sn(II) insertion in the HPAs structure at different substitution levels, as well as the effects of heat treatment temperature, on the structure of these salts. The catalytic activity of Sn(II) compounds (heteropoly salts, salts, hydroxides) were evaluated in different reactions: glycerol carbonation with urea catalyzed by $(Sn(OH)_2)$, glycerol etherification by *tert*-butanol (SnHPAs), glycerol acetylation (SnHPAs), esterification of levulinic acid with alkyl alcohols (SnHPAs). Glycerol carbonate, glycerol *tert*-butyl ethers, glycerol acetates and alkyl levulinates were obtained in high yields in the processes developed using a minimal amount of catalysts. The catalysts were also easily separated from the reaction medium and reused in consecutive reactions without loss of activity. The impact of the Sn(II) substitution level of heteropoly salts on their catalytic activity was evaluated in glycerol *tert*-butyl reactions and only phosphomolybdates were influenced by this aspect.

Keywords: Glycerol. Levulinic acid. Keggin heteropoly acids. Bioadditives.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Ácido levulínico
ATB	Álcool <i>terc</i> -butílico (<i>terc</i> -butanol)
BET	Brunauer, Emer and Teller
CG – EM	Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas
CG	Cromatógrafo a gás
DAG	di-acetato de glicerila
DEEG	di-éter <i>terc</i> -butílico do etilenoglicol
DFT	Teoria do funcional de densidade (density functional theory)
DRX	Difrações de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória (differential scanning calorimetry)
mEq	miliequivalente (mmol)
DTBG	di- <i>terc</i> -butóxidos de glicerila
DTG	Termogravimetria derivada (differential thermogravimetry)
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
E_i	Potencial inicial do eletrodo
FID	Detector de ionização de chama (flame ionization detector)
h-GTBE	Éteres <i>terc</i> -butílicos mais substituídos do glicerol (high-glycerol <i>tert</i> -butyl ethers)
HPA	Heteropoliácido
HPMo	Ácido fosfomolibdico
HPS	Heteropolissal
HPW	Ácido fosfotúngstico
HSiW	Ácido silicotúngstico
HSnPMo/ H ₂ SnPMo	Fosfomolibdatos de estanho (II) parcialmente substituídos
HSnPW/ H ₂ SnPW	Fosfotungstatos de estanho (II) parcialmente substituídos
HSnSiW/ H ₂ SnSiW	Silicotungstatos de estanho (II) parcialmente substituídos
Hz	Hertz
IE	Impacto de elétrons/ impacto eletrônico
IV-TF/ATR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier acoplada a técnica de reflectância total atenuada (attenuated total reflectance)

J	Constante de acoplamento
m	Multipeto
m/z	Razão massa carga
MAG	Mono-acetato de glicerila
MEEG	Mono-éter <i>terc</i> -butílico do etilenoglicol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MTBG	Mono- <i>terc</i> -butóxidos de glicerila
PM	Produtos minoritários
RMN de ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	Singleto
SnPMo	Fosfomolibdato de estanho (II) totalmente substituído
SnPW	Fosfotungstato de estanho (II) totalmente substituído
SnSiW	Silicotungstato de estanho (II) totalmente substituído
TAG	tri-acetato de glicerila
TG	Análise termogravimétrica
TTBG	tri- <i>terc</i> -butóxido de glicerila
δ	Deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano
α-ALac	α-Angélica Lactona

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1. Catálise	16
1.2. A catálise por polioxometalatos.....	17
1.3. Transformações do glicerol para sua valorização	20
1.4. Transformações do Ácido Levulínico	23
2. REFERÊNCIAS	26
CAPÍTULO I: Síntese e caracterização dos catalisadores heteropolissais de estanho (II)	31
RESUMO	32
ABSTRACT	33
1. Introdução	34
2. Objetivos.....	35
2.1. Objetivos Gerais	35
2.2. Objetivos Específicos.....	35
3. Parte experimental	36
3.1. Reagentes.....	36
3.2. Síntese dos heteropolissais	36
3.3. Técnicas de caracterização	37
4. Resultados e discussões	38
4.1. Heteropolissais de Sn(II) totalmente substituídos secos a 150 °C e fosfotungstato tratado a diferentes temperaturas.....	38
<i>4.1.1. Espectros dos HPSs e seus precursores na região do infravermelho com transformada de Fourier</i>	<i>38</i>
<i>4.1.2. Difractogramas dos HPSs e seus precursores</i>	<i>42</i>
<i>4.1.3. Medida da força ácida dos catalisadores</i>	<i>45</i>
<i>4.1.4. Análise termogravimétrica dos sais de HPAs</i>	<i>48</i>
<i>4.1.5. Análises texturais</i>	<i>54</i>
<i>4.1.6. Análises de MEV e EDS do SnHPW-150 e seu precursor HPW.....</i>	<i>57</i>
4.2. Heteropolissais de Sn(II) parcialmente substituídos	59
<i>4.2.1. Análises termogravimétricas (TG/ DTG/ DSC)</i>	<i>59</i>
<i>4.2.2. Medida da força ácida dos heteropolissais</i>	<i>63</i>

4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (IN-TF/RTA)	65
4.2.4. Padrões de difração de raios-X (DRX).....	68
4.2.5. Análises estruturais	72
5. Conclusões	76
6. Referências.....	78
ANEXOS	83
APÊNDICES	84
CAPÍTULO II: Síntese de carbonato de glicerol catalisada por Sn(OH) ₂ e heteropolissais de estanho (II).....	88
RESUMO	89
ABSTRACT	90
1. Introdução	91
1.1. Síntese e propriedades do carbonato de glicerol (CG)	91
1.2. A reação de glicerólise da ureia	93
1.3. Sais de estanho (II)	95
2. Objetivos.....	96
2.1. Objetivos gerais	96
2.2. Objetivos específicos	96
3. Parte experimental	96
3.1. Reagentes	96
3.2. Testes catalíticos	97
3.3. Síntese do Sn(OH)₂	98
3.4. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações	98
3.4.1. Cromatografia gasosa.....	98
3.4.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)	98
3.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C	99
3.4.4. Análise elementar de CHN.....	99
3.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/RTA).....	99
3.4.6. Espectroscopia de absorção atômica	99
3.4.7. Difração de Raios-X.....	99
3.5. Purificação e caracterização do carbonato de glicerol	99
3.6. Análises quantitativas	100

3.6.1. Cálculo de conversão do glicerol e seletividade dos produtos.....	100
4. Resultados e discussão.....	101
4.1. Aspectos gerais.....	101
4.2. Sólido de estanho (II) gerado in situ na reação de glicerólise da ureia	102
4.2.1. Investigações feitas a partir da recuperação do sólido gerado in situ.....	103
4.2.2. Caracterização do sólido formado in situ durante a reação de glicerólise da ureia ...	105
4.3. Testes catalíticos com sais comerciais de estanho (II).....	110
4.3.1. Efeito da natureza do pré-catalisador de estanho (II) na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH) ₂	110
4.3.2. Efeito da concentração do catalisador na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH) ₂	114
4.3.3. Efeito da temperatura na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH) ₂	115
4.3.4. Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH) ₂	120
4.3.5. Glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH) ₂ : a necessidade de uma vazão de ar no reator	121
4.3.6. Glicerólise da ureia catalisada por Sn(II): recuperação e reuso do Sn(OH) ₂ gerado in situ	123
4.4. Heteropolissais de estanho (II)	124
4.4.1. Testes catalíticos	124
4.5. Caracterização do carbonato de glicerol.....	131
4.5.1. IV-TF/ RTA do CG obtido na reação de glicerólise da ureia catalisada por SnPW....	132
4.5.2. Espectrometria de massas do produto majoritário obtido na reação de glicerólise da ureia catalisada por estanho (II).....	133
4.5.3. RMN de ¹ H e ¹³ C do produto majoritário obtido na reação de glicerólise da ureia catalisada por estanho(II)	134
5. Conclusão.....	136
6. Referências bibliográficas.....	137
APÊNDICES	140
CAPÍTULO III: Esterificação do glicerol com ácido acético catalisada por heteropolissais de estanho (II).....	143
RESUMO	144
ABSTRACT	145
1. Introdução	146
2. Objetivos.....	149

2.1. Objetivos gerais	149
2.2. Objetivos específicos	149
3. Parte experimental	149
3.1. Reagentes	149
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de acetilação do glicerol	150
3.3.1. <i>Cromatografia gasosa</i>	150
3.3.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)</i>	151
3.4. Procedimento de recuperação do catalisador	151
3.5. Identificação dos produtos	151
3.6. Análises quantitativas	151
3.6.1. <i>Cálculo de conversão do glicerol e seletividade dos produtos</i>	152
4. Resultados e discussões	152
4.2. Testes catalíticos	152
4.2.1. <i>Aspectos gerais da reação de esterificação do glicerol com HOAc</i>	152
4.2.2. <i>Natureza do ânion de Keggin na reação de esterificação do glicerol com HOAc</i>	154
4.2.3. <i>Efeito da temperatura de calcinação na atividade do fosfotungstato de estanho (II)</i> ..	156
4.2.4. <i>Efeito da concentração do SnPW-300 na reação de acetilação do glicerol com HOAc</i> 157	
4.2.5. <i>Efeito da estequiometria entre os reagentes na reação de acetilação do glicerol catalisada por SnPW-300</i>	158
4.2.6. <i>Efeito da temperatura na reação de acetilação do glicerol catalisada por SnPW-300</i>	163
4.2.7. <i>Condições ótimas do processo de acetilação do glicerol com HOAc catalisada por SnPW-300</i>	164
4.3. Reusabilidade do catalisador SnPW-300 na reação de acetilação do glicerol	165
4.4. Estimativa da energia de ativação (Ea)	167
4.5. Acetilação do glicerol usando anidrido acético como fonte do grupo acetila	170
5. Conclusão.....	172
6. Referências.....	173
APÊNDICES	178
CAPÍTULO IV: Conversão do glicerol em éteres <i>terc</i> -butílicos catalisada por Sn ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ sintetizado a partir de SnSO ₄	180
RESUMO	181
ABSTRACT	182

1. Introdução	183
2. Objetivos.....	187
2.1. Objetivo geral	187
2.2. Objetivos específicos.....	187
3. Parte experimental	188
3.1. Reagentes.....	188
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol catalisada por <i>terc</i>-butanol	188
3.3. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações	188
3.3.1. <i>Cromatografia gasosa (CG-FID)</i>	188
3.3.2. <i>Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)</i>	189
3.3.3. <i>Predições das frações líquido/ vapor dos reagentes</i>	189
3.3.4. <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)</i>	189
3.3.5. <i>Difração de Raios – X</i>	189
3.4. Procedimento de recuperação do catalisador	189
3.5. Identificação dos produtos.....	190
3.6. Análises quantitativas	190
4. Resultados e discussões	192
4.1. Efeito do tempo na reação de eterificação do glicerol com <i>terc</i>-butanol catalisada por Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄.....	192
4.2. Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de eterificação do glicerol com <i>terc</i>-butanol catalisada por Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄.....	193
4.3. Efeito da concentração do catalisador Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄ na reação de eterificação do glicerol com <i>terc</i>-butanol.....	197
4.4. Comparação do Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄ com outros catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted na reação de eterificação do glicerol com <i>terc</i>-butanol.....	200
4.5. Efeito da adição de agentes secantes na reação de eterificação do glicerol com <i>terc</i>-butanol catalisada por Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄.....	202
4.6. Testes de reusabilidade do catalisador Sn₂SiW₁₂O₄₀.....	203
4.7. Efeito da natureza do reagente alcoólico na reação de eterificação do glicerol catalisada por Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄.....	205
4.8. Reação de eterificação do etilenoglicol com <i>terc</i>-butanol catalisada por Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄.....	207
5. Conclusões	209

6. Referências.....	210
APÊNDICES	214
CAPÍTULO V: Avaliação do grau de substituição dos hidrogênios de heteropoliácidos do tipo Keggin por cátions de Sn(II) em sua atividade catalítica na reação de <i>terc</i> -butilação do glicerol.....	217
RESUMO	218
ABSTRACT	219
1. Introdução.....	220
2. Objetivos.....	220
2.1. Objetivo geral.....	220
2.2. Objetivos específicos.....	221
3. Parte experimental	221
3.1. Reagentes.....	221
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol catalisada por <i>terc</i>-butanol	221
3.3. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações	222
3.3.1. <i>Cromatografia gasosa (CG-DIC)</i>	222
3.3.2. <i>Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)</i>	222
3.3.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA).....</i>	222
3.3.4. <i>Titulação potenciométrica com n-butilamina</i>	222
3.4. Procedimento de recuperação do catalisador	222
3.5. Identificação dos produtos.....	223
3.6. Análises quantitativas	223
4. Resultados e discussões	224
4.2. Testes catalíticos	224
4.2.1. <i>Efeito do nível de substituição dos hidrogênios dos HPAs por cátions de Sn(II) na reação de <i>terc</i>-butilação do glicerol com ATB.</i>	224
4.2.2. <i>Efeito do tratamento térmico dos fosfomolibdatos parcialmente ou totalmente substituídos em sua atividade na reação de <i>terc</i>-butilação do glicerol</i>	228
4.2.3. <i>Efeito da quantidade do catalisador Sn_{1,5}PMo₁₂O₄₀-300 na reação de <i>terc</i>-butilação do glicerol.....</i>	229
4.2.5. <i>Efeito da temperatura na reação de <i>terc</i>-butilação do glicerol catalisada por Sn_{1,5}PMo₁₂O₄₀-300</i>	231

4.2.6. Efeito do tempo na reação de <i>terc</i> -butilação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$	233
4.3. Testes de recuperação e reuso do catalisador	234
5. Conclusão	236
6. Referências	237
CAPÍTULO VI: Conversão do ácido levulínico em levulinatos de alquila catalisada por heteropolissais de estanho (II)	238
RESUMO	239
ABSTRACT	240
1. Introdução	241
2. Objetivos	243
2.1. Objetivo geral	243
2.2. Objetivos específicos	243
3. Parte experimental	243
3.1. Reagentes	243
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do AL com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$	243
3.3. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações	244
3.3.1. <i>Cromatografia gasosa (CG-FID)</i>	244
3.3.2. <i>Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM)</i>	244
3.3.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)</i>	244
3.3.4. <i>Difração de raios-X</i>	244
3.4. Procedimento de recuperação do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	245
3.5. Identificação dos produtos	245
3.6. Análises quantitativas	246
4. Resultados e discussões	247
4.1. Estudos preliminares na reação de esterificação do AL	247
4.2. Efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação do AL com etanol	249
4.3. Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do AL com etanol	251
4.4. Efeito da temperatura na reação de esterificação do AL com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	252
4.5. Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de esterificação do AL com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	253

4.7. Reusabilidade do catalisador Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀ na reação de esterificação do AL com etanol.....	258
5. Conclusões.....	261
6. Referencias.....	262
APÊNDICES	265
CONCLUSÕES GERAIS	268
PRODUÇÃO ACADÊMICA.....	270
PRODUÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS DURANTE O CURSO DE DOUTORADO	272

1. INTRODUÇÃO GERAL

Recursos de origem fóssil tais como petróleo, gás natural e carvão mineral representam a maior parte na composição da matriz energética mundial. Estima-se um aumento no consumo energético global em 28 % entre 2015 e 2040 (RAMOS *et al.*, 2019), o que levará a uma diminuição gradual nas reservas de combustíveis fósseis e seu inevitável esgotamento. O uso de novas fontes renováveis de combustíveis, bem como questões ecológicas e ambientais, tem impulsionado um crescente número de pesquisas na transformação de derivados de biomassa em biocombustíveis.

A catálise cumpre um papel fundamental não somente na produção de biocombustíveis, mas também para a valorização de resíduos e rejeitos de biomassa, tornando viável a transformação destes em bioaditivos ou produtos químicos de relevância industrial. O uso de catalisadores representa um dos pilares da química verde (ANASTAS *et al.*, 2001). Neste contexto o desenvolvimento de catalisadores eficientes, recicláveis e de fácil recuperação se tornam indispensáveis para transformação de resíduos lignocelulósicos, como o ácido levulínico, em biocombustíveis, e na valorização de resíduos da produção de biocombustíveis, como o glicerol (MOTA e PINTO, 2016; ZHOU *et al.*, 2008, BADGUJAR *et al.*, 2020).

1.1. Catálise

O mercado mundial de catalisadores foi estimado em 25 bilhões de dólares em 2018 com projeção de crescimento de 4,5 % ao ano, alcançando 34,1 bilhões até 2025 (GRAND VIEW RESEARCH, 2019). Catalisadores são de vital importância para a indústria química. Há duas décadas estimava-se que catalisadores estivessem presentes em mais de 75 % de todas as transformações químicas existentes na indústria e 90 % de novos processos desenvolvidos envolviam o uso de catalisadores (BHADURI e MUKESH, 2000). Hoje, segundo Bernardo-Gusmão *et al.* (2017), mais de 80 % dos produtos químicos industriais passam por ao menos um processo catalítico e de acordo com Norskov *et al.* (2014), cerca de 85-90 % dos produtos químicos são produzidos por processos catalíticos.

O catalisador é uma substância que adicionada em pequenas quantidades (*i.e.* 10^{-6} - 10^{-1} vezes menor que a quantidade estequiométrica) afeta a taxa de conversão dos reagentes para produtos, durante uma reação química, sem que o equilíbrio seja alterado (ASTRUC, 2007; BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017). Ou seja, a presença de um catalisador modifica aspectos cinéticos da reação, mas não termodinâmicos.

Num processo catalítico, o catalisador é consumido em uma etapa, formando intermediários que possibilitam uma redução na energia de ativação, mas é regenerado em outra (BHADURI e MUKESH, 2014). A redução da energia de ativação da reação impacta na redução do tempo necessário para que a reação alcance o equilíbrio gerando benefícios econômicos e ambientais. Um processo catalítico eleva a eficiência da reação através de parâmetros tais como seletividade e rendimento, possibilitando condições mais brandas e redução na quantidade de resíduos gerados. Isto leva a redução nos custos de operação de uma planta industrial e minimiza os danos ambientais oriundos do processo (SHELDON, 2000; DUPONT, 2000; DA SILVA, 2004).

Na catálise industrial uma divisão clássica dos processos catalíticos é adotada. Na catálise heterogênea o catalisador está presente em uma fase distinta da fase dos reagentes, (na maioria das vezes em fase sólida) e as reações ocorrem na interface. Essa classe representa 74 % em volume do mercado de catalisadores se tratando principalmente de metais de elevada área específica, metais suportados em sólidos de elevada área, óxidos metálicos, zeólitas, argilas e haletos metálicos. Na catálise homogênea, reagentes e catalisadores estão presentes na mesma fase, geralmente líquida, e tipicamente se trata de bases ou ácidos e de complexos de metais de transição (BERNARDO-GUSMÃO, 2017).

Ao final de um processo conduzido em batelada, torna-se necessário recuperar o catalisador, o que se torna difícil quando o mesmo ocorre em fase homogênea. Portanto, industrialmente, cerca de 85% dos processos catalíticos são baseados em catálise heterogênea (CHATURVEDI, 2012). Apesar disso, a catálise homogênea possui ainda grande importância, devido à alta seletividade que estes processos oferecem (COLE-HAMILTON e TOOZE, 2006).

O uso de processos catalíticos representa claramente um dos doze princípios da chamada química verde, mas vai também de encontro a outros princípios: maior seletividade atômica, rotas mais curtas e economia energética (SHELDON, 2016). O desenvolvimento de catalisadores bem definidos, que promovam transformações eficientes e altamente seletivas e que possam ser facilmente separado dos produtos e reutilizado, continua sendo um desafio fundamental para o século XXI (ASTRUC, 2007).

1.2. A catálise por polioxometalatos

Polioxometalatos (POMs) são agregados moleculares de óxidos metálicos, nos quais poliedros oxometálicos do tipo MO_x ($x = 5$ ou 6) são as unidades básicas de construção (POPE,

1983). POMs podem ser considerados como isopoliânions $[M_yO_z]^{n-}$, quando são formados apenas por um único elemento metálico, ou heteropoliânions $[X_xM_yO_z]^{n-}$, os quais possuem um heteroelemento X (GUMEROVA e ROMPEL, 2018). A aplicação de POMs como catalisadores tem atraído atenção de pesquisadores há muito tempo, e é estimulada por suas incríveis propriedades ácidas e redox ajustáveis e elevada estabilidade térmica (MIZUNO e MISONO, 1998; KOZHEVNIKOV, 2002).

Os heteropoliânions podem apresentar diversas estruturas as quais se diferenciam em seus arranjos e fórmulas: Keggin, Dawson, Anderson e Silverton. Dentre elas os heteropoliânions do tipo Keggin são uma notável subclasse por serem estáveis e que apresentam maior acidez (NARKHEDE *et al.*, 2015). Esses heteropoliânions possuem um heteroátomo central (*i.e.* X = Si, P, S, Ge, As, Se, B, Al e Ga dentre outros) e representam as estruturas de maior interesse em catálise devido suas propriedades únicas (Figura 1). Possuem estrutura geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ onde M é um átomo metálico chamado de adendo (*i.e.* normalmente W, Mo, V ou Nb, dentre outros) (KOZHEVNIKOV, 1998; KIM *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2012).

A síntese do heteropoliânion do tipo Keggin é realizada em reações de oligocondensações de ânions do tipo $[MO_z]^{n-}$ (*i.e.* geralmente $[WO_4]^{2-}$ ou $[MoO_4]^{2-}$) em meio ácido aquoso e na presença de ânions moldes XO_z^{n-} (*i.e.* SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ou SiO_4^{4-}) (Figura 1).

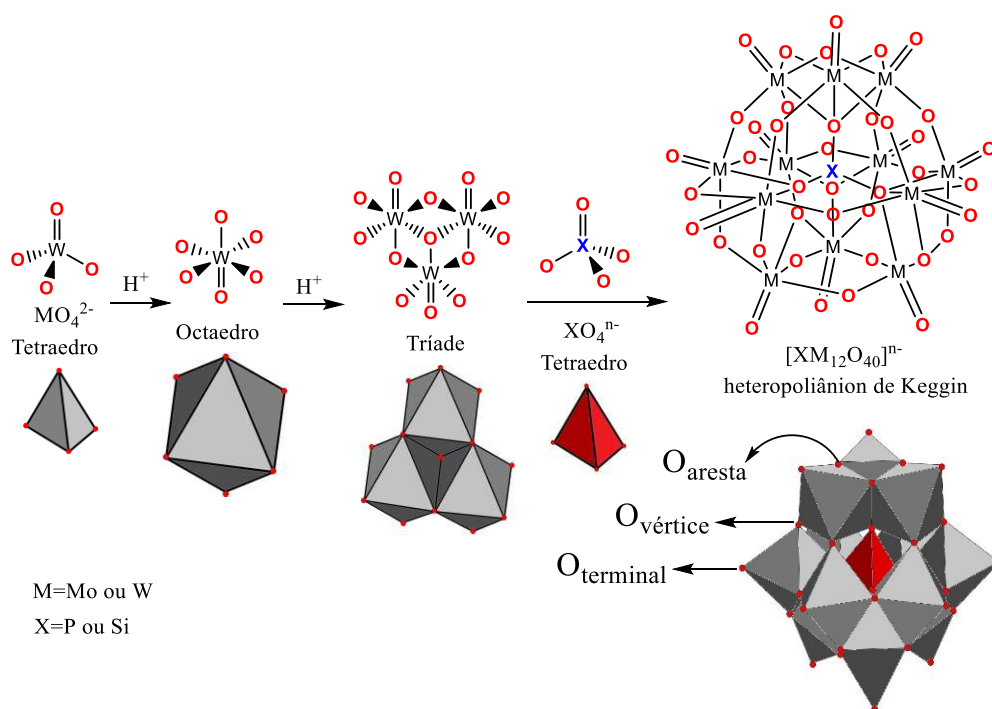


Figura 1: Formação e estrutura do heteropoliânion de Keggin (STREB, 2012; NARKHEDE *et al.*, 2015 e GUMEROVA e ROMPEL, 2018)

A primeira etapa consiste na expansão da esfera de coordenação de um fragmento tetraédrico $[\text{MO}_z]^{n-}$ em um fragmento octaédrico $[\text{H}_n\text{WO}_z]$, induzida por H^+ . Posteriormente ocorre uma autoagregação de três octaédros, postulada em unidades de construção secundárias chamadas de tríades, essas unidades são postuladas como intermediárias e não são isoladas. Por último ocorre a formação do cluster $[\text{H}_n\text{XM}_y\text{O}_z]$ por agregação de quatro tríades na esfera de coordenação do ânion molde. A estrutura do cluster é altamente dependente da geometria do ânion molde (STREB, 2012). Os oxigênios da superfície do ânion de Keggin podem ser chamados de oxigênios terminais quando ligados somente a um átomo adendo ($\text{M}=\text{O}$), oxigênios de vértice quando estão em ponte entre tríades diferentes e oxigênio das arestas quando em ponte dentro de uma tríade (Figura 1).

Quando os heteropoliânions de Keggin possuem apenas H^+ como contraíons esses são chamados de heteropoliácidos (HPAs). Esses HPAs recebem grande atenção como catalisadores devido a fácil síntese e elevada acidez de Brønsted (TIMOFEEVA, 2003). HPAs possuem estrutura classificadas em três diferentes níveis (Figura 2): estrutura primária é considerada a estrutura do próprio heteropoliânion de Keggin; a estrutura secundária se trata do arranjo tridimensional destes ânions em uma rede cristalina (Figura 2-a), que depende da estrutura do poliânion, do cátion e do nível de hidratação, originando características cristalográficas; por último a estrutura terciária que representa o modo como as estruturas secundárias se organizam em partículas sólidas (Figura 2-b), dando origem a características tais como tamanho de partícula, estrutura de poros e área superficial específica (KIM *et al.*, 2003).

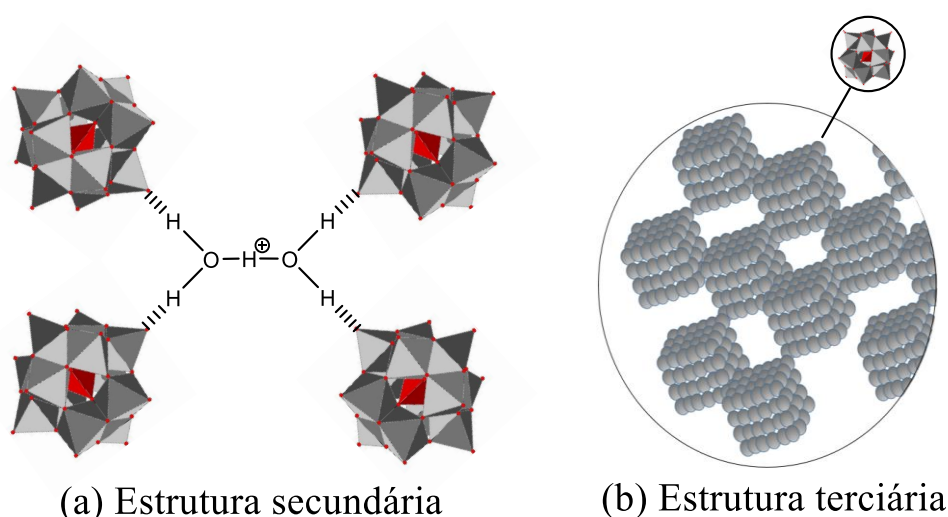


Figura 2: Níveis estruturais dos heteropoliácidos: estrutura secundária (hexahidratado) (a) e terciária (b). Adaptado de KIM *et al.* (2003)

As pesquisas na área de catálise empregando catalisadores heteropoliácidos (HPAs) (Figuras 1 e 2) tem ganhado cada vez mais destaque devido ao sucesso de vários trabalhos que vem mostrando o quanto esses estudos são promissores. As propriedades físico-químicas peculiares dos HPAs somadas a vasta gama e versatilidade que estes proporcionam tem contribuído para sua utilização como catalisadores ácidos tanto homogêneos como heterogêneos (SRIVANI *et al.*, 2014).

Os HPAs de Keggin são catalisadores versáteis por terem múltiplos sítios ativos. Seus hidrogênios agem como ácidos de Bronsted (Figura 2-a) em reações catalisadas por ácidos. Os átomos de oxigênio na superfície do ânion (Figura 1) podem ser sítios ativos em reações catalisadas por base, e os metais presentes no poliânion (Figura 1), agem como sítios ácidos de Lewis ativos em reações oxidativas e catalisadas por ácidos (WANG e YANG, 2015).

Entretanto, embora se destaquem por sua forte característica ácida, catalisadores HPAs de Keggin podem apresentar algumas desvantagens em processos catalíticos, como baixa porosidade e área superficial e elevada solubilidade em água e solventes orgânicos polares, o que torna complexa a sua recuperação. Então eles têm sido suportados em diferentes matrizes sólidas para se tornarem catalisadores heterogêneos mais eficientes (BALARAJU *et al.*, 2010; CAIADO *et al.*, 2013; BETIHA *et al.* 2016; KALE *et al.*; 2016). No entanto catalisadores sólidos suportados podem enfrentar problemas tais como lixiviação causada pela elevada polaridade do meio (DE MATOS *et al.*, 2017).

Uma alternativa também utilizada consiste em incorporar metais na estrutura dos HPAs em substituição total ou parcial dos hidrogênios, formando os heteropolissais (HPSs). Comparativamente a HPAs suportados em matrizes sólidas, essa alternativa ainda não é muito explorada, porém já demonstra grande potencial para valorização de rejeitos de transformação da biomassa em geral (MARTINS e DA SILVA, 2018; CHAVES e DA SILVA, 2019; DA SILVA *et al.*, 2019).

Neste contexto os heteropolissais de estanho (II) foram aplicados a conversão de moléculas modelos (*i.e.*, glicerol e ácido levulínico) em derivados com propriedades de solventes e bioaditivos. Detalhes sobre sua síntese e caracterização são dadas no devido capítulo.

1.3. Transformações do glicerol para sua valorização

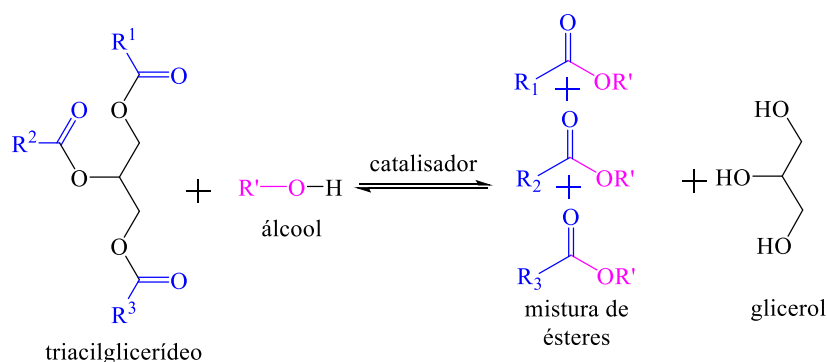
O glicerol, também conhecido como glicerina ou propan-1,2,3-triol, é um composto estável que tem três grupos hidroxila com propriedades higroscópicas e hidrofílicas. O glicerol

em sua forma pura é um líquido de sabor doce, sem coloração ou odor, higroscópico e de elevada viscosidade. Os pontos de ebulição, de fusão e de fagulha do glicerol são 290 °C, 18 °C e 177 °C, respectivamente. Em condições atmosféricas e de pressão normais o glicerol tem uma densidade de 1,261 g/mL e viscosidade de 1,5 Pa.s. Ele é completamente solúvel em água e em álcoois e insolúvel em hidrocarbonetos (TAN *et al.*, 2013).

A estrutura molecular e propriedades físico-químicas do glicerol conferem a ele uma multifuncionalidade, encontrando diversas aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos, e alimentícias (AYOUB e ABDULLAH, 2012). Ele pode ser produzido em sua forma bruta como subproduto em reações de saponificação ou de hidrólise em plantas de oleoquímica, mas principalmente por reações de transesterificação, em plantas de biodiesel (TAN *et al.*, 2013).

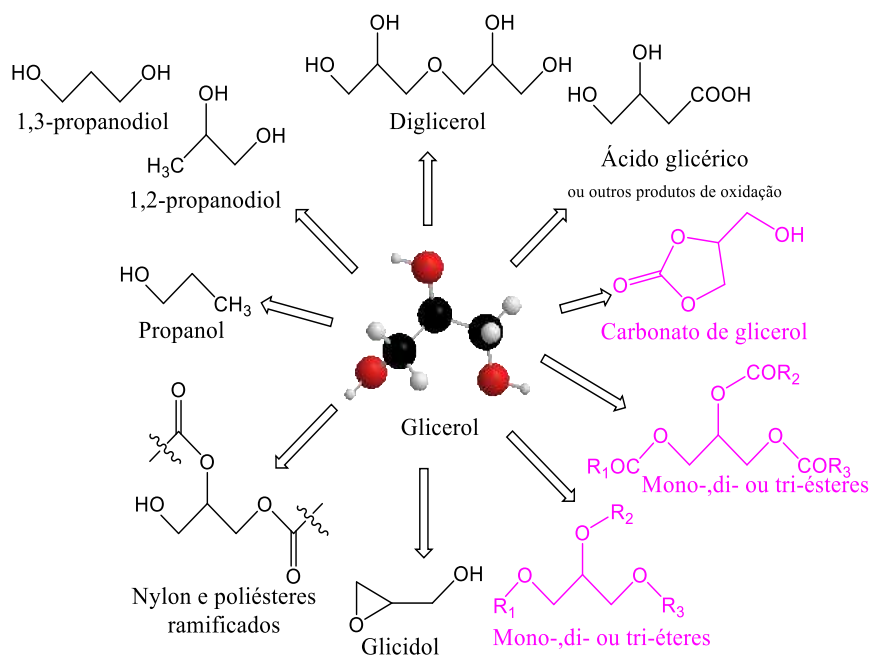
Às preocupações mundiais envolvendo questões ambientais estimulam uma crescente demanda por alternativas ao uso de combustíveis fósseis. Neste âmbito a produção sustentável de combustíveis a partir da transformação da biomassa renovável se destaca como um caminho promissor (LANGE *et al.*, 2012; RINCÓN *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2015 e ANUAR e ZUHAIRI, 2016). O Brasil se destaca mundialmente pelo uso de biocombustíveis como alternativa estratégica ao petróleo. Os dois principais biocombustíveis produzidos no Brasil são o etanol e mais recentemente o biodiesel. Este último é produzido partindo-se de óleos vegetais ou gorduras animais e adicionado em proporções variadas ao diesel fóssil. A partir de março de 2020 se torna obrigatório o teor de 12 % de biodiesel presente no diesel fóssil Brasileiro (ANP, 2019).

Atualmente, o biodiesel tem sido produzido por transesterificação de triacilglicerídeos catalisada por ácidos, bases ou enzimas. Nesse processo são formados ésteres de alquila (*i.e.* biodiesel) semelhantes ao diesel e uma grande quantidade de glicerol (*i.e.* 10 Kg de glicerol/ 100 Kg de biodiesel) como subproduto (Esquema 1) (SHAHID e NAMAL, 2011; LOTERO *et al.*, 2005, DE LIMA, RACONI e MOTA, 2016; INDRAN *et al.*, 2014).



Esquema 1: Transesterificação de triacilglicerídeos para produção de biodiesel (ésteres)

Prevê-se um aumento de 4,5 % ao ano na produção de biodiesel alcançando-se 41 Mm³ em 2022, o que levará a um consequente aumento na produção de glicerol e maior disponibilidade no mercado mundial (MONTEIRO *et al.*, 2018). Um aspecto positivo do crescimento da produção de glicerol é seu grande potencial como commodity de valor agregado (ANITHA *et al.*, 2016). Um grande desafio é transformar o glicerol bruto, que geralmente possui baixa pureza (cerca de 60 a 80%) quando gerado pela indústria de biodiesel, em uma matéria-prima de qualidade aceitável (RODRIGUES *et al.*, 2007). Embora alguns estudos tenham sido realizados com glicerol de alta pureza, (TAN *et al.*, 2013; ARDE *et al.*, 2015; WAN ISAHAK *et al.*, 2015), outros se concentraram no desenvolvimento de rotas para a transformação do glicerol em produtos de alto valor agregado (ANITHA *et al.*, 2015; DOMÍNGUEZ-BARROSO *et al.*, 2019).



Esquema 2: Derivados do glicerol com maior valor agregado (adaptado de CINTAS *et al.* 2014)

O glicerol pode ser convertido em produtos de maior valor agregado (Esquema 2) por meio de diversos processos catalíticos, em reações de oxidação, redução, desidratação, halogenação, eterificação, esterificação. Processos de oxidação catalítica do glicerol usando agentes oxidantes de baixo custo (*i.e.* ar, O₂, H₂O₂, ou branqueadores) podem converter o glicerol em ácidos, cetonas e aldeídos. Os principais produtos de redução do glicerol são o 1,3-propanodiol e 1,2-propanodiol geralmente obtidos na presença de catalisadores metálicos e hidrogênio (ZHENG, CHEN e SHEN, 2010).

Devido a presença de grupos alcoólicos primários e secundários o glicerol é altamente funcionalizável (TAN *et al.*, 2013). Ele pode ser convertido em poliésteres, aditivos anticongelantes, polímeros, cosméticos, ácido acrílico, resinas sintéticas, aditivos para combustíveis e solventes, dentre outros. Vários trabalhos exploram o potencial do glicerol como matéria prima de baixo custo e renovável por ser proveniente da transformação de biomassa oleaginosa (MOTA e PINTO, 2016; SONNATI *et al.*, 2013, BABAEI *et al.*, 2020; ESTEVEZ *et al.*, 2019; HERRADA-VIDALES *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020, ZENG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2020).

A desidratação do glicerol leva a obtenção de derivados tais como a acroleína e 3-hidroxipropionaldeído. Halogenação do glicerol normalmente foca na produção de 1,3-dicloropropanol, um intermediário na síntese de epíclorohidrina (*i.e.*, matéria prima na produção de resinas epóxi, elastômeros e agentes de expansão). Processos de eterificação permitem a obtenção de éteres *terc*-butílicos do glicerol (*i.e.*, solventes e bioaditivos) bem como polímeros (*i.e.*, poliglicerol e ésteres de poliglicerol). Processos de esterificação do glicerol na presença de ácidos permitem a obtenção de derivados monoglicerídeos e acetatos de glicerila ao passo que sua carboxilação leva a formação de carbonato de glicerol (ZHENG, CHEN e SHEN, 2010).

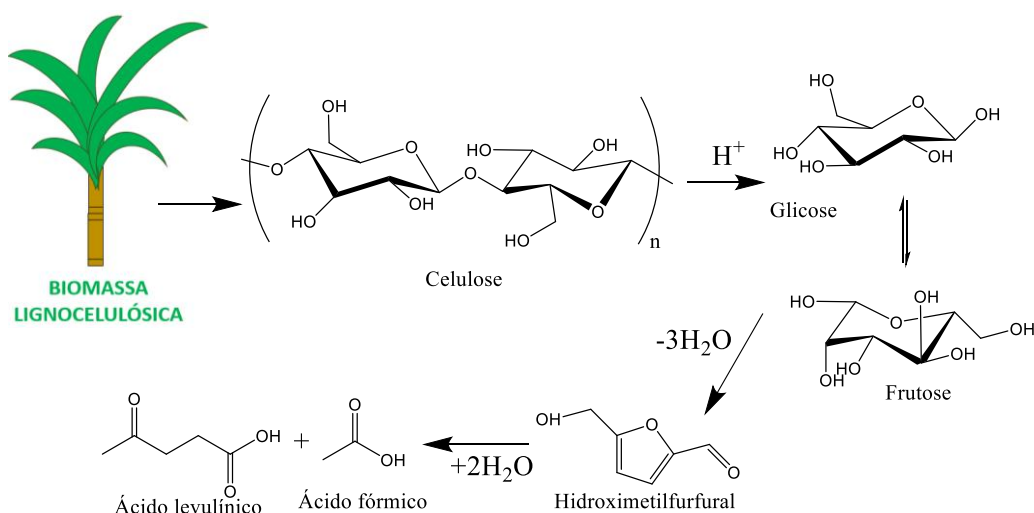
Alguns produtos derivados do glicerol ganham bastante notoriedade devido ao grande valor agregado e inúmeras aplicações, como é o caso dos bioaditivos (*i.e.* éteres *terc*-butílicos do glicerol e ésteres acetilados) (ESTEVEZ *et al.*, 2019; HERRADA-VIDALES *et al.*, 2020) e dos solventes (*i.e.*, carbonato de glicerol) (ZHANG *et al.*, 2020). Nos Capítulos a seguir será discutido a conversão do glicerol em carbonato de glicerol (*i.e.* na presença de ureia), em éteres *terc*-butílicos (*i.e.*, mono, di e tri-*terc*-butóxidos de glicerol, na presença de *terc*-butanol) e em ésteres acetilados (*i.e.*, acetinas: mono, di e tri-acetato de glicerol, na presença de ácido acético) catalisada por sólidos ácidos de estanho(II) (*i.e.*, haletos e heteropolissais). Uma introdução mais detalhada de cada reação e seus produtos será dada a parte nos respectivos capítulos.

1.4. Transformações do Ácido Levulínico

Com a grande corrida na produção de conhecimento científico para minimizar-se a dependência de combustíveis fósseis que presenciamos no século XXI, a biomassa tem sido alvo cada vez mais de estudos, uma vez que pode servir como fonte de químicos e combustíveis (PILEIDIS e TIRIRICI, 2016). Biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica incluindo resíduos ou culturas agrícolas, árvores, plantas aquáticas, madeira e seus resíduos,

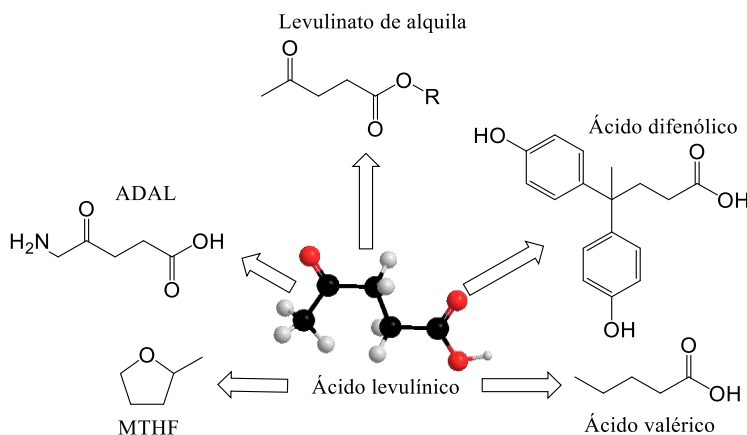
resíduos ou restos de animais, dentre outros. Ao se referir a biomassa lignocelulósica estamos falando de matéria seca de plantas, a estrutura da lignocelulose é um elemento estrutural chave que está presente em raízes, caules e folhas.

A estrutura da lignocelulose é composta por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero linear de moléculas de glicoses unidas por ligações do tipo β -1,4. Sua estrutura cristalina se deve a ligações de hidrogênio com cadeias adjacentes de polímeros de celulose e é responsável pela força estrutural das plantas e as tornam difíceis de serem atacadas por enzimas (INGLE *et al.*, 2020). A síntese do AL é feita a partir de glicose obtida da hidrólise ácida ou enzimática da celulose (Esquema 3), e é acompanhada pela formação de etanol e outras moléculas plataformas (i.e. 5-hidroximetilfurfural e outros combustíveis líquidos) (PILEIDIS e TITIRICI, 2016).



Esquema 3: Síntese do ácido levulínico a partir da celulose. Adaptado de Pileidis e Titirici (2016)

O AL (Esquema 3), ou ácido 4-oxopentanóico, é considerado uma molécula plataforma para biorefinarias e intermediário orgânico promissor na produção de uma variedade de químicos: bioaditivos, aditivos de óleos, fragrâncias, fármacos, solventes e plastificantes. Sua molécula possui duas funções carbonílicas: um ácido e uma cetona. Essas duas funções torna possível a sua conversão em uma grande variedade de químicos (ISIKGOR e BECER, 2015) tais como ésteres levulinatos, γ -valerolactona, ácido acrílico, 1,4-pentadiol, Angélica lactona, 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), ácido δ -aminolevulínico (ADAL) e outros (Esquema 4).



Esquema 4: Derivados do ácido levulínico de relevância na indústria. Adaptado de Pileidis e Titirici (2016)

Dentre os derivados do AL os levulinatos de alquila possuem grande atenção devido a vasta possibilidade de aplicações: componentes de misturas de combustíveis, biolubrificantes, refinamento de óleos minerais, síntese de reagentes químicos, precursor polimérico, extintor de espumas, precursor de resinas, solvente verde, plastificante, agente flavorizante, composição de revestimentos, cosméticos e fármacos, agente desengordurante e removedor de manchas, bloco de construção em policarbonatos e síntese de herbicidas (BADGUJAR *et al.*, 2020).

O rótulo dos compostos levulinatos como aditivos sustentáveis de combustível contribui para o crescimento deste mercado. Pesquisa de mercado da Grand View Research (2016) demonstraram que a demanda do mercado mundial de compostos levulinatos chegou a 32,4 toneladas avaliado em 8,8 milhões de dólares. A previsão é de um crescimento de 5,3 % ao ano alcançando 41,2 toneladas e 10,2 milhões de dólares até 2022.

Os levulinatos de alquila quando misturados a combustíveis causam um efeito positivo em algumas das principais propriedades o que os tornam tão desejáveis como bioaditivos (WIDOM *et al.*, 2011; DÉMOLIS *et al.*, 2014). Portanto a conversão de AL em levulinatos de cadeia carbônica $\text{C}_6\text{-C}_9$ com álcoois alquílicos catalisada por heteropolissais de Sn(II) são um dos alvos desse trabalho. Mais detalhes desta reação serão dados na introdução do capítulo destinado ela.

REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*. V. 221, nº 1-2, p. 3-13, 2001.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*. V. 295, p. 119– 130, 2016.
- ANP. Sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 03/2020.
- ANUAR, M. R.; ZUHAIRI, A. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 58, p. 208–223, 2016.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 42, p. 1164–1173, 2015.
- ASTRUC, D. Part IV: Catalysis, in: *Organometallic chemistry and catalysis*. Berlin: Springer. V. 291, p.351, 2007.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V.16, nº 5, p. 2671-2686, 2012.
- BABAEI, Z.; CHERMAHINI, A. N.; DINARI, M. Glycerol adsorption and mechanism of dehydration to acrolein over TiO₂ surface: A density functional theory study. *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 563, p. 1-7, 2020.
- BADGUJAR, K. C.; BADGUJAR, V. C.; BHANAGE, B. M. A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*. V. 197, p. 106213, 2020.
- BALARAJU, M.; NIKHITHA, P.; JAGADEESWARAIAH, K.; SRILATHA, K.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Processing Technology*. V. 91, nº 2, p. 249-253, 2010.
- BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Química Nova*. V. 40, nº 6, p.650-655, 2017.
- BETIHA, M. A.; HASSAN, H. M.; EL-SHARKAWY, E. A.; AL-SABAGH, A. M.; MENOIFY, M. F.; ABDELMONIEM, H. M. A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous–homogenous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 182, nº 15-25, 2016.
- BHADURI, S.; MUKESH D. Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications. 1 ed. *John Wiley & Sons*, New Jersey, 247p., 2000.

BHADURI, S.; MUKESH, D. Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications. 2 ed. *John Wiley & Sons*, New Jersey, 291p., 2014.

CAIADO, M.; MACHADO, A.; SANTOS, R. N.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; RAMOSB, A. M.; VITAL, J.; VALENTEC, A. A.; CASTANHEIRO, J. E. Alkoxylation of camphene over silica-occluded tungstophosphoric acid. *Applied Catalysis A: General*. V. 451, p. 36–42, 2013.

CHATURVEDI, D. Perspectives on the synthesis of organic carbamates. *Tetrahedron*. V.68, n.1, p. 15 – 45, 2012.

CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. A selective synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over Sn(OH)₂: a solid and recyclable in situ generated catalyst. *New Journal of Chemistry*. V. 43, nº 9, p. 3698-3706, 2019.

CINTAS, P.; TAGLIAPIETRA, S.; GAUDINO, E. C.; PALMISANO, G.; CRAVOTTO, G. Glycerol: a solvent and a building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures. *Green Chemistry*. V. 16, n. 3, p.1056-65, 2014.

COLE-HAMILTON, D. J.; TOOZE, R. P. Homogeneous catalysis—advantages and problems. In: *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*. Springer, Dordrecht, 2006. p. 1-8.

DA SILVA, M. J. *Oxidação de monoterpenos por dioxigênio catalisada por compostos de paládio e cobalto*. Tese (Doutorado) Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2004.

DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; CHAVES, D. M. Tin (II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. *Fuel*, V. 254, p. 115607, 2019.

DE LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Science & Technology*. V. 6, n. 9, p. 2877-2891, 2016.

DE MATTOS, F. C.; DE CARVALHO, E. N.; FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C.; DIAS, J. A. Acidity and characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 28, nº 2, p. 336-347, 2017.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and applications of alkyl levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. V. 2, nº 6, p. 1338-1352, 2014.

DOMÍNGUEZ-BARROSO, V.; HERRERA, C.; LARRUBIA, M. Á.; ALEMANY, L. J. Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons. *Fuel Processing Technology*. V. 190, p. 21–28, 2019.

DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. *Química Nova*. V.23, n. 6, p. 825 - 831, 2000.

ESTEVEZ, R.; AGUADO-DEBLAS, L.; LUNA, D.; BAUTISTA, F. M. An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or *tert*-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts. *Energies*. V. 12, nº 12, p. 2364, 2019.

GRAND VIEW RESEARCH, INC. Relatório: Catalyst Market Size Worth \$34.1 Billion By 2025 / CAGR: 4.5%. Junho de 2019. Disponível em:

<https://www.grandviewresearch.com/press-release/catalyst-market-analysis>. Acessada em 02/2020.

GRAND VIEW RESEARCH, INC. Relatório: Ethyl Levulinate Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Flavors, Fragrance), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, Middle East & Africa, Central & South America) And Segment Forecast, 2015 – 2022. Março de 2016. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ethyl-levulinate-market>. Acessado 02/2020.

GUMEROVA, N. I.; ROMPEL, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nature Reviews Chemistry*. V. 2, nº 2, p. 1-20, 2018.

HERRADA-VIDALES, J. A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, J. M.; MARTÍNEZ-PALOU, R.; GUZMÁN-PANTOJA, J. Integral process for obtaining acetins from crude glycerol and their effect on the octane index. *Chemical Engineering Communications*. V. 207, nº 2, p. 231-241, 2020.

INDRAN, V. P.; ZUHAIMI, N. A.; DERAMAN, M. A.; MANIAM, G. P.; YUSOFF, M. M.; HIN, T. Y.; RAHIM, M. H. An accelerated route of glycerol carbonate formation from glycerol using waste boiler ash as catalyst. *RSC Advances*. V. 4, n. 48, p. 25257-25267, 2014.

INGLE, A. P.; CHANDEL, A. K.; DA SILVA, S. S. Biorefining of lignocellulose into valuable products. *Lignocellulosic Biorefining Technologies*. p.1-5, 2020.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*. V. 6, nº 25, p. 4497-559, 2015.

KALE, S. S.; ARMBRUSTER, U.; ECKELT, R.; BENTRUP, U.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M. K.; MARTIN, A. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. *Applied Catalysis A: General*. V. 527:529-18, 2016.

KIM, J. K.; CHOI, J. H.; SONG, J. H.; YI, J.; SONG, I. K. Etherification of *n*-butanol to di-*n*-butyl ether over $H_nXW_{12}O_{40}$ ($X = Co^{2+}$, B^{3+} , Si^{4+} , and P^{5+}) Keggin heteropolyacid catalysts, *Catalysis Communications*. V. 27, p. 5-8, 2012.

KIM, Y. S.; WANG, F.; HICKNER, M.; ZAWODZINSKI, T. A.; MCGRATH, J. E. Fabrication and characterization of heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. V. 212, p. 263 – 282, 2003.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*. V. 98, n. 1, p. 171-98, 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysts for fine chemical synthesis: catalysis by polyoxometalates. Wiley: Chichester, U.K., 2002.

LANGE, J. P.; VAN DER HEIDE, E.; VAN BUIJTENEN, J.; PRICE, R. Furfural - a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*. V. 5, n. 1, p. 150–166, 2012.

LIU, L.; KAWAKAMI, S.; NAKAGAWA, Y.; TAMURA, M.; TOMISHIGE, K. Highly active iridium–rhenium catalyst condensed on silica support for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 256, p.117775, 2019.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G., JR. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 44 n° 14, p. 5353–5363, 2005.

MARTINS, F.; RODRIGUES, F.; DA SILVA, M. J. Fe₂(SO₄)₃-catalyzed levulinic acid esterification: Production of fuel bioadditives. *Energies*. V. 11, n° 5, p. 1263, 2018.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*. V. 98, n° 1, p.199-218, 1998.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 88, p. 109–122, 2018.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. *Revista Virtual de Química*. V. 9, n° 1, 2016.

NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATEL, A. Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification. *Green Chemistry*. V. 17, n° 1, p. 89-107, 2015.

NORSKOV, J.K.; STUDDT, F.; PEDERSEN, F.A.; BLIGAARD, T. Fundamental concepts in heterogeneous catalysis. Wiley. 2014.

PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. *ChemSusChem*. V. 9, n° 6, p. 562-82, 2016.

POPE, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, 8th ed.; *Springer Verlag*: New York, 1983.

RAMOS, M.; DIAS, A. P.; PUNA, J. F.; GOMES, J.; BORDADO, J. C. Biodiesel production processes and sustainable raw materials. *Energies*. V. 12, n° 23, p. 4408, 2019.

RODRIGUES, A.; BORDADO, J.; GALHANO, R. Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals—A technological review for three chemical pathways. *Energies*. V. 10, n. 11, p. 1817–1852, 2017.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.

SHELDON, R. A. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure and Applied Chemistry*. V.72, n.7, p. 1233 – 1246, 2000.

SHELDON, R. A. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 422, p. 3-12, 2016.

SONNATI, M. O.; AMIGONI, S.; DE GIVENCHY, E. P.; DARMANIN, T.; CHOULET, O.; GUITTARD, F. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*. V. 15, n. 2, p. 283-306, 2013.

SRIVANI, A.; PARAMESWARAM, G.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Metal exchanged heteropolytungstate: an efficient catalyst for the synthesis of formylated amines. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 112, n. 2, p. 425-436, 2014.

STREB, C. New trends in polyoxometalate photoredox chemistry: From photosensitisation to water oxidation catalysis. *Dalton Transactions*. V. 41, n° 6, p. 1651-1659, 2012.

TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 27, p. 118–127, 2013.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*. V. 256, n°1-2, p. 19-35, 2003.

WAN ISAHAK, W. N. R.; CHE RAMLI, Z. A.; ISMAIL, M.; MOHD JAHIM, J.; YARMO, M. A. Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification. *Separation and Purification Reviews*. V. 44, n. 3, p. 250–267, 2015.

WANG, S. S.; YANG, G. Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chemical reviews*. V. 115, n° 11, p. 4893-4962, 2015.

WINDOM, B. C.; LOVESTREAD, T. M.; MASCAL, M.; NIKITIN, E. B.; BRUNO, T. J. Advanced distillation curve analysis on ethyl levulinate as a diesel fuel oxygenate and a hybrid biodiesel fuel. *Energy & Fuels*. V. 25, n° 4, p. 1878-90, 2011.

YAN, H.; YAO, S.; LIANG, W.; ZHAO, S.; JIN, X.; FENG, X.; LIU, Y.; CHEN, X.; YANG, C. Ni–Co oxide catalysts with lattice distortions for enhanced oxidation of glycerol to glyceric acid. *Journal of Catalysis*. V. 381, p. 248-60, 2020.

YAN, K.; JARVIS, C.; GU, J.; YAN, Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: a platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 51, p. 986–997, 2015.

ZENG, F.; YANG, X.; LI, D.; DAI, L.; ZHANG, X.; LV, Y.; WEI, Z. Functionalized polyesters derived from glycerol: Selective polycondensation methods toward glycerol-based polyesters by different catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*. V. 137, n° 16, p. 48574, 2020.

ZHANG, H.; LI, H.; WANG, A.; XU, C. C.; YANG, S. Progress of catalytic valorization of bio-glycerol with urea into glycerol carbonate as a monomer for polymeric materials. *Advances in Polymer Technology*. V. 2020, 2020.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical reviews*. V. 110, n° 3, p. 1807, 2010.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*. V. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

CAPÍTULO I

**Síntese e caracterização dos catalisadores heteropolissais de
estanho (II)**

RESUMO

Polioxometalatos são agregados de óxidos metálicos amplamente explorados como catalisadores devido sua estabilidade térmica e extraordinárias propriedades ácidas e redox ajustáveis. Dentre as várias estruturas que compõem esse grupo de materiais, os compostos do tipo Keggin apresentam as estruturas de maior interesse para a catálise, devido a sua estabilidade térmica e múltiplos sítios ativos. Eles são ativos em reações catalisadas por base, ácido de Brønsted, ácido de Lewis e reações oxidativas. Quando o heteropoliânion de Keggin possui H^+ como contraíon, eles são chamados de Heteropoliácidos do tipo Keggin (HPAs). HPAs são sólidos muito mais ácidos do que os convencionais ácidos minerais utilizados na indústria (*i.e.* H_2SO_4 , HCl) o que confere a eles excelente performance em reações catalisadas por ácidos. No entanto possuem características indesejáveis para um catalisador tais como elevada solubilidade em meios polares e baixa área superficial. Neste trabalho, três HPAs do tipo Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$) foram convertidos em seus sais de Sn(II) buscando-se contornar essas características. A substituição dos hidrogênios por cátions de Sn(II) foi realizada parcialmente ou totalmente por troca iônica em solução com o HPA precursor e uma fonte de Sn(II). Então foi avaliado o efeito que a inserção de estanho na estrutura, bem como do nível de substituição dos hidrogênios por Sn(II) e temperatura de calcinação desses sais exercem na estrutura desses compostos. A avaliação foi possível por meio do uso de técnicas de caracterização (*i.e.* IV-TF, DRX, ATG, MEV-EDS, análises de adsorção/dessorção de N_2 e titulação potenciométrica). Os resultados mostraram que a inserção de cátions de Sn(II) em qualquer nível de substituição altera características na estrutura secundária dos HPAs sem influenciar na estrutura original do heteropoliânion ou nas propriedades texturais do material. O tratamento térmico decompõe o ânion de Keggin acima dos 400 °C.

ABSTRACT

Polyoxometalates (POMs) are metal oxides aggregates widely exploited as catalysts due to their thermal stability and extraordinary adjustable acid and redox properties. Among the various structures that make up this group of materials, Keggin-type compounds have the structures of greatest interest for catalysis, due to their thermal stability and multiple active sites. They can catalyze base catalyzed reactions, Brønsted acid, Lewis acid and oxidative reactions. When the Keggin heteropolyanion has H^+ as a counterion, they are called Keggin heteropolyacids (HPAs). HPAs are solids much more acidic than conventional mineral acids used in industry (i.e. H_2SO_4 , HCl) which gives them excellent performance in reactions catalyzed by acids. However, they have characteristics desirable for a catalyst such as high solubility in polar media and low surface area. In this work, three Keggin HPAs ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$) were converted into their Sn(II) salts in order to circumvent these characteristics. The substitution of hydrogens by Sn(II) catalysts was carried out partially or totally by ion exchange in solution with the precursor HPA and a Sn(II) source. Then it was evaluated the effect that the insertion of tin in the structure, as well as the level of substitution of hydrogens for Sn(II) and the calcination temperature of these salts exert on the structure of these compounds. The evaluation was possible through the use of characterization techniques (i.e. FT-IR, XRD, TGA, SEM-EDS, analysis of N_2 adsorption/ desorption and potentiometric titration). The results showed that the insertion of Sn(II) cations at any substitution level alters characteristics in the secondary structure of HPAs without influencing the original structure of the heteropolyanion not even textural properties of the material. The thermal treatment decomposed the Keggin anion above 400 °C

1. Introdução

Os hidrogênios dos HPAs de Keggin podem ser substituídos por outros cátions através de troca iônica para gerar os heteropolissais (HPSs). HPSs insolúveis são valiosos trocadores iônicos inorgânicos: são baratos e facilmente preparados em laboratório. Sua síntese é feita por precipitação a partir de uma solução do HPA precursor com outra solução do sal, por exemplo, carbonatos, cloretos ou nitratos, contendo o cátion de interesse (CARDOSO *et al.*, 2004). A natureza do cátion causa grande impacto nas propriedades de compostos polioxometalatos (POMs), tais como propriedades eletrônicas e cristalográficas, estabilidade térmica e na solubilidade (YAN *et al.*, 2010; PRADEEP *et al.*, 2010). Neste contexto a substituição dos hidrogênios ácidos dos HPAs representam um caminho promissor para contornar as desvantagens dos HPAs como catalisadores (CORONEL e DA SILVA, 2018).

Os HPSs, têm sido amplamente utilizados como catalisadores para diversos processos industriais (ROMANELLI e AUTINO, 2009; JANSEN *et al.*, 1994; SU e GUO, 2014). O uso de HPSs como catalisadores torna-se uma alternativa potencial aos catalisadores ácidos minerais homogêneos, os quais são ambientalmente indesejáveis por gerar efluentes de neutralização, por serem corrosivos e requererem etapas de neutralização ao final dos processos (MOLNÁR, KERESSZEGI, TÖRÖK, 1999).

Os HPSs representam eficientes catalisadores heterogêneos na transformação de derivados de biomassa e oleoginosas. Dentre diversos HPSs descritos na literatura, aparecem na forma de ácido silicotúngstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$) substituídos por Li^+ , Rb^+ e Cs^+ em reações de desidratação do glicerol a acroleína (ATIA *et al.*, 2011; HAIDER *et al.*, 2012); por Li^+ na hidrogenólise do glicerol a 1,3-propanodiol (ZHU *et al.*, 2013), por Cs^+ em reações de eterificação de hidroximetilfurfural (RAVEENDRA *et al.*, 2016), por Fe^{3+} para acetilação do glicerol (DA SILVA *et al.*, 2016) e por Sn^{2+} em reações de alcoólise de carboidratos (PINHEIRO *et al.*, 2019). Também na forma de ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) substituídos por Al^{3+} para a conversão de frutose a 5-hidroximetilfurfural (RAVEENDRA *et al.*, 2013), por Bi^{3+} na esterificação de ácidos graxos (WANG *et al.*, 2014), por Sm^{3+} para a conversão de glicerol a carbonato de glicerol (KUMAR *et al.*, 2012) e com Ag^+ , Cs^+ e Sn^{2+} na acetilação do glicerol (ZHU *et al.*, 2013; SANDESH *et al.*, 2015; CHAVES *et al.*, 2019). São mais escassos na literatura trabalhos contendo o ácido fosfomolíbico (*i.e.*, $H_3PMo_{12}O_{40}$) substituídos com metais, mas pode ser citado o uso deste ácido substituído por Cu^{2+} para a reação de condensação de Knoevenagel (VISWANADHAM *et al.*, 2016).

Comparativamente ao uso de catalisadores HPAs suportados, há menos relatos na literatura sobre o uso de HPSs na forma de sais insolúveis. Neste capítulo, a caracterização dos HPSs de Sn(II) sintetizados e aplicados como catalisadores, na conversão de glicerol e ácido levulínico em solventes e bioaditivos, é discutida.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

- Sintetizar catalisadores heteropoliácidos de Sn(II) e avaliar o efeito da inserção de Sn, grau de substituição e tratamento térmico na estrutura dos HPSs.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar heteropolissais de Sn(II) completamente substituídos a partir dos três HPAs (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) usando SnCl_2 como fonte de Sn^{2+} .
- Submeter o $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a diferentes temperaturas de tratamento térmico em mufla (*i.e.* 150, 200, 300, 400, 500 e 600 °C).
- Avaliar o efeito da inserção de cátions de Sn^{2+} e da temperatura de tratamento nas estruturas primária e secundária dos heteropolissais.
- Sintetizar heteropolissais de Sn(II) variando-se o nível de substituição dos hidrogênios (*i.e.* $\text{Sn}_x\text{H}_2\text{PAs}$ e Sn_xHPAs) e calcinados a 300 °C a partir dos três HPAs (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) usando SnCl_2 como fonte de cátions Sn^{2+} .
- Avaliar o efeito do nível de substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} na estrutura dos heteropolissais calcinados a 300 °C.

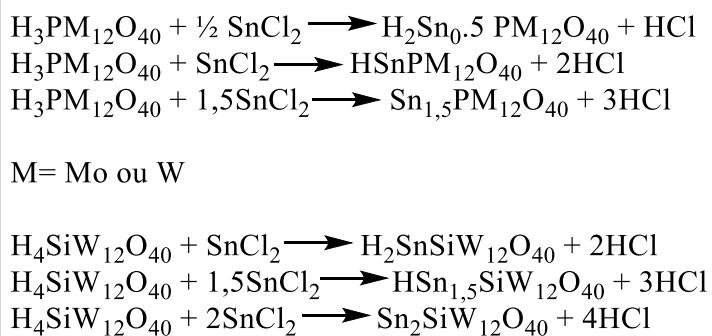
3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram obtidos de fonte comercial e usados sem tratamento prévio. SnCl_2 (98%), acetonitrila, metanol ($\geq 99,9\%$), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foram adquiridos da Sigma Aldrich. NaOH (98 %) foi obtido da Synthly. *n*-butilamina foi obtida da Vetec.

3.2. Síntese dos heteropolissais

5 mL de suspensão alcoólica de SnCl_2 (em quantidade estequiométrica conforme Esquema 1-1) foi adicionada gota a gota a 20 mL de solução aquosa do respectivo heteropoliácido a 60 °C (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). A suspensão formada foi mantida a 60 °C e sob agitação por 3 h, com o béquer fechado não hermeticamente por um vidro de relógio. Passado esse tempo o béquer foi aberto e a solução foi mantida a 80 °C até a completa secura. O sal resultante foi levado a mufla a 150 °C por 5 h. Posteriormente frações do heteropolissal resultante foi calcinado em mufla a 300 °C por 5 h (a 200, 300, 400, 500 e 600 °C para os fostotungstatos totalmente substituídos) (Esquema 1-1).



Esquema 1-1: Equações usadas para cálculos na síntese dos heteropolissais de Sn(II)

O catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sintetizado a partir do SnSO_4 e aplicado nas reações de eterificação do glicerol com *terc*-butanol (Capítulo IV), foi sintetizado e caracterizado pelo grupo de pesquisa em trabalho prévio e não será discutido novamente nesse trabalho (JÚLIO, 2018, Tese de Doutorado).

3.3. Técnicas de caracterização

Medidas de difração de raios-X de pó do heteropolissal e percussores possibilitaram acessar informações da estrutura cristalina. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de difrações de raios-X do Departamento de Física (DPF) da UFV. O aparelho foi o Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni. A potência do tubo foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. O ângulo 2θ variou de 5 a 80 ° em 1° / min. O tamanho do cristalito foi calculado usando-se a equação de Scherrer por meio de média da largura a meia altura obtida de vários picos de difração. Os valores usados para K e λ foram de 0,89 e 1,54060 Å, respectivamente.

Propriedades texturais (*i.e.* tamanho, volume de poros e área superficial) foram medidas no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea do departamento de Química (DEQ). As medidas foram feitas no sistema analítico NOVA 1200 fabricado pela da Quantachrome Corporation por meio da obtenção de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K. A área superficial específica foi determinada pelo modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) para P/P₀ variando de 0,05 a 0,32. A distribuição do tamanho de poro e do volume de poro foi obtida pelo modelo DFT. Antes das análises as amostras foram submetidas a um degaseificador a vácuo a 80°C por 5h.

Espectros na região do infravermelho foram obtidos no laboratório de espectroscopia IV do DEQ, no equipamento Varian-660IR com transformada de Fourier acoplada a técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/RTA). Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, porém apresentados expandidos na região de 400 a 1700 cm⁻¹. Essa região fornece informações sobre as ligações presentes na estrutura do Ânion de Keggin.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 da Perkin Elmer, também no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea no DEQ. As massas das amostras utilizadas ficaram entre 5 - 15 mg, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de N₂ (50 mL min⁻¹). As temperaturas dos termogramas foram registradas a cada 0,1°C, de 30 °C a 700 °C. Essa técnica permite verificar a perda de massa em diferentes temperaturas e verificar o grau de hidratação dos catalisadores.

A acidez dos catalisadores foi determinada também no laboratório de catálise, por titulação potenciométrica com um potenciômetro Bel modelo W3B seguindo o procedimento adaptado de Pizzio *et al.* (2003). Uma quantidade adequada de sólido (*i.e.*, 50 mg) foi suspensa em H₃CCN (*i.e.*, 30 mL) e agitada por 3 h. Então a suspensão foi titulada por adições de porções de 100 µL de *n*-butilamina 0,025 mol L⁻¹ em CH₃CN.

Para a caracterização da superfície dos heteropolissais e semi-quantificação de suas composições, as amostras de fosfotungstato e silicotungstato secos a 150 °C seções finas foram selecionadas e metalizadas com carbono. A metalização das amostras foi feita no Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV. As demais amostras foram caracterizadas sem metalização da superfície (*i.e.*, fosfomolibdato seco a 150 °C e fosfotungstatos calcinados a 300 e 500 °C). As análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS) usando um microscópio JEOL JSM 6010LA, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do DPF.

Para facilitar a discussão e apresentação de resultados, os HPAs e HPSs foram algumas vezes representados por abreviações do ânion PW, PMo ou SiW (*i.e.* $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ e $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, respectivamente) precedido do cátion H_n e/ou Sn (*i.e.* H^+ ou Sn^{2+}) e seguido por números que representam a temperatura de tratamento térmico em °C (*i.e.* 150, 200, 300, 400, 500 ou 600).

4. Resultados e discussões

4.1. Heteropolissais de Sn(II) totalmente substituídos secos a 150 °C e fosfotungstato tratado a diferentes temperaturas

É importante destacar que o tratamento do fosfotungstato de Sn(II) a diferentes temperaturas de calcinação foi direcionado somente aos trabalhos descritos nos capítulos II e III. Este foi o heteropolissal mais ativo na reação de glicerólise da ureia e também acetilação do glicerol com ácido acético, dentre os demais testados. Então, prosseguiu-se os estudos avaliando o efeito de seu tratamento térmico em sua atividade catalítica.

4.1.1. Espectros dos HPSs e seus precursores na região do infravermelho com transformada de Fourier

O ânion de Keggin dos HPAs utilizados possuem uma unidade tetraédrica central (*i.e.* XO_4 , X=P ou Si) rodeado por 12 octaedros (*i.e.* MO_6 , M= W ou Mo), compartilhando tríades de M_3O_{13} , por bordas e cantos, com outras tríades, por meio de pontes de oxigênio (KUMAR *et al.*, 2011). A integridade dessa estrutura após a inserção de cátions de Sn^{2+} pode ser confirmada pela análise dos espectros IV-TF/ RTA na região característica de 700 a 1200 cm^{-1}

¹, na qual ocorrem as bandas de absorção típicas das ligações químicas do ânion de Keggin (Figura 1 da Introdução Geral).

Comparando-se os espectros dos heteropolissais com seus precursores HPAs observa-se que todos os três heteropolissais secos a 150 °C apresentam as bandas características do ânion de Keggin (POPA *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2011; ALIZADEH *et al.*, 2008). A presença das bandas diagnósticos confirmam a integridade da estrutura de Keggin após substituição dos hidrogênios por Sn²⁺.

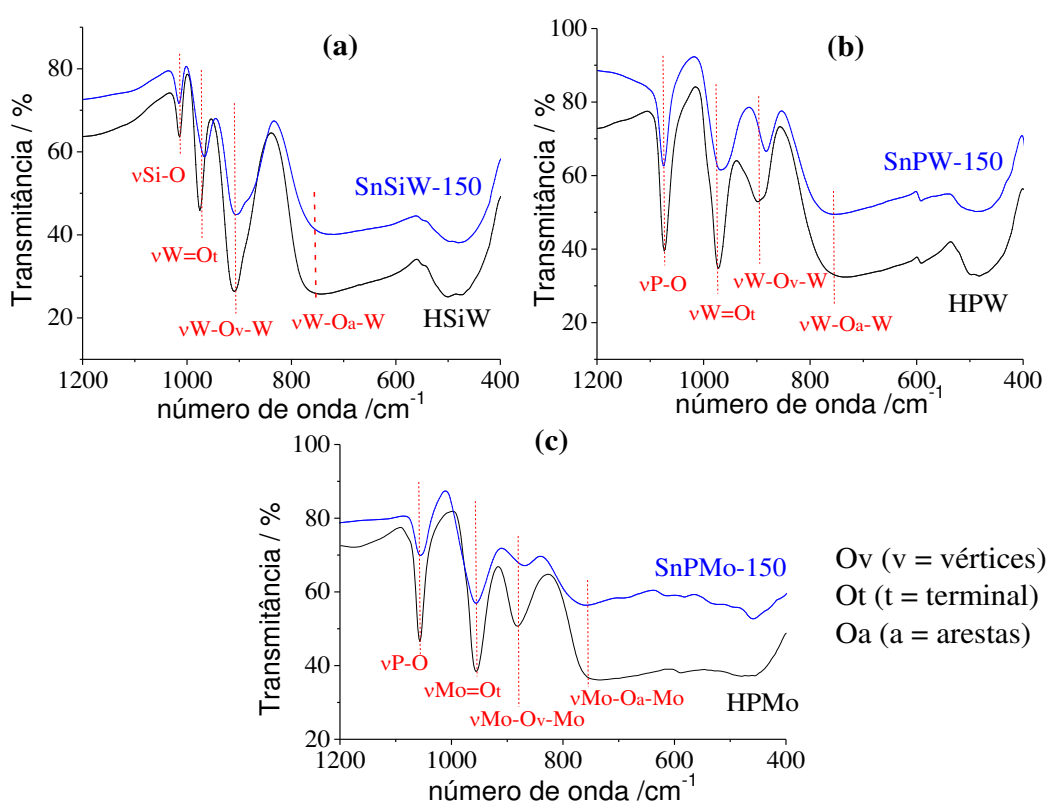


Figura 1-1: Espectros IV-TF/ RTA dos heteropolissais derivados do HSiW (a), HPW (b) e HPMo (c)

Nos espectros da Figura 1-1 a banda de absorção característica do estiramento da ligação P-O está presente em 1076 cm⁻¹ (b) e em 1057 cm⁻¹ (c). A banda de absorção em 1016 cm⁻¹ (a) é atribuída a ligação Si-O. As bandas de absorção características da ligação M=O_t (t – terminal, M - metal) estão presentes em 966 cm⁻¹ em (a), 968 cm⁻¹ (b) e em 957 cm⁻¹ (c). As bandas observadas nas frequências de 906 cm⁻¹ (a), 883 cm⁻¹ (b) e 870 cm⁻¹ (c) foram atribuídas a ligação M-O_v-M (v – vértices). A ligação M-O_a-M (a – arestas) é caracterizada pela presença das bandas de absorção em de 719 cm⁻¹ (a), 756 cm⁻¹ (b) e 758 cm⁻¹ (c).

A influência que o tratamento térmico teve sobre a estrutura do ânion de Keggin, dos heteropolissais de HPW calcinados, pode ser verificada por meio de análise dos espectros IV-TF/ RTA apresentados na Figura 1-2.

É possível notar nestes espectros que, as bandas de absorção características do ânion de Keggin podem ser observadas para os heteropolissais calcinados até a temperatura de 400 °C. Os sais calcinados acima de 400 °C (*i.e.* 500 e 600 °C) não apresentam as bandas de absorção características do ânion de Keggin. Esses resultados sugerem a degradação da estrutura do ânion de Keggin para o SnPW-500 e SnPW-600. Contudo, os heteropolissais de HPW puderam resistir ao tratamento térmico mantendo a integridade da estrutura do tipo Keggin até a temperatura de 400 °C.

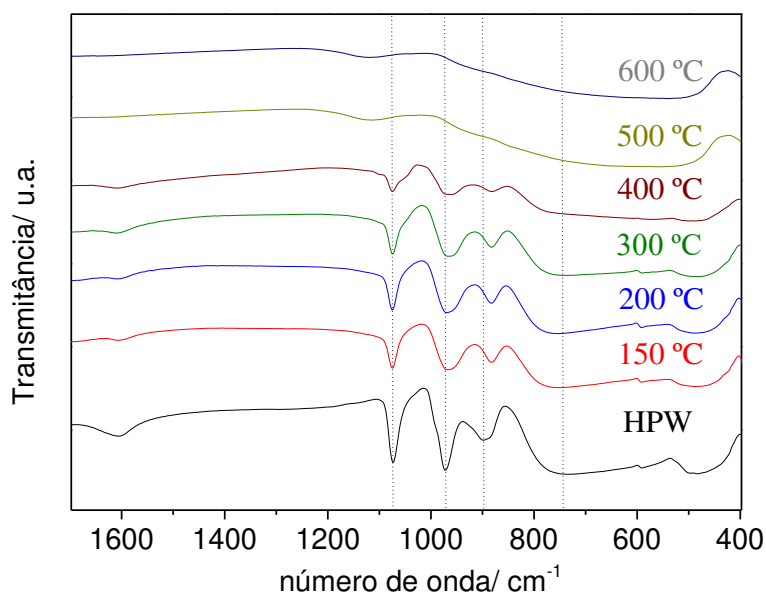


Figura 1-2: Espectros IV-TF/ RTA dos sais de HPW calcinados a diferentes temperaturas

Além das bandas de absorção discutidas para as Figuras 1-1 e 1-2, outras bandas importantes foram observadas em aproximadamente 1620 cm^{-1} devido a deformação angular da ligação H-O-H do cátion di-hidrônio (*i.e.*, H_5O_2^+). As intensidades destas bandas foram menores nos espectros dos heteropolissais do que nos espectros dos respectivos percussores HPAs. Essa diminuição indica que os hidrogênios presentes na forma de H_5O_2^+ foram substituídos por cátions de Sn^{2+} . Liu *et al.* (2013) e Shimizu *et al.* (2008) descrevem esse mesmo efeito para sais de ferros sintetizados a partir do ácido fosfotúngstico. Elas não apareceram nos espectros do SnPW-500 e SnPW-600.

A observação de deslocamentos de algumas das bandas de absorção, para menores números de onda (Figuras 1-1 e 1-2) confirmam a substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} na estrutura dos HPAs.

Os resultados obtidos com os espectros IV-TF/ RTA nos permitem concluir que a estrutura primária do ânion de Keggin dos três heteropoliácidos permaneceram inalteradas após a reação de síntese dos heteropolissais de Sn(II) e também após tratamento térmico dos heteropolissais de HPW até a temperatura de 400 °C.

4.1.2. Difratomogramas dos HPSs e seus precursores

Diferentemente dos espectros de IV-TF, os quais são relacionados a estrutura primária dos HPAs (ânions de Keggin), os padrões de DRX são diretamente relacionados a estrutura secundária destes (JADHAV, KIM e HWANG, 2013). Portanto uma vez introduzidas ou removidas moléculas de água ou cátions na estrutura dos HPAs, os padrões de difração se tornam diferentes daqueles obtidos para seus sais. A dimensão dessas alterações depende de fatores tais como temperatura de síntese do heteropolissal ou raio iônico e natureza do cátion introduzido (SHIMIZU *et al.*, 2008).

Os difratogramas de DRX de pó dos HPSs tratados a 150 °C e também de seus respectivos precursores foram obtidos e são apresentados na Figura 1-3. Os picos de difração característicos do ânion de Keggin aparecem na faixa de 2θ entre 5° e 40° (YANG *et al.*, 2005). De forma geral os materiais sintetizados apresentam picos de difração característicos de seus precursores HPAs (Figura 1-3) o que sugere a preservação da estrutura primária do ânion de Keggin após substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} . Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados com a espectroscopia na região do infravermelho.

Sais metálicos de HPAs podem apresentar cristalinidade variável (MÉNDEZ *et al.*, 2011; YOSHIMUNE *et al.*, 2002; VAKULENKO *et al.*, 2000). Por meio dos difratogramas da Figura 1-3 pode-se dizer que a substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} não ocasionou perdas significativas no grau de cristalinidade, exceto para o SnPMo-150. Comparados a difratogramas de outros sais presentes na literatura, tratados termicamente, (*i.e.*, fosfomolibdatos de NH_4^+ e Cs^+) o sal de HPMo apresentou baixa cristalinidade (ABU-ZIED *et al.*, 2013). O SnPMo-150 possui a estrutura menos cristalina dentre os três materiais sintetizados (Figura 1-3 (c)). O alargamento dos picos de difração indica a diminuição na cristalinidade e sugere que houve distorções na rede cristalina o que pode ter sido consequência do preparo de amostras. As amostras são suportadas em lâmina de vidro, e até o momento do teste pode ter acontecido a hidratação dos catalisadores (os quais são altamente higroscópicos) devido a umidade ambiente.

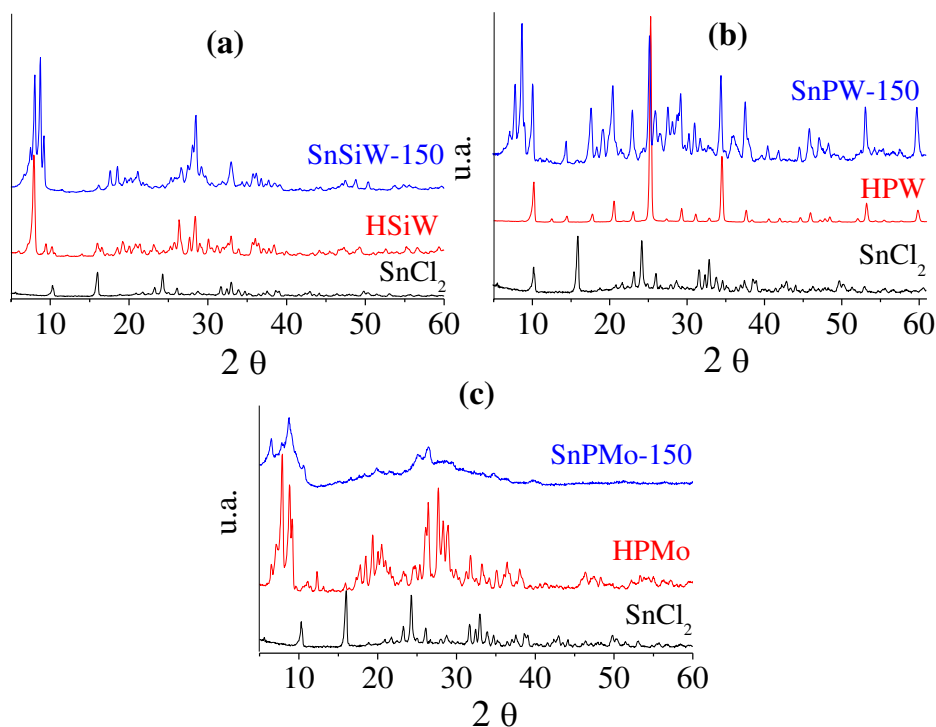


Figura 1-3: Difratomogramas dos sais de HPAs: SnSiW-150 (a), SnPW-150 (b) e SnPMo-150 (c)

O pequeno deslocamento observado para alguns picos de difração pode ser atribuído a alterações no volume da célula unitária (PASHA, LINGAIAH e SHIVA, 2019). A diferença de tamanho entre os cátions Sn^{2+} e $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, causam variações nos parâmetros de rede de acordo com o que é relatado para diversos sais na literatura (MICKEK-LLNICKA, 2009; PARENT e MOFFAT, 1996).

Diferentemente daqueles descritos na literatura, os difratogramas obtidos na caracterização de sais metálicos dos ácidos silicotúngstico e fosfotúngstico (*i.e.*, sais de Cu^{2+} e Al^{3+} , e Ag^+ respectivamente), os difratogramas dos sais SnSiW-150 (Figura 1-3 (a)) e SnPW-150 (Figura 1-3 (b) e Figura 1-4) apresentaram novos picos de difração se comparados aos seus precursores (*i.e.*, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (MÉNDEZ *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2013-b). O surgimento de um novo padrão de difração sugere a presença de uma nova fase cristalina. Vale ressaltar que além da substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} , os sais de HPAs foram tratados termicamente. Como será demonstrado por meio de análises termogravimétricas (ver Tabela 1-3), uma consequência do tratamento térmico é que o número de moléculas de água é alterado. Alterações no número de moléculas de água ocasiona mudanças na estrutura secundária dos HPAs (DONG *et al.*, 2017). Outra característica importante é que os cátions de Sn^{2+} substituídos possuem um raio iônico maior do que Cu^{2+} , Al^{3+} e Ag^+ , afetando como

consequência a estrutura secundária dos heteropoliânions, mais do que outros cátions menores (MÉNDEZ *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2013-a).

Todos esses resultados confirmam que a inserção de cátions Sn^{2+} altera a estrutura local do ânion de Keggin e a estrutura secundária dos três HPAs. Na Figura 1-4 são apresentados os difratogramas dos SnPW calcinados a diferentes temperaturas bem como dos seus precursores. Os sais calcinados continuaram com um bom grau de cristalinidade após substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} .

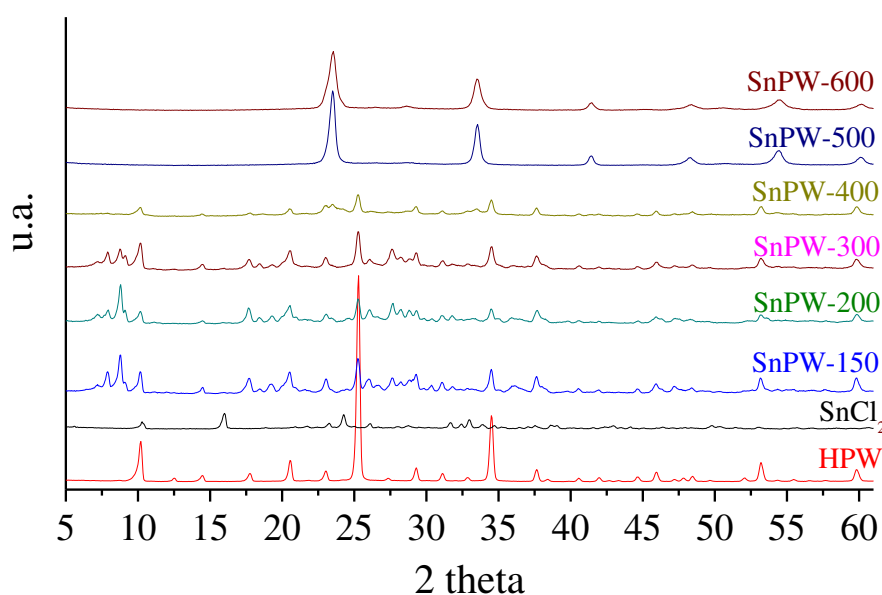


Figura 1-4: Difratogramas dos diferentes sais de HPW calcinados e seus precursor

Os picos de difração em 10,3 °, 25,3° e 34,6° são típicos da estrutura secundária cúbica de corpo centrado de Keggin, para o HPW original (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Esses picos permanecem nos difratogramas dos SnPW tratados até a temperatura de 400 °C. Entretanto o aparecimento de novos picos na região de 5 ° a 40 °, após inserção do Sn^{2+} sugere a formação de novas fases. Devido as possibilidades de onde o cátion foi inserido na estrutura além da habilidade desses materiais em absorverem água, se torna difícil a identificação precisa destas novas fases formadas. Para tal, um refinamento mais criterioso deve ser feito, o que não é o foco desse trabalho.

Os difratogramas dos heteropolissais SnPW-150, SnPW-200, SnPW-300 e SnPW-400 (Figura 1-4), assim como observado nos termogramas (Figura 1-10) e espectros IV-TF (Figura 1-2), possuem o mesmo perfil. Isso demonstra que há a preservação da estrutura de Keggin, a qual compõe fases mistas no sal de HPW, durante o tratamento térmico até os 400 °C. Não estão presentes os picos de difração observados nos sais de HPW mas observa-se novos picos nos

difratogramas dos sais tratados a 500 e 600 °C. O padrão de poucos picos de difração bem espaçados (*i.e.*, SnPW-500 e SnPW-600) indica se tratar de um material de estrutura mais simples do que a que se tinha antes. De fato, de Mattos *et al.* (2017) relata a decomposição do ânion de Keggin a óxidos (*i.e.*, WO₃ e P₂O₅) acima dos 400 °C.

Não foi possível observar em nenhum dos difratogramas apresentados anteriormente a presença dos picos que compõem o padrão de difração do SnCl₂ (ICSD 31762, estrutura: monoclinica, grupo espacial: P 1 21/c 1). A ausência destes picos nos heteropolissais indica a completa substituição dos hidrogênios por cátions Sn²⁺.

4.1.3. Medida da força ácida dos catalisadores

A titulação potenciométrica com *n*-butilamina permite estimar a força e o número de sítios ácidos presentes nos heteropolissais de Sn²⁺ e seus precursores HPAs. O número total de sítios ácidos (N_{sa}) podem ser comparados por meio do potencial no ponto de inflexão da curva (meq *n*-butilamina/ g sólido) ao passo que o potencial inicial do eletrodo (E_i) se relaciona com a força ácida máxima dos sítios ácidos (PIZZIO e BLANCO, 2007). As curvas potenciométricas obtidas a partir da titulação dos heteropolissais secos a 150 °C e de seus precursores HPAs com *n*-butilamina são apresentadas na Figura 1-5.

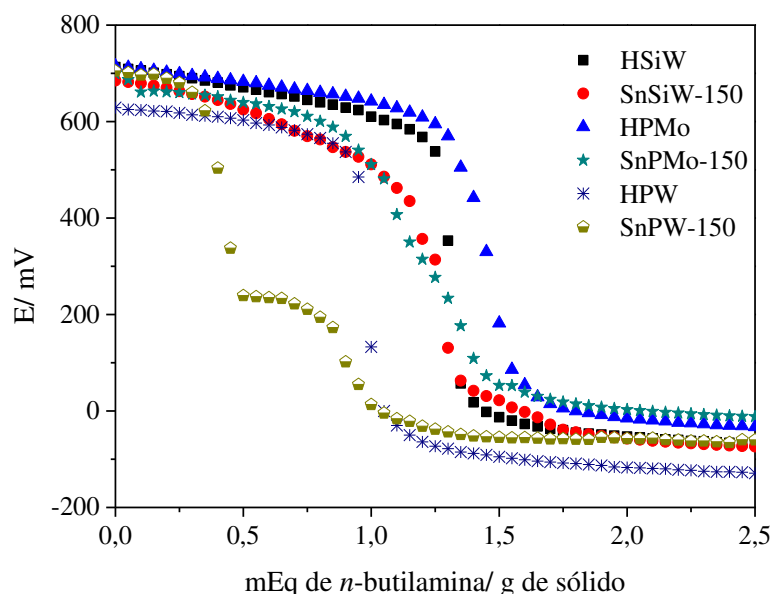


Figura 1-5: Curvas potenciométricas da titulação dos HPAs e seus respectivos sais de Sn (II) com *n*-butilamina

O volume de *n*-butilamina consumida na titulação potenciométrica deveria fornecer o número de sítios ácidos (Nsa) totais dos catalisadores. No entanto, devido a habilidade do nitrogênio de se ligar a íons Sn^{2+} , cátions de Sn^{2+} coordenados ao HPA após substituição dos hidrogênios ou mesmo livres podem reagir com o reagente titulante (*i.e.*, *n*-butilamina). Ainda é possível que os cátions de Sn^{2+} possam reagir com as moléculas de água de hidratação liberando íons H_3O^+ , os quais também consomem o titulante (PIZZIO e BLANCO, 2007).

Verificamos por meio das curvas potenciométricas que os precursores (*i.e.*, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e seus respectivos sais de Sn^{2+} possuem sítios ácidos classificados como muito fortes (Tabela 1-1), indicando que a substituição dos hidrogênios preservou essa característica dos HPAs. A tendência de acidez verificada pelas medidas do potencial inicial do eletrôdo (E_i) para os heteropolissais foi $\text{SnPW-150} > \text{SnPMo-150} > \text{SnSiW-150}$.

Tabela 1-1: Dados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos sais de HPAs.

Catalisador	E_i^1 (mV)	Força ácida ²	Nsa teórico ³	Nsa experimental
HPW	629,0	muito forte	0,94	1,00
SnPW-150	705,0	muito forte	0,96	0,95
HPMo	715	muito forte	1,52	1,47
SnPMo-150	700	muito forte	1,43	1,22
HSiW	713	muito forte	1,22	1,31
SnSiW-150	685	muito forte	1,27	1,30

¹Potencial inicial do eletrôdo. ²Força ácida dos sítios ativos: muito forte ($E_i > 100$ mV), forte ($0 < E_i < 100$ mV), fraca ($-100 < E_i < 0$ mV) e muito fraca ($E_i < -100$ mV) (PIZZIO *et al.*, 2003). ³Considerando que um mol de Sn^{2+} consome um mol de *n*-butilamina e libera um mol de HCl, que por sua vez consome outro mol de *n*-butilamina.

Essa técnica permitiu determinar o Nsa de todos os HPAs e seus respectivos heteropolissais de estanho (II) (Tabela 1-1). Comparando os valores de Nsa dos heteropolissais com os respectivos precursores, observa-se que a troca dos hidrogênios dos HPAs por cátions de Sn^{2+} praticamente não alterou o Nsa dos HPAs originais. A quantidade de Nsa determinados são próximos dos valores teóricos esperados, demonstrando que os próprios cátions de Sn^{2+} podem consumir *n*-butilamina. A Figura 1-6 traz as curvas potenciométricas da titulação de SnCl_2 com *n*-butilamina na presença de diferentes proporções de água.

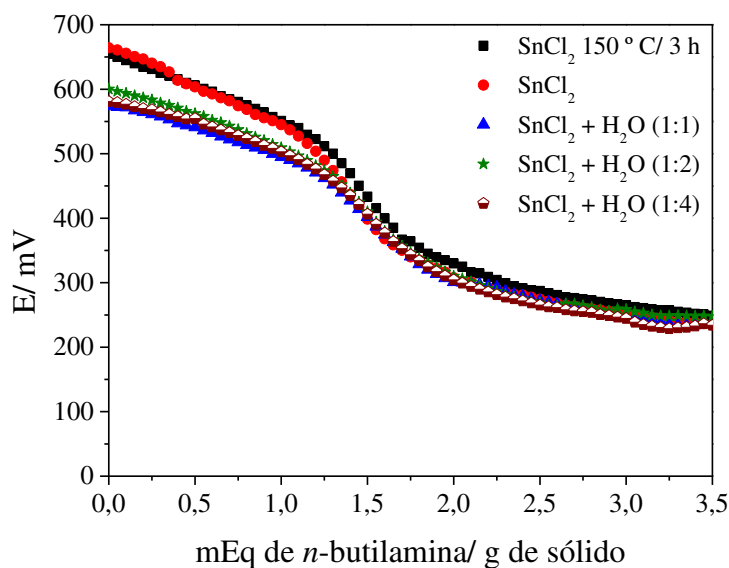


Figura 1-6: Titulações potenciométricas de SnCl_2 seco e na presença de diferentes proporções de água

A quantidade de água bem como sua ausência não alterou a elevada força ácida do SnCl_2 (Figura 1-6) classificada como muito forte (PIZZIO *et al.*, 2003). Após experimentos com Sn^{2+} na presença ou ausência de água, foi possível concluir que embora ele tenha sido parcialmente hidrolisado gerando uma típica acidez de Brønsted, ele também possui a habilidade de agir como ácido de Lewis, originada de seu caráter aceptor de pares de elétrons (DA SILVA e CHAVES, 2018).

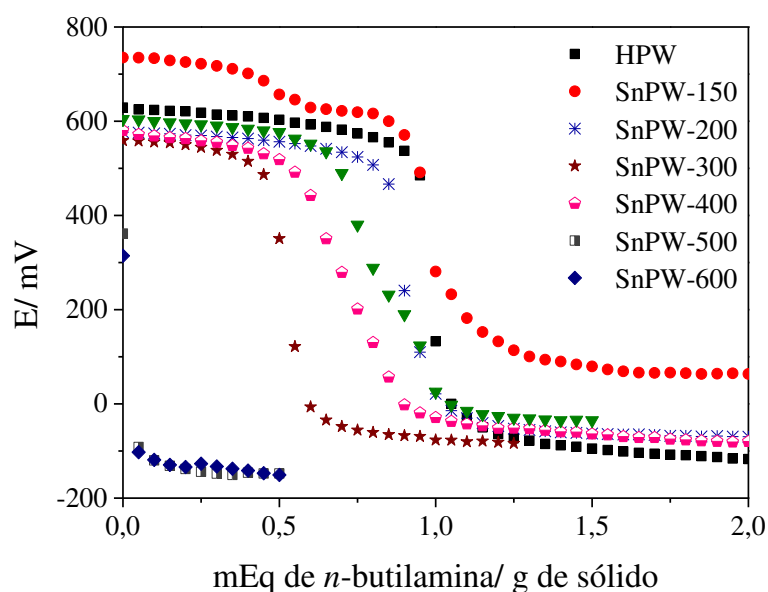


Figura 1-7. Curvas potenciométricas da titulação com *n*-butilamina dos sais de HPW calcinados

As curvas de titulação potenciométrica dos HPSs de HPW calcinados a diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 1-7. É notável o comportamento diferenciado nas curvas dos SnPW-500 e SnPW-600, as quais sugerem que esses heteropolissais possuem menor força ácida que os demais heteropolissais e o precursor HPW.

No geral, a elevação da temperatura durante o tratamento térmico dos SnPW causou uma redução na força dos sítios ácidos, ainda que todos os materiais tenham apresentado sítios ácidos classificados como muito fortes.

Tabela 1-2: Dados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos heteropolissais de Sn²⁺ de HPW calcinados a diferentes temperaturas.

Catalisador	E _i ¹ (mV)	Força ácida ²	Nsa teórico ³	Nsa experimental
HPW	629,0	muito forte	0,9	1,0
SnHPW-150	705,0	muito forte	1,0	1,0
SnHPW-200	576,8	muito forte	0,9	0,9
SnHPW-300	559,0	muito forte	0,9	0,8
SnHPW-400	580,4	muito forte	0,9	0,6
SnHPW-500	361,5	muito forte	1,0	0
SnHPW-600	314,2	muito forte	1,0	0

¹Potencial inicial do eletrôdo. ²Força ácida dos sítios ativos: muito forte (E_i > 100 mV), forte (0 < E_i < 100 mV), fraca (- 100 < E_i < 0 mV) e muito fraca (E_i < - 100 mV) (PIZZIO *et al.*, 2003). ³Considerando que um mol de Sn²⁺ consome um mol de *n*-butilamina e libera um mol de HCl, que por sua vez consome outro mol de *n*-butilamina

O aumento da temperatura de tratamento térmico acompanhado pela redução na acidez dos SnPW é evidenciado pelo deslocamento das curvas potenciométricas destes heteropolissais, para menores valores de mEq de *n*-butilamina/ g de sólido (Figura 1-7). A redução da acidez com o aumento da temperatura de calcinação é também sugerida pela diminuição nos valores de Nsa experimentais para os fosfotungstatos calcinados (Tabela 1-2).

4.1.4. Análise termogravimétrica dos sais de HPAs

Marosi *et al.* (2000) a partir de estudos por DRX e TG, de ácidos anidros (*i.e.*, H₃PW₁₂O₄₀ e H₃PMo₁₂O₄₀) e seus correspondentes anidridos (*i.e.*, PW₁₂O_{38,5} e PMo₁₂O_{38,5}), propuseram que inicialmente há a liberação de água observada em dois eventos térmicos, durante o aquecimento destes materiais. Posteriormente, a partir do ácido anidro, ocorre a formação de anidrido, passando por fases intermediárias até se formar uma solução sólida de fósforo em óxidos metálicos (*i.e.*, β-MoO₃ e α-MoO₃). De Mattos *et al.* (2017) observou

eventos semelhantes para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ puro e suportado em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e atribuiu o primeiro evento térmico a liberação de água fisicamente adsorvida no material e algumas moléculas de água de hidratação. O segundo evento foi atribuído a formação do catalisador anidro e o terceiro, em uma larga faixa de temperatura, a decomposição do ânion de Keggin em anidrido seguido da formação de óxidos (*i.e.*, WO_3 e P_2O_5).

A estabilidade dos sais de HPAs foi examinada por análise termogravimétrica (TG/DTG) e curvas de DSC sobre fluxo de nitrogênio (Figura 1-8). Os termogramas dos diferentes HPAs e seus sais são bem distintos a princípio. No entanto, como esperado para compostos do tipo Keggin, todas elas demonstram três eventos térmicos em faixas semelhantes. O primeiro evento foi observado na faixa de temperatura entre 30 – 145 °C para os HPAs e 30 – 183,9 °C para os respectivos heteropolissais. O segundo observado na faixa de 88 – 244 °C para os HPAs e 77 – 264 °C para os heteropolissais. O terceiro evento observado em uma larga faixa de 294 – 528 °C para os HPAs e 238 – 666 °C para os HPSs.

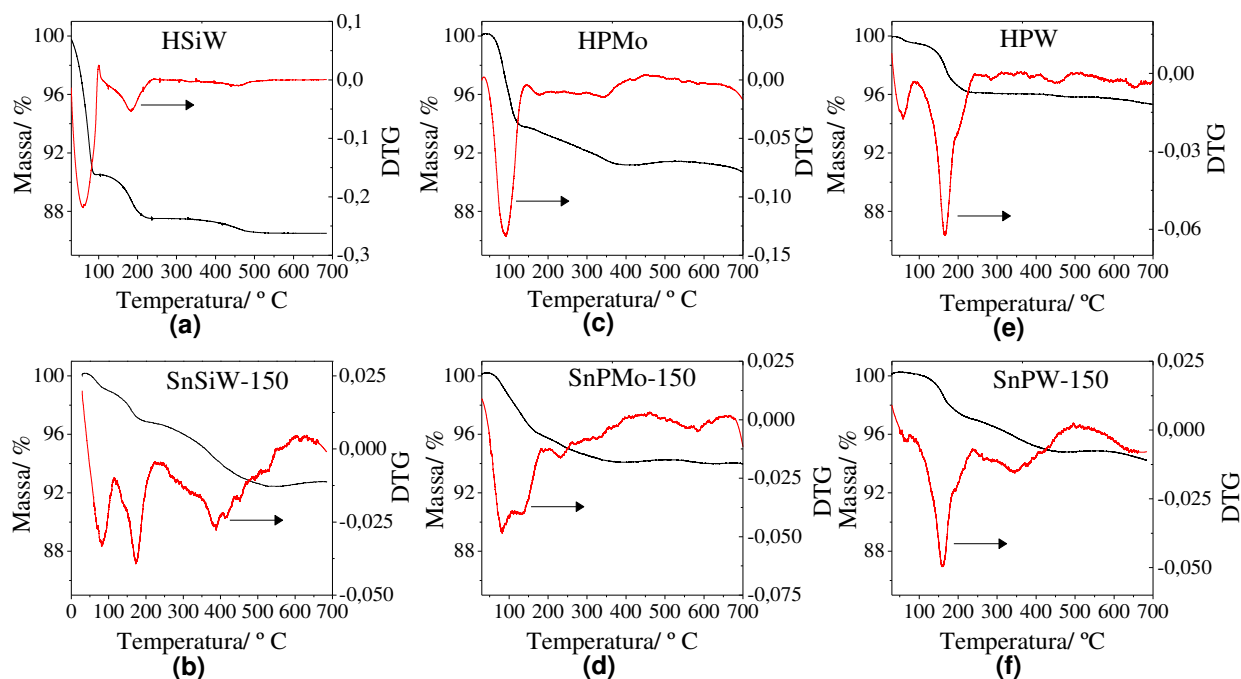


Figura 1-8: Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) dos HPAs e seus respectivos sais de Sn^{2+}

A faixa de temperatura na qual ocorreu cada perda de água foi muito similar para os HPAs e seus respectivos sais de Sn^{2+} . A partir das curvas de TG e DTG (Figura 1-8) é possível estimar o número de moléculas de águas desprendidas durante cada evento térmico (Tabela 1-3). O número de águas de coordenação (*i.e.*, perdidas durante o segundo evento térmico) é menor para todos os três heteropolissais sintetizados, devido ao tratamento a 150 °C. O número de águas fisicamente adsorvidas (*i.e.*, liberadas durante o primeiro evento térmico) pode variar

mais facilmente devido a exposição do material a umidade ambiente, uma vez que estes são higroscópicos.

Tabela 1-3: Número de moléculas de água medidas a partir de curvas termogravimétricas

Catalisador	T (°C) 1º evento	-H ₂ O ¹	T (°C) 2º evento	-H ₂ O	H ₂ O total	T (°C) 3º evento
HPW	30 – 88	1	88 – 244	7	8	412 – 505
SnPW-150	30 – 77	1	77 – 238	4	4	238 – 495
HSiW	30 – 100	17	100 – 240	5	22	422 – 528
SnSiW-150	30 – 116	2	116 – 225	3	5	247 – 549
HPMo	30 – 145	7	145 – 209	1	8	294 – 449
SnPMo-150	30 – 184	5	204 – 264	1	6	462 – 666

¹Número de águas por mol do composto calculado pela equação: $n\text{H}_2\text{O} = (\text{MM} \times \Delta\text{m}\%) / 1800 - (18 \times \Delta\text{m}\%)$. MM = massa molecular do composto anidro e $\Delta\text{m}\%$ = a variação na percentagem de massa observada para cada evento.

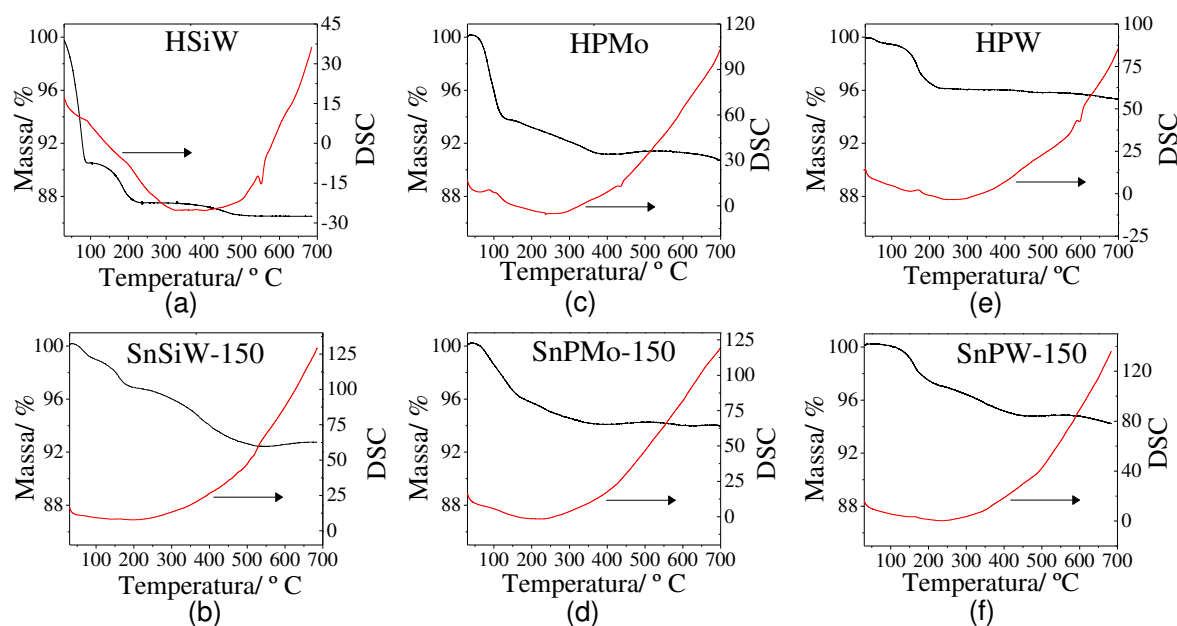


Figura 1-9: Curvas termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos HPAs e seus respectivos sais de Sn²⁺

As curvas de DSC dos três HPAs e seus respectivos sais tratados a 150 °C são apresentadas na (Figura 1-9). É possível notar um pico exotérmico nas curvas de DSC para os três HPAs (*i.e.*, HSiW em 551 °C, HPMo em 435 °C e HPW em 597 °C), sinalizando onde ocorreu a decomposição do ânion de Keggin a óxidos.

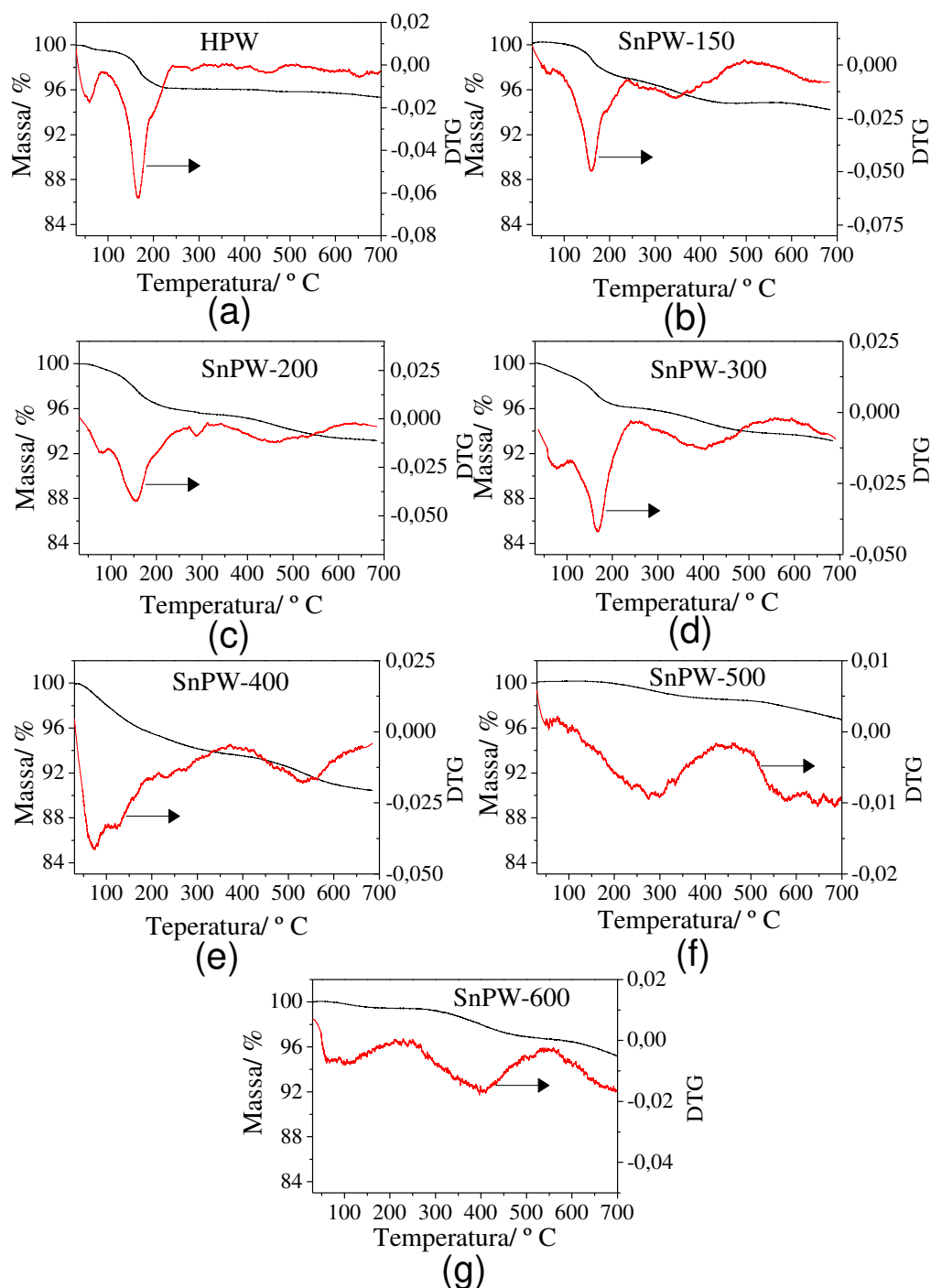


Figura 1-10: Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) do HPW e seus respectivos sais de Sn^{2+} tratados termicamente

Mendéz *et al.* (2011) e Dong *et al.* (2017) relataram o aparecimento de picos nas curvas de DSC em temperaturas parecidas, para sais de HPW e HSiW de Cu^{2+} e Al^{3+} e sais de HSiW de Cu^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente. As curvas de TG e DTG dos heteropolissais de HPW tratados termicamente a diferentes temperaturas são apresentados a seguir (Figura 1-10). As curvas de

TG e DTG do HPW se difere dos demais, ao passo que, é possível notar um perfil semelhante entre as curvas termogravimétricas dos HPSs tratados de 150 °C a 400 °C.

Para estes, ocorrem dois eventos térmicos na faixa de 30 °C a 284 °C atribuídos a liberação de moléculas de água, e um terceiro evento térmico, em uma ampla faixa de temperatura, atribuído a formação do ácido anidro e consequente decomposição do ânion de Keggin a óxidos (DE MATTOS *et al.*, 2017; MAROSI *et al.*, 2000).

O SnPW-500 e SnPW-600 também apresentaram termogramas semelhantes, apresentando um evento térmico principal em uma larga faixa de temperatura, o qual foi atribuído a liberação de água. A semelhança no perfil de algumas curvas indica que esses materiais possuem estruturas parecidas, essas semelhanças foram também observadas nos padrões de DRX destes heteropolissais. O número de moléculas de água liberadas em cada evento térmico dos sais de HPW tratados termicamente podem ser conferidas na Tabela 1-4.

Tabela 1-4: Número de moléculas de água medidas a partir das curvas termogravimétricas.

Catalisador	T (°C)	-H ₂ O ¹	T (°C)	-H ₂ O	H ₂ O total	T (°C)
	1º evento		2º evento			3º evento
HPW	30 – 88	1	88 – 244	7	8	412 – 505
SnPW-150	30– 77	1	77– 238	4	4	238 – 495
SnPW-200	30– 94	1	94 – 288	7	8	288 – 634
SnPW-300	30– 104	2	104 – 233	5	7	233 – 554
SnPW-400	30-97	3	97 – 216	5	8	372 – 661
SnPW-500	75– 424	2	-	-	2	-
SnPW-600	30– 210	1	244 – 532	-	1	-

¹Número de águas por mol do composto calculado pela equação: $nH_2O = (MM \times \Delta m\%) / 1800 - (18 \times \Delta m\%)$. MM = massa molecular do composto anidro e $\Delta m\%$ = a variação na porcentagem de massa observada para cada evento.

HPAs são conhecidos por adsorverem diferentes quantidades de água dependendo do método de preparação e condições de armazenamento (DIAS *et al.*, 2007). Embora esperado que com o aumento da temperatura de calcinação dos sais de HPW o número de águas diminuísse, houve um aumento no número de águas para os materiais que estavam a mais tempo estocados e que são mais frequentemente manipulados.

Os termogramas dos HPSs tratados a 500 e 600 °C não apresentam o terceiro evento atribuído a decomposição do ânion de Keggin (Figura 1-9 e Tabela 1-3), uma vez que esta decomposição já ocorreu durante a própria calcinação desses materiais (MAROSI *et al.*, 2000).

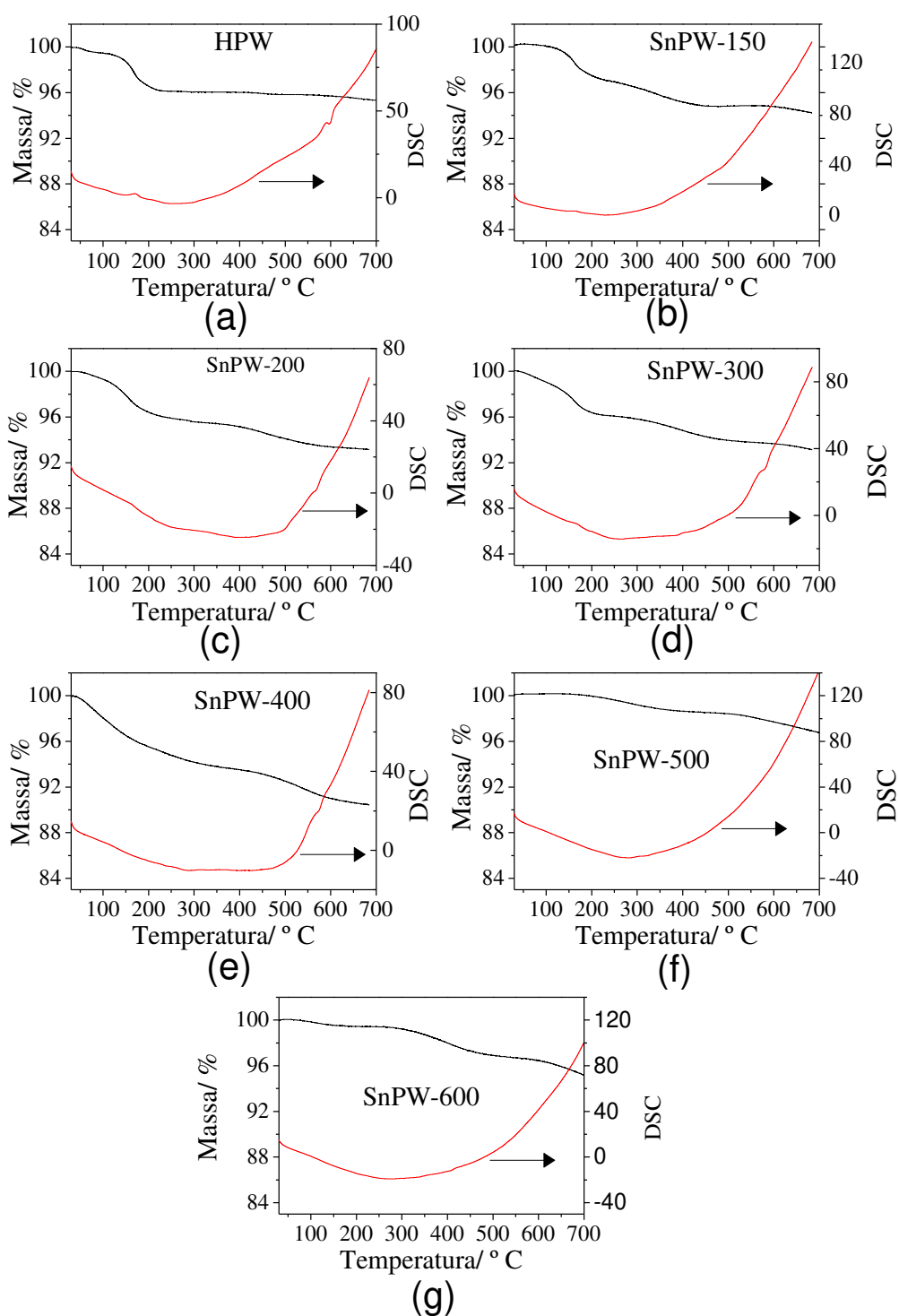


Figura 1-11: Curvas termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do HPW e seus respectivos sais de Sn^{2+} tratados termicamente

As curvas de DSC obtidas para os sais de HPW tratados termicamente podem ser conferidas na Figura 1-11. A temperatura de decomposição da rede P-O-W do ânion de Keggin (*i.e.*, formação de WO_3) pode ser facilmente percebida pelo aparecimento de picos exotérmicos

nas curvas de DSC (*i.e.*, HPW em 598 °C, SnPW-200 em 570 °C, SnPW-300 em 579 °C e SnPW-400 em 575 °C) para os sais tratados até os 400 °C. Mendéz *et al.*, (2011) observaram o aparecimento de picos nas curvas de DSC, durante a caracterização de sais de HPW de Cu^{2+} e Al^{3+} , em temperaturas parecidas. Não são observados esses picos para o SnPW-500 e SnPW-600 devido a decomposição do ânion durante o próprio processo de calcinação.

4.1.5. Análises texturais

Conhecer as propriedades texturais de um catalisador passa a ser importante para correlacioná-las a sua atividade catalítica bem como entender a influência do grau de substituição dos hidrogênios dos HPAs por cátions de Sn^{2+} na estrutura terciária desses compostos. Na Tabela 1-5 são mostrados os valores de áreas superficial, volume e tamanho de poro para os HPSs de Sn(II) e seus precursores HPAs. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 são apresentados na Figuras 1-15 e 1-16.

Tabela 1-5: Propriedades estruturais dos heteropolissais de estanho (II)

Amostras	Área superficial	Volume de poros	Diâmetro de poro
	(m^2/g)	(cm^3/g)	(nm)
	Método Multipoint BET	Método DFT	Método DFT
HPMo	15,8	0,017	3,79
SnPMo-150	12,4	0,015	3,55
HSiW	8,2	0,015	3,63
SnSiW-150	5,7	0,007	2,77
HPW	10,7	0,018	2,77
SnPW-150	9,6	0,011	2,77
SnPW-200	9,4	0,011	3,17
SnPW-300	3,1	0,006	4,14
SnPW-400	8,8	0,011	3,17
SnPW-500	1,3	0,027	3,63
SnPW-600	8,8	0,022	3,63

As informações contidas na Tabela 1-5 estão diretamente relacionadas a estrutura terciária dos heteropolicompostos do tipo Keggin (MISONO, 2001). Heteropolicompostos do

tipo Keggin possuem baixa área superficial (i.e. $< 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Embora exista uma diferença no raio iônico ($\text{H}^+ = 0,35 \text{ \AA}$ e $\text{Sn}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$) a troca de hidrogênios por cátions de Sn^{2+} não afetou consideravelmente a área superficial. Isso vale também para alguns dos fosfotungstatos submetidos ao tratamento térmico com diferentes temperaturas.

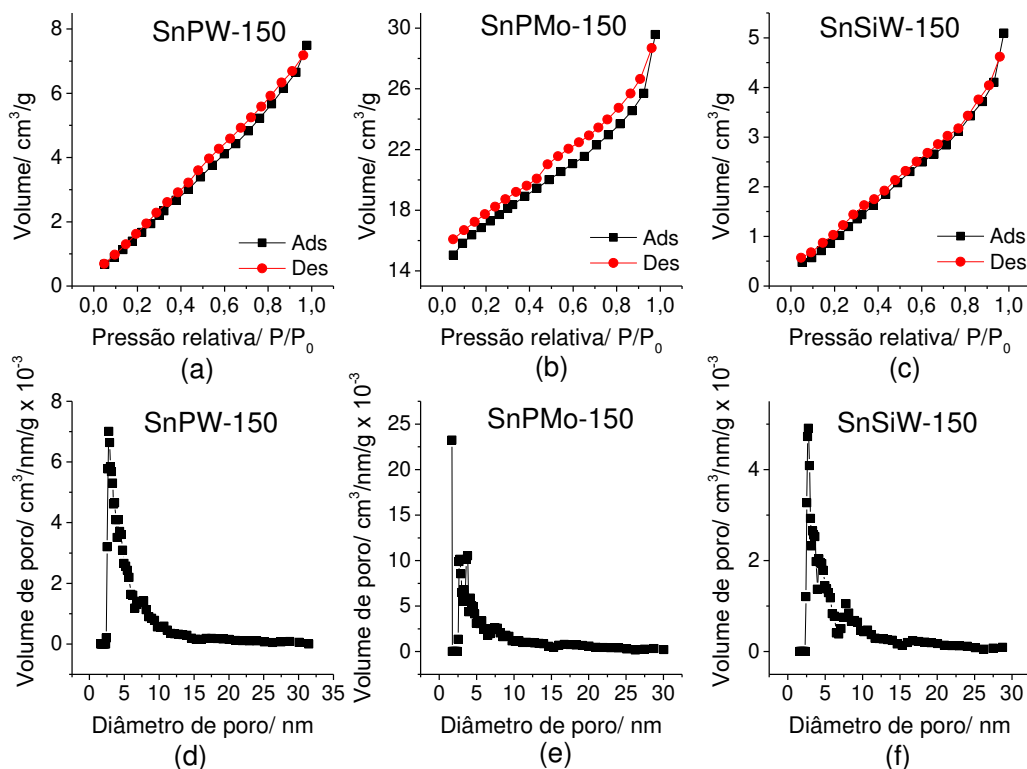


Figura 1-12: Isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 e curvas de distribuição de poros dos heteropolissais secos a $150 \text{ }^\circ\text{C}$

Verifica-se pelos diâmetros de poros (Tabela 1-5) e curvas de distribuição de poros (Figuras 1-12 e 1-13) que os heteropolissais, independente de sua natureza ou temperatura de tratamento, são materiais mesoporosos (poros de 2 a 50 nm de diâmetro). Porém estão muito próximos do limite com os materiais microporosos ($< 2 \text{ nm}$ de diâmetro) (THOMMES *et al.*, 2015; SING *et al.*, 1985).

O primeiro passo na interpretação de uma isoterma de fisiosorção é a inspeção de sua forma, as quais podem ser consultadas nos anexos deste capítulo. A classificação das isotermas de fisiosorção e alças de histerese associadas a elas foi proposta pela IUPAC (SING *et al.*, 1985). Isotermas do tipo III não apresentam ponto B, não ocorrendo formação identificável de monocamada. O ponto B ocorre no meio da seção anterior a seção quase linear, região similar a uma curva de função $f(x) = \log x$ em baixos valores de P/P_0 . Isotermas do tipo V possuem forma semelhante ao tipo III em baixos valores de P/P_0 , o que pode ser atribuído a interações

adsorbato-adsorvente relativamente fracas. Neste caso, o agrupamento molecular é seguido pelo preenchimento dos poros em maiores valores de P/P_0 (THOMMES *et al.*, 2015). O modelo de BET considera um sólido ideal, sem imperfeições e ausentes de impurezas ou defeitos, ou seja, um sólido com superfície homogênea (TEIXEIRA *et al.*, 2001), porém os heteropolissais não são sólidos ideais, com superfície regular.

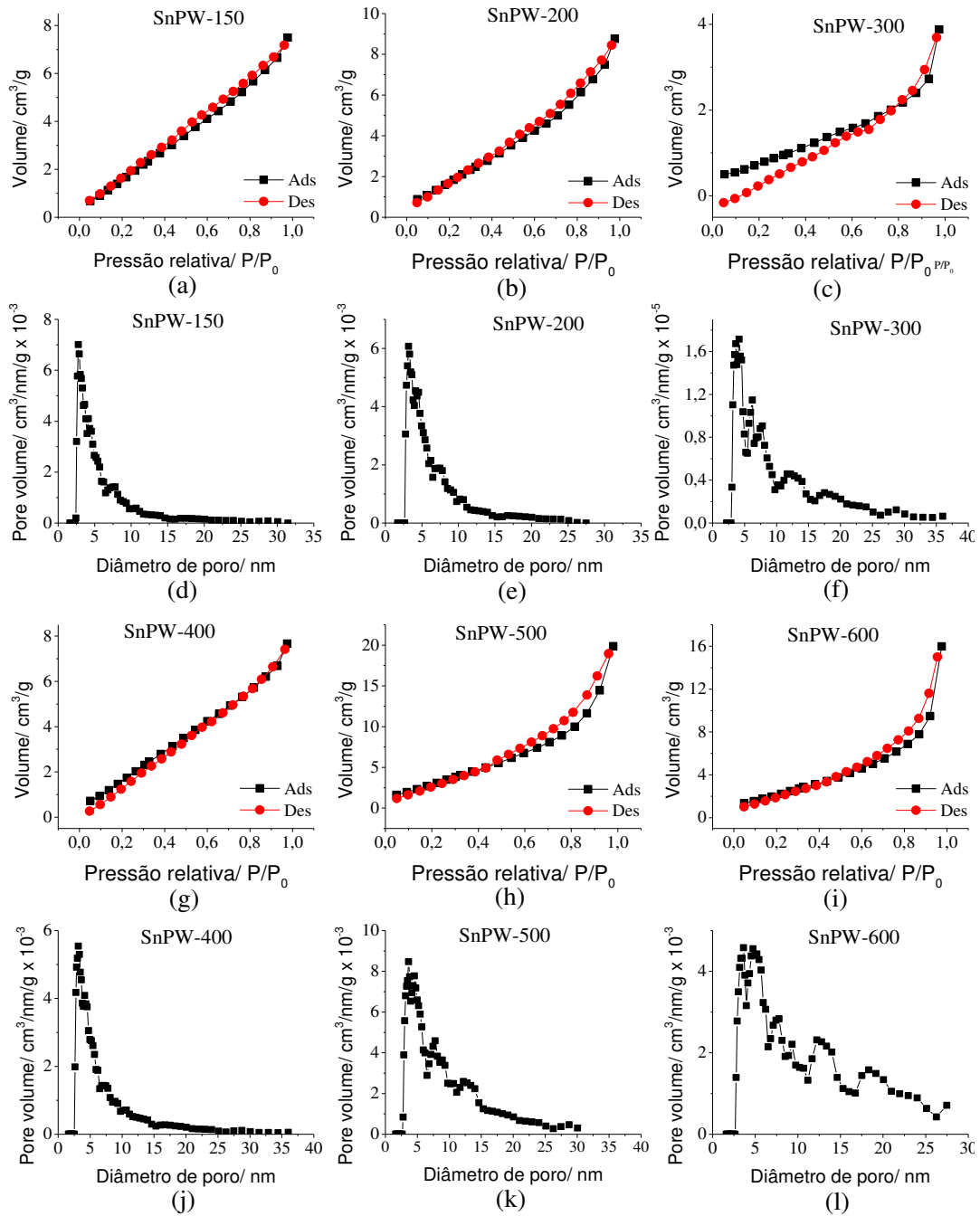


Figura 1-13: Isothermas de adsorção/ dessorção de N_2 e curvas de distribuição de poros dos fosfotungstatos de Sn(II) tratados a diferentes temperaturas

As isotermas dos HPSs secos a 150 °C e dos fosfotungstos apresentadas nas Figuras 1-15 a-c e 1-16 a-c e g-i podem ser classificadas entre os tipos III e V característicos de materiais não porosos, microporosos e mesoporosos, de acordo com a recomendação da IUPAC. As isotermas apresentam pequenas diferenças entre as curvas de adsorção e dessorção chamadas de histereses. De acordo com a classificação da IUPAC são mais parecidas com histereses do tipo H3, que são características de agregados de partículas em forma de placas originando poros em forma de fendas (SING *et al.*, 1985; TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A inserção de cátions de Sn²⁺ na estrutura original dos HPAs de Keggin, bem como diferentes temperaturas de tratamento térmico, não foram capazes de afetar de forma importante a estrutura terciária destes materiais (*i.e.* área superficial e porosidade).

4.1.6. Análises de MEV e EDS do SnHPW-150 e seu precursor HPW

Análises de EDS representam uma ferramenta importante do MEV para caracterização de diversos materiais, pois permite a identificação da composição da amostra, mesmo que de forma qualitativa, em pontos específicos da imagem (CRUZ *et al.*, 2006). No entanto as condições da superfície da amostra são de extrema importância. Para as medições são necessárias superfícies polidas pois a rugosidade pode aumentar consideravelmente o erro da quantificação do espectro obtido. A rugosidade da amostra influencia diretamente na quantidade de raios-X característicos que chegam ao detector (DEAVID *et al.*, 2007 p.56).

Análises semi-quantitativas de EDS dos HPAs precursores, heteropolissais de estanho (II) secos a 150 °C e dos fosfotungstos tratados a diferentes temperaturas foram obtidas para auxiliar na caracterização dos catalisadores. Os espectros de MEV/EDS podem ser consultados no ANEXO II deste capítulo. Os resultados da análise semi-quantitativa podem ser conferidos na Tabela 1-6.

Foram confirmados a presença de todos os elementos esperados na composição dos materiais testados. Átomos de hidrogênio não são detectáveis por EDS, por isso não aparecem nos resultados experimentais. Não foi detectado a presença de cloro nas amostras, indicando que todo o estanho do precursor está na forma de heteropolissais e corroborando com os resultados de raios-X. Nota-se que os dados experimentais seguem a tendência dos valores teóricos, apresentando uma boa concordância entre os resultados, considerando que se trata de uma análise semi-quantitativa.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos catalisadores foram obtidas e podem ser apreciadas nos Apêndices deste capítulo. Para os

fosfotungstatos obteve-se imagens somente para alguns HPSs representativos (*i.e.*, tratados a 150, 300 e 500 °C). Ao se comparar as imagens MEV dos precursores HPAs com as imagens de seus respectivos HPSs, é possível observar que características como quinás são menos pronunciadas para as imagens dos heteropolissais. Isso sugere uma redução no grau de cristalinidade e foi também observado por meio dos difratogramas obtidos após a substituição dos hidrogênios por Sn²⁺ (Seção 4.1.2 deste capítulo).

Tabela 1-6: Resultados semi-quantitativos de MEV/EDS dos heteropolissais de estanho (II) e precursores

Exp.	Resultado	Catalisador	Massa (%)			
			Sn	X ¹	M ²	O
1		HPMo	0	2	63	35
2		SnPMo-150	9	2	57	32
3		HSiW	0	1	77	22
4		SnSiW-150	8	1	71	20
5	Teórico	HPW	0	1	77	22
6		SnPW-150	6	1	72	21
7		SnPW-300	6	1	72	21
8		SnPW-500	6	1	72	21
9		HPMo	0	2	62	36
10		SnPMo-150	8	2	58	32
11		HSiW	0	1	84	15
12	Experimental	SnSiW-150	5	1	80	14
13		HPW	0	1	81	18
14		SnPW-150	7	1	74	18
15		SnPW-300	7	1	73	20
16		SnPW-500	9	1	70	19

¹Heteroátomo central do ânion de Keggin (*i.e.* Si ou P). ²Metal do ânion de Keggin (*i.e.* W ou Mo).

Outra observação importante é a visível redução no tamanho das partículas. As partículas que compõem os heteropolissais são visivelmente menores do que as que compõem os HPAs. Embora não tenham sido observadas mudanças consideráveis nas propriedades estruturais (*i.e.* com a obtenção de isotermas de adsorção/ dessorção de N₂) A redução no tamanho das partículas sugerem mudanças na morfologia dos materiais após o procedimento

de inserção dos cátions de Sn^{2+} . Todavia não se pode afirmar que os tratamentos térmicos dos fosfotungstatos tiveram os mesmos efeitos (Anexo VI).

4.2. Heteropolissais de Sn(II) parcialmente substituídos

4.2.1. Análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC)

O aquecimento dos heteropolissais sob temperatura controlada e atmosfera de N_2 , análise termogravimétrica (TG), permite identificar e quantificar eventos de degradação, característicos de heteropolicompostos do tipo Keggin. Os eventos de perda de massa dos HPSs de Sn(II) e seus precursores foram calculados usando-se a primeira derivada da curva de termogravimetria (DTG). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi obtida baseada no princípio do fluxo de calor, e é útil na determinação de entalpias e temperaturas de fusão e cristalização, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea.

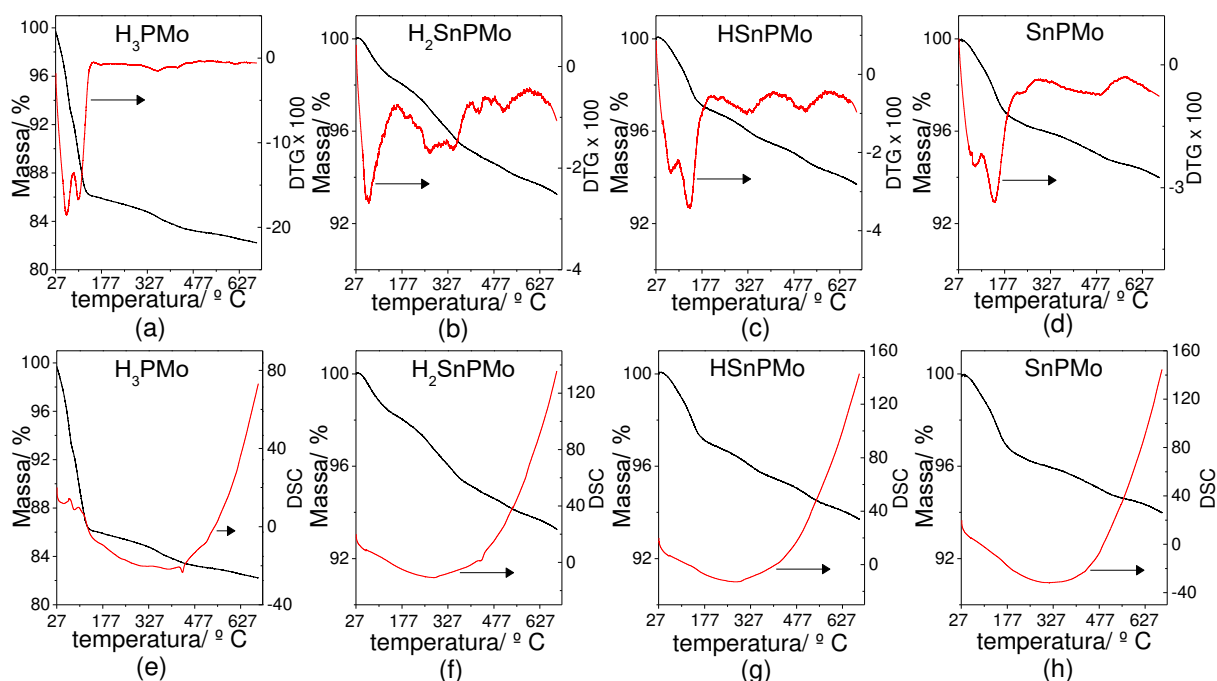


Figura 1-14: Termogramas dos fosfomolibdatos com diferentes níveis de substituição calcinados a 300 °C. Curvas de TG/DTG (a) – (d) e curvas de TG/DSC (e) – (h)

As curvas de TGA/DTG e TGA/DSC obtidas para os heteropolissais de Sn(II) parcialmente substituídos são apresentadas a nas Figuras 1-14, 1-15 e 1-16 para os fosfomolibdatos, fosfotungstatos e silicotungstatos, respectivamente.

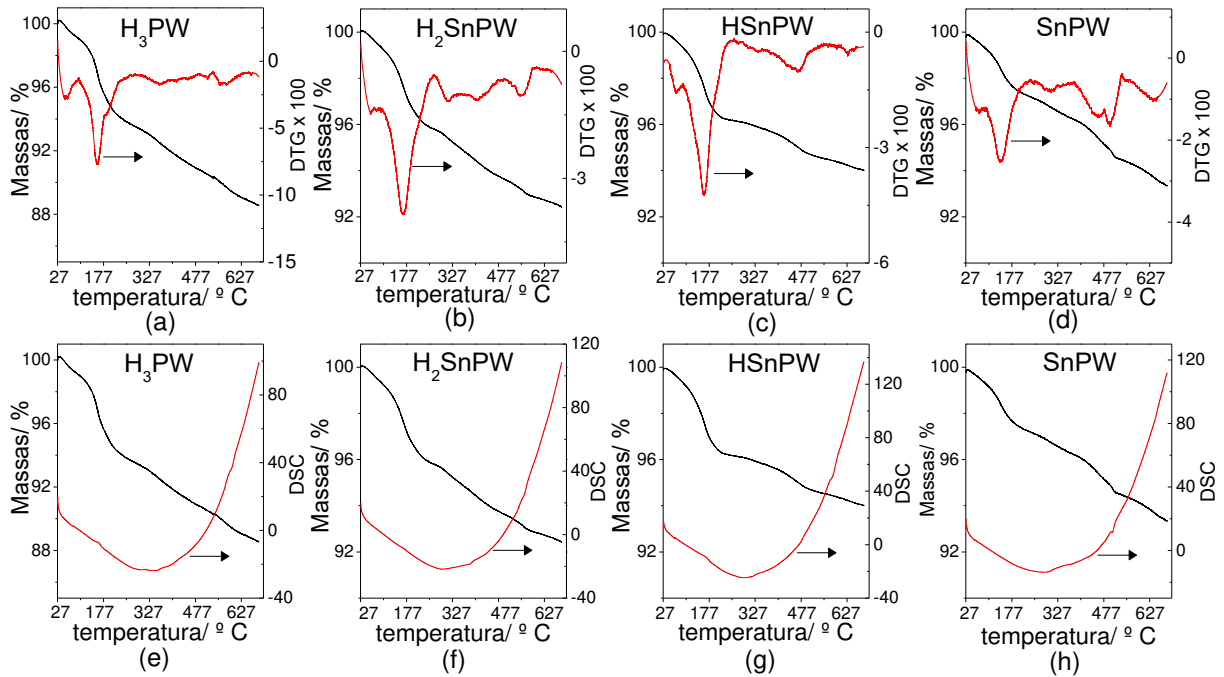


Figura 1-15: Termogramas dos fosfotungstos com diferentes níveis de substituição calcinados a 300 °C. Curvas de TG/DTG (a) – (d) e curvas de TG/DSC (e) – (h)

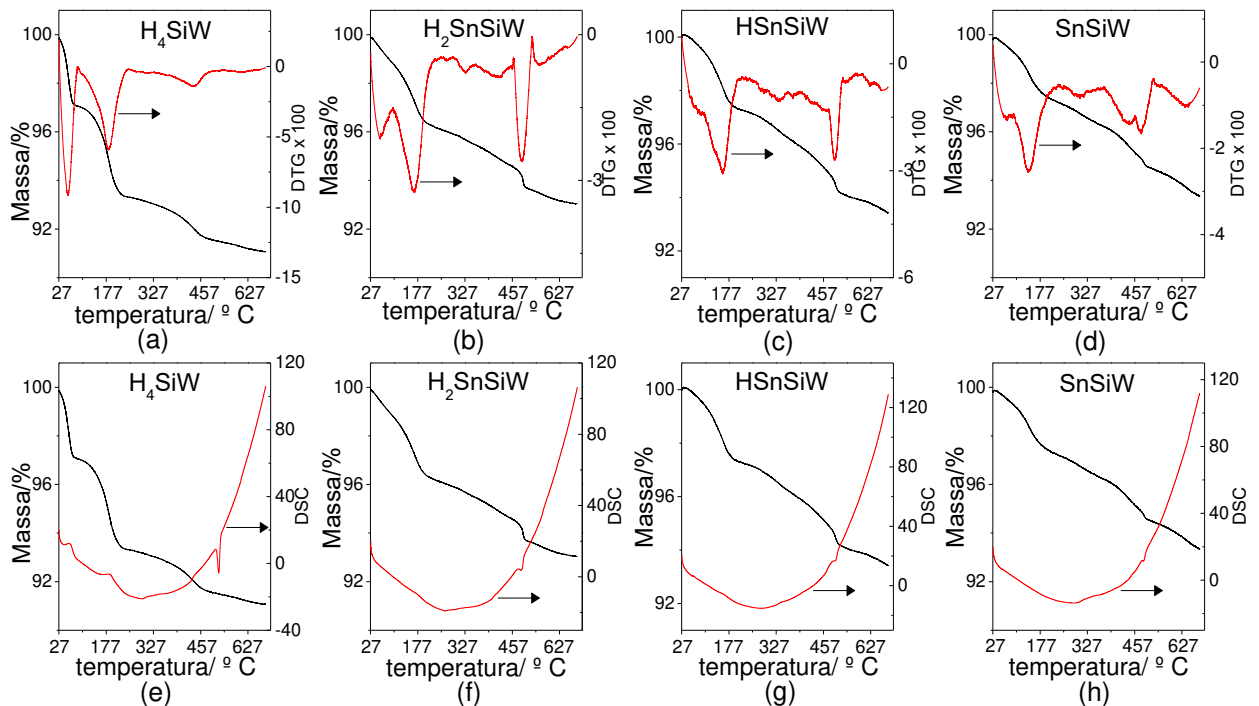
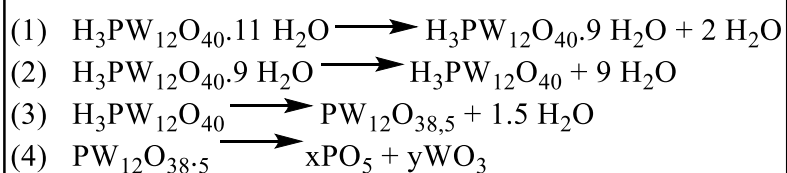


Figura 1-16: Termogramas dos fosfomolibdatos com diferentes níveis de substituição calcinados a 300 °C. Curvas de TG/DTG (a) – (d) e curvas de TG/DSC (e) – (h)

A curva DTG permite diferenciar os tipos de água responsáveis por cada evento de decomposição (*i.e.* águas zeolíticas ou de adsorção e águas de cristalização, ou de coordenação) (MICEK-ILNICKA, 2009). Nas curvas de TGA/DTG dos heteropolissais e seus precursores heteropoliácidos (curvas na parte superior das Figuras 1-14 a 1-16) é possível notar a presença de dois eventos consecutivos até os 277 °C. Estes são atribuídos a perda de água adsorvida no material seguido da perda de moléculas de águas de coordenação, respectivamente.

No geral, mais um ou dois eventos são observados acima dos 277 °C para todos os materiais, os quais se devem a formação de anidrido seguida da decomposição da rede do ânion de Keggin. Conforme exemplificado nas equações apresentadas no Esquema 1-2, esses eventos já são relatados para POMs do tipo Keggin (DIAS *et al.*, 2007 e DE MATTOS *et al.*, 2017).



Esquema 1-2: Estapas da decomposição térmica do ácido fosfotúngstico

A decomposição da rede que forma o ânion de Keggin, conforme exemplificada na Esquema 1-2-(4), é marcada pela presença de picos exotérmicos nas curvas de DSC (parte inferior das Figuras 1-14 a 1-16) na região entre 402 e 552 °C (MICEK-ILNICKA, 2009).

A sequência dos HPAs anidros em termos de estabilidade térmica é observada como: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (XIAN-E *et al.*, 1997). Relacionando-se a temperatura onde surgem os picos na curva DSC com o grau de substituição de cada heteropoliácidos (Figura 1-17) confirma-se essa sequência. Percebe-se também um padrão onde a inserção de cátions de Sn^{2+} na estrutura diminui a estabilidade térmica para os compostos contendo tungstênio. Como não apareceram picos na curva de DSC para os heteropolissais $\text{HSnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{1,5}\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ não foi possível verificar sua estabilidade térmica ao se variar o grau de substituição de H^+ por cátions de Sn^{2+} . Porém a substituição do primeiro próton ácido dos fosfomolibdatos parece não afetar a estabilidade do ânion de Keggin.

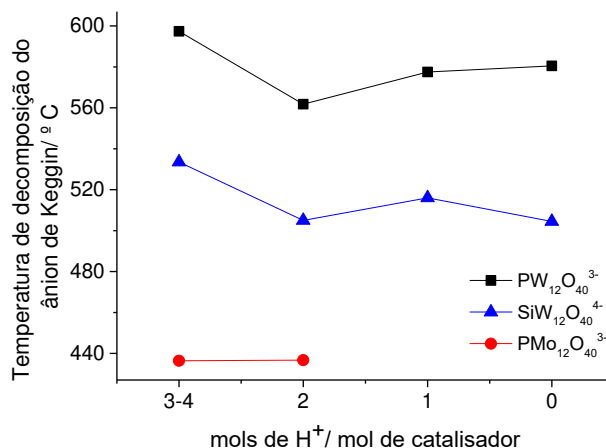


Figura 1-17: Temperatura de decomposição do ânion de Keggin determinada por DSC

Segundo Mickek-Ilnicka (2009) a água pode influenciar nas estruturas primárias e secundárias dos HPAs, as quais são investigadas nas análises de IV e DRX, respectivamente. A quantidade de água presente na estrutura de catalisadores pode exercer influência sobre os resultados de testes catalíticos, favorecendo ou desfavorecendo a ocorrência da reação. Também influencia diretamente na estrutura da fase cristalina dos heteropoliácidos, como exemplificado na Tabela 1-7, as quais podem ser classificadas como cúbica, triclínica ou tetragonal (ALMEIDA, 2012; MICKEK-ILNICKA, 2009).

Tabela 1-7: Ácido fosfotúngstico com diferentes graus de hidratação¹

Fórmula	Classificação
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .29.H ₂ O	Cúbica
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .13.H ₂ O	Triclínica
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .6.H ₂ O	Cúbica
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Tetragonal

¹(ALMEIDA 2012).

As faixas de temperaturas em que ocorrem os eventos observados nas curvas de TG/DTG, bem como número de moléculas de água perdidas nos primeiros eventos são apresentados na Tabela 1-8.

Tabela 1-8: Dados obtidos dos HPAs parcialmente substituídos tratados a 300 °C

Catalisador	T (°C)	-	T (°C)	-H ₂ O	Total H ₂ O	T (°C)
	1° evento	H ₂ O ¹	2° evento			3° evento
HPW	30-99	2	99-281	9	11	-
H ₂ Sn _{0.5} PW	30-101	1	101-267	6	7	-
HSnPW	30-87	1	87-260	5	6	340-551
SnPW	30-283	6	343-616	-	6	-
HPMo	30-88	9	88-148	7	16	297-504
H ₂ Sn _{0.5} PMo	30-156	2	156-427	5	7	-
HSnPMo	30-93	1	93-196	3	4	234-396
Sn _{1.5} PMo	30-92	1	92-215	3	4	301-568
HSiW	30-88	5	88-249	6	11	249-537
H ₂ SnSiW	30-98	2	98-244	5	7	491-531
HSn _{1.5} SiW	30-91	1	91-209	4	5	511-521
Sn ₂ SiW	30-79	1	79-227	4	5	486-526

¹Número de águas por mol do composto calculado pela equação: $n\text{H}_2\text{O} = (\text{MM} \times \Delta m\%) / 1800 - (18 \times \Delta m\%)$. MM = massa molecular do composto anidro e $\Delta m\%$ = a variação na percentagem de massa observada para cada evento.

Pode ser observado que mesmo após o tratamento dos heteropolissais parcialmente substituídos a 300 °C as águas de hidratação são mantidas. Os precursores heteropolíácidos, os quais não foram submetidos a tratamento térmico, naturalmente possuem um número mais elevado de água por mol do composto devido a sua natureza altamente higroscópica.

Nota-se nos dados apresentados na Tabela 1-8 que o número de águas de coordenação (*i.e.* que compõem a estrutura secundária do ânion de Keggin) permanecem constante nos heteropolissais mais substituídos (*i.e.* com um ou nenhum próton).

4.2.2. Medida da força ácida dos heteropolissais

Shimizu e Satsuma (2011) afirmam que a atividade dos catalisadores ácidos pode ser parcialmente racionalizada por um conceito geral de reações catalisadas por ácidos típicos, isto é, a atividade depende da força, quantidade e tipo (Brønsted e Lewis) do sólido ácido. Neste contexto se torna fundamental mensurar a força ácida bem como o número de sítios ácidos dos heteropolissais de Sn(II).

A partir das curvas potenciométricas obtidas com a titulação dos heteropolissais de Sn(II) e seus precursores (Figura 1-18), com *n*-butilamina, foi possível determinar a força ácida e número de sítios ácidos dos catalisadores. A medida de potencial de eletrodo é um indicador das propriedades ácidas das partículas sólidas dispersas. O potencial inicial do eletrodo (E_i) indica a força ácida máxima dos sítios superficiais e o valor (meq/ g de sólido) onde a segunda derivada é igual a zero indica o número total de sítios ácidos (Nsa) (VILLABRILLE *et al.* 2002; PIZZIO *et al.* 2003).

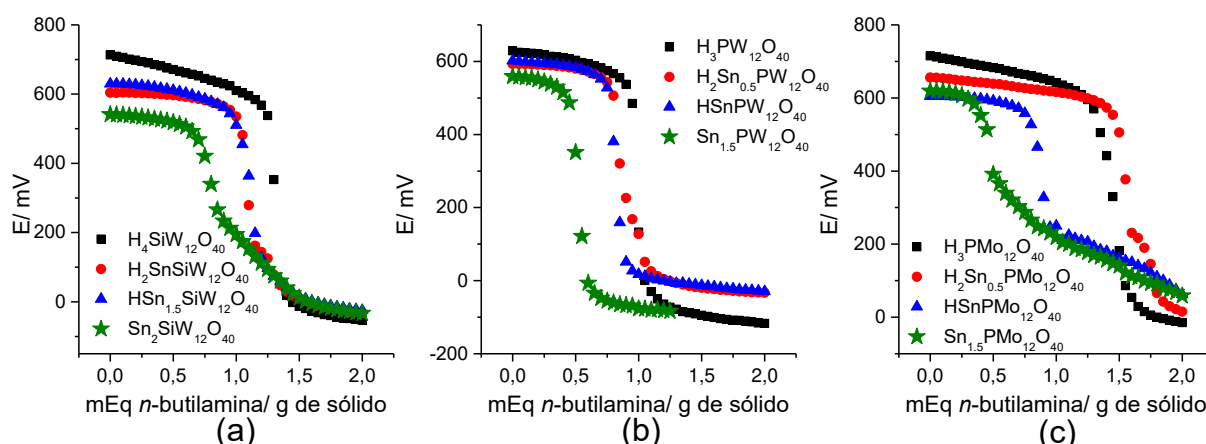


Figura 1-18: Curvas titulométricas dos HPAs de Keggin parcialmente substituídos por Sn^{2+} tratados a $300\text{ }^\circ\text{C}$

Analisando as curvas apresentadas na Figura 1-18 percebe-se uma ligeira perda na acidez desses catalisadores, ao mesmo tempo em que há uma redução do Nsa superficiais, na medida em que os hidrogênios são substituídos por cátions de Sn^{2+} . Isso é evidenciado pelo deslocamento das curvas titulométricas para menores valores de potencial, e para menores valores de (mEq/g de sólido) ao se aumentar o grau de substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} , respectivamente.

A perda no Nsa na medida em que se substitui os hidrogênios por cátions de Sn^{2+} fica evidente com os valores de Nsa obtidos das curvas potenciométricas, apresentados na Tabela 1-9. Note que há concordância dos valores de Nsa teóricos presentes na Tabela 1-9 (calculados a partir da fórmula química do composto) com aqueles obtidos experimentalmente a partir das curvas potenciométricas. Algumas pequenas diferenças são notadas entre alguns dos valores teóricos e experimentais. O íon Sn^{2+} possui os orbitais 5p vazios (distribuição eletrônica (Kr) $4d^{10} 5s^2$) o que permite a este íon receber mais de um par de elétrons, ou seja, é possível ele reagir até com duas moléculas de *n*-butilamina, dependendo da demanda estérica.

Tabela 1-9: Força ácida dos HPAs de Keggin com H⁺ parcialmente trocados por Sn tratados a 300 °C

Catalisador	E _i ¹ (mV)	Força ácida ²	Nsa ³ teórico	Nsa experimental
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	625,0		1,0	1,0
H ₂ Sn _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	592,8	muito forte	1,0	1,0
HSnPW ₁₂ O ₄₀	600,4		0,6	0,8
Sn _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀	558,1		0,5	0,5
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	712,0		1,4	1,5
H ₂ Sn _{0,5} PMo ₁₂ O ₄₀	655,4	muito forte	1,5	1,6
HSnPMo ₁₂ O ₄₀	604,3		1,0	0,9
Sn _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	619,2		0,7	0,5
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	709,0		1,3	1,3
H ₂ SnSiW ₁₂ O ₄₀	603,8	muito forte	1,0	1,1
HSn _{1,5} SiW ₁₂ O ₄₀	629,9		0,8	1,1
Sn ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	540,6		0,6	0,8

¹Potencial inicial do eletrodo. ²Força ácida dos sítios ativos: muito forte (E_i > 100 mV), forte (0 < E_i < 100 mV), fraco (- 100 < E_i < 0 mV) e muito fraco (E_i < - 100 mV) (PIZZIO *et al.*, 2003). ³Número de sítios ácidos.

4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (IN-TF/RTA)

A estrutura primária dos polioxometalatos, nesse caso o próprio ânion de Keggin, pode ser comprovada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Estão presentes no espectro IV-TF dos heteropoliácidos do tipo Keggin as bandas características das ligações que o compõe, na região entre 700 e 1200 cm⁻¹ (KUMAR *et al.*, 2011). Os espectros IV-TF dos catalisadores HPSs de Sn(II), bem como os dos precursores HPAs, foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ e são apresentados a seguir nas Figuras 1-19 a 1-21, expandidos na região de interesse (i.e. 400 a 1900 cm⁻¹).

Estão presentes nos espectros de todos os HPSs as bandas de absorção características da estrutura do ânion de Keggin, e presentes no respectivo precursor HPA. Desta forma se

confirma a retenção da estrutura original do ânion após a substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} , em todos os níveis de substituição.

A região conhecida como “impressão digital” do ânion de Keggin possui quatro bandas de absorção distintas na região entre 1100 e 500 cm^{-1} atribuídas a vibrações de estiramento assimétrico (ν_{as}) (Figura 1-19).

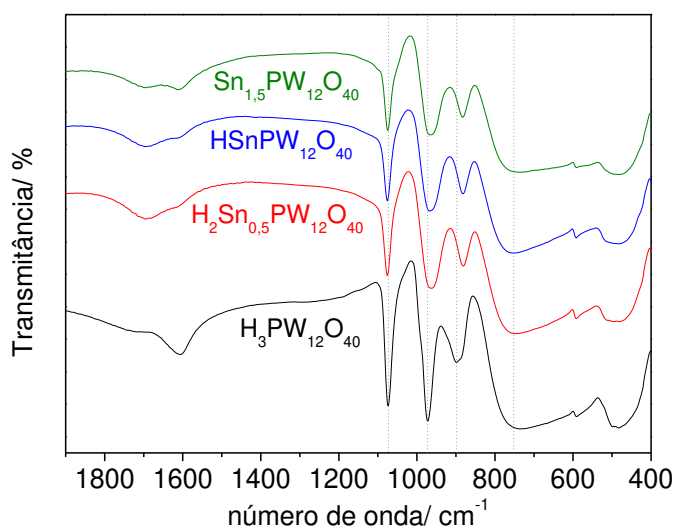


Figura 1-19: Espectro de IV-TF/RTA expandido dos fosfotungstos de Sn(II)

A banda que aparece em maior número de onda é das ligações X-O (X= P ou Si). Em seguida vem a banda de absorção característica do estiramento das ligações $\text{M}=\text{O}_t$ (O_t = oxigênio terminal). A próxima banda de absorção é atribuída ao estiramento das ligações $\text{M}-\text{O}_v-\text{M}$ (O_v = oxigênio do vértice dos octaedros, compartilhados em ponte) sendo $\text{M} = \text{W}$ ou Mo . As bandas de absorção em menores número de onda são provenientes do estiramento das ligações $\text{M}-\text{O}_a-\text{M}$ (O_a = oxigênio das arestas dos octaedros, ligados a três átomos M e ao átomo central X) (POPA *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2011; ALIZADEH *et al.*, 2008).

As bandas de absorção do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 1-19) em 1073 , 972 , 898 e 751 cm^{-1} são referentes a $\nu_{\text{as}} \text{P}-\text{O}$, $\nu_{\text{as}} \text{W}=\text{O}$, $\nu_{\text{as}} \text{W}-\text{O}_v-\text{W}$ e $\nu_{\text{as}} \text{W}-\text{O}_a-\text{W}$ respectivamente. É possível observar o deslocamento das bandas de absorção em 972 e 899 cm^{-1} para menores valores de energia (*i.e.* 962 e 880 cm^{-1} , respectivamente) ao se inserir os cátions de Sn^{2+} independentemente do nível de substituição.

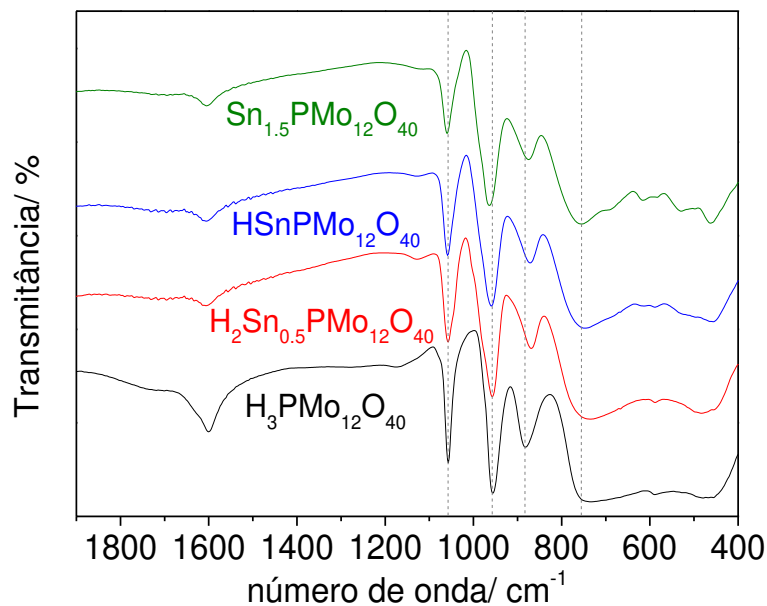


Figura 1-20: Espectro de IV-TF/RTA expandido dos fosfomolibdatos de Sn(II)

As bandas de absorção do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 1-20) em 1015, 977, 910 e 750 cm^{-1} são referentes a $\nu_{\text{as}} \text{P-O}$, $\nu_{\text{as}} \text{Mo=O}$, $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_v\text{-Mo}$ e $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_a\text{-Mo}$ respectivamente. Foi observado o deslocamento das bandas de absorção em 977, 910 cm^{-1} para menores valores de energia (*i.e.* 966 e 905 cm^{-1} , respectivamente) ao se inserir os cátions de Sn^{2+} independente do nível de substituição dos heteropolissais.

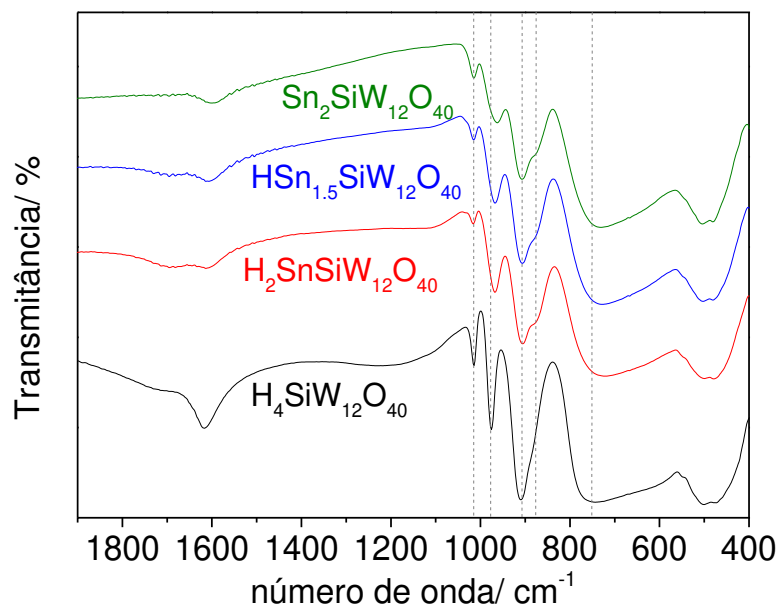


Figura 1-21: Espectro de IV-TF/RTA expandido dos silicotungstos de Sn(II)

As bandas de absorção do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 1-21) em 1015, 977, 910 e 750 cm^{-1} são referentes a $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$, $\nu_{\text{as}} \text{W=O}$, $\nu_{\text{as}} \text{W-O}_v\text{-W}$ e $\nu_{\text{as}} \text{W-O}_a\text{-W}$ respectivamente. É possível observar o deslocamento da banda de absorção em 977 para 966 cm^{-1} ao se inserir os cátions de Sn^{2+} , independentemente do nível de substituição.

A observação do deslocamento de bandas de absorção para os heteropolissais, independentemente de sua natureza, é um efeito consequente da presença dos cátions de Sn^{2+} , e comprova a substituição dos hidrogênios originais dos HPAs. Não há diferenças entre o perfil dos espectros dos heteropolissais em diferentes níveis de substituição, indicando que o nível de substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} não influencia na estrutura primária do ânion de Keggin.

Foi observado também a presença da banda de absorção em 876 cm^{-1} após inserção dos cátions de Sn^{2+} na estrutura do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. A presença dessa banda pode ser explicado pela presença de uma segunda fase contendo o ânion de Keggin e sugere que os silicotungstatos podem se tratar de uma mistura.

4.2.4. Padrões de difração de raios-X (DRX)

O grau de cristalinidade de um material é diretamente proporcional ao número de picos estreitos e bem definidos que aparecem em seu difratogramas (JENKINS, 2000). Pode-se observar nos difratogramas dos HPSs de Sn(II) (Figura 1-22) que ao se aumentar o grau de substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} há uma ligeira perda no grau de cristalinidade.

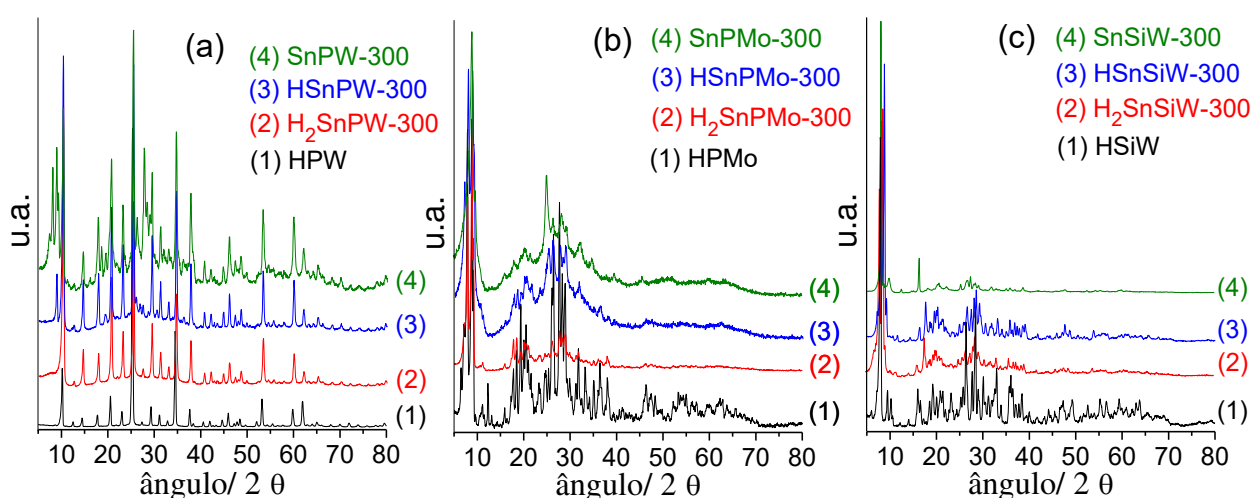


Figura 1-22: Difratogramas de pó dos heteropolissais (a) fosfotungstatos, (b) fosfomolibdatos e (c) silicotungstatos

Os difratogramas dos heteropolissais de Sn(II), expandidos nas regiões com maior ocorrência de picos de difração, são apresentados para cada ânion de Keggin a seguir nas Figuras 1-23 a 1-25.

Analisando-se os padrões de difração na Figura 1-23, nota-se facilmente que todos os fosfotungstatos de Sn(II) apresentam os distintos picos de difração relacionados ao ânion de Keggin em 2θ de $10,2^\circ$, $14,5^\circ$, $17,8^\circ$, $20,6^\circ$, $23,0^\circ$, $25,4^\circ$, $29,3^\circ$, $34,5^\circ$ e $37,7^\circ$ (marcados com \star) (KUMAR et al., 2014). Esses resultados confirmam que a estrutura de Keggin permanece intacta nos heteropolissais de Sn(II). No entanto, no difratograma do $\text{HSnPW}_{12}\text{O}_{40}$ observa-se novos picos de difração (*i.e.* 2θ de $8,9^\circ$, $19,3^\circ$ e $25,9^\circ$, marcados com $*$), os quais aumentam de intensidade ao se substituir totalmente os hidrogênios (*i.e.* $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). No difratograma do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ estão presentes ainda novos picos de difração em $7,9^\circ$, $9,2^\circ$, $18,4^\circ$, $28,2^\circ$ e $31,7^\circ$ (marcados com \bullet). A presença de novos picos de difração e aumento de intensidade de alguns picos, na medida em que se aumenta o grau de substituição, demonstra que ocorreram mudanças na estrutura secundária do ânion de Keggin.

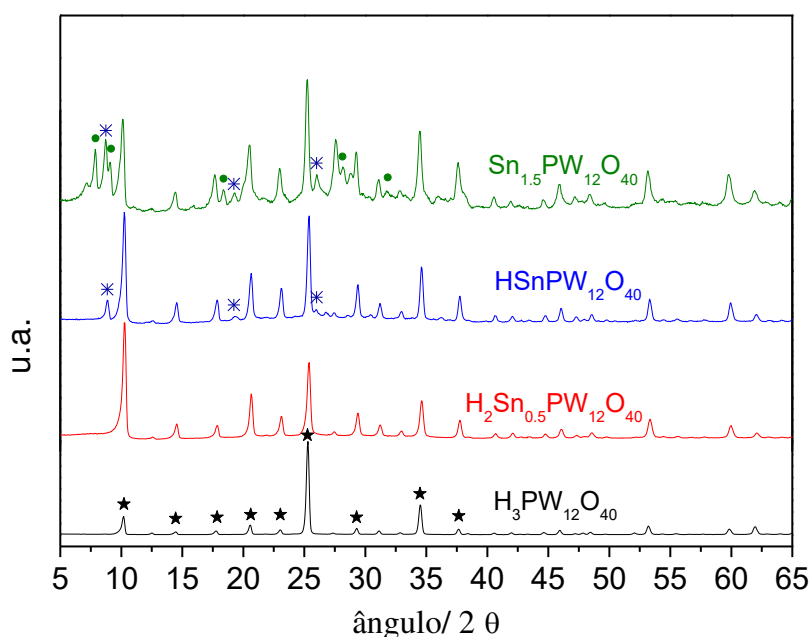


Figura 1-23: Difratogramas expandidos dos heteropolissais fosfotungstatos

Após a substituição do primeiro próton observou-se um deslocamento dos picos de difração para maiores ângulos (*i.e.* entre $0,1^\circ$ e $0,2^\circ$) exceto para o pico em $37,7^\circ$. Após a total substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} os picos de difração deslocaram-se novamente para menores ângulos (*i.e.* entre $0,1^\circ$ e $0,2^\circ$). De acordo com a literatura a troca de hidrogênios

do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ por metais tais como Cs^{1+} , Sm^{3+} , Zr^{4+} e Zn^{2+} resulta no deslocamento de picos de difração para menores ângulos, devido a diferença do tamanho dos cátions trocados e consequência da expansão da célula unitária (CORMA, MARTINEZ e MARTINEZ, 1996; KUMAR *et al.*, 2012; PASHA, LINGAIAH e SHIVA, 2019, JAGADEESWARAIAH *et al.*, 2014). Então, os deslocamentos dos picos de difração para menores ângulos demonstram a expansão da célula unitária, uma vez que os hidrogênios trocados possuem raio iônico menor do que os cátions de Sn^{2+} (*i.e.*, $\text{H}^+ = 0,35 \text{ \AA}$ e $\text{Sn}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$). Essas observações confirmam a substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} .

Os padrões de difração dos fosfomolibdatos de Sn(II) (Figura 1-24) apresentam grande alargamento e perda na intensidade dos picos de difração, na medida em que o nível de substituição dos hidrogênios aumenta, indicando uma diminuição no tamanho do cristalito e no grau de cristalinidade do material.

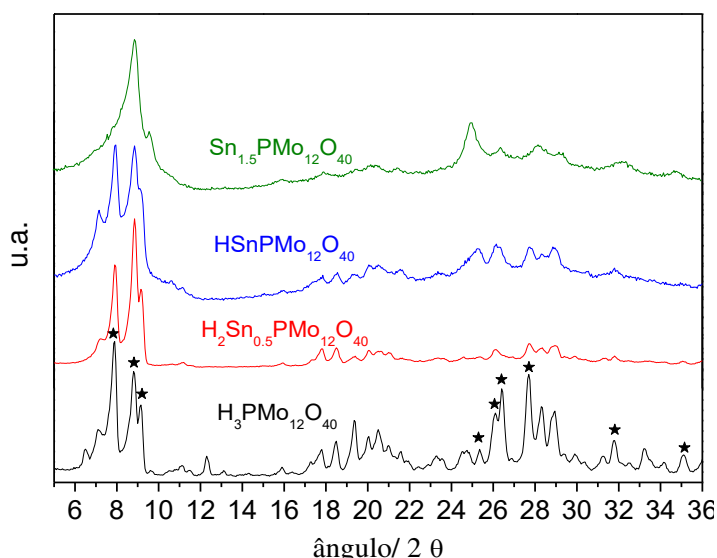


Figura 1-24: Difratogramas expandidos dos heteropolissais fosfomolibdatos

No entanto, a maioria dos picos de difração atribuídos a estrutura do ânion de Keggin (*i.e.* 2θ igual a $7,8^\circ$, $8,8^\circ$, $9,1^\circ$, $26,0^\circ$, $26,4^\circ$, $27,7^\circ$, $31,8^\circ$ e $35,1^\circ$, marcados com ★) permanecem presentes até a completa substituição dos hidrogênios, confirmando a integridade do ânion nos heteropolissais de Sn(II) (VISWANADHAM *et al.*, 2016; CAI *et al.*, 2018).

Seguindo o mesmo caminho que os fosfomolibdatos, os difratogramas dos silicotungstatos de Sn(II) (Figura 1-25) perderam intensidade na maioria dos picos de difração, na medida em que se aumenta o grau de substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} . No difratograma do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ os picos em 2θ igual a $7,9^\circ$, $9,4^\circ$, $16,0^\circ$, $26,4^\circ$, $28,4^\circ$ e $33,0^\circ$ são atribuídos a estrutura do ânion de Keggin. Esses picos permanecem nos difratogramas dos sais mais

substituídos indicando a integridade da estrutura do ânion de Keggin. Porém deslocam-se para maiores ângulos na medida em que se aumenta o nível de substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} , o que sugere uma contração da célula unitária.

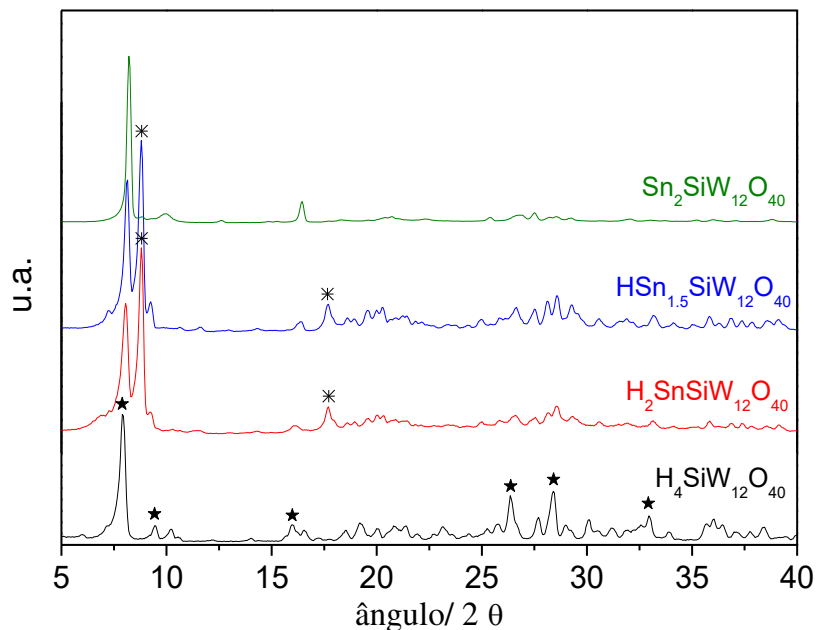


Figura 1-25: Difratogramas expandidos dos heteropolissais silicotungstatos

Como os cátions de Sn^{2+} possuem maior raio iônico do que os cátions H^+ , esperava-se observar uma expansão da célula unitária, como foi observado para os fosfotungstatos de $\text{Sn}(\text{II})$. Contudo, o deslocamento de picos para maiores ângulos ao se substituir os hidrogênios de heteropoliácidos é também relatado na literatura (CAI *et al.*, 2018).

É possível observar também nos padrões de difração dos silicotungstatos parcialmente substituídos (*i.e.* $\text{H}_2\text{SnSiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{HSn}_{1,5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) o surgimento de picos de difração em 2θ igual a $8,8^\circ$ e $17,7^\circ$ (marcados com *), os quais não estão presentes nos padrões de difração do silicotungstato completamente substituído (*i.e.* $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). Essa observação indica novamente que a inserção de Sn^{2+} ocasionou algumas mudanças na estrutura secundária original do heteropoliácidos. Indica também a presença de ao menos duas fases distintas nesses materiais, corroborando com os espectros de IV-TF/RTA.

Não foram observados padrões de difração relacionados ao precursor SnCl_2 (estrutura monoclnica, ICSD 31762) que possui os principais picos em 2θ igual a $10,3^\circ$, $16,0^\circ$, $24,3^\circ$ e $34,0^\circ$, em nenhum dos difratogramas dos heteropolissais de $\text{Sn}(\text{II})$. Essa observação corrobora com a substituição dos hidrogênios pelos cátions Sn^{2+} .

Uma estimativa do tamanho de cristalito foi estimado para os heteropolissais de Sn(II) e seus precursores heteropoliácidos usando-se a fórmula de Sherrer (PATTERSON, 1939) Tabela 1-10).

Tabela 1-10: Tamanho dos cristalitos dos HPAs trocados com Sn²⁺

Catalisador	L ¹ (nm)	Catalisador	L (nm)	Catalisador	L (nm)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	30,2	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	25,0	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	24,3
H ₂ Sn _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	28,5	H ₂ Sn _{0,5} PMo ₁₂ O ₄₀	21,6	H ₂ SnSiW ₁₂ O ₄₀	23,5
HSnPW ₁₂ O ₄₀	29,2	HSnPMo ₁₂ O ₄₀	13,7	HSn _{1,5} SiW ₁₂ O ₄₀	25,6
Sn _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀	20,4	Sn _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	9,9	Sn ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	37,4

¹Tamanho do cristalito: calculado pela Fórmula de Sherrer.

A inserção dos cátions de Sn²⁺ notavelmente influenciou no tamanho de cristalito, porém de forma diferenciada para cada ânion de Keggin utilizado. Para os fosfotungstatos o tamanho de cristalito não foi consideravelmente afetado até a completa substituição dos hidrogênios, para o qual observou-se uma redução. Para os fosfomolibdatos observa-se uma redução expressiva e gradativa ao se substituir os hidrogênios por Sn²⁺. Similarmente aos fosfotungstatos, o tamanho do cristalito dos silicotungstatos não se alterou consideravelmente até a completa substituição, no entanto, a completa substituição dos hidrogênios ocasionou um aumento expressivo no tamanho do cristalito.

4.2.5. Análises estruturais

Na Tabela 1-11 são mostrados os valores de áreas superficial, volume e tamanho de poro para os heteropolissais de Sn(II) e seus precursores HPAs. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ são apresentados na Figuras 1-26 a 1-28.

Apesar da diferença no raio iônico (H⁺ = 0,35 Å e Sn²⁺ = 1,18 Å) a troca de hidrogênios por cátions de Sn²⁺ não afetou consideravelmente a área superficial em nenhum dos níveis de substituição. Dessa forma a variação do nível de substituição dos hidrogênios parece não afetar a estrutura terciária dos heteropolicompostos do tipo Keggin, os quais já possuem naturalmente área superficial baixa (*i.e.* < 10 m²g⁻¹).

Tabela 1-11: Propriedades estruturais dos HPSs de Sn(II) parcialmente substituídos calcinados a 300 °C

Amostras	Área superficial	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
	(m ² /g)		
	Método Multipoint BET	Método DFT	Método DFT
HPW	10,7	0,018	2,77
H ₂ Sn _{0,5} PW	12,6	0,016	2,77
HSnPW	6,3	0,010	2,77
SnPW	9,9	0,014	2,77
HPMo	15,8	0,017	3,79
H ₂ Sn _{0,5} PMo	12,4	0,015	3,55
HSnPMo	5,8	0,013	2,64
SnPMo	11,2	0,014	2,90
HSiW	8,2	0,015	3,63
H ₂ SnSiW	6,3	0,010	2,77
HSn _{1,5} SiW	9,0	0,011	3,17
SnSiW	9,7	0,013	3,17

De acordo com os valores encontrados para o diâmetro de poro (Tabela 1-11 e Figuras 1-26 a 1-28 de e-h), tanto os percussores HPAs como os heteropolissais em diferentes níveis de substituição podem ser classificados como materiais mesoporosos (poros de 2 a 50 nm de diâmetro), porém estão muito próximos da faixa que define os materiais como microporosos (< 2 nm de diâmetro) (THOMMES *et al.*, 2015; SING *et al.*, 1985).

As isotermas dos fosfomolibdatos apresentadas na Figura 1-26 a-d podem ser classificadas entre os tipos III e V característicos de materiais não porosos, microporosos e mesoporosos, de acordo com a recomendação da IUPAC. As isotermas apresentam pequenas diferenças entre as curvas de adsorção e dessorção chamadas de histereses. De acordo com a classificação da IUPAC são mais parecidas com histereses do tipo H3, que são características de agregados de partículas em forma de placas originando poros em forma de fendas (SING *et al.*, 1985; TEIXEIRA *et al.*, 2001).

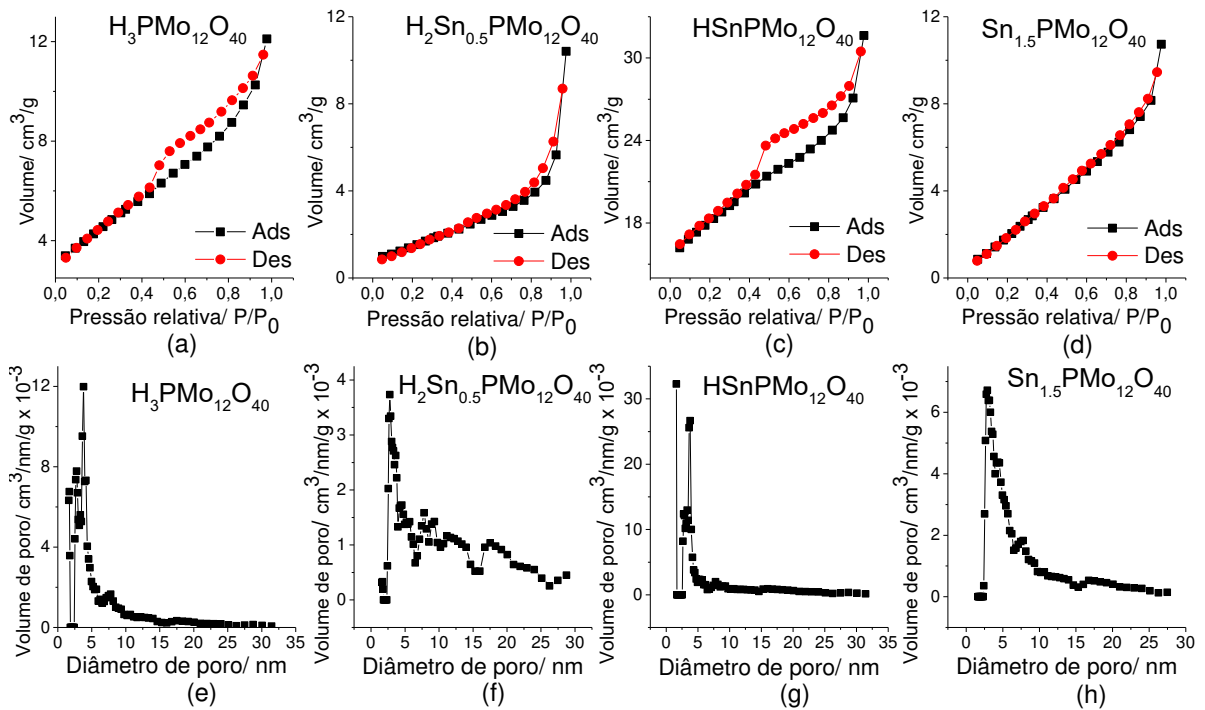


Figura 1-26: Propriedades estruturais dos fosfomolibdatos de estanho (II) parcialmente substituídos calcinados a 300 °C

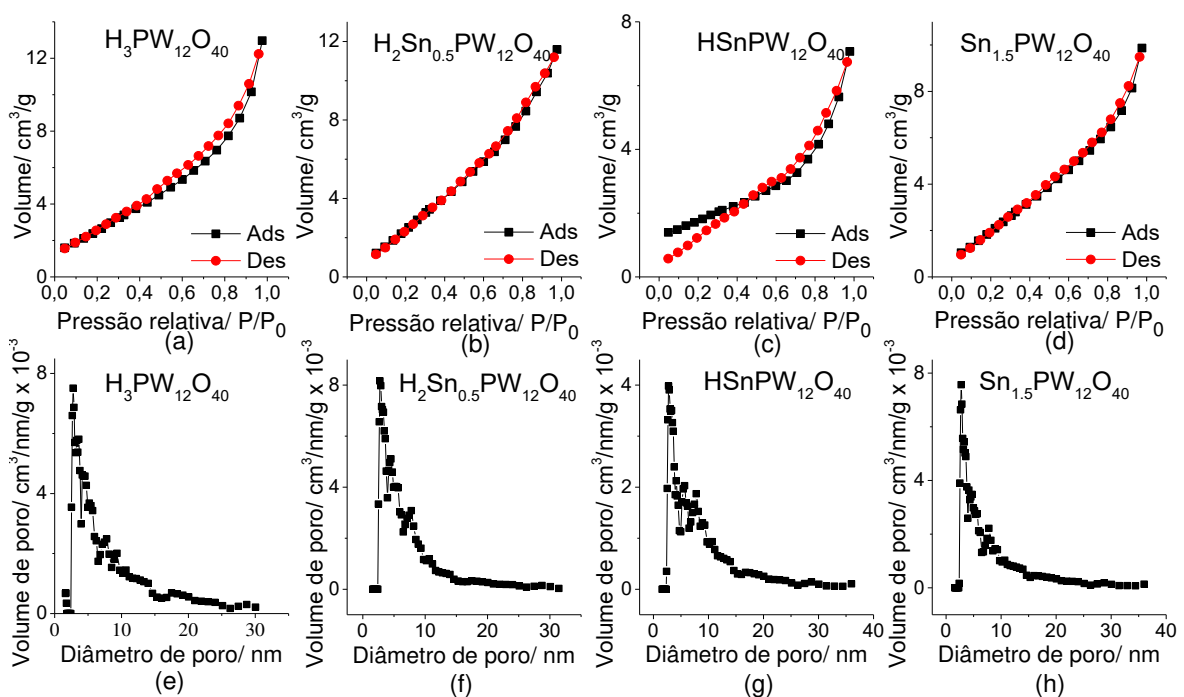


Figura 1-27: Propriedades estruturais dos fosfotungstos de estanho (II) parcialmente substituídos calcinados a 300 °C

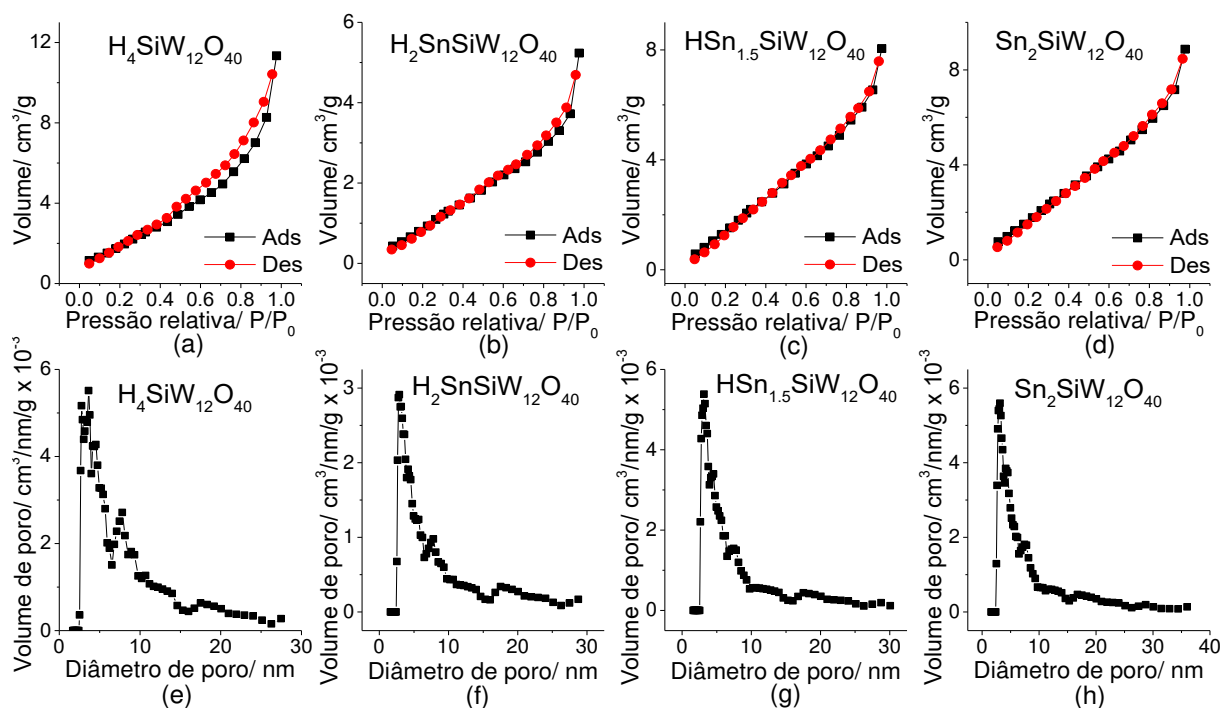


Figura 1-28: Propriedades estruturais dos silicotungstatos de estanho (II) parcialmente substituídos calcinados a 300 °C

As isotermas dos fosfotungstatos e dos silicotungstatos (Figuras 1-27 e 1-28 de a-d, respectivamente) também podem ser classificadas como isotermas entre os tipos III e V, com histereses que mais se aproximam do tipo H3.

Observa-se nos perfis de distribuição de diâmetros de poros para todos os catalisadores sintetizados (Figuras 1-13, 1-14 e 1-15 de e-h) que a maioria dos poros se encontram na faixa de 2 a 10 nm de diâmetro confirmando que se trata de materiais mesoporosos. De forma geral, por meio da análise textural dos catalisadores, não se observa diferenças na estrutura terciária dos compostos variando-se o nível de substituição de hidrogênios por cátions de Sn^{2+} .

5. Conclusões

A inserção de cátions de Sn^{2+} na estrutura dos HPAs, ao se substituir os cátions H^+ , não alterou a estrutura original do ânion de Keggin (*i.e.*, estrutura primária), nem suas características texturais como área superficial e porosidade. No entanto, foi possível identificar alterações a um nível de estrutura secundária (*i.e.* por difrações de raios-X) e também na morfologia dos HPSs (*i.e.* por imagens MEV). Ao nível de estrutura secundária, pode ter ocorrido o surgimento de mais fases cristalinas, além de perda no grau de cristalinidade inicial do material. Essas modificações se devem a diferença no raio iônico dos cátions trocados, além dos diferentes níveis de hidratação.

Após a total substituição dos hidrogênios, os catalisadores secos a 150 °C continuaram com sítios ácidos de elevada força ácida. A total substituição dos hidrogênios foi indicada pelo não aparecimento de picos de difração do SnCl_2 nos difratogramas dos HPSs. Foi suportada também por espectroscopia IV-TF, através da diminuição na intensidade das bandas do cátion H_5O_2^+ , e por análise de EDS, que não detectou íons Cl^- na superfície dos HPSs, além de existir uma boa concordância com os valores teóricos de teor dos elementos esperados.

Os fosfotungstatos não resistiram ao tratamento térmico acima de 400 °C. Acima destas temperaturas, o Ânion de Keggin foi decomposto a uma mistura de óxidos, o que levou a uma perda total dos sítios ácidos do catalisador. O aumento da temperatura de calcinação desses sais pareceu não os afetar de forma importante na faixa de 150 a 400 °C.

A variação no grau de substituição dos hidrogênios dos HPAs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ por cátions de Sn^{2+} levou a mudanças principalmente a um nível secundário desses materiais (comprovado por DRX). O nível de substituição influenciou diretamente no tamanho do cristalito e provocou alterações no volume da célula unitária. A variação no número de hidrogênios preservou a estrutura primária do ânion de Keggin (comprovada por IV-TF/RTA e DRX) bem como características a um nível de estrutura terciária (área superficial e distribuição de tamanho de poros, comprovada por testes de adsorção/ dessorção de N_2). Os heteropolissais derivados dos três HPAs com diferentes níveis de Sn^{2+} herdaram a classificação dos precursores como materiais mesoporosos, porém próximos a fronteira com a faixa que os classificariam como materiais microporosos. Por meio de análises térmicas, verificou-se que a sequência de estabilidade térmica dos heteropolissais seguem a mesma dos precursores HPAs (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) independentemente do nível de substituição. Contudo a substituição do primeiro próton por Sn^{2+} levou a uma diminuição mais acentuada na

estabilidade térmica dos tungstos (*i.e.* $\text{H}_2\text{SnSiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). A elevada força dos sítios ácidos dos percussores HPAs foi mantida nos respectivos heteropolissais, porém na medida em que se aumenta a quantidade de estanho no composto há uma pequena redução no número de sítios ácidos (comprovado por titulações potenciométricas com *n*-butilmina).

6. Referências

- ABU-ZIED B. M.; FARRAG, A. A.; ASIRI, A. M. Preparation of caesium-substituted phosphomolybdic acid via solid-state ion exchange method. *Powder technology*. V. 246, p. 643-9, 2013.
- ALIZADEH, M. H.; TAYEBEE, R.; MIRZAEI, M. Synthesis and characterization of tetraprotonium silicotungstic acid tetra-hydrate, a new organic-inorganic hybrid based on polyoxometallates. *Crystal Research Technology*. V. 43, p. 214 – 217, 2008.
- ALMEIDA, L. S.; Síntese e caracterização do ácido 12-tungstosfórico, $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$, suportado em carvão ativado. Dissertação de Mestrado da Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- ATIA, H.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein. *Applied Catalysis A: General*. V. 393, n.1-2, p. 331-9, 2011.
- CAI, J.; ZHANG, Q. Y.; WEI, F. F.; HUANG, J. S.; FENG, Y. M.; MA, H. T. Preparation of copper (II) containing phosphomolybdic acid salt as catalyst for the synthesis of biodiesel by esterification. *Journal of oleo science*. V. 67, n. 4, p. 427-32, 2018.
- CARDOSO, L. A.; ALVES, J. R. W; GONZAGA, A. R.; AGUIAR, L. M.; ANDRADE, H. M. Friedel–Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO₂). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 209, n. 1, p. 189-97, 2004.
- CHAVES, D. M.; FERREIRA, S. O.; CHAGAS, S. R.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. Glycerol Esterification over Sn (II)-Exchanged Keggin Heteropoly Salt Catalysts: Effect of Thermal Treatment Temperature. *Energy & Fuels*. V. 33, n. 8, p. 7705-16, 2019.
- CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ, C. Acidic Cs⁺, NH⁴⁺, and K⁺ salts of 12-tungstophosphoric acid as solid catalysts for isobutane/2-butene alkylation. *Journal of Catalysis*. V. 164, n. 2, p. 422-32, 1996.
- CORONEL, N.C.; DA SILVA, M.J. Lacunar keggins heteropolyacid salts: soluble, solid and solid supported catalysts, *Journal of Cluster Science*. V. 29, p. 195-205, 2018.
- CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis 60 method. *Journal of Materials Processing Technology*, v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.
- DA SILVA, M. J.; CHAVES, D. M. SnCl₂-catalyzed synthesis of carbamates from renewable origin alcohols. *Chemical Papers*. V. 72, n. 5, p.1169-80, 2018.
- DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A.; LELES, L. C.; PEREIRA, U. A. Fe₄(SiW₁₂O₄₀) 3-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 422, p. 69-83, 2016.
- DE MATTOS, F. C.; DE CARVALHO, E. N.; FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C.; DIAS, J. A. Acidity and characterization of 12-

tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 28, n. 2, p. 336-47, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MCHADO G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, J. A.; DO CARMO, R. M.; DIAS, S. C.; Caliman, E.; Garcia, F. A. Benzene transalkylation with C_9^+ aromatics over supported 12-tungstophosphoric acid on silica catalysts. *Applied catalysis A: general*. V. 328, n. 2, p. 189-94, 2007.

DONG, X., YU, C., WANG, D., ZHANG, Y., WU, P., HU, H., XUE, G. Cu and Fe-doped monolacunary tungstosilicate catalysts with efficient catalytic activity for benzyl alcohol oxidation and simulation gasoline desulfurization. *Materials Research Bulletin*. V. 85, p. 152-160, 2017.

HAIDER, M. H.; DUMMER, N. F.; ZHANG, D.; MIEDZIAK, P.; DAVIES, T. E.; TAYLOR, S. H.; WILLOCK, D. J.; KNIGHT, D. W.; CHADWICK, D.; HUTCHINGS, G. J. Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Journal of catalysis*. V. 286, n. 206-13, 2012.

JADHAV, A. H., KIM, H., HWANG, I. T. An efficient and heterogeneous recyclable silicotungstic acid with modified acid sites as a catalyst for conversion of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in superheated water. *Bioresourse Technology*. V. 132, p. 342-350, 2013.

JAGADEESWARAIAH, K.; KUMAR, C. R.; PRASAD, P. S.; LORIDANT, S.; LINGAIAH, N. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over tin-tungsten mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 469, p. 165-72, 2014.

JANSEN, R. J.; VAN VELDHUIZEN, H. M.; SCHWEGLER, M. A.; VAN BEKKUM, H. Recent (1987-1993) developments in heteropolyacid catalysts in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. V. 113, n. 3, p. 115-35, 1994.

JENKINS, R. X-Ray Techniques: Overview. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

JULIO, A. A. Avaliação de catalisadores sais heteropoliácidos de estanho e ferro em reações de eterificação e esterificação de álcoois derivados da biomassa. Tese apresentada a Universidade Federal de Viçosa para obtenção do título de *Doctor Scientiae*. 2018.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*. V. 98, n. 1, p. 171-98, 1998.

KUMAR, C. R.; JAGADEESWARAIAH, K.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Samarium-exchanged heteropoly tungstate: an efficient solid acid catalyst for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and benzylation of anisole. *ChemCatChem*. V. 4, n. 9, p. 1360-7, 2012.

KUMAR, C. R.; RAMBABU, N.; LINGAIAH, N.; PRASAD, P. S.; DALAI, A. K.; Hafnium salts of dodeca-tungstophosphoric acid catalysts for liquid phase benzylation of anisole with dibenzylether. *Applied Catalysis A: General*. V. 471, n. 1-1, 2014.

KUMAR, C. R.; RAO, K. T. V.; PRASSAD, P. S. S.; LINGAIAH, N. Tin exchanged heteropoly tungstate: An efficient catalyst for benzylation of arenes with benzyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 337, p. 17-24, 2011.

LIU, Y.; LIU, CL.; WU, H. Z.; DONG, W. S. An efficient catalyst for the conversion of fructose into methyl levulinate. *Catalysis letters*. V. 143, n.12, p. 1346-53, 2013.

MAROSI, L.; PLATERO, E. E.; CIFRE, J.; AREÁN, C. O. Thermal dehydration of $H^{3+}xPVxM_{12-x}O_{40} \cdot yH_2O$ Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids $H_3PM_{12}O_{40}$, of the corresponding anhydrides $PM_{12}O_{38.5}$ and of a novel trihydrate $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ Present address: Leuschnerstr. 32, 67063 Ludwigshafen, Germany. *Journal of Materials Chemistry*. V. 10, n. 8, p. 1949-55, 2000.

MÉNDEZ, L., TORVISO, R., PIZZIO, L., BLANCO, M. 2-Methoxynaphthalene acylation using aluminum or copper salts of tungstophosphoric and tungstosilicic acids as catalysts. *Catalysis Today*. V.173, p. 32- 37, 2011.

MICKEK-LLNICKA, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 308, p. 1 – 14, 2009.

MISONO, K. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*. V. 13, p. 1141 – 1152, 2001.

MOLNÁR, Á.; KERESSZEGI, C.; TÖRÖK, B. Heteropoly acids immobilized into a silica matrix: characterization and catalytic applications. *Applied Catalysis A: General*. V. 189, n. 2, p. 217-24, 1999.

OLIVEIRA, C. F.; DEZANETI, L. M.; GARCIA, F. A.; DE MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C.; ALVIM, K. S. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*. V. 372, n. 2, p. 153-61, 2010.

PARENT, M. A., MOFFAT, J. B. Metal–Oxygen Cluster Compounds (Heteropoly Oxometalates) of 1B and 3B Monovalent Cations and Their Micropore Structure. *Langmuir*. V. 12, p. 3733-3739, 1996.

PASHA, N.; LINGAIAH, N.; SHIVA, R. Zirconium Exchanged Phosphotungstic Acid Catalysts for Esterification of Levulinic Acid to Ethyl Levulinate. *Catalysis Letters*. V. 149, n. 9, p.2500-7, 2019.

PATTERSON, A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Reviews*. V. 56, pp. 978-982, 1939.

PINHEIRO, P. F.; CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. One-pot synthesis of alkyl levulinates from biomass derivative carbohydrates in tin (II) exchanged silicotungstates-catalyzed reactions. *Cellulose*. V. 26, n. 13-14, p. 7953-69, 2019.

PIZZIO, L. R.; VÁZQUEZ, P. G.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Supported Keggin type heteropoly compounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A: General*. V. 256, p. 125-139, 2003.

PIZZIO, L.R., BLANCO, M.N. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. *Microporous Mesoporous Materials*. V. 103, p. 40-47, 2007.

- POPA, A.; SASCA, V.; BAJUK-BOGDANOVI, D.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I. Synthesis, characterization and thermal stability of cobalt salts of Keggin-type heteropolyacids supported on mesoporous sílica. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 126, p. 1567–1577, 2016.
- PRADEEP, C. P.; LONG, D. L.; CRONIN, L. Cations in control: crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly. *Dalton Transactions*. V. 39, n. 40, p. 9443-57, 2010.
- RAVEENDRA G, RAJASEKHAR A, SRINIVAS M, PRASAD PS, LINGAIAH N. Selective etherification of hydroxymethylfurfural to biofuel additives over Cs containing silicotungstic acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 520, p. 105-13, 2016.
- RAVEENDRA, G.; SRINIVAS, M.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Efficient and selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over metal exchanged heteropoly tungstate supported on tin oxide catalysts. *International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics*. V. 5, n. 4, p. 232-8, 2013.
- ROMANELLI, G. P.; AUTINO, J. C. Recent applications of heteropolyacids and related compounds in heterocycles synthesis. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. V. 6, n. 4, p. 359-66, 2009.
- 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. 104354-62, 2015.
- SHIMIZU, K. I.; NIIMI, K.; SATSUMA, A. Polyvalent-metal salts of heteropolyacid as efficient heterogeneous catalysts for Friedel–Crafts acylation of arenes with carboxylic acids. *Catalysis Communications*. V. 9, n. 6, p. 980-983, 2008.
- SHIMIZU, K.; SATSUMA, A. Toward a rational control of solid acid catalysis for green synthesis and biomass conversion. *Energy & Environmental Science*. V. 4, n. 9, p. 3140, 2011.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R. A.; ROUQUEROL J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. V. 57, p. 603 – 619, 1985.
- SU, F.; GUO, Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. *Green Chemistry*. V. 16, n. 6, p. 2934-2957, 2014.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*. V. 24, p. 808 - 818, 2001.
- THOMMES M.; KANEKO K.; NEIMARK A. V.; OLIVIER J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO F.; ROUQUEROL J.; SING K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. V. 87, p. 1051 – 1070, 2015.
- VAKULENKO, A., DOBROVOLSKY, Y., LEONOVA, L., KARELIN, A., KOLESNIKOVA, A., BUKUN, N. Protonic conductivity of neutral and acidic silicotungstates. *Solid State Ionics*. V. 136, p. 285-290, 2000.

VILLABRILLE, P.; VÁZQUEZ, P.; BLANCO, M.; CÁCERES, C. Equilibrium adsorption of molybdosilicic acid solutions on carbon and silica: basic studies for the preparation of ecofriendly acidic catalysts. *Journal of colloid and interface science*. V. 251, n. 1, p. 151-9, 2002.

VISWANADHAM, B.; PEDADA, J.; FRIEDRICH, H. B.; SINGH, S. The Role of copper exchanged phosphomolybdic acid catalyst for knoevenagel condensation. *Catalysis Letters*. V. 146, n. 8, p. 1470-7, 2016.

WANG, J.; LUO, G.; LIU, C.; LAI, J. Polyvalent-metal Salts of Phosphotungstate as Efficient Heterogeneous Catalysts for the Esterification of Fatty Acids. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. V. 36, n. 5, p. 479-88, 2014.

XIAN-E, C.; DAICHUN, D.; JIANPING, N.; YOUMING, J.; JING, Z.; YIXIANG, Q. Enthalpies of formation and DSC and TG results of heteropoly acids containing tungsten and molybdenum. *Thermochimica acta*. V. 292, n. 1-2, p. 45-50, 1997.

YAN, J.; LONG, D. L.; MIRAS, H. N.; CRONIN, L. Cation controlled assembly and transformation of mono- and bi-sulfite templated Dawson-type polyoxotungstates. *Inorganic Chemistry*. V. 49, n. 4, 1819-25, 2010.

YANG, Y.; QIA, Y.; YUANB, X.; SHENB, J.; KIMC, J. Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 229, p. 199-205, 2005.

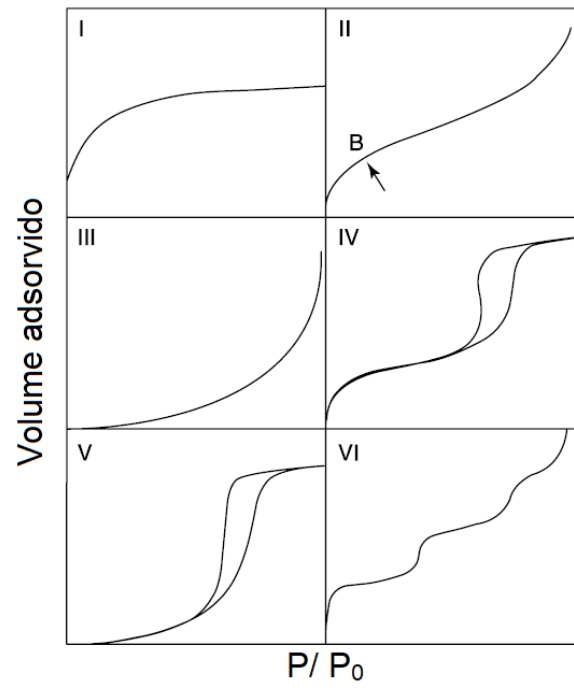
YOSHIMUNE, M., YOSHINAGA, Y., OKUHARA, T. Effect of alkaline metal on microporosity of acidic alkaline salts of 12-tungstophosphoric acid. *Microporous Mesoporous Materials*. V. 51, p. 165-174, 2002.

ZHU S, GAO X, ZHU Y, ZHU Y, XIANG X, HU C, LI Y. Alkaline metals modified Pt- $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. *Applied catalysis B: environmental*. V. 140, p. 60-7, 2013.

ZHU, S.; GAO, X.; DONG, F.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. *Journal of catalysis*. V. 306, p. 155-63, 2013-b.

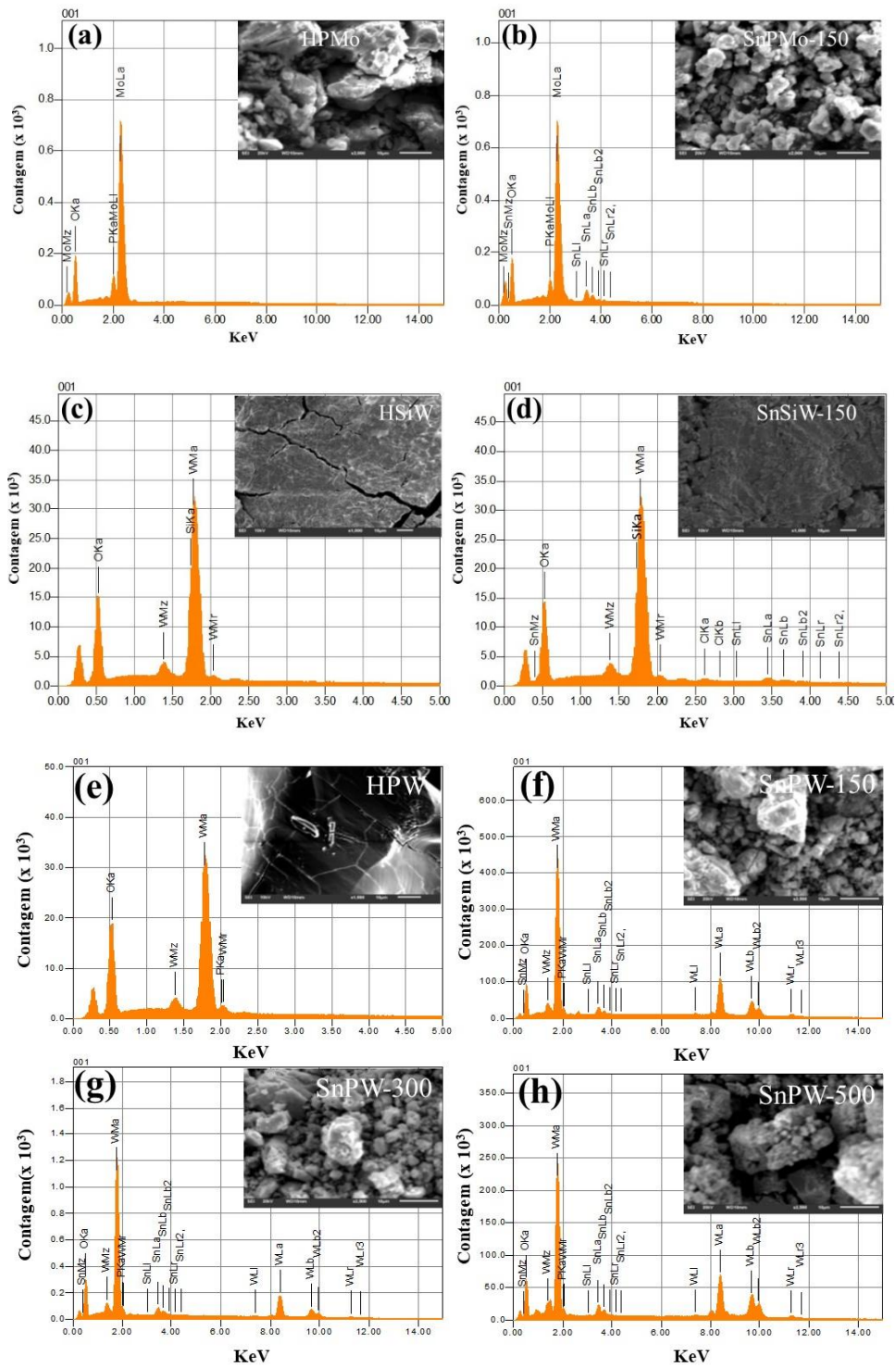
ZHU, S.; GAO, X.; DONG, F.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. *Journal of catalysis*. V. 306, p. 155-63, 2013.

ANEXOS

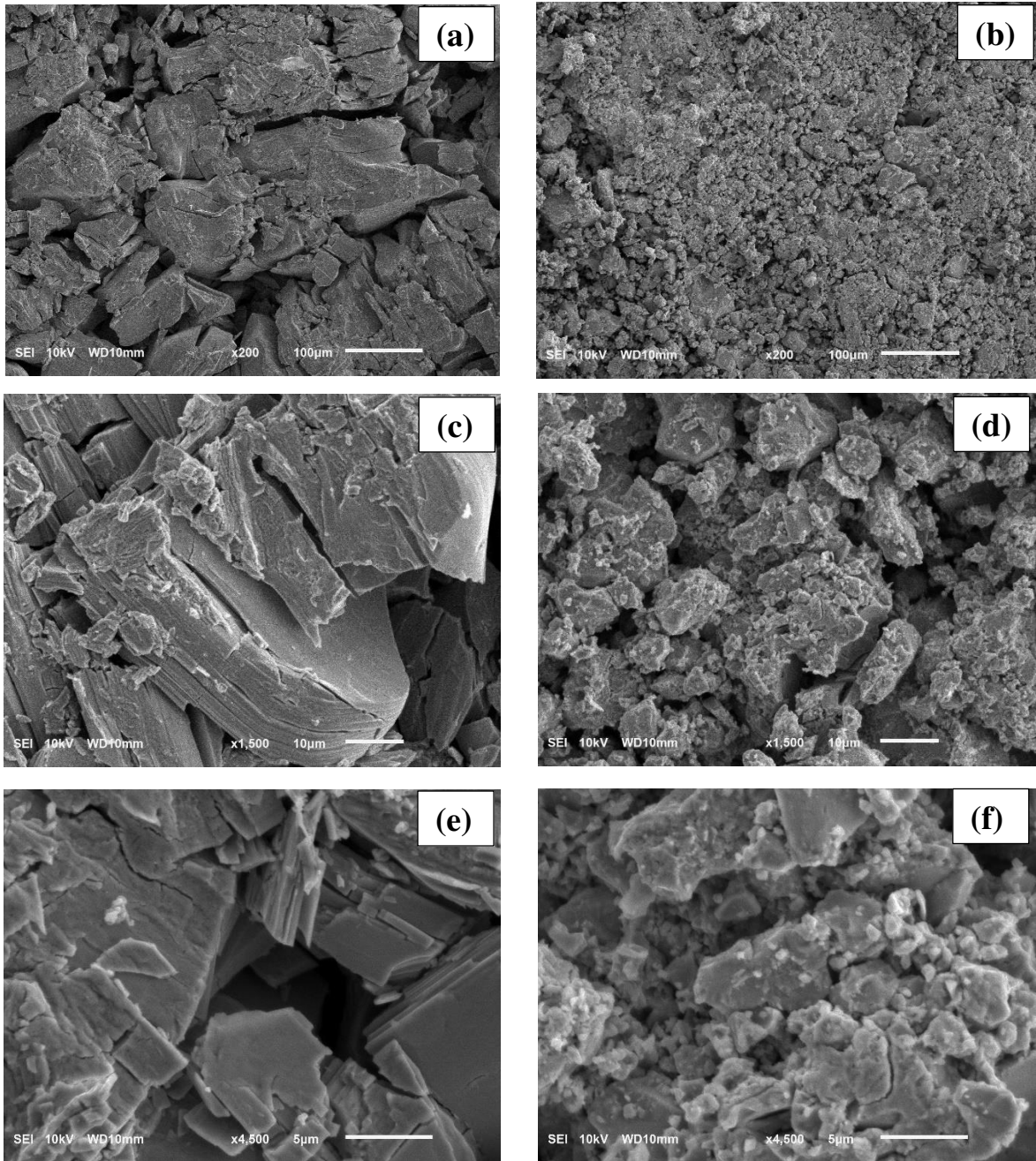


ANEXO 1-A - Diferentes tipos de isothermas de fisissorção segundo classificação da IUPAC

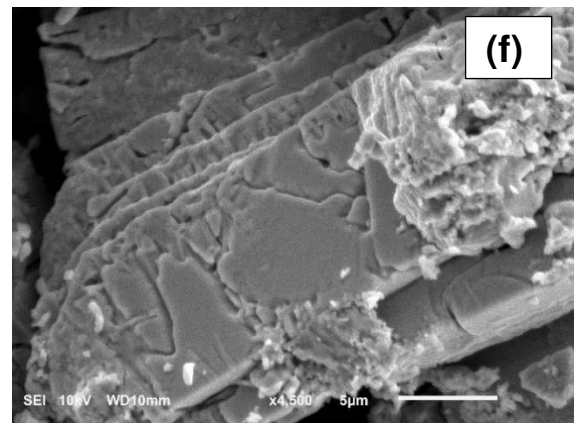
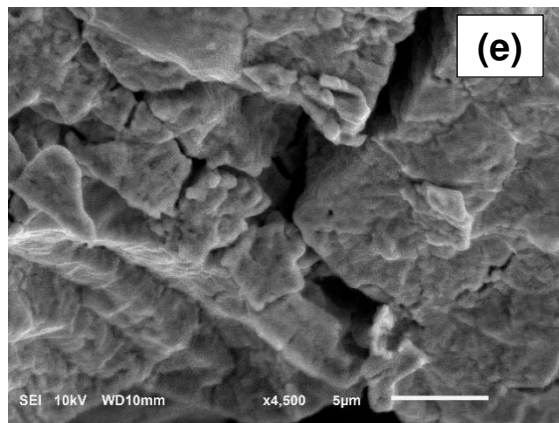
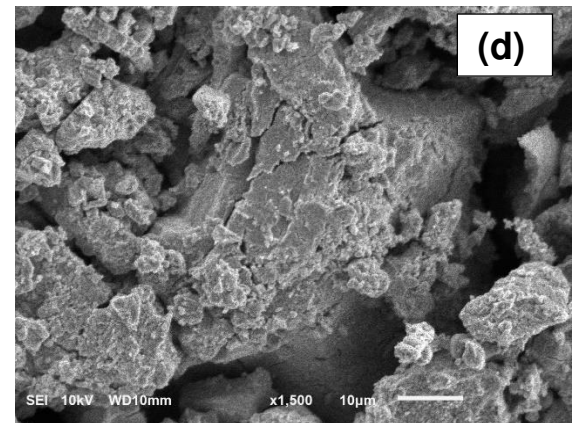
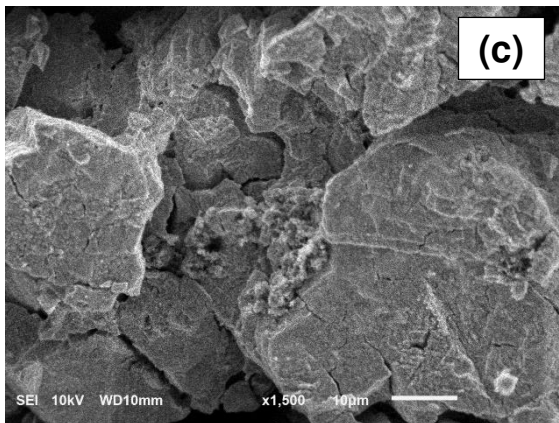
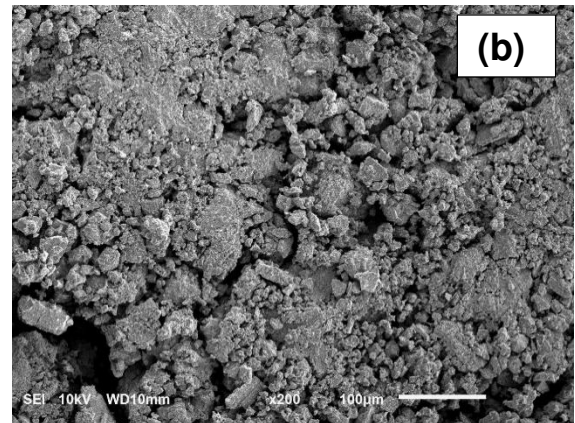
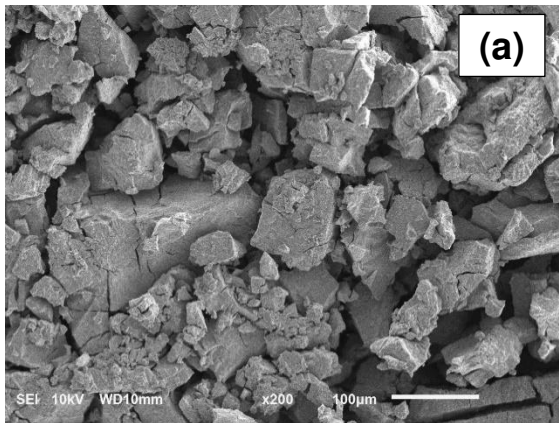
APÊNDICES



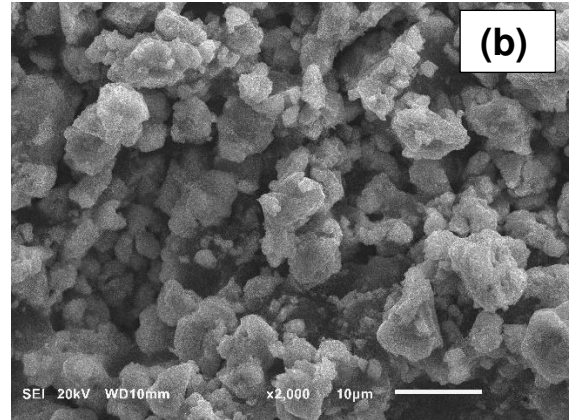
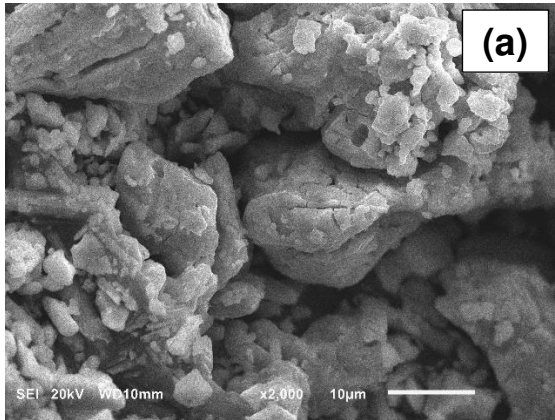
APÊNDICE 1-A - Gráficos do resultado de análise MEV/EDS dos heteropolissais substituídos e de fosfotungstos tratados a diferentes temperaturas



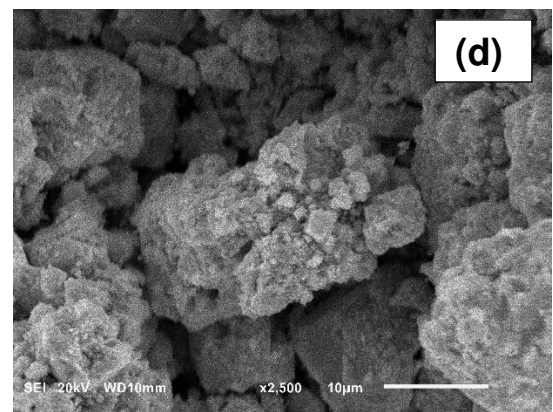
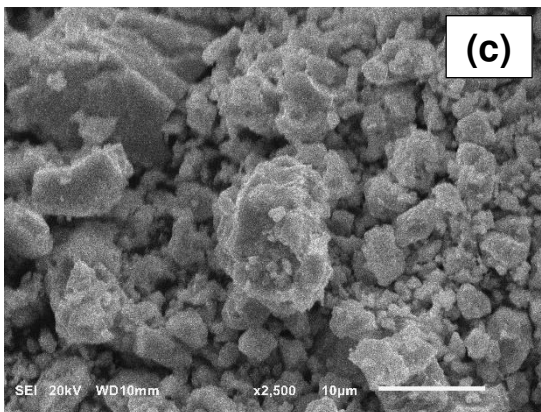
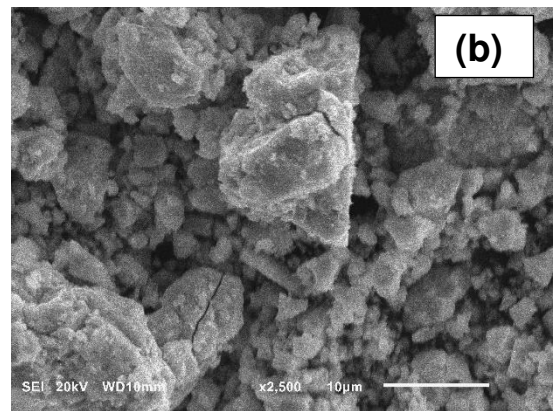
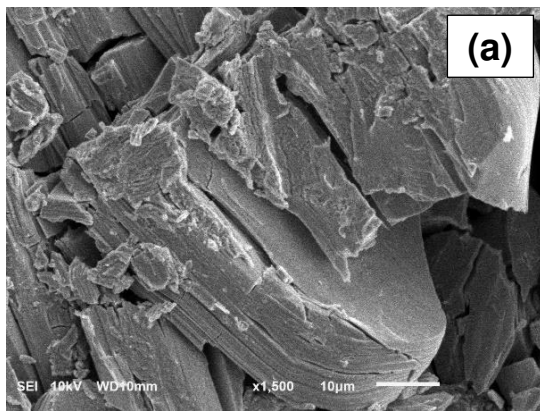
APÊNDICE 1-B - Imagens MEV da superfície do HPW (a), (c) e (e) do SnPW-150 (b), (d) e (f) com 200 x, 1500 x e 4500 x de magnificação, respectivamente.



APÊNDICE 1-C - Imagens MEV da superfície do HSiW (a), (c) e (e) e do SnSiW-150 (b), (d) e (f) com 200 x, 1500 x e 4500 x de magnificação, respectivamente



APÊNDICE 1-D - Imagens MEV da superfície do HPMo (a) e do SnPMo-150 (b) com 2000 x de magnificação



APÊNDICE 1-E - Imagens MEV da superfície do HPW (a) com 1500 x magnificação, e dos fosfotungstatos tratados termicamente: SnPW-150 °C (b), SnPW-300 °C (c) e SnPW-500 °C com 2500 x magnificação

CAPÍTULO II

**Síntese de carbonato de glicerol catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e
heteropolissais de estanho (II)**

RESUMO

Muito esforço por parte de pesquisadores tem sido feito nos últimos anos com o objetivo de se aproveitar o glicerol excedente na produção de biodiesel, transformando-o em produtos de maior valor agregado, como o carbonato de glicerol. Este composto pode ser obtido pela reação de glicerólise da ureia. Nosso grupo de pesquisa tem demonstrado que catalisadores de Sn(II) são eficientes na conversão de derivados de biomassa em produtos de maior valor agregado, e não há relatos sobre seu uso na síntese de carbonato de glicerol partindo-se da ureia como reagente carbonílico. Inicialmente, sais comerciais de Sn(II) foram usados como catalisadores nesta reação em fase homogênea. Posteriormente, avaliou-se a atividade de catalisadores heterogêneos na forma de sais de heteropolíácidos (i.e. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) de Sn(II). Dentre os heteropolissais o mais ativo foi $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, o qual foi termicamente tratado. Nas reações com sais comerciais de Sn(II), verificou-se que o SnCl_2 gera $\text{Sn}(\text{OH})_2$ *in situ*, um catalisador sólido muito ativo (i.e., conversões ca. 87 %) e seletivo (ca. 80 %) para o carbonato de glicerol. Além de ser livre de solvente, este processo tem a vantagem de não usar fosgênio, um reagente altamente tóxico, mas usado em escala industrial. Diferentemente de processos descritos na literatura, que são realizados sob vácuo, nossas reações foram conduzidas sob fluxo de ar utilizando-se reagentes 100 % renováveis (i.e., glicerol e ureia). O catalisador foi quantitativamente recuperado e reutilizado. O $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcinado a 300 °C forneceu os resultados mais promissores.

ABSTRACT

Much effort on the part of researchers has been made in recent years in order to take advantage of the glycerol surplus in the biodiesel production, transforming it into products of greater added value, such as glycerol carbonate. This compound can be obtained by the urea glycerolysis reaction. Our research group has shown that Sn(II) catalysts are efficient in converting biomass derivatives to products with higher added value, and there are no reports on their use in the synthesis of glycerol carbonate starting from urea as a carbonyl reagent. Initially, commercial Sn(II) salts were used as catalysts in this reaction in homogeneous phase. Subsequently, the activity of heterogeneous catalysts in the form of salts from heteropoly acids (i.e., HPAs) (i.e. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) of Sn(II) was evaluated. Among the heteropoly salts (i.e., HPSs), the most active was $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, which was thermally treated. In reactions with commercial Sn(II) salts, it was found that SnCl_2 generates *in situ* $\text{Sn}(\text{OH})_2$, a very active (ca. 87%) and selective (ca. 80%) catalyst for the glycerol carbonate. In addition to solvent free, this process has the advantage of not using phosgene, a highly toxic reagent, but used on an industrial scale. Unlike processes described in the literature, which are carried out under vacuum, our reactions were conducted under air flow using 100% renewable reagents (i.e., glycerol and urea). The catalyst was quantitatively recovered and reused. $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcined at 400 °C provided the most promising results.

1. Introdução

1.1. Síntese e propriedades do carbonato de glicerol (CG)

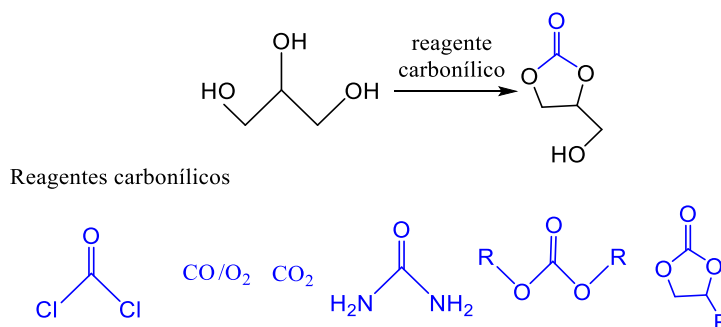
Dentre os vários derivados do glicerol mostrados no Esquema 2-1 da introdução geral, o carbonato de glicerol (CGli), ou 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, destaca-se por possuir interessantes propriedades do ponto de vista industrial. O CGli tem ganhado bastante destaque nas duas últimas décadas. De acordo com Sonnati *et al.* (2013), o crescente interesse tem dois motivos principais: primeiro, por sua versátil reatividade por possuir dois grupos funcionais (*i.e.*, grupo hidroxila e o grupo 1,3-dioxolan-2-ona); em segundo, por representar um promissor caminho para valorização do bioglicerol.

O CGli é proposto como um ingrediente sustentável e promissor na síntese de surfactantes, polímeros e como intermediário na síntese de fármacos. Ele pode ser usado diretamente como solvente de tintas, em cosméticos como removedor de esmaltes de unhas, como plastificante e umectante, como agente de expansão de tintas e detergentes (SONNATI *et al.*, 2013). Em particular, dentre suas diversas aplicações, o carbonato de glicerol destaca-se como solvente devido a algumas propriedades bastante vantajosas (SCHÄFFNER *et al.*, 2010):

- Elevado ponto de ebulição;
- Elevado ponto de fulgor;
- Baixa volatilidade;
- Baixa toxicidade;
- Alta biodegradabilidade.

A literatura recente tem destacado o uso do CG como solvente não volátil na indústria de tintas e vernizes (KIM *et al.*, 2007; BEHR *et al.*, 2008; HERSECZKI, MARTON e VARGA, 2011; GERMANY PATENT, 2001 e ZHOU *et al.*, 2008).

Existem diversas rotas propostas para a síntese direta do CG, as quais podem aproveitar o excesso de glicerol produzido na indústria do biodiesel. Essas várias rotas diferenciam-se no reagente carbonílico (C=O) a ser usado na reação com o glicerol. Algumas dessas rotas são apresentadas no Esquema 2-1, e serão brevemente descritas a seguir.



Esquema 2-1: Diferentes rotas para conversão do glicerol em CG (adaptado de SONNATI *et al.*, 2013)

Carbonatação do glicerol utilizando **CO** ou **CO₂**: Bons rendimentos são obtidos utilizando-se CO e catalisador de Pd, porém muito cuidado é necessário para manipulação do CO por sua toxicidade (HU *et al.*, 2010). Além disso, elevadas pressões são necessárias para formação do produto desejado. Outro problema é o alto custo do catalisador de Pd. Alternativamente, reações com CO₂ podem utilizar catalisadores de Sn(IV) (GEORGE *et al.*, 2009). Entretanto, além do SnCl₄ ser instável ao ar e água decompondo-se em HCl, há limitações termodinâmicas que reduzem os rendimentos dos processos (LI *et al.*; 2006).

Transcarbonatação com fosgênio, carbonato de alquenos (carbonatos cíclicos) e dialquil carbonatos: a transcarbonatação é similar a transesterificação, porém ocorre a troca de carbonato entre álcoois e uma fonte de carbonato. Embora o tradicional uso de fosgênio forneça elevados rendimentos para o CG, seu uso é limitado devido aos gases tóxicos (*i.e.* Cl₂) liberados em seu manuseio (BURK e ROOF, 1993).

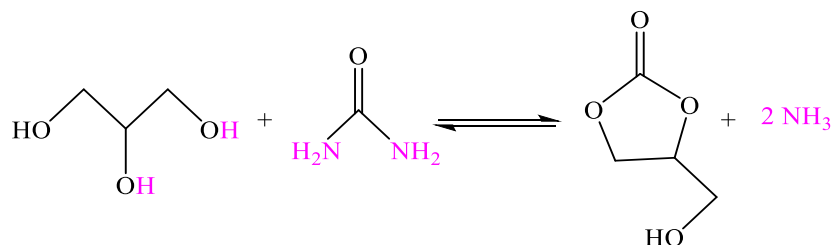
Na síntese de carbonatos de alquenos são comumente utilizados como reagentes os carbonatos de etileno e de propileno (CHO *et al.*, 2010). Estes processos não partem do glicerol como reagente. Diversos catalisadores são abordados, tais como zeólitas com sítio básico, resinas, óxidos, líquidos iônicos ou materiais mesoporosos (SONNATI *et al.*, 2013). Infelizmente a produção desses carbonatos de alqueno envolve o uso de substâncias tóxicas como óxido de etileno ou propileno. O uso de dimetilcarbonato ou dietilcarbonato é bastante atrativo para a transcarbonatação uma vez que este pode ser obtido a partir da reação ambientalmente amigável entre ureia e o respectivo álcool metanol ou etanol (WANG *et al.*, 2009). Seu uso aparece aliado a uma grande variedade de catalisadores, dentre os quais enzimas fornecem rendimentos próximos a 100 % (KIM *et al.*, 2007).

A síntese do CG a partir do glicerol utilizando-se ureia (Esquema 2-1) e um catalisador adequado é um método muito mais ambientalmente atrativo se comparado aos demais. Dentre as rotas sintéticas apresentadas no Esquema 2-1, a rota utilizando-se CO₂ poderia ser também promissora, todavia, são necessárias elevadas pressões para se obter rendimentos razoáveis. A

ureia funciona como uma forma indireta de se usar o CO₂, tendo em vista que ela própria (ureia) é produzida a partir de NH₃ e CO₂ (HAMIDIPOUR, MOSTOUFI, SOTUDEH-GHAREBAGH, 2005). Então do ponto de vista ambiental, a reação entre glicerol e ureia é extremamente viável, pois usa reagentes 100 % renováveis.

1.2. A reação de glicerólise da ureia

A reação entre glicerol e ureia (Esquema 2-2) é frequentemente citada na literatura como “glicerólise da ureia” (referindo-se à decomposição da ureia pelo glicerol). Nesta reação o CG é formado majoritariamente e amônia é gerada como subproduto. (PARK *et al.*, 2012, ARESTA *et al.*, 2009).



Esquema 2-2: Formação do carbonato de glicerol via reação de glicerólise da ureia

Duas hipóteses de mecanismos são propostas para a glicerólise da ureia. Na primeira hipótese, na etapa inicial a ureia se decomporia termicamente em ácido isociânico (HNCO) e amônia (NH₃). Então, numa segunda etapa, o ácido isociânico formado reagiria com o glicerol formando o produto desejado e amônia (LI e WANG, 2011).

Na outra hipótese o glicerol reagiria diretamente com a ureia formando então o carbonato e a amônia, o que significa que diferentes mecanismos podem operar dependendo do catalisador utilizado (ARESTA *et al.*, 2009). Portanto, a implementação industrial desta rota de glicerólise da ureia passa pelo aproveitamento da amônia gerada como sub-produto.

A reação de glicerólise da ureia ocorre a elevadas temperaturas mesmo na ausência de catalisadores (*i.e.*, 130 – 150 °C, Tabela 2-1). Entretanto a presença de catalisadores se torna essencial para uma conversão seletiva do glicerol em seu carbonato. Catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis tem se mostrado eficientes para a reação de glicerólise da ureia. Alguns exemplos destes catalisadores coletados da literatura são mostrados na Tabela 2-12.

Tabela 2-1: Conversão do glicerol, seletividade do carbonato de glicerol e condições de reação disponíveis na literatura para a glicerólise da ureia

Catalisador	Conversão (%)	Selet. (%)	Tempo (h)	Temp. (°C)	Mol %	Retirada de NH ₃	Refer.
^a Au/ suportes	81	68	4	150	0,02 Au ³⁺	Fluxo N ₂ e Vácuo	HAMMOND <i>et al.</i> 2011
^a ZnSO ₄	83	58	4	150	1,0	Idem	Idem
^a MgO	59	37	4	150	4,14	Idem Vácuo	Idem
^b (RIm) ₂ ZnX ₂	93	93	6	140	1,0 Zn ²⁺	(14,7 KPa)	KIM e PARK, 2014
^b 30 % Na ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /MCM-41	75	77	8	150	0,1	Purga de N ₂	NARKEDE e PATEL 2015
^b Sais de Zn ²⁺	85	93	2	150	2,0 Zn ²⁺	2,67 kPa	PARK <i>et al.</i> 2012
^b La ₂ O ₃ (600 °C)	69	98	1	140	0,37 La ³⁺	3 kPa	WANG <i>et al.</i> 2011
^b PS-(Im) ₂ ZnX ₂	93	93	6	140	0,3 Zn ²⁺	14,7 kPa	KIM <i>et al.</i> 2014
^b SnO ₂ /WO ₃	52	95	4	140	-	Pressão reduzida	JAGADEE-SWARAIAH <i>et al.</i> 2014
^b SnO ₂ /WO ₃	52	95	4	140	-	Pressão reduzida	JAGADEE-SWARAIAH <i>et al.</i> 2014

Catalisador	Conversão (%)	Selet. (%)	Tempo (h)	Temp. (°C)	Mol %	Retirada de NH ₃	Refer.
^b SnO ₂	14	35	4	140	6,0	Idem	Idem
^b WO ₃	26	42	4	140	4,0	Idem	Idem
^b Sais de Zn ²⁺	84	97	3	130	3,7 Zn ²⁺	3 kPa	FUJITA <i>et al.</i> 2013
^b Sn ²⁺	87	80	4	140	4,9 Sn ²⁺	Fluxo de ar	<i>Este trabalho</i>

^aProporção molar glicerol: ureia = 1:1,5

^bProporção molar glicerol: ureia = 1:1

1.3. Sais de estanho (II)

Ácidos de Lewis tais como compostos de organoestanho (IV) parecem ser catalisadores ativos em reações de hidrólise da ureia para sintetizar carbonatos de alquila e representam uma alternativa a catalisadores enzimáticos (SUCIU *et al.*, 1998). Porém, compostos de Sn(IV) requerem condições de sínteses laboriosas, além de serem sensíveis ao ar e a água.

Estudos de catalisadores de estanho aplicados em reações de hidrólise da ureia presentes na literatura focam no Sn(IV). Por exemplo o SnO₂, o qual não representa um catalisador eficiente quando usado puro (Tabela 2-1). No entanto, até agora sabemos que a atividade dos catalisadores de Sn(II) na síntese de carbonato de glicerol ainda não foi relatada.

Nosso grupo de pesquisa tem verificado o grande potencial de catalisadores de Sn(II) em reações de transformações da biomassa (DA SILVA e CHAVES, 2017; DA SILVA *et al.*, 2017; DA SILVA, DE ÁVILA e JÚLIO, 2017; DA SILVA, DE OLIVEIRA e JÚLIO, 2015; DA SILVA, JÚLIO e DOS SANTOS, 2015). Neste contexto, o presente estudo foca no uso de catalisadores de Sn(II) para valorização do glicerol excedente na produção de biodiesel por meio da reação de glicerólise da ureia. Dentre os catalisadores estudados se destaca o SnCl₂ o qual é um catalisador ácido de Lewis, estável ao ar e água, pouco corrosivo e comercialmente disponível (FERREIRA, CARDOSO e DA SILVA, 2012).

Até onde sabemos, não há na literatura relato sobre o uso de catalisadores heteropolissais de estanho (II) (SnHPAs) em reações de glicerólise da ureia. Porém, sais comerciais haletos de estanho (II) são catalisadores eficientes para alcóólise da ureia com álcoois terpênicos, os quais são também derivados da biomassa (MORAIS e DA SILVA, 2016).

Neste trabalho, foram sintetizados heteropolissais de estanho (II) (SnPAs) partindo-se de diferentes heteropoliácidos do tipo Keggin e posteriormente, foi avaliada sua atividade catalítica em reações de glicerólise da ureia, num processo livre de foscênio e de solvente, conduzido sob fluxo de ar.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Estudar a atividade de sais de estanho (II), comerciais e sintetizados a partir de heteropoliácidos, como catalisadores na transformação de glicerol em carbonato de glicerol por meio da reação entre glicerol e ureia.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar a atividade de sais comerciais de estanho (II) na transformação do glicerol em carbonato de glicerol usando-se ureia.
- Estudar a atividade de heteropolissais de estanho (II) sintetizados a partir dos HPAs $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ácido fosfomolibdico), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (ácido silicotungstico) e $H_3PW_{12}O_{40}$ (ácido fosfotungstico) e avaliar sua atividade na transformação do glicerol em CG usando-se ureia.
- Estudar os efeitos dos principais parâmetros de reação tais como concentração do catalisador, estequiometria dos reagentes, temperatura, fluxo de ar.
- Identificar os principais produtos de reação.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes usados foram de grau de pureza analítico, adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento prévio. Glicerol ($\geq 99,5$), $SnCl_2$ (98%), SnF_2 (99

%), SnBr_2 (99 %), SnSO_4 (> 95 %), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (99 %), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (99 %), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (> 99,9 %) e CDCl_3 (100/ 99,96 % D) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Metanol ($\geq 98,9$ %), Propan-2-ol ($\geq 99,5$ %), foram adquiridos da Vetec. Etanol (99,7 %), Acetato de etila ($\geq 99,5$ %) foram adquiridos da Alphatec. HCl (36,5 – 38 %) foi adquirido da Neon. Na_2SO_4 ($\geq 99,0$ %) foi adquirido da Êxodo científica.

Os HPSs testados nas reações de glicerólise da ureia (*i.e.* SnPMo-150, SnSiW-150, SnPW-150, SnPW-200, SnPW-300, SnPW-400, SnPW-500 e SnPW-600) foram sintetizados no laboratório e sua caracterização é discutida no Capítulo 1.

3.2. Testes catalíticos

Os estudos cinéticos foram realizados em reator de vidro tritubulado de capacidade de 25 mL, equipado com septo para amostragem, conectado a um condensador de refluxo. Este reator foi mantido sob fluxo de ar, em banho de glicerina termostatzada com agitação magnética e em capela (Figura 2-1).

Rotineiramente, as reações foram preparadas misturando-se o glicerol (substrato, 34,25 mmol) e a ureia (em quantidade equivalente, 34,25 mmol). Em seguida adicionou-se o catalisador, 4,9 mol % de Sn(II) ou 78,8 mg de HPSs. A mistura foi aquecida até a temperatura de 140 °C quando se inicia a reação. O progresso das reações foi monitorado retirando-se alíquotas em intervalos pré-determinados (*i.e.*, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h), e analisando-as em cromatógrafo a gás.

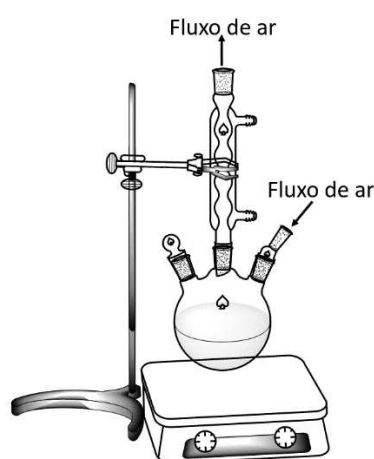


Figura 2-1. Sistema utilizado para os estudos da reação de glicerólise da ureia catalisada por sais e heteropolissais de estanho (II).

As alíquotas foram diluídas quantitativamente em metanol antes da análise e transferidas para *vials* de vidro de capacidade de 2 mL. Reações na ausência de catalisador (reações-branco)

foram realizadas nas mesmas condições das reações catalisadas. Não foi necessário o uso de padrão interno.

3.3. Síntese do Sn(OH)₂

Para comparação com um sólido gerado *in situ* durante a reação de glicerólise da ureia, sintetizou-se o Sn(OH)₂. Inicialmente 1 g de SnCl₂ foi adicionado a 50 mL de H₂O destilada formando uma suspensão com pH 1,5. O pH foi lentamente ajustado para 12,0 com solução de NaOH ocasionando a precipitação de um sólido branco gelatinoso. Após centrifugação, o sólido foi lavado com H₂O e CH₃OH. O metanol remanescente foi evaporado até completa secura do sólido sob capela de exaustão. O sólido branco foi mantido em dessecador sob vácuo até sua utilização.

3.4. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações

3.4.1. Cromatografia gasosa

Para monitorar o progresso da reação a análise quantitativa foi feita com Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu GC-2010 Plus equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar Rtx®-Wax (30m, x 0,25mmID x 0,25µm). As condições do método utilizado foram: 150 °C/ 3 min, 10 °C / min até 230 °C, então 5 °C/ min até 250 °C, permanece por 3 min (total de 18 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂ a 1,2 mL /min.

3.4.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

Os espectros de massas do carbonato de glicerol foram obtidos em um Espectrômetro de Massas modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a um Cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Rtx®-Wax (30m, x 0,25mmID x 0,25µm) e He como gás de arraste a 1,18 mL/ min. As condições do método utilizado foram: 150 °C/ 3 min, 10 °C/ min até 230 °C, então 5 °C/ min até 250 °C, permanece por 3 min (total de 18 min). A fonte de íons e o injetor foram mantidos a 250 e 200 °C, respectivamente. O detector de massas foi operado no modo de impacto de elétrons a 70 eV, com uma varredura de razão massa carga (m/z) na faixa de 0-400.

3.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) do carbonato de glicerol foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. A solução foi preparada em clorofórmio deuterado (CDCl_3) adquirido junto a Sigma – Aldrich.

3.4.4. Análise elementar de CHN

O teor de alguns elementos (*i.e.*, carbono, hidrogênio e nitrogênio) foram medidos no sólido gerado *in situ* durante a reação de glicerólise da ureia por análise elementar usando um Perkin-Elmer CHN analyzer, realizado no Departamento de Solos da UFV e na UFMG.

3.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)

Os espectros relacionados a reação de glicerólise da ureia foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 200 ou 400 a 4000 cm^{-1} no equipamento Varian 660-IR, no departamento de química da UFV.

3.4.6. Espectroscopia de absorção atômica

Os íons de Sn(II) foram quantificados para a fase líquida da mistura da reação de glicerólise da ureia e para o sólido gerado *in situ*, usando um Espectrômetro de Absorção Atômica Agilent, modelo Spectra 240FS AA. As amostras foram digeridas com HCl a temperatura ambiente. As análises foram feitas no Laboratório de Instrumentação e Química Ambiental do departamento de química da UFV.

3.4.7. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi usada na caracterização do catalisador gerado *in situ*. Os difratogramas foram obtidos no aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni. A tensão do tubo foi de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2Θ variou de 5 a 80 com a velocidade de varredura de $1^\circ / \text{min}$. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios-X do departamento de física da UFV.

3.5. Purificação e caracterização do carbonato de glicerol

O carbonato de glicerol foi purificado através de procedimentos de extração líquido-líquido onde se adicionou 10 mL da mistura reacional em 30 mL de solução aquosa saturada de

cloreto de sódio. A fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada em rota-evaporador. O concentrado rota-evaporado foi submetido a um fluxo de N₂ até massa constante. Após obter o produto purificado, utilizou-se de técnicas espectroscópicas (RMN de ¹H e ¹³C e IV-TF/ RTA) e espectrométricas (CG-EM) para confirmar sua estrutura.

3.6. Análises quantitativas

Os valores de conversão foram estimados com base na área do pico cromatográfico do glicerol remanescente, a qual foi comparada com as áreas obtidas na curva analítica através de modelo obtido por análise de regressão linear.

Os valores de seletividade foram calculados com base na área do pico cromatográfico do carbonato de glicerol considerando o fator de resposta adequado, em relação a área do pico cromatográfico do glicerol.

3.6.1. Cálculo de conversão do glicerol e seletividade dos produtos

A conversão do substrato foi calculada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente do substrato (dado pelo modelo fornecido pela curva analítica) em cada cromatograma, segundo a equação 2-1:

$$\% \text{ de conversão} = 100 \cdot \frac{(A_i - A_r)}{A_i} \quad \text{Equação 2-1}$$

A_i é a concentração inicial do substrato no sistema e **A_r** é a concentração remanescente na alíquota analisada.

A seletividade para o produto formado foi calculada através da relação entre área consumida do pico de CG do substrato (quantidade do substrato convertido) e a área formada do pico de CG do carbonato corrigida por um fator de correção adequado, em cada cromatograma, segundo a equação 2-2:

$$\% \text{ Seletividade} = \frac{A_p}{(A_{S_i} - A_{S_r})} \cdot 100 \quad \text{Equação 2-2}$$

A_p = Área corrigida do pico de CG do produto de interesse na alíquota analisada; **A_{S_i}** = Área do pico de CG do substrato Inicial fornecida pelo modelo da curva analítica e **A_{S_r}** = Área do pico de CG do substrato remanescente na alíquota analisada.

A porcentagem de produtos não detectados (PND), identificados como oligômeros, foi calculada pelo balanço de massa da reação; neste trabalho através da diferença entre porcentagem do substrato convertido e porcentagem de seletividade dos produtos, usando-se a equação 2-3:

$$\% \text{ PND} = 100 - (\sum S) \quad \text{Equação 2-3}$$

$\sum S$ = Somatório das seletividades dos produtos detectados.

4. Resultados e discussão

4.1. Aspectos gerais

O potencial de catalisadores de estanho (II) pode ser exemplificado comparando as reações na ausência e na presença de catalisador. Na Figura 2-2 pode ser observado que o uso de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (*i.e.*, 4,9 mol % de Sn^{2+}) praticamente dobra a conversão do glicerol, indicando que o $\text{Sn}(\text{OH})_2$ é um catalisador promissor na conversão do glicerol a carbonato de glicerol.

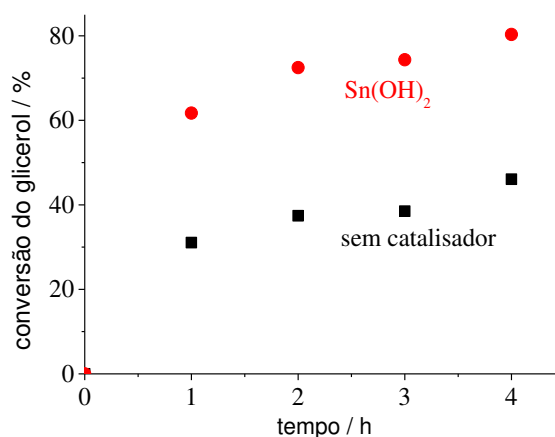


Figura 2-2: Conversão do glicerol na reação de glicerólise da ureia, na presença e ausência de $\text{Sn}(\text{OH})_2^a$

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (4,9 mol % Sn); tempo (4 h); fluxo de ar ($415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Analisando o cromatograma a seguir (Figura 2-3) é possível verificar que o CG foi obtido com elevada seletividade, na reação entre glicerol e ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$. De fato, a literatura descreve ser este o produto majoritário da reação entre glicerol e ureia (Tabela 2-1).

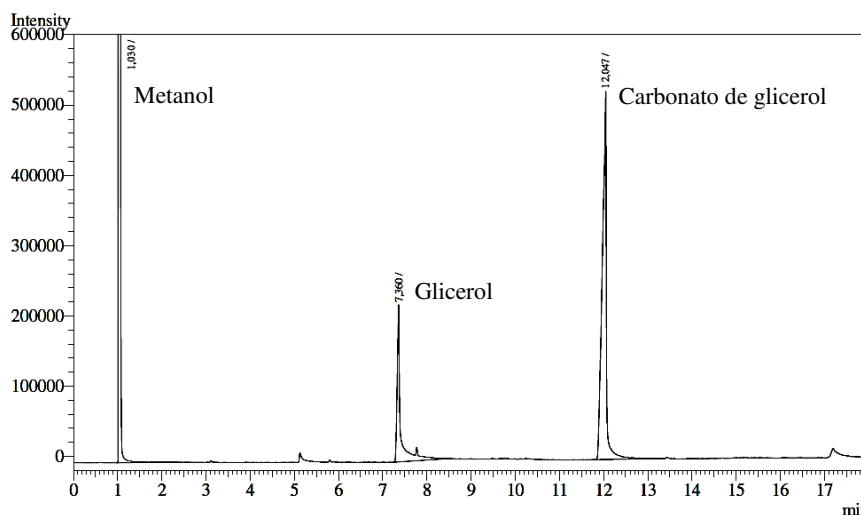


Figura 2-3. Cromatograma de uma alíquota da reação de glicerólise da ureia, diluída em metanol, adquirido em Cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2010 Plus)

Para um melhor entendimento do comportamento de catalisadores de Sn(II) na reação de glicerólise da ureia, foram estudados alguns parâmetros reacionais (*i.e.*, natureza do pré-catalisador, concentração do catalisador, temperatura da reação, proporção entre os reagentes e vazão de ar) discutidos na seção 4.3.

4.2. Sólido de estanho (II) gerado *in situ* na reação de glicerólise da ureia

Como demonstrado na Figura 2-4, dois minutos após se adicionar o SnCl₂ ao meio reacional a 140 °C, observou-se a formação de um sólido branco. A formação desse sólido foi também observada após adição dos demais sais de Sn (II) testados (*i.e.* SnF₂, SnSO₄, SnBr₂). Esse sólido branco foi recuperado por meio da solubilização da mistura reacional em H₂O ou CH₃OH e posterior filtração a vácuo para ser submetido a alguns testes para investigação.

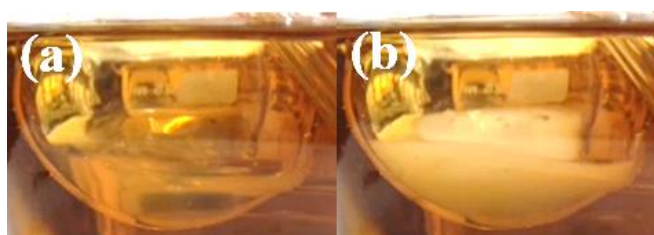


Figura 2-4. Mistura de glicerol e ureia sob agitação a 140 °C: (a) sistema transparente imediatamente após adição do sal de Sn(II) e (b) formação de um sólido branco 2 min após adição do sal de Sn(II)

4.2.1. Investigações feitas a partir da recuperação do sólido gerado *in situ*

Análises de espectroscopia de absorção atômica revelaram que todo o Sn adicionado a mistura reacional na forma de SnCl_2 estava presente no sólido gerado *in situ* durante a reação de glicerólise da ureia (i.e., teor de 67 % no sólido e 0 % na fase líquida).

A massa média de sólido recuperado de uma reação típica (i.e., glicerol 34,25 mmol; ureia 34,25 mmol; 4 h; 140 °C; SnCl_2 4,9 mol % Sn; fluxo de ar $415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) foi encontrada após várias recuperações como sendo 0,2942 g de sólido. Entretanto análises elementares de CHN e IV-TF/ RTA revelaram que essa massa estava impregnada com glicerol e derivados.

No espectro de infravermelho do sólido formado estão presentes de forma marcante bandas de absorção características do glicerol (Figura 2-5). Também aparecem no espectro bandas de absorção características das ligações C-Cl, Sn-O e Sn-N em 711, 532 e 495 cm^{-1} , respectivamente (SOKRATES, 2001). A presença da banda de absorção da ligação Sn-N sugere a ação indesejada da amônia como base de Lewis se ligando ao Sn(II), um ácido de Lewis.

O deslocamento das bandas de absorção referentes a ligação C-O do glicerol (ca. 1029 cm^{-1}) para maiores números de onda no sólido recuperado (ca. 1064 cm^{-1}) indica a presença da ligação Sn-OR.

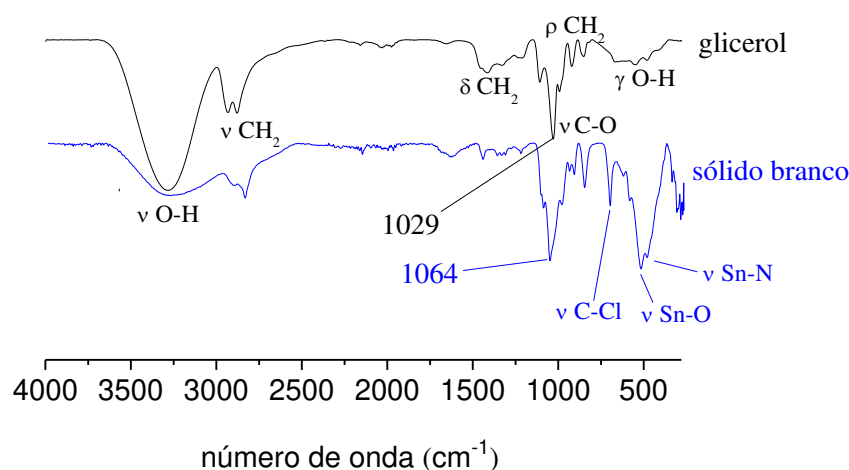
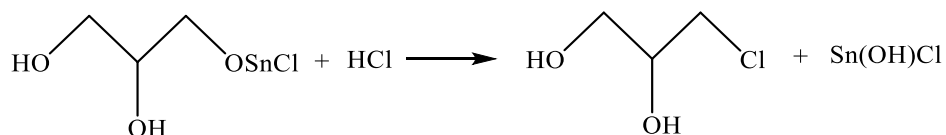


Figura 2-5. Espectro de IV-TF/ RTA do sólido gerado *in situ* na reação de glicerólise da ureia

Resultados de medidas de pH de misturas entre os sais comerciais de Sn(II) com glicerol (Tabela 2-5) corroboram com a hidrólise dos sais de estanho pelo glicerol, o que é evidenciado por um decréscimo no valor de pH das misturas, devido a produção de HX (Esquema 2-9).

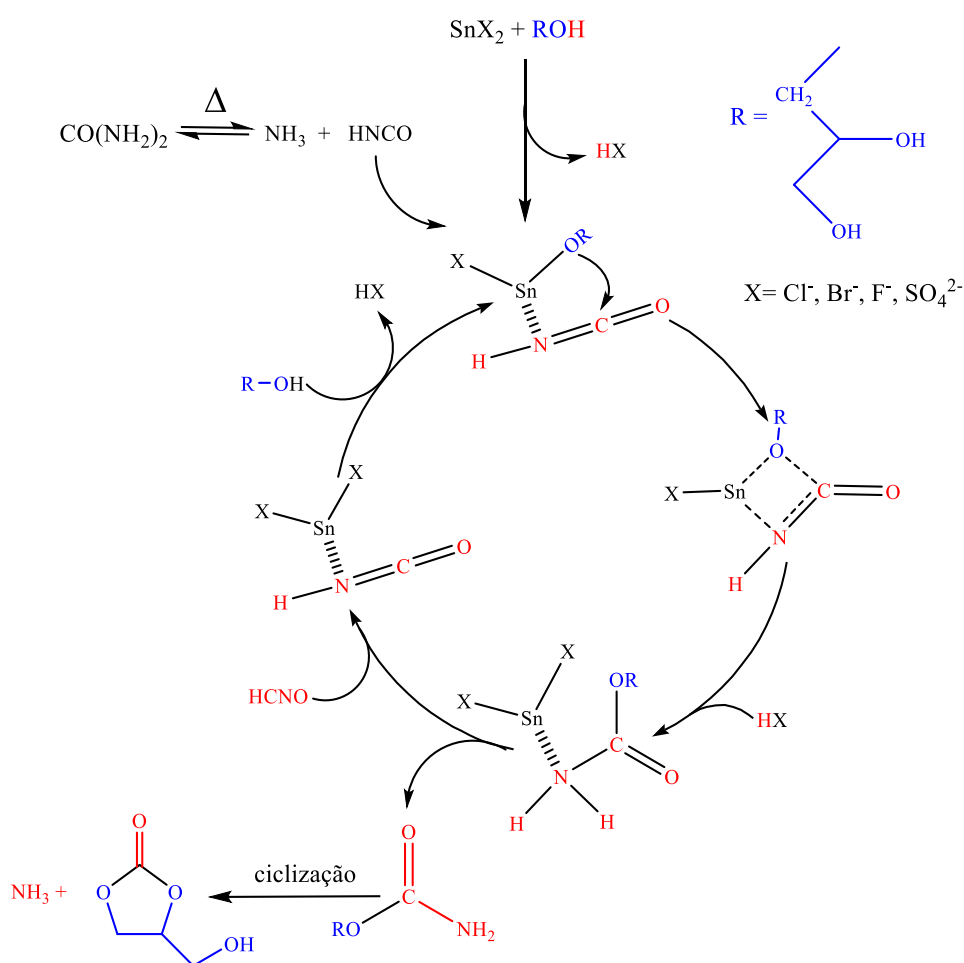
A presença da banda de absorção característica da ligação C-Cl no espectro IV-TF/ RTA (Figura 2-5) leva a suspeita de que aconteçam reações paralelas a reação de hidrólise do SnCl_2 pelo glicerol (proposta no Esquema 2-3), as quais levam a formação de uma pequena quantidade

de produtos clorados (*i.e.* 3-cloropropan-1,2-diol e 2,3-dicloropropan-1-ol). De fato, uma pequena quantidade desses produtos foi detectada por CG-EM em uma amostra retirada da reação e previamente concentrada obtida após extração líquido-líquido. (APÊNDICE).



Esquema 2-3. Proposta para formação de produtos clorados durante a hidrólise do SnCl_2 .

Ainda com a hidrólise do SnCl_2 pelo glicerol, evidenciado pelo espectro IV-TF/ RTA e também pela diminuição no pH das misturas do glicerol com sais de Sn(II) (Tabela 2-5 e Esquema 2-3) é possível propor um caminho para a reação de glicerólise da ureia catalisada por sais de Sn(II) caso a reação ocorresse em fase homogênea, o qual é apresentado no Esquema 2-4.



Esquema 2-4. Proposta da ação dos sais de Sn(II) durante a reação de glicerólise da ureia (Adaptado de FUJITA, YAMANISHI e ARAI, 2013)

A literatura descreve que o ácido isociânico ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$) foi detectado ao longo destas reações, o que é uma evidência de que a reação segue um caminho por onde o glicerol reage com ácido isociânico para formar o carbonato de glicerol (FUGITA, YAMANISH e ARAI, 2013; SONNATI *et al.*, 2013). Em trabalhos anteriores sobre a hidrólise da ureia com β -citronelol catalisada por SnCl_2 em DMSO (sistema homogêneo), detectou-se por CG-EM o ácido isociânico (MORAIS e DA SILVA, 2016), o qual provém da decomposição térmica da ureia. No presente trabalho, durante os primeiros 2 min da reação a 140 °C catalisada por SnCl_2 o sistema também é homogêneo (Figura 2-4), então espera-se que a reação de glicerólise siga o mesmo mecanismo (*i.e.* reação entre glicerol e ácido isociânico).

Na primeira etapa do ciclo catalítico o glicerol se coordena ao Sn(II) por meio da ligação Sn-O e ao ácido isociânico pelo átomo de N. Sabe-se há muito que ligantes doadores de pares de elétrons contendo N e O podem estabilizar o estado de Sn(II), e que o Sn (II) suporta o número de coordenação três (MORRISON e HAENDLER, 1966).

Um intermediário de 4 centros é então formado por um ataque nucleofílico intramolecular do átomo de oxigênio do grupo glicerato ao ácido isociânico coordenado. Esse intermediário reage em seguida com uma molécula de HCl gerada na reação de hidrólise do sal de Sn(II) pelo glicerol (*i.e.*, primeira etapa da reação). Enquanto o ânion cloreto ocupa a vacância gerada após a reação intramolecular entre a molécula de glicerol e o ácido isociânico, ambos coordenados ao Sn(II), o próton é capturado pelos elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio do grupo carbamóila.

Um carbamato intermediário (*i.e.*, carbamato de 2,3-diidroxipropila) é então despreendido na próxima etapa e a vacância gerada é preenchida por uma molécula de ácido isociânico regenerando a espécie cataliticamente ativa. Essa espécie fica apta a reagir com outra molécula do substrato e recomeçar o ciclo catalítico.

O carbamato de 2,3-diidroxipropila é um intermediário já conhecido na reação de glicerólise da ureia (INDRAN *et al.*, 2014), e foi detectado por CG-EM (ANEXO) em uma amostra de carbonato de glicerol concentrado, após extração líquido-líquido. Após formação do carbamato, são formados o carbonato de glicerol e mais uma molécula de amônia, por meio de uma reação intramolecular de ciclização.

4.2.2. Caracterização do sólido formado *in situ* durante a reação de glicerólise da ureia

A presença de glicerol e possíveis derivados impregnados no sólido recuperado, embora dê pistas do que ocorra no sistema, interfere na caracterização da espécie de Sn(II) formada *in*

situ. Dessa forma, foi necessário proceder a lavagem do sólido com H₂O a 80 °C. Após análise elementar de CHN (Tabela 2-2) foi possível constatar que após essa lavagem persiste apenas uma pequena fração de matéria orgânica no sólido de Sn(II).

Tabela 2-2. Análise elementar de CHN do sólido de Sn(II) gerado *in situ* na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH)₂

Amostra do sólido	Encontrado (%)		
	C	H	N
Recuperado	46,0	2,0	2,9
Lavado com H ₂ O 80 °C	1,2	0,7	0,2

No espectro IV-TF/ RTA do sólido gerado *in situ* (Figura 2-6), a banda de absorção em 469 cm⁻¹ é característica da ligação Sn-O. Também há a presença da banda de absorção em 3330 cm⁻¹ atribuída a ligação O-H. Porém a presença dessas bandas também pode estar relacionada a presença de água de hidratação, uma vez que o composto foi tratado com água a quente. Portanto o espectro de infravermelho pode ser proveniente de alguma estrutura condensada contendo porções com a ligação Sn-OH, Sn-O ou mesmo Sn←OH₂.

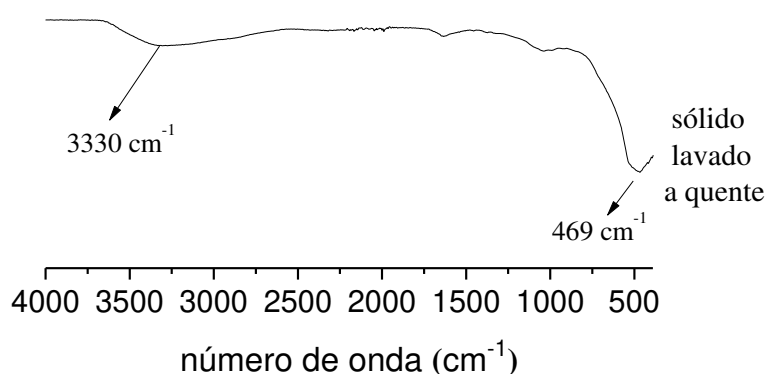


Figura 2-6. Espectro IV-TF/ RTA do sólido branco amorfo gerado *in situ* durante a reação de glicerólise da ureia catalisada por SnCl₂.

Na Figura 2-7 são apresentados os difratogramas do sólido gerado *in situ* após lavado a quente e de seu precursor SnCl₂. Observa-se que, ao contrário do SnCl₂, para o sólido formado *in situ* não estão presentes picos de difração estreitos e bem definidos, sendo o difratograma obtido característico de sólidos amorfos. As características do material lavado a quente

coincidem com as do Sn(OH)_2 , o qual é descrito na literatura como um sólido branco amorfo, insolúvel em água e solúvel em meio ácido (HONNICK e ZUCKERMAN, 1976).

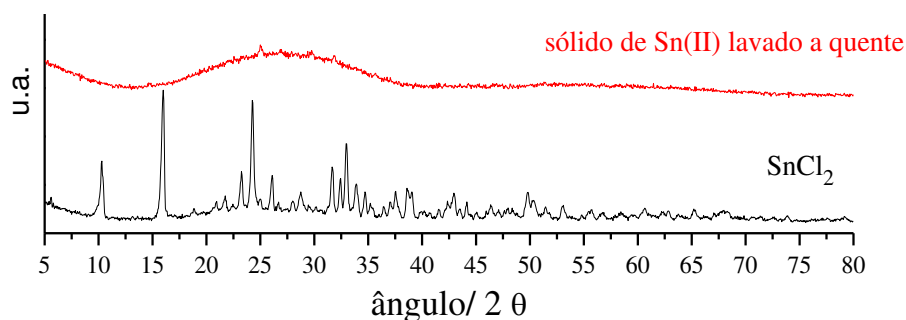


Figura 2-7. Difratogramas do SnCl_2 e do sólido recuperado da reação de glicerólise da ureia após lavagem a quente

O teor de Sn de 67 % encontrado no sólido recuperado da reação por espectroscopia de absorção atômica passa a ser de 77 % no sólido após lavagem a quente. Esse valor obtido está de acordo com o teor teórico de Sn esperado para o Sn(OH)_2 , o qual é de 78 %.

Para confirmar que o sólido formado *in situ* se tratava do Sn(OH)_2 tentou-se reproduzir a reação catalisada com Sn(OH)_2 sintetizado em laboratório (ver procedimento em “Parte experimental”, item 3.3). O sólido sintetizado em laboratório foi caracterizado por IV-TF/RTA, DRX e TG, e usado como catalisador nas mesmas condições em que se reutilizou o sólido branco gerado *in situ*. Os resultados de conversão e seletividade obtidos na reação (Tabela 2-3) são comparados com resultados do reuso do sólido gerado *in situ* e com a reação adicionando-se o pré-catalisador SnCl_2 .

Tabela 2-3. Resultados de conversão e seletividade de reações catalisadas pelo sólido de estanho (II) gerado *in situ* na reação de glicerólise da ureia

Catalisador	Conversão (%) ± 4	Seletividade (%) ± 14
Adição de SnCl_2	80	72
Sólido gerado <i>in situ</i>	78	60
Sn(OH)_2 sintetizado	83	65

Condições reacionais: glicerol (34,3 mmol); ureia (34,3 mmol); temperatura (140 °C); Sn (II) (4,9 mol %); tempo (4 h); fluxo de ar (415 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$).

Visualmente o comportamento do Sn(OH)_2 utilizado como catalisador na reação de glicerólise da ureia foi idêntico ao do sólido gerado *in situ* quando reutilizado nas mesmas condições. Outrossim, os valores de conversão do glicerol e seletividade para o carbonato de

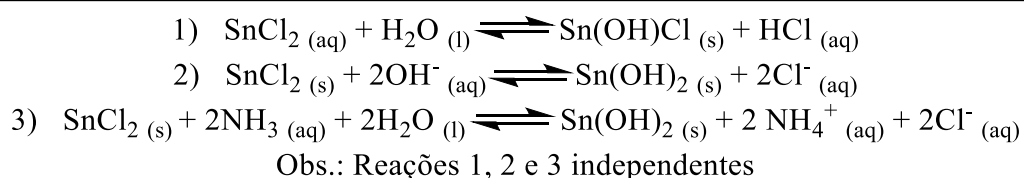
glicerol (Tabela 2-3) fornecidos pelo Sn(OH)₂ estão de acordo com os fornecidos pelo sólido recuperado e reutilizado e pela adição do pré-catalisador SnCl₂.

Os resultados obtidos por difração de Raios-X, espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho e nos testes catalíticos para o sólido gerado *in situ* durante a reação, permitem propor que após adição do SnCl₂ ele se transforma rapidamente em Sn(OH)₂.

Conforme discutido anteriormente, o SnCl₂ reage com o glicerol formando a ligação Sn-OR, entretanto a formação dessa ligação é reversível, caso o contrário o catalisador seria desativado rapidamente e a catálise não aconteceria (FUJITA, YAMANASHI e ARAI, 2013). Então a formação do Sn(OH)₂ pode ser explicada pela hidrólise do SnCl₂ por água presente no meio reacional. A formação do Sn(OH)₂ foi verificada mesmo quando a reação foi realizada sob fluxo de N₂, o que implica que sua formação *in situ* não se relaciona com H₂O proveniente do fluxo de ar, nem mesmo de alguma ação do O₂, presente no ar.

A princípio, durante a reação de glicerólise da ureia não há a formação de água, entretanto constatamos que reações paralelas de oligo-polimerização do glicerol ocorrem em meio ácido e ou a elevadas temperaturas por meio de sua desidratação (MARTIN E RICHTER, 2011; MARTIN, ARMBRUSTER E ATIA, 2012). Acredita-se que essas reações de desidratação do glicerol produzam H₂O o suficiente para hidrólise completa do SnCl₂ a Sn(OH)₂.

A hidrólise do SnCl₂ ocorre em meio aquoso (Esquema 2-5 (1)) e é favorecida pelo aumento da temperatura. Sabe-se que hidróxido de sódio precipita o Sn(II) na forma de Sn(OH)₂ (Esquema 2-5 (2)), no entanto esse reagente não é adicionado a mistura reacional. Portanto, a presença da ureia na reação parece ser um aspecto chave para explicar a formação do hidróxido de estanho (II). A liberação de amônia a partir da ureia pode elevar o pH do meio reacional, favorecendo a hidrólise do Sn(II) conforme demonstrado no Esquema 2-5 (3) (HONNICK e ZUCKERMAN, 1976; PETTINE, MILLERO e MACCHI, 1981).

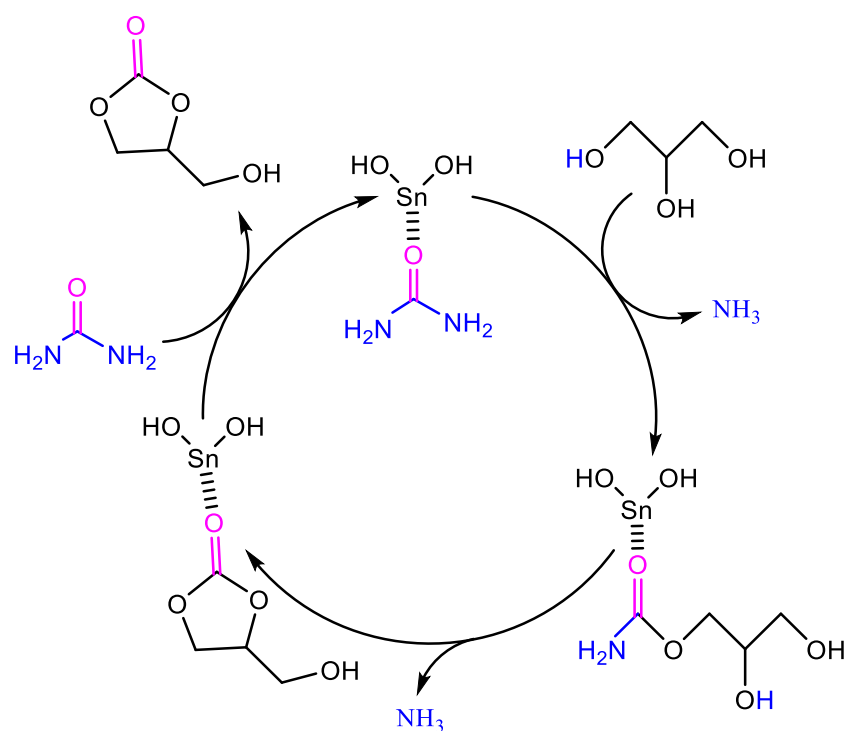


Esquema 2-5: Equilíbrios envolvendo a hidrólise do SnCl₂ em meio aquoso.

A equação química 3 do Esquema 2-5 explica o porquê a formação do sólido branco *in situ*, durante a reação de glicerólise da ureia, foi observado somente na presença de ambos,

glicerol e ureia. Esses dois reagentes fornecem água e amônia que permitem a hidrólise do SnCl_2 a $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

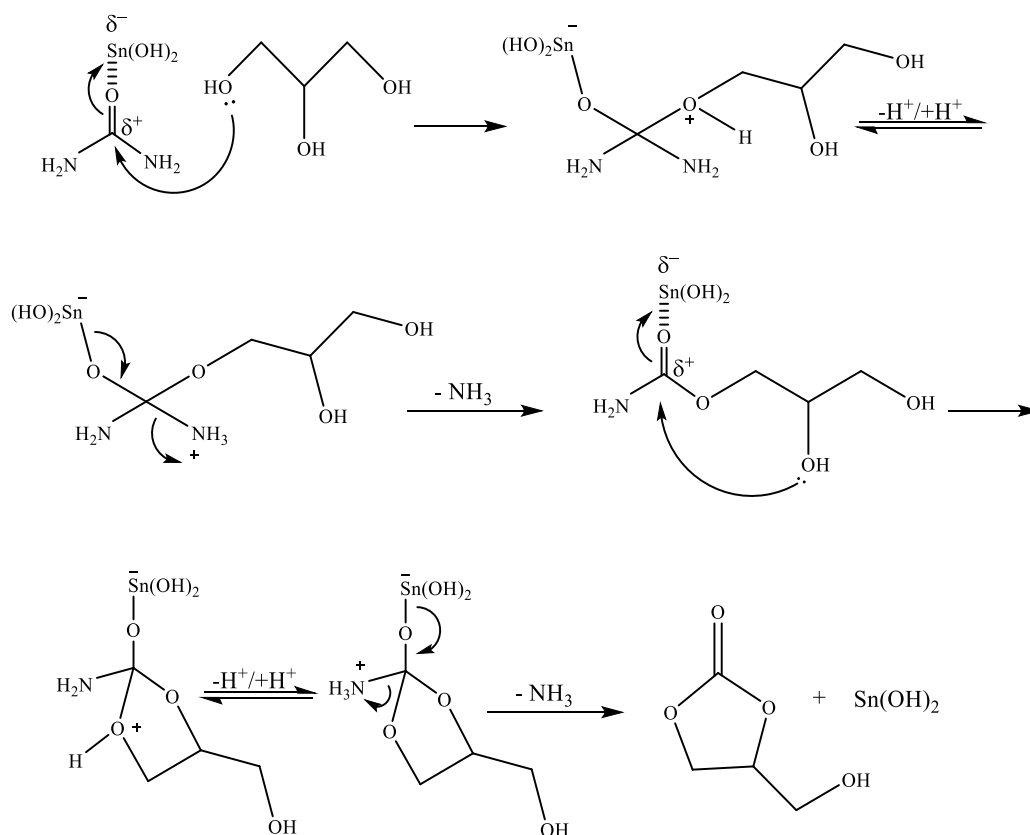
Após formação do $\text{Sn}(\text{OH})_2$, insolúvel no meio reacional, não foi detectado a presença do ácido isociânico ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$), o que sugere que um mecanismo diferente do proposto no Esquema 2-4 deve estar operando. Neste caso a catálise pode ocorrer por meio de fenômenos de superfícies (*i.e.*, adsorção). Aresta *et. al* (2009), por não detectarem a presença de ácido isociânico usando titanossilicato e fosfatos de zircônio, também insolúveis na reação de glicerólise da ureia, propuseram que a ureia reagiria diretamente com o glicerol, levando o despreendimento de amônia e formação do carbonato de glicerol. Um mecanismo de ação do $\text{Sn}(\text{OH})_2$ na reação de glicerólise da ureia é então proposto no Esquema 2-6.



Esquema 2-6: Proposta da ação do $\text{Sn}(\text{OH})_2$ durante a reação de glicerólise da ureia. Adaptado de (ARESTA *et al.*, 2009)

Inicialmente a ureia é ativada pelo sítio ativo contendo o $\text{Sn}(\text{II})$. A ativação da ureia facilita o ataque da hidroxila do glicerol ao carbono eletrofílico da molécula de ureia levando a formação do intermediário carbamato e liberando uma molécula de amônia. Na etapa seguinte, com o grupo carbamoila ainda ativado, ocorre a ciclização do carbamato despreendendo mais uma molécula de amônia e formando-se o carbonato de glicerol. Em seguida o carbonato de glicerol libera o sítio dando lugar a mais uma molécula de ureia onde a reação inicia-se

novamente. Uma proposta mecanística do caminho da reação proposto no esquema 2-6 é dado a seguir no Esquema 2-7.



Esquema 2-7: Proposta mecanística da reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH)_2 (ARESTA *et al.*, 2009)

A formação do Sn(OH)_2 *in situ* a partir dos sais comerciais de Sn(II) representa uma grande vantagem do processo uma vez que este composto não está disponível comercialmente e que pode ser recuperado e reusado na reação.

4.3. Testes catalíticos com sais comerciais de estanho (II)

4.3.1. Efeito da natureza do pré-catalisador de estanho (II) na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH)_2

Inicialmente foi avaliado o efeito de diferentes sais comerciais de estanho (II) como pré-catalisadores na reação de glicerólise da ureia (*i.e.*, SnCl_2 , SnF_2 , SnBr_2 e SnSO_4 , disponíveis no laboratório). Os resultados foram comparados para as reações sem catalisador e após adição destes sais. Os resultados de conversão e seletividades são apresentados na Figura 2-8 e Tabela 2-4, respectivamente.

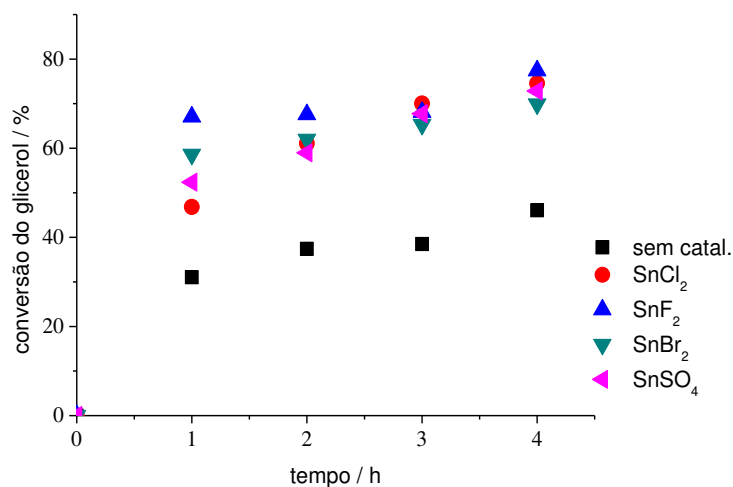


Figura 2-8: Conversão do glicerol na reação de glicerólise da ureia na ausência e presença de diferentes sais comerciais de estanho (II) como pré-catalisadores^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Sn(II) (4,0 mol %); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹)

Os diferentes sais testados como pré-catalisadores apresentaram comportamento similar para a conversão do glicerol, forneceram resultados de conversões levemente diferentes. Todavia, todos eles foram capazes de fornecer catalisadores que permitiram resultados de conversão melhores do que aqueles obtidos na ausência de catalisador (*ca.* 46 %) (Figura 2-8).

Todos os sais comerciais testados como pré-catalisadores permitiram alcançar seletividade superior a 69 % para o carbonato de glicerol nas condições avaliadas (Tabela 2-4). Porém, diferentemente dos outros sais, o sólido gerado *in situ* a partir do SnF₂ se solubilizou no decorrer da reação, dificultando a recuperação do catalisador ao final da reação.

O uso do SnSO₄ como pré-catalisador permitiu a melhor seletividade para o carbonato de glicerol (Tabela 2-4). No entanto, em nosso grupo de pesquisa, o sal comercial estudado como catalisador ou pré-catalisador, bem como as condições otimizadas para a reação, seriam usados na síntese e aplicação de HPSs. Sais de sulfato são indesejáveis como precursores na síntese de sais de heteropoliácidos, devido a difícil remoção térmica do ânion sulfato. Então o SnCl₂, reagente com menor custo de mercado dentre os sais testados, foi escolhido como o pré-catalisador mais adequado para se avaliar o efeito das variáveis da reação.

Na Tabela 2-4 ainda é possível conferir a eficácia do Sn(II) em elevar a conversão do glicerol e ainda desfavorecer a formação de oligômeros, os quais são formados em grandes quantidades na ausência de catalisador. Dentre os produtos minoritários (PM) que aparecem na tabela 2-5 foi identificado o carbamato de 2,3-diidroxipropila por CG-EM que é descrito na

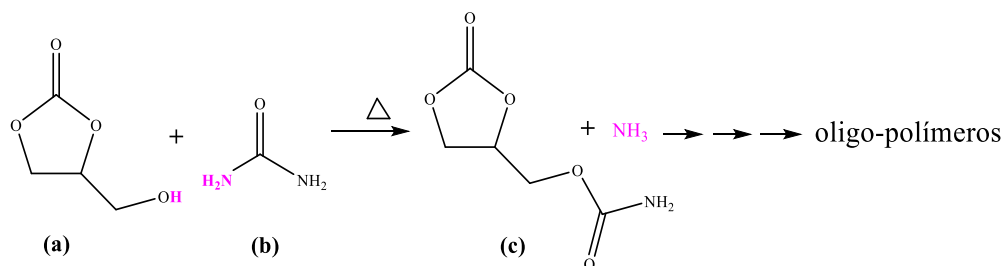
literatura como um intermediário para essa reação (INDRAN *et al.*, 2014) e o dicarbamato de 2-hidroxypropila (ANEXO II).

Tabela 2-4. Efeito de diferentes sais comerciais como pré-catalisadores na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(OH)₂

Exp.	Pré-catalisador	Conversão ^a (%)	Seletividade ^a (%)			Valor comercial ^d (R\$/100g)
			Carbonato de glicerol	PM ^b	Oligômeros ^c	
1	-	46	58	3	39	-
2	SnCl ₂	75	71	6	23	220,00
3	SnF ₂	77	84	2	14	345,00
4	SnBr ₂	70	69	7	24	2980,00
5	SnSO ₄	73	91	4	5	326,00

Condições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Sn (II) (4,0 mol %); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³min⁻¹). ^aDeterminado por cromatografia gasosa. ^bProdutos minoritários. ^cOligômeros do glicerol, não detectados por GC mas calculados por balanço de massa. ^d(SIGMA-ALDRICH, 24/09/2018).

No decorrer das reações a solução tornou-se castanho claro. Isso sugere a formação de oligo-polímeros de glicerol (MARTIN e RICHTER, 2011), os quais devido a sua baixa volatilidade não puderam ser detectados por cromatografia gasosa. Também são contabilizados como oligômeros aqueles provenientes da polimerização do próprio carbonato de glicerol (Esquema 2-8) (INDRAN *et al.*, 2014).



Esquema 2-8. Formação do (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-metil carbamatos (c) a partir do carbonato de glicerol (a) e ureia (b)

Na produção de carbonato de glicerol, produtos secundários de oligomerização são sempre formados além do produto principal desejado, preferencialmente o carbonato de diglicerol (HERAULT *et al.* 2005).

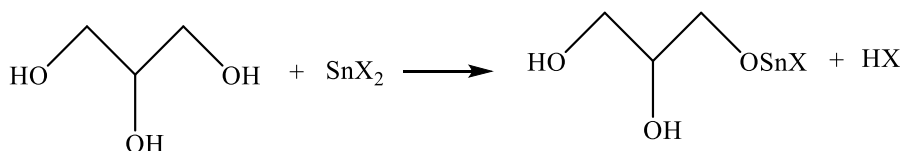
Para melhor entender a atividade catalítica dos diferentes sais de Sn(II) medidas de pH de misturas entre glicerol e os sais foram feitas (Tabela 2-5).

Tabela 2-5: Medidas de pH e potencial de misturas^a do glicerol com os sais comerciais de Sn(II)

Exp.	Pré-catalisador	pH	potencial (mV)
1	-	6,0	71,0
2	SnF ₂	2,7	260,7
3	SnSO ₄	1,0	362,0
4	SnCl ₂	0,6	386,0
5	SnBr ₂	0,2	410,1

^aAgitação por 30 min a 140 ° C, leitura realizada após a mistura alcançar a temperatura ambiente sob agitação. Glicerol (68,5 mmol); catalisadores (4,0 mol % Sn).

Os valores de pH obtidos concordam com a força dos ácidos de halogênios descritos na literatura; quanto maior o raio do ânion mais estável é a base conjugada e conseqüentemente mais forte o ácido, resultando assim em um menor pH. O decréscimo no valor do pH das misturas deve-se a produção de HX por meio da hidrólise do sal de Sn(II) como proposto no Esquema 2-9.



Esquema 2-9. Exemplo da hidrólise dos haletos de Sn(II) pela molécula de glicerol

De posse dos resultados de conversão do glicerol (Figura 2-8 e Tabela 2-4), pode-se concluir que a acidez do meio, medida em função do pH, não corrobora com os resultados de conversão; independentemente dos diferentes pHs, as conversões foram próximas, e o catalisador mais ácido não foi o mais efetivo. Desta forma, a acidez de Brønsted não é importante para a conversão seletiva do glicerol ao carbonato. Todavia o excesso de amônia

liberado no meio reacional pode compensar a diminuição do pH do meio, neutralizando as espécies ácidas formadas e nivelando a atividade dos sais de Sn(II).

4.3.2. Efeito da concentração do catalisador na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$

A quantidade de catalisador na reação foi investigada na faixa de 0 – 6,1 mol % de Sn^{2+} , os resultados de conversão e seletividade podem ser apreciados na Figura 2-9 e Tabela 2-6, respectivamente.

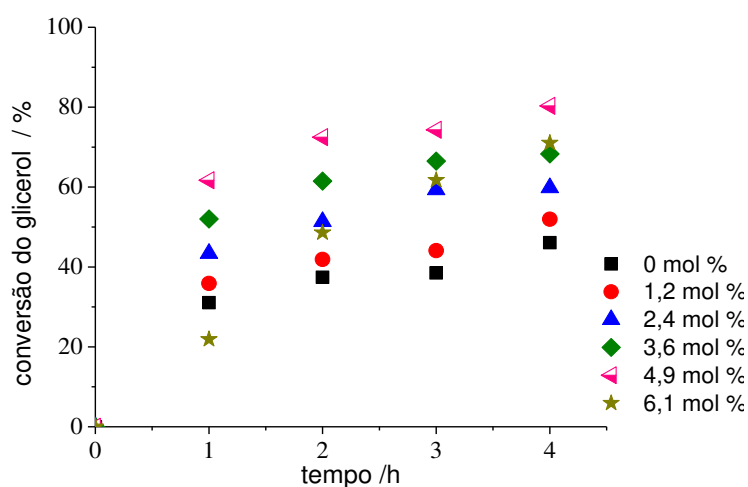


Figura 2-9: Conversão do glicerol na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$ na ausência e presença de diferentes concentrações de Sn^{2+a}

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); tempo (4 h); fluxo de ar ($415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Pode-se observar na Figura 2-9 que a conversão do glicerol se eleva com o aumento da quantidade de catalisador. Porém com quantidades superiores a 4,9 mol % de Sn^{2+} a conversão decresce. Esse efeito na concentração do estanho (II) é o mesmo observado em trabalhos anteriores para a reação de hidrólise da ureia com β -citronelol em DMSO (MORAIS E DA SILVA, 2016). Esse decréscimo na conversão ocorre provavelmente devido a formação de aglomerados de partículas do sólido gerado *in situ*, os quais dificultam o acesso dos reagentes aos sítios ativos e impedem uma melhor difusão dos reagentes no meio reacional.

A seletividade para o carbonato de glicerol se manteve praticamente constante quando se aumenta a concentração do catalisador, exceto para 6,1 mol % de Sn^{2+} (Tabela 2-6). Esses resultados demonstram que a presença de Sn(II) durante a reação de glicerólise da ureia eleva a conversão do glicerol sem afetar a seletividade para o carbonato até 4,9 mol % de Sn(II).

Tabela 2-6: Efeito da concentração de Sn^{2+} na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2^a$

Exp.	Sn^{2+} (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Carbonato de glicerol	PM	Oligômeros
1	-	46	58	3	39
2	1,2	52	70	7	23
3	2,4	60	71	10	19
4	3,6	68	72	6	22
5	4,9	80	72	6	22
6	6,1	71	91	6	3

^a*Condições reacionais:* glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); temperatura (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

Em concentrações maiores que 4,9 mol % a seletividade do carbonato aumenta, porém, há considerável perda na conversão do glicerol. Portanto a concentração de 4,9 mol % foi usada para os estudos seguintes.

4.3.3. Efeito da temperatura na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$

Devido ao processo catalítico aqui estudado se tratar de uma reação em fase líquida sob elevadas temperaturas (Tabela 2-1), cogitamos a possibilidade de haver perdas de reagentes e produtos na fase de vapor, arrastados pela vazão de ar. Então foi realizado a predição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura glicerol e ureia a 1 atm (Figura 2-10). As simulações foram feitas com auxílio do software Aspen Plus 8.8.

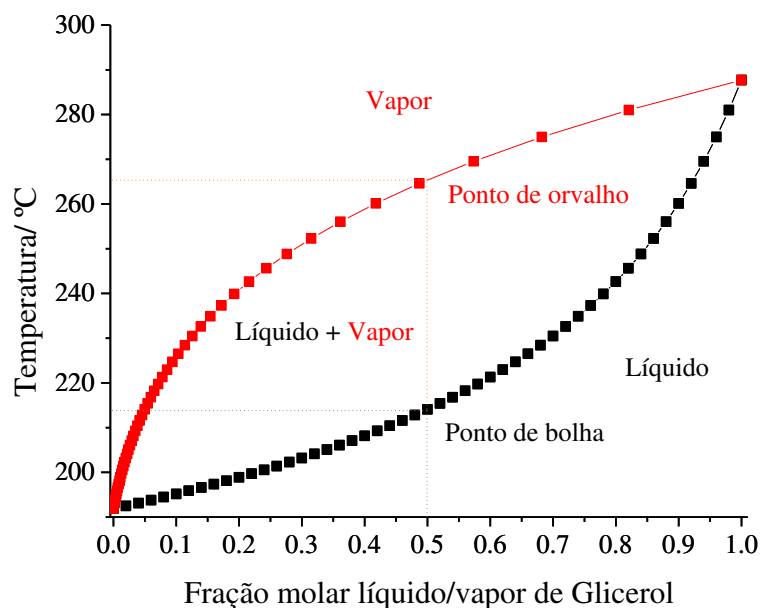


Figura 2-10: Composição da ureia e glicerol na fase vapor e líquida na reação de glicerólise da ureia

Com o auxílio das curvas da fase líquida e vapor de glicerol (Figura 2-10) é possível determinar o ponto de bolha da mistura (*i.e.* 214 °C). O ponto de bolha é a temperatura, a uma dada pressão, na qual forma-se a primeira bolha de vapor na mistura líquida. Desta forma a reação não poderia ser conduzida a temperaturas superiores a 214 °C (quando a proporção de glicerol: ureia é de 1:1), pois grande parte do glicerol estaria na fase vapor, impedindo alcançar-se elevadas conversões.

A composição das fases das diferentes temperaturas testadas, em condições de equilíbrio considerando uma conversão de 85 % para o glicerol, foram preditas por simulações usando o método IDEAL como método de estimativa das propriedades dos componentes, também no Aspen Plus 8.8 (Figura 2-10).

A temperatura de ebulição do CG é de 137 °C quando puro. Os resultados da simulação (Figura 2-11) predizem que a fase vapor dos reagentes glicerol e ureia aumentam com o aumento da temperatura. Cerca de 40 % do CG estaria na fase vapor a 140 °C, e que a 150 °C a maior parte deste estaria na fase vapor (*i.e.* 59 %). Esses resultados justificam a necessidade de se usar um condensador de refluxo acoplado ao reator tritubulado, e de fato foi observado durante as reações a condensação (na parte inferior do condensador) e o refluxo de glicerol e CG.

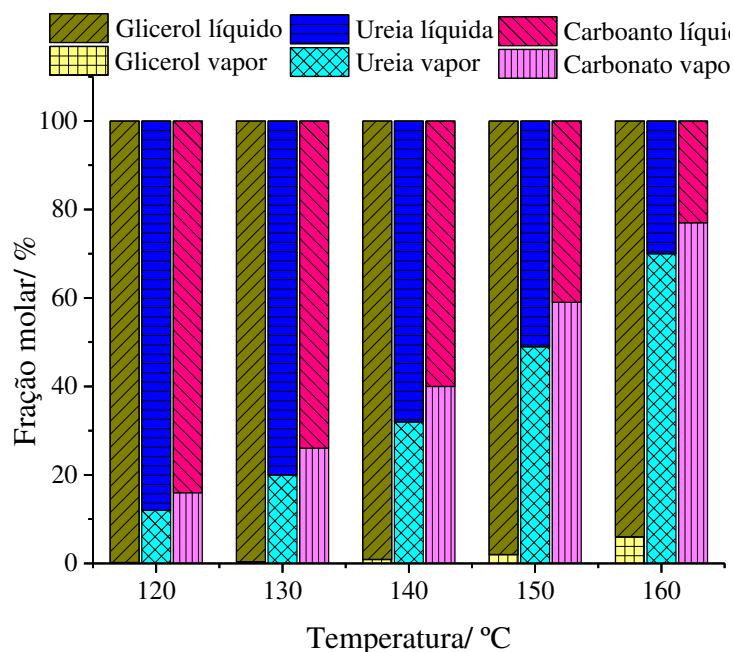


Figura 2-11: Predição da composição das fases vapor e líquida dos reagentes e do produto carbonato de glicerol em diferentes temperaturas

Todavia foi verificado que uma pequena quantidade do carbonato é arrastada para fora do sistema através da vazão de ar. O efluente de ar, após passar pelo reator e condensador, foi borbulhado em metanol e o CG foi recolhido e quantificado após 4 h de reação. Essa quantidade já é contabilizada nos gráficos e tabelas (*i.e.*, equivalente a 5 % na seletividade do CG).

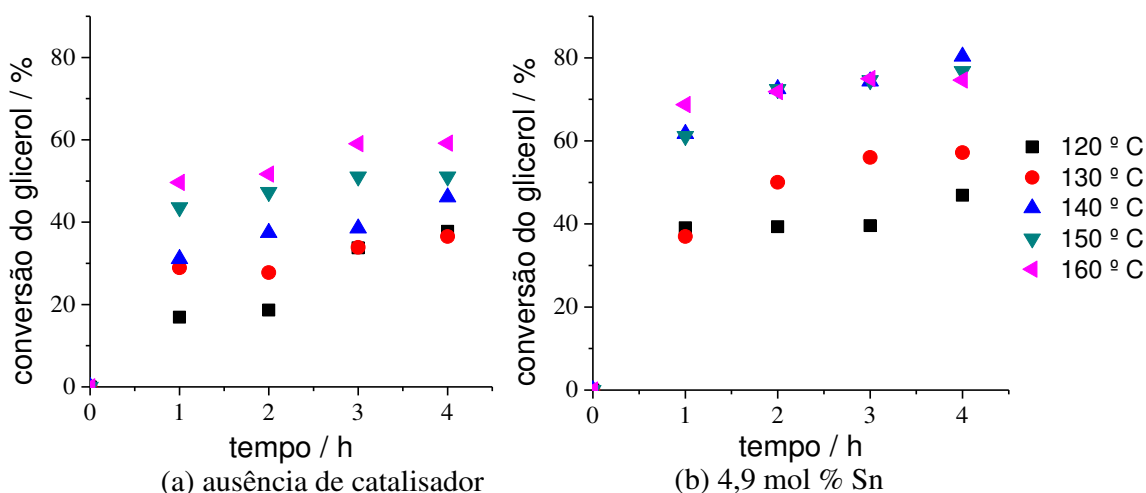


Figura 2-12: Efeito da temperatura na conversão do glicerol na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2^a$

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); tempo (4 h); $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (4,9 mol % Sn); fluxo de ar ($415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

Como a formação do CG ocorre tanto na presença quanto na ausência de catalisador, o efeito da temperatura foi avaliado em ambos os casos. Os resultados obtidos para conversão do

glicerol e seletividade para o CG são apresentados nas Figuras 2-12 e 2-13, respectivamente. Os resultados de seletividade para os demais produtos são apresentados na Tabela 2-7.

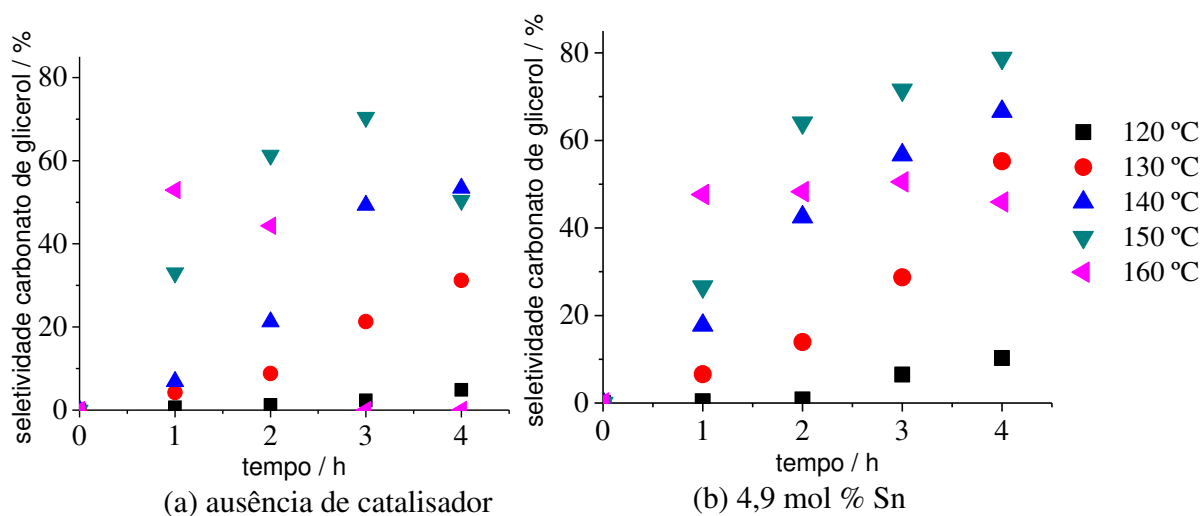


Figura 2-13. Efeitos da temperatura na seletividade do carbonato de glicerol na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2^a$

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); tempo (4 h); $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (4,9 mol % Sn); fluxo de ar ($415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

No geral, a conversão do glicerol se eleva com o aumento da temperatura (Figura 2-12 e Tabela 2-7) e a seletividade para o carbonato aumenta até os 140 °C, decrescendo a partir de 150 °C (Figura 2-13 e Tabela 2-7). Pode-se observar na Figura 2-12 que, na presença de catalisador, há um aumento da conversão do glicerol até as primeiras 2 h de reação independente da temperatura. No entanto a seletividade para o CG (Figura 2-13) na reação catalisada é mais dependente da temperatura, aumentando mais rapidamente para reações a partir de 140 °C, até as duas primeiras horas de reação. A 160 °C a seletividade não aumenta após a primeira hora de reação. O aumento mais lento na seletividade do CG após as duas primeiras horas de reação pode estar relacionado a conversão de intermediários ao carbonato de glicerol, uma vez que não há mais conversão do glicerol a partir deste tempo. Esse comportamento foi considerado na escolha do tempo de 4 h de reação para avaliação das variáveis nos testes catalíticos.

Embora na ausência de catalisador a conversão do glicerol aumenta progressivamente junto com o aumento da temperatura, na presença do catalisador o mesmo ocorre somente até 140 °C. A partir de 140 °C o aumento da temperatura aparentemente não exerce mais efeito sobre a conversão, a qual parece diminuir levemente próximo as 4h de reação (Figura 2-12 e Tabela 2-7). Desta forma, a menor temperatura que permite a máxima conversão é 140 °C.

Igualmente, os valores de seletividade para o carbonato se elevam com o aumento da temperatura, até 150 °C. A partir de 150 °C a seletividade começa a decrescer com o aumento

da temperatura, o que é mais pronunciado na ausência do catalisador (Figura 2-13 e Tabela 2-7). Esse comportamento na seletividade sugere que sob as condições testadas o CG começa a ser consumido em reações secundárias, em taxas mais elevadas por reações paralelas, a temperaturas acima de 150 °C.

Tabela 2-7: Efeito da temperatura na reação de glicerólise de ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2^a$

Exp.	Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
				Carbonato de glicerol	PM	Oligômeros
1		120	38	10	1	89
2		130	37	36	3	61
3	ausente	140	46	58	3	39
4		150	51	58	16	29
5		160	59	0	13	87
6		120	47	15	1	84
7		130	57	60	4	36
8	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ 4,9 mol % Sn	140	80	72	6	22
9		150	77	84	13	3
10		160	75	51	9	40

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); tempo (4 h); fluxo de ar ($415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

De fato, o CG formado na reação pode ser consumido para formar inicialmente um carbamato (*i.e.* (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-metil carbamato) (INDRAN *et al.*, 2014), por meio da reação entre o grupo 4-hidroximetil e a molécula de ureia (Esquema 2-8). O uso de ureia em elevadas temperaturas também favorece a formação de oligômeros (*i.e.* poliuretanas ou poliisocianatos), os quais, devido à baixa volatilidade, não puderam ser detectados por cromatografia gasosa.

Os resultados obtidos no estudo do efeito da temperatura reforçam que a adição de SnCl_2 na reação de glicerólise da ureia para formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ é um aspecto chave para se alcançar elevados valores de conversão do glicerol (Figura 2-12). A temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$ é a menor temperatura mais adequada para conversão de glicerol a CG sem comprometer a seletividade do produto desejado (Figura 2-13).

4.3.4. Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$

O efeito da proporção molar entre os reagentes na conversão e seletividade foi avaliada na proporção de 1: 1, 1: 1,5 e 1: 2 de glicerol: ureia na presença e ausência de catalisador. Percebeu-se que, assim como a taxa de conversão inicial (não mostrada aqui), a conversão após 4 h de reação não foi afetada pela variação da proporção entre os reagentes, na presença de catalisador. Por outro lado, o aumento da quantidade de ureia na reação elevou a conversão do glicerol na ausência de catalisador (Figura 2-14).

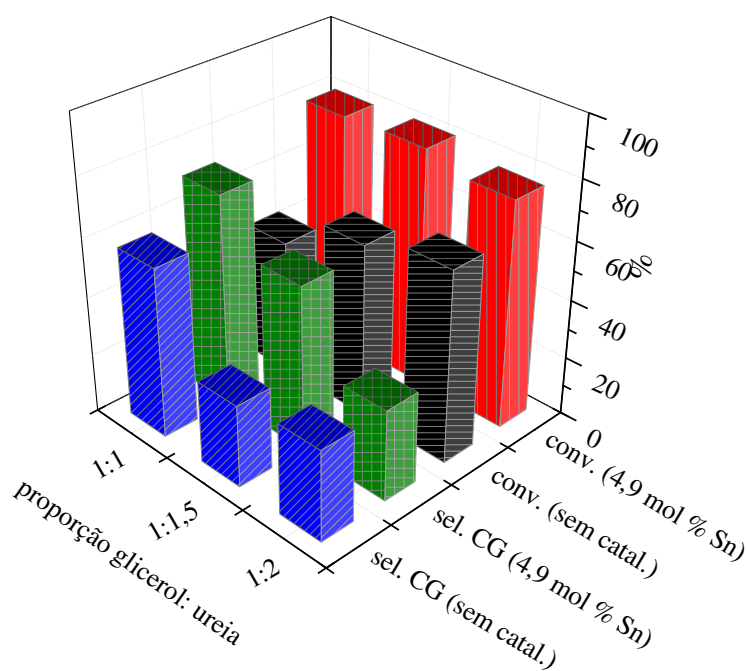


Figura 2-14: Efeitos da proporção molar entre reagentes na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Legenda: sel. (seletividade), conv. (conversão), catal. (catalisador) e CG (carbonato de glicerol)^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); tempo (4 h); SnCl_2 (4,9 mol % Sn); temperatura ($140\text{ }^\circ\text{C}$); fluxo de ar ($415\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$)

Novamente, a eficiência do $\text{Sn}(\text{OH})_2$ na conversão do glicerol a carbonato de glicerol e sua importância na redução de custos com o processo é notável, neste caso, tornando possível um menor consumo de ureia como reagente. A seletividade do carbonato de glicerol diminuiu

na medida em que se aumentou a quantidade de ureia na reação. Como discutido anteriormente, a ureia quando submetida a elevadas temperaturas sofre reações de polimerização.

Então, a proporção molar de 1: 1 glicerol: ureia foi mantida para preservar o máximo de seletividade o possível para o carbonato de glicerol. Dentre as proporções molares testadas, esta (*i.e.*, 1: 1 de glicerol: ureia) também representa uma maior economia, considerando o menor consumo de ureia.

4.3.5. Glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$: a necessidade de uma vazão de ar no reator

A fim de se obter elevados valores de conversão para o glicerol e seletividade para o carbonato, o equilíbrio da reação deve ser deslocado pela retirada de amônia formada. Para essa finalidade é usual se trabalhar com pressão reduzida ou vazão de nitrogênio (Tabela 2-1). Buscando uma alternativa menos dispendiosa e de menor custo, neste trabalho foi usado vazão de ar para este fim.

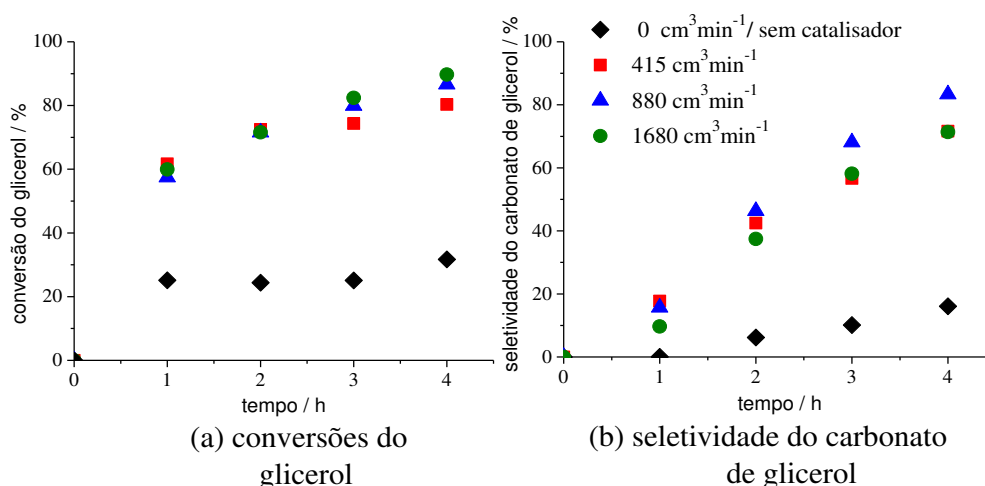


Figura 2-15: Efeitos do fluxo de ar na reação de glicerólise da ureia catalisada por $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); tempo (4 h); $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (4,9 mol % Sn^{2+}); temperatura (140 °C).

No geral, notamos que a remoção de amônia do reator, com uma vazão de ar constante, deslocou o equilíbrio da reação para maiores quantidades de CG (Figura 2-15 (b) e Tabela 2-8). O acúmulo de amônia em um reator fechado eleva a pressão do sistema deslocando o equilíbrio na direção dos reagentes. Na ausência de vazão de ar, apenas uma baixa seletividade foi obtida para o carbonato, sendo favorecida a formação de oligo-polímeros (Tabela 2-8). A partir do fluxo de $880 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de ar, a seletividade do carbonato de glicerol começou a decrescer, o que se deve ao arraste do produto para fora do sistema juntamente com a amônia

(observou-se uma névoa branca), mesmo na presença do condensador de refluxo, devido a elevada vazão de ar.

A vazão de ar durante a reação também elevou a conversão do glicerol (Figura 2-15 (a)), entretanto, pode-se observar que isso ocorre somente até um certo valor de fluxo (*ca.* 880 cm³ min⁻¹), a partir do qual a conversão permanece estatisticamente a mesma.

O aumento na conversão e seletividade pode também ser relacionado a menor competição da amônia com os sítios ácidos de Lewis do catalisador. Devido a amônia ser uma base de Lewis, ela pode se ligar ao Sn (II), um ácido de Lewis, ocasionando a redução de sua atividade catalítica. De fato, foi detectada a presença da ligação Sn-N por meio de IV-TF/ RTA, que será discutido a frente. Este efeito indesejável já é conhecido na reação de alcóolise da ureia catalisada por Pd(II) (KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998). Esses autores contornaram o problema por meio da adição de cátions de Ag(I) a solução, os quais se ligam a amônia preferencialmente.

Na reação de glicerólise da ureia catalisada por Sn(II) não foi necessário a adição de reagentes extras. Com um fluxo de 880 cm³ min⁻¹ de ar foi possível alcançar uma conversão de 87 % para o glicerol e ao mesmo tempo uma seletividade de 85 % para o carbonato de glicerol.

Tabela 2-8: Efeito do fluxo de ar na reação de glicerólise de ureia catalisada por Sn(OH)₂^a

Exp.	Fluxo de ar (cm ³ min ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Carbonato de glicerol	PM	Oligômeros
1	0 (sem cat.)	27	16	10	72
2	415	80	72	6	22
3	880	87	85	3	12
4	1680	90	76	3	21

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); Sn(OH)₂ (4,9 mol % Sn²⁺), temperatura (140 °C); tempo (4 h).

Comparando-se os resultados obtidos por meio da variação do fluxo de ar (Tabela 2-9) com os resultados presentes na literatura (Tabela 2-1), verificou-se que os valores de conversão alcançados ficam próximos das conversões mais elevadas já descritas (Tabela 2-8). Nota-se que

compostos de zinco, tais como sais de Zn(II) (*i.e.*, ZnCl₂) forneceram conversões seletivas do glicerol ao carbonato de forma mais eficiente do que o Sn(II) (PARK *et al.* 2012).

No entanto, são processos que se utilizam de temperaturas mais elevadas, uso de vácuo ou N₂, ou que ocorram em fase homogênea dificultando a separação do catalisador. O uso de fluxo de ar aliado ao catalisador de Sn(II) insolúvel (*i.e.*, Sn(OH)₂ gerado *in situ*) reduzem consideravelmente o custo do processo. O uso de vazão de ar de 880 cm³min⁻¹ levou a um maior rendimento de carbonato de glicerol, porém, por limitações técnicas, não foi possível reproduzir vazões diferentes de 415 cm³min⁻¹, a qual foi utilizada para os estudos posteriores.

4.3.6. Glicerólise da ureia catalisada por Sn(II): recuperação e reuso do Sn(OH)₂ gerado *in situ*

O Sn(OH)₂ gerado durante a reação de glicerólise da ureia pode ser recuperado e reutilizado na reação (Figura 2-16). Após recuperação e reuso do catalisador foi observado um decréscimo na conversão do glicerol em carbonato de glicerol, mas ainda sim com resultados melhores do que quando comparados a reação na ausência de catalisador.

Pode ser observado na Figura 2-16 que existe uma pequena perda na conversão do glicerol quando o catalisador de Sn(II) foi reutilizado, porém, ela permanece constante a partir do terceiro ciclo de reação.

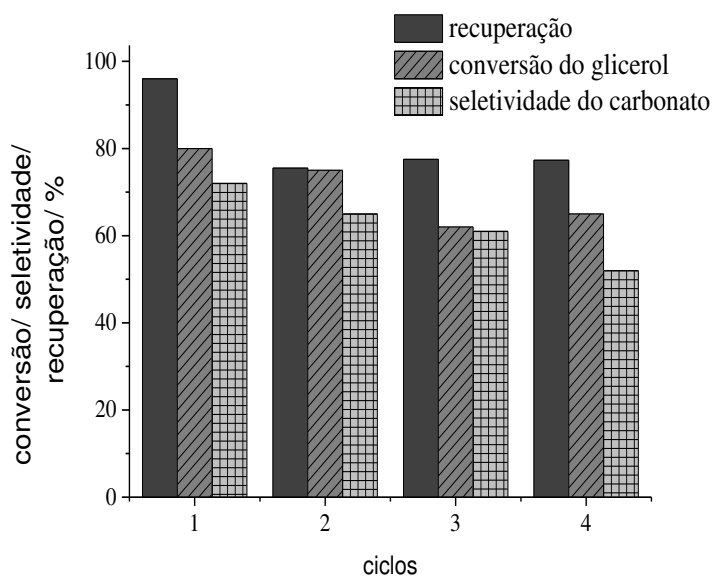


Figura 2-16: Recuperação e reuso do Sn(OH)₂ gerado *in situ* na reação de glicerólise da ureia^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); tempo (4 h); Sn(OH)₂ (4,9 mol % Sn); temperatura (140 °C), fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

A seletividade do CG diminui lentamente, porém gradativamente, quando o catalisador é reutilizado. O catalisador perde sua atividade catalítica a partir do quinto ciclo, a partir do qual não pode mais ser recuperado.

A hipótese de que o HCl gerado *in situ* durante a hidrólise do SnCl₂ (Esquemas 2-5 e 2-9) seria o responsável por catalisar a reação pode ser refutada por meio dos resultados discutidos anteriormente (Tabela 2-3). Os resultados de conversão e seletividade obtidos com o Sn(OH)₂ sintetizado foram os mesmos que os obtidos como o Sn(OH)₂ gerado *in situ* a partir do SnCl₂. Esses resultados também sugerem que os íons cloreto não possuem um papel importante na reação. Desta forma, a redução na conversão e seletividade durante o reuso do catalisador pode ser atribuída ao envenenamento do catalisador (*i.e.*, por NH₃) ou mesmo deposição dos oligopolímeros, no decorrer dos ciclos catalíticos.

Destaca-se que com análise de espectroscopia de absorção atômica da fase líquida do meio reacional, após o primeiro ciclo de reação, não foi possível detectar qualquer traço de estanho. Isso significa que não há lixiviação do estanho para a fase líquida, desta forma a reação ocorre 100 % em fase heterogênea. Verifica-se na Figura 2-16 que a recuperação do catalisador após o primeiro ciclo foi de 96 %. Sabendo-se que 100 % do estanho se encontra na fase sólida, pode-se concluir que há uma perda de 4 % no processo de recuperação devido a características operacionais. A partir do segundo ciclo de reação a recuperação do catalisador permanece praticamente constante (*i.e.*, próxima a 76 %).

Estes resultados demonstram o grande potencial dos catalisadores sólidos de estanho (II) para a transformação do glicerol em carbonato de glicerol, uma vez que, além de proporcionar resultados promissores de conversão e seletividade, pôde ser facilmente separado do meio reacional. A fácil separação de um catalisador após a reação apresenta grandes vantagens do ponto de vista econômico e ambiental no contexto industrial.

4.4.Heteropolissais de estanho (II)

4.4.1. Testes catalíticos

Os testes catalíticos para os heteropolissais de estanho (II) e seus precursores foram realizados nas mesmas condições usadas para a reação de glicerólise da ureia, catalisada por Sn(OH)₂ (*i.e.*, glicerol: ureia 1: 1, 140 °C, 4 h, fluxo de 415 cm³min⁻¹). A quantidade de catalisador na reação (*i.e.* 78,8 mg) foi inicialmente determinada para a comparação com a mesma massa de 1,2 mol % de Sn²⁺ na reação catalisada por Sn(OH)₂.

A seguir serão discutidos os resultados dos testes catalíticos para os heteropolissais e seus precursores (*i.e.*, HPAs e SnCl_2).

4.4.1.1. Reações na presença dos HPAs precursores dos HPSs de Sn(II)

Na Figura 2-17 são apresentados os resultados obtidos para as reações catalisadas pelos três heteropoliácidos testados separadamente (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Além disso, as curvas na presença do precursor SnCl_2 e na ausência de catalisador são também mostradas.

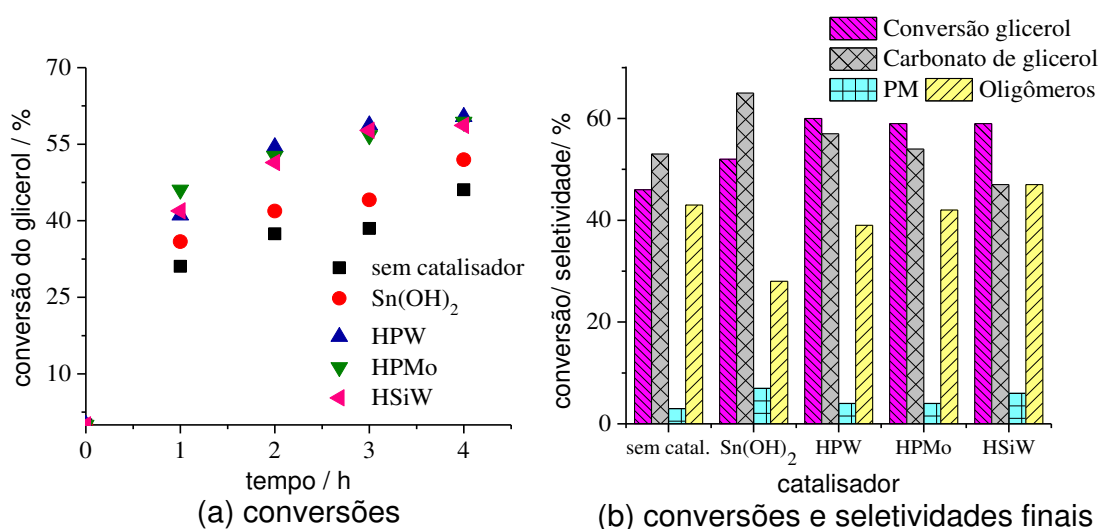


Figura 2-17: Resultados de conversão e seletividade na reação de glicerólise da ureia na ausência e presença dos diferentes precursores dos heteropolissais de estanho(II)^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); catalisador (78,8 mg, relativo a 1,5 mol % de Sn para o $\text{Sn}(\text{OH})_2$); tempo (4 h); fluxo de ar ($415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

É notável que os HPAs elevam a conversão do glicerol, mesmo quando comparados ao SnCl_2 . Entretanto, em termos de conversão, praticamente não há diferenças entre os três heteropoliácidos testados. Porém ao observar-se o gráfico de seletividade percebe-se que o SnCl_2 é capaz de fornecer melhor seletividade para o carbonato de glicerol, ao passo que os HPAs fornecem seletividades inferiores e diferentes entre eles (Figura 2-17).

Estas observações podem ser atribuídas a elevada acidez de Brønsted dos HPAs, a qual favorece reações paralelas de oligo-polimerização do glicerol via reações de desidratação (MARTIN E RICHTER, 2011; MARTIN, ARMBRUSTER E ATIA, 2012). Isto reforça a vantagem de se utilizar catalisadores ácidos de Lewis para a conversão do glicerol a carbonato de glicerol.

Os dados de seletividade apresentados na Figura 2-17 intencionalmente listam os HPAs de forma crescente, para sua contribuição na formação de oligo-polímeros, e de forma decrescente para sua contribuição na formação do carbonato de glicerol.

Tabela 2-9: Resultados de conversão e seletividade na reação de glicerólise da ureia na ausência e presença dos diferentes precursores dos heteropolissais de estanho(II)^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Carbonato de glicerol	PM	Oligômeros
1	sem catal.	46	53	3	43
2	Sn(OH) ₂	52	65	7	28
3	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	60	57	4	39
4	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	59	54	4	42
5	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	59	47	6	47

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Catalisador (78,8 mg, relativo a 1,5 mol % de Sn para o Sn(OH)₂); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

Verifica-se na Tabela 2-9 que, nas concentrações testadas, apenas o H₃PW₁₂O₄₀ foi capaz de atingir uma seletividade para o produto de interesse (*ca.* 57 %) maior que aquela obtida na ausência de catalisador (*ca.* 53 %). O H₃PMo₁₂O₄₀ alterou apenas a conversão da reação sem influenciar a seletividade, já sendo este um efeito positivo. O H₄SiW₁₂O₄₀ teve um impacto positivo somente sobre a conversão da reação, porém desfavorecendo a seletividade do carbonato.

De forma geral, nenhum HPA favoreceu a produção de oligo-polímeros como produtos majoritários, e forneceram maiores resultados de conversão para o glicerol do que o SnCl₂. Dentre os três HPAs, o H₃PW₁₂O₄₀ se mostrou o mais eficiente para a reação de glicerólise da ureia. Visando contornar a desvantagem da elevada acidez dos HPAs, nos idealizamos a possibilidade de substituir seus hidrogênios pelos cátions de estanho (II). Os resultados serão discutidos a seguir.

4.4.1.2. HPSs de Sn(II)

A substituição dos hidrogênios dos heteropoliácidos por cátions metálicos representa uma estratégia para modelar esses catalisadores. Essa alteração pode resultar em mudanças nas propriedades tais como diminuição da elevada acidez desses materiais, aumento da baixa área superficial ou até mesmo em uma diminuição da solubilidade em solventes orgânicos polares e na água. Os heteropolissais resultantes tem se demonstrado ativos em algumas reações (DA SILVA e DE OLIVEIRA, 2018).

Na Figura 2-18 são apresentados os dados de conversão e seletividade obtidos para os testes catalíticos com os heteropolissais de estanho(II) sintetizados a partir dos três HPAs discutidos anteriormente.

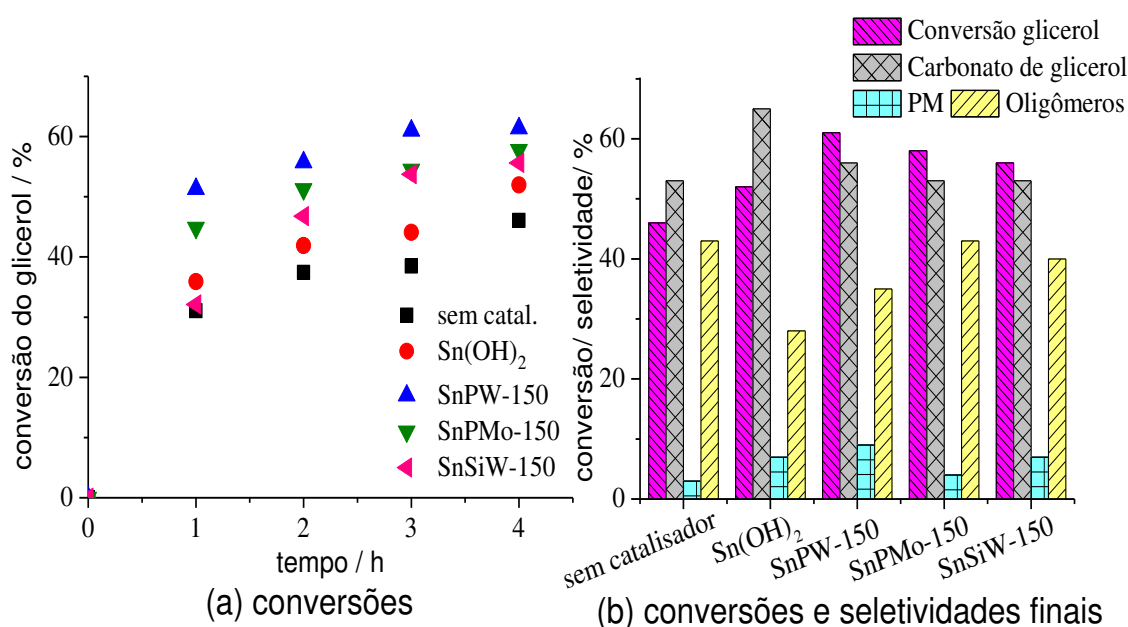


Figura 2-18: Resultados de conversão e seletividade na reação de glicerólise da ureia na ausência e presença dos diferentes heteropolissais de Sn (II)^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Catalisador (78,8 mg, relativo a 1,5 mol % de Sn para o Sn(OH)₂); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

Pode-se observar que os resultados de conversão do glicerol utilizando-se os heteropolissais se mantiveram acima dos resultados obtidos com o SnCl₂. Porém, diferente dos seus precursores, os heteropolissais se diferenciam entre eles em termos de conversão do glicerol, de forma que o SnPW-150 forneceu melhores resultados (Figura 2-18).

De forma contrária aos resultados de conversão, o SnCl₂ forneceu novamente maiores resultados de seletividade para o produto de interesse. Os HPSs de Sn(II) não se diferenciaram

muito em termos de seletividade para o carbonato de glicerol, entretanto novamente o SnPW-150 foi o heteropolissal que melhor desfavoreceu a formação de oligo-polímeros (Figura 2-18).

Tabela 2-10: Resultados de conversão e seletividade na reação de glicerólise da ureia na ausência e presença dos diferentes heteropolissais de Sn(II)^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Carbonato de glicerol	PM	Oligômeros
1	-	46	53	3	43
2	Sn(OH) ₂	52	65	7	28
3	SnPW-150	61	56	9	35
4	SnPMo-150	58	53	4	43
5	SnSiW-150	56	53	7	40

^a*Condições reacionais:* glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Catalisador (78,8 mg, relativo a 1,5 mol % de Sn para o Sn(OH)₂); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

Comparando-se os dados fornecidos por meio da Tabela 2-10 com os da Tabela 2-9, nota-se que no geral a substituição dos hidrogênios dos HPAs não influenciou na atividade dos percussores, exceto para o H₄SiW₁₂O₄₀ para o qual observa-se uma pequena redução na conversão e um pequeno aumento na seletividade.

A substituição dos hidrogênios dos HPAs por Sn²⁺ não alterou significativamente a atividade dos HPAs, porém, essa modificação fez com que os HPAs, antes solúveis no meio reacional, passassem a ser parcialmente solúveis na forma dos heteropolissais de Sn(II). Isso faz dos heteropolissais catalisadores com grande potencial para transformação do glicerol a carbonato de glicerol possibilitando sua recuperação e reuso na reação.

Devido ao destaque do SnPW-150 tanto quanto de seu precursor HPW dentre os materiais testados, esse heteropolissal foi selecionado para um estudo do efeito do tratamento térmico, buscando melhorias tais como maior insolubilidade.

4.4.1.3. SnPWs calcinados a diferentes temperaturas

Estudo do efeito do tratamento térmico do sal de SnPW-150 foi realizado com sais calcinados a diferentes temperaturas em atmosfera comum (*i.e.* 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C). Os resultados dos testes catalíticos para este estudo são apresentados na Figura 2-19 e Tabela 2-11.

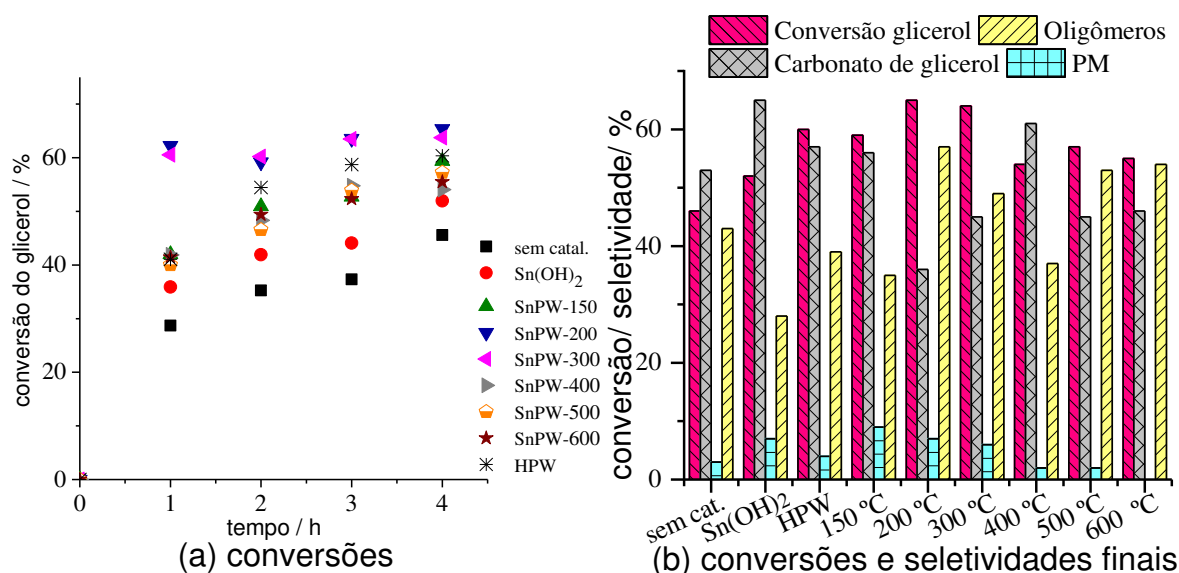


Figura 2-19: Efeito da temperatura de calcinação dos SnHPWs na reação de glicerólise da ureia^a

^aCondições reacionais: glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Catalisador (78,8 mg); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

Para a conversão do glicerol, a atividade de todos os HPSs calcinados foi superior à do Sn(OH)₂. Os HPSs calcinados de 400 °C até 600 °C e o sal a 150 °C forneceram resultados de conversão praticamente iguais, os quais estão entre os resultados de seus precursores HPW e SnCl₂. Os heteropolissais calcinados a 200 °C e 300 °C forneceram resultados de conversão mais elevados do que todos os outros (Figura 2-19). O fato dos HPSs calcinados fornecerem maiores valores de conversão do que o Sn(OH)₂ pode estar relacionado a presença de grande quantidade de sítios ácidos e a habilidade destes em converter o glicerol em oligo-polímeros (MARTIN E RICHTER, 2011). Como discutido anteriormente, por meio dos testes de titulação potenciométrica foi confirmado que todos esses sais possuem sítios ácidos muito fortes.

Em termos dos resultados de seletividade na Figura 2-19 nota-se que o SnPW-150 possui praticamente o mesmo comportamento que seu precursor HPW. Entretanto a presença de SnPW-150 desfavoreceu a formação de oligômeros. A partir de 200 °C até os 400 °C a seletividade fornecida pelos sais calcinados aumenta para o carbonato de glicerol e diminui para

os oligo-polímeros (Figura 2-19). O aumento da seletividade na medida em que se eleva a temperatura de calcinação dos sais pode ser atribuído a uma diminuição dos sítios ácidos.

Para os sais calcinados a 500 °C e a 600 °C a seletividade para o carbonato volta a diminuir, e esses heteropolissais forneceram maior seletividade para os oligo-polímeros (Tabela 2-11). A perda na seletividade do carbonato de glicerol para esses heteropolissais (*i.e.*, SnPW-500 e SnPW-600) pode ser explicada pela decomposição do ânion de Keggin, confirmada por espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-x durante a caracterização.

De posse dos dados da Figura 2-19, observa-se que apesar do SnPW-200 ter fornecido o mais elevado valor de conversão para o glicerol ele foi o catalisador que mais favoreceu as reações paralelas de oligo-polimerização do glicerol. A estrutura de Keggin dos heteropolissais SnPW-500 e SnPW-600 não resistiram ao tratamento térmico e, portanto, forneceram maior seletividade para os oligo-polímeros. Embora totalmente substituídos, e com o ânion de Keggin decomposto, as medidas de potencial inicial demonstraram que ainda possuem uma elevada força ácida (Tabela 2-12).

Jagadeeswaraiah e colaboradores (2014), usando-se SnO₂ e WO₃ puros, obtiveram valores de seletividade para o CG (Tabela 2-1) próximos aos obtidos com os HPSs tratados a 500 e 600 °C. Em concordância com esses resultados, a partir da reação de glicerólise da ureia com SnO₂ obteve-se valores de 28 % e 72 % de seletividade para o carbonato de glicerol e oligômeros, respectivamente. Esses dados sugerem que a decomposição do ânion de Keggin em elevadas temperaturas deve levar a uma mistura de óxidos (*i.e.*, óxidos de estanho e óxido de tungstênio) onde está presente o óxido de Sn(IV) que favoreceu a formação de oligômeros.

Na presença de alguns fosfotungstatos alcançou-se valores de conversão notavelmente superior à aqueles alcançados na presença do Sn(OH)₂ (*i.e.* SnPW-200 e SnPW-300). No entanto, nenhum deles foi capaz de minimizar a conversão do glicerol em oligo-polímeros se comparados ao Sn(OH)₂. Mesmo em baixas concentrações (*i.e.* 1,2 mol % de Sn²⁺), a forte acidez desses catalisadores leva a formação de quantidades indesejadas dos oligômeros do glicerol.

É possível que ocorra desativação dos sítios ácidos dos HPSs pela amônia liberada durante a reação, ocasionando redução na sua eficiência em converter o glicerol a carbonato de glicerol mesmo na presença de vazão de ar. Esse efeito foi também observado na alcóólise da ureia catalisada por complexos de Pd(II) (KAMINSKAIA E KOSTIK, 1998). Dessa forma, HPSs de Sn(II) parecem não ser adequados para a conversão do glicerol a CG na presença de

ureia, devido a elevada força ácida de seus sítios ativos. Porém esses catalisadores podem ser potencialmente úteis em outras reações, tal como discutido nos capítulos a seguir.

Tabela 2-11: Efeito da temperatura de calcinação dos SnPWs na reação de glicerólise da ureia^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Carbonato de glicerol	PM	Oligômeros
1	-	46	53	3	43
2	Sn(OH) ₂	52	65	7	28
3	HPW	60	57	4	39
4	SnPW-150	59	56	9	35
5	SnPW-200	65	36	7	57
6	SnPW-300	64	45	6	49
7	SnPW-400	54	61	2	37
8	SnPW-500	57	45	2	53
9	SnPW-600	55	46	0	54

^a*Condições reacionais:* glicerol (34,25 mmol); ureia (34,25 mmol); temperatura (140 °C); Catalisador (78,8 mg, relativo a 1,5 mol % de Sn para o Sn(OH)₂); tempo (4 h); fluxo de ar (415 cm³ min⁻¹).

Os HPSs testados foram parcialmente solúveis no meio reacional. Embora seja desejável que fossem completamente insolúveis, para sua separação e reuso, se torna possível separá-los por nano-filtração. Catalisadores homogêneos podem ser nano-filtrados se tiverem grande massa molar (Schaffner *et al.*, 2010). Catalisadores com massa molecular de 627 e 2195 g/mol foram separados com sucesso da mistura produtos/carbonato de dimetila (KERAANI *et al.*, 2008). Os HPSs de Sn(II) têm massa molar maior que 1900,00 g/mol.

4.5. Caracterização do carbonato de glicerol

A seguir é mostrada a estrutura do carbonato obtido (Figura 2-20) e os dados espectroscópicos, seguido de discussão mais detalhada da caracterização.

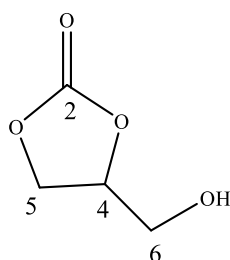


Figura 2-20: 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de glicerol)

IV-TF/ RTA (ν (cm^{-1}) / atribuição): 3365/ (ν OH); 2881-2935/ (ν CH_2 e CH); 1774/ (ν C=O carbonato cíclico de 5 membros); 1170/ (ν C-C); 1043/ (ν C-O grupo hidroximetil).

CG-EM ((m/z)/ intensidade relativa): 88/ 22, 87/ 31, 44/ 95, 43/ 100, 31/ 77 e 29/ 34.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,60 – 3,78 (m; 1H; H-6'*), 3,89 – 4,08 (m; 1H; H-6*), 4,24 – 4,63 (m, 2H, H-5), 4,65 – 4,96 (m; 1H; H-4), 5,43 – 5,48 (s, OH). *sinais podem estar trocados.

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm); 61,8 (C-5); 65,9 (C-6); 76,7 (C-4); 155,5 (C-2).

4.5.1. IV-TF/ RTA do CG obtido na reação de glicerólise da ureia catalisada por SnPW

Para corroborar os resultados da análise do carbonato de glicerol utilizando-se CG-FID, foi utilizado IV-TF/ RTA. Os espectros de uma amostra de padrão de glicerol e do produto majoritário extraído e concentrado após 4 h de reação foram comparados entre si e podem ser observados na Figura 2-21.

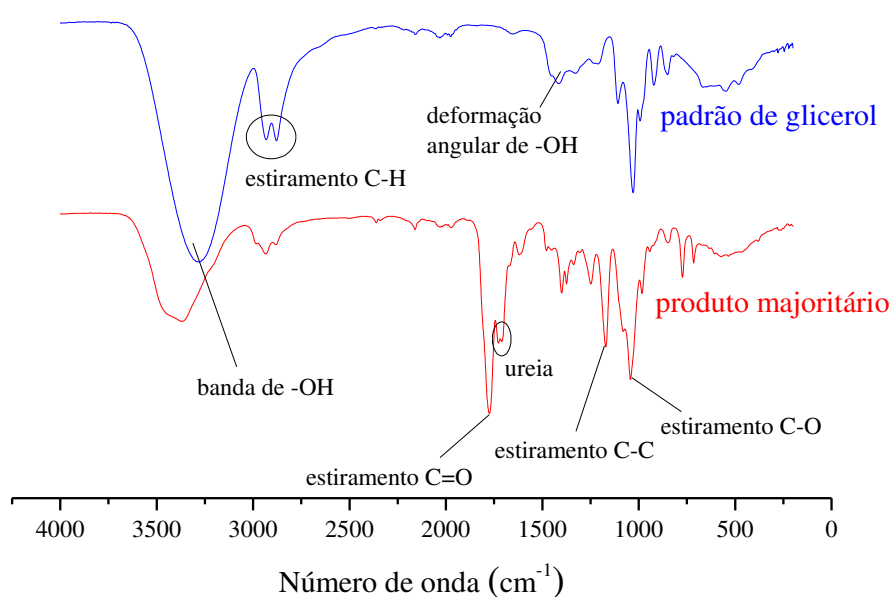


Figura 2-21. Espectros IV-TF/ RTA do glicerol e do carbonato de glicerol

A presença do grupo funcional –OH é indicado pela presença da banda em 3365 cm^{-1} , característica da vibração da ligação O-H do grupo 4-hidroximetil (HAZIMAH *et al.*, 2003). As bandas entre 2881 a 2935 cm^{-1} aparecem no espectro devido à vibração de CH_2 e CH dos grupos *o*-metileno e *o*-metino do carbonato cíclico.

Por outro lado, a banda de absorção que aparece em 1774 cm^{-1} suporta a presença do grupo funcional $\text{C}=\text{O}$, a qual resulta da vibração $\text{C}=\text{O}$ do carbonato cíclico de 5 membros (INDRAN *et al.*, 2014). As bandas em número de onda entre 1043 e 1170 cm^{-1} confirmam mais uma vez o carbonato cíclico, pois ocorrem do estiramento das ligações C-C e C-O do grupo 2-hidroximetil (JAGADEESWARAIAH *et al.*, 2014).

As bandas de absorção que aparecem no espectro do produto majoritário na Figura 2-21 sugerem que se trata da estrutura do carbonato de glicerol, como esperado. Comparando-se os dois espectros é nítido o aparecimento da banda de absorção referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ que constitui inquestionável evidência da formação do carbonato de glicerol. As bandas em 1710 e 1727 cm^{-1} indicam a presença de ureia remanescente na mistura extraída (HAMMOND *et al.*, 2011).

4.5.2. Espectrometria de massas do produto majoritário obtido na reação de glicerólise da ureia catalisada por estanho (II)

Uma amostra concentrada, a partir da fase orgânica de uma extração líquido-líquido da mistura reacional, foi analisada no CG-EM. O cromatograma obtido e o espectro de massas do produto majoritário são apresentados na Figura 2-22.

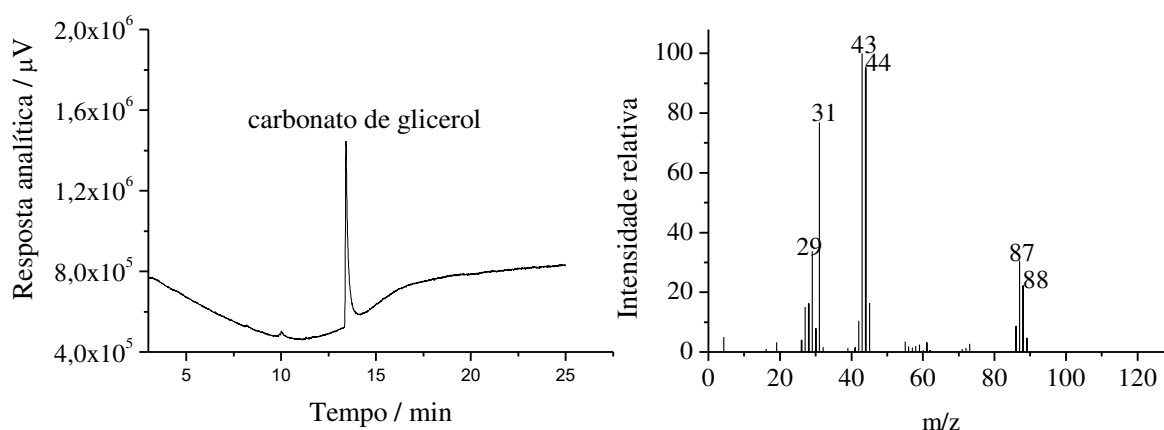


Figura 2-22. Cromatograma obtido no CG-EM, à esquerda, e espectro de massas do produto majoritário da reação de glicerólise da ureia, a direita (IE 70 eV).

Uma proposta de fragmentação do CG foi apresentada nos anexos desse Capítulo.

4.5.3. RMN de ^1H e ^{13}C do produto majoritário obtido na reação de glicerólise da ureia catalisada por estanho(II)

O espectro de RMN de ^1H (Figura 2-23) confirmou o número de hidrogênios (*i.e.*, 5 H) presentes na molécula de carbonato de glicerol por meio da integração dos sinais de ressonância.

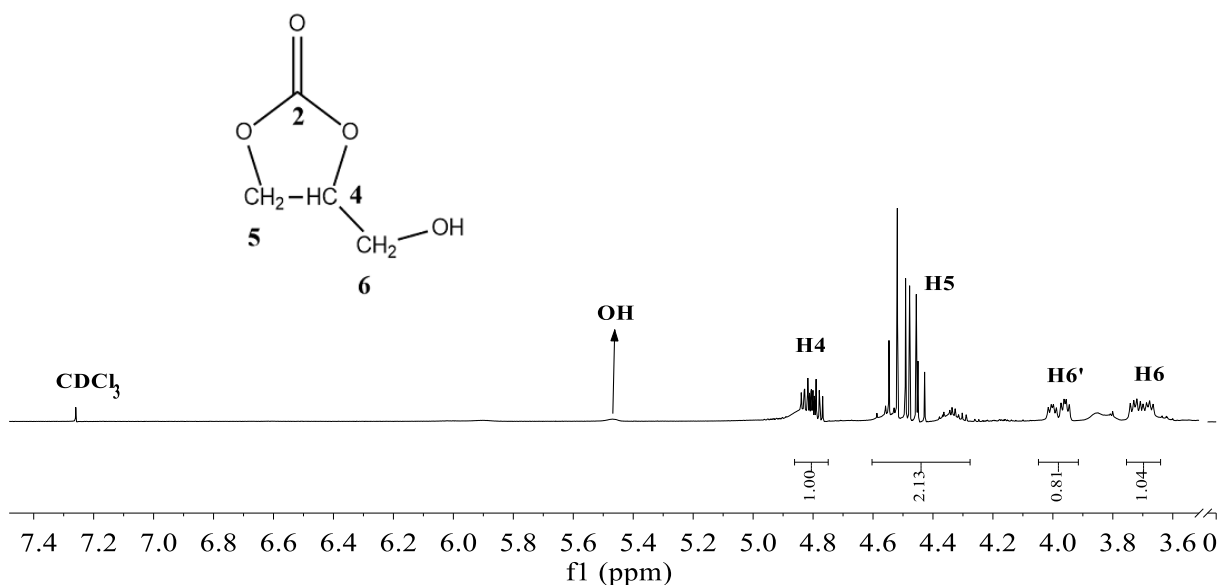


Figura 2-23: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CDCl_3 , δ_{TMS} 0,00) do carbonato de glicerol concentrado

Os sinais de ressonância dos hidrogênios ligados ao carbono do grupo 4-hidroximetil (H-6 e H-6') foram observados como dois multipletos em δ 3,60 - 3,78 e em δ 3,89 - 4,08 e integrados para 1H cada sinal. O multipletto observado na faixa de δ 4,24 – 4,63 integrado para 2 H foi atribuído aos hidrogênios do grupo metileno do anel (H-5). O sinal de ressonância observado como um multipletto em δ 4,65 – 4,96 é atribuído ao hidrogênio do grupo metino (H-4) e foi integrado para 1H. O sinal de ressonância do hidrogênio do grupo hidroxila aparece com baixa intensidade em δ 5,43 – 5,48 como um simpleto largo.

A atribuição dos sinais de ressonância está de acordo com as informações presentes na literatura, para o espectro de RMN de ^1H do carbonato de glicerol (KAUR, PARKASH e ALI, 2018; QIN *et al.*, 2015; ROKICKI *et al.*, 2005). O espectro de RMN de ^{13}C (Figura 2-24) confirmou o número de carbonos (*i.e.*, 4 C) presentes na molécula de carbonato de glicerol por meio do número de sinais de ressonância.

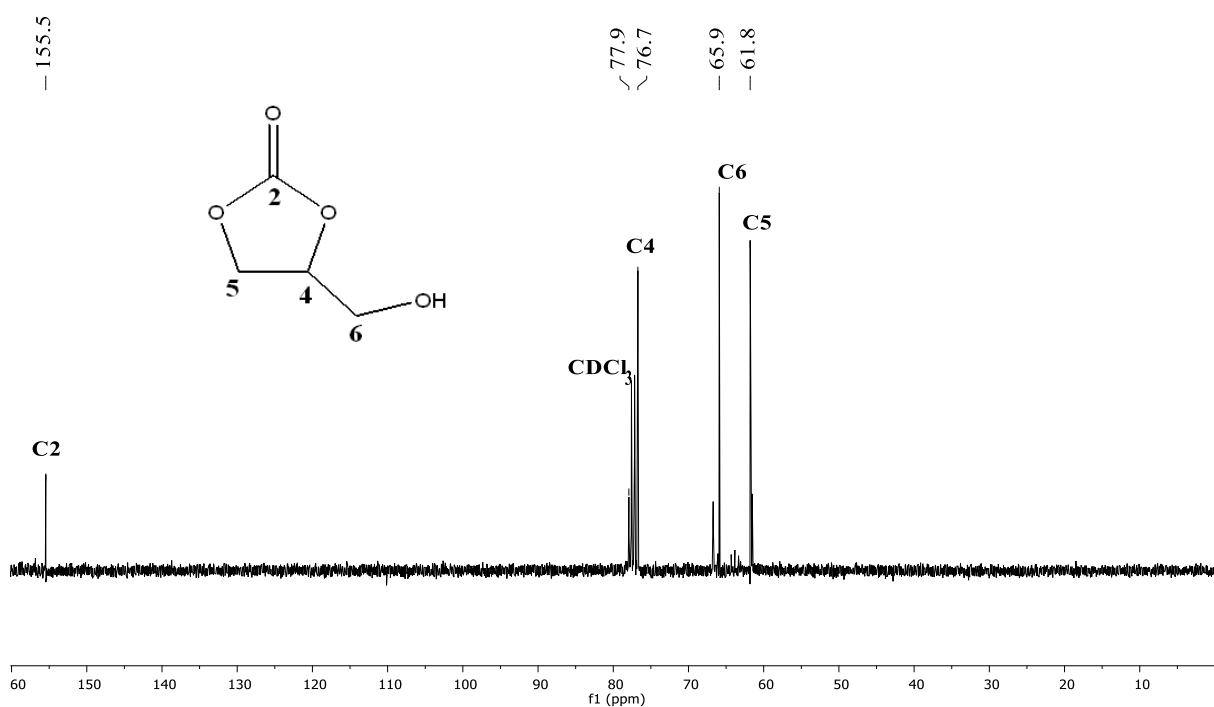


Figura 2-24: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ_{TMS} 0,00) do carbonato de glicerol concentrado

Os sinais dos carbonos metilênicos são observados em δ 61,8 para o carbono presente no anel (C-5) e em δ 65,9 para o carbono ligado a hidroxila (C-6). O sinal atribuído ao carbono metínico do anel (C-4) aparece em δ 76,7. O sinal do carbono carbonílico (C-2) é observado em sua faixa característica em δ 155,5.

5. Conclusão

Foi desenvolvido um processo livre de fosgênio e solvente, conduzido sob fluxo de ar para conversão do glicerol em carbonato de glicerol. Na presença de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ como catalisador alcançou-se 87 % de conversão do glicerol com 80 % de seletividade para o carbonato de glicerol. A presença do fluxo de ar foi fundamental para o andamento da reação na retirada de amônia para a preservação do catalisador bem como deslocamento do equilíbrio na direção do carbonato.

Dentre os precursores catalíticos testados (*i.e.* sais comerciais de $\text{Sn}(\text{II})$), o SnCl_2 se demonstrou o mais adequado para favorecer a formação do catalisador $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Devido a formação de água (*i.e.* proveniente de reações paralelas de desidratação do glicerol) aliada a presença de amônia (*i.e.* proveniente da conversão da ureia), o SnCl_2 foi rapidamente hidrolisado a $\text{Sn}(\text{OH})_2$, um sólido branco insolúvel, tornando a catálise 100 % heterogênea. Não houve lixiviação do estanho para a fase líquida da reação. O $\text{Sn}(\text{OH})_2$ pôde ser facilmente recuperado por filtração e reutilizado na reação. A reutilização do sólido de $\text{Sn}(\text{II})$ forneceu resultados levemente inferiores ao primeiro ciclo de reação, porém promissores. O estudo dos parâmetros da reação possibilitou otimizar as condições da reação (*i.e.*, glicerol: ureia 1: 1, 140 °C, 4 h, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 4,9 mol % de Sn, fluxo de 880 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$).

Dentre os diferentes HPAs e seus heteropolissais de $\text{Sn}(\text{II})$ sintetizados, o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e o SnPW-150 demonstraram os melhores resultados como catalisadores na reação de glicerólise da ureia. O aumento da temperatura do tratamento térmico diminuiu consideravelmente a solubilidade dos fosfotungstos no meio reacional e permitiu alcançar-se maiores valores de conversão do glicerol. Entretanto, os heteropolissais continuaram apresentando sítios ácidos muito fortes. Mesmo usados em baixa quantidade, e na presença de vazão de ar, a elevada acidez dos HPAs foi responsável por converter o glicerol a grandes quantidades de oligopolímeros concorrendo com o carbonato de glicerol. Os heteropolissais e fosfotungstos calcinados foram também avaliados na conversão do glicerol em outros produtos de maior valor. Essas reações serão discutidas nos capítulos a seguir.

6. Referências bibliográficas

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; FERRAGINA, C. Valorization of bio-glycerol: new catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. *Journal of Catalysis*. V. 268, n. 1, p. 106-14, 2009.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*. V. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.

BURK, R. M.; ROOF, M. B. A safe and efficient method for conversion of 1, 2-and 1, 3-diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene. *Tetrahedron letters*. V. 34, n. 3, p. 395-398, 1993.

DA SILVA M. J.; CARDOSO, A. L. Heterogeneous tin catalysts applied to the esterification and transesterification reactions. *Journal of Catalysts*. V. 2013. 2013.

DA SILVA, M. J.; CHAVES, D. M. SnCl₂-catalyzed synthesis of carbamates from renewable origin alcohols. *Chemical Papers*. V. 72, n. 5, p.1169-80, 2018.

DA SILVA, M. J.; DE ÁVILA, R. F.; JÚLIO, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. *Chemical Engineering Journal*. V. 307, p. 828-835, 2017.

DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis*. V. 7, nº 1, p. 26-34, 2018.

DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; DOS SANTOS, K. T. Sn (II)-catalyzed β-citronellol esterification: a Brønsted acid-free process for synthesis of fragrances at room temperature. *Catalysis Science & Technology*. V. 5, n. 2, p. 1261-1266, 2015.

DA SILVA, M. J.; VILANCULO, C. B.; TEIXEIRA, M. G.; JULIO, A. A. Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn (II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 122, n. 2, p.1011-1030, 2017.

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; da SILVA, M. J. Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review. *ISRN Renewable Energy*. V. 2012, p. 1 – 13, 2012.

FUJITA, S. I.; YAMANISHI, Y.; ARAI, M. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction. *Journal of catalysis*. V. 297, p. 137-141, 2013.

GEORGE, J.; PATEL, Y.; PILLAI, S. M.; MUNSHI, P. Methanol assisted selective formation of 1, 2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using n-Bu₂SnO as a catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 304, n. 1, p. 1-7, 2009.

GERMANY PATENT, 10 110 855 A1, 2001.

HAMIDIPOUR, M.; MOSTOUFI, N.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. Modeling the synthesis section of an industrial urea plant. *Chemical Engineering Journal*. V. 106, n. 3, p. 249-60, 2005.

HAMMOND, C.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; AB RAHIM, M. H.; DIMITRATOS, N.; JENKINS, R. L.; CARLEY, A. F.; HE, Q.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts. *Dalton transactions*. V. 40, n. 15, p. 3927-3937, 2011.

HAZIMAH, A. H.; OOI, T. L.; SALMIAH, A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. *Journal of Oil Palm Research*. V. 15, p. 1-5, 2003.

HERAULT, D.; BOUTTY, B.; ZANDER, L.; STRUBE, A.; inventors; Cognis Deutschland GmbH and Co KG, assignee. Method for producing glycerol carbonate. United States patent application US 10/488,651. 2005 Feb 17.

HERSECZKI, Z.; MARTON, G.; VARGA, T. Enhanced use of renewable resources: transesterification of glycerol, the byproduct of biodiesel production. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*. V. 39, n. 2, p.183-187, 2011.

HONNICK, W. D.; ZUCKERMAN, J. J. Tin (II) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, V. 15, n. 12, p.3034-3037, 1976.

HU, J.; LI, J.; GU, Y.; GUAN, Z.; MO, W.; NI, Y.; LI, T.; LI, G. Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl₂(phen)/KI. *Applied Catalysis A: General*. V. 386, n. 1, p. 188-93, 2010.

INDRAN, V. P.; ZUHAIMI, N. A.; DERAMAN, M. A.; MANIAM, G. P.; YUSOFF, M. M.; HIN, T. Y.; RAHIM, M. H. An accelerated route of glycerol carbonate formation from glycerol using waste boiler ash as catalyst. *RSC Advances*. V. 4, n. 48, p. 25257-25267, 2014.

JAGADEESWARAIAH, K.; KUMAR, C. R.; PRASAD, P. S.; LORIDANT, S.; LINGAIAH, N. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over tin-tungsten mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 469, p. 165-72, 2014.

KAMINSKAIA, N. V.; KOSTIC, N. M. Alcoholysis of Urea Catalyzed by Palladium (II) Complexes. *Inorganic Chemistry*. V.37, n. 17, p. 4302 – 4312, 1998.

KAUR, A.; PRAKASH, R.; ALI, A. ¹H NMR assisted quantification of glycerol carbonate in the mixture of glycerol and glycerol carbonate. *Talanta*. V. 178, p. 1001-1005, 2018.

KERAANI, A.; RENOARD, T.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C.; RABILLER-BAUDRY, M. Recovery of Enlarged Olefin Metathesis Catalysts by Nanofiltration in an Eco-Friendly Solvent. *ChemSusChem*. V. 1, n. 11, p. 927-933, 2008.

KIM, S. C.; KIM, Y. H.; LEE, H.; SONG, B. K. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. V. 49, n. 1, p. 75-78, 2007.

LI, J.; WANG, T. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. V. 43, n. 5, p. 731-6, 2011.

LI, Q.; ZHANG, W.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. Synthesis of cyclic carbonates from urea and diols over metal oxides. *Catalysis Today*. V. 115, n. 1, p. 111-6, 2006.

MARTIN, A.; ARMBRUSTER, U.; ATIA, H. Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids. *European journal of lipid science and technology*. V. 114, n. 1, p. 10-23, 2012.

MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol—a critical review. *European journal of lipid science and technology*. V. 113, n. 1, p. 100-17, 2011.

MORAIS, D.C.; DA SILVA, M. J. Tin-Catalyzed Urea Alcoholysis With β -Citronellol: A Simple and Selective Synthesis of Carbamates. *Catalysis Letters*. V. 146, n. 8, p. 1517-1528, 2016.

MORRISON, J. S.; HAENDLE, H. M. Some reactions of tin (II) chloride in nonaqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. V. 29, n. 2, p. 393-400, 1967.

PARK, J. H.; CHOI, J. S.; WOO, S. K.; LEE, S. D.; CHEONG, M.; KIM, H. S.; LEE, H. Isolation and characterization of intermediate catalytic species in the Zn-catalyzed glycerolysis of urea. *Applied Catalysis A: General*. V. 433, p. 35-40, 2012.

PETTINE, M.; MILLERO, F. J.; MACCHI, G. Hydrolysis of tin (II) in aqueous solutions. *Analytical Chemistry*. V. 53, n. 7, p. 1039-43, 1981.

QIN, Y.; GUO, H.; SHENG, X.; WANG, X.; WANG, F. An aluminum porphyrin complex with high activity and selectivity for cyclic carbonate synthesis - Supporting Information. *Green Chemistry*. V. 17, n° 5, p. 2853-2858, 2015.

ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. *Green Chemistry*. V. 7, n° 7, p. 529-39, 2005.

SCHÄFFNER, B.; SCHÄFFNER, F.; VEREVKIN, S. P.; BÖRNER, A. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis. *Chemical reviews*. V. 110, n. 8, p. 4554-4581, 2010.

SIGMA-ALDRICH, <https://www.sigmaaldrich.com>, acessado 09/2018.

SOKRATES, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. *J. Wiley and Sons*, Chichester, New York. 2001.

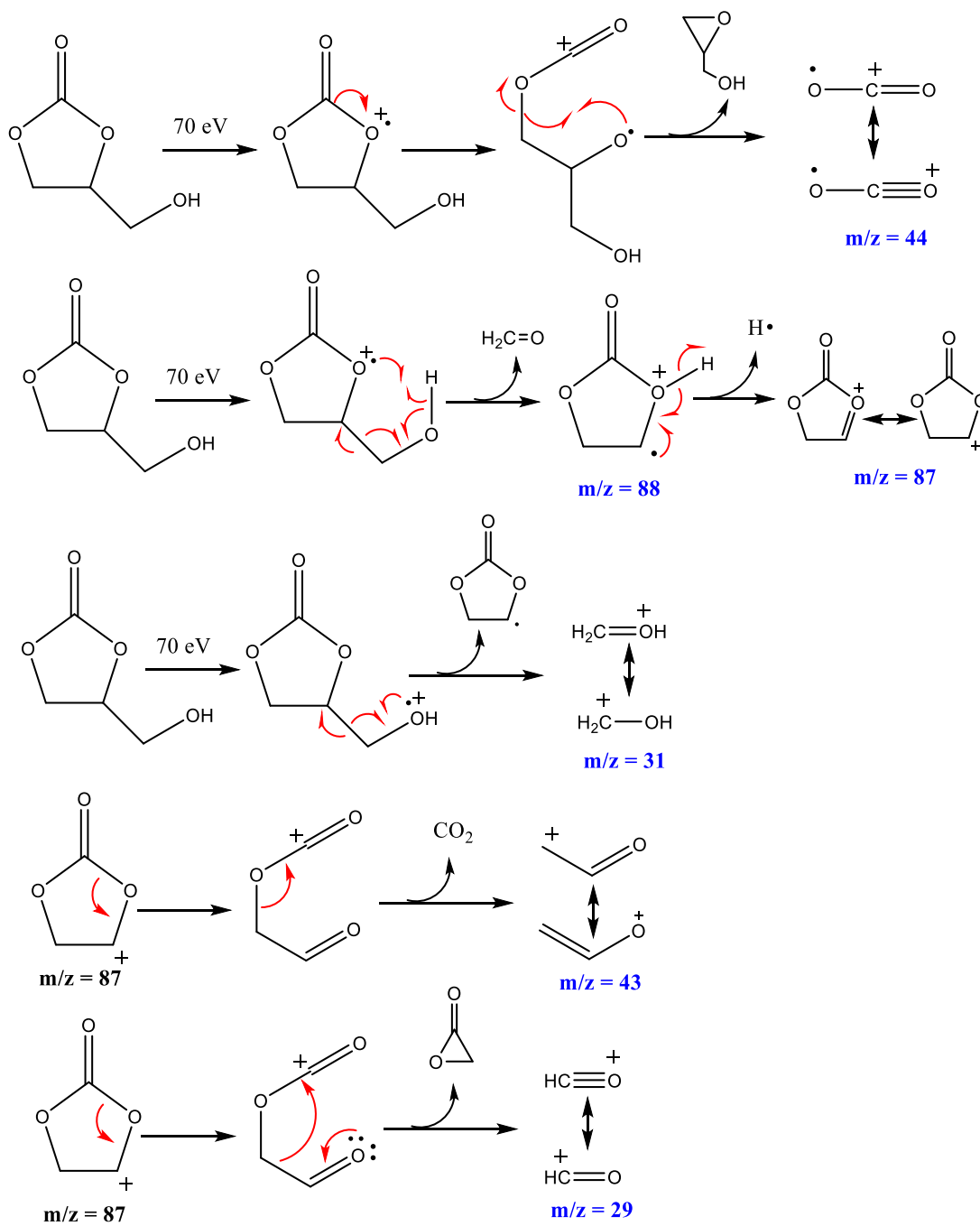
SONNATI, M. O.; AMIGONI, S.; DE GIVENCHY, E. P.; DARMANIN, T.; CHOULET, O.; GUITTARD, F. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*. V. 15, n. 2, p. 283-306, 2013.

SUCIU, E. N.; KUHLMANN, B.; KNUDSEN, G. A.; MICHAELSON, R. C. Investigation of dialkyltin compounds as catalysts for the synthesis of dialkyl carbonates from alkyl carbamates. *Journal of organometallic chemistry*. V. 556, n. 1, p. 41-54, 1998.

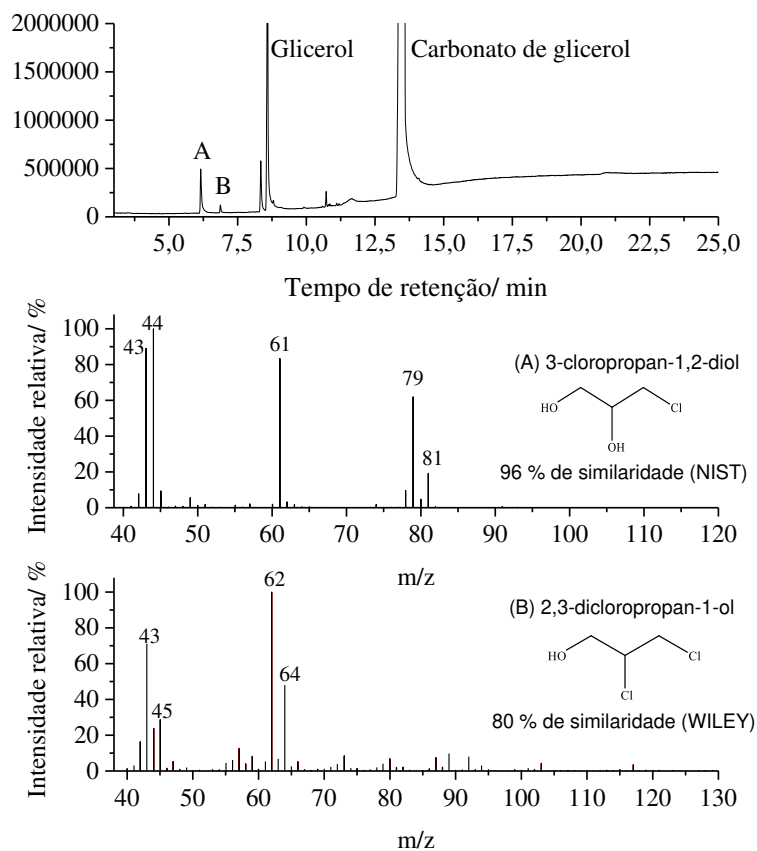
WANG, H.; LU, B.; WANG, X.; ZHANG, J.; CAI, Q. Highly selective synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalyzed by ionic liquids. *Fuel Processing Technology*. V. 90, n. 10, p.1198-201, 2009.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*. V. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

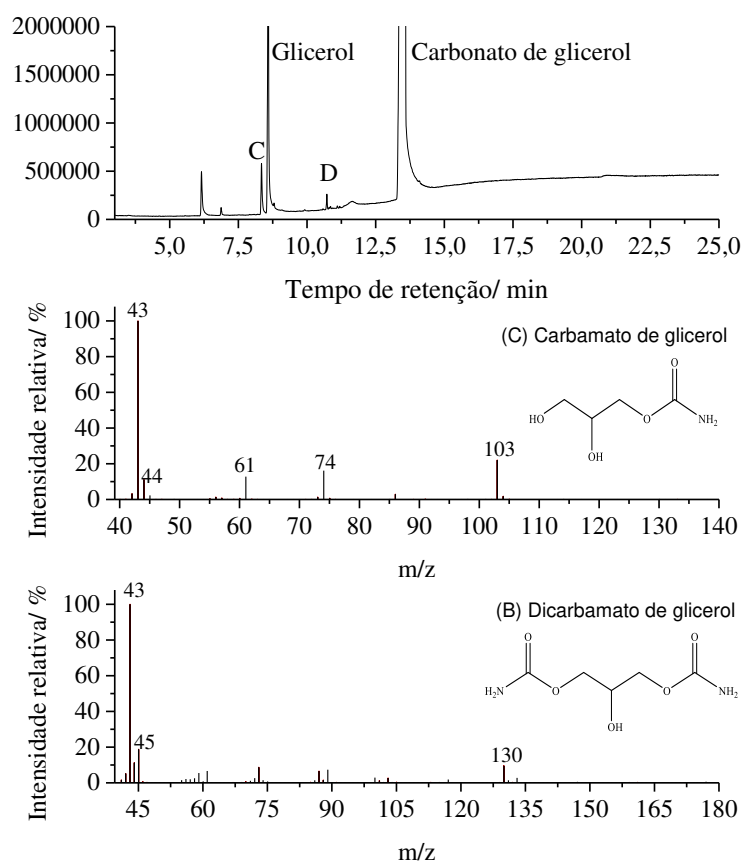
APÊNDICES



APÊNDICE 2-A - Proposta de fragmentação do carbonato de glicerol durante a espectrometria de massas



APÊNDICE 2-B - Cromatograma e fragmentogramas dos picos de CG dos cloropropanois detectados via CG-EM



APÊNDICE 2-C - Cromatograma e fragmentogramas dos picos de CG dos carbamatos detectados via CG-EM

CAPÍTULO III

**Esterificação do glicerol com ácido acético catalisada por
heteropolissais de estanho (II)**

RESUMO

O aumento da porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel nos últimos anos impulsionou um aumento em pesquisas relacionadas a valorização do glicerol. O glicerol é um subproduto na produção de biodiesel formado em aproximadamente 10 % em massa em relação ao biodiesel produzido. O glicerol possui grande potencial como precursor na síntese de diversos derivados de valor comercial e industrial. Uma possibilidade para valorizar o glicerol excedente da indústria de biodiesel é transformá-lo em aditivos de combustíveis, como em acetatos de glicerila. Neste trabalho, foi investigada a atividade catalítica de heteropolissais de Sn(II) dos ácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. Efeito do tratamento térmico do catalisador o $Sn_{3/2}PW_{12}O_{40}$ também foi investigado. Nas condições otimizadas com o $Sn_{3/2}PW_{12}O_{40}$ tratado a 300 °C foi possível alcançar 100 % de conversão para o glicerol e 82 % de seletividade para os produtos mais acetilados (*i.e.*, diacetato e triacetato). O catalisador foi facilmente recuperado e reutilizado por ao menos três ciclos sem perda de sua eficiência. Além dos principais parâmetros da reação e dos diferentes heteropolissais investigados, a produção dos ésteres acetilados foi testada trocando-se o agente acetilante. Com pequenas quantidades do $Sn_{1,5}PW_{12}O_{40}$ -300 °C e na presença de anidrido acético foi possível converter 100 % do glicerol em 100 % do éster mais acetilado (*i.e.* *tri*-acetato de glicerol).

ABSTRACT

The increase in the percentage of biodiesel added to diesel in recent years has driven an increase in research related to glycerol valorization. Glycerol is a by-product in the biodiesel production formed in approximately 10% by mass in relation to biodiesel produced. Glycerol has great potential as a precursor in the synthesis of several derivatives of commercial and industrial value. One possibility to enhance the excess glycerol in the biodiesel industry is to convert it into fuel additives, such as glycerol acetates. In this work, the catalytic activity of Sn(II) heteropoly salts from $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ acids was investigated, in the reaction of glycerol acetylation with acetic acid. Effect of the heat treatment of $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst was also investigated. Under conditions optimized with $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ treated at 300 °C it was possible to achieve 100% conversion to glycerol and 82% selectivity for the most acetylated products (i.e., diacetate and triacetate). The catalyst was easily recovered and reused for at least three cycles without losing its efficiency. In addition to the main reaction parameters and the different heteropoly salts investigated, the production of acetylated esters was tested by changing the acetylating agent. With small amounts of $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 °C and in the presence of acetic anhydride it was possible to convert 100% of the glycerol into 100% of the most acetylated ester (i.e. glycerol tri-acetate).

1. Introdução

O aumento na produção de biodiesel nos últimos anos tem levado a consequente produção de um excesso de glicerol no mercado mundial (SHAHID e JAMAL, 2011; LOTERO *et al.*, 2005). O glicerol é obtido como sub-produto durante reações de transesterificação de triglicerídeos com álcoois e possui grande potencial como commodities de valor agregado. Por isso, encontrar novas aplicações e processos para agregar valor ao glicerol, na forma de novos produtos, tem sido alvo de vários de pesquisadores (VELUTURLA *et al.*, 2018).

A transformação do glicerol em produtos de valor agregado pode ser feita por muitas indústrias tais como a de polímeros, combustíveis, solventes, plastificantes, lubrificantes e bioaditivos dentre outras (LUO *et al.*, 2016; CORNEJO *et al.*, 2017; MALAIKA e KOZLOWSKI, 2019). Muitos derivados do glicerol possuem grande importância industrial como acroleína (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2014), carbonato de glicerol (CHAVES E DA SILVA, 2019), propanodióis (LEE *et al.*, 2015; DIEUZEIDE *et al.*; 2017), ácido acrílico (POSSATO *et al.*, 2015) solketal (DA SILVA *et al.*, 2015) éteres (MELERO *et al.*, 2012) e ésteres (HERRADA-VIDALES *et al.*, 2019).

Mono, di e tri-ésteres do glicerol são compostos valiosos como aditivos de combustíveis líquidos, melhorando a octanagem, propriedades anticongelantes e viscosidade (HERRADA-VIDALES *et al.*, 2019). Monoacetato de glicerol (monoacetina, MAG), diacetato de glicerol (diacetina, DAG) e triacetato de glicerol (triacetina, TAG) são obtidos por meio da reação de esterificação do glicerol com ácido acético (*i.e.*, acetilação do glicerol). O MAG tem sido usado como antiespumante no processamento de leite e, como agente emulsificante em óleos de mecânica fina, componentes lubrificantes, fibras aquosas, além de outras aplicações (HERRADA-VIDALES *et al.*, 2019). TAG é um excelente solvente e é usado como plastificante na indústria de polímeros (HERRADA-VIDALES *et al.*, 2019). DAG e TAG são também bioaditivos de combustíveis (HERNÁNDEZ, *et al.*, 2012).

Tradicionalmente, os ésteres de glicerila são sintetizados via esterificação de Fisher, usando catalisadores ácidos líquidos homogêneos. Contudo, seu uso resulta em uma grande produção de efluentes e resíduos de neutralização. A alta corrosividade e a impossibilidade de sua reutilização também são sérias desvantagens (KONG *et al.*, 2016). Neste contexto, catalisadores sólidos ácidos podem atender a essa demanda (DA SILVA e LIBERTO, 2016).

Uma variedade de catalisadores ácidos em condições variadas tem sido aplicada na reação de acetilação do glicerol, tais como superácidos a base de sulfatos (COSTA *et al.* 2017;

POPOVA *et al.* 2014; SÁNCHEZ *et al.* 2011; REDDY *et al.* 2012) Amberlist-15 (ZHOU, AL-ZAINI e ADESINA 2013; KIM, KIM e LEE, 2014) e Amberlyst-70 (KALE *et al.* 2015), zeólitas, Y/ SBA-3 (KHAYOON *et al.* 2014) e SBA-15 (TREJDA *et al.* 2012; KIM, KIM e LEE, 2014), ácidos sólidos baseados em ZrO_2 (REDDY *et al.* 2010), sílica modificada (GHOREISHI *et al.* 2014), a base de carbono (GAO, ZHU e LI, 2015; KHAYOON e HAMEED, 2011; OKOYE, ABDULLAH e HAMEED, 2017; WANG *et al.* 2016), resinas (REINOSO e TONETTO, 2018) e argila modificada (VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016) e catalisadores a base de HPAs e $SnCl_2$ (Tabela 3-1). No entanto diversos destes catalisadores sofrem com desativação ou lixiviação de sua fase ativa (KIM *et al.*, 2014), além de ser necessário o uso de temperaturas elevadas (*i.e.* > 100 °C) e grandes tempos de reações (*i.e.* > 6 h) que elevam o custo do processo.

Tabela 3-1: Catalisadores usados para reação de acetilação do glicerol com HOAc relatados na literatura

Ent.	Catal.	Q ₁ ¹	Q ₂ ²	P ³	t ⁴	T ⁵	C ⁶	Seletividade (%)			Ref.
								m ⁷	d ⁸	t ⁹	
1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	0,25 (H ⁺)	2, 7	1:1 2	12	60	95	16	72	22	Gonçalves et al. 2012
2	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / Nb ₂ O ₅	0,1 (H ⁺)	4	1: 5	4	120	98	24	76	20	Balaraju et al. 2010
3	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / H ₂ N- PDVC	-	8	1: 8	3	100	99,9	0,5	26,5	73	Betiha et al. 2016
5	Fe ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	0,5 (Fe ³⁺)	12 ,3	1:3	2	60	99,9	3	55	42	da Silva et al. 2016
6	6,5% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / SiO ₂	0,06 (H ⁺)	10	1:1 6	7	120	87	36	59	4	Ferreira et al. 2009
10	SnCl ₂	0,85 (Sn ²⁺)	2, 1	1:1 2	8	60	96	54	46	-	Gonçales, Laier e da Silva 2011
11	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Cs _x - ZrO ₂	-	-	1:5	4	120	95	43	51	6	Jagadeeswaraiah, Balaraju e Lingaiah 2010
13	20 % H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	0,1 (H ⁺)	5	1:6	24	105	100	1	20	71	Kale et al. 2016
15	15 % H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ / SBAH-15	0,045 (H ⁺)	2	1:6	3	110	100	14	86		Khayoon e Hameed 2012
20	30 % H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / MCM-41	0,47 (H ⁺)	16 ,3	1:6	6	100	87	25	60	15	Patel e Singh 2014

Ent	Catal.	Q ₁ ¹	Q ₂ ²	P ³	t ⁴	T ⁵	C ⁶	Seletividade (%)			Ref.
								m ⁷	d ⁸	t ⁹	
21	30% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / ZrO ₂	0,47 (H ⁺) 0,03	16 ,3	1:6	6	100	80	60	36	4	Patel e Singh 2014
31	AgH ₂ PW ₁₂ O ₄₀	(Ag ⁺) / 0,06 (H ⁺)	1	1:1 0	0,2 5	120	96,8	48,4	46,4	5,2	Zhu et al. 2013-a
32	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ / ZrO ₂	0,77 (H ⁺)	6	1:1 0	4	120	100	6,4	61,3	32,3	Zhu et al. 2013-b
33	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ / ZrO ₂	0,56 (H ⁺)	6	1:1 0	4	120	99,2	7,3	62,8	29,9	Zhu et al. 2013-b
34	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ / ZrO ₂	0,91 (H ⁺)	6	1:1 0	4	120	98,2	12	62	26	Zhu et al. 2013-b
35	Sn _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀ / 300 °C	0,78 (Sn ²⁺)	17	1:1 2	3	70	100	16	66	18	Este trabalho

¹Quantidade de catalisador (mol %). ²Quantidade de catalisador (% de massa). ³Proporção molar (glicerol:HOAc). ⁴Tempo (h). ⁵Temperatura (°C). ⁶Conversão do glicerol (%). ⁷Mono éster. ⁸Di-éster. ⁹Tri-éster.

Catalisadores baseados em heteropoliácidos (HPAs) apresentam elevada acidez e por isso são muito promissores para a acetilação do glicerol. Porém, eles possuem baixa área superficial, e são solúveis em solventes polares o que facilita a corrosão de reatores e perda do catalisador uma vez que se torna difícil sua separação do meio reacional. Devido a isso são frequentemente aplicados a acetilação do glicerol suportados em matrizes sólidas (entradas 2, 3, 6, 11, 13, 15, 20, 21, 32-34 da Tabela 3-1). Uma estratégia que pouco é explorada, mas que pode solucionar os problemas de lixiviação e a desativação de catalisadores sólidos suportados é a conversão dos HPAs em sais insolúveis.

Poucos relatos da aplicação de sais de HPAs são encontrados na literatura. Zhu *et al.* (2013) conseguiram elevados valores de conversão para o glicerol com AgH₂PW₁₂O₄₀ em apenas 15 min de reação (entrada 31, Tabela 3-1). No entanto foi necessário o uso de uma temperatura elevada (*i.e.*, 120 °C) e baixa seletividade foi encontrada para DAG e TAG.

Nosso grupo de pesquisa conseguiu reduzir a solubilidade do ácido silicotúngstico (*i.e.*, H₄SiW₁₂O₄₀) e melhorar a eficiência do catalisador trocando seus hidrogênios por cátions de Fe³⁺. Excelentes resultados foram alcançados para a conversão e seletividade de DAG/TAG na reação de acetilação do glicerol catalisada por Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃ (DA SILVA *et al.*, 2016).

Gonçalves e da Silva (2011) conseguiram elevados valores de conversão na reação de acetilação do glicerol catalisada por SnCl_2 puro. Porém com SnCl_2 baixos valores de seletividade para DAG/TAG foram alcançados e um elevado tempo de reação foi necessário. Gonçalves *et al.* (2012) demonstrou que o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é um catalisador eficiente para a reação, mas em fase homogênea. Neste contexto, o Sn^{2+} representa um candidato promissor como cátion dos HPAs na substituição de seus hidrogênios. Neste trabalho heteropolissais de Sn^{2+} sintetizados a partir de HPAs e fosfotungstos de Sn(II) submetidos a tratamentos térmicos tiveram sua atividade investigada na reação de acetilação do glicerol com ácido acético.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Avaliar a atividade catalítica de HPSs de Sn(II) como catalisadores na esterificação do glicerol e ácido acético.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a atividade catalítica de heteropolissais totalmente substituídos com cátions de Sn^{2+} a partir de três HPAs de Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) e secos a 150 °C na reação de acetilação do glicerol.
- Avaliar a atividade catalítica dos fosfotungstos de estanho (II) calcinados a diferentes temperaturas (*i.e.* 200, 300, 400, 500 e 600 °C).
- Avaliar os efeitos dos principais parâmetros de reação (concentração do catalisador, temperatura, estequiometria dos reagentes)
- Avaliar a recuperação e o reuso do catalisador mais ativo nas melhores condições determinadas para a reação de acetilação do glicerol

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram usados sem tratamento prévio. Glicerol (99,5 %), Ácido acético (99,7 %), Anidrido acético (99,5 %), Etanol (99,8%), Triacetina (99 %) e Diacetina (50 %) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Acetonitrila (99,5%) e Diclorometano (99,5%) foram adquiridos da Exôdo Científica.

Os heteropolissais testados nas reações de acetilação do glicerol (*i.e.* SnPMo-150, SnSiW-150, SnPW-150, SnPW-200, SnPW-300, SnPW-400, SnPW-500 e SnPW-600) foram sintetizados no laboratório e sua caracterização é discutida no Capítulo 1.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de acetilação do glicerol

Os estudos cinéticos foram realizados em reator de vidro tritubulado (25 mL), equipado com septo para amostragem, conectado a um condensador de refluxo. Este reator foi mantido em banho de glicerina termostaticada com agitação magnética e em capela. Rotineiramente, as reações foram preparadas misturando-se o glicerol (substrato, 24,0 mmol) e o HOAc (72,0 mmol). Em seguida adicionou-se o catalisador, 0,25 mol % de Sn(II) (0,0102 mol L⁻¹). A mistura foi aquecida até a temperatura de 60 °C quando se inicia a reação.

O progresso das reações foi monitorado retirando-se alíquotas em intervalos pré-determinados (*i.e.* 1 h, 2 h, 4 h e 6 h), e analisando-as em cromatógrafo a gás. As alíquotas foram diluídas quantitativamente em acetonitrila (1:1) antes da análise e transferidas para vials de vidro de capacidade de 2 mL. Reações na ausência de catalisador (reações-branco) foram realizadas nas mesmas condições das reações catalisadas.

3.3. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações

3.3.1. Cromatografia gasosa

As análises quantitativas foram realizadas em Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar Carbowax 20M (30m, x 0,25mmID x 0,25µm). As condições cromatográficas foram: 150 °C, 10 °C/ min até 190 °C, permanecendo nesta temperatura por 6 min. As temperaturas do injetor e detector foram 250 °C. O gás de arraste foi H₂ com um fluxo de 1,2 mL/ min.

3.3.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

Os espectros de massas do carbonato de glicerol foram obtidos em um Espectrômetro de Massas modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a um Cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Carbowax 20M (30m, x 0,25mmID x 0,25µm) e He como gás de arraste a 1,18 mL/ min. As condições do método utilizado foram as mesmas usadas no CG-DIC. A fonte de íons e o injetor foram mantidos a 250 e 200 ° C,

respectivamente e a interface em 240 °C. O detector de massas foi operado no modo de impacto de elétrons a 70 eV, com uma varredura de razão massa carga (m/z) na faixa de 0-400.

3.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/RTA)

Os espectros relacionados aos testes de reusabilidade do catalisador foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} no equipamento Varian 660-IR, no departamento de química da UFV.

3.4. Procedimento de recuperação do catalisador

Em um funil de separação, a mistura reacional foi solubilizada em água (15 mL) e os produtos e HOAc remanescentes extraídos com CH_2Cl_2 (10 mL) exaustivamente (*i.e.*, 5 vezes). Em seguida a fase aquosa foi evaporada a 90 °C em rotaevaporador. O sólido resultante foi usado como catalisador em uma nova reação.

3.5. Identificação dos produtos

Os produtos de acetilação do glicerol foram identificados por meio de comparação entre os tempos de retenção de cromatogramas (*i.e.*, CG-FID) de padrões já conhecidos e também por meio de CG-EM. Os cromatogramas CG-FID usados para comparação entre tempos de retenção podem ser consultados nos Anexos deste Capítulo. A distinção entre os isômeros 1-MAG/ 2-MAG e 1,3-DAG/ 1,2-DAG foi feita com base na literatura (NEBEL *et al.*, 2008). Os fragmentogramas dos picos de CG dos ésteres acetilados do glicerol também podem ser consultados nos Anexos deste Capítulo. Análise de similaridade com bibliotecas do equipamento (*i.e.*, NIST e WILEY) ajudaram na identificação dos produtos.

3.6. Análises quantitativas

Os valores de conversão foram estimados com base na área do pico cromatográfico do glicerol remanescente, a qual foi comparada com as áreas obtidas na curva analítica através de modelo obtido por análise de regressão linear. Os valores de seletividade foram calculados com base na área dos picos cromatográficos dos produtos acetilados considerando o fator de resposta adequado, em relação a área do pico cromatográfico do glicerol. Os fatores de respostas foram determinados pela comparação das curvas analíticas do glicerol com as curvas dos padrões injetados.

3.6.1. Cálculo de conversão do glicerol e seletividade dos produtos

A conversão do substrato foi calculada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente do substrato (dado pelo modelo fornecido pela curva analítica) em cada cromatograma, segundo a equação 3-1:

$$\% \text{ de conversão} = 100 \cdot \frac{(A_i - A_r)}{A_i} \quad \text{Equação 3-1}$$

A_i é a concentração inicial do substrato no sistema e A_r é a concentração remanescente na alíquota analisada.

A seletividade para o produto formado foi calculada através da relação entre área total de produtos formados divididas pelos fatores de resposta (que representa quantidade do substrato convertido) e a área formada do pico de CG do produto dividido por um fator de correção adequado, em cada cromatograma, segundo a equação 3-2:

$$\% \text{ Seletividade} = \frac{A_p}{\Sigma A_p} \cdot 100 \quad \text{Equação 3-2}$$

A_p = Área corrigida do pico de CG, do produto de interesse na alíquota analisada; ΣA_p = Área total dos picos de CG dos produtos formados, corrigidas por um fator adequado.

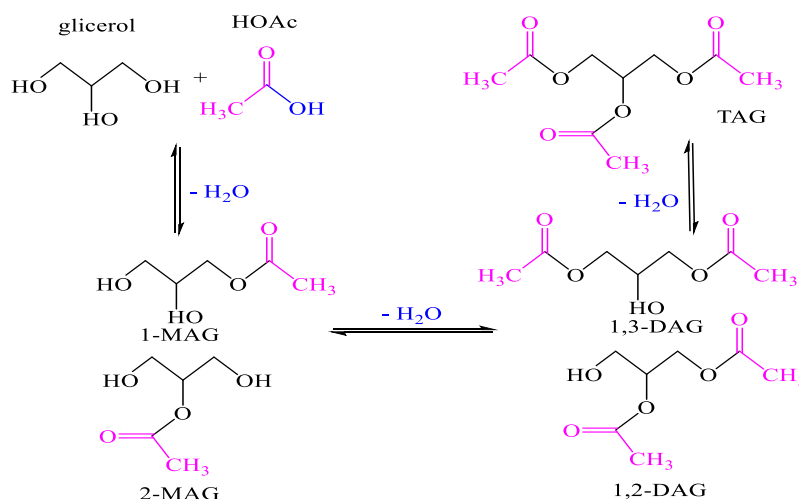
Os fatores de resposta determinados para as áreas dos produtos acetilados em relação a área do glicerol foram de 4,05 para o TAG, 2,58 para o DAG e 1,69 para o MAG. Em relação a área do MAG foram de 2,39 para o TAG e de 1,52 para o DAG. Em relação ao DAG foi de 1,57 para o TAG. Os fatores de respostas foram validados ainda por balanço de massa das reações.

4. Resultados e discussões

4.2. Testes catalíticos

4.2.1. Aspectos gerais da reação de esterificação do glicerol com HOAc

A transformação do glicerol em acetato de 2,3-dihidroxipropila (MAG), diacetato de 2-hidroxiopropan-1,3-diila (DAG) e triacetato de propan-1,2,3-triila (TAG) é comumente feita por meio da reação de esterificação com ácido acético (HOAc), reação conhecida como acetilação do glicerol (Esquema 3-1).



Esquema 3-1: Reação de esterificação do glicerol com ácido acético (HOAc). Adaptado de Kale *et al.*, (2016)

A produção de ésteres acetilados via reação de esterificação do glicerol com HOAc é uma reação com equilíbrio reversível que ocorre em três etapas consecutivas. Na primeira o par de elétrons não ligantes do oxigênio da carbonila do HOAc se coordena a um sítio ácido de Lewis ou Bronsted do catalisador. Em seguida ocorre um ataque nucleofílico do grupo hidroxila do glicerol ao carbono eletrofílico do HOAc ativado, formando um intermediário de quatro membros. Posteriormente há a liberação de água para produzir MAG desprotonado. Na segunda etapa uma nova acetilação ocorre via ataque nucleofílico de um dos grupos hidroxilas livres no MAG, formando o DAG e liberando novamente água como subproduto. Finalmente, na terceira etapa, o par de elétrons não ligante do último grupo hidroxila da molécula de DAG realiza mais um ataque nucleofílico a molécula de HOAc ativada, levando a formação do TAG e de mais água (OKOYE e HAMMED, 2016).

Devido a fatores estereo químicos as hidroxilas primárias do glicerol são mais reativas do que a secundária. Conseqüentemente o produto monoacetilado 1-MAG é preferencialmente formado em relação ao segundo 2-MAG. Esse mesmo efeito explica por que o produto diacetilado majoritário é o 1,3-DAG.

A reação de acetilação do glicerol depende fortemente das propriedades ácidas de catalisadores principalmente para a seletividade de DAG e TAG, e a formação de isômeros de MAG e DAG dependem das condições reacionais. Informações sobre as taxas destas reações são obtidas estudando-se a cinética da reação e é dependente de vários fatores que são discutidos adiante (OKOYE e HAMMED, 2016). Os resultados obtidos fornecem pistas sobre qual parâmetro deve ser modificado para se obter maiores rendimento dos ésteres acetilados.

4.2.2. Natureza do ânion de Keggin na reação de esterificação do glicerol com HOAc

Inicialmente investigamos o efeito da natureza do ânion de Keggin na reação de esterificação do glicerol com HOAc. Foram testados três heteropolissais secos a 150 °C: SnPW-150 (fosfotungstato de estanho (II)), SnPMo-150 (fosfomolibdato de estanho (II)) e SnSiW-150 (silicotungstato de estanho (II)). Os testes foram realizados a 60 °C na proporção molar de 1:3 glicerol: HOAc e os resultados de conversão e seletividade podem ser observados na Figura 3-1.

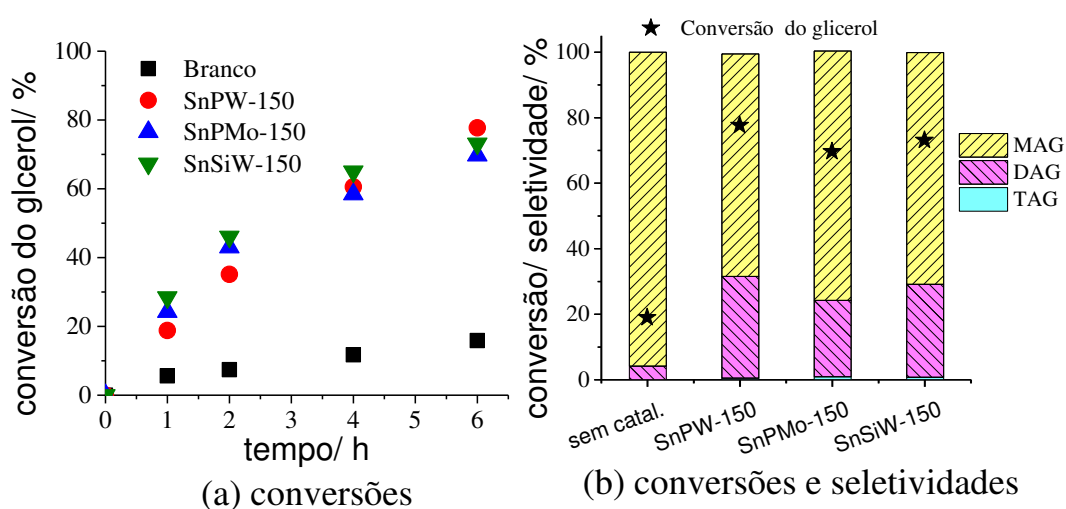


Figura 3-1: Efeito da natureza do ânion de Keggin na conversão do glicerol (a) e seletividade dos produtos (b) durante a esterificação do glicerol com HOAc^a

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96 mmol), HOAc (71,88 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisadores (SnPW-150, SnPMo-150 e SnSiW-150, 0,1 mol % Sn), volume da reação (5,9 mL)

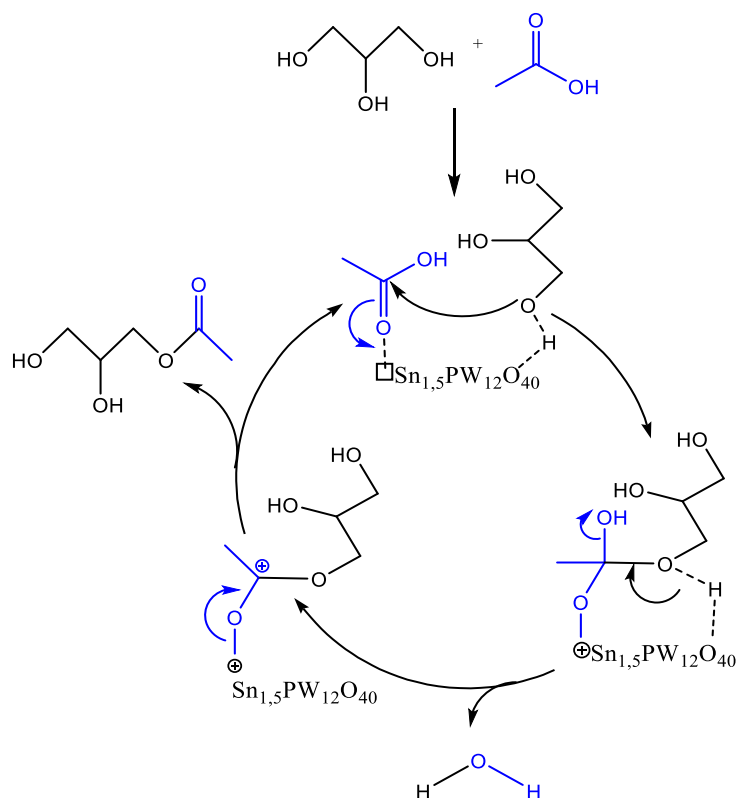
Nota-se que mesmo na ausência de catalisador a reação ocorre nas condições testadas, no entanto rendendo pobres valores de conversão. Em contrapartida, na presença dos catalisadores, elevados valores de conversão foram encontrados (Figura 3-1 (a)). A variação do ânion de Keggin não forneceu diferenças muito discrepantes na conversão do glicerol (Figura 3-1 (a)), sendo o SnPW-150 o heteropolissal que permitiu a maior conversão do glicerol (ca. 78 %).

Para os três heteropolissais, nas condições em que foram inicialmente testados, o MAG foi obtido em maior quantidade, seguido do DAG e TAG. Assim como para a conversão do glicerol, não houve grandes diferenças para a seletividade dos produtos, ao se variar o ânion de Keggin. Porém há um grande favorecimento na formação de DAG e TAG para a reação na presença dos três heteropolissais, quando comparada com a reação na ausência de catalisador,

na qual quase não há a formação destes. O SnPW-150 permitiu a maior seletividade para os produtos mais substituídos.

São encontrados na literatura relatos de reações de acetilação do glicerol com HOAc catalisadas por $H_4SiW_{12}O_{40}$ puro, suportado ou na forma de sal e $H_3PMo_{12}O_{40}$ puro ou suportado (Tabela 3-1). No entanto um número muito maior de publicações aplicando-se $H_3PW_{12}O_{40}$ puro, suportado ou na forma de sais podem ser encontradas, sugerindo ser este o HPA mais adequado para a reação. Destaca-se que a reação de acetilação do glicerol depende fortemente das propriedades ácidas de catalisadores (OKOYE e HAMMED, 2016) e o SnPW-150 foi o que apresentou de fato maior força ácida de acordo com o potencial inicial do eletrodo (Tabela 1-1, Capítulo 1). Com base nessas observações, o SnPW-150 foi o heteropolissal selecionado para investigações após tratamento térmico, buscando-se um catalisador mais heterogêneo.

Um caminho plausível para a reação de acetilação do glicerol na presença do catalisador ácido SnPW-150 é apresentado no Esquema 3-2. Possivelmente a interação dos reagentes glicerol e HOAc com o catalisador favoreça o ataque da hidroxila terminal do glicerol ao carbono carboxílico do HOAc, levando a formação de um intermediário tetraédrico estabilizado pelo catalisador, que após perda de água irá se converter ao monoéster. Notavelmente, o cátion de Sn(II) age como ácido de Lewis ativando o grupo carboxila do HOAc, ao passo que, ligações de hidrogênio entre a hidroxila do glicerol e o ânion de Keggin também favorecem a formação do intermediário. A formação dos ésteres mais substituídos deve seguir um caminho similar.



Esquema 3-2: Proposta mecanística para a acetilação do glicerol na presença do SnPW-150. Adaptado de (Zhu *et al.*, 2013)

4.2.3. Efeito da temperatura de calcinação na atividade do fosfotungstato de estanho (II)

Para verificar o efeito do tratamento térmico sobre os sais de HPW, o SnPW-150 foi submetido ao tratamento térmico de 200 a 600 °C. Os heteropolissais tratados termicamente passaram a ser chamados de SnPW-200, SnPW-300, SnPW-400, SnPW-500 e SnPW-600, de acordo com a temperatura do tratamento térmico. Os resultados de conversão e seletividade obtidos estão dispostos na Figura 3-2 seguir.

É possível observar que o tratamento térmico do fosfotungstato de Sn(II) não tem impacto sobre a conversão do glicerol até 300 °C. A partir de 400 °C a elevação da temperatura do tratamento resulta na diminuição da conversão do glicerol. O tratamento do catalisador a 500 °C e 600 °C resultou em quedas bruscas na conversão do glicerol, assemelhando-se a reação na ausência de catalisador, em termos de atividade catalítica (Figura 3-2).

A calcinação do heteropolissal forneceu, para a seletividade dos, um resultado semelhante ao obtido para a conversão do glicerol. Para o heteropolissal tratado até 400 °C há uma queda suave na seletividade dos ésteres mais substituídos (DAG e TAG). Acima dos 400 °C ocorre a diminuição brusca na seletividade destes ésteres (Figura 3-2).

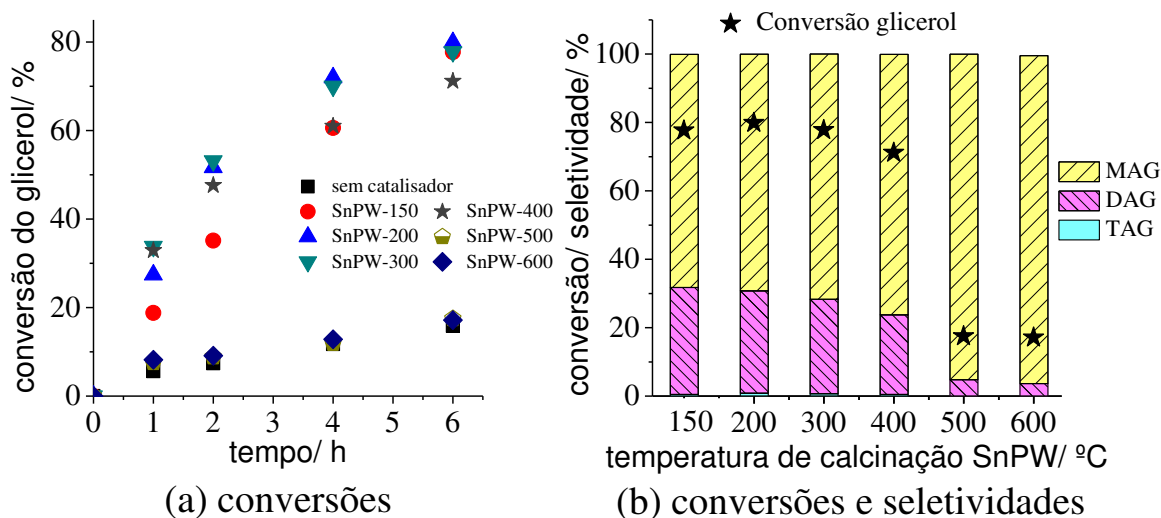


Figura 3-2: Efeito da temperatura de calcinação do SnPW na conversão do glicerol (a) e seletividade dos produtos (b) durante a esterificação do glicerol com HOAc^a

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96 mmol), HOAc (71,88 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisador (SnPW 0,1 mol % Sn), volume da reação (5,9 mL).

O comportamento observado na conversão e seletividade ao se aumentar a temperatura de tratamento térmico do heteropolissal pode ser explicado pela diminuição do número de sítios ácidos (discutido no Capítulo 1), e devido a decomposição do ânion de Keggin. O aumento da temperatura de tratamento térmico de fosfotungstatos é acompanhado por uma decomposição do ânion de Keggin a uma mistura de óxidos, segundo de Mattos *et al.* (2001) essa decomposição ocorre a partir de 380 °C. De fato, a decomposição do ânion de Keggin é corroborada pelos resultados de DRX, IV-TF/ATR, TG/DSC e titulação potenciométrica (Capítulo 1).

Embora a performance dos fosfotungstatos tratados até 300 °C tenha sido semelhante, o SnPW-300 foi o mais insolúvel no meio reacional, facilitando sua recuperação e, portanto, indo de encontro aos princípios da química verde (ANASTAS, KIRCHHOFF e WILLIAMSOM, 2001). Neste contexto o SnPW-300 demonstrou ter maior potencial como catalisador para reação de acetilação do glicerol com HOAc. Este foi o heteropolissal escolhido para os demais testes catalíticos.

4.2.4. Efeito da concentração do SnPW-300 na reação de acetilação do glicerol com HOAc

A concentração do catalisador foi estudada na faixa de 0,05 mol % a 0,25 mol % de Sn²⁺ e os resultados podem ser observados na Figura 3-3.

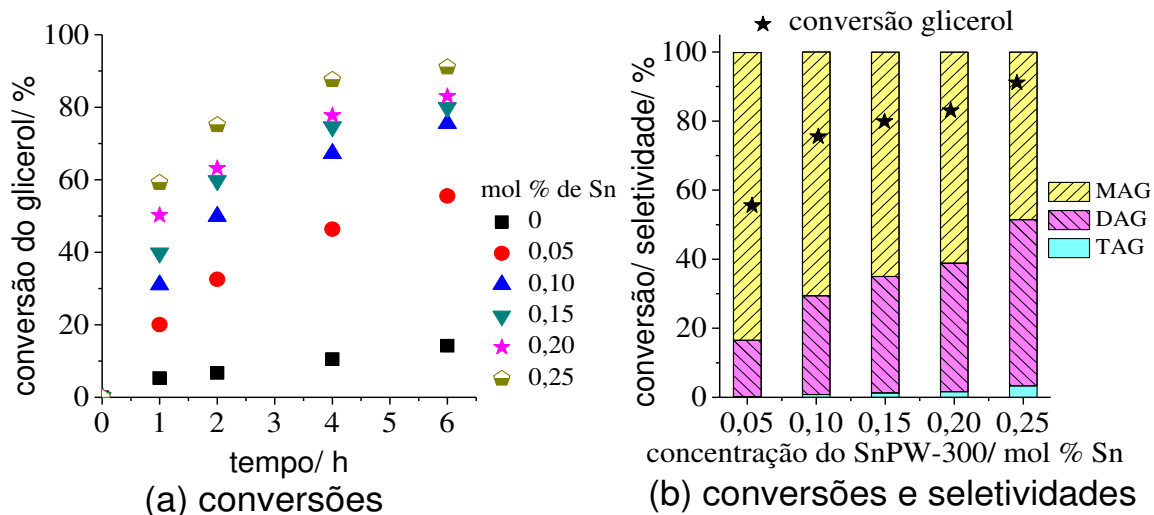


Figura 3-3: Efeito da concentração do SnPW-300 na conversão do glicerol (a) e seletividade dos produtos (b) durante a esterificação do glicerol com HOAc^a

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96 mmol), HOAc (71,88 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisador (SnPW-300, variável), volume da reação (5,9 mL).

Como esperado o aumento da concentração de catalisador elevou as taxas de conversões do glicerol e conseqüentemente a seletividade para TAG e DAG (Figura 3-3). Uma maior quantidade de catalisador significa uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis, o que possibilita um maior número de ciclos ocorrendo por unidade de tempo. O mesmo mecanismo de ação do catalisador proposto anteriormente (Esquema 3-2) explica o aumento na conversão do glicerol acompanhado do aumento na seletividade de DAG e TAG.

Com 0,25 mol % de Sn²⁺ foi possível alcançar uma conversão do glicerol de 91 % e seletividade de 51 % para os ésteres mais acetilados, com proporções molares praticamente iguais para entre MAG e DAG. Essa concentração foi selecionada para estudar os demais parâmetros, visando aumentar o rendimento dos produtos TAG e DAG.

4.2.5. Efeito da estequiometria entre os reagentes na reação de acetilação do glicerol catalisada por SnPW-300

O efeito da proporção molar foi inicialmente estudado variando-se a proporção molar de glicerol: HOAc de 1: 3 até 1: 12, sem modificar o volume da reação. Conseqüentemente diferentes quantidades de glicerol foram usadas. Conquanto, a quantidade de catalisador no meio reacional também variou, com o objetivo de se manter constante sua concentração em relação ao glicerol (0,25 mol % de Sn). Os resultados podem ser apreciados na Figura 3-4.

É notável que na ausência do catalisador, mesmo com grandes excessos de HOAc (*i.e.* 1:12) não é possível se alcançar grandes valores de conversões do glicerol, chegando-se a apenas 20 % de conversão. Nessas condições o MAG é quase exclusivamente formado. Em contrapartida, a adição de catalisador, eleva as taxas de conversão iniciais na medida em que se diminui o excesso de HOAc; porém após 6 h de reação praticamente todo o glicerol foi convertido, independente da proporção entre os reagentes. Não se observou um impacto significativo na seletividade dos produtos com aumento do excesso do ácido acético (Figura 3-4) onde a proporção entre os ésteres MAG e DAG permanece praticamente em 2:1.

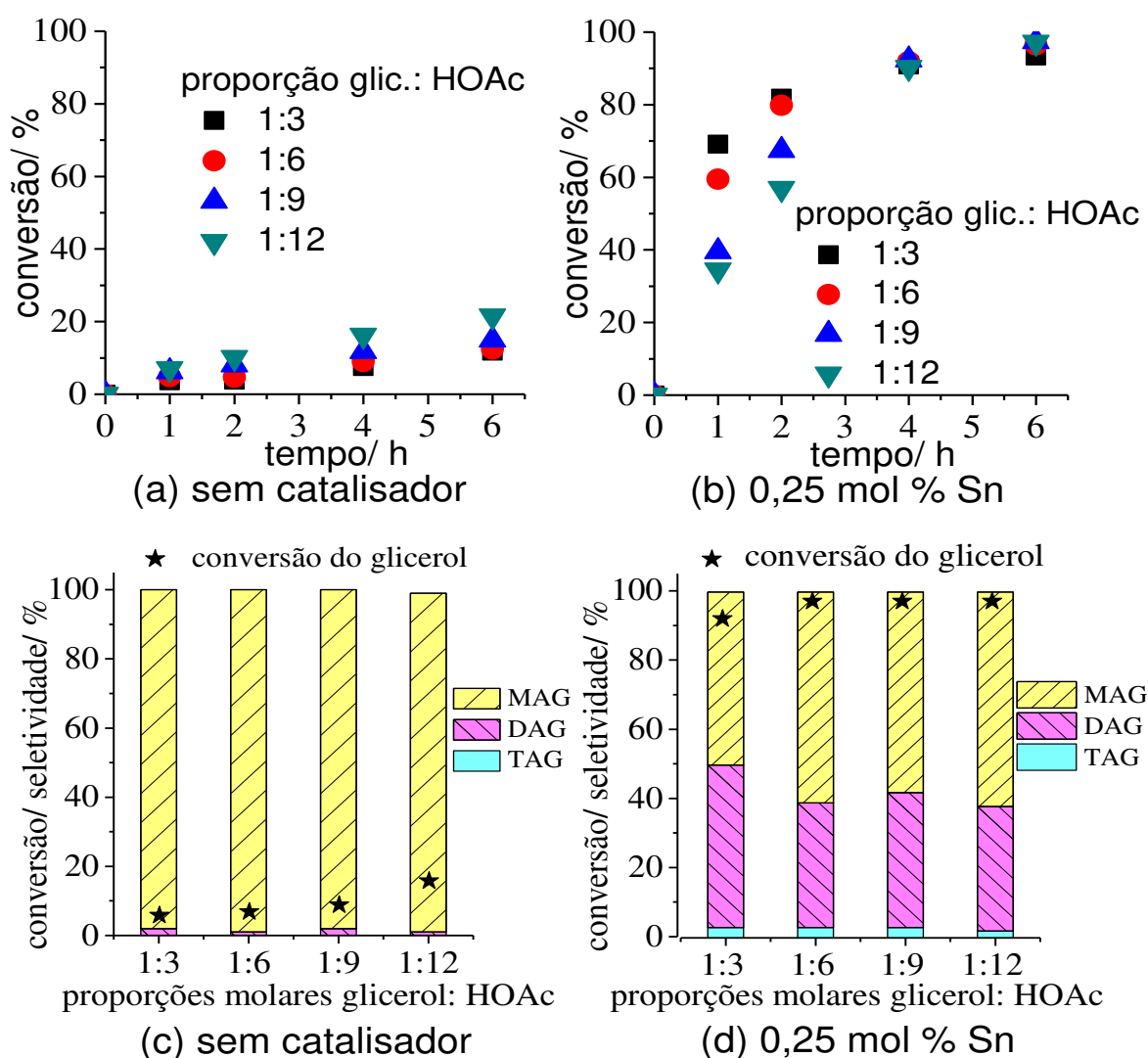


Figura 3-4: Efeito da proporção molar entre glicerol e HOAc na conversão do glicerol (a) (b) e seletividade dos produtos (c) (d) durante a esterificação do glicerol na ausência e presença de SnPW-300 a 0,25 mol % de Sn^{2+a}

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96; 14,02; 9,93 e 7,69 mmol), HOAc (71,88; 84,15; 89,38 e 92,24 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisador (SnPW-300, 0,25 mol % Sn), volume da reação (5,9 mL).

Com o aumento no excesso de HOAc, esperava-se um aumento nas taxas de conversão do glicerol, deslocando-se o equilíbrio na direção dos produtos. No entanto, é perceptível que quanto maior a quantidade de HOAc em relação ao glicerol, menor foi a taxa de conversão inicial (*i.e.* nas primeiras 2 h de reação) (Figura 3-4 (b)). Esse resultado corrobora com a proposta apresentada anteriormente no Esquema 3-2, onde o catalisador é responsável por ativar a carboxila do ácido acético. Neste experimento, para se manter um volume constante, a quantidade de catalisador na mistura da reação diminui proporcionalmente ao glicerol (Tabela 3-2), enquanto aumenta-se a quantidade de ácido acético. Dessa forma, a quantidade de catalisador em relação ao ácido acético diminui rapidamente, ativando-se cada vez menos moléculas de HOAc, e diminuindo as taxas de conversão.

Tabela 3-2: Efeito da proporção molar entre os reagentes na conversão do glicerol e seletividade dos produtos durante a esterificação do glicerol com HOAc na ausência e presença de SnPW-300 a 0,25 mol % de Sn^{2+a}

Exp.	Proporção molar glic.:HOAc	Concentração Sn ²⁺		Conversão (%)	Seletividade (%)		
		mol L ⁻¹ mol %			TAG ¹	DAG ²	MAG ³
1	1:3	0	0	12	0	2	98
2	1:6	0	0	13	0	1	99
3	1:9	0	0	15	0	2	98
4	1:12	0	0	20	0	1	98
5	1:3	0,0102	0,25	93	2	32	66
6	1:6	0,0060	0,25	97	3	36	61
7	1:9	0,0042	0,25	97	3	39	58
8	1:12	0,0033	0,25	97	2	36	62

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96; 14,02; 9,93 e 7,69 mmol), HOAc (71,88; 84,15; 89,38 e 92,24 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisador (SnPW-300, 0,25 mol % Sn), volume da reação (5,9 mL). ¹Triacetina. ²Diacetina. ³Monoacetina.

O experimento anterior, da variação da proporção molar juntamente com a concentração de catalisador, permite concluir que a carga de catalisador possui um papel fundamental na reação de acetilação do glicerol. Dessa forma um novo experimento foi realizado, onde foi mantido uma quantidade constante de catalisador (de 0,01 mol/L de Sn^{2+} em relação ao volume da reação) variando-se novamente a estequiometria dos reagentes. Esses resultados podem ser apreciados na Figura 3-5 e Tabela 3-3.

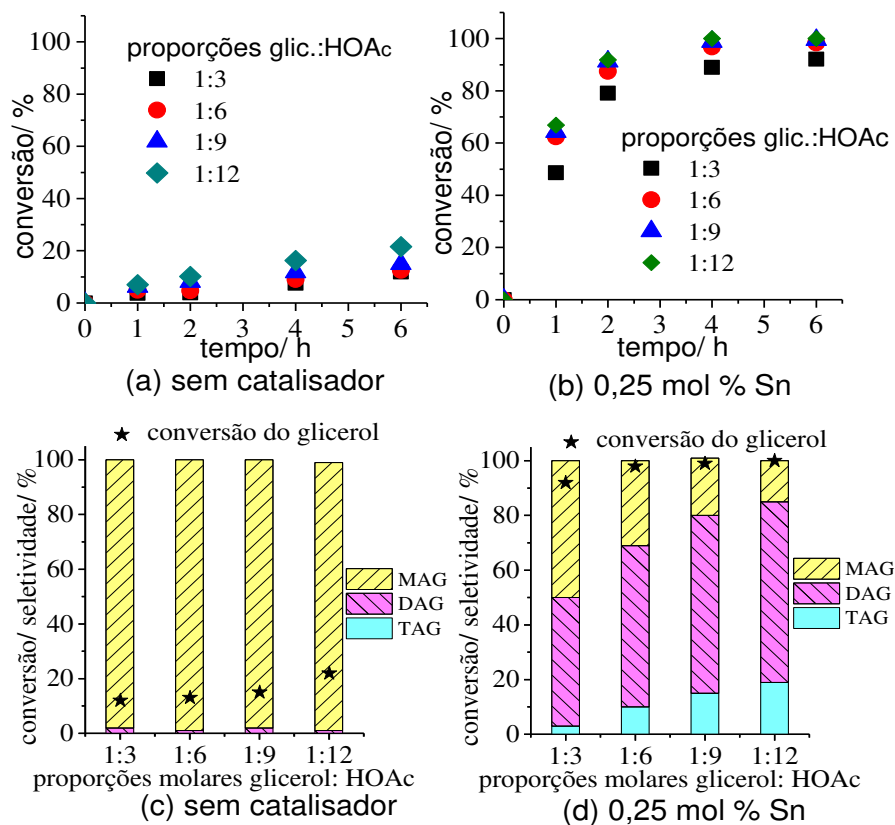


Figura 3-5: Efeito da proporção molar entre glicerol e HOAc na conversão do glicerol (a) (b) e seletividade dos produtos (c) (d) durante a esterificação do glicerol na ausência e presença de SnPW-300 a 0,0102 mol L⁻¹ de Sn^{2+}

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96; 14,02; 9,93 e 7,69 mmol), HOAc (71,88; 84,15; 89,38 e 92,24 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisador (SnPW-300, 122 mg, 0,0102 mol/L de Sn^{2+}), volume da reação (5,9 mL).

Não se observa grandes diferenças nas taxas iniciais de conversão ao se aumentar o excesso de HOAc, mas ainda sim nota-se que esse aumento é acompanhado por uma leve melhora nas taxas de conversão. O impacto de se fixar a quantidade de catalisador na mistura reacional ao se variar a estequiometria dos reagentes é apreciável na seletividade dos produtos (Figura 3-5 (d)).

Diferentemente do observado na Figura 4, onde não se observou variações apreciáveis na seletividade ao se variar a estequiometria dos reagentes, na Figura 3-5 percebemos que elevadas quantidades de ácido acético resultam em grandes melhoras na seletividade dos ésteres.

Tabela 3-3: Efeito da proporção molar entre os reagentes na conversão do glicerol e seletividade dos produtos durante a esterificação do glicerol com HOAc na ausência e presença de SnPW-300 a 0,0102 mol L⁻¹ de Sn(II).

Exp.	Proporção molar glic.:HOAc	Concentração Sn ²⁺		Conversão (%)	Seletividade (%)		
		mol L ⁻¹ mol %			TAG ¹	DAG ²	MAG ³
1	1:3	0	0	12	0	2	98
2	1:6	0	0	13	0	1	99
3	1:9	0	0	15	0	2	98
4	1:12	0	0	20	0	1	98
5	1:3	0,0102	0,25	92	3	47	50
6	1:6	0,0102	0,43	98	10	59	31
7	1:9	0,0102	0,60	99	15	65	21
8	1:12	0,0102	0,78	100	19	66	15

¹Triacetina. ²Diacetina. ³Monoacetina. *Condições reacionais:* Glicerol (23,96; 14,02; 9,93 e 7,69 mmol), HOAc (71,88; 84,15; 89,38 e 92,24 mmol), temperatura (60 °C), tempo (6 h), catalisador (SnPW-300, 122 mg, 0,01 mol/ L de Sn²⁺), volume da reação (5,9 mL).

Apenas com quantidade estequiométrica de HOAc e glicerol (*i.e.* 1:3) foi possível obter-se proporções quase equimolares de MAG e DAG. Já com a proporção de 1:6 de glicerol: HOAc foi possível alcançar-se 98 % de conversão do glicerol obtendo-se DAG como produto majoritário da reação (*i.e.* 59 %). Nessas condições (*i.e.* 0,0102 mol L⁻¹ de Sn²⁺) com o maior excesso de HOAc testado (*i.e.* 1:12 de glicerol: HOAc) foi possível alcançar 100 % de conversão do glicerol com 85 % de seletividade para os ésteres mais substituídos DAG e TAG (Tabela 3-3).

4.2.6. Efeito da temperatura na reação de acetilação do glicerol catalisada por SnPW-300

O efeito da temperatura da reação foi investigado na faixa de 30 °C a 70 °C tanto na ausência quanto na presença de catalisador (Figura 3-6).

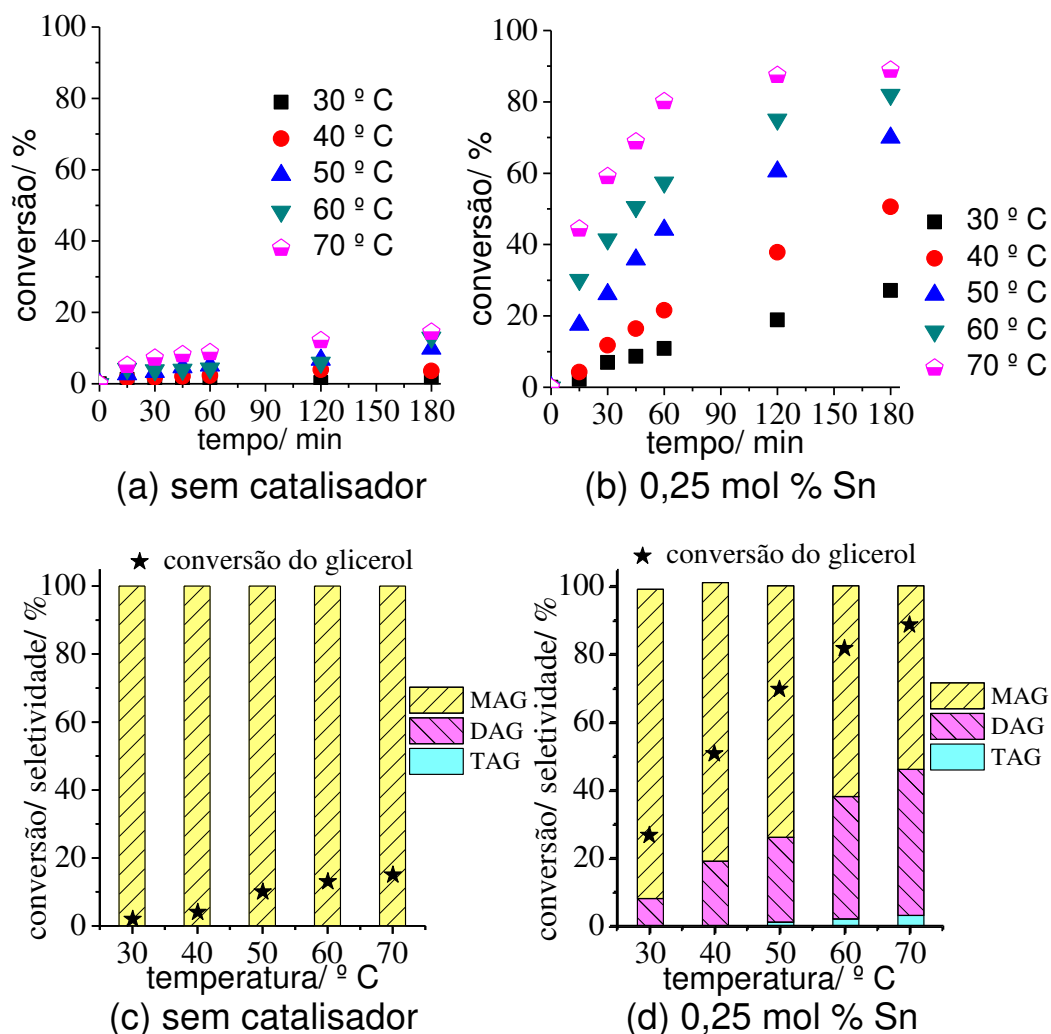


Figura 3-6: Efeito da temperatura sobre a conversão do glicerol (a) (b) e seletividade dos produtos (c) (d) durante a esterificação do glicerol com HOAc na ausência e presença de SnPW-300^a

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96 mmol), HOAc (71,88 mmol), temperatura (30, 40, 50, 60 e 70 °C), tempo (3 h), catalisador (SnPW-300, 0,25 mol % de Sn), volume da reação (5,9 mL).

O aumento da temperatura provocou um aumento nas taxas iniciais de conversão, o que se explica por aumento no número de colisões efetivas entre as moléculas dos reagentes, principalmente na presença de catalisador (Figura 3-6 (b)). A seletividade dos produtos acompanhou a tendência da conversão e melhorou ao se aumentar a temperatura (Figura 3-6

(d)). Na ausência de catalisador apenas pequenos valores de conversão foram encontrados e não se detectou a formação dos produtos mais acetilados DAG e TAG (Figura 3-6 (a) e 3-6 (c)).

O aumento linear observado para conversão do glicerol e seletividade do MAG sugere que esta primeira reação é de primeira ordem em relação a concentração de glicerol. Nas condições testadas, a temperatura de 70 °C forneceu os maiores valores de conversão do glicerol (ca. 89 %) e seletividade para os produtos de interesse DAG e TAG (ca. 46 %). Esses resultados são bastante promissores, uma vez que os valores ficaram próximos daqueles obtidos com $\text{AgH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (96,8 % de conversão e 48, 46 e 5 % de seletividade para MAG, DAG e TAG, respectivamente) a 120 °C (Tabela 3-1, entrada 31).

4.2.7. Condições ótimas do processo de acetilação do glicerol com HOAc catalisada por SnPW-300

Após estudar alguns parâmetros da reação de acetilação do glicerol com HOAc catalisada por SnPW-300, as condições que favoreceram um maior rendimento dos produtos DAG e TAG foram aplicadas a reação (i.e. 70 °C, 1:12 de glicerol: HOAc, 0,78 mol % de Sn. Os resultados e as condições reacionais podem ser conferidos na Figura 3-7.

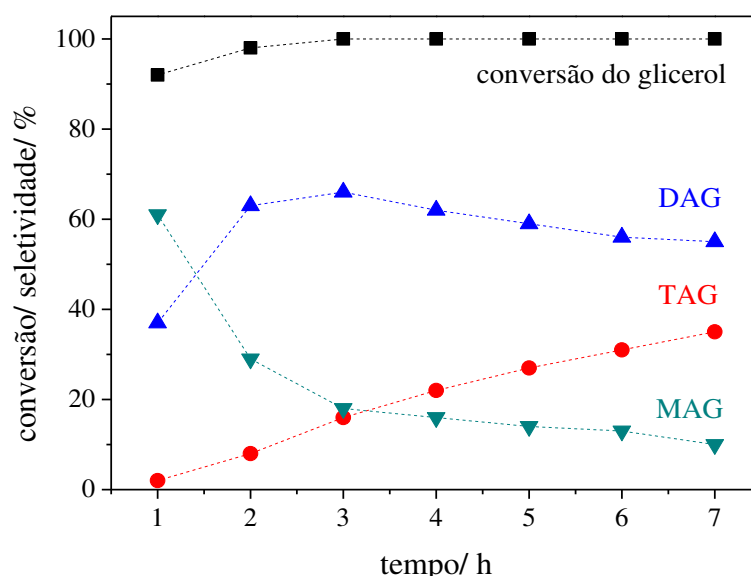


Figura 3-7: Conversão do glicerol e seletividade dos produtos durante a esterificação do glicerol com HOAc na presença de SnPW-300 com parâmetros otimizados^{a,b}

^aCondições reacionais: Glicerol (7,69 mmol), HOAc (92,24 mmol), temperatura (70 °C), tempo (7 h), catalisador (SnPW-300, 0,78 mol % de Sn), volume da reação (5,9 mL). ^bAs curvas pontilhadas servem apenas como guia para os olhos.

Nas condições ótimas encontradas nos estudos anteriores, bastam apenas 3 h de reação para se alcançar 100 % de conversão para o glicerol e 82 % de seletividade para TAG e DAG.

Nota-se que o tempo da reação possui grande importância na seletividade dos produtos, após conversão total do glicerol, onde a conversão de MAG a DAG passa a ser a principal reação ocorrendo. Com 7 h de reação quase não há mais MAG (*i.e.* 10 % de seletividade) tendo esse se convertido quase que completamente nos ésteres mais substituídos. Nas condições otimizadas a proporção estequiométrica entre os isômeros 1,3-DAG e 1,2-DAG foi de 2:1 e de 1-MAG e 2-MAG foi de 1:1.

A acetilação do glicerol catalisada por SnPW-300, a baixa temperatura (*i.e.* 70 °C) e tempo (3 h) ganha lugar de destaque dentre os estudos da reação de acetilação do glicerol presente na literatura (Tabela 3-1). Alguns deles podem chegar até 40 h de reação (REDDY *et al.*, 2012) ou 180 °C (SÁNCHEZ *et al.*, 2011) o que eleva muito os custos do processo.

4.3. Reusabilidade do catalisador SnPW-300 na reação de acetilação do glicerol

Testes de lixiviação foram realizados para fornecerem dados que permitissem propor um procedimento de recuperação e reuso do catalisador SnPW-300. Dois experimentos foram realizados: inicialmente o catalisador foi adicionado a HOAc (na mesma proporção da reação modelo) e agitado por 30 min a 60 °C. Após centrifugação o catalisador decantado foi separado e o sobrenadante (*i.e.*, HOAc) foi usado para uma reação sem adição extra de catalisador. No experimento seguinte, uma reação foi amostrada e resfriada aos 30 min. Após centrifugação o sobrenadante foi transferido a outro reator onde continuou-se a reação sem o catalisador decantado.

Os resultados de ambos os experimentos são apresentados na Figura 3-8 e comparados a reação modelo na presença e na ausência de catalisador, realizadas sob as mesmas condições reacionais.

Como pode ser observado na Figura 3-8, em ambos os experimentos, após a retirada do catalisador, o glicerol continua sendo convertido. Esses resultados demonstram que parte do catalisador está solubilizado no meio reacional. As conversões ao se utilizar o HOAc agitado juntamente com catalisador antes da reação, foram menores do que quando se retirou o catalisador diretamente da reação. Isso indica que o glicerol presente na mistura reacional contribui para uma maior solubilização de parte do catalisador no meio reacional.

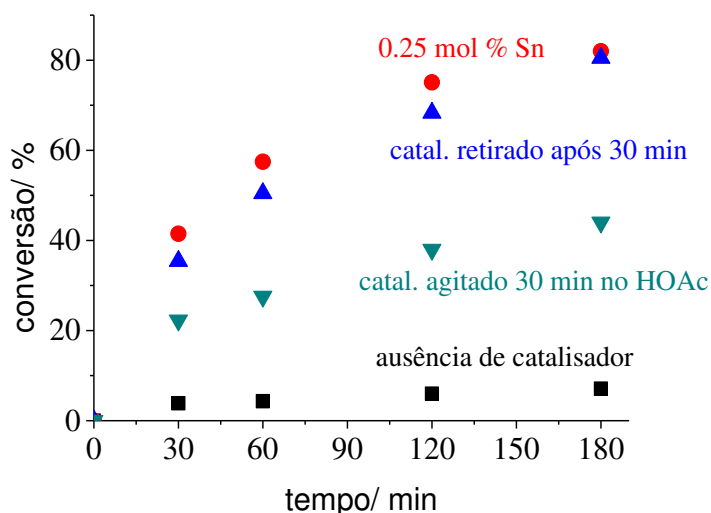


Figura 3-8: Conversão do glicerol durante a esterificação do glicerol com HOAc na ausência e presença de SnPW-300, com o catalisador retirado após 30 min de reação e com HOAc agitado 30 min com o catalisador^a

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96 mmol), HOAc (71,88 mmol), temperatura (60 °C), tempo (3 h), catalisador (SnPW-300, 0,25 mol % de Sn), volume da reação (5,9 mL).

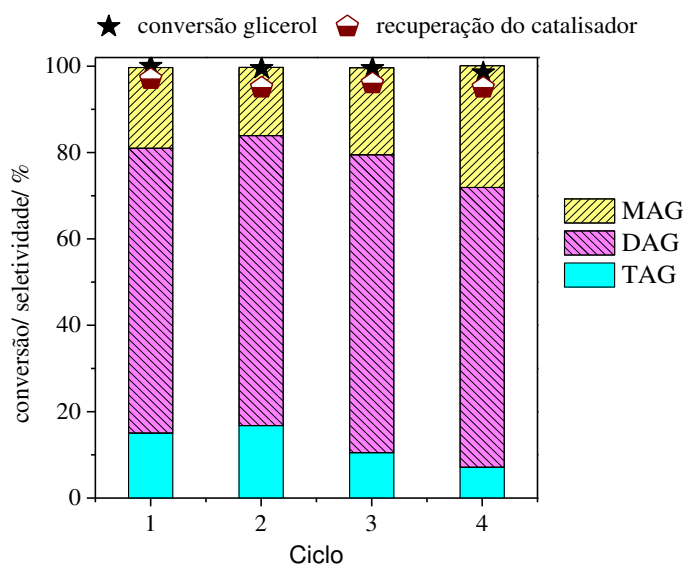


Figura 3-9: Reuso do catalisador SnPW-300 na reação de acetilação do glicerol com HOAc^a

^aCondições reacionais: Glicerol (7,69 mmol), HOAc (92,24 mmol), temperatura (70 °C), tempo (3 h), catalisador (SnPW-300, 0,78 mmol de Sn), volume da reação (5,9 mL).

Sendo verificado que parte do catalisador lixivia para o meio reacional, um procedimento alternativo a filtração simples teve que ser usada para recuperação e reutilização do catalisador. Em condições otimizadas o catalisador pôde ser facilmente recuperado (*i.e.*, > 95 %) por meio de extração líquido-líquido (ver seção da parte experimental) e após seco reutilizado sem qualquer etapa extra de ativação. A eficiência do catalisador reutilizado foi investigada e os principais resultados são mostrados na Figura 3-9.

O catalisador foi eficientemente recuperado e reutilizado por ciclos consecutivos sem perda de atividade (Figura 3-9), e sem alterações importantes na seletividade dos produtos. Análises de espectroscopia IV-TF do SnPW-300 após sucessivos reusos asseguram que a integridade do catalisador permaneceu intacta, por meio da presença das bandas de absorção características da estrutura do ânion de Keggin (Figura 3-10) (POPA *et al.*, 2016).

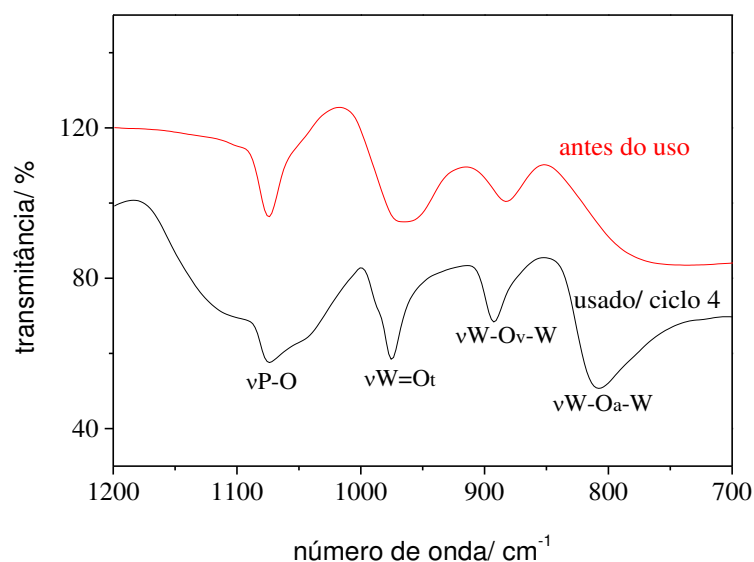
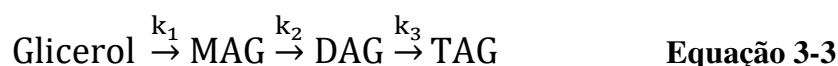


Figura 3-10: Espectros IV-TF/ATR do catalisador SnPW-300 antes do uso e recuperado após 4 ciclos de reação

4.4. Estimativa da energia de ativação (E_a)

Estudos cinéticos da reação de acetilação do glicerol são raros de serem encontrados na literatura, sobretudo a respeito de catalisadores heterogêneos. Estes estudos são necessários, pois ajudam a determinar parâmetros tais como ordem da reação, velocidade da reação e energia de ativação (E_a). A cinética desta reação pode ser considerada complexa ao ser entendida como três reações consecutivas de primeira ordem (Equação 3-3) ou pode ser tratada como um processo de uma única etapa de pseudo-primeira ordem (Equação 3-4), desde que se utilize excesso de HOAc (ZHOU *et al.* 2012, KHAYOON *et al.* 2014).



As medidas cinéticas foram realizadas antes que a reação catalisada por SnPW-300 pudesse alcançar o equilíbrio, para se obter dados consistentes. São apresentadas na Figura 3-11 as mesmas curvas cinéticas construídas a partir da Figura 3-10 (b), no entanto somente na

primeira hora de reação. Foi possível determinar as constantes de velocidade de reação específicas a partir de dados obtidos em cada reação variando-se a temperatura.

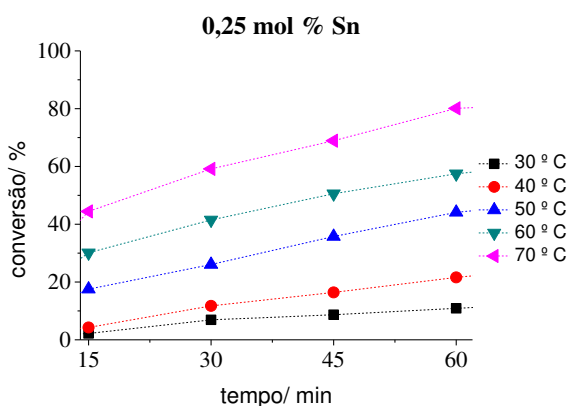


Figura 3-11: Curvas cinéticas usadas para cálculo de energia de ativação na reação de esterificação do glicerol com HOAc^a

^aCondições reacionais: Glicerol (23,96 mmol), HOAc (71,88 mmol), temperatura (30, 40, 50, 60 e 70 °C), tempo (1 h), catalisador (SnPW-300, 0,25 mol % de Sn), volume da reação (5,9 mL).

A partir das curvas da Figura 3-11 foi possível construir as curvas de $\ln((\text{glicerol})/(\text{glicerol})_{\text{inicial}})$ versus tempo de reação (Figura 3-12), para as diferentes temperaturas da reação catalisada por SnPW-300. Essas curvas permitiram determinar a dependência da velocidade das reações em relação a concentração de glicerol.

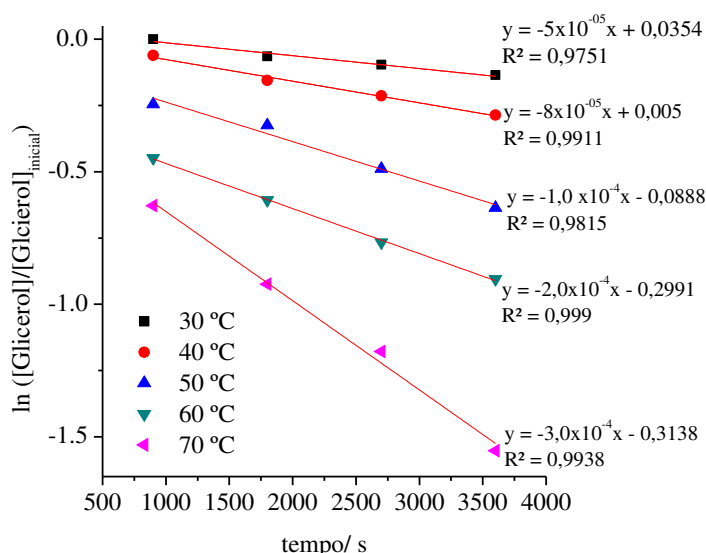


Figura 3-12: Plotagens de $\ln(\text{concentração de glicerol})/(\text{concentração inicial de glicerol})$ versus tempo de reação obtidos da acetilação do glicerol com HOAc catalisada por SnPW-300 em diferentes temperaturas

Os coeficientes angulares das curvas plotadas na Figura 3-12 foram usados para representar a constante de velocidade (k) assumindo-se a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem. As equações lineares resultantes das curvas plotadas na Figura 3-12 apresentaram coeficientes de correlação lineares (R^2) elevados (Tabela 3-4).

Tabela 3-4: Plotagens lineares de $\ln((\text{glicerol})/(\text{glicerol})_{\text{initial}})$ versus tempo, constantes de velocidade e coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos a partir da Figura 3-12

T/ °C	K ¹	R ²
30	$5,0 \times 10^{-5}$	0,9751
40	$8,0 \times 10^{-5}$	0,9911
50	$1,0 \times 10^{-4}$	0,9815
60	$2,0 \times 10^{-4}$	0,9999
70	$3,0 \times 10^{-4}$	0,9938

¹Constante de velocidade da reação de acetilação em cada temperatura.

A partir das constantes de velocidade K dispostas na Tabela 3-4 foi possível obter a equação linear de Arrhenius (Figura 3-13).

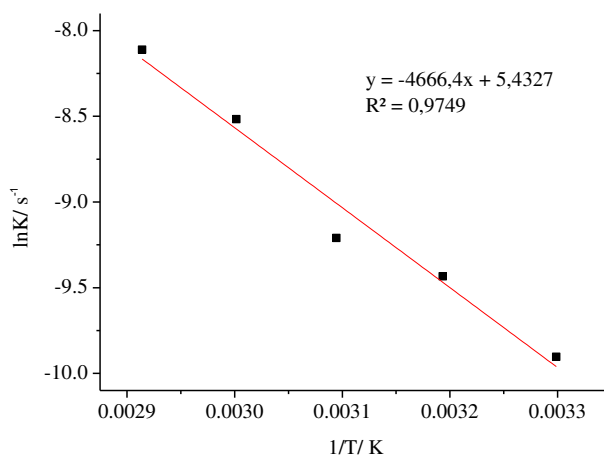


Figura 3-13: Plotagens de Arrhenius da reação de acetilação do glicerol com HOAc catalisada por SnPW-300

A partir da equação de Arrhenius $\ln K = (-E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A$, sabemos que o coeficiente angular pode ser descrito como $(-E_a/R)$, e $R = 8,314472 \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, assim podemos determinar o valor da energia de ativação, que para a esterificação do glicerol catalisada por SnPW-300 foi de 38,80 KJ/mol.

$$-E_a = -4666,4 \times 8,314472 \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 38,80 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

São raros na literatura cálculos de E_a para acetilação do glicerol catalisada por sais de heteropoliácidos. Veluturla *et al.* (2017) determinou o valor de E_a (assumindo-se reações de pseudo-primeira-ordem) para acetilação do glicerol catalisada por fosfotungstato de cério (5%), na proporção de glicerol: HOAc de 1:9, para as três etapas da reação (Equação 3-3) como sendo de $K_1 = 24,99 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_2 = 28,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $K_3 = 51,73 \text{ kJ mol}^{-1}$.

É possível também encontrar estudos cinéticos para a reação de acetilação do glicerol catalisada pelo precursor HPW, puro ou suportado. Gonçalves *et al.* (2012) relataram uma E_a de $22,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a acetilação do glicerol catalisada por HPW (0,01 mmol) na proporção glicerol: HOAc de 1:4. Patel e Singh (2014) determinaram os valores de $22,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $25,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para E_a da reação de acetilação do glicerol catalisada por 0,15 g de HPW/MCM-41 e HPW/ZrO₂, respectivamente. Foi usado uma proporção de glicerol: HOAc de 1:6.

4.5. Acetilação do glicerol usando anidrido acético como fonte do grupo acetila

O uso de anidrido acético permite a conversão do glicerol, na presença de catalisadores ácidos, a elevados rendimentos do triacetato de glicerila (TAG), o qual possui a maior demanda por seus usos em potencial. Portanto, foram selecionadas as melhores condições reacionais e o catalisador mais ativo para avaliar o impacto causado pela substituição do ácido acético tem na conversão do glicerol e seletividade dos ésteres. Os experimentos foram realizados na presença e na ausência de catalisador (Figura 3-14).

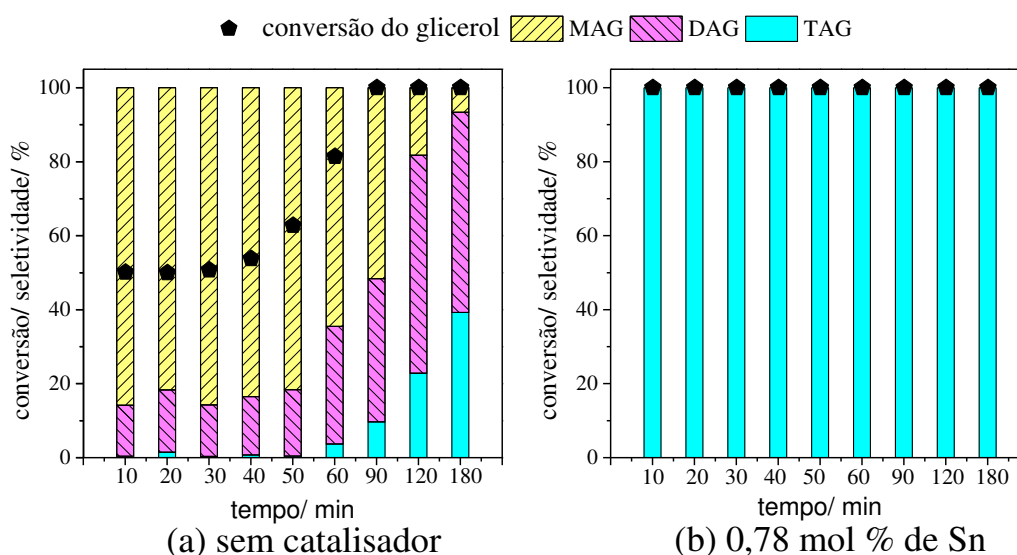


Figura 3-14: Acetilação do glicerol com anidrido acético na ausência e na presença de SnPW-300^a

^aCondições reacionais: Glicerol (4,84 mmol), O(Ac)₂ (58,06 mmol), temperatura (70 °C), tempo (3 h), catalisador (SnPW-300, 0,78 mmol de Sn), volume da reação (5,9 mL).

Na ausência de catalisador uma conversão total do glicerol foi alcançada em apenas 90 min de reação (Figura 3-14 (a)), ao passo que, a adição do catalisador SnPW-300 levou a conversão total do glicerol a TAG, o éster mais substituído, nos primeiros 10 min de reação. Sem adição de catalisador o anidrido acético, mesmo em excesso, não foi capaz de converter glicerol a TAG, chegando ao máximo de 39 % de seletividade em 3 h de reação. Essa observação demonstra que mesmo sendo mais eficiente do que HOAc, o uso de anidrido acético ainda requer a presença do catalisador heteropolissal de Sn(II) para a total conversão do glicerol a TAG.

A total seletividade alcançada para TAG em um curto período de tempo (10 min) é um aspecto positivo para a reação de esterificação do glicerol com anidrido acético catalisada por Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀-300. Embora seja mais eficiente do que o ácido acético, o anidrido acético possui algumas desvantagens tal como maior toxicidade, custo mais elevado e mais difícil manipulação por ser mais reativo. Por isso, sua utilização é consideravelmente menor.

5. Conclusão

Dentre os heteropolissais de Sn(II) de diferentes natureza testados, o fosfotungstato foi o mais ácido e conseqüentemente o mais ativo na conversão do glicerol a ésteres. Foi demonstrado que a seletividade da reação pode ser controlada pelo ajuste de parâmetros da reação, principalmente pela quantidade de catalisador e estequiometria entre os reagentes.

As investigações sobre o efeito do tratamento térmico do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre suas propriedades físicas e catalíticas demonstrou que o catalisador permanece ativo até o tratamento de 400 °C. Em temperaturas maiores o catalisador é desativado pela decomposição do ânion de Keggin. O $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado a 300 °C, o catalisador mais ativo dentre os fosfotungstatos calcinados, foi facilmente recuperado e reutilizado sem perda em sua atividade.

A energia da de ativação da reação foi calculada com HOAc em grande excesso (*i.e.* 1:12) assumindo-se que a reação é um processo de única etapa de pseudo-primeira ordem, encontrando-se o valor de 38,80 kJ mol⁻¹ para a reação catalisada.

A reação de acetilação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado a 300 °C, foi também realizada com anidrido acético como agente acetilante. Alcançou-se uma conversão total do glicerol ao éster mais acetilado TAG (*i.e.* 100 % de conversão e de seletividade) nos primeiros 10 min de reação, apresentando um desempenho muito superior a mesma reação na ausência de catalisador.

6. Referências

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*. V. 221, n. 1-2, p. 3-13, 2001.

ANUAR, M. R.; ZUHAIRI, A. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 58, p. 208–223, 2016.

BALARAJU, M.; NIKHITHA, P.; JAGADEESWARAIAH, K.; SRILATHA, K.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Processing Technology*. V. 91, n. 2, p. 249-53, 2010.

BETIHA, M. A.; HASSAN, H. M.; EL-SHARKAWY, E. A.; AL-SABAGH, A. M.; MENOIFY, M. F.; ABDELMONIEM, H. M. A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous–homogenous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 182, p. 15-25, 2016.

CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. A selective synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over $\text{Sn}(\text{OH})_2$: a solid and recyclable in situ generated catalyst. *New Journal of Chemistry*. V. 43, n. 9, p. 3698-706, 2019.

CORNEJO, A.; BARRIO, I.; CAMPOY, M.; LÁZARO, J.; NAVARRET, B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 79, p. 1400–1413, 2017.

DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A.; LELES, L. C.; PEREIRA, U. A. $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ -catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 422, p. 69-83, 2016.

DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; DORIGETTO, F. C. S. Solvent-free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature. *RSC Advances*. V. 5, n. 55, p. 44499–44506, 2015.

DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A. Soluble and solid supported Keggin heteropolyacids as catalysts in reactions for biodiesel production: challenges and recent advances. *Current Organic Chemistry*. V. 20, n. 12, p. 1263–1283, 2016.

COSTA, B. O. C.; DECOLATTI, H. P.; LEGNOVERDE, M. S.; QUERINI, C. A. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Catalysis Today*. V. 289, n. 222-230, 2017.

DE MATTOS, F. C.; DE CARVALHO, E. N.; FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C.; DIAS, J. A. Acidity and characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 28, n. 2, p. 336-47, 2017.

DIEUZEIDE, M. L.; URTIAGA, R.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol at atmospheric pressure over copper catalysts supported on mesoporous alumina. *Catalysis Today*. V. 296, p. 19–25, 2017.

FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 91, n. 1-2, p. 416-22, 2009.

GAO, X., ZHU, S., & LI, Y. Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification. *Catalysis Communications*. V. 62, p. 48-51, 2015.

GHOREISHI, K. B., ASIM, N., YARMO, M. A., & SAMSUDIN, M. W. Mesoporous phosphated and sulphated silica as solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Chemical Papers*. V. 68, n. 9, p. 1194-1204, 2014.

GONÇALVES, C. E.; LAIER, L. O.; CARDOSO, A. L.; DA SILVA, M. J. Bioadditive synthesis from $H_3PW_{12}O_{40}$ -catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions. *Fuel processing technology*. V. 102, p. 46-52, 2012.

HERNÁNDEZ, D.; FERNÁNDEZ, J. J.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. Production and utilization performance of a glycerol derived additive for diesel engines. *Fuel*. V. 92, n. 1, p. 130–136, 2012.

HERRADA-VIDALES, J. A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, J. M.; MARTÍNEZ-PALOU, R.; GUZMÁN-PANTOJA, J. Integral process for obtaining acetins from crude glycerol and their effect on the octane index. *Chemical Engineering Communications*. V. 21, p. 1–12, 2019.

JAGADEESWARAIAH, K.; BALARAJU, M.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Selective esterification of glycerol to bioadditives over heteropoly tungstate supported on Cs-containing zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 386, n. 1-2, p.166-70, 2010.

KALE, S. S.; ARMBRUSTER, U.; ECKELT, R.; BENTRUP, U.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M. K.; MARTIN, A. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. *Applied Catalysis A: General*. V. 527, p. 9-18, 2016.

KALE, S.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M. K.; ECKELT, R.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. *Applied Catalysis A: General*. V. 490, p. 10-16, 2015.

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Synthesis of hybrid SBA-15 functionalized with molybdophosphoric acid as efficient catalyst for glycerol esterification to fuel additives. *Applied Catalysis A: General*. V. 433, p.152-61, 2012.

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresource Technology*. V. 102, n. 19, p. 9229-9235, 2011.

KHAYOON, M. S.; TRIWAHYONO, S.; HAMEED, B. H.; JALIL, A. A. Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. *Chemical Engineering Journal*. V. 243, p. 473-484, 2014.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 148, p. 295–303, 2014.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: a feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 63, p. 533–555, 2016.

LANGE, J. P.; VAN DER HEIDE, E.; VAN BUIJTENEN, J.; PRICE, R. Furfural - a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*. V. 5, n. 1, p. 150–166, 2012.

LEE, C. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W.; COGNET, P.; PÉRÈSLUCCHÈSE, Y.; FABRE, P. L.; REYNES, O.; LATAPIE, A. A review: conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 42, p. 963–972, 2015.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G., JR. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 44 n. 14, p. 5353–5363, 2005.

LUO, X.; GE, X.; CUI, S.; LI, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresour Technol*. V. 215, p. 144–154, 2016.

MALAIKA, A.; KOZŁOWSKI, M. Glycerol conversion towards valuable fuel blending compounds with the assistance of SO₃H functionalized carbon xerogels and spheres. *Fuel Processing Technology*. V. 184, p. 19–26, 2019.

MELERO, J. A.; VICENTE, G.; PANIAGUA, M.; MORALES, G.; MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresour Technol*. V. 103, n. 1, p. 142–151, 2012.

NEBEL, B.; MITTELBACH, M.; URAY, G. Determination of the composition of acetyl glycerol mixtures by ¹H NMR followed by GC investigation. *Analytical Chemistry*. V. 80, n. 22, p. 8712-6, 2008.

OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 53, p. 558-74, 2016.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 74, p. 387-401, 2017.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. *Fuel*. V. 209, p. 538-544, 2017.

PATEL, A.; SINGH, S. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: Kinetics and effect of support. *Fuel*. V. 118, p. 358-64, 2014.

POPA, A.; SASCA, V.; BAJUK-BOGDANOVI, D.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I. Synthesis, characterization and thermal stability of cobalt salts of Keggin-type heteropolyacids

supported on mesoporous sílica. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 126, p. 1567–1577, 2016.

POPOVA, M.; SZEGEDI, Á.; RISTIĆ, A.; TUŠAR, N. N. Glycerol acetylation on mesoporous KIL-2 supported sulphated zirconia catalysts. *Catalysis Science & Technology*. V. 4, n. 11, p. 3993-4000, 2014.

POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. One step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. *Applied Catalysis A*. V. 492, p. 243–251, 2015.

REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Selective acetylation of glycerol over CeO₂-M and SO₄²⁻/CeO₂-M (M= ZrO₂ and Al₂O₃) catalysts for synthesis of bioadditives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 18, n. 2, p. 648-54, 2012.

REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. *Catalysis Communications*. V. 11, n. 15, p. 1224-1228, 2010.

REINOSO, D. M.; TONETTO, G. M. Bioadditives synthesis from selective glycerol esterification over acidic ion exchange resin as catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. V. 6, n. 2, p. 3399-3407, 2018.

RINCÓN, L. E.; JARAMILLO, J. J.; CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and Technologies for biodiesel production: an environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*. V. 69, p. 479–87, 2014.

SÁNCHEZ, J. A.; HERNÁNDEZ, D. L.; MORENO, J. A.; MONDRAGÓN, F.; FERNÁNDEZ, J. J. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylglycerols. *Applied Catalysis A: General*. V. 405, n. 1-2, p. 55-60, 2011.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.

TALEBIAN-KIAKALAIIEH, A.; AMINN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 40, p. 28–59, 2014.

TREJDA, M.; STAWICKA, K.; DUBINSKA, A.; ZIOLEK, M. Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification. *Catalysis Today*. V. 187, n. 1, p. 129-134, 2012.

VELUTURLA, S.; ARCHNA, N.; SUBBA, R. D.; HEZIL, N.; INDRAJA, I. S.; SPOORTHI, S. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. *Biofuels*. V. 9, n. 3, p. 305-14, 2018.

VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; PRAKASH, B. J. Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol. *RSC advances*. V. 6, n. 51, p. 45819-45828, 2016.

WANG, Z. Q.; ZHANG, Z.; YU, W. J.; LI, L. D.; ZHANG, M. H.; ZHANG, Z. B. A swelling-changeable catalyst for glycerol acetylation with controlled acid concentration. *Fuel Processing Technology*. V. 142, p. 228-234, 2016.

YAN, K.; JARVIS, C.; GU, J.; YAN, Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: a platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 51, p. 986–997, 2015.

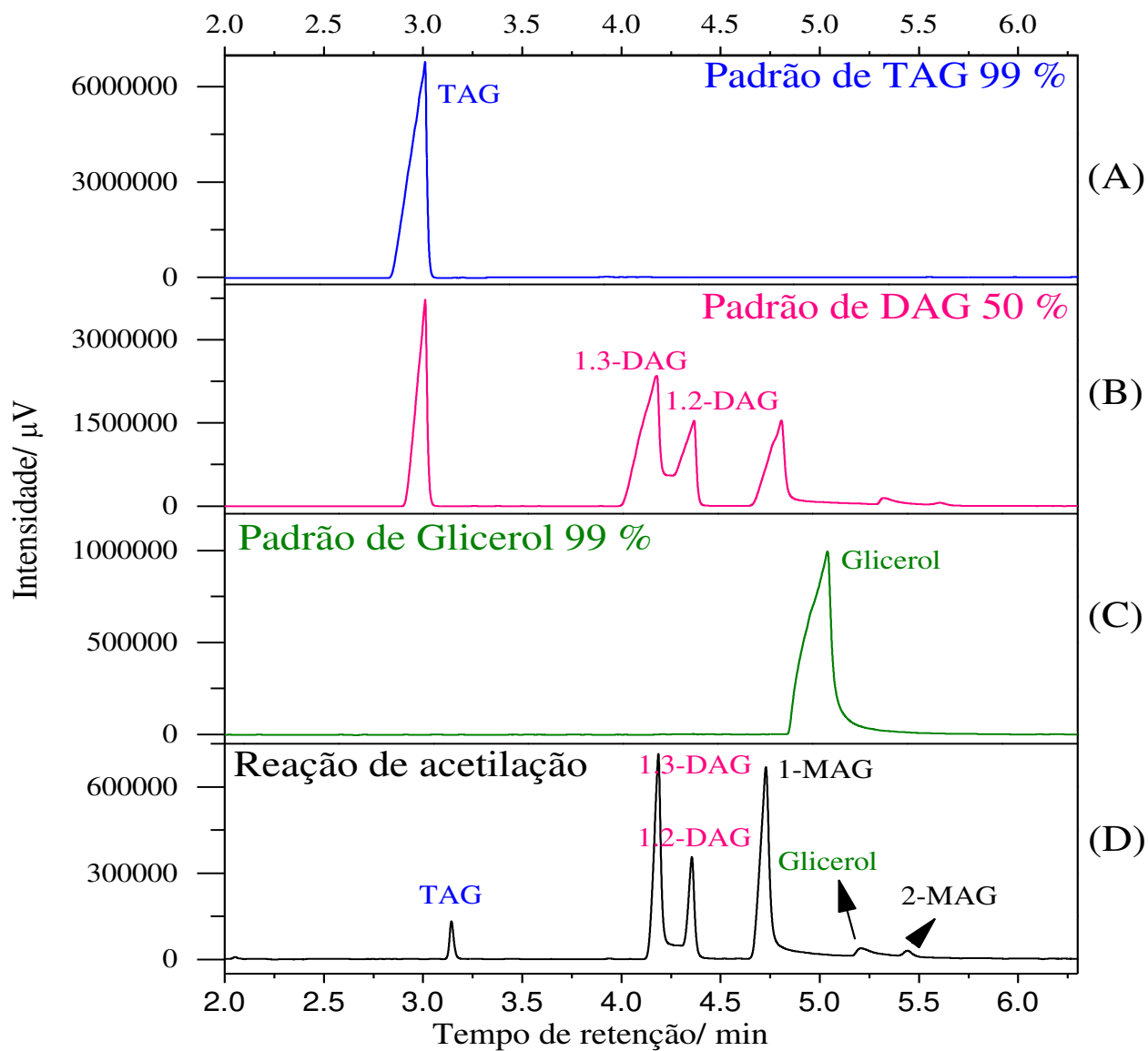
ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. *Fuel*. V. 103, p. 617-625, 2013.

ZHOU, L.; NGUYEN, T. H.; ADESINA, A. A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. *Fuel processing technology*. V. 104, p. 310-318, 2012.

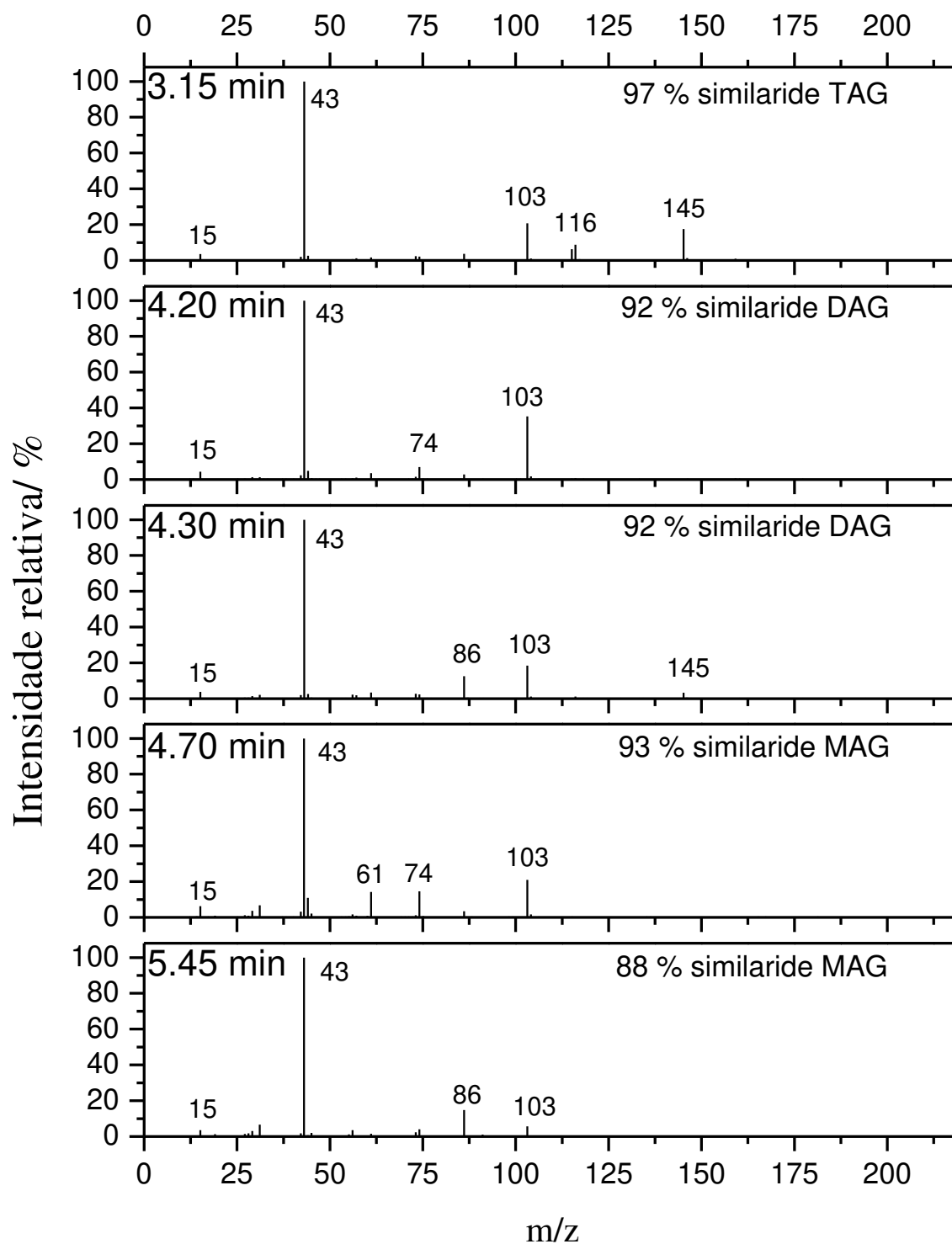
ZHU, S.; GAO, X.; DONG, F.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. *Journal of catalysis*. V. 306, p. 155-63, 2013. (a).

ZHU, S.; ZHU, Y.; GAO, X.; MO, T.; ZHU, Y.; LI, Y. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. *Bioresource technology*. V. 130, p. 45-51, 2013. (b).

APÊNDICES



APÊNDICE 3-A - Comparação entre cromatogramas (CG-FID) de padrões conhecidos com a reação de acetilação do glicerol com HOAc



APÊNDICE 3-B - Fragmentogramas dos picos de CG dos produtos de acetilação do glicerol presentes no cromatograma do Anexo 8-D

CAPÍTULO IV

**Conversão do glicerol em éteres *terc*-butílicos catalisada por
 $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sintetizado a partir de SnSO_4**

RESUMO

O uso de biocombustíveis é uma das principais medidas governamentais tomadas para amenizar a dependência energética que temos dos combustíveis fósseis. Um grande aumento na produção de biocombustíveis de primeira geração como bioetanol e biodiesel é também acompanhado em um aumento na produção de rejeitos da biomassa utilizada. Na produção do biodiesel grandes quantidades de glicerol são formadas como sub-produto das reações de transesterificação, aumentando sua oferta no mercado mundial. Reações para valorização deste rejeito da indústria de biodiesel transformando-o em produtos de maior valor agregado dependem do uso de catalisadores. Neste capítulo, é discutida a atividade catalítica do $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (sintetizado a partir de SnSO_4) na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol para produção de aditivos de combustíveis (*i.e.*, éteres mono, di e tri-*tert*-butílicos do glicerol). Esse catalisador apresentou atividade superior quando comparado a outros ácidos de Brønsted fortes sólidos ou líquidos, e ácidos de Lewis, com vantagem adicional de ter sido quase insolúvel no meio reacional. Várias condições reacionais foram investigadas (*i.e.*, temperatura, concentração do catalisador, natureza do catalisador ácido, proporção molar dos reagentes, agentes secantes, natureza do substrato e do álcool reagente). Nas condições mais adequadas foram alcançados 76 % de conversão do glicerol com 99 % de seletividade para os éteres. Simulações computacionais das frações de líquido/vapor auxiliaram na explicação de efeitos observados. Ao final do processo o catalisador pôde ser recuperado e reutilizado novamente na reação sem perda importante em sua atividade.

ABSTRACT

The use of biofuels is one of the main government measures taken to ease the energy dependency we have on fossil fuels. A large increase in the production of first generation biofuels such as bioethanol and biodiesel is also accompanied by an increase in the production of waste from the biomass used. In biodiesel production, large amounts of glycerol are formed as by-product of transesterification reactions, increasing its offer on the world market. Reactions to valorise this waste from the biodiesel industry, transforming it into products with higher added value, depend on the use of catalysts. In this chapter, the catalytic activity of $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (synthesized from SnSO_4) in the etherification reaction of glycerol with *tert*-butanol for the production of fuel additives (i.e., mono, di and tri-*tert*-butyl ethers of glycerol) is discussed. This catalyst showed superior activity when compared to other strong solid or liquid Brønsted acids, and Lewis acids, with the added advantage of being almost insoluble in the reaction medium. Various reaction conditions have been investigated (i.e., temperature, catalyst concentration, nature of the acid catalyst, molar proportion of the reactants, drying agents, nature of the substrate and the reagent alcohol). Under the most suitable conditions, 76% conversion of glycerol with 99% selectivity for ethers was achieved. Computer simulations of the liquid / vapor fractions helped to explain the observed effects. At the end of the process, the catalyst could be recovered and reused again in the reaction without significant loss of activity

1. Introdução

Devido a crescente preocupação mundial com os danos da queima dos combustíveis fósseis, biocombustíveis tais como o biodiesel passaram a ser vistos como alternativas para minimização dos danos ambientais. Dessa forma, a crescente produção mundial de biodiesel leva a uma crescente oferta de glicerol, o qual é produzido como principal subproduto da reação de transesterificação na produção do biodiesel. A produção de biodiesel gera cerca de 10 % m/m de glicerol (YANG *et al.* 2012).

Neste contexto, numerosos processos que empregam glicerol para obtenção de produtos com valor agregado têm sido alvo de estudos nos últimos anos. Processos tais como desidratação, acetilação, acetalização, eterificação e carbamoilação, dentre outros, tem sido apresentado pela comunidade científica como alternativa de valorização do glicerol excedente na produção de biodiesel (DA SILVA *et al.*, 2016; DA SILVA *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2019; CHAVES e DA SILVA, 2019).

Dentre esses processos a transformação do glicerol em éteres *tert*-butílicos por meio da reação de eterificação é uma alternativa interessante. Devido as suas características físico-químicas compatíveis, tais como solubilidade e baixa viscosidade, os éteres mais substituídos (*h*-GTBE) podem ser empregados como aditivos do diesel e biodiesel (PAGLIARO *et al.*, 2007). Esses éteres *h*-GTBE, ou seja, os éteres di-*tert*-butílicos do glicerol (DTBGs) e o éter tri-*tert*-butílico do glicerol (TTBG) são bioaditivos que possibilitam uma redução na emissão de sólidos particulados e gases que agravam o efeito estufa (KONG *et al.*, 2016; BEATRICE *et al.*, 2013, KARINEN *et al.*, 2006). Todavia *h*-GTBEs também podem substituir um aditivo antes usado na gasolina, o qual possui algumas implicações ambientais, o éter *tert*-butílico do metanol (MTBE) (KONG *et al.*, 2016). A baixa solubilidade dos demais éteres do glicerol, éteres mono-*tert*-butílicos (MTBGs), os impedem de serem usados diretamente como aditivos. No entanto eles possuem potencial para serem misturados a gasolina, devido a elevada octanagem, após serem convertidos em compostos com anéis de oxolano ou oxano (BEHR *et al.*, 2008).

A eterificação do glicerol é normalmente feita usando álcool *tert*-butílico (ATB) (ESTEVEZ *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2019) ou isobuteno gasoso (IB) (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2010; DI SERIO *et al.*, 2010) como reagentes, na presença de catalisadores ácidos. O uso de IB permite a obtenção de *h*-GTBEs com rendimentos melhores

do que o ATB, pois a formação de água ao se usar ATB parece inibir a reação de *terc*-butilação. Porém o uso de ATB como reagente, um subproduto na produção de polipropileno, se torna vantajoso por evitar elevadas pressões de trabalho para manter o IB na fase líquida (BOZKURT *et al.*, 2015). O ATB dispensa o uso de solventes para solubilizar o glicerol (*i.e.*, dioxano, DMSO) contornando as dificuldades de transferência de massa encontradas ao se usar IB (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005), suprime oligomerização do IB, além de ser um reagente de mais fácil manipulação por se tratar de um líquido.

Ao reagir o ATB com o etilenoglicol obtém-se uma mistura de mono e di-éteres de *terc*-butila (MEEG e DEEG, respectivamente) os quais são usados como aditivos de gasolina. O mono-*terc*-butóxido do etilenoglicol (MEEG) possui boa miscibilidade em água e é também usado para solventes de revestimentos e como solvente para tintas (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2007).

Tabela 4-1: Catalisadores e condições usadas na eterificação do glicerol com *terc*-butanol (Adaptado de Da Silva *et al.*, 2019)

Ent.	Catalisador	Q ¹ (% m/m)	P ²	t ³ (h)	T ⁴ (K)	C ⁵ (%)	Seletividade (%)			Referências
							M ⁶	D ⁷	T ⁸	
1	H-Beta	7.6	1:4	4	363	75	74	26	0	Veiga <i>et al.</i> 2017.
2	S ₅₀ TS ₅₀ O	5	1:4	24	348	98	71	28		Estevez <i>et al.</i> 2016
3	Zeólita β nano-cristalina	7.6	1:4	4	363	98.4	75.6	21.8	2.6	Viswanadham <i>et al.</i> 2013
4	Bagasso cana de açúcar sulfonado	5	1:4	4	353	81.8	60.5	21.8		Gonçalves <i>et al.</i> 2013
5	Amberlist-15	5	1:4	3	363	96	≈65	25	-	Klepáčová <i>et al.</i> 2003
6	Amberlist-15/ membrana	7.5	1:8	27	353	93.5	26.9	42.8	7.6	Cannilla <i>et al.</i> 2014
7	Amberlist-15 (Seca)	7.5	1:4	8	333	79	24.4	7.7	0.1	Klepáčová <i>et al.</i> 2005

Ent.	Catalisador	Q ¹ (% m/m)	P ²	t ³ (h)	T ⁴ (K)	C ⁵ (%)	Seletividade (%)			Referências
							M ⁶	D ⁷	T ⁸	
8	Organosilica- alumino fosfatos/ micro-ondas	5	1:4	0.25	358	83	75	25		Estevez <i>et al.</i> 2017
9	Amberlist-15	5	1:4	24	348	81	64	36		González <i>et al.</i> 2013
10	Amberlist-15	7.5	1:4	8	343	97	-	30.3		Huang <i>et al.</i> 2015
11	Cinzas ácidas (Mont.KSF/O)	27.2	1:20	24	383	~97	~64	~33	~3	Magar <i>et al.</i> 2017
12	CsHPW/ SnO ₂	27.2	1:12	1	373	91	56	33	11	Srinivas <i>et al.</i> 2016
13	Cinza sulfonada	5	1:4	5	393	95	60.3	33.2	5.4	Caldeira <i>et al.</i> 2014
14	Amberlist-15	-	-	50	343	93.6	54	46		Frusteri <i>et al.</i> 2009
15	Sn _{3/2} PW ₁₂ O ₄₀	10	1:8	4	363	90	56	37	2	Da Silva <i>et al.</i> 2019

¹Quantidade de catalisador. ²Proporção molar glicerol: *tert*-butanol. ³Tempo. ⁴Temperatura. ⁵Conversão do glicerol. ⁶mono-*tert*-butil éter de glicerila (MTBG). ⁷di-*tert*-butil éter de glicerila (DTBG). ⁸tri-*tert*-butil éter de glicerila (TTBG).

Catalisadores mais eficientes e seletivos representam uma característica fundamental para a transformação do glicerol em derivados com valor agregado. Na transformação do glicerol em éteres de *tert*-butila (TBE) são empregados catalisadores com sítios ácidos de Brönsted fortes (Tabela 4-1). O uso de resinas catiônicas e zeólitas são frequentemente reportados na literatura para os processos que utilizam ATB como reagente (Tabela 4-1). No entanto esses processos resultam na obtenção de baixos rendimentos para os h-GTBE, principalmente o TTBG, fazendo-se necessário o estudo de catalisadores alternativos as resinas e zeólitas.

Dentre os diferentes sólidos ácidos reportados na literatura para transformação de derivados de biomassa, heteropoliácidos (HPAs) com ânion de Keggin são eficientes catalisadores ácidos em reações diversas (TIMOFEEVA, 2003). O elevado tamanho e maciez do ânion de Keggin, um cluster de metal-oxigênio, confere aos hidrogênios elevada acidez e possui estrutura cristalina bem definida (OMWOMA *et al.*, 2015; PIZZIO e BLANCO, 2007). Tais características os tornam extremamente lábeis. Todavia, mesmo sendo comercialmente acessíveis, HPAs possuem baixa área superficial (*i.e.*, $1 - 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (IZUME *et al.*, 1995) e são altamente solúveis em meios polares, o que pode levar a perda da acidez de seus sítios ativos. Suportar os HPAs em sólidos com alta área superficial representa uma alternativa (SHARMA *et al.*, 2004), porém é um desafio conseguir HPAs suportados que sejam estáveis, resistentes a lixiviação induzida pela elevada polaridade do meio.

Heteropoliácidos com hidrogênios substituídos por metais (*i.e.*, heteropolissais) conservam a elevada acidez de seus precursores, diminuindo a solubilidade e elevando sua área superficial (DA SILVA e DE OLIVEIRA, 2018). O sal resultante da substituição dos hidrogênios possui sítios ácidos fortes por estar presentes ambos, sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (DA SILVA *et al.*, 2017). Tais características os tornam desejáveis em diversos processos catalíticos e são potenciais catalisadores para a reação de eterificação do glicerol (DA SILVA *et al.*, 2019).

Há poucos relatos na literatura de estudos envolvendo HPAs ou seus sais metálicos como catalisadores na reação de eterificação do glicerol, seja com isobuteno ou *terc*-butanol. Voicu *et al.* (2012) testou $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ na presença de emulsificantes anfóteros como catalisador na reação de eterificação do glicerol com isobuteno. Embora o uso destes emulsificantes tenha melhorado a conversão do glicerol e seletividade para os h-GTBEs, o catalisador opera em fase homogênea. Lee *et al.* (2010) testou $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ em fase homogênea e seu sal insolúvel de céσιο $\text{Cs}_{2,5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ em fase heterogênea, na reação de eterificação do glicerol com isobuteno. O sal heterogêneo rendeu uma baixa conversão do glicerol devido a sua desativação por condensação de moléculas do glicerol.

Frusteri *et al.* (2009) investigou a atividade de sais de Cs(I) do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ suportados em sílica na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol. Porém o catalisador foi menos seletivo para h-GTBE. Mais tarde, Srinivas *et al.* (2016) demonstrou que $\text{Cs}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ permitiu alcançar resultados interessantes, porém foi necessário suportá-lo em SnO_2 .

Da Silva et al. 2019 demonstraram que sais de HPAs de Sn(II) sintetizados a partir de SnSO_4 (*i.e.*, $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{3/2}\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$) podem ser eficientes catalisadores heterogêneos na reação de eterificação do glicerol sem a necessidade de suportá-los em um sólido. No entanto não foi explorado o efeito das variáveis da reação sobre a atividade do heteropolissal do ácido silicotungstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). Júlio (2019) demonstrou que o $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sintetizado com SO_4 foi insolúvel na reação e tão ativo quanto os outros dois citados anteriormente, alcançando-se 77 % de conversão do glicerol e 92 % de seletividade para os éteres *terc*-butílicos.

No presente trabalho é apresentado um estudo da reação de eterificação do glicerol com álcool *terc*-butílico catalisada por ácido silicotungstico substituído por cátions de Sn(II) (*i.e.*, $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). Foram estudados os efeitos dos principais parâmetros da reação sobre a conversão do glicerol e especial atenção foi dada a elucidação do caminho que a reação toma na presença do catalisador.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica do silicotungstato de Sn(II) sintetizado a partir do SnSO_4 na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol visando obter éteres do glicerol com elevada seletividade.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito dos principais parâmetros reacionais tais como quantidade de catalisador, estequiometria dos reagentes, natureza do catalisador ácido e temperatura da reação.
- Avaliar a recuperação e reuso do catalisador na reação.
- Avaliar a reação de eterificação com outros álcoois
- Avaliar a eterificação do etilenoglicol nas melhores condições reacionais encontradas para a eterificação do glicerol.

3. Parte experimental

3.1.Reagentes

Todos os reagentes foram obtidos de fonte comercial e usados sem tratamento prévio. Glicerol ($\geq 99,5\%$), etilenoglicol ($\geq 99\%$), butan-1-ol (99,8%), propano-1-ol (99,7%), butan-2-ol ($\geq 99,5\%$), SnCl_2 (98%), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e SnSO_4 ($\geq 95\%$) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Propano-2-ol ($\geq 99,5$) e *tert*-butanol ($\geq 99\%$) foram adquiridos da Neon. Dodecano (99%) foi adquirido da Vetec. HCl (33%) foi adquirido do CRQ e H_2SO_4 (96,5%) foi adquirido da Dinâmica.

O $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi sintetizado a partir dos precursores $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e SnSO_4 , caracterizado e fornecido por Júlio (2019). Neste trabalho será chamado de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$.

3.2.Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol catalisada por *tert*-butanol

Todos os testes catalíticos foram conduzidos em reator tubo de vidro selado, em banho de glicerina termostaticado e sob agitação magnética. Tipicamente, um volume de 3,9 mL de mistura dos reagentes (*i.e.*, glicerol 8,43 mmol e *tert*-butanol 33,71 mmol) com padrão interno (*i.e.*, 0,100 mL de dodecano) foi agitado em béquer por 5 min para completa homogeneização. Posteriormente essa mistura era adicionada ao tubo contendo quantidade adequada do catalisador (*i.e.*, 38,9 mg, 0,3 mol % de Sn). Após o tubo fechado e imerso no banho a 90 °C iniciava-se a contagem do tempo de reação, que terminava após passado 4 h. Então o tubo era retirado do banho maria e resfriado até temperatura ambiente antes de ser aberto.

3.3.Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações

3.3.1. Cromatografia gasosa (CG-FID)

Após o tubo de vidro resfriado e aberto, uma alíquota era coletada, e analisada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização por chama (FID). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 210 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 , volume de injeção de 0,4 μL e razão de Split 1/30. Para reações com a proporção glicerol: *tert*-butanol menores que 1:8 as amostras eram diluídas em etanol (*i.e.*; 1:1).

3.3.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

Os espectros de massas dos éteres *terc*-butílicos do glicerol foram obtidos em um Espectrômetro de Massas modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a um Cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Carbowax 20M (30m, x 0,25mmID x 0,25µm) e He como gás de arraste a 1,18 mL/ min. As condições do método foram as mesmas utilizadas para o CG-FID. A fonte de íons e o injetor foram mantidos a 250 e 200 ° C, respectivamente. O detector de massas foi operado no modo de impacto de elétrons a 70 eV, com uma varredura de razão massa carga (m/z) na faixa de 0-400.

3.3.3. Predições das frações líquido/ vapor dos reagentes

A predição da fração molar líquido/ vapor da mistura glicerol e *terc*-butanol foi obtida usando-se o programa APEN PLUS 2010 com o modelo UNIFAC (Functional-group Activity Coefficients) em laboratório de simulações da Engenharia Química, no DEQ/UFV.

3.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)

Os espectros IV-TF relacionados aos testes de reusabilidade do catalisador foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 200 ou 400 a 4000 cm⁻¹ no equipamento Varian 660-IR, no departamento de química da UFV.

3.3.5. Difração de Raios – X

Os difratogramas usados nos testes de reusabilidade do catalisador foram obtidos no aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni. A tensão do tubo foi de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2 Θ variou de 5 a 80 com a velocidade de varredura de 1° / min. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios-X, DPF/UFV.

3.4. Procedimento de recuperação do catalisador

Um procedimento de extração líquido-líquido foi adotado para recuperação do catalisador. A mistura reacional (*i.e.*, 4 mL) foi adicionada à 10 mL de H₂O. Essa nova mistura foi lavada 3 vezes com acetato de etila (*i.e.*, 30 mL). A fase aquosa foi evaporada sob vácuo a 90 °C obtendo-se o catalisador sólido, que após seco a 60 °C estava pronto a ser reutilizado.

3.5. Identificação dos produtos

Os produtos foram identificados em um trabalho previamente publicado (DA SILVA *et al.*, 2019). Então características dos cromatogramas CG-DIC (*i.e.*, tempo de retenção e ordem de eluição dos compostos) e espectros de massas (*i.e.*; CG-EM) obtidos foram confrontados e estão de acordo com aqueles presentes na literatura (DA SILVA *et al.*, 2019; VEIGA *et al.*, 2018; CAVALCANTE *et al.*, 2014 e JAMROZ *et al.* 2007).

Análises de similaridade com bibliotecas de espectros de massas (*i.e.*, Willey e NIST) auxiliaram na identificação dos produtos. Os fragmentogramas dos produtos a seguir obtidos no CG-EM podem ser consultados nos Anexos deste capítulo: 3-(*terc*-butóxido)propan-1,2-diol (1-MTBG); 2-(*terc*-butóxido)propan-1,3-diol (2-MTBG); 2,3-di-*terc*-butóxido)propan-1-ol (1,2-DTBG); 1,3-di-*terc*-butóxido)propan-2-ol (1,3-DTBG); 1,2,3-tri-*terc*-butóxido)propano (TTBG); 2-metil-prop-1-eno (Isobuteno); 2-*terc*-butóxido)etan-1-ol (MEEG); 1,2-di-*terc*-butóxido)etano (DEEG).

3.6. Análises quantitativas

A conversão do substrato foi calculada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente do substrato (dado pelo modelo fornecido pela curva analítica) em cada cromatograma, segundo a equação 4-1:

$$\% \text{ de conversão} = 100 \cdot \frac{(A_i - A_r)}{A_i} \quad \text{Equação 4-1}$$

A_i é a concentração inicial do substrato no sistema e A_r é a concentração remanescente na alíquota analisada.

A seletividade para o produto formado foi calculada através da relação entre área consumida do pico de CG do glicerol (quantidade do substrato convertido) e a área formada do pico de CG do éter em questão, dividida por um fator de correção adequado, em cada cromatograma, segundo a equação 4-2:

$$\% \text{ Seletividade} = \frac{A_p}{(AS_i - AS_r)} \cdot 100 \quad \text{Equação 4-2}$$

A_p = Área corrigida do pico de CG do produto de interesse na alíquota analisada; AS_i = Área do pico de CG do substrato inicial fornecida pelo modelo da curva analítica e AS_r = Área do pico de CG do substrato remanescente na alíquota analisada.

A porcentagem de produtos não detectados (PND), identificados como oligômeros, foi calculada pelo balanço de massa da reação; neste trabalho através da diferença entre porcentagem do substrato convertido e porcentagem de seletividade dos produtos, usando-se a equação 4-3:

$$\% \text{ PND} = 100 - (\Sigma S) \quad \text{Equação 4-3}$$

ΣS = Somatório das seletividades dos produtos detectados

Os fatores de correção determinados para as áreas dos éteres em relação a área do glicerol foram de 7,32 para o TTBG, 5,26 para o DTBG e 3,11 para o MTBG. Em relação ao MTBG foi de 1,67 para o DTBG e de 2,36 para o TTBG. Em relação ao DTBG foi de 1,40 para o TTBG.

O cromatograma de uma alíquota da reação de esterificação do glicerol com *terc*-butanol (analisada em CG-DIC) pode ser encontrado nos Anexos deste capítulo.

4. Resultados e discussões

4.1. Efeito do tempo na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$

A reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol foi inicialmente investigada seguindo condições presentes na literatura (Da Silva *et al.*, 2019). Polioxometalatos como catalisadores permitem alcançar elevadas conversões em pouco tempo de reação (entrada 12, Tabela 4-1), então o progresso da reação foi primeiramente estudado com reações realizadas nos intervalos de 1 h a 4h. A temperatura usada é capaz de promover a conversão do glicerol a éteres e oligômeros mesmo sem catalisador, então ensaios foram realizados na ausência e presença de catalisador (Figura 4-1).

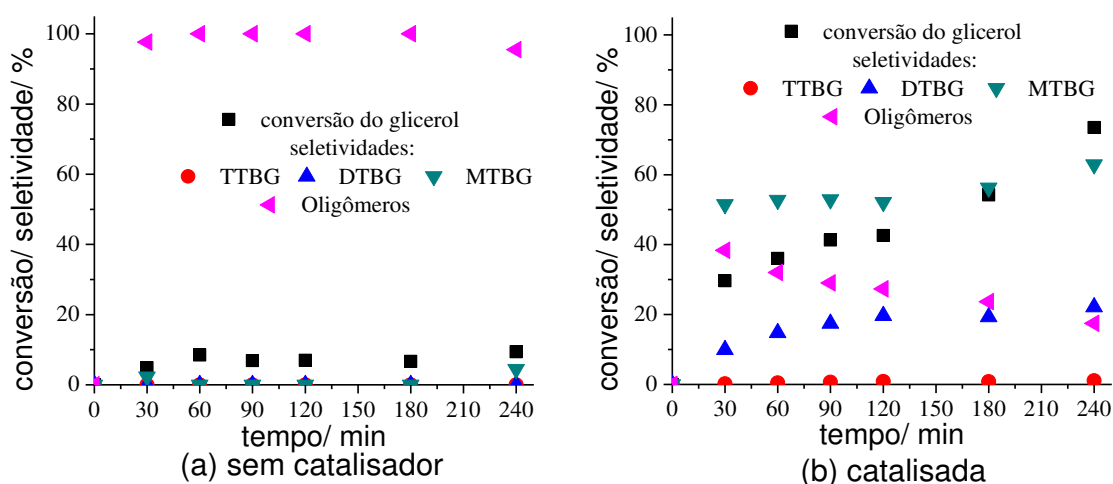


Figura 4-1: Efeito do tempo de reação na eterificação do glicerol com *terc*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^a$

^aCondições reacionais: Glicerol (4,57 mmol), *terc*-butanol (36,60 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, 0,300 mol % Sn), temperatura (90 °C), tempo (30, 60, 90, 120, 180 e 240 min), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Na ausência de catalisador, mesmo na presença de excesso do ATB, apenas baixos valores de conversão do glicerol foram encontrados (ca.5 %) e nessa temperatura quase não se formaram éteres (Figura 4-1 (a)). Nessas condições oligômeros foram formados como produtos majoritários, resultantes de condensação de moléculas dos reagentes.

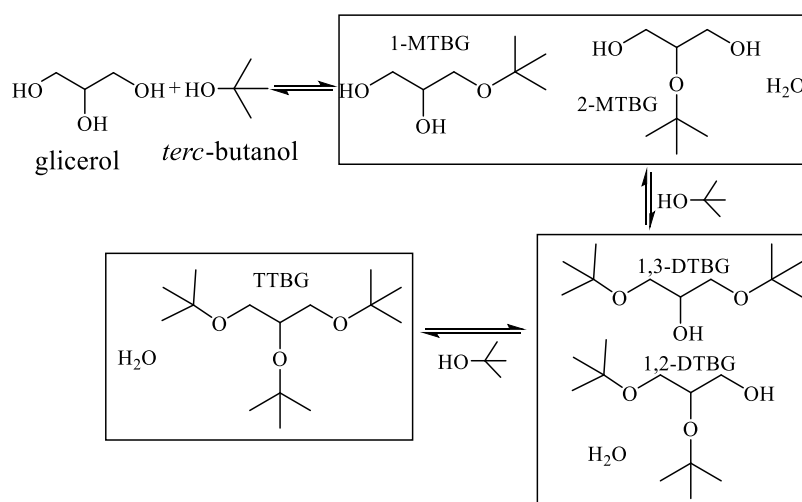
A boa performance do $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador é facilmente verificado ao se comparar as reações na ausência e na presença deste heteropolissal. As reações na ausência de catalisador (Figura 4-1 (a)) não atingem mais que 5 % de conversão, ao passo que a adição do

catalisador (Figura 4-1 (b)) impacta em uma grande melhora na conversão do glicerol (*i.e.* 74 %). O $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ alterou drasticamente a seletividade dos produtos convertendo o glicerol em uma quantidade expressiva de éteres (*i.e.*, di e mono-*tert*-butil éteres MTBG e DTBG).

Em reações de esterificação do glicerol há a possibilidade de formação de éteres provenientes de reações paralelas entre moléculas do próprio glicerol ou até mesmo do outro álcool reagente (LIU *et al.* 2013). Essas reações paralelas são responsáveis pela formação de oligômeros, não detectáveis por análise de cromatografia gasosa (*i.e.* devido à baixa volatilidade), aqui calculados por balanço de massa.

4.2.Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de esterificação do glicerol com *tert*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$

A estequiometria entre os reagentes glicerol e ATB pode favorecer a obtenção de diferentes éteres, dependendo do excesso de ATB usado (Esquema 4-1). Devido a fatores estéricos os éteres de mono, di ou tri-*tert*-butila, 2-MTBG, 1,2-DTBG e TTBG respectivamente, são dificilmente formados.



Esquema 4-1: Esterificação do glicerol com *tert*-butanol

A proporção molar de 1:3 de glicerol:ATB representa a condição mínima para que todo o glicerol possa ser convertido no respectivo éter mais substituído (*i.e.*, TTBG). Um aumento na quantidade do álcool *tert*-butílico favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos (Esquema 4-1). No entanto, o uso de apenas um pequeno excesso deste álcool (*i.e.*, 1:4 glicerol: *tert*-butanol) é o suficiente e excessos maiores não são por si só suficientes para se alcançar elevados rendimentos dos produtos mais pesados (ver Tabela 4-1). Isso se deve a formação de água como subproduto da reação (Esquema 4-1), a qual deve ser retirada para

possibilitar o deslocamento de equilíbrio na direção dos produtos. Este efeito foi estudado e será abordado mais à frente na seção 4.5.

Para investigar esse efeito do excesso de ATB, reações variando-se as quantidades deste álcool (glicerol:ATB em 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10) foram realizadas, antes e após adição de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,3 mol % de Sn), mantendo-se o volume da reação constante (*i.e.* 4,0 mL) (Figura 4-2 e Tabela 4-2).

Apesar do excesso de ATB, nas reações não catalisadas foi possível se obter apenas pequenas conversões do glicerol (Figura 4-2 (a)). Oligômeros foram os produtos majoritários nessas condições e quase não houve a formação de éteres. Por outro lado, a presença de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação possibilitou elevadas conversões do glicerol (*i.e.* 73 %) preferencialmente a éteres, totalizando 99 % de seletividade.

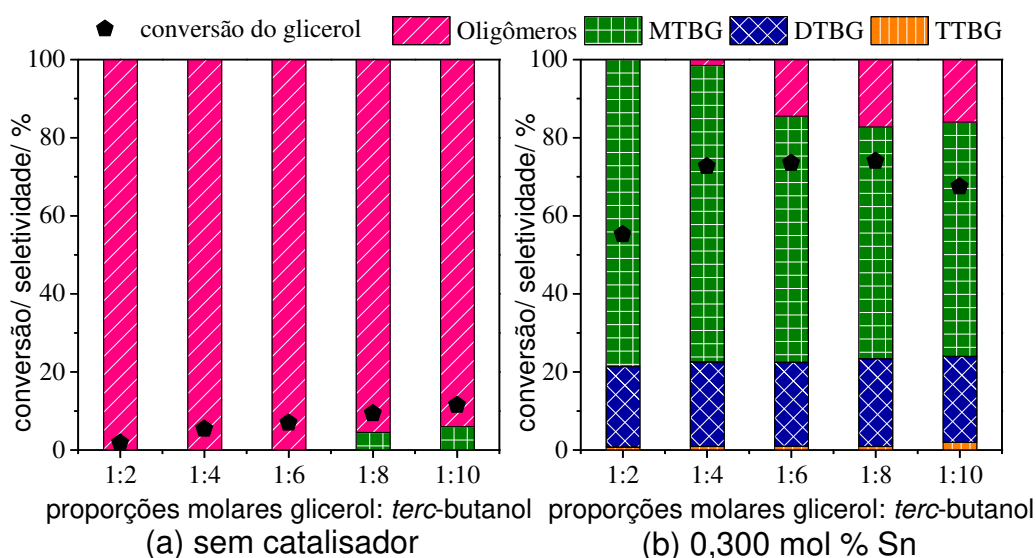


Figura 4-2: Efeito da proporção estequiométrica entre os reagentes na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol na ausência (a) e presença do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 0,300 mol % (b)^a

^aCondições reacionais: Glicerol (14,56; 8,43; 5,94; 4,57 e 3,72 mmol), *tert*-butanol (29,12; 33,71; 35,58; 36,60 e 37,23 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, 0,300 mol % Sn), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecane, 0,100 mL), volume (4 mL).

Percebe-se que apesar de ser em baixas quantidades, houve a formação de oligômeros ao se usar maiores quantidades de ATB (*i.e.* proporções maiores que 1:6). É importante destacar que embora o catalisador tenha sido mantido em quantidade constante (*i.e.* 0,300 mol % de Sn), sua quantidade variou proporcionalmente ao glicerol. Portanto quando se aumentou a

quantidade de ATB a quantidade de ambos, glicerol e catalisador, diminuíram no meio reacional. Experimentos que trabalham a estequiometria dos reagentes e concentração do catalisador (em relação ao volume da reação) pode gerar informações sobre o mecanismo de ação do heteropolissal, como demonstrado no capítulo anterior. Para acessar essas informações os experimentos mostrados na Figura 4-2 foram repetidos, mas desta vez mantendo-se a concentração do catalisador constante (Figura 4-3).

Os experimentos foram realizados aumentando-se a quantidade de ATB, mantendo-se o volume reacional constante (*i.e.* 4,0 mL), na presença de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ a $10,8 \text{ mmolL}^{-1}$ (*i.e.* equivalente a 0,300 mol % de Sn em 1:2 glicerol: ATB). Um gráfico com o mesmo perfil da Figura 4-3 foi obtido, no entanto, maiores quantidades de ATB levou uma pequena melhora nos valores de conversão e de seletividade (Figura 4-3 e Tabela 4-2). Embora para maiores excessos de ATB (*i.e.* 1:8 e 1:10) ainda se observe a formação de oligômeros, eles não são mais produzidos com a estequiometria de 1:4 e 1:6 de glicerol: ATB.

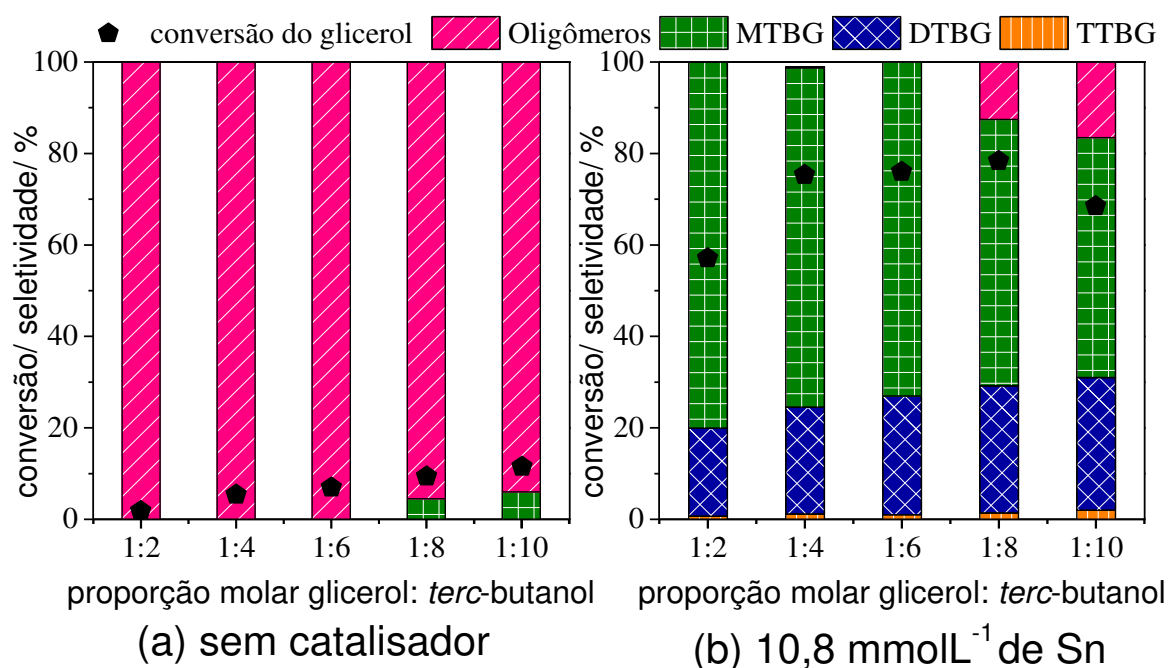


Figura 4-3: Efeito da proporção estequiométrica entre os reagentes na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol na ausência (a) e presença do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ $10,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ^a

^aCondições reacionais: Glicerol (14,56; 8,43; 5,94; 4,57 e 3,72 mmol), *tert*-butanol (29,12; 33,71; 35,58; 36,60 e 37,23 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, $10,8 \text{ mmolL}^{-1}$ Sn, *i.e.* 0,300; 0,510; 0,720; 0,940 e 1,160 mol % de Sn), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Tabela 4-2: Efeito da proporção estequiométrica entre os reagentes na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol na ausência (a) e presença do catalisador Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄^a

Exp.	glicerol: <i>terc</i> -butanol	Catalisador		Conversão (%)	Seletividade (%)			
		mol % Sn	mmolL ⁻¹		TTBG	DTBG	MTBG	Olig.
1	1:2	0	0	2	0	0	0	100
2	1:4	0	0	5	0	0	0	100
3	1:6	0	0	7	0	0	0	100
4	1:8	0	0	9	0	0	4	96
5	1:10	0	0	12	0	0	6	94
6	1:2	0,30	10,8	55	1	21	79	0
7	1:4	0,30	6,3	73	1	21	76	1
8	1:6	0,30	4,5	74	1	22	63	15
9	1:8	0,30	3,5	74	1	23	60	17
10	1:10	0,30	2,8	68	2	22	62	16
11	1:2	0,30	10,8	57	1	19	80	0
12	1:4	0,51	10,8	75	1	23	75	1
13	1:6	0,72	10,8	76	1	26	73	0
14	1:8	0,94	10,8	78	1	28	58	13
15	1:10	1,16	10,8	69	2	29	53	16

^aCondições reacionais: Glicerol (14,56; 8,43; 5,94; 4,57 e 3,72 mmol), *terc*-butanol (29,12; 33,71; 35,58; 36,60 e 37,23 mmol), catalisador (Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄, 0,300 mol % de Sn ou 10,8 mmolL⁻¹ de Sn.), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

A comparação das Figuras 4-2 (b) e 4-3 (b) demonstra que, maiores quantidades de moléculas de ATB na presença de uma maior quantidade de catalisador favorece a conversão

do glicerol a seus éteres. Um maior número de sítios ativos disponíveis significa um maior número de moléculas do ATB ativadas para reagir com o substrato.

4.3. Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol

O efeito da quantidade de catalisador na reação foi estudado na faixa de 0,038 a 0,600 mol % de Sn em relação ao glicerol mantendo-se constante a proporção entre os reagentes (Figura 4-4). O aumento na quantidade de catalisador no meio reacional teve um impacto positivo levando a um aumento na conversão do glicerol acompanhado também por um aumento na seletividade dos éteres.

Os efeitos positivos ao se aumentar a quantidade de catalisador é consequência do aumento no número de moléculas de álcool ativadas. No entanto esse efeito foi observado até a concentração de 0,300 mol % de Sn, acima da qual, embora a seletividade dos éteres mais substituídos continue a subir, a conversão do glicerol diminui levemente e novamente há a formação de oligômeros.

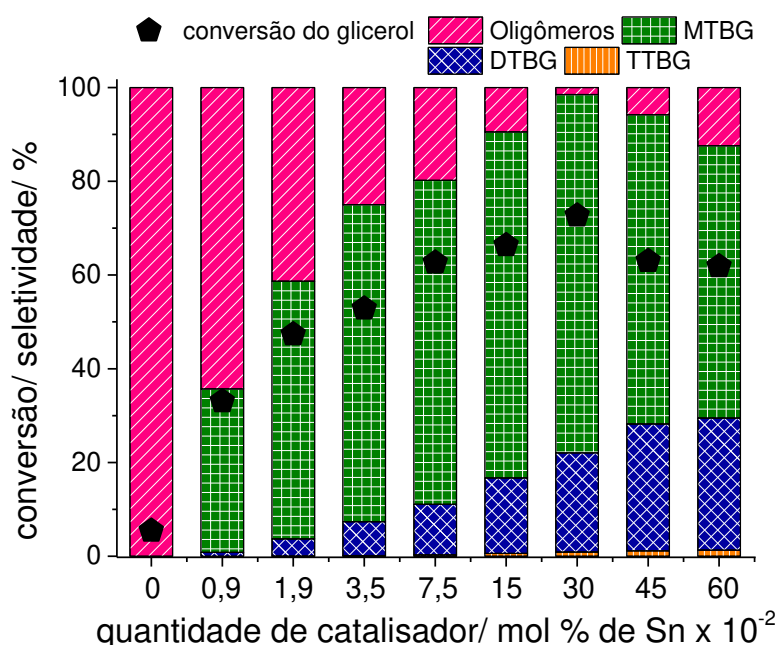


Figura 4-4: Efeito da quantidade do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,43 mmol), *terc*-butanol (33,71 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, 0,038; 0,075; 0,150; 0,300; 0,450 e 0,600 mol % de Sn), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Esse perfil observado para o estudo da quantidade de catalisador corrobora com resultados relatados na literatura (HUANG *et al.* 2015; KLEPÁČOVÁ *et al.* 2005). Em quantidades mais elevadas o catalisador ácido pode gerar grandes quantidades de H^+ no meio reacional (como será discutido a frente na seção 4.8), favorecendo a oligomerização do isobuteno e comprometendo a conversão do glicerol a éteres.

4.4. Efeito da temperatura na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol catalisada por $Sn_2SiW_{12}O_{40}/SO_4$

A temperatura da reação é um parâmetro importante na conversão e seletividade da reação de eterificação do glicerol, pois pode favorecer a formação de oligômeros. O efeito da temperatura da reação foi estudado na faixa de 70 a 120 °C na presença e na ausência de catalisador (Figura 4-5).

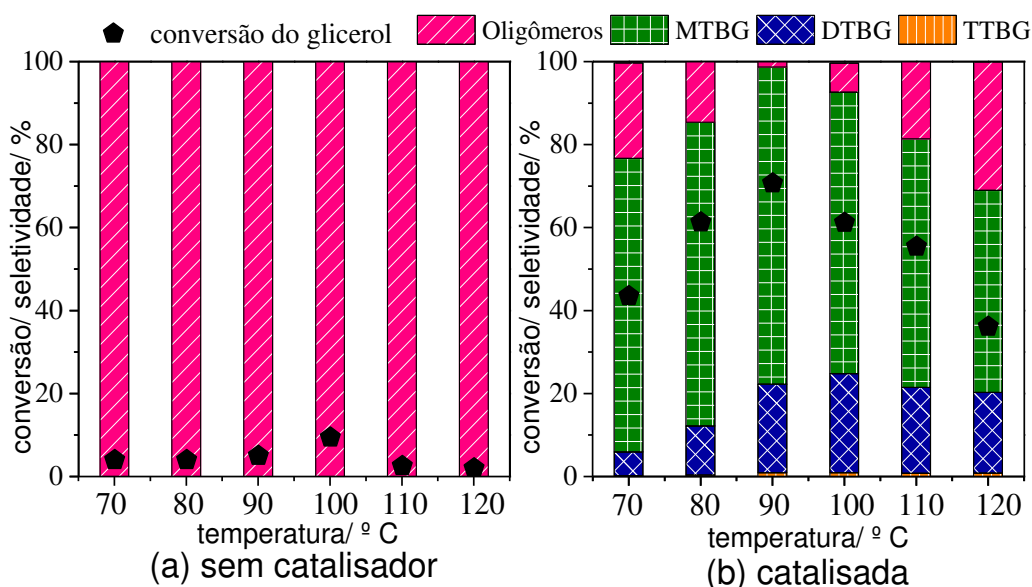


Figura 4-5: Efeito da temperatura na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol na ausência (a) e presença de $Sn_2SiW_{12}O_{40}/SO_4$ (b)^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,43 mmol), *tert*-butanol (33,71 mmol), catalisador ($Sn_2SiW_{12}O_{40}/SO_4$, 0, 300 mol % de Sn), temperatura (70, 80, 90, 100, 110 e 120 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Mesmo em elevadas temperaturas, nas reações não catalisadas, alcançou-se apenas baixos valores de conversão do glicerol. Nessas condições não foi detectado a formação de éteres (Figura 4-5 (a)). Em contrapartida, na presença de catalisador (Figura 4-5 (b)) o aumento

da temperatura ocasionou um aumento progressivo na conversão do glicerol e na seletividade para os éteres, até os 90 °C. Nesta temperatura a produção de oligômeros foi mínima.

Contudo, temperaturas maiores que 90 °C tiveram influência negativa e a conversão do glicerol a éteres decresce. Todavia esse efeito foi também observado por Estevez *et al.* (2017) na eterificação do glicerol catalisada por organosílico-fosfatos de alumínio. Esses autores atribuíram esse efeito a elevada acidez do sólido e alta temperatura, que levam a uma rápida desidratação do álcool favorecendo oligomerização do isobuteno.

Para confirmar a formação de isobuteno na reação monitorou-se a pressão autógena dentro do reator (Figura 4-6). Ocorre um aumento na pressão do sistema de aproximadamente 2,5 bar e logo após permanece constante.

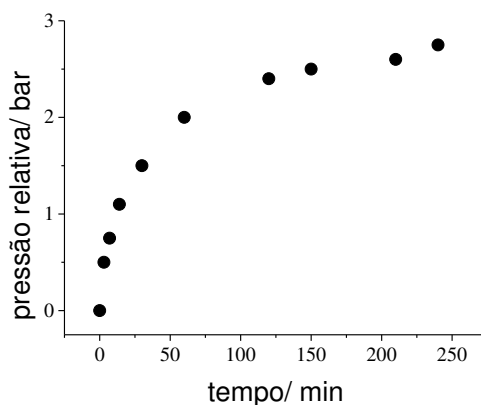


Figura 4-6: Alterações na pressão autógena durante a reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ ^a

^a*Condições reacionais:* Glicerol (8,43 mmol), *tert*-butanol (33,71 mmol), catalisador (0,300 mol % de Sn^{2+}), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL)

O aumento progressivo da pressão autógena pode ser atribuído a formação de isobuteno ou mesmo a vaporização do *tert*-butanol. Na Figura 4-7 podem ser observadas as predições de curvas das frações molares líquido/ vapor do *tert*-butanol (simulações no software Aspen Plus 2010) para diferentes temperaturas.

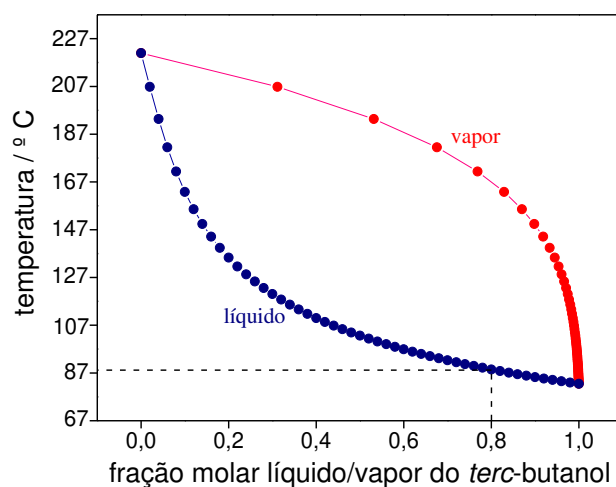


Figura 4-7: Predição das frações molares líquido/vapor do *terc*-butanol realizadas no ASPEN PLUS 2010

Observa-se que quando compoondo 80 % da fração molar da mistura (*i.e.*, 1:4 de glicerol: *terc*-butanol), acima dos 88,5 °C (ponto de bolha) a composição de fases do *terc*-butanol se altera favorecendo a fase vapor. Então em temperaturas mais elevadas há uma menor disponibilidade do *terc*-butanol na fase líquida onde ocorrem as reações desejadas. Portanto o decréscimo na conversão observado para temperaturas maiores que 90 °C pode ser atribuído a este efeito.

4.4. Comparação do $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ com outros catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol

Diferentes ácidos de Lewis e de Brønsted foram avaliados na reação de eterificação do glicerol com álcool *terc*-butílico, as quais foram conduzidas na presença das mesmas quantidades de H^+ ou de Sn^{2+} (Figura 4-8). A atividade dos ácidos de Brønsted seguiu a tendência para valores de pKa reportados na literatura (*i.e.*, em solução de ácido acético, 4,9; 7,0 e 8,4 para $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, H_2SO_4 e HCl , respectivamente, Figura 4-8) (TIMOFEEVA, 2003). Esses ácidos foram testados na mesma concentração de H^+ e os resultados sugerem que o ânion de Keggin possui um papel fundamental para atividade catalítica nessas reações. Porém a eficiência dos ácidos HCl e H_2SO_4 como catalisadores pode ter sido prejudicada pela presença de água nos reagentes (*i.e.*, HCl 33 % m/m e H_2SO_4 97 % m/m).

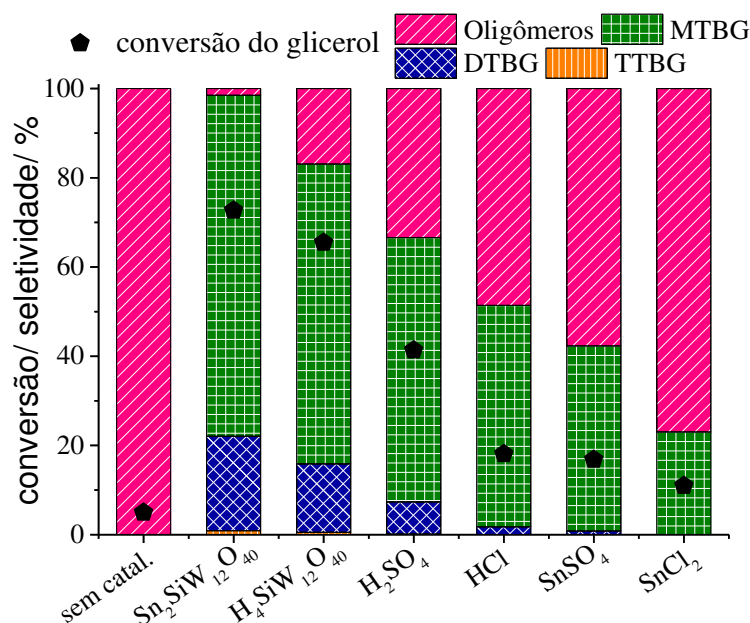


Figura 4-8: Efeito da natureza do catalisador ácido na eterificação do glicerol com *tert*-butanol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,43 mmol), *tert*-butanol (33,71 mmol), catalisador (0,300 mol % Sn²⁺ ou H⁺), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL)

Na presença dos ácidos de Lewis SnCl₂ e SnSO₄ foram encontrados apenas pequenos valores de conversão ao passo que o Sn₂SiW₁₂O₄₀ demonstra uma grande atividade. Somente na presença do ânion de Keggin o Sn²⁺ foi muito ativo, evidenciando mais uma vez a sua importância na reação de eterificação.

A alta acidez do Sn₂SiW₁₂O₄₀ foi comprovada por medidas de pH do ATB antes e após adição do heteropolissal (Tabela 4-3). Embora as medidas não tenham sido realizadas em meio aquoso, as medidas de pH são úteis para comparações relativas da quantidade de H⁺ gerado na solução. O pH do ATB puro foi de 8,2 e após adição do Sn₂SiW₁₂O₄₀ abaixou para 0,5.

Tabela 4-3: Medidas de pH do *tert*-butanol na ausência e presença do catalisador Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄¹

Ensaio	pH ²	Potencial do eletrodo ³ (mV)
<i>tert</i> -butanol puro	8,17	-82,1
<i>tert</i> -butanol + Sn ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	0,51	411,8

¹Condições experimentais: *tert*-butanol (6 mL), Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄ (58,4 mg). Agitação a 30 °C.²Valores relativos.³Eletrodo universal combinado de vidro.

Ao se comparar os resultados de conversão obtidos nas reações catalisadas por $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ com aquelas na presença de seu heteropolissal, pode-se concluir que o aumento na conversão indica que ambos os íons são importantes, Sn^{2+} e $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Os resultados sugerem que há uma interação sinérgica entre o cátion $\text{Sn}(\text{II})$ e o heteropoliânion presentes na reação.

A natureza do catalisador ácido também teve consequências na seletividade dos éteres. Os catalisadores ácidos contendo o silicotungstato foram os mais eficientes na obtenção de elevados rendimentos de éteres. Baixas quantidades dos *tert*-butóxidos de glicerila foram encontradas na presença dos catalisadores menos ativos (*i.e.*, HCl , SnSO_4 e SnCl_2). Destaca-se que não foi notada a formação de gás isobuteno na presença dos sais SnSO_4 e SnCl_2 , devido à sua baixa atividade catalítica.

4.5. Efeito da adição de agentes secantes na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$

A retirada de água de reações de eterificação tem um efeito benéfico na conversão. Uma vez que as reações foram conduzidas em tubo de vidro selado para manter uma pressão autógena, alternativas para retirada de água do sistema ficam limitadas. Algumas estratégias tais como o emprego de zeólitas (FRUSTERI *et al.* 2009, GONZÁLEZ *et al.* 2013) ou membrana permioselativa a água (CANNILLA *et al.* 2014) tem sido descritas na literatura. Para essa finalidade alguns agentes secantes comumente utilizados foram testados na reação de eterificação do glicerol (*i.e.*, peneira molecular 3 Å, Na_2SO_4 anidro e sílica gel) (Figura 4-9).

No geral o emprego desses agentes secantes prejudicou o andamento da reação, diminuindo a conversão do glicerol e seletividade dos éteres, principalmente após adição de peneira molecular 3 Å. Neste caso verificou-se que o catalisador sólido foi completamente adsorvido na superfície da peneira, levando a uma consequente redução na conversão. Destaca-se que somente na presença de peneira molecular não foi notada a formação de gás isobuteno. O decréscimo de ambos, conversão e seletividade, ao se usar agentes secantes pode ser atribuída à própria remoção de água do meio reacional, a qual acarreta uma redução da formação de cátions hidrônios. Esses cátions são também espécies ativas na reação de eterificação e são formados pela hidrólise dos cátions de Sn^{2+} presentes no catalisador.

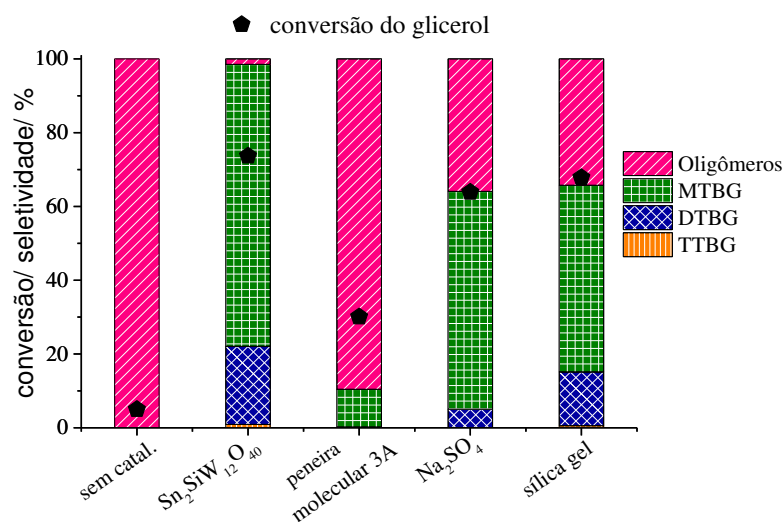


Figura 4-9: Efeito da adição de agentes secantes na reação de esterificação do glicerol com *tert*-butanol catalisada por Sn₂SiW₁₂O₄₀/SO₄^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,4 mmol), *tert*-butanol (33,7 mmol), catalisador (0,3 mol % Sn²⁺), agente secante (100 % m/m em relação ao glicerol) temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL)

4.6. Testes de reusabilidade do catalisador Sn₂SiW₁₂O₄₀

A recuperação do catalisador foi feita por um procedimento simples de extração líquido-líquido. Seu reuso foi realizado por três ciclos consecutivos com elevados índices de recuperação, sem perda de sua eficiência na conversão do glicerol (Figura 4-10). Ainda que ocorra uma ligeira perda na seletividade dos éteres após o primeiro ciclo, nos dois ciclos seguintes ela se manteve constante.

Espectros IV-TF do catalisador após sucessivos reusos foram obtidos e comparados com o do catalisador sintetizado (Figura 4-11). As bandas de absorção características da estrutura do ânion de Keggin, na região de 600 a 1200 cm⁻¹, continuam presentes comprovando a integridade do ânion de Keggin.

No entanto a comparação dos difratogramas do catalisador sintetizado com o reutilizado (Figura 4-12) sugere que mudanças ocorreram na estrutura secundária do catalisador após sua reutilização. Todavia a perda no grau de cristalinidade do material não foi prejudicial a sua atividade no sucessivo reuso na reação de esterificação do glicerol com *tert*-butanol, uma vez que heteropoliânion permanece intacto. Possivelmente o catalisador foi altamente hidratado na reação levando ao efeito observado no difratograma.

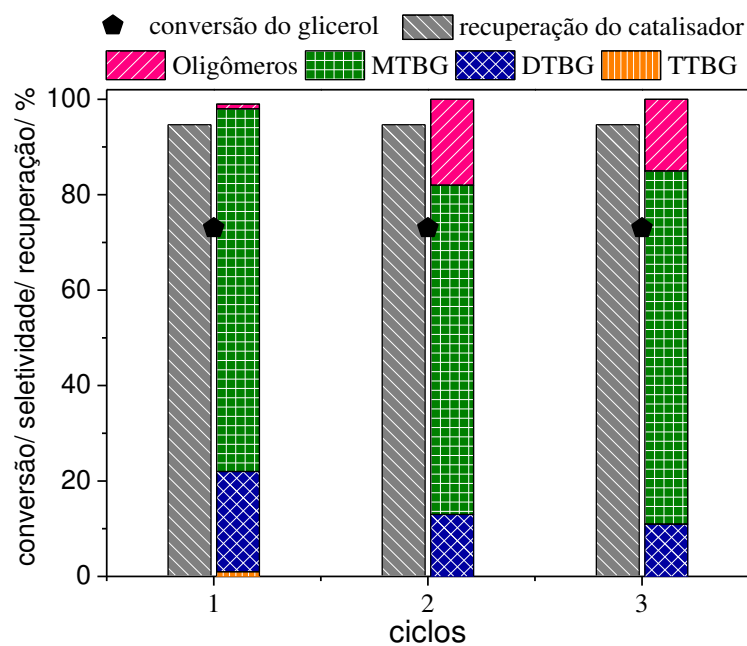


Figura 4-10: Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,43 mmol), *tert*-butanol (33,71 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, 0,300 mol % Sn^{2+}), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

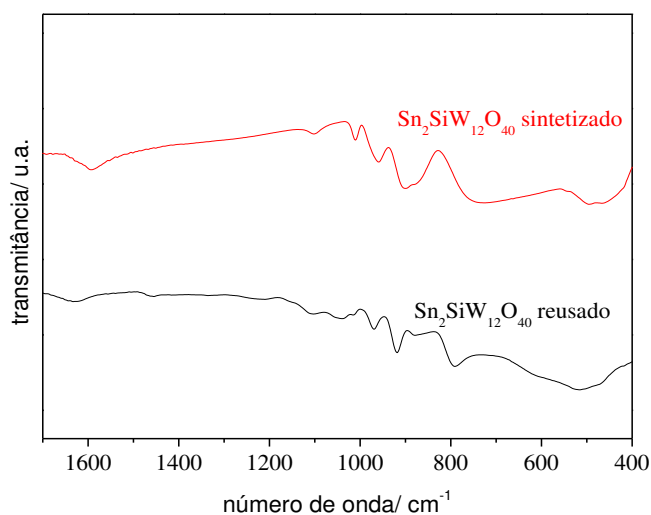


Figura 4-11: Espectros IV-TF dos catalisadores antes e após o reuso

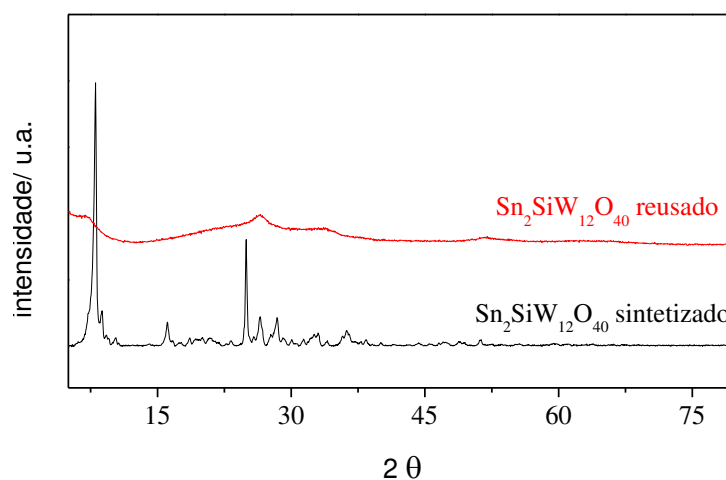


Figura 4-12: Difratomogramas dos catalisadores antes e após o reuso na reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol

4.7. Efeito da natureza do reagente alcoólico na reação de eterificação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$

O efeito da cadeia carbônica do reagente alcoólico foi avaliado substituindo-se o álcool *tert*-butílico por outros álcoois, nas mesmas condições das reações com o ATB (Figura 4-13). Na ausência de catalisador, mesmo estando em excesso ao glicerol, apenas pobres valores de conversões do glicerol foram obtidos para os diferentes álcoois. Nessas condições apenas oligômeros se formaram.

Porém, a adição de catalisador proporciona um efeito inusitado, e impacta a reação de eterificação do glicerol somente quando realizada com ATB. Não se obteve melhoras significante da conversão do glicerol aos éteres na presença dos demais álcoois. Também não foi possível identificar a formação de isobuteno nessas reações.

A formação de éteres do glicerol somente na presença do ATB, está relacionada a sua estrutura, o ATB é o único álcool terciário dentre os testados. Esse resultado sugere fortemente que a conversão do glicerol a éteres deve estar vinculada a formação de intermediário que se forma apenas a partir do ATB.

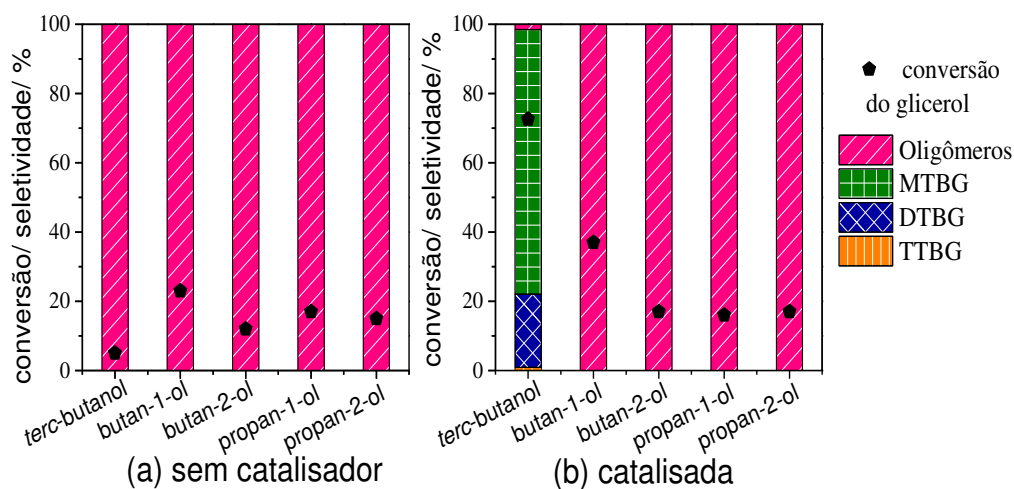


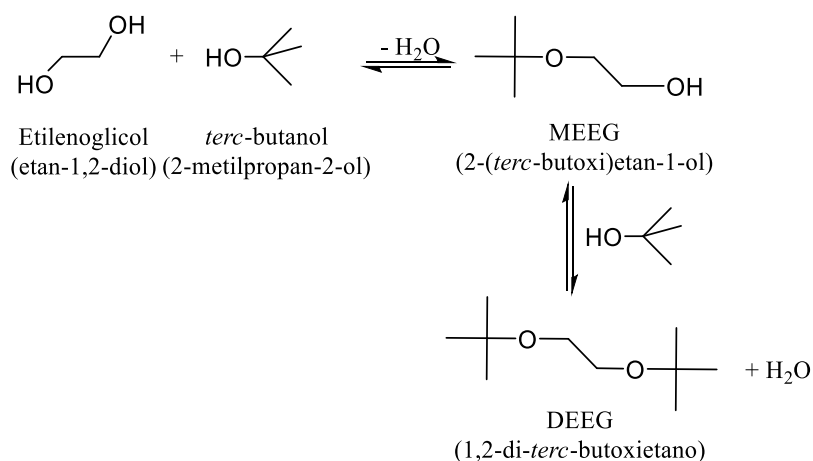
Figura 4-13: Efeito da natureza do reagente alcoólico na reação de eterificação do glicerol na ausência (a) e presença de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ (b)^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,43; 8,89; 8,87; 10,44, 10,31 mmol), álcool reagente (*terc*-butanol, 33,71; butan-1-ol, 35,57; butan-2-ol, 35,46; propan-1-ol, 41,77 e propan-2-ol, 41,22 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, 0,300 mol % de Sn), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL)

A formação de gás isobuteno parece se relacionar ao mecanismo da reação de eterificação. A formação de gás isobuteno foi observada apenas nas reações com o ATB e somente na presença de catalisador. Foi observado também formação de gás isobuteno em quantidades diferentes, na presença dos ácidos de Brønsted (*i.e.*, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, H_2SO_4 e HCl), proporcional a atividade deles nas reações. Não se formou isobuteno na presença dos sais de Sn(II) (*i.e.*, SnCl_2 e SnSO_4) ou na presença dos agentes secantes (*i.e.* peneira molecular, sílica gel e Na_2SO_4).

Essas observações alinhadas sugerem que sítios ácidos do $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ exercem papel importante na conversão do glicerol a éteres através da desidratação do ATB por uma rota possível de se formar isobuteno como subproduto. Destaca-se também que a conversão do glicerol a éteres *terc*-butílicos é convencionalmente realizada com isobuteno (ESTEVEZ *et. al.* 2019). Tais informações nos permitem propor as etapas da reação na presença do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ (Esquema 4-2).

A 90 °C os cátions de Sn^{2+} do catalisador são hidrolisados pelas moléculas de água formadas como subproduto a cada etapa da reação de eterificação (Esquema 4-2 (1)). A formação de íons hidrônios na presença do catalisador foi comprovada por medidas de pH (Tabela 4-3). Os íons hidrônios são capazes de protonar o ATB levando a formação direta do intermediário carbocátion (Esquema 4-2 (2)). A formação de éteres com elevada seletividade



Esquema 4-3: Reação de eterificação do etilenoglicol com *tert*-butanol

A reatividade do etilenoglicol na reação eterificação catalisada foi avaliada por reações conduzidas nas mesmas condições usadas com *tert*-butanol na presença e na ausência do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 4-14).

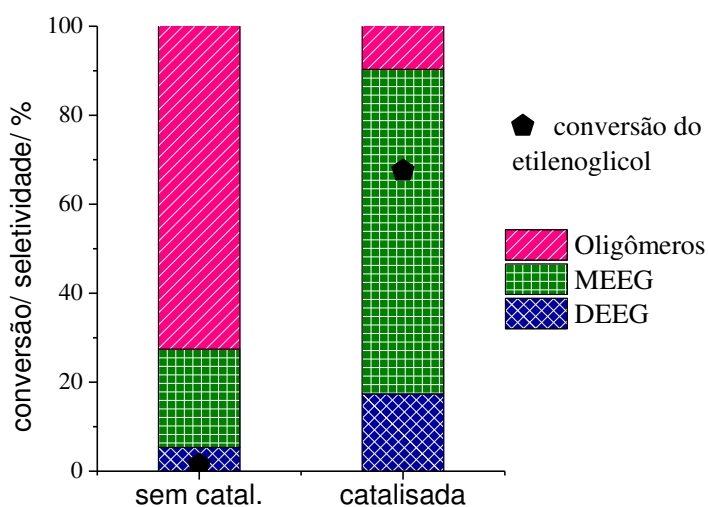


Figura 4-14. Reação de eterificação do etilenoglicol com *tert*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$ ^a

^aCondições reacionais: Etilenoglicol (8,8 mmol), *tert*-butanol (35,0 mmol), catalisador ($\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4$, 0,30 mol % de Sn), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Assim como nas reações de eterificação do glicerol, quase não há conversão do etilenoglicol na reação não catalisada, mesmo com excesso de ATB. Nessas condições oligômeros foram formados preferencialmente aos éteres. A presença do $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi fundamental para elevadas conversões do etilenoglicol aos éteres *tert*-butílicos MEEG e DEEG (Figura 4-14). Por razões estereo químicas, o MEEG foi o produto majoritário.

5. Conclusões

O heteropolissal $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sintetizado a partir de SnSO_4 apresentou elevada atividade catalítica e foi o mais ativo mesmo quando comparado com outros catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis. Em boa concordância com as predições do equilíbrio líquido/vapor do ATB (programa ASPEN PLUS 2010), 90 °C foi a melhor temperatura para se alcançar elevadas conversões do glicerol. As condições mais adequadas foram 1:4 de glicerol: ATB, 0,30 mol % de Sn (*i.e.* 0,15 mol % de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) em 4h de reação.

Dentre os vários álcoois testados apenas o ATB (álcool terciário) possui reatividade para eterificar o glicerol. As observações experimentais indicam que a reação ocorre via formação de isobuteno, favorecido pela formação de íons H_3O^+ . Esses íons são provenientes da hidrólise dos cátions de Sn(II) por água liberada na desidratação do álcool. Essa hipótese é suportada pela adição de agentes secantes a reação, os quais removeram a água da reação levando a uma consequente redução de atividade do $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

O catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi também eficiente na eterificação do etilenoglicol aos seus éteres mono e di-*terc*-butílicos com ATB. O catalisador foi recuperado por procedimento simples e reusado sucessivamente sem perda de sua atividade.

6. Referências

- BEATRICE, C.; DI BLASIO, G.; LAZZARO, M.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; ASDRUBALI, F.; BALDINELLI, G.; PRESCIUTTI, A.; FANTOZZI, F.; BIDINI, G. Technologies for energetic exploitation of biodiesel chain derived glycerol: Oxy-fuels production by catalytic conversion. *Applied Energy*. V. 102, p. 63-71, 2013.
- BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*. V. 10, nº 1, p.13-30, 2008.
- BOZKURT, Ö. D.; TUNC, F. M.; BAĞLAR, N.; CELEBI, S.; GÜNBAŞ, İ. D.; UZUN, A. Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts. *Fuel Processing Technology*. V. 138, p. 780-804, 2015.
- CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, L.; FRUSTERI, F. Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. *Central European Journal of Chemistry*. V. 12, nº 12, p. 1248-1254, 2014.
- CAVALCANTE, K. S.; SOUZA, A. G.; ANTONIOSI, F. N. R.; SOARES, A. T.; MENDONÇA, S. D.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Métodos cromatográficos qualitativos e quantitativos para análise dos produtos da *terc*-butilação da glicerina. *Revista virtual de química*. 2014.
- CELDEIRA, P. A.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C.; DAL BOSCO, S. M.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. *Applied Catalysis A: General*. V. 478, p. 98-106. 2014.
- CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. A selective synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over Sn(OH)₂: a solid and recyclable in situ generated catalyst. *New Journal of Chemistry*. V. 43, nº 9, p. 3698-3706, 2019.
- DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis*. V. 7, nº 1, p. 26-34, 2018.
- DA SILVA, M. J.; DE ÁVILA, R. F.; JÚLIO, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. *Chemical Engineering Journal*. V. 307, p. 828-35, 2017.
- DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; CHAVES, D. M. Tin (II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. *Fuel*. V. 254, p. 115607, 2019.
- DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A.; LELES, L. C.; PEREIRA, U. A. Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 422, p. 69-83, 2016.

- DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A. Soluble and solid supported Keggin heteropolyacids as catalysts in reactions for biodiesel production: challenges and recent advances. *Current Organic Chemistry*. V. 20, nº 12, p. 1263-83, 2016.
- DA SILVA, M. J.; VILANCULO, C. B.; TEIXEIRA, M. G.; JULIO, A. A. Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn (II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 122, nº 2, p. 1011-1030, 2017.
- DI SERIO, M.; CASALE, L.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. New process for the production of glycerol *tert*-butyl ethers. *Energy & Fuels*. V. 24, nº 9, p. 4668-4672, 2010.
- ESTEVEZ, R.; AGUADO-DEBLAS, L.; LUNA, D.; BAUTISTA, F. M. An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or *tert*-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts. *Energies*. V. 12, nº 12, p. 2364, 2019.
- ESTEVEZ, R.; LÓPEZ, M. I.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; LUNA, D.; ROMERO-SALGUERO, F. J.; BAUTISTA, F. M. Etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas. *Applied Catalysis A: General*. V. 526, p. 155-163, 2016.
- ESTEVEZ, R.; LOPEZ-PEDRAJAS, S.; LUNA, D.; BAUTISTA, F. M. Microwave-assisted etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 213, p. 42-52, 2017.
- FENG, X.; YANG, T.; HE, X.; YU, B.; HU, C. W. One-pot synthesis of trifluoromethylated benzimidazolines catalyzed by phosphotungstic acid with a low catalyst loading. *Applied Organometallic Chemistry*. V. 32 (5), e4314, 2018.
- FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; DI BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by *tert*-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*. V. 367, nº 1-2, p. 77-83, 2009.
- GONÇALVES, M.; SOUZA, V. C.; GALHARDO, T. S.; MANTOVANI, M.; FIGUEIREDO, F. C.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Glycerol conversion catalyzed by carbons prepared from agroindustrial wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 52, nº 8, p. 2832-2839, 2013.
- GONZÁLEZ, M. D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with *tert*-butanol by modifying zeolites. *Applied Catalysis A: General*. V. 450, p.178-188, 2013.
- HUANG, R.; KIM, E. Y. Catalytic synthesis of glycerol *tert*-butyl ethers as fuel additives from the biodiesel by-product glycerol. *Journal of Chemistry*. V.2015, 2015.
- IZUMI, Y.; OGAWA, M.; URABE, K. Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. *Applied Catalysis A: General*. V. 132, nº 1, p. 127-140, 1995.
- JAMRÓZ, M. E.; JAROSZ, M.; WITOWSKA-JAROSZ, J.; BEDNAREK, E.; TĘCZA, W.; JAMRÓZ, M. H.; DOBROWOLSKI, J. C.; KIJEŃSKI, J. Mono-, di-, and tri-*tert*-butyl ethers of glycerol: a molecular spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. V. 67, nº 3-4, p. 980-988, 2007.

JULIO, A. A. Avaliação de catalisadores sais heteropoliácidos de estanho e ferro em reações de eterificação e esterificação de álcoois derivados da biomassa. Tese apresentada a Universidade Federal de Viçosa para obtenção do título de Doctor Scientiae. 2018.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*. V. 306, p. 128-133, 2006.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; KASZONYI, A.; BAJUS, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*. V. 328, n° 1, p. 1-13, 2007.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. *tert*-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*. V. 294, n° 2, p. 141-147, 2005.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*. V. 45, p.1-2, 2003.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: a feasibility evaluation. *Renewable Sustainable Energy Rev*. V. 63, p. 533-555, 2016.

LEE, H. J.; SEUNG, D.; JUNG, K. S.; KIM, H.; FILIMONOV, I. N. Etherification of glycerol by isobutylene: tuning the product composition. *Applied Catalysis A: General*. V. 390, n° 1-2, p. 235-244, 2010.

LIU, F.; VIGIER, K. D. O.; PERA-TITUS, M.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J. M.; DECAMPO, F.; JÉRÔME, F. Catalytic etherification of glycerol with short chain alkyl alcohols in the presence of Lewis acids. *Green Chemistry*. V. 15, n° 4, p. 901-909, 2013.

LIU, J.; YANG, B.; YI, C. Kinetic study of glycerol etherification with isobutene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 52, n° 10, p. 3742-3751, 2013.

MAGAR, S.; KAMBLE, S.; MOHANRAJ, G. T.; JANA, S. K.; RODE, C. Solid-acid-catalyzed etherification of glycerol to potential fuel additives. *Energy & Fuels*. V. 31, n° 11, p. 12272-12277, 2017.

MOTA, C. J.; DA SILVA, C. X.; ROSENBAACH JR, N.; Costa, J.; da Silva, F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy & Fuels*. V. 24, n° 4, p. 2733-2736, 2010.

OMWOMA, S.; GORE, C. T.; JI, Y.; HU, C.; SONG, Y. F. Environmentally benign polyoxometalate materials. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 286, p. 17-29, 2015.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*. V. 46, n° 24, p. 4434-4440, 2007.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. *Microporous and mesoporous materials*. V. 103, n° 1-3, p. 40-47, 2007.

SHARMA, P.; VYAS, S.; PATEL, A. Heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and esterification of 1° and 2° alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 214, n° 2, p. 281-286, 2004.

SRINIVAS, M.; RAVEENDRA, G.; PARAMESWARAM, G.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with *tert*-butanol to synthesize biofuel additives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 413, p. 7-14, 2016.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*. V. 256, n° 1-2, p.19-35, 2003.

VEIGA, P. M.; GOMES, A. C.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A: General*. V. 548, n° 2-15, 2017.

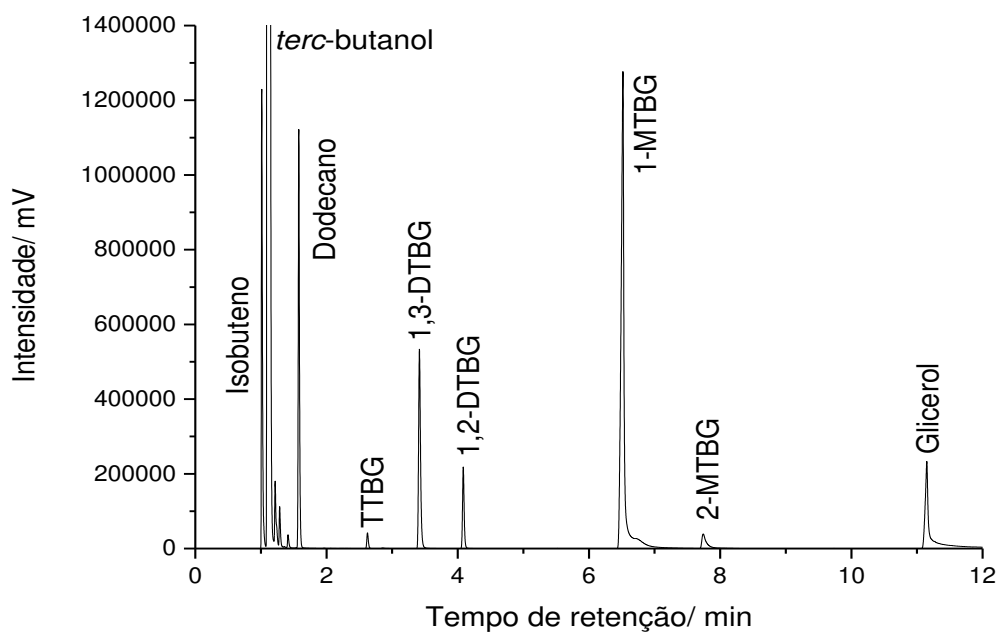
VEIGA, P. M.; VELOSO, C. O.; DIAS, A. G.; HENRIQUES, C. A. Identification of ethyl and *t*-butyl glyceryl ethers using gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 29, n° 6, p. 1328-1335, 2018.

VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*. V. 103, p. 980-986, 2013.

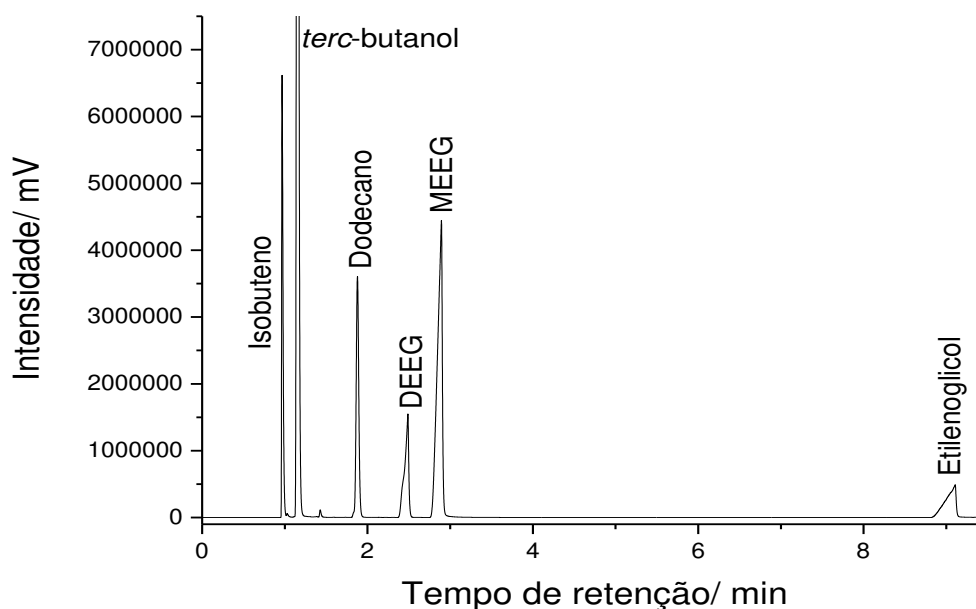
VOICU, V.; BOMBOS, D.; BOLOCAN, I.; JANG, C. R.; CIUPARU, D. The influence of the character of emulsifiers on the performance of $H_{(4)}SiW_{(12)}O_{(40 \text{ center dot})}30H_{(2)}O$ heteropolyacid catalyst in glycerol etherification with isobutene. *Revista De Chimie*. V. 63, n° 2, p. 200-204, 2012.

YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for biofuels*. V. 5, n° 1, p. 13, 2012.

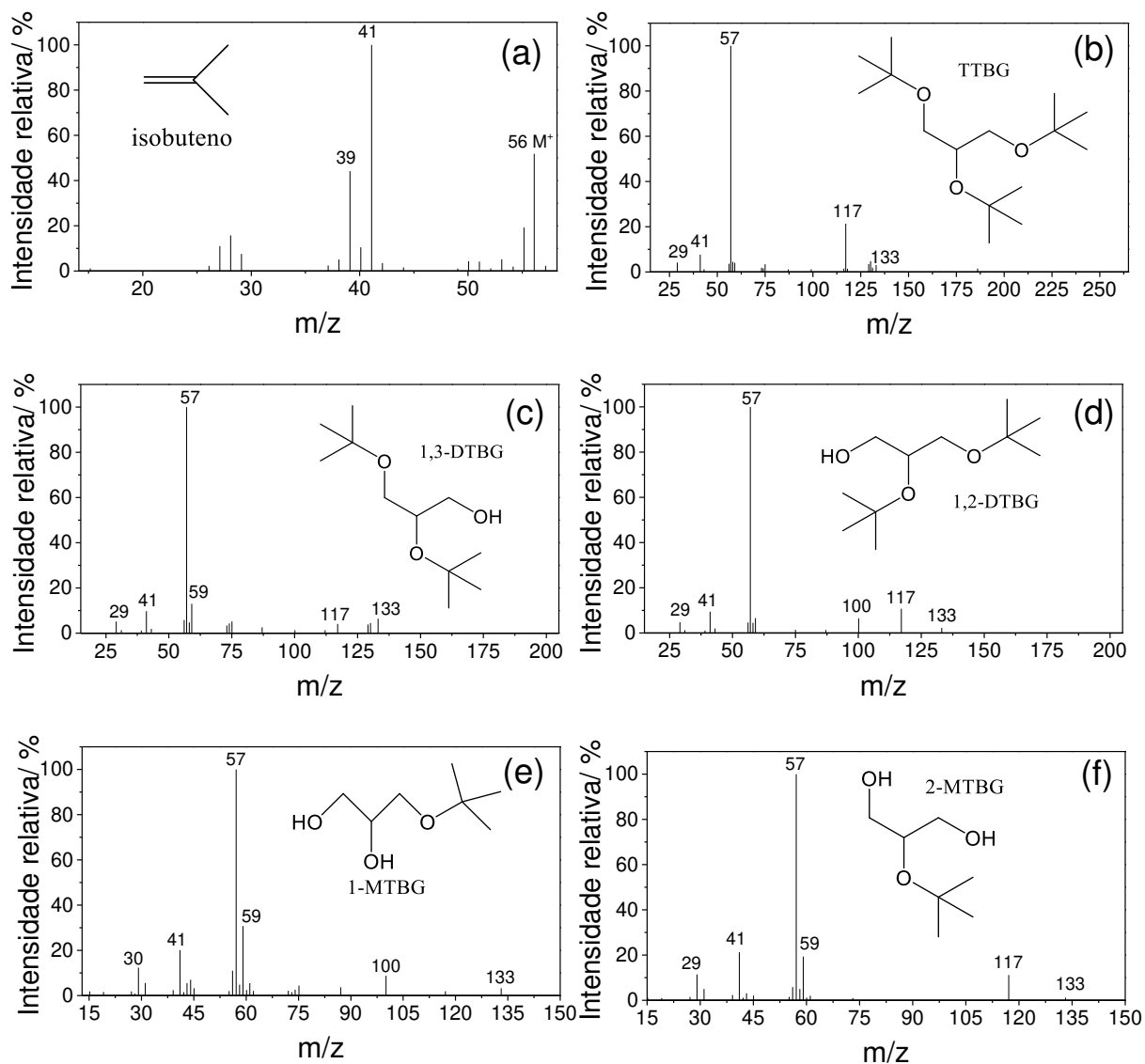
APÊNDICES



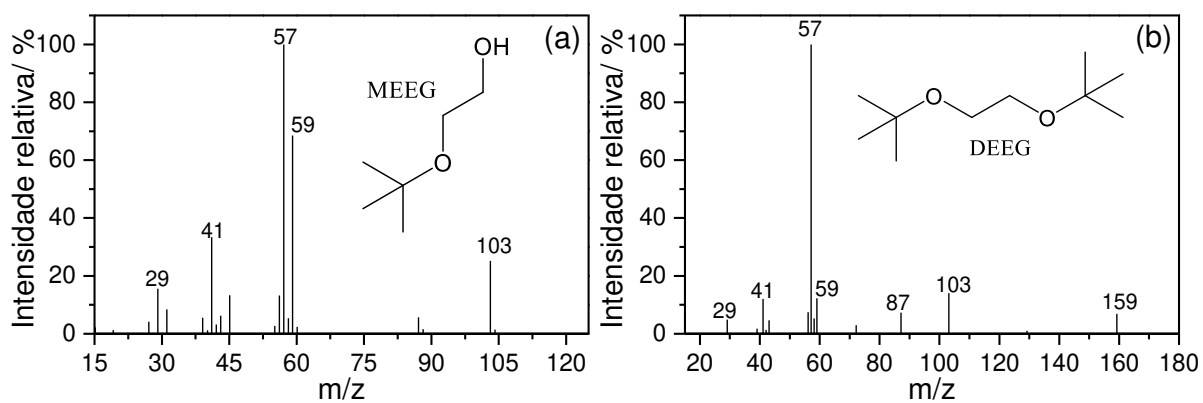
APÊNDICE 4-A - Cromatograma de uma alíquota da reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$



APÊNDICE 4-B - Cromatograma de uma alíquota da reação de eterificação do etilenoglicol com *tert*-butanol catalisada por $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$



APÊNDICE 4-C - Fragmentogramas dos picos dos produtos identificados no cromatograma do Apêndice 4-A



APÊNDICE 4-D - Fragmentogramas dos picos dos produtos identificados no cromatograma do Apêndice 4-B

CAPÍTULO V

Avaliação do grau de substituição dos hidrogênios de heteropoliácidos do tipo Keggin por cátions de Sn(II) em sua atividade catalítica na reação de *terc*-butilação do glicerol

RESUMO

Heteropoliácidos do tipo Keggin são eficientes catalisadores sólidos ácidos com grande potencial para catalisar processos de valorização de derivados e rejeitos da biomassa em geral. Além de sua elevada acidez e estabilidade térmica, suas estruturas são passíveis de alterações para se alcançar propriedades catalíticas desejáveis. Suportar os heteropoliácidos em matrizes sólidas para contornar algumas desvantagens (*i.e.* elevada solubilidade em meios aquosos e polares e baixa área superficial e porosidade) é uma prática bastante explorada por pesquisadores mas que também enfrenta dificuldades. Embora menos investigada, a substituição dos hidrogênios por cátions metálicos também são uma forma de contornar essas desvantagens. A natureza e força dos sítios ácidos destes catalisadores é fundamental para sua atividade e pode ser moldada pela substituição dos hidrogênios por cátions metálicos variando-se o nível de substituição. Neste capítulo, diferentes heteropoliácidos substituídos por cátions de Sn(II) em diferentes níveis, e tratados a 300 °C, tiveram sua atividade catalítica testada na reação de *terc*-butilação do glicerol. Dentre os sais testados (*i.e.* fosfotungstatos: $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSnPW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; fosfomolibdatos: $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; silicotungstatos: $\text{H}_2\text{SnSiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSn}_{1,5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) somente os fosfomolibdatos apresentaram atividade dependente do nível de substituição. O $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300 °C foi o que apresentou maior atividade e os principais parâmetros da reação foram testados tendo esse sal como catalisador (*i.e.* concentração do catalisador, temperatura da reação e proporção molar). Nas melhores condições com pequenas quantidades do $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300 °C alcançou-se 76 % de conversão do glicerol com 100 % de seletividade para os éteres *terc*-butílicos. O catalisador pôde ser facilmente separado da mistura reacional embora não tenha sido reutilizável.

ABSTRACT

Keggin type Heteropolyacids are efficient solid acid catalysts with great potential to catalyze processes for the recovery of derivatives and biomass waste in general. In addition to its high acidity and thermal stability, its structures are susceptible to changes to achieve desirable catalytic properties. Supporting heteropolyacids in solid matrices to circumvent some disadvantages (i.e. high solubility in aqueous and polar media and low surface area and porosity) is a practice widely explored by researchers but which also faces difficulties. Although less explored, the substitution of hydrogens for metallic cations is also a way of circumventing these disadvantages that are still under explored. The nature and acidic sites strength of these catalysts are fundamental to their activity and can be shaped by the replacement of hydrogens by metal cations, by varying the level of substitution. In this chapter, different heteropoly acids replaced by Sn(II) cations at different levels, and treated at 300 °C, had their catalytic activity tested in the glycerol *tert*-butylation reaction. Among the tested salts (i.e phosphotungstates: $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSnPW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; phosphomolibdates: $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$ °C was the one that showed the highest activity and the main reaction parameters were tested using this salt as a catalyst (i.e. catalyst concentration, reaction temperature and molar ratio). In the best conditions with small amounts of $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$ °C, 76% glycerol conversion was achieved with 100% selectivity for *tert*-butyl ethers. The catalyst could be easily separated from the reaction mixture although it was not reusable.

1. Introdução

O glicerol é uma molécula modelo na valorização de resíduos gerados a partir de biomassa oleaginosa. É gerado em grandes quantidades na produção de biodiesel e é alvo de um grande número de estudos na área de catálise, visando a produção de compostos de maior valor, tais como solventes e aditivos de combustíveis (RAHMAT *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2013; NDA-UMAR *et al.*, 2019). Como já discutido no capítulo anterior, um grupo de derivados importantes para a valorização do glicerol são seus éteres *terc*-butílicos, dos quais os mais pesados são bioaditivos.

Heteropolissais (HPSs) de Keggin são catalisadores eficientes na produção de aditivos de combustíveis como os éteres *terc*-butílicos do glicerol. Srinivas *et al.* (2016) alcançaram 90 % de conversão do glicerol com 40 % de seletividade para seus éteres na presença de *terc*-butanol, catalisado por fosfotungstato de cério(I) 20 % suportado em SnO₂. Sn_{3/2}PW₁₂O₄₀ foi utilizado na reação de *terc*-butilação do glicerol rendendo 90 % de conversão com 95 % de seletividade para os éteres *terc*-butílicos (DA SILVA *et al.*, 2019). No capítulo anterior foi demonstrado a eficiência catalítica do Sn₂SiW₁₂O₄₀ sintetizado a partir de SnSO₄, na conversão do glicerol em éteres *terc*-butílicos.

Embora os HPAs sejam reconhecidos pela possibilidade de ajuste de suas propriedades, por meio de alterações em sua estrutura, estudos que as fazem variando-se o nível de substituição dos hidrogênios por cátions são raros. Normalmente estes estudos se limitam a heteropolissais de Cs⁺ para elevar a área superficial e porosidade (KAMIYA *et al.*, 2010; OKUHARA *et al.*, 2000).

Neste trabalho nós estudamos o efeito que o nível de substituição dos hidrogênios ácidos de três HPAs de Keggin (*i.e.* H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀ e H₄SiW₁₂O₄₀) por cátions de Sn²⁺ causa nas propriedades catalíticas desses materiais. Para isso, os heteropolissais parcialmente ou totalmente substituídos por cátions de Sn²⁺, e tratados a 300 °C, tiveram sua eficiência catalítica avaliada na reação *terc*-butilação do glicerol com *terc*-butanol.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar o impacto causado pelo grau de substituição dos hidrogênios dos HPAs de Keggin por Sn(II) em sua atividade catalítica, na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o impacto que o nível de substituição dos HPAs por Sn(II) causam em sua atividade catalítica.
- Avaliar o efeito das variáveis (*i.e.* tratamento térmico do catalisador, concentração catalítica, estequiometria dos reagentes, temperatura e tempo de reação) reação sobre a atividade catalítica do heteropolissal mais ativo.
- Avaliar a recuperação e reuso do heteropolissal mais ativo nas condições mais adequadas determinadas na reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram obtidos de fonte comercial e usados sem tratamento prévio. Glicerol ($\geq 99,5$ %), *tert*-butanol (≥ 99 %), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foram adquiridos da Sigma Aldrich. Dodecano (99 %) foi adquirido da Vetec.

Os catalisadores heteropolissais de Sn(II) usados foram sintetizados no Laboratório de catálise Homogênea e Heterogênea, DEQ/UFV. Sua síntese e caracterização estão descritas e discutidas no Capítulo 1. São eles: $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSnPW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; $\text{H}_2\text{SnSiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HSn}_{1,5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol catalisada por *terc*-butanol

Todos os testes catalíticos foram conduzidos em reator tubo de vidro selado, em banho de glicerina termostatizado e sob agitação magnética. Tipicamente, um volume de 3,9 mL de mistura dos reagentes (*i.e.*, glicerol 8,47 mmol e *terc*-butanol 33,88 mmol) com padrão interno (*i.e.*, 0,100 mL de dodecano) foi agitado em béquer por 5 min para completa homogeneização. Posteriormente essa mistura era adicionada ao tubo contendo quantidade adequada do catalisador (*i.e.*, 0,0092 mmol, 0,2 mol % de Sn). Após o tubo fechado e imerso no banho a 90 °C iniciava-se a contagem do tempo de reação, que terminava após passado 4 h. Então o tubo era retirado do banho maria e resfriado até temperatura ambiente antes de ser aberto.

3.3. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações

3.3.1. Cromatografia gasosa (CG-DIC)

Após o tubo de vidro resfriado e aberto, uma alíquota era coletada, e analisadas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização por chama (DIC). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 210 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 , volume de injeção de 0,4 μL e razão de Split 1/30.

3.3.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

Os espectros de massas dos éteres *terc*-butílicos do glicerol foram obtidos em um Espectrômetro de Massas modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a um Cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Carbowax 20M (30m, x 0,25mmID x 0,25 μm) e He como gás de arraste a 1,18 mL/ min. As condições do método foram as mesmas utilizadas para o CG-DIC. A fonte de íons e o injetor foram mantidos a 250 e 200 ° C, respectivamente. O detector de massas foi operado no modo de impacto de elétrons a 70 eV, com uma varredura de razão massa carga (m/z) na faixa de 0-400.

3.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)

Os espectros IV-TF relacionados aos testes de reusabilidade do catalisador foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} no equipamento Varian 660-IR, no departamento de química da UFV.

3.3.4. Titulação potenciométrica com *n*-butilamina

A acidez do catalisador reutilizado foi determinada no laboratório de catálise, DEQ/UFV, por titulação potenciométrica com um potenciômetro Bel modelo W3B seguindo o procedimento adaptado de Pizzio *et al.* (2003). Uma quantidade adequada de sólido (*i.e.*, 50 mg) foi suspensa em H_3CCN (*i.e.*, 30 mL) e agitada por 3 h. Então a suspensão foi titulada por adições de porções de 100 μL de *n*-butilamina 0,025 mol L^{-1} em H_3CCN .

3.4. Procedimento de recuperação do catalisador

Um procedimento de extração líquido-líquido foi adotado para recuperação do catalisador. A mistura reacional (*i.e.*, 4 mL) foi adicionada à 10 mL de H_2O . Essa nova mistura

foi lavada 3 vezes com acetato de etila (*i.e.*, 30 mL). A fase aquosa foi evaporada sob vácuo a 90 °C obtendo-se o catalisador sólido, que após seco a 60 °C estava pronto a ser reutilizado.

3.5. Identificação dos produtos

Os produtos identificados foram os mesmos identificados para a reação de *terc*-butilação do glicerol com ATB descritas no Capítulo anterior e os fragmentogramas dos produtos a seguir, obtidos no CG-EM, podem ser consultados nos Anexos do Capítulo 4: 3-(*terc*-butóxido)propan-1,2-diol (1-MTBG); 2-(*terc*-butóxido)propan-1,3-diol (2-MTBG); 2,3-di-*terc*-butóxido)propan-1-ol (1,2-DTBG); 1,3-di-*terc*-butóxido)propan-2-ol (1,3-DTBG); 1,2,3-tri-*terc*-butóxido)propano (TTBG); 2-metil-prop-1-eno (isobuteno).

3.6. Análises quantitativas

As análises quantitativas foram realizadas da mesma forma como descrito no Capítulo anterior (*i.e.* Capítulo 4) e o cromatograma de uma alíquota da reação de eterificação do glicerol com *terc*-butanol (analisada em CG-DIC) pode ser encontrado nos Anexos daquele Capítulo.

4. Resultados e discussões

4.2. Testes catalíticos

Inicialmente, os testes catalíticos foram conduzidos em condições descritas na literatura na ausência e presença de catalisador (Da Silva *et al.*, 2019).

4.2.1. Efeito do nível de substituição dos hidrogênios dos HPAs por cátions de Sn(II) na reação de *terc*-butilação do glicerol com ATB.

O efeito do nível de substituição dos hidrogênios dos HPAs por cátions de Sn²⁺ na eficiência catalítica foi avaliado para todos os HPSs sintetizados e comparados aos respectivos precursores HPAs (Figuras 5-1 a 5-3). Nas três figuras percebe-se a importância do papel do catalisador na conversão do glicerol em éteres *terc*-butílicos. A reação é capaz de ocorrer mesmo sem adição de catalisador, devido a temperatura usada, contudo, levando a baixas conversões do glicerol e quase não ocorrendo formação de éteres. Esses oligômeros são produtos de elevada massa e altamente oxigenados e não detectáveis via CG (mas calculados por balanço de massa da reação). São resultantes da condensação de moléculas dos reagentes (MARTIN e RICHTER, 2011) e nessas condições foram o principal produto obtido.

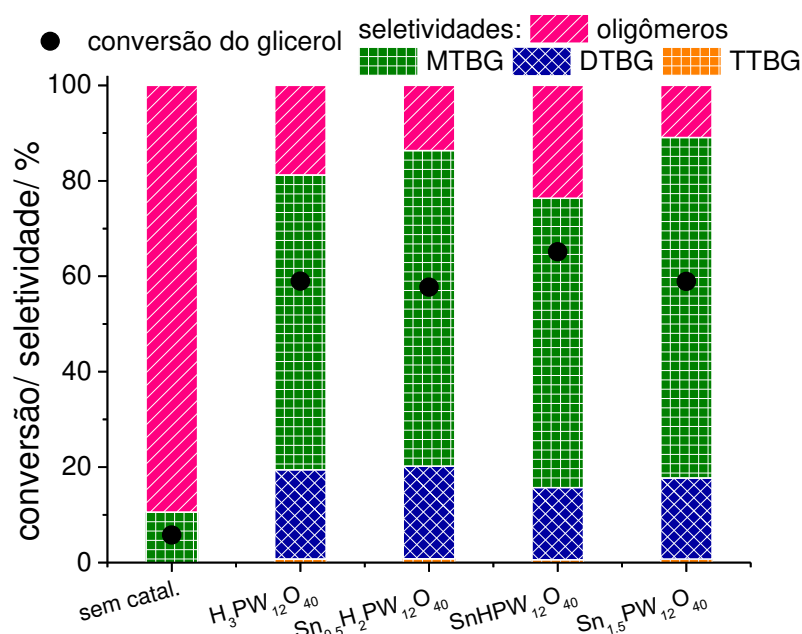


Figura 5-1: Efeito do nível de substituição dos hidrogênios do HPW por Sn(II) na reação de *terc*-butilação do glicerol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador (0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Contudo, a adição dos HPSs na reação, ou mesmo de seus precursores HPAs, permitiu alcançar conversões até onze vezes superiores as reações na ausência de catalisadores. O uso de catalisador alterou a seletividade dos produtos radicalmente, formando-se éteres como produtos majoritários. Nessas condições a formação de oligômeros foi desfavorecida.

Não foram observadas diferenças relevantes na eficiência catalítica dentre os fosfotungstatos com diferentes níveis de substituição, nem mesmo quando comparados ao precursor ácido fosfotúngstico (Figura 5-1). No entanto, assim como para os heteropolissais provenientes dos demais HPAs, observou-se que a inserção de cátions de Sn^{2+} , em qualquer quantidade, o tornaram parcialmente insolúveis no meio reacional, tornando a catálise heterogênea. Os HPAs precursores foram completamente solúveis no meio reacional.

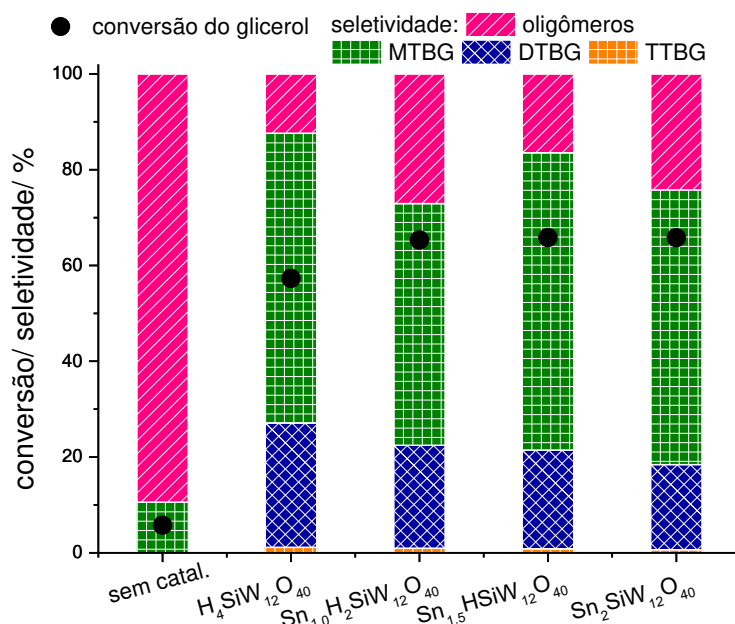


Figura 5-2: Efeito do nível de substituição dos hidrogênios do HSiW por Sn(II) na reação de *terc*-butilação do glicerol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador (0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Os silicotungstatos de Sn(II) se comportaram de forma semelhante aos fosfotungstatos, ou seja, não foram observadas influência considerável do nível de substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} na conversão do glicerol a éteres *terc*-butílicos (Figura 5-2). Todavia a atividade do ácido silicotungstico em termos de conversão do glicerol foi ligeiramente melhorada após inserção de Sn^{2+} em sua estrutura. É possível notar, nas Figuras 5-2 e 5-3, que após inserção do primeiro cátion de Sn^{2+} há uma ligeira queda na seletividade dos éteres, a qual é recuperada ao se aumentar o nível de substituição dos hidrogênios por Sn^{2+} .

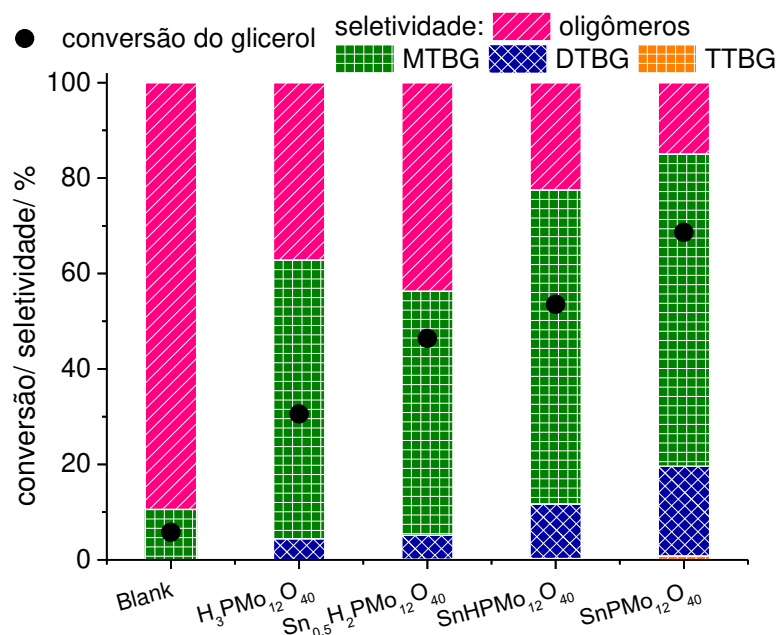


Figura 5-3: Efeito do nível de substituição dos hidrogênios do HPMo por Sn(II) na reação de *terc*-butilação do glicerol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador (0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Ao contrário das reações com heteropolissais derivados dos HPAs contendo W na estrutura do ânion de Keggin, as reações na presença dos fosfomolibdatos foram sensíveis ao nível de substituição dos hidrogênios ácidos por estanho (Figura 5-3). A atividade dos fosfomolibdatos foi diretamente proporcional ao nível de substituição, dentre os quais o totalmente substituído alcançou a maior conversão (*i.e.* 69 %) entre todos os materiais testados.

Ainda podemos associar a conversão encontrada com a variação do nível de substituição dos fosfomolibdatos de duas formas diferentes. Primeiramente com a razão do conteúdo de Sn²⁺ / mol do catalisador (Figura 5-4 (a)) e segundo com a quantidade total de estanho presente no meio reacional (Figura 5-4 (b)).

É claramente demonstrado com a Figura 5-4 e Tabela 5-1 que, quanto mais substituídos os hidrogênios por Sn²⁺, maior a atividade catalítica dos fosfomolibdatos. Isso não foi observado após substituições parciais ou totais dos outros dois HPAs.

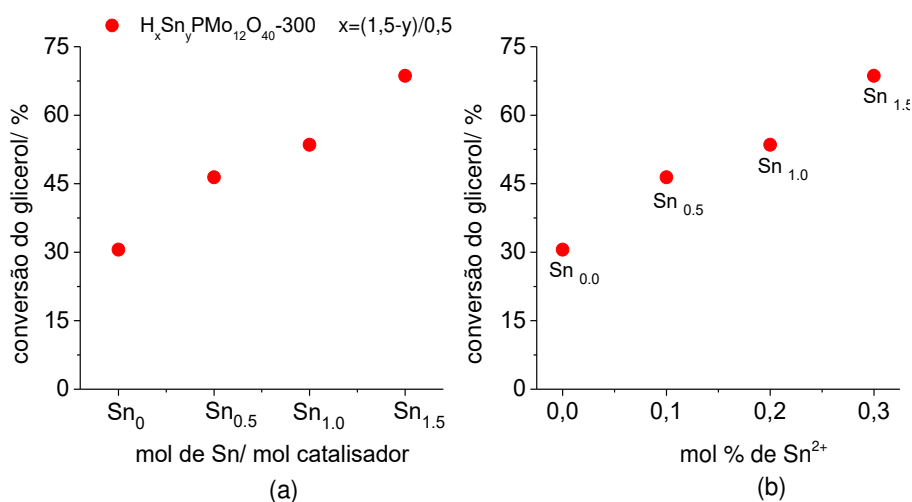


Figura 5-4: Efeito da quantidade Sn(II) por mol de catalisador (a) e da quantidade de cátions de Sn(II) (b) presentes na reação de *terc*-butilação do glicero catalisada por fosfomolibdatos^a

^a*Condições reacionais:* Glicero (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador (fosfomolibdatos, 0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Através da caracterização dos catalisadores sintetizados constatou-se a preservação da estrutura primária do ânion de Keggin (*i.e.* por IV-TF/ RTA), bem como sua estrutura terciária (*i.e.* por testes de adsorção/ dessorção de N₂). No entanto, com testes de difração de raios-X constatou-se algumas mudanças na estrutura secundária ao se aumentar o grau de substituição dos hidrogênios por cátions de Sn²⁺.

Particularmente para os fosfomolibdatos houve uma maior perda no grau de cristalinidade e diminuição expressiva e gradativa do tamanho de cristalito, na medida em que se aumenta a quantidade de cátions de Sn²⁺ na estrutura. Essas modificações podem estar relacionadas com a dependência entre a eficiência catalítica e nível de substituição dos hidrogênios, verificada para os fosfomolibdatos de Sn(II). Dessa forma, é possível que os sítios ativos estejam presentes na fase amorfa a qual aumenta ao se diminuir o tamanho de cristalito.

Embora os silicotungstos e fosfotungstos tenham apresentado boa eficiência catalítica, essa eficiência foi independentemente do nível de substituição dos hidrogênios. Então o fosfomolibdatos de Sn(II) foram selecionados para estudos posteriores de alguns parâmetros da reação (*i.e.* tratamento térmico, concentração catalítica, proporção molar entre os reagentes, temperatura e tempo da reação).

Tabela 5-1: Efeito da quantidade Sn(II) por mol de catalisador (a) e da quantidade de cátions de Sn(II) (b) presentes na reação de *terc*-butilação do glicerol catalisada por fosfomolibdatos^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Carga de Sn(II)	
			mol de Sn/ mol de catalisador	mol % de Sn
1	sem catalisador	6	0	0
2	H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	31	0	0,0
3	H ₂ Sn _{0,5} PMO ₁₂ O ₄₀ -300	46	0,5	0,1
4	HSnPMO ₁₂ O ₄₀ -300	54	1	0,2
5	Sn _{1,5} PMO ₁₂ O ₄₀ -300	69	1,5	0,3

^aCondições reacionais: Glicerol (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador (fosfomolibdatos, 0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL)

4.2.2. Efeito do tratamento térmico dos fosfomolibdatos parcialmente ou totalmente substituídos em sua atividade na reação de *terc*-butilação do glicerol

O efeito do tratamento térmico dos fosfomolibdatos de Sn(II) foi avaliado para as temperaturas de calcinação de 150 e 300 °C (Figura 5-5).

Quando submetidos a elevadas temperaturas (*i.e.* > 400 °C) a rede do ânion de Keggin é decomposta. No entanto o aumento da temperatura de tratamento térmico desses materiais leva a uma diminuição na quantidade de água de hidratação. Isso leva a alterações provocando mudanças na estrutura secundária, e como consequência, possíveis alterações nas propriedades catalíticas e físico-químicas desses materiais (Chaves *et al.*, 2019).

É possível observar (Figura 5-5) que os resultados obtidos para os fosfomolibdatos tratados a temperaturas diferentes são muito próximos. Contudo aqueles tratados a 300 °C foram quase insolúveis no meio e são melhores em desfavorecerem a formação de oligômeros. Dessa forma continuou-se os estudos dos parâmetros da reação com o fosfomolibdato mais substituído (*i.e.* Sn_{1,5}PMO₁₂O₄₀) tratado a 300 °C.

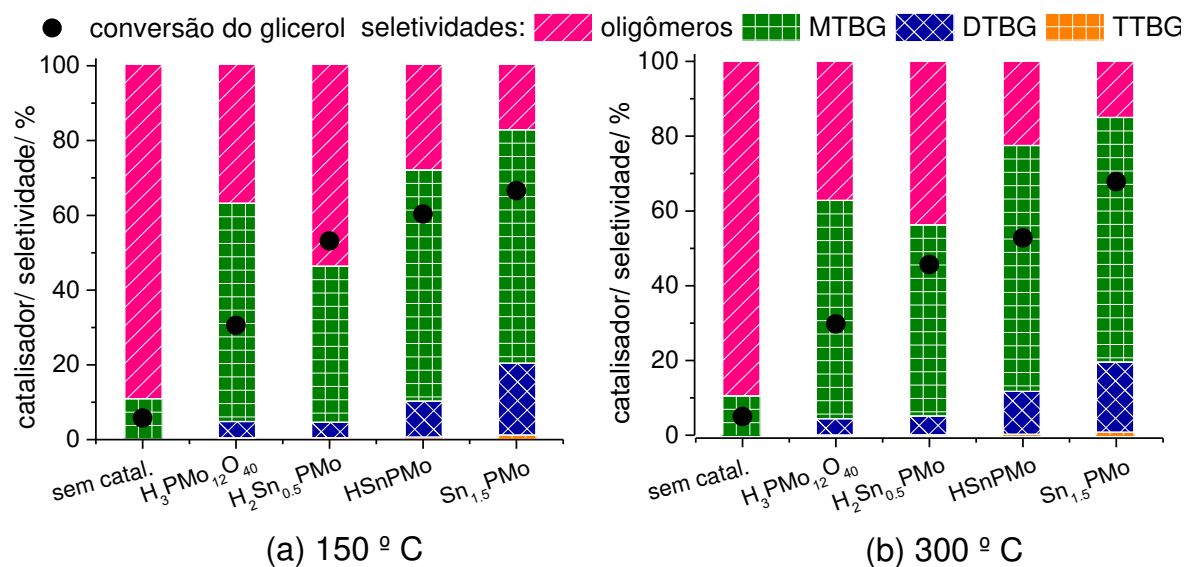


Figura 5-5: Efeito da temperatura do tratamento térmico dos fosfomolibdatos de Sn(II) parcialmente ou totalmente substituídos na reação de *tert*-butilação do glicerol ^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador (fosfomolibdatos, 0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL)

4.2.3. Efeito da quantidade do catalisador $Sn_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ -300 na reação de *tert*-butilação do glicerol

O efeito da concentração de catalisador na reação de *tert*-butilação do glicerol foi verificado na faixa de 0,1 a 0,4 mol % do catalisador em relação ao substrato glicerol (Figura 5-6 e Tabela 5-4).

Um aumento na concentração de catalisador no meio reacional não foi capaz de melhorar a conversão do glicerol. Porém, para quantidades maiores que 0,2 mol % de catalisador, observou-se um aumento na quantidade de oligômeros. Esse efeito indesejado pode ser atribuído a reações paralelas que ocorrem com o *tert*-butanol e compromete a conversão do glicerol a seus respectivos éteres.

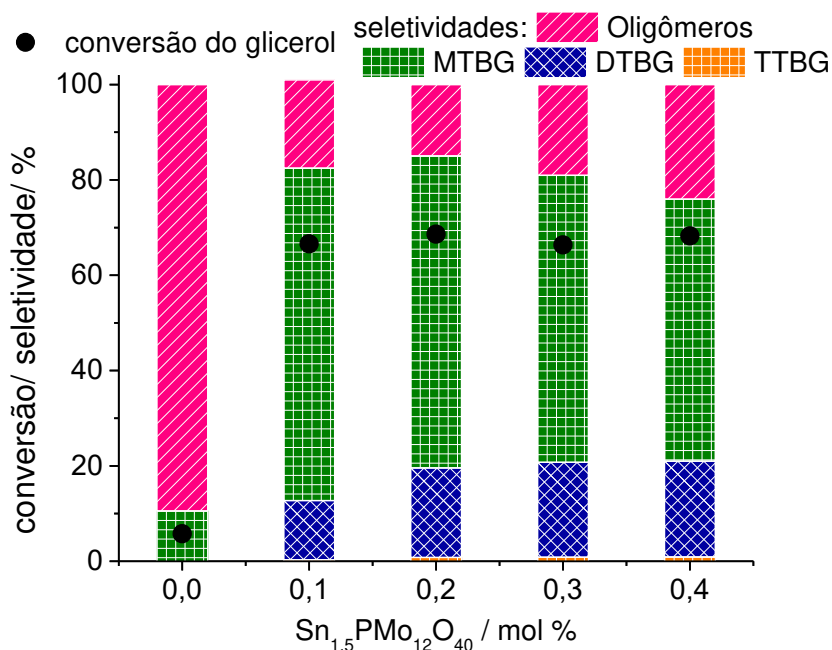


Figura 5-6: Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300 na reação de tercbutilação do glicerol^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,47 mmol), ATB (33,88 mmol), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Como discutido no Capítulo anterior, uma elevada carga de catalisador é capaz de gerar uma elevada quantidade de íons H^+ (*i.e.* via hidrólise dos cátions de Sn^{2+} pela água produzida na reação). A elevada quantidade de H^+ no meio favorece a oligomerização do isobutileno e compromete a conversão do glicerol (Cannilla *et al.*, 2014).

4.2.4. Efeito da estequiometria entre os reagentes glicerol e *terc*-butanol na reação de tercbutilação catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300

Para verificar a influência do excesso de reagente no equilíbrio da reação foi testado o efeito da proporção molar entre glicerol: *terc*-butanol (Figura 5-7).

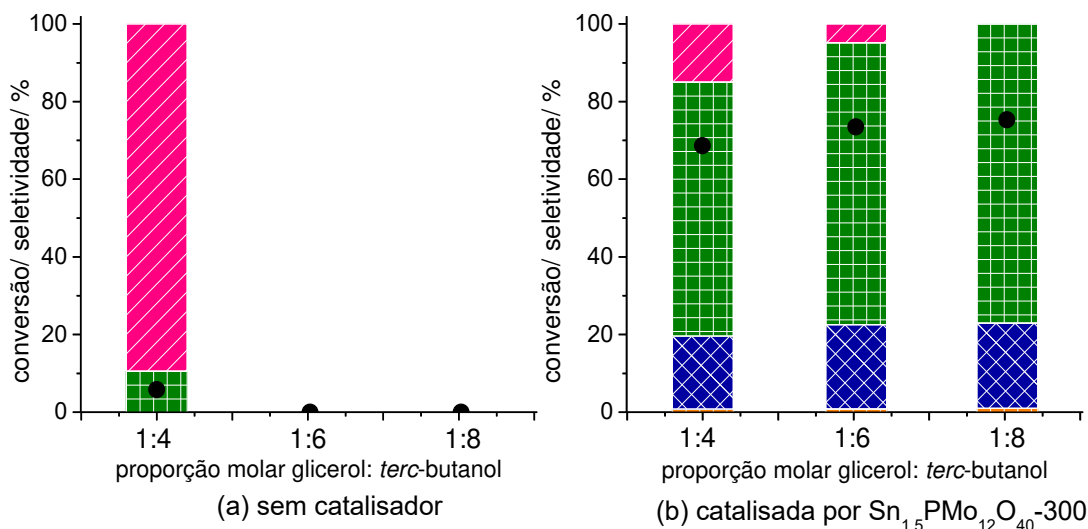


Figura 5-7: Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de *tert*-butilação do glicerol catalisada por Sn_{1,5}PMo₁₂O₄₀-300^a

^aCondições reacionais: Glicerol (8,5; 6,0 e 4,6 mmol), ATB (33,9, 35,8 e 36,8 mmol), catalisador (Sn_{1,5}PMo₁₂O₄₀-300, 0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Na presença de catalisador, embora não se observe um aumento significativo na seletividade dos éteres mais substituídos, o aumento da razão entre *tert*-butanol/ glicerol foi um aspecto chave para desfavorecer a produção de oligômeros. Em paralelo houve também um aumento na conversão do glicerol, nas reações catalisadas. Esse efeito observado em maiores excessos de *tert*-butanol se deve ao deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos. Na ausência de catalisador, praticamente não há conversão do glicerol aos éteres *tert*-butílicos independente da razão molar entre os reagentes. Nessas condições, os principais produtos são os oligômeros resultantes da condensação entre moléculas do reagente.

4.2.5. Efeito da temperatura na reação de *tert*-butilação do glicerol catalisada por Sn_{1,5}PMo₁₂O₄₀-300

Um parâmetro que pode afetar a conversão do glicerol e seletividade dos produtos por favorecer a produção de oligômeros é a temperatura da reação. Então o efeito da temperatura da reação foi testado variando-se a temperatura por 10 °C para quatro diferentes valores (*i.e.* 80, 90, 100 e 120 °C) (Figura 5-8). Reações não catalisadas foram realizadas (não mostradas aqui) e verificou-se que na ausência do catalisador apenas oligômeros são formados.

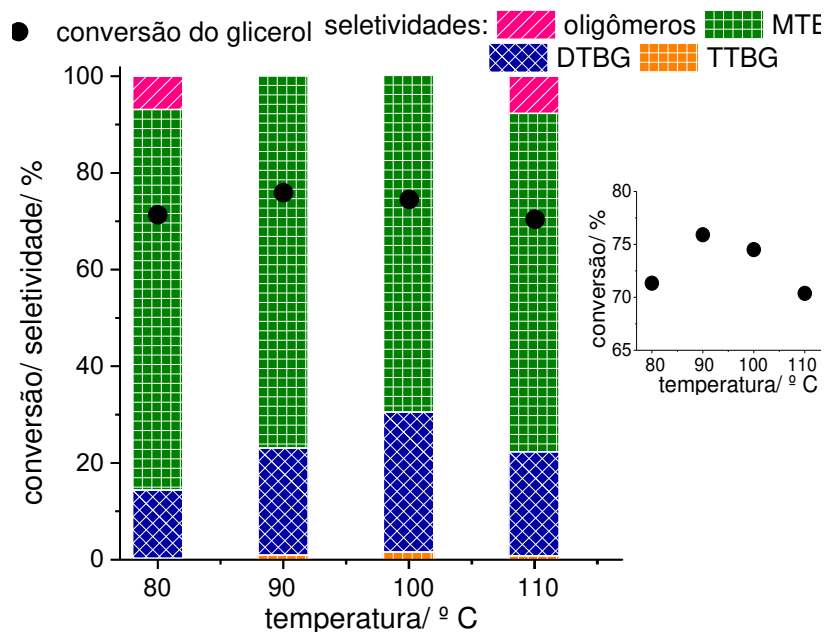


Figura 5-8: Efeito da temperatura da reação de terc-butilação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$ ^a

^aCondições reacionais: Glicerol (4,60 mmol), ATB (36,79 mmol), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$, 0,2 mol %), temperatura (80, 90, 100 e 110 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Devido ao aumento do número de colisões efetivas entre moléculas dos reagentes, o aumento da temperatura teve um impacto positivo na conversão do glicerol até 90 °C, e consequentemente na seletividade dos éteres até 100 °C, na qual o glicerol foi convertido somente a éteres. Contudo, em temperaturas mais elevadas a conversão do glicerol começa a diminuir e novamente há a formação de oligômeros. Esse efeito também foi observado por Estevez *et al.* durante a eterificação do glicerol catalisada por organossilico-fosfatos de alumínio. Segundo esses autores o efeito observado se deve a elevada temperatura e acidez do catalisador, que facilitam a desidratação do álcool e causam a oligomerização do isobuteno (ESTEVEZ *et al.*, 2017).

Outra explicação para o que foi observado no estudo de efeito da temperatura da reação é o aumento da fração de *terc*-butanol na fase vapor ao se elevar a temperatura. Isso foi discutido no Capítulo anterior por meio de previsões das frações molares líquido/ vapor do álcool (DA SILVA *et al.*, 2019).

4.2.6. Efeito do tempo na reação de *terc*-butilação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$

O efeito do tempo na reação foi estudado na presença do catalisador buscando-se descobrir o tempo em que a reação alcança o equilíbrio nas melhores condições testadas anteriormente (Figura 5-9).

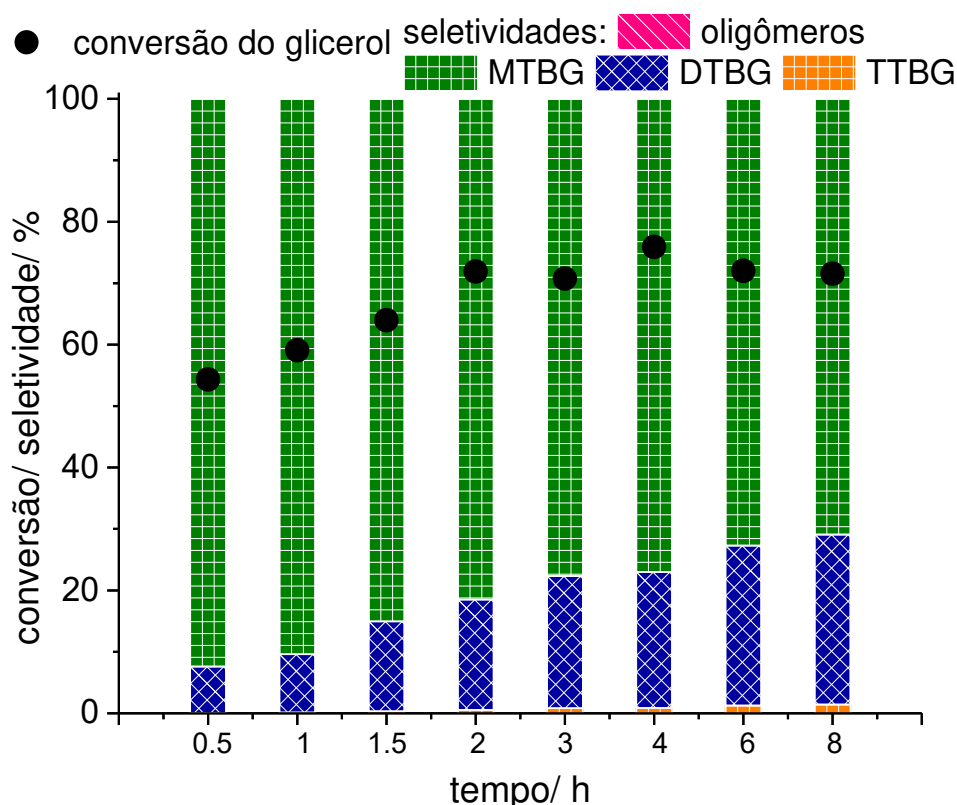


Figura 5-9: Efeito do tempo na reação de *terc*-butilação do glicerol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$ ^a

^aCondições reacionais: Glicerol (4,60 mmol), ATB (36,79 mmol), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40-300}$, 0,2 mol %), temperatura (80, 90, 100 e 110 °C), tempo (0,5, 1, 2, 3, 4, 6 e 8 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

O tempo de reação tem um impacto positivo na conversão do glicerol até as primeiras 2 h de reação, acima de 2 h a conversão se estabiliza por volta de 74 %. Essa estabilização da conversão do glicerol coincide também com a estabilização da pressão autógena do sistema, que após monitorada verificou-se um rápido aumento até os 120 min de reação. Isso comprova que um aumento na conversão do glicerol depende da desidratação do álcool *terc*-butílico a isobuteno, o qual é um dos responsáveis pelo aumento da pressão autógena do sistema.

Contudo, percebe-se um aumento gradativo na seletividade dos éteres mais substituídos. Ou seja, embora não se observe um aumento na conversão a MTBG após 2 h de reação, a conversão do MTBG a DTBG e de DTBG a TTBG ainda continuam ocorrendo. Então tempos

maiores de reação são importantes na seletividade dos produtos, para a formação de éteres mais substituídos.

4.3. Testes de recuperação e reuso do catalisador

A reusabilidade do fosfomolibdato de Sn(II) foi testada e sua recuperação foi possível através de um simples procedimento de extração líquido-líquido. No entanto, embora tenha sido quantitativamente recuperado do meio reacional (*i.e.* 100 %), o catalisador perdeu completamente sua eficiência catalítica após o primeiro ciclo de reação (Tabela 2).

Tabela 5-2: Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300^a

Ciclo	Conversão (%)	Seletividade (%)				Recuperação (%)
		TTBG	DTBG	MTBG	Oligômeros	
1	76	1	22	77	0	100
2	0	0	0	0	0	100

^aCondições reacionais: Glicerol (4,60 mmol), ATB (36,79 mmol), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,2 mol %), temperatura (90 °C), tempo (4 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (4 mL).

Para entender o motivo da perda da eficiência catalítica do $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300 obteve-se o espectro de IV-TF/RTA do material recuperado da reação, além de ter sido submetido novamente a titulação potenciométrica com *n*-butilamina (Figura 5-10).

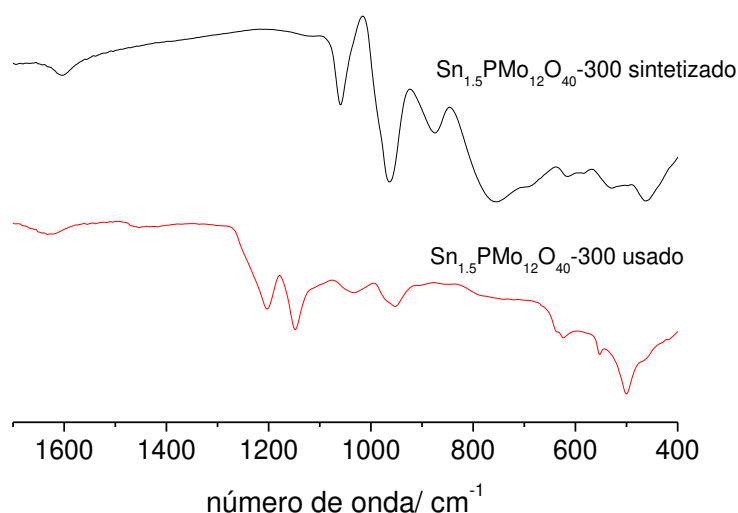


Figura 5-10: Espectros IV-TF dos catalisadores $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300 sintetizado e reutilizado

Há um grande deslocamento nas quatro bandas de absorção características das ligações da estrutura do ânion de Keggin (*i.e.* entre 700 e 1200 cm^{-1}), para maiores números de ondas. Esse deslocamento sugere alguma alteração do material. Como a estrutura primária do ânion ainda está presente, essas modificações ocorrem provavelmente a níveis de estrutura secundária.

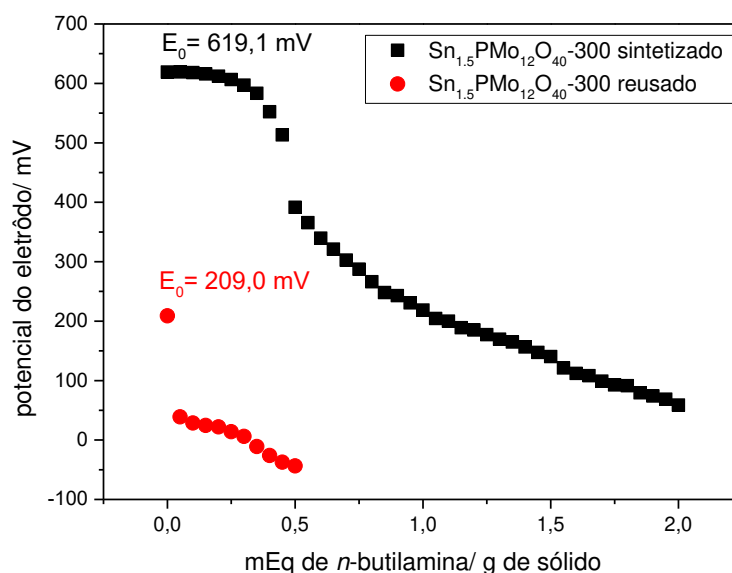


Figura 5-11: Titulação potenciométrica dos catalisadores $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300 sintetizado e reusado

As curvas de titulação potenciométrica do catalisador sintetizado e usado são comparadas na Figura 5-11. Por meio destas é possível concluir, devido ao deslocamento da inflexão da curva potenciométrica para próximo de zero, que o catalisador perde seus sítios ácidos durante sua reutilização. Também é notável a grande queda no potencial inicial do eletrodo indicando uma grande diminuição na força ácida do catalisador.

Os resultados indicam que o catalisador não foi capaz de suportar as condições hidrotérmicas e mecânicas da reação, o que levou a perda de seus sítios ácidos, imprescindíveis na desidratação do álcool *terc*-butílico a gás isobuteno. De fato, no reuso do catalisador não se percebeu a formação de gás. Este mesmo efeito de perda de acidez foi observado por Da Silva *et al.* durante testes de reusabilidade do $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em reações de eterificação do glicerol com álcool *terc*-butílico, onde a atividade do catalisador caiu gradativamente a cada reuso (DA SILVA *et al.*, 2019).

Uma alternativa a ser testada futuramente pelo grupo de pesquisa para contornar a essa perda da atividade catalítica seria suportar o catalisador em matrizes com elevada estabilidade hidrotérmica e mecânica, tal como SnO_2 (SRINIVAS *et al.*, 2016).

5. Conclusão

A variação no grau de substituição dos hidrogênios dos heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ por cátions de Sn^{2+} levou a mudanças principalmente a um nível secundário desses materiais (comprovado por DRX). O nível de substituição influenciou diretamente no tamanho do cristalito e provocou alterações no volume da célula unitária. A variação no número de hidrogênios preservou a estrutura primária do ânion de Keggin (comprovada por IV-TF/RTA e DRX) bem como características a um nível de estrutura terciária (área superficial e distribuição de tamanho de poros, comprovada por testes de adsorção/ dessorção de N_2). Os heteropolissais derivados dos três HPAs com diferentes níveis de Sn^{2+} herdaram a classificação dos precursores como materiais mesoporosos, porém próximos a fronteira com a faixa que os classificariam como materiais microporosos. Por meio de análises térmicas, verificou-se que a sequência de estabilidade térmica dos heteropolissais segue a mesma dos precursores HPAs (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) independentemente do nível de substituição. Contudo a substituição do primeiro próton por Sn^{2+} levou a uma diminuição mais acentuada na estabilidade térmica dos tungstatos (*i.e.* $\text{H}_2\text{SnSiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). A elevada força dos sítios ácidos dos precursores HPAs foi mantida nos respectivos heteropolissais, porém na medida em que se aumenta a quantidade de estanho no composto há uma pequena redução no número de sítios ácidos (comprovado por titulações potenciométricas com *n*-butilmina).

O efeito do grau de substituição dos HPAs na eficiência catalítica como catalisadores foram testadas na reação de *tert*-butilação do glicerol. Ambos os tungstatos apresentaram elevada eficiência independentemente do nível de substituição. Somente as modificações na estrutura secundária dos fosfomolibdatos levaram a uma eficiência catalítica diretamente dependente do nível de substituição dos hidrogênios por cátions de Sn^{2+} . Neste caso o aumento da quantidade de Sn^{2+} na estrutura levou a um aumento na atividade catalítica. Os testes catalíticos com o $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ levaram as melhores condições da reação com baixas quantidade de catalisador (*i.e.* 0,2 mol %, glicerol: *tert*-butanol 1:8, 363 K). Nessas condições foi possível chegar a 76 % de conversão do glicerol e 23 % de seletividade para os éteres mais substituídos sem a formação de oligômeros. Tempos maiores que 2 h de reação levam a maior seletividade para os éteres DTBG e TTBG. O catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ não resiste as condições reacionais e perde suas características ácidas após o primeiro ciclo de reação.

6. Referências

- CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, L.; FRUSTERI, F. Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. *Central European Journal of Chemistry*. V. 12, nº 12, p. 1248-1254, 2014.
- CHAVES, D. M.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA R. C.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. Glycerol esterification over Sn (II)-exchanged kegglin heteropoly salt catalysts: Effect of thermal treatment temperature. *Energy & Fuels*. V. 33, n. 8, p. 7705-7716, 2019.
- DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; CHAVES, D. M. Tin (II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. *Fuel*. V. 254, p. 115607, 2019.
- ESTEVEZ, R.; LOPEZ-PEDRAJAS, S.; LUNA, D.; BAUTISTA, F. M. Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 213, p. 42-52, 2017.
- KAMIYA, Y.; SANO, S.; MIURA, Y.; UCHIDA, Y.; OGAWA, Y.; IWASE, Y.; OKUHARA, T. Tungstosilicic acid $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ as a size-selective solid acid catalyst. *Chemistry Letters*. V. 39, p. 881–883, 2010.
- MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol—a critical review. *European journal of lipid science and technology*. V. 113, n. 1, p. 100-117, 2011.
- NDA-UMAR, U.; RAMLI, I.; TAUFIQ-YAP, Y.; MUHAMAD, E. An overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels. *Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals Catalysts*. V. 9, n. 1, p.15, 2019.
- OKUHARA, T.; WATANABE, H.; NISHIMURA, T.; INUMARU, K.; MISONO, M. Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis. *Chemistry of Materials*. V. 12, p. 2230-2238, 2000.
- RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 14, n. 3, p. 987-1000, 2010.
- SRINIVAS, M.; RAVEENDRA, G.; PARAMESWARAM, G.; PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with *tert*-butanol to synthesize biofuel additives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 413, p. 7-14, 2016.
- Tan, H. W.; Aziz, A. A.; Aroua, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 27, p. 118-127, 2013.

CAPÍTULO VI

**Conversão do ácido levulínico em levulínatos de alquila catalisada
por heteropolissais de estanho (II)**

RESUMO

Com a crescente demanda por biocombustíveis a biomassa lignocelulósica tem sido amplamente explorada por pesquisadores como fonte de combustíveis e de moléculas plataforma para biorefinarias. O ácido levulínico se destaca como uma das doze moléculas mais promissoras como precursor na síntese de inúmeros compostos químicos de relevância industrial. Dentre eles os levulinatos possuem inúmeras aplicações onde o uso de levulinatos de alquila de cadeia carbônica C6 – C9 se destacam como aditivos de combustíveis como a gasolina. Neste capítulo foi investigado um processo de valorização do ácido levulínico, transformando-o em levulinatos de alquila, por meio da reação de esterificação com diferentes álcoois. A atividade catalítica de diferentes heteropolissais tratados a 300 °C (i.e. $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) foi avaliada. Dentre os heteropolissais testados o $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$ foi o sal mais ativo como catalisador. O impacto dos principais parâmetros da reação foi investigado (i.e. temperatura, estequiometria dos reagentes, natureza do heteropoliânion de Keggin, concentração do catalisador) e na presença do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$ foi possível alcançar conversões e seletividades próximas a 100 % para a maioria dos álcoois testados. O catalisador foi facilmente separado do meio reacional e reutilizado em reações consecutivas sem perda de atividade.

ABSTRACT

With the growing demand for biofuels, lignocellulosic biomass has been widely explored by researchers as a source of fuels and platform molecules for biorefineries. Levulinic acid stands out as one of the twelve most promising molecules as a precursor in the synthesis of numerous chemical compounds of industrial relevance. Among them, levulinates have numerous applications where the use of C6 - C9 carbon chain alkyl levulinates stands out as fuel additives such as gasoline. In this chapter, a process for valorization of levulinic acid was investigated, transforming it into alkyl levulinates, through the esterification reaction with different alcohols. The catalytic activity of different heteropolysals treated at 300 °C (i.e. $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) was evaluated. Among the heteropolysals tested, $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 was the most active salt as catalyst. The impact of the main reaction parameters was investigated (i.e. temperature, reactants stoichiometry, nature of Keggin heteropolyanion, catalyst concentration) and in the presence of $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 it was possible to achieve conversions and selectivities close to 100% for most of the alcohols tested. The catalyst was easily separated from the reaction medium and reused in consecutive reactions without loss of activity.

1. Introdução

Grandes esforços para se minimizar os problemas relacionados a dependência energética dos combustíveis fósseis têm sido feitos por parte da comunidade científica mundial. Neste contexto a catálise possui um importante papel. O desenvolvimento de novos catalisadores alternativos para produção de bioaditivos de combustíveis, através de processos mais sustentáveis que se utilizem de fontes renováveis de biomassa, assumem uma posição estratégica.

A biomassa lignocelulósica possui grande potencial para reduzir a demanda de derivados do petróleo com grandes vantagens econômicas e ambientais. Se destaca como matéria-prima de origem renovável e fonte inesgotável de compostos de importância industrial, podendo fornecer moléculas plataformas para biorefinarias (De *et al.*, 2015.; CHEN *et al.*, 2017; TAN *et al.*, 2017). Dentre essas moléculas o ácido levulínico (AL) é um dos principais produtos, obtido por hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos (*i.e.* carboidratos), é um importante composto químico na síntese de fragrâncias, alimentos, fármacos e bioaditivos (PILEIDIS e TITIRICI, 2016; WANG *et al.*, 2012; WIDOM *et al.*, 2011).

Ésteres do AL, os levulínatos de alquila, possuem baixa toxicidade e quando misturados a combustíveis causam um efeito positivo em algumas das principais propriedades. Eles ajudam a estabilizar o ponto de centelha, diminuem a emissão de fumaça, melhoram a lubricidade e propriedades fluidas em baixas temperaturas (WIDOM *et al.*, 2011; DÉMOLIS *et al.*, 2014). Os levulínatos de alquila podem ser produzidos diretamente pela esterificação do AL com álcoois, na presença de catalisadores ácidos.

Reações de esterificação são tradicionalmente realizadas na presença de ácidos de Brønsted líquidos, tais como os ácidos clorídrico, *p*-toluenosulfônico e sulfúrico (BART *et al.*, 1994; MARCHETTI E ERRAZU, 2008; DE SANTI *et al.*, 2012). Esses processos catalisados por estes ácidos, embora forneçam elevados rendimentos dos levulínatos de alquila, causam problemas com corrosões, geram grandes volumes de efluentes de neutralização e são de difícil manuseio. Catalisadores sólidos com elevada acidez possuem grande potencial para substituir catalisadores homogêneos convencionais. Vilanculo *et al.* (2018) mostrou recentemente que Heteropoliácidos de Keggin (HPAs) são catalisadores mais eficientes do que os ácidos líquidos convencionais utilizados para conversão do AL a levulínato de etila (LE), devido sua maior acidez. Além da força ácida do catalisador, a maciez do ânion do ácido de Brønsted exerce um importante papel na sua atividade catalítica, em reações de esterificação. Martins *et al.* (2018)

demonstrou que ácidos de Lewis na forma de sais comerciais de Fe^{3+} também possuem atividade catalítica superior aos ácidos de Brønsted líquidos convencionais e de forma equiparada aos HPAs.

A substituição total ou parcial dos hidrogênios dos HPAs é uma alternativa que tem atraído pesquisadores para contornar suas desvantagens, tais como baixa área superficial e porosidade e elevada solubilidade em meios polares. A substituição desses hidrogênios por cátions metálicos permite se ajustar algumas propriedades como a natureza e força dos sítios ácidos (conferindo-lhes maior acidez de Lewis, por exemplo), estabilidade térmica e características cristalográficas (YAN *et al.*, 2010; PRADEEP *et al.*, 2010). Nosso grupo tem comprovado nos últimos anos que catalisadores de Sn^{2+} possuem boa atividade na valorização de derivados de biomassa e oleaginosas, em reações de transformação de compostos oxifuncionalizados em produtos de maior valor agregado (GONÇALVES *et al.*, 2011; FERREIRA E DA SILVA, 2013; DA SILVA *et al.*, 2015; MORAIS E DA SILVA, 2016; DA SILVA *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018, CHAVES E DA SILVA, 2019).

Enfim, poucos relatos de HPAs substituídos com estanho(II) estão presentes na literatura, mas já demonstram o potencial desses materiais para transformações que valorizem derivados de biomassa. Wang *et al.* (2014) alcançou rendimentos maiores que 70 % na conversão de ácidos graxos a ésteres catalisada por SnPW, Pinheiro *et al.* (2019) relata a produção de levulinatos de alquila na presença de $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, com elevados rendimentos (*i.e.* > 60 %), a partir de carboidratos. Da Silva *et al.* (2019) alcançou 90 % de conversão do glicerol e 90 % de seletividade para éteres em reação de *terc*-butilação catalisada por $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Recentemente, Chaves *et al.* (2019-a) demonstrou que o $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é um catalisador eficiente e facilmente reutilizável na reação de esterificação do ácido acético com glicerol, para produção de bioaditivos.

Neste contexto, no presente trabalho, estudou-se a atividade catalítica do ácido fosfotúngstico substituído por cátions de Sn^{2+} (*i.e.* $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) na conversão do AL a ésteres com cadeia carbônica de tamanho adequado para adição a gasolina (*i.e.* $\text{C}_6 - \text{C}_9$). Os estudos foram realizados em soluções alcoólicas avaliando-se os principais parâmetros reacionais (*i.e.* natureza do catalisador, concentração catalítica, temperatura, proporção molar dos reagentes e natureza da cadeia carbônica dos álcoois). A reusabilidade do catalisador (*i.e.* recuperação seguida de reuso) foi também avaliada.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, calcinado a 300 °C, na reação de conversão do Ácido Levulínico em Levulinatos de Alquila.

2.2. Objetivos específicos

- Verificar o efeito de parâmetros da reação de esterificação do AL com etanol na atividade catalítica do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$ (*i.e.*, estequiometria dos reagentes, concentração do catalisador, temperatura da reação).
- Realizar testes de reusabilidade do catalisador, ou seja, recuperar e reutilizar o catalisador consecutivamente na reação de esterificação do AL com etanol, nas condições mais adequadas.
- Avaliar o efeito da cadeia carbônica do álcool (*i.e.* $\text{C}_1 - \text{C}_4$) na reação de esterificação do AL por meio da substituição do etanol por outros álcoois (*i.e.* metanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol e *terc*-butanol).

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram obtidos de fonte comercial e usados sem tratamento prévio. Ácido levulínico ($\geq 97\%$), metanol (99,8 %), butan-1-ol (99,8 %), propano-1-ol (99,7 %), butan-2-ol ($\geq 99,5\%$), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e SnCl_2 ($\geq 98\%$) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Etanol ($\geq 99,8\%$) e Diclorometano (99,5 %) foram obtidos da Êxodo científica. Propano-2-ol ($\geq 99,5\%$) e *tert*-butanol ($\geq 99\%$) foram adquiridos da Neon. Dodecano (99 %) foi adquirido da Vetec. Acetato de etila ($\geq 99,5\%$) foi adquirido da Alphatec.

O $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$ usado foi sintetizado no Laboratório de catálise Homogênea e Heterogênea, DEQ/UFV. A síntese e caracterização estão descritas e discutidas no Capítulo 1.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do AL com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$

Todos os testes catalíticos foram conduzidos em reator de vidro tritubulado (50 mL), em banho de glicerina termostaticado e sob agitação magnética. Tipicamente, o ácido levulínico (*i.e.*, 8,0 mmol) era adicionado no balão seguido da adição de etanol (*i.e.* 144,0 mmol), padrão interno (*i.e.*, 0,100 mL de dodecano) e o catalisador (*i.e.* 0,6 mol % em relação ao ácido

levulínico). Após o reator acoplado ao condensador ele foi imerso no banho-maria a 60 °C e a reação foi monitorada por 4 h.

3.3. Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos e caracterizações

3.3.1. Cromatografia gasosa (CG-FID)

Amostras foram coletadas periodicamente (0,5 mL a cada 1 h, exceto para as reações na ausência de catalisador que eram amostradas apenas ao término da reação) e analisadas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), com detector de ionização por chama (FID). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, permanece por 1 min, taxa de aquecimento de 20 °C/min, até 250 °C, permanece por mais 1 min (10,5 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂ (2,41 mL min⁻¹), volume de injeção de 0,4 µL e razão de Split 1/30.

3.3.2. Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM)

Os espectros de massas dos éteres *terc*-butílicos do glicerol foram obtidos em um Espectrômetro de Massas modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a um Cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Carbowax 20M (30m, x 0,25mmID x 0,25µm) e He como gás de arraste a 1,18 mL/ min. As condições do método foram as mesmas utilizadas para o CG-FID. A fonte de íons e o injetor foram mantidos a 250 e 200 ° C, respectivamente. O detector de massas foi operado no modo de impacto de elétrons a 70 eV, com uma varredura de razão massa carga (m/z) na faixa de 0-400.

3.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/ RTA)

Os espectros IV-TF relacionados aos testes de reusabilidade do catalisador foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ no equipamento Varian 660-IR, no departamento de química da UFV.

3.3.4. Difração de raios-X

Os Difratoogramas de raios-X de pó do catalisador reusado foram obtidos no Departamento de Física, no aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni.

A potência do tubo foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. O ângulo 2θ variou de 5 a 80 ° em 1° / min.

3.4. Procedimento de recuperação do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Um procedimento de extração líquido-líquido foi adotado para recuperação do catalisador. Após término da reação o excesso de álcool na mistura reacional foi evaporado por completo (*i.e.*, $\cong 9,5$ mL) sob vácuo. A mistura de produtos e catalisador foi adicionada à 10 mL de H_2O . Essa nova mistura foi lavada 3 vezes com acetato de etila ou diclorometano (*i.e.*, total de 45 mL) para extração dos produtos e substrato remanescente. A suspensão aquosa resultante foi novamente evaporada (90 °C, 500 KPa de vácuo), restando apenas o catalisador sólido pronto a ser reutilizado após secagem.

3.5. Identificação dos produtos

Os produtos majoritários da reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois de cadeias C_1 a C_4 foram identificados em trabalhos previamente publicados (MARTINS, RODRIGUES e DA SILVA, 2018; VILANCULO, DE ANDRADE e DA SILVA, 2018). Então características dos cromatogramas CG-DIC (*i.e.*, tempo de retenção e ordem de eluição dos compostos) e espectros de massas (*i.e.*; CG-EM) obtidos foram comparados com cromatogramas dos produtos injetados puros.

Análises de similaridade com bibliotecas de espectros de massas (*i.e.*, Willey e NIST) auxiliaram na identificação dos produtos. Os fragmentogramas dos produtos a seguir, obtidos no CG-EM, podem ser consultados nos Anexos deste Capítulo: 4-oxopentonoato de metila (levulinato de metila); 4-oxopentonoato de etila (levulinato de de etila); 4-oxopentonoato de propila (levulinato de de propila); 4-oxopentonoato de isopropila (levulinato de isopropila); 4-oxopentonoato de butila (levulinato de butila); 4-oxopentonoato de isobutila (levulinato de isobutila); 4-oxopentonoato de *terc*-butila (levulinato de de *terc*-butila); 5-metilfuran-2(3H)-ona (α -Angelica lactona); 5-metoxi-5-metildiidrofuran-2(3H)-ona (*pseudo*- Levulinato de metila); 5-etoxi-5-metildiidrofuran-2(3H)-ona (*pseudo*-Levulinato de etila); 5-metil-5-propoxidiidrofuran-2(3H)-ona (*pseudo*-Levulinato de propila); 5-isopropoxi-5-metildiidrofuran-2(3H)-ona (*pseudo*-Levulinato de isopropila); 5-butoxi-5-metildiidrofuran-2(3H)-ona (*pseudo*-Levulinato de butila); 5-isobutoxi-5-metildiidrofuran-2(3H)-ona (*pseudo*-Levulinato de isobutila).

3.6. Análises quantitativas

A conversão do substrato foi calculada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente de ácido levulínico (dado pelo modelo fornecido pela curva analítica) em cada cromatograma, segundo a equação 6-1:

$$\% \text{ de conversão} = 100 \cdot \frac{(A_i - A_r)}{A_i} \quad \text{Equação 6-1}$$

A_i é a concentração inicial do substrato no sistema e A_r é a concentração remanescente na alíquota analisada.

A seletividade para os produtos formados foi calculada através da relação entre área total dos picos de CG dos produtos divididos por um fator de correção (equivalente a quantidade do substrato convertido) e a área formada do pico de CG do produto em questão, dividida por um fator de correção adequado, em cada cromatograma, segundo a equação 6-2:

$$\% \text{ Seletividade} = \frac{A_p}{A_{tp}} \cdot 100 \quad \text{Equação 6-2}$$

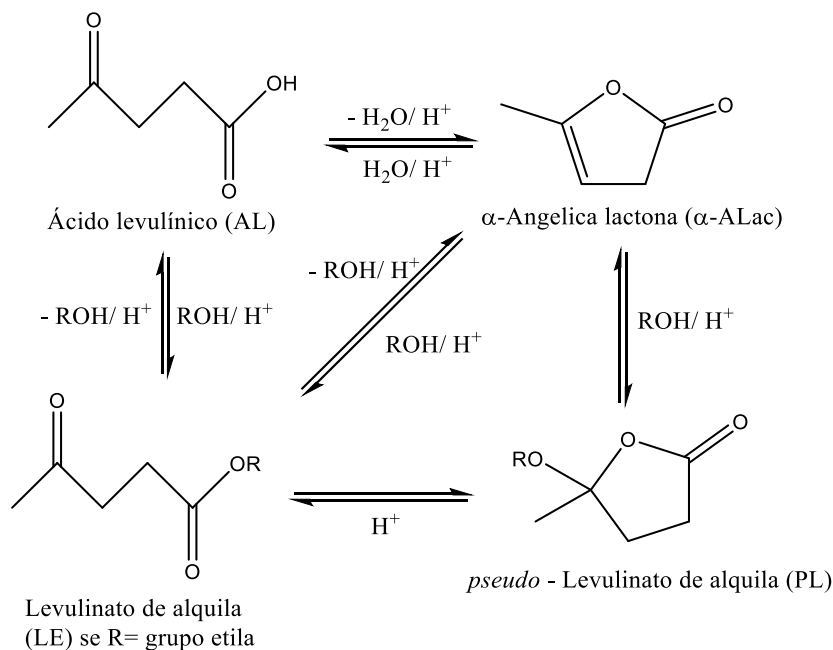
A_p = Área corrigida do pico de CG do produto de interesse na alíquota analisada; A_{tp} = Área total dos picos de CG corrigidos dos produtos formados.

Os fatores de correção determinados para as áreas dos ésteres em relação a área do ácido levulínico foram de 1,66 para os levulinatos de metila, 2,12 para os levulinatos de etila, 2,75 para os levulinatos de alquila com cadeia carbônica C_3 e de 2,97 para os levulinatos de alquila de cadeia C_4 . Os fatores de correção foram validados pelo balanço de massa da reação.

O cromatograma de uma alíquota da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol (analisada em CG-DIC) pode ser encontrado nos Anexos deste capítulo.

4. Resultados e discussões

Embora a transformação do ácido levulínico em seu respectivo levulinato de alquila possa ser feita diretamente pela adição de álcool na presença de catalisadores ácidos (*i.e.* transformação alvo deste trabalho), existe um equilíbrio envolvendo reações paralelas com formação de outros produtos (Esquema 6-1).



Esquema 6-1: Equilíbrios envolvidos na reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois catalisada por HPAs. Adaptado de Yi *et al.* (2017)

Durante as reações de esterificação do AL, além do produto desejado, detectamos via CG-EM a presença de α -ALac e também de *pseudo*-levulinatos de alquila (PL) (Esquema 6-1). Na presença de álcool e catalisador ácido a produção de levulinatos de alquila pode ser realizada também a partir da conversão de α -ALac (α -Angélica lactona) (YI *et al.*, 2017). A desidratação do AL (*i.e.* via ciclização) na presença de ácido leva a formação da α -ALac, que na presença de álcool sofre uma reação de adição a ligação dupla formando o PL. O PL no meio ácido e na presença de álcool sofre transesterificação formando o respectivo levulinato de alquila (AL-SHAAL *et al.*, 2015; YI *et al.*, 2017).

4.1. Estudos preliminares na reação de esterificação do AL

Testes iniciais foram feitos para verificar se as condições escolhidas de acordo com a literatura eram adequadas para o estudo dos parâmetros da reação. As reações foram realizadas na ausência e na presença do catalisador Sn_{1.5}PW₁₂O₄₀-300 a 0,2 mol % em relação ao AL.

Etanol (EtOH) foi usado como álcool reagente na proporção de 1/18 de AL/EtOH, e as reações foram feitas a temperatura ambiente (Figura 6-1) e a 60 °C (Figura 6-2).

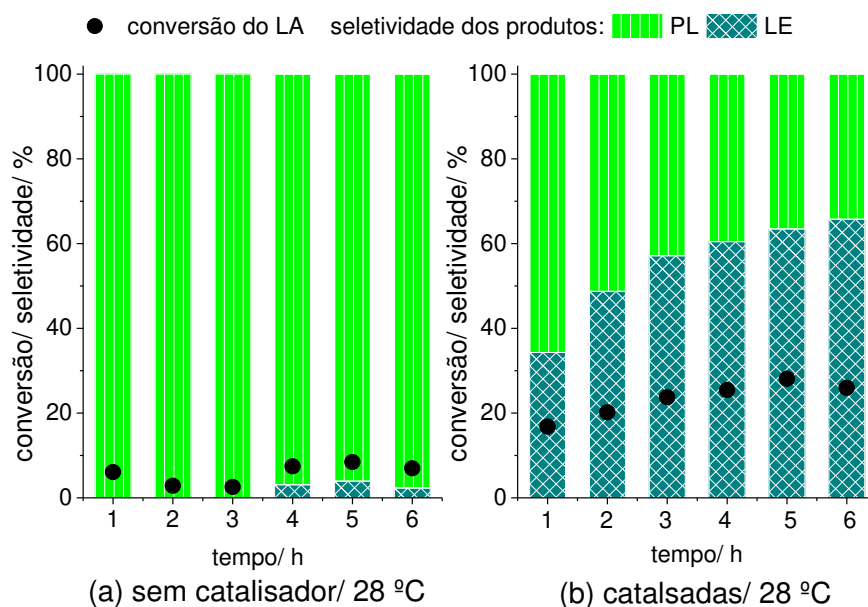


Figura 6-1: Esterificação do LA com etanol a 28 °C na ausência (a) e na presença de catalisador (b)^a

^aCondições reacionais: LA (8 mmol), Etanol (144 mmol), temperatura (28 °C), catalisador (Sn_{1.5}PW₁₂O₄₀-300, 0,2 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

A conversão do AL ocorreu mesmo na ausência de catalisador, formando o *pseudo*-Levulinato de etila (PLE) como produto majoritário da reação (Figuras 6-1 (a) e 6-2 (a)). Contudo apesar de um excesso de EtOH apenas pobres conversões foram alcançadas nessa condição. A adição do catalisador na reação, mesmo em baixas concentrações, teve um impacto positivo na conversão do AL, e alterou bruscamente a seletividade da reação em ambas as temperaturas testadas (*i.e.* 28 °C e 60 °C) (Figuras 6-1 (b) e 6-2 (b)). Na presença do catalisador o LE passou a ser o produto majoritário da reação.

É notável, ao se comparar as Figuras 6-1 (b) e 6-2 (b), que a reação é sensível a temperatura. Em temperaturas mais elevadas há um aumento significativo na conversão do AL, o qual é convertido quase que totalmente a LE. Naturalmente esse efeito se deve ao aumento dos choques efetivos entre as moléculas dos reagentes.

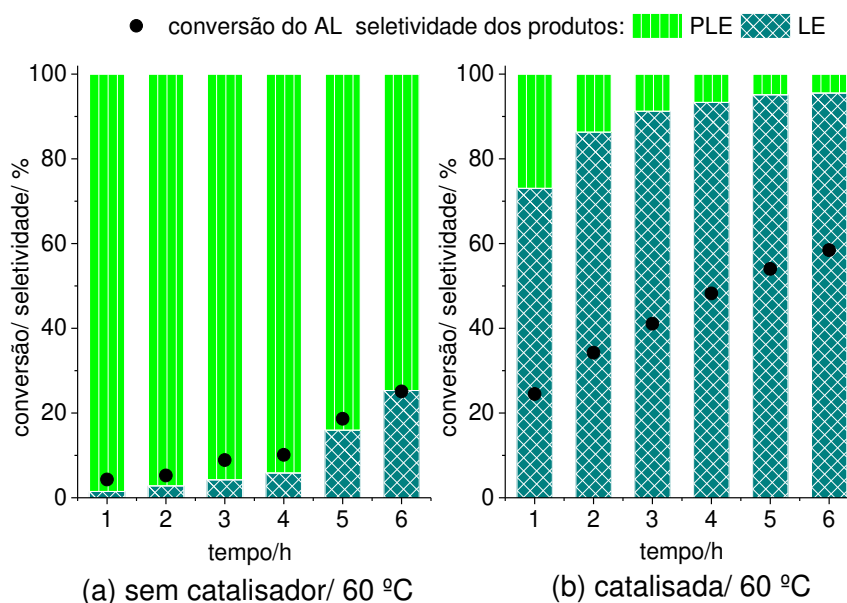


Figura 6-2: Esterificação do LA com etanol a 60 °C na ausência (a) e na presença de catalisador (b)^a

^aCondições reacionais: LA (8 mmol), Etanol (144 mmol), temperatura (60 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,2 mol %), tempo (6 h), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

Por promover maiores rendimentos do produto desejado LE as condições reacionais usadas a 60 °C foram mantidas como padrão para os estudos subsequentes dos parâmetros da reação (*i.e.* natureza do catalisador, concentração do catalisador, proporção molar entre os reagentes, temperatura da reação).

4.2. Efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação do AL com etanol

Para avaliar a natureza do catalisador na reação de esterificação do AL com EtOH, comparou-se a atividade catalítica de três heteropolissais de Sn(II) e seus respectivos precursores HPAs (*i.e.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) e SnCl_2 . Para tal comparação os catalisadores foram usados em quantidades equivalentes de cátions (*i.e.*, H^+ ou Sn^{2+}) referente aos 0,2 mol % do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ utilizado nos estudos anteriores (Figura 6-3).

Todos os compostos testados foram capazes de catalisar a conversão do AL a EL como produto majoritário. Destaca-se que a atividade catalítica de todos os três heteropolissais de Sn(II) foram superiores aos seus precursores HPAs, e que por sua vez, a atividade dos três HPAs foram superiores a do SnCl_2 (Figura 6-3). Esses resultados sugerem que há uma grande vantagem ao se utilizar catalisadores que possam fornecer tanto sítios ácidos de Lewis quanto

os de Brønsted. No Capítulo anterior foi demonstrado que os cátions de Sn^{2+} são passíveis de serem hidrolisados por moléculas de H_2O , gerando assim H^+ no meio reacional.

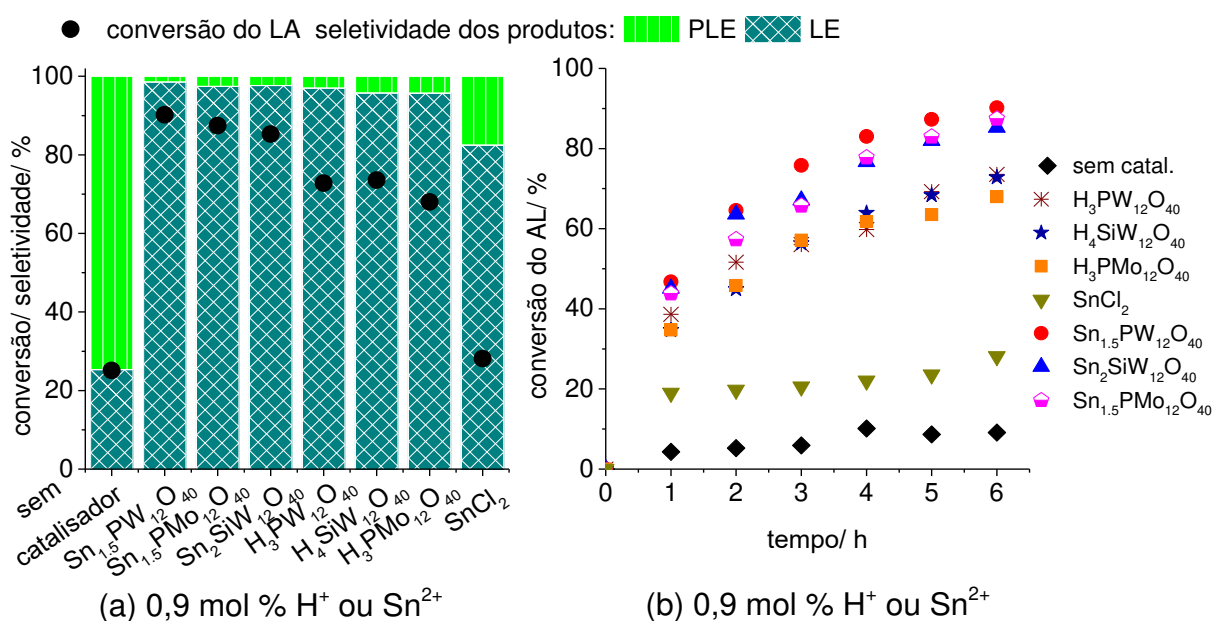


Figura 6-3: Efeito da natureza do catalisador na conversão do AL a EL com EtOH comparado por cátions H^+ ou Sn^{2+} ^a

^aCondições reacionais: AL (8 mmol), EtOH (144 mmol), temperatura (60 °C), catalisadores ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -300, $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 e seus precursores $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e SnCl_2 ; 0,9 mol % de H^+ ou Sn^{2+}), padrão interno (dodecano, 0,100 mL).

É possível determinar a ordem de atividade dos catalisadores em termos da conversão do AL ao LE como $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cong \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{SnCl}_2$. Esses resultados concordam com a literatura para os HPAs testados nessa mesma reação (VILANCULO *et al.*, 2018) e com maiores valores de pK_a atribuídos aos HPAs contendo W (TIMOFEEVA, 2003).

Experimentos de RMN e cálculos de DFT demonstraram que os hidrogênios do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ estão localizados nos oxigênios terminais do ânion de Keggin, ao passo que no $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ estão localizados nos oxigênios- μ_2 em ponte (MICEK-ILNICKA, 2009). Essas duas posições diferentes demonstram porque o $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é um catalisador mais ácido (em termos dos hidrogênios gerados por hidrólise) que o $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, e portanto, mais ativo.

4.3. Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do AL com etanol

Apesar de que a concentração do catalisador não exerce efeito no equilíbrio da reação, este efeito foi estudado a fim de se estabelecer qual a menor quantidade de catalisador deve ser usada para se alcançar a maior conversão, em um menor intervalo de tempo, independente de se alcançar ou não o equilíbrio (Figura 6-4).

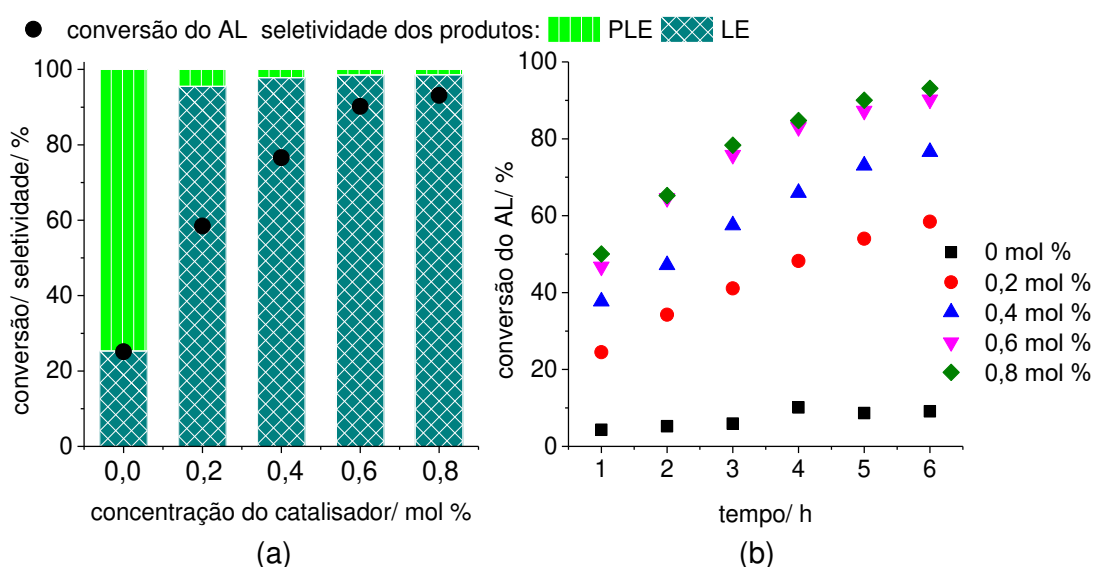


Figura 6-4: Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do AL com EtOH^a

^aCondições reacionais: AL (8 mmol), Etanol (144 mmol), temperatura (60 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,2, 0,4, 0,6 and 0,8 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

O aumento da quantidade de catalisador significa uma maior quantidade de sítios ativos e leva a maiores taxas de conversão. Por isso um aumento na concentração do catalisador levou a um aumento na conversão do AL e desfavoreceu a formação de PLE (Figura 6-4). Porém, para valores maiores do que 0,6 mol % de catalisador não se observa um aumento apreciável na conversão do AL.

O efeito observado, sobre a conversão permanecer constante a partir de uma certa quantidade de catalisador, é também relatado na literatura (MARTINS *et al.*, 2018; VILANCULO *et al.*, 2018). Segundo os autores, é provável que isso ocorra devido a produção de água na reação, que desloca o equilíbrio na direção dos reagentes. Embora esse efeito possa ser contornado com a adição de agentes secantes a reação ou com o uso de aparato Dean-Stark, isso está fora do escopo do trabalho.

Pelo perfil das curvas na Figura 6-4 (b) é possível dizer ainda que tempos maiores do que 6 h de reação são requeridos para se alcançar o equilíbrio da reação.

4.4. Efeito da temperatura na reação de esterificação do AL com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

A temperatura da reação pode ter papel decisivo no favorecimento dos possíveis produtos representados no Esquema 6-1. Esse efeito foi estudado variando-se a temperatura da reação de 28 a 70 °C (Figura 6-5). A taxa de colisões efetivas entre as moléculas dos reagentes aumenta na medida em que se aumenta a temperatura e, portanto, eleva as taxas iniciais da reação. Esse foi o efeito também observado nas reações catalisadas, Figuras 6-5 (b) e 6-5 (c).

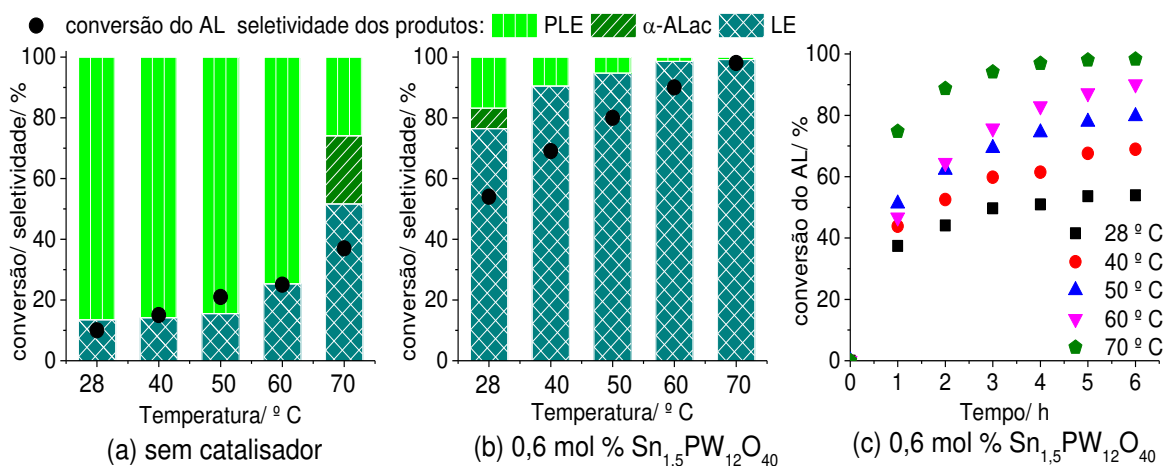


Figura 6-5: Efeito da temperatura na reação na esterificação do AL com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300^a

^aCondições reacionais: AL (8 mmol), Etanol (144 mmol), temperatura (28, 40, 50, 60 e 70 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,6 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

As conversões do AL foram melhoradas ao se aumentar a temperatura da reação e a conversão mais elevada (*ca.* 98 %) foi encontrada na maior temperatura testada (*i.e.* 70 °C). Seguindo a mesma tendência, a seletividade do produto de interesse LE foi aumentada ao se elevar a temperatura, alcançando se 99 % de seletividade a 70 °C. Os equilíbrios representados no Esquema 6-1 nos permite explicar que isso ocorre porque ambos, α -ALac e PLE podem ser convertidos ao LE. Dessa forma a temperatura exerce sobre suas moléculas o mesmo efeito que exerce sobre as moléculas dos reagentes iniciais AL e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aumentando o grau de colisões efetivas entre as mesmas.

É possível concluir também que na presença de catalisador, temperaturas mais baixas favorecem a produção de α -ALac e PLE. Na contramão dessa observação, na ausência de catalisador (Figura 6-14 (a)), temperaturas mais altas favorecem a formação de α -ALac e do LE, desfavorecendo a formação de PLE.

4.5. Efeito da proporção molar entre os reagentes na reação de esterificação do AL com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Para avaliar a eficiência do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 na reação de esterificação em diferentes proporções molares dos reagentes AL e etanol, as proporções molares foram avaliadas com excesso do álcool, inicialmente na faixa de 1:9 a 1:21 (Figura 6-6).

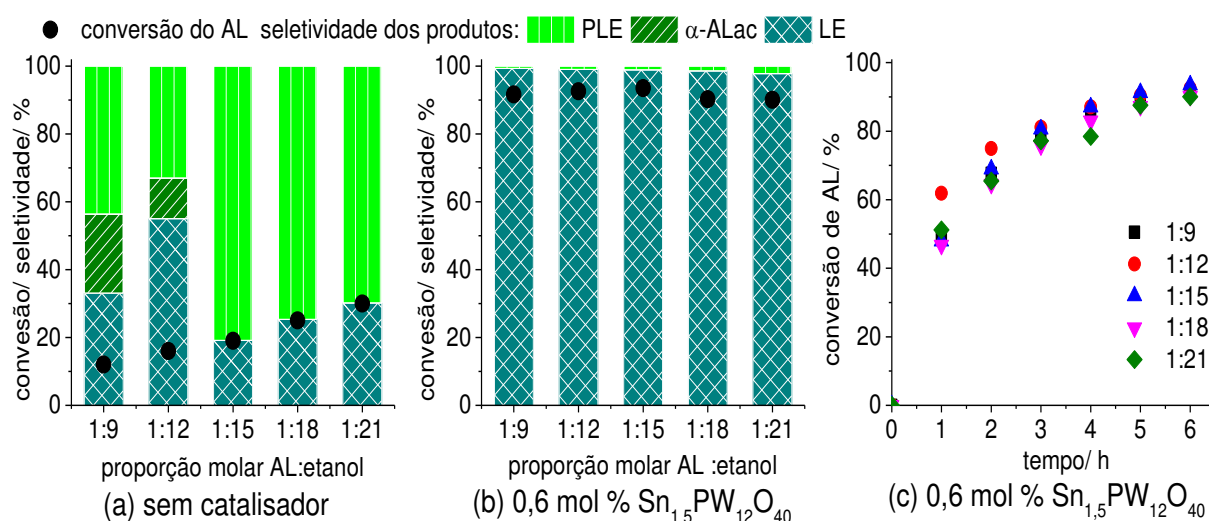


Figura 6-6: Efeito da proporção molar dos reagentes na conversão de AL a LE com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ na ausência (a) e presença do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 (b,c)^a

^aCondições reacionais: AL (14,9, 11,6, 9,6, 8,00 e 7,0 mmol), Etanol (133,9, 139,6, 143,3, 144,0 e 147,8 mmol), temperatura (60 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,6 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

Com 0,6 mol % de catalisador a variação da proporção molar entre os reagentes não teve efeito sobre a conversão (sejam nas taxas iniciais ou finais da reação) e seletividade do LE. A conversão do AL e a seletividade do LE permaneceram constantes (*i.e.* aproximadamente 90 % e 99 % respectivamente). Nas reações na ausência do catalisador percebe-se que em menores excessos de etanol a formação de α -ALac é favorecida.

Visando observar o efeito da variação da proporção molar dos reagentes na reação, novos experimentos foram realizados na presença de menores quantidades de catalisador (*i.e.* ,2 mol %) e a partir de um menor excesso de etanol (*i.e.* 1:6 AL: etanol) (Figura 6-7).

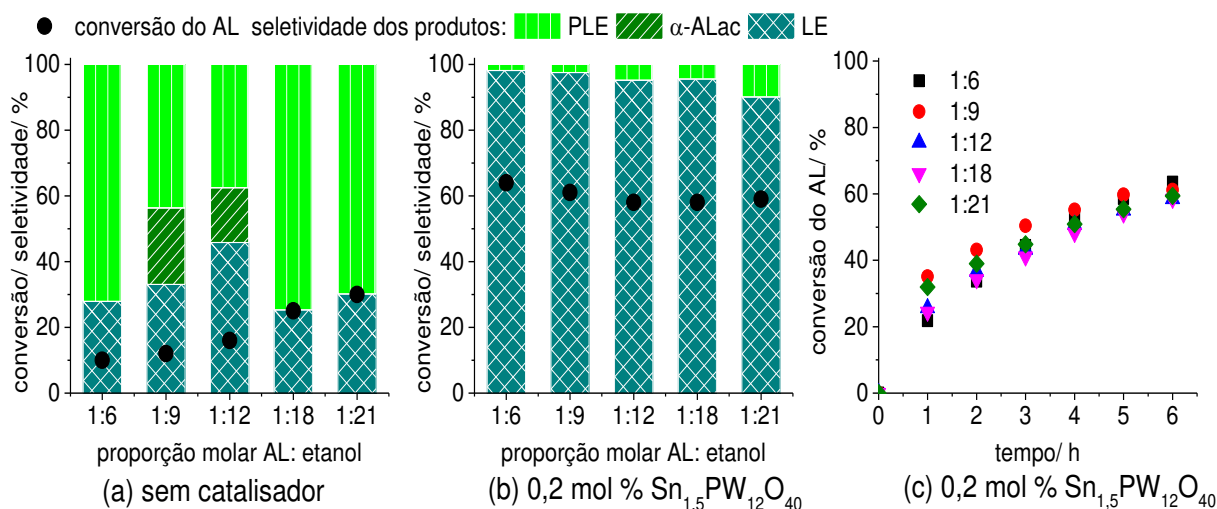


Figura 6-7. Efeito da proporção molar dos reagentes na conversão de AL a LE com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ na ausência (a) e presença de 0,2 mol % de $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 (b, c)^a

^aCondições reacionais: AL (20,6 14,9, 11,6, 8,0 e 7,0 mmol), Etanol (123,7, 133,9, 139,6, 144,0 e 147,8 mmol), temperatura (60 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, 0,2 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

Novamente não foi possível observar o efeito que a variação da proporção molar exerce sobre a conversão do AL na presença de catalisador. Não obstante, é possível visualizar uma tênue tendência na seletividade dos produtos. Na presença do catalisador em concentrações mais baixas, ao se aumentar o excesso do álcool, há um leve favorecimento da formação de PLE. Todavia o LE continua sendo o produto majoritário com alta seletividade (*i.e.* $\geq 90\%$).

Nos experimentos anteriores, ao se variar a proporção molar dos reagentes, a quantidade de catalisador foi mantida constante em relação ao substrato AL. O volume da reação permaneceu constante, o que significa que a concentração do catalisador diminuiu proporcionalmente ao AL, ao se aumentar o excesso do álcool. Então novos experimentos foram realizados para se avaliar o efeito da estequiometria dos reagentes ao se manter a quantidade de catalisador fixa. Para isso os experimentos da Figura 6-6 foram repetidos, desta vez fixando-se a quantidade de catalisador equivalente a 0,6 mol % da proporção de 1:21 AL: etanol (*i.e.* $4,5 \mu\text{molL}^{-1}$ de catalisador) (Figura 6-8).

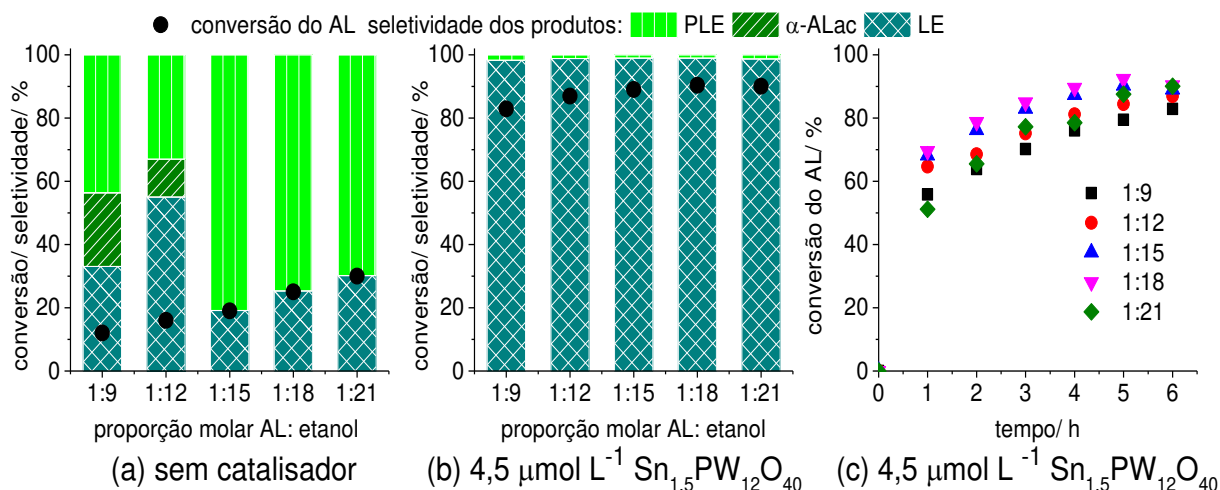


Figura 6-8. Efeito da proporção molar dos reagentes na conversão de AL a LE com EtOH na ausência (a) e presença de concentração fixa de $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 (b, c)^a

^aCondições reacionais: AL (14,9, 11,6, 9,6, 8,00 e 7,0 mmol), Etanol (133,9, 139,6, 143,3, 144,0 e 147,8 mmol), temperatura (60 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300, $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ equivalente a: 0,28, 0,36, 0,44, 0,53 e 0,60 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

Novamente não se observa uma variação muito expressiva na conversão do AL e seletividade do LE ao se variar a estequiometria dos reagentes. Contudo, um tímido aumento na conversão do AL pode ser notado a medida em que se aumenta o excesso do álcool (Tabela 6-7) nas reações catalisadas. Neste caso, a medida em que se aumenta o excesso de álcool com o volume da reação constante, a concentração do AL é diminuída. Automaticamente a concentração do catalisador em relação ao AL é aumentada. Então presenciamos o mesmo efeito visto anteriormente no estudo da concentração do catalisador.

De forma semelhante ao proposto por Pasquale *et al.* (2012) essa observação sugere que o catalisador é responsável por ativar a carboxila da molécula de AL. De fato, é proposto na literatura para reações envolvendo compostos carbonílicos e catalisadores de Sn^{2+} , que esse catalisador é responsável pela ativação do grupo carbonila (CHAVES *et al.*, 2019a, CHAVES *et al.*, 2019b). A despeito de se utilizar grandes excessos de álcool na reação de esterificação do AL, deve-se notar que se trata de um reagente facilmente destilado e reutilizado na reação.

Tabela 6-1: Efeito da proporção molar dos reagentes na conversão de AL a LE com EtOH na ausência e presença de concentração fixa de 42 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de catalisador^a

Exp.	Sn _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀		Proporção molar AL: EtOH	Conversão (%)	Seletividade (%)		
	$\mu\text{mol L}^{-1}$	mol %			EL	α -ALac	PLE
1	0	0	1:9	12	33	23	44
2	0	0	1:12	16	60	12	28
3	0	0	1:15	19	20	0	80
4	0	0	1:18	25	25	0	75
5	0	0	1:21	30	43	0	57
6	4,5	0,3	1:9	83	98	0	2
7	4,5	0,4	1:12	87	99	0	1
8	4,5	0,5	1:15	89	99	0	1
9	4,5	0,6	1:18	90	99	0	1
10	4,5	0,7	1:21	90	99	0	1

^aCondições reacionais: AL (14,9, 11,6, 9,6, 8,00 e 7,0 mmol), Etanol (133,9, 139,6, 143,3, 144,0 e 147,8 mmol), temperatura (60 °C), catalisador (Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀-300, 42 $\mu\text{mol L}^{-1}$ equivalente a: 0,28, 0,36, 0,44, 0,53 e 0,60 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

4.6. Efeito da cadeia carbônica do álcool na reação de esterificação do AL catalisada por Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀

A cadeia carbônica do álcool reagente pode influenciar no rendimento dos produtos. Grupos volumosos próximos a hidroxila dificultam o ataque do álcool a carboxila do AL. Para verificar esse efeito e obter ésteres com cadeias carbônicas do tamanho de moléculas da gasolina (*i.e.* C₆ - C₉) foram feitas reações com álcoois representados na Figura 6-9: primários (*i.e.* MeOH, EtOH, PrOH, BuOH e iso-BuOH), secundários (*i.e.* iso-PrOH) e terciário (*i.e.* *terc*-BuOH) na presença e ausência do catalisador Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀-300.

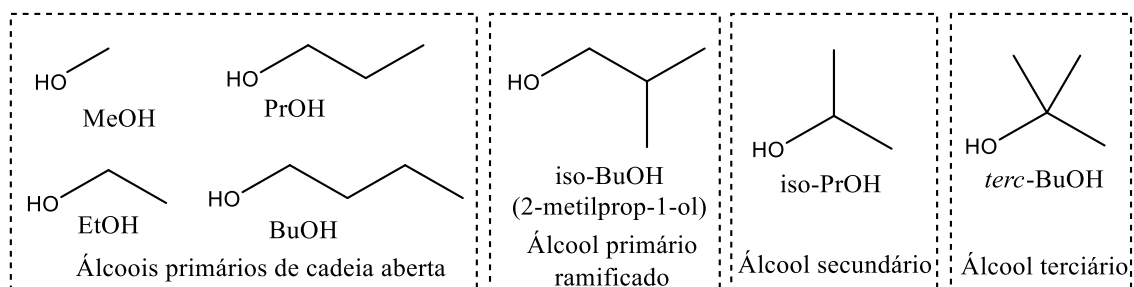


Figura 6-9: Natureza da cadeia carbônica dos diferentes álcoois testados na reação de esterificação do AL catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$

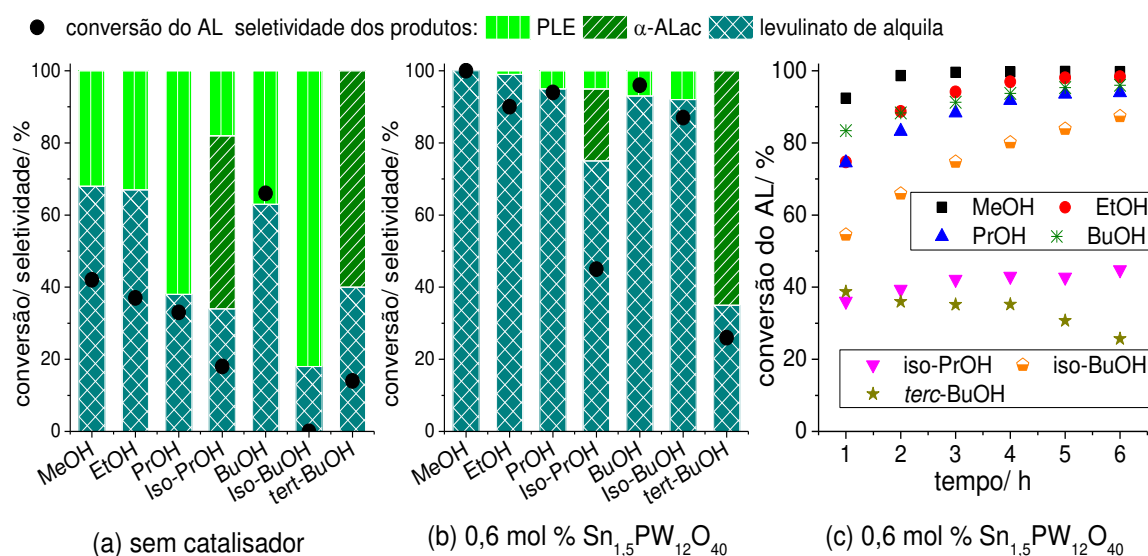


Figura 6-10: Efeito da cadeia carbônica do álcool na reação de esterificação do AL na ausência (a) e presença de $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$ (b, c) ^a

^aCondições reacionais: Proporção molar AL: Alcoóis (1: 18) (AL: MeOH 10,7: 192,4 mmol, AL: EtOH 8,0: 144,0 mmol, AL: PrOH 6,4: 114,6 mmol, AL: iso-PrOH 6,2: 112,2 mmol, AL: BuOH 5,3: 95,2 mmol, AL: iso-BuOH 5,3: 94,6 mmol e AL: tert-BuOH 5,0: 90,1 mmol, temperatura (60 °C), catalisador ($\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40-300}$, 0,6 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

Os resultados obtidos estão em concordância com o que é relatado na literatura para a esterificação do AL ao se variar a cadeia carbônica do álcool (MARTINS *et al.*, 2018; VILANCULO *et al.*, 2018). Como esperado para reações de substituição nucleofílica na carbonila, todos os álcoois primários forneceram os respectivos levulinatos de alquila com elevado rendimento (*ca.* $\geq 92\%$ de conversão e $\geq 87\%$ de seletividade). O iso-BuOH (2-metilpropan-1-ol), único álcool ramificado dentre os primários, foi o menos reativo dentre eles com taxas de conversão inicial bem menores, devido ao maior impedimento da cadeia carbônica (Figura 6-10).

Os álcoois secundários e terciário, devido ao maior impedimento estérico forneceram os menores rendimentos para os respectivos levulinatos de alquila (*i.e.* 45 e 26 % de conversão, respectivamente). No entanto o *terc*-butanol por ser o mais impedido de todos, foi o único que não alcançou a obtenção do levulinato de alquila como produto majoritário, e favoreceu a formação de α -ALac (Figura 6-10).

As reações na ausência do catalisador seguiram o mesmo perfil daquelas catalisadas, porém com conversões do AL e seletividades do LE inferiores. De forma geral, um aumento na cadeia carbônica e no volume dos grupos próximos a hidroxila dos álcoois, favoreceu a formação dos *pseudo*-levulinatos de alquila e principalmente α -ALac, impactando de forma negativa na conversão do AL.

4.7. Reusabilidade do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do AL com etanol

O $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é um catalisador sólido, quase insolúvel no meio reacional. Porém um simples procedimento pode ser usado para extraí-lo do meio reacional. Um procedimento de extração líquido-líquido foi realizado, testando-se duas fases orgânicas diferentes; acetato de etila e diclorometano. Uma mistura de água-fase orgânica foi adicionada a reação onde um sistema bifásico foi formado, separando-se os produtos da reação na fase orgânica e o catalisador na fase aquosa. Após evaporação da água na fase aquosa o catalisador foi seco e reutilizado (Figura 6-11).

O procedimento adotado no reuso do catalisador foi adequado, devido as altas taxas de recuperação bem como elevados valores de conversão e seletividade do LE. A reusabilidade do catalisador foi avaliada por três ciclos seguidos de reação. Diferenças relevantes nos valores de conversão e seletividades não foram observadas ao se comparar os procedimentos com os dois solventes orgânicos testados (Figura 6-11).

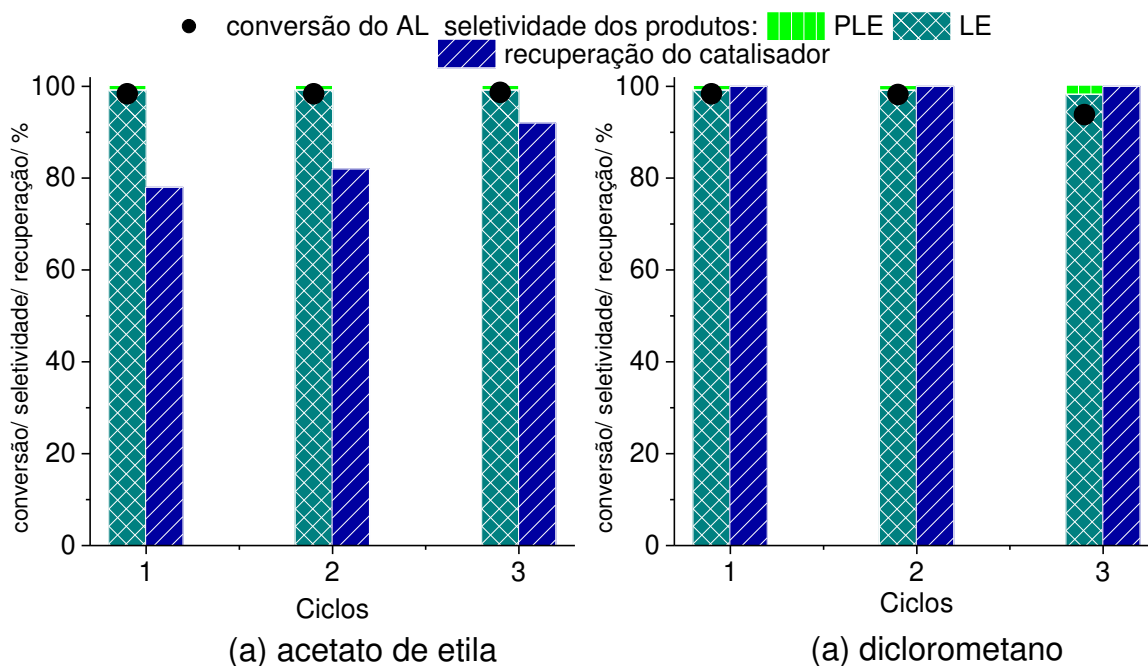


Figura 6-11: Reusabilidade do catalisador Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀-300 na conversão de AL a LE com EtOH extraído com diferentes solventes em extrações líquido-líquido, (a) acetato de etila e (b) diclorometano^a

^aCondições reacionais: AL (8 mmol), Etanol (144 mmol), temperatura (60 °C), catalisador (Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀-300, 0,6 mol %), padrão interno (dodecano, 0,100 mL), volume (9,3 mL).

Entretanto, o procedimento de recuperação utilizando acetato de etila permitiu recuperações inferiores ao procedimento usando-se diclorometano (*i.e.* 87 – 92 % e 100 %, respectivamente). Perdas operacionais na recuperação do catalisador de 13 a 8% ao se utilizar acetato de etila pode ser compensada do ponto de vista ambiental, uma vez que o acetato de etila é preferido ao diclorometano, por se tratar de um solvente clorado e tóxico.

A estrutura primária do ânion de Keggin foi preservada após os procedimentos de recuperação e reuso. Como pode ser observado na comparação dos espectros IV-TF (Figura 6-12), as bandas de absorção entre 700 e 1100 cm⁻¹, características do ânion, estão presentes em ambos os espectros do catalisador, antes e após o reuso. Os difratogramas (Figura 6-13) também corroboram com a integridade do ânion de Keggin, uma vez que os principais picos de difração característicos, mesmo que deslocados, aparecem nos difratogramas dos catalisadores reutilizados. O deslocamento dos picos e o grande ruído observado se devem a impregnação das amostras de catalisadores com produtos da reação, não permitindo demais conclusões a respeito do material.

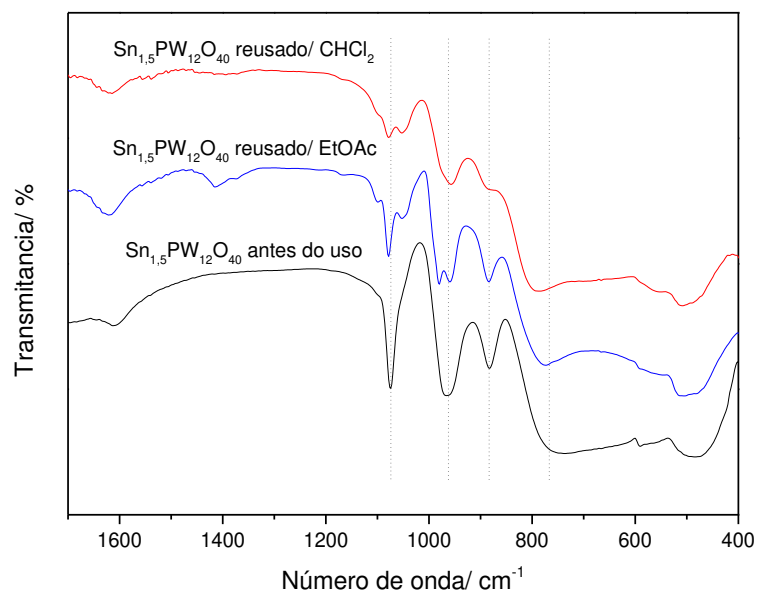


Figura 6-12: Espectros IV-TF do catalisador Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀-300 antes e após seu reuso

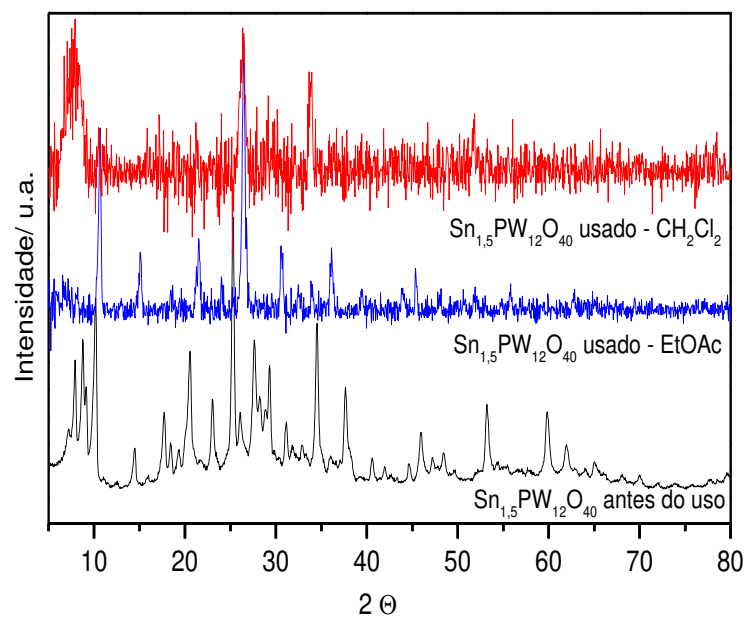


Figura 6-13: Padrões de DRX do catalisador antes e após reuso

5. Conclusões

Um processo eficiente para conversão do Ácido Levulínico a ésteres com tamanho de cadeia carbônica adequada para serem misturados a gasolina (*i.e.* C₆ – C₉) foi desenvolvido. Na presença de quantidades catalíticas do Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀ suspenso em soluções alcoólicas e temperatura branda (*i.e.* 60 °C), o AL foi convertido a ésteres com elevados valores de conversão para álcoois primários de cadeia aberta (*i.e.* > 94 %, C₁-C₄) e de cadeia ramificada (*i.e.* 87 %, C₄). Por meio de um procedimento simples de extração líquido-líquido o catalisador pôde ser facilmente recuperado e reutilizado na reação sem perda de sua atividade.

Após avaliação dos principais parâmetros da reação, verificou-se dois fatores que favorecem a formação de co-produtos (*i.e.* *pseudo*-Levulinatos de alquila e α -Angélica Lactona): a ausência de um catalisador com elevada acidez e temperaturas mais baixas. O impedimento espacial da hidroxila dos álcoois secundário e terciário dificultaram a conversão do ácido levulínico aos ésteres e também favoreceram a formação de α -Angélica Lactona.

6. Referencias

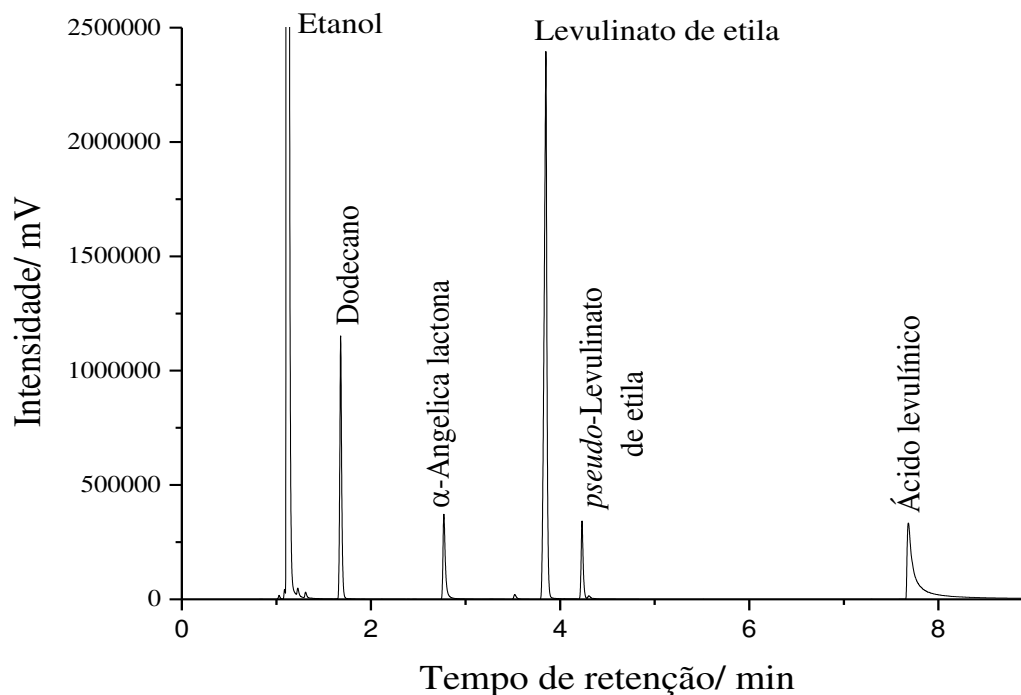
- AL-SHAAL, M. G.; CIPTONUGROHO, W.; HOLZHÄUSER, F. J.; MENSAH, J. B.; HAUSOUL, P. J.; PALKOVITS, R. Catalytic upgrading of α -angelica lactone to levulinic acid esters under mild conditions over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology*. V. 5, n° 12, p. 5168-5173, 2015.
- BART, H. J.; REIDETSCHLAGER, J.; SCHATKA, K.; LEHMANN, A. Kinetics of esterification of levulinic acid with *n*-butanol by homogeneous catalysis. *Industrial & engineering chemistry research*. V. 33, n° 1, p. 21-25, 1994.
- CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. A selective synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over Sn(OH)₂: a solid and recyclable in situ generated catalyst. *New Journal of Chemistry*. V. 43, n. 9, p. 3698-706, 2019.
- CHAVES, D. M.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA R. C.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. Glycerol esterification over Sn (II)-exchanged keggin heteropoly salt catalysts: Effect of thermal treatment temperature. *Energy & Fuels*. V. 33, n. 8, p. 7705-7716, 2019-b.
- CHEN, S. S.; MANEERUNG, T.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; WANG, C. -H. Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Journal*. V. 328, p. 246–273, 2017.
- DA SILVA, M. J.; CHAVES, D. M. SnCl₂-catalyzed synthesis of carbamates from renewable origin alcohols. *Chemical Papers*. V. 72, n. 5, p.1169-80, 2018.
- DA SILVA, M. J.; DE ÁVILA, R. F.; JÚLIO, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. *Chemical Engineering Journal*. V. 307, p. 828-835, 2017.
- DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, G. M.; JULIO, A. A. A highly regioselective and solvent-free Sn(II)-catalyzed glycerol ketals synthesis at room temperature. *Catalysis Letters*. V. 145, n° 3, p. 769-776, 2015.
- Da Silva, M. J.; Julio, A. A.; Ferreira, S. O.; Da Silva, R. C.; Chaves, D. M. Tin(II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. *Fuel*. V. 254, p. 115607, 2019.
- DE SANTI, V.; CARDELLINI, F.; BRINCHI, L.; GERMANI, R. Novel Brønsted acidic deep eutectic solvent as reaction media for esterification of carboxylic acid with alcohols. *Tetrahedron Letters*. V. 53, n° 38, p. 5151-5155, 2012.
- DE, S.; SAHA, B.; SAHA, B.; LUQUE, R. Hydrodeoxygenation processes: advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresourse Technology*. V. 178, p. 108–118, 2015.
- DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and applications of alkyl levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. V. 2, n° 6, p. 1338-1352, 2014.
- FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; DA SILVA, M. J. Novel and highly efficient SnBr₂-catalyzed esterification reactions of fatty acids: the notable anion ligand effect. *Catalysis Letters*. V. 143, n° 11, p. 1240-1246, 2013.

- GONÇALVES, C. E.; LAIER, L. O.; DA SILVA, M. J. Novel esterification of glycerol catalysed by tin chloride (II): a recyclable and less corrosive process for production of bio-additives. *Catalysis Letters*. V. 141, n° 8, p. 1111-1117, 2011.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy*. V. 32, n° 9, p. 892-895, 2008.
- MARTINS, F.; RODRIGUES, F.; DA SILVA, M. J. Fe₂(SO₄)₃-catalyzed levulinic acid esterification: Production of fuel bioadditives. *Energies*. V. 11, n° 5, p. 1263, 2018.
- MICKEK-LLNICKA, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 308, p. 1 – 14, 2009.
- MORAIS, D. C.; DA SILVA, M. J. Tin-catalyzed urea alcoholysis with β-citronellol: a simple and selective synthesis of carbamates. *Catalysis Letters*. V. 146, n° 8, p. 1517-1528, 2016.
- PASQUALE, G.; VÁZQUEZ, P.; ROMANELLI, G.; BARONETTI, G. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells–Dawson heteropolyacid as catalyst. *Catalysis Communication*. V. 18, p. 115–120, 2012.
- PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. *ChemSusChem*. V. 9, n° 6, p. 562-82, 2016.
- PINHEIRO, P. F.; CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. One-pot synthesis of alkyl levulinates from biomass derivative carbohydrates in tin(II) exchanged silicotungstates-catalyzed reactions. *Cellulose*. V. 26, n° 13-14, p. 7953-7969, 2019.
- PRADEEP, C. P.; LONG, D. L.; CRONIN, L. Cations in control: crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly. *Dalton Transactions*. V. 39, n. 40, p. 9443-57, 2010.
- TAN, J.; LIU, Q.; CHEN, L.; WANG, T.; MA, L.; CHEN, G. Efficient production of ethyl levulinate from cassava over Al₂(SO₄)₃ catalyst in ethanol–water system. *Journal of Energy Chemistry*. V. 26, p. 115–120, 2017.
- TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*. Dec V. 256, n° 1-2, p. 19-35, 2003.
- VILANCULO, C. B.; DE ANDRADE, L. C. L.; DA SILVA, M. J. H₄SiW₁₂O₄₀-catalyzed levulinic acid esterification at room temperature for production of fuel bioadditives. *Waste and Biomass Valorization*. p. 1-0, 2018).
- WANG, J.; LUO, G.; LIU, C.; LAI, J. Polyvalent-metal Salts of Phosphotungstate as Efficient Heterogeneous Catalysts for the Esterification of Fatty Acids. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. V. 36, n. 5, p. 479-88, 2014.
- WANG, Z. W.; LEI, T. Z.; LIU, L.; ZHU, J. L.; HE, X. F.; LI, Z. F. Performance investigations of a diesel engine using ethyl levulinate-diesel blends. *BioResources*. V. 7, n° 4, p. 5972-5982, 2012.
- WINDOM, B. C.; LOVESTREAD, T. M.; MASCAL, M.; NIKITIN, E. B.; BRUNO, T. J. Advanced distillation curve analysis on ethyl levulinate as a diesel fuel oxygenate and a hybrid biodiesel fuel. *Energy & Fuels*. V. 25, n° 4, p. 1878-1890, 2011.

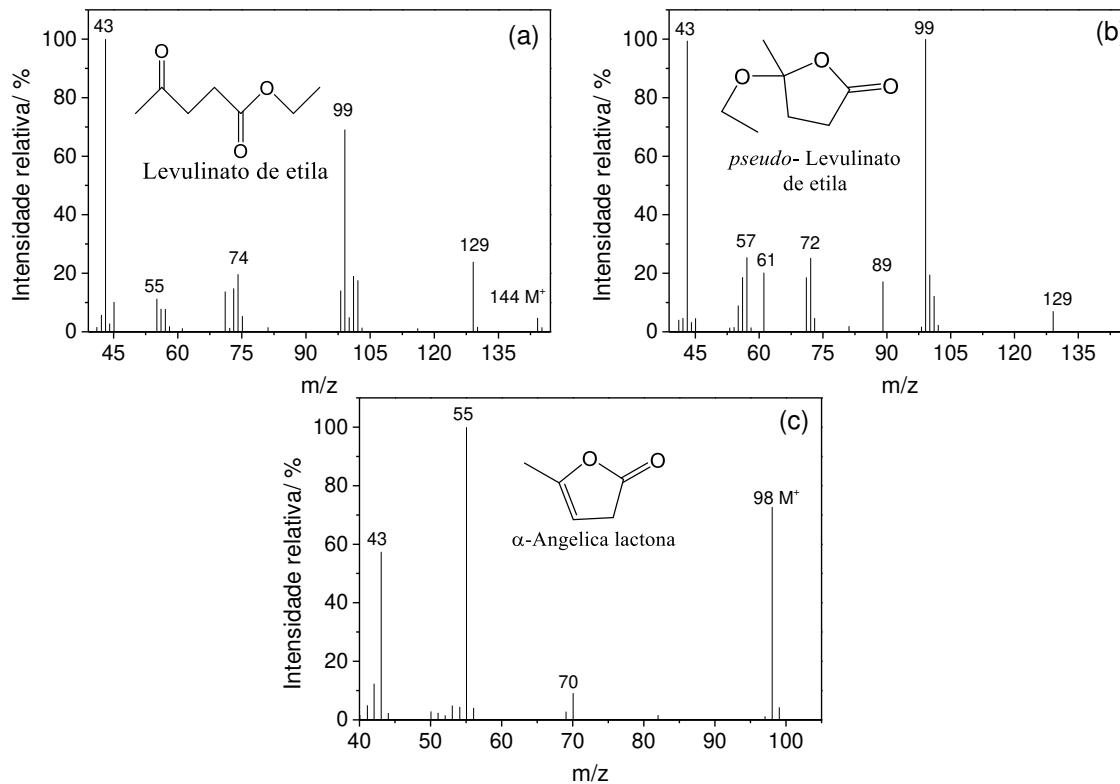
YAN, J.; LONG, D. L.; MIRAS, H. N.; CRONIN, L. Cation controlled assembly and transformation of mono-and bi-sulfite templated Dawson-type polyoxotungstates. *Inorganic Chemistry*. V. 49, n. 4, 1819-25, 2010.

YI, X.; AL-SHAAL, M. G.; CIPTONUGROHO, W.; DELIDOVICH, I.; WANG, X.; PALKOVITS, R. Synthesis of butyl levulinate based on α -angelica lactone in the presence of easily separable heteropoly acid catalysts. *ChemSusChem*. V. 10, n° 7, p. 1494-500, 2017.

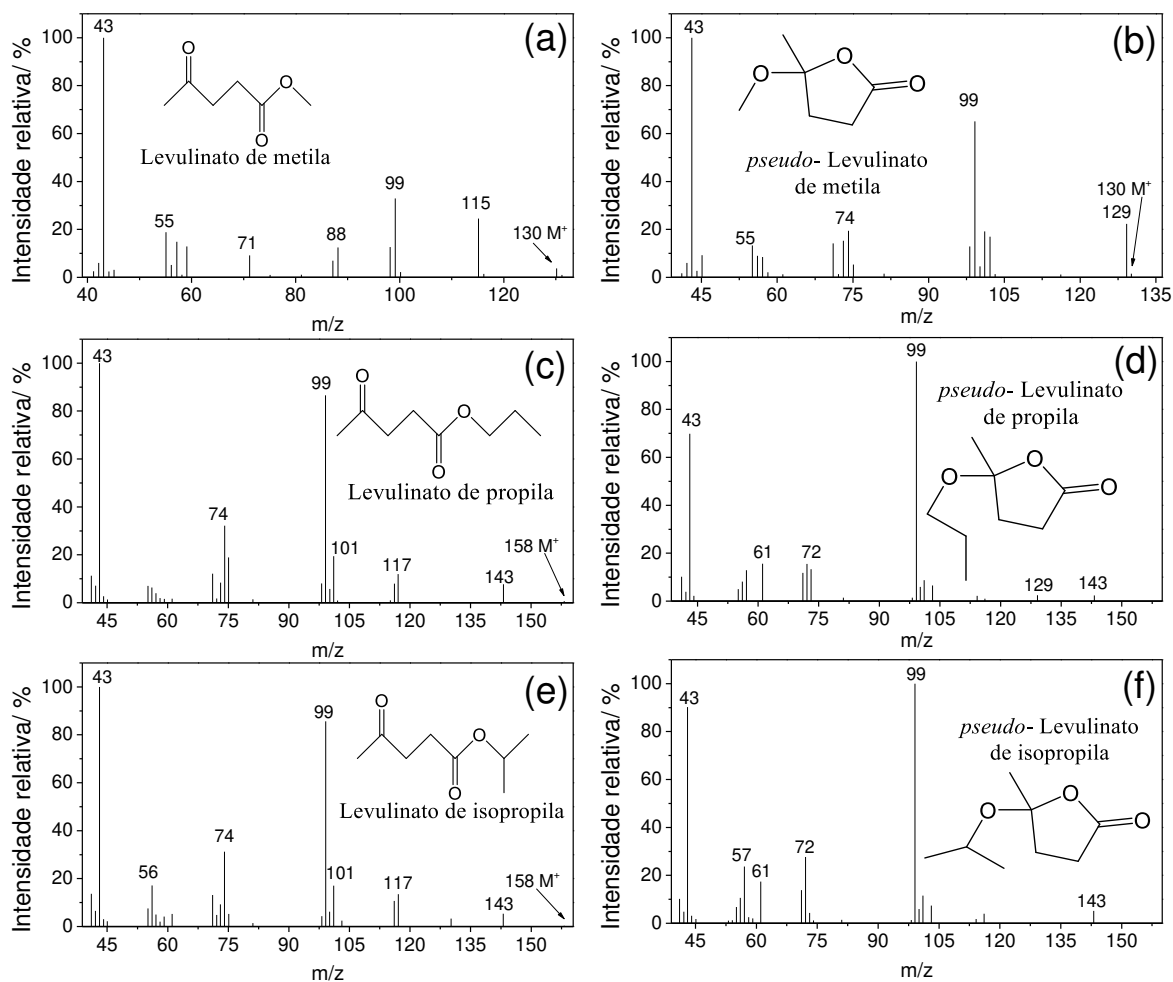
APÊNDICES



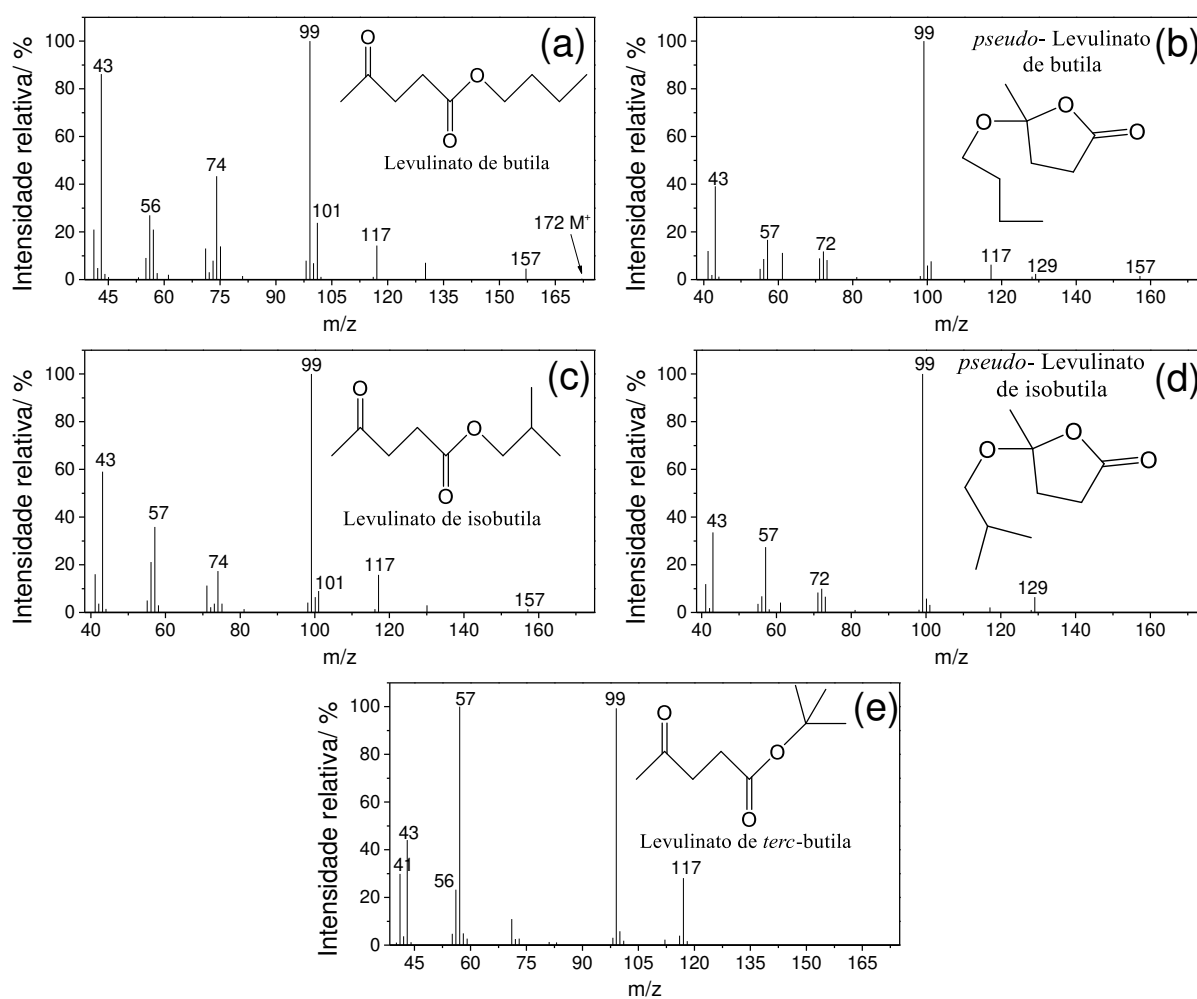
APÊNDICE 6-A - Cromatograma de uma alíquota da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 °C



APÊNDICE 6-B - Fragmentogramas dos picos dos produtos identificados no cromatograma do Apêndice 6-A



APÊNDICE 6-C - Fragmentogramas dos picos de cromatograma dos produtos obtidos no estudo da natureza dos álcoois de cadeia C₁ e C₃, na reação de esterificação do Ácido Levulínico



APÊNDICE 6-D - Fragmentogramas dos picos de cromatograma dos produtos obtidos no estudo da natureza dos álcoois de cadeia C₄, na reação de esterificação do Ácido Levulínico

CONCLUSÕES GERAIS

De forma geral os catalisadores a base de Sn(II) (*i.e.* Sn(OH)₂ e sais de HPAs) foram altamente eficientes e de fácil separação e reuso, nas reações de transformação do glicerol e ácido levulínico, em solventes e bioaditivos de combustíveis. A performance demonstrada por estes materiais catalíticos vai de encontro aos princípios da química verde e de encontro aos esforços do século XXI, para minimização da dependência do uso de combustíveis de origem fóssil.

Cloreto de Sn(II) investigado na conversão do glicerol em carbonato de glicerol, na presença de ureia, funcionou como pré-catalisador, gerando Sn(OH)₂ *in situ*, o qual foi altamente ativo, insolúvel e reutilizável na reação. Na presença do Sn(OH)₂ foi possível alcançar 87 % de conversão do glicerol em carbonato de glicerol com 80 % de seletividade nas seguintes condições reacionais: glicerol: ureia 1: 1, 140 °C, 4 h, Sn(OH)₂ 4,9 mol % de Sn, fluxo de 880 cm³min⁻¹. Os fosfotungstos de Sn (II) tratados até 400 °C foram os heteropolissais mais ativos na conversão do glicerol em carbonato de glicerol com ureia. Porém, devido sua elevada acidez e altas temperaturas de reação, não foi possível alcançar valores de conversões maiores que 65 % sem que grande parte do glicerol tenha sido convertido em oligômeros.

A substituição total ou parcial dos hidrogênios dos HPAs por cátions de Sn(II) preservou a estrutura primária do heteropoliânion de Keggin, gerando catalisadores quase insolúveis e com elevada força ácida. Embora a inserção de cátions de Sn(II) não tenha afetado significativamente características estruturais (*i.e.* porosidade e área superficial), ocorreram alterações/ distorções na estrutura cristalina (estrutura secundária): perda no grau de cristalinidade, surgimento de novas fases cristalinas, alteração no volume da célula unitária e alterações no tamanho do cristalito. O tratamento térmico dos fosfomolibdatos de Sn(II) totalmente substituídos preservou a estrutura do heteropoliânion até 400 °C, acima desta temperatura o ânion foi decomposto levando a perda total de seus sítios ácidos e consequentemente de sua atividade catalítica.

O Sn_{1,5}PW₁₂O₄₀ tratado a 300 °C foi altamente eficiente na acetilação do glicerol com ácido acético e anidrido acético, e também na esterificação do ácido levulínico com álcoois. Em ambas as reações foram usadas condições brandas e o catalisador foi facilmente recuperado e reutilizado em ciclos consecutivos.

Na presença do $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 °C e ácido acético, alcançou-se 100 % de conversão do glicerol com 82 % de seletividade para os ésteres mais substituídos (*i.e.* bioaditivos: di e triacetato de glicerol) nas seguintes condições reacionais: (70 °C, 3 h, 1:12 de glicerol: HOAc, 0,78 mol % de Sn). Todavia, nas mesmas condições, ao se substituir o HOAc por anidrido acético, o glicerol foi totalmente convertido ao tri-acetato de glicerol (*i.e.* triacetina) em apenas 10 min de reação. Novamente, na presença do catalisador $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 °C, foi possível converter o ácido levulínico em levulinatos de alquila usando-se álcoois primários de cadeia linear C₁-C₄ com conversão e seletividades próximos ou igual a 100 %, nas seguintes condições: (60 °C, 6 h, 1:18 de ácido levulínico:álcool e 0,9 mol % de Sn). Nesse caso a reação foi sensível a cadeia carbônica por fatores estéricos e não foi possível produzir levulinatos com grupo alquila terciário.

Investigações com o catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (sintetizado a partir de SnSO_4) na reação de *terc*-butilação do glicerol com *terc*-butanol, demonstraram que ocorre a desidratação do *terc*-butanol catalisada por H^+ gerados por hidrólise dos cátions de Sn^{2+} . A geração de H^+ pelo catalisador foi fundamental para formação de intermediário carbocátion terciário, que permite a formação dos éteres *terc*-butílicos do glicerol. O catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o mais ativo quando comparado a outros ácidos de Brønsted fortes (líquidos ou sólido) bem como ácidos de Lewis demonstrando ser altamente eficiente a combinação do cátion metálico como o heteropoliânion. Nas condições mais adequadas (*i.e.* 90 °C, 4 h, 1: 4 de glicerol:*terc*-butanol, 0,3 mol % de Sn) o uso do catalisador $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ forneceu 73 % de conversão do glicerol com 99 % de seletividade para os éteres *terc*-butílicos e 68 % de conversão do etilenoglicol com 90 % de seletividade para os éteres *terc*-butílicos. O catalisador pôde ser recuperado e reutilizado em ciclos consecutivos.

O nível de substituição dos hidrogênios dos HPAs por Sn(II) não afetou a atividade catalítica dos fosfotungstos e silicotungstos, testados na reação de *terc*-butilação do glicerol com *terc*-butanol. No entanto a atividade catalítica dos fosfomolibdatos foi sensível ao nível de substituição dos hidrogênios. Um aumento na quantidade de cátions de Sn(II) na composição do heteropolissal melhorou sua atividade catalítica. Com o fosfomolibdato totalmente substituído (*i.e.* $\text{Sn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ tratado a 300 °C) foi possível alcançar 76 % de conversão do glicerol em éteres com 100 % de seletividade nas condições adequadas (*i.e.* 90 °C, 4 h, 0,3 mol % de Sn, 1:8 glicerol: *tert*-butanol). e pôde ser facilmente separado da reação.

PRODUÇÃO ACADÊMICA

1. Trabalhos em fase de submissão em periódicos internacionais ao final do curso de doutorado

[1] DA SILVA, M.; LOPES, N.; FERREIRA, S.; DA SILVA, R.; NATALINO, R.; CHAVES, D.; TEIXEIRA, M. Monoterpenes etherification reactions with alkyl alcohols over cesium partially exchanged Keggin heteropoly salts: effects of catalyst composition. Submetido na “Chemical Physics”, ELSEVIER.

[2] CHAVES, D.M.; JULIO, A.A.; RODRIGUES, F. A.; DA SILVA, M.J. Sn(II)-exchanged Keggin silicotungstic acid-catalyzed etherification of glycerol and ethylene glycol with alkyl alcohols. Submetido na “Industrial & Engineering Chemistry Research”, ACS PUBLICATIONS.

[3] CHAVES, D.M.; DA SILVA, M.J. Sn(II) exchanged Keggin heteropolyacid salts-catalyzed fuels additive synthesis by levulinic acid esterification. Submetido na “Industrial Crops and Products”, ELSEVIER.

[4] CHAVES, D.M.; DA SILVA, M.J. Exchanged level evaluation of Keggin heteropoly acid protons by Sn(II)-cations in glycerol *tert*-butylation reaction.

2. Premiações

DIÊGO MORAIS CHAVES, ARMANDA APARECIDA JÚLIO E MÁRCIO JOSÉ DA SILVA. Produção de carbonato de glicerol catalisada por heteropolissais de estanho para valorização de bioglicerol, 2017. 3º Colocado no 18º prêmio ABRAFATI de ciência em tintas, da Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas.

3. Trabalhos apresentados em congressos durante o doutorado

[1] DIÊGO MORAIS CHAVES, NELSON CONTREAS CORONEL e MÁRCIO JOSÉ DA SILVA. Apresentação oral: “Alcoólise da ureia com álcoois terpênicos catalisada por SnCl₂” no 19º Congresso Brasileiro de Catálise/ IX Congresso Mercossul de Catálise, Ouro Preto-MG, 17 – 21/09/2017.

[2] DIÊGO MORAIS CHAVES e MÁRCIO JOSÉ DA SILVA. Apresentação oral: “Acetilação do glicerol com ácido acético catalisada por $\text{Sn}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ” no 20 °Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo-SP, 01 – 07/09/2019.

**PRODUÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM TRABALHOS PUBLICADOS EM
PERIÓDICOS INTERNACIONAIS DURANTE O CURSO DE DOUTORADO**



One-pot synthesis of alkyl levulinates from biomass derivative carbohydrates in tin(II) exchanged silicotungstates-catalyzed reactions

Patrícia Fontes Pinheiro · Diêgo Morais Chaves · Márcio José da Silva

Received: 18 February 2019 / Accepted: 7 August 2019
© Springer Nature B.V. 2019

Abstract Biomass is an attractive source of carbohydrates that can be converted to fuels and fine chemicals. Acid-catalyzed alcoholysis of biomass derivatives provides alkyl levulinates, which are fuel bioadditives, intermediates in the synthesis of drugs and agrochemicals. In this work, we developed a one-pot route to obtain alkyl levulinates using Sn(II) exchanged Keggin heteropolyacids (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, and $H_4SiW_{12}O_{40}$) as catalysts, in alcoholysis reactions of various carbohydrates. All the catalysts were characterized by FT-IR, XRD, EDS/SEM, TG/DSC, and BET analysis. The tin(II) silicotungstate was the most active and selective catalyst.

After 2 h of reaction carried out at 423 K, an almost complete conversion was achieved on the ethanolysis of the fructose, sucrose and inulin, which gave high yields of ethyl levulinate (ca. 78, 71 and 61 mol%, respectively). In all reactions, 5-ethoxymethylfurfural was always the secondary product. Maltose, galactose, and glucose were almost unreactive. The effects of main parameters of reaction, such as temperature, catalyst load, and type of alcohols were assessed. The $Sn_2SiW_{12}O_{40}$ catalyst was easily recovered and successfully reused for 7 cycles, without loss activity.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02665-w>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

P. F. Pinheiro
Department of Physics and Chemistry, Federal University of Espírito Santo, Alegre, Espírito Santo 29500-000, Brazil

D. M. Chaves · M. J. da Silva
Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais 36590-000, Brazil

M. J. da Silva (✉)
Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Campus Universitário, Avenue P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, Minas Gerais 36570-000, Brazil
e-mail: silvamj2003@ufv.br

Published online: 14 August 2019

Glycerol Esterification over Sn(II)-Exchanged Keggin Heteropoly Salt Catalysts: Effect of Thermal Treatment Temperature

Diego Morais Chaves, Sukarno Olavo Ferreira, Rene Chagas da Silva, Ricardo Natalino, and Márcio José da Silva*

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Avenue P. H. Rolfs, s/n, Viçosa, Minas Gerais 36590-000, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: In this work, Sn(II)-exchanged Keggin heteropoly acid salts were evaluated as solid catalysts in glycerol esterification reactions with acetic acid. All the Sn(II) heteropoly salts and their precursor Keggin acids were characterized by FT-IR/ATR, XRD, TG/DSC, BET, and EDS/SEM analyses. Among salts synthesized (i.e., $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Sn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Sn}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was the most active and selective catalyst toward glycerol esters. Effects of thermal treatment on the physical and chemical properties of $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ were investigated. The $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 K catalyst was efficiently recovered and reused without a loss in activity. The influences of main reaction parameters such as reaction temperature, the stoichiometry of reactants, load, and thermal treatment temperature of the $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst were assessed. The simple workup of synthesis and the high activity and selectivity for glycerol esters in addition to the high efficiency during successive recycles are positive aspects of this catalyst.

1. INTRODUCTION

The inevitable exhaustion of fossil fuels, in addition to economic and environmental concerns, has led to the production of “diesel-like fuels” from renewable sources becoming a goal of great interest nowadays.^{1–4} Until today, noncatalytic methods (i.e., pyrolysis, thermal cracking, and reactive distillation) are still not applicable at the industrial scale.^{5,6} Currently, biodiesel has been mainly produced throughout base- or acid-catalyzed transesterification of triglycerides, resulting in a large surplus of glycerol, the byproduct in this process.^{7,8} Certainly, it is predictable that the production of biodiesel will grow about 4.5% per year, reaching 41 Mm³ in 2022, concomitantly increasing the production of glycerol.⁹

A positive aspect of the growth of glycerol production is its great potential as a value-added commodity.¹⁰ A great challenge is to transform the crude glycerol, which generally has low purity (ca. 60–80%) when generated by the biodiesel industry, into a raw material with an acceptable quality.¹¹ Although some studies have been done with high-purity glycerol,^{12–14} others have focused on the development of routes for upgrading glycerol to high-value-added products.^{10,15}

Glycerol can be used as a value-added commodity by several industries such as polymers, fuels, solvents and plasticizers, lubricants, bioadditives, and others.^{16–18} There are many glycerol derivatives such as acrolein^{19,2} and 1,3-propane diol,^{20,21} acrylic acid,²² solketal,^{23,24} ethers,²⁵ and esters²⁶ which are of great industrial importance. In particular, ether and esters of glycerol are oxygenated additives that can be blended with the diesel oil, improving properties like viscosity and fluidity at low temperature.^{25,26} Glyceryl esters, when blended into liquid fuels, may reduce emissions of pollutants and increase the cetane number.²⁷

The glycerol esterification results in mono-, di-, and triglyceryl esters, which are compounds with distinct properties and applications. Glyceryl monoacetate has been used as defoamer in milk processing and as an emulsifying agent in fine mechanical oils, lubricant components, aqueous fibers, and other applications.²⁷ Glyceryl triacetate is an excellent solvent and is used as a plasticizer by the polymers industry.²⁷ Glyceryl di- and triacetate are also fuel bioadditives.²⁶

Traditionally, glyceryl esters are synthesized via Fisher esterification, using homogeneous liquid acid catalysts; nonetheless, its use results in a large production of effluents and neutralization residues. The high corrosiveness and the impossibility if its reuse are also serious drawbacks.²⁸ Solid acid catalysts may answer this demand.²⁹ Sulfonic-acid-functionalized amorphous and mesoporous silicas, titania-doped silica HMS, sulfated zirconia, and niobic acid are examples of catalysts used in glycerol esterification.³⁰ Sulfonic acid derivatives were supported on various solids (i.e., cellulose, metal oxides such zeolites, silica–alumina) and compared to other solid acid catalysts (i.e., $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{–ZrO}_2$, Amberlyst-15 resin).³¹ Among these very active sulfonic catalysts, isopropyl- SO_3H and Amberlyst-15 were not deactivated. Due to the high polarity of the reaction medium, the active phase of some catalysts was leached compromising its activity.³¹

Keggin heteropoly acid catalysts (HPAs) have attracted interest not only for their architectures but also for their catalytic properties, which can be easily altered exchanging their protons by metal cations and modifying the chemical composition of the heteropolyanion.^{32–35} HPAs are emerging as environmentally benign acidic catalysts for various organic

Received: May 20, 2019

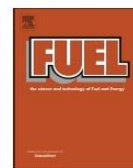
Revised: July 15, 2019

Published: July 23, 2019



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Full Length Article

Tin(II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol

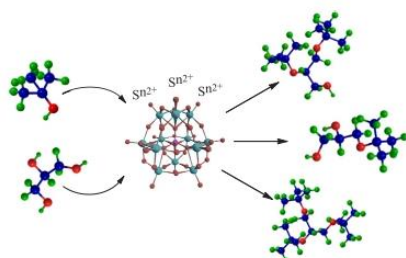
Márcio José Da Silva^{a,*}, Armanda Aparecida Julio^a, Sukarno Olavo Ferreira^b,
Rene Chagas Da Silva^b, Diego Morais Chaves^a

^a Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais State 36570-900, Brazil

^b Physics Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais State 36570-900, Brazil



GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Sn(II)-Keggin heteropolyacid salts
Bioadditives
Glycerol
Etherification

ABSTRACT

In this work, the activity of Sn(II)-Keggin heteropolyacid salts (i.e., $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Sn}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) was investigated on the etherification reactions of glycerol with *tert*-butyl alcohol. Tin(II) heteropoly catalysts were easily synthesized and characterized by analyses of FT-IR/ATR, TG/DSC, MEV/EDS, XRD, BET, and potentiometric titration with *n*-butylamine. The activity of heteropoly salts was compared to the precursor heteropolyacids and SnSO_4 catalysts. The $\text{Sn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -catalyzed etherification achieved the highest *tert*-butyl glycerol ethers selectivity (ca. 90%) after 4 h of reaction at 363 K. The selectivity toward mono-glyceryl *tert*-butyl ether (i.e., an efficient surfactant) or di-*tert*-butyl glyceryl ether (i.e., a fuel bioadditive) can be tailored by an adequate adjustment of the reaction parameters (i.e., catalyst loading, reactant stoichiometry). Glycerol ethers were characterized by ^1H and ^{13}C NMR and infrared spectroscopy and mass spectrometry.

1. Introduction

Recently, glycerol has been generated in a large scale as a by-product of the biodiesel production chain, representing 10 wt% weight of the total production [1]. Glycerol derivatives are industrially used on the manufacture of food additives, beverage, cosmetics, surfactants, pharmacies, textile, plastics, feed and resins; however, all these

commercial uses are unable to absorb the surplus of glycerol [2–4].

Therefore, due to the environmental and economic reasons, to develop efficient catalytic processes to profitably convert the excess glycerol generated by the biodiesel industry to more value-added products remain a challenge to be overcome. On this sense, literature has reported several chemical transformations of glycerol such as ketalization [5,6], dehydration [7], urea condensation [8], and in special,

* Corresponding author.

E-mail address: silvamj2003@ufv.br (M.J. Da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.015>

Received 27 February 2019; Received in revised form 31 May 2019; Accepted 4 June 2019
0016-2361/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.



NJC

PAPER

View Article Online
View Journal

Cite this: DOI: 10.1039/c8nj05635h

A selective synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over Sn(OH)₂: a solid and recyclable *in situ* generated catalyst†

Diego M. Chaves and Márcio J. Da Silva *

In this work, we report a selective and straightforward process to synthesize glycerol carbonate from urea and glycerol using a simple but commercially unavailable catalyst (Sn(OH)₂). This catalyst was generated *in situ* from the reaction of Sn(II) halides and urea during the glycerol carbonation process. Effects of main reaction parameters (*i.e.*, temperature, molar ratio of urea to glycerol, catalyst concentration) were investigated. Different tin halides were assessed as catalytic precursors, with SnCl₂ being the most efficient. We found that Sn(OH)₂-catalyzed glycerol carbonation reactions with urea achieved high conversion and selectivity (*ca.* 87 and 85%, respectively). The samples of Sn(OH)₂ generated *in situ* or previously synthesized were equally active and selective catalysts toward glycerol carbonate were successfully reutilized without loss activity. This is a very attractive route based on two inexpensive and readily available feedstocks in a chemical cycle that, overall, results in the chemical fixation of carbon dioxide and, concomitantly, adds value to glycerol, a biodiesel byproduct.

Received 6th November 2018,
Accepted 27th January 2019

DOI: 10.1039/c8nj05635h

rsc.li/njc

Introduction

In recent years, the biodiesel industry has generated glycerol in large surplus, a fact that has motivated the search for processes that can add value to this inexpensive, abundant and renewable feedstock.¹ The utilization of glycerol as a biorefinery platform molecule constitutes an opportunity to obtain higher value-added products from an available and inexpensive raw material. Among several glycerol derivative products, glycerol carbonate has gained prominence in the last two decades due to its wide use spectrum.²

Glycerol carbonate is a green solvent, with high boiling point, low toxicity, and great biodegradability, used as a solvent in the fields of medicine, paint, cosmetics, and lithium batteries, in addition to being an ingredient in synthesis of surfactant, polymers, drugs, and agrochemicals.^{2,3} Therefore, the synthesis of glycerol carbonate represents a promising pathway for the valorization of bio-glycerol generated as biodiesel waste.⁴

The main difference between the routes to produce glycerol carbonate consists in the choice of reactant used to incorporate the carbonyl group to the glycerol.^{5–7} In this sense, the alkaline transesterification of glycerol with dimethyl or diethyl carbonate has been a route commonly employed to produce glycerol

carbonate.^{8–10} Several alkaline catalysts (based on mixtures of Mg and Ca oxides) have been successfully used, giving 100% glycerol carbonate after 1.5 h reaction at 343 K.¹¹ However, the alkyl carbonates utilized in transesterification are typically generated *via* phosgene reactions, making them environmentally unfriendly reactants.¹²

The carbonylation of glycerol using CO or CO₂ is promising from an environmental viewpoint.¹³ Copper salts have been extensively used in oxidative carbonylation of glycerol.^{14–16} However, there are drawbacks, such as the high toxicity of CO and the high pressures required. In addition, poor yields were obtained in reactions with CO₂ due to thermodynamic limitations, which compromise these processes.¹⁷

Alternatively, use of urea as a carbonylic source to produce glycerol carbonate has been shown to be an attractive phosgene-free route.¹⁸ Urea is an inexpensive and commercially available reactant. The carbonation reactions of glycerol with urea have been efficiently catalyzed by Lewis acids, such as salts and oxides of transition metals.^{19–22} In addition to using a high load of catalyst metal, some of these processes result in low intrinsic activity and poor selectivity.

Solid-supported Keggin heteropolyacids (*i.e.*, H₄SiW₁₂O₄₀/MCM-41 or H₄SiW₁₂O₄₀/Hβ-zeolite) are efficient catalysts for the carbonation of glycerol with urea.^{23,24} Solid-supported transition metal catalysts have been also successfully utilized in urea glycerolization reactions.²⁵

Tin-based catalysts are also utilized in synthesis of glycerol carbonate. Srikanth *et al.* synthesized Cs-exchanged Keggin

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Avenida Peter Henry Rolfs, s/n, Viçosa, Minas Gerais, MG, 36570-900, Brazil. E-mail: silvamj2003@ufv.br; Fax: +55-31-3899-3065; Tel: +55-31-3899-3210

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8nj05635h

Catalysis

A Rare Carbon Skeletal Oxidative Rearrangement of Camphene Catalyzed by Al-Exchanged Keggin Heteropolyacid Salts

Márcio J. da Silva,^{*[a]} Lorena C. de Andrade Leles,^[a] Sukarno O. Ferreira,^[b] Rene C. da Silva,^[b] Kennedy de V. Viveiros,^[a] Diego M. Chaves,^[a] and Patricia F. Pinheiro^[c]

In this work, aluminum-exchanged Keggin heteropolyacid salts (i. e., $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, and $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) were synthesized and evaluated as catalysts on the camphene oxidation with hydrogen peroxide. The aluminum silicotungstate salt (i. e., $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) was the most active and selective toward formation of borneol and two novel products; 1-(3-(2-hydroxypropan-2-yl)cyclopentyl) ethan-1-one, and 3-(3-hydroxycyclopentyl)-3-methylbutan-2-one), which were spectroscopically character-

ized (FT-IR, ^{13}C and ^1H NMR analyses). All the catalysts were characterized by FT-IR/ ATR spectroscopy, BET, XRD, EDS/SEM, and TG/DSC analyses. After the characterization of the HPA salts, it was possible to link their structural properties to their catalytic activity. The effects of the main reaction variables were assessed. The aluminum cation as well as the silicotungstic anion showed to be essential to formation of three goal-products.

1. Introduction

The oxidation of monoterpenes is an important strategy to obtain valuable oxygenates derivatives, which are useful as ingredient of fragrances and building blocks to synthesize fine chemicals.^[1,2] However, the different reactivity of the double bonds as well as the great number of parallel reactions hamper these oxidative processes.^[3] In special, the camphene is hardly oxidized because it has only one allylic hydrogen, which is in the bridge head position and consequently is very difficult to be abstracted.^[4] In addition, its double bond suffers a high steric hindrance, hampering its epoxidation.^[5]

These structural characteristics give to the camphene a different reactivity if compared to other monoterpenes.^[6,7] For this reason, strong oxidants such as chromate, hypochlorite, and permanganate have been used in stoichiometric quantities in the processes to synthesize borneol, bornyl acetate or camphor, which are important camphene derivatives.^[8] As an alternative to the conventional oxidative processes, reactions of hydroxylation and acetylation have been used to incorporate oxygen into camphene structure through acid-catalyzed processes.^[9]

Keggin heteropolyacids (HPAs) are attractive catalysts and are highly active in oxidative and acid-catalyzed reactions.^[10,11]

Their unique chemical-physical properties can be easily manipulated with a suitable tailoring of their constitution, removing their protons that are undesirable in oxidation reactions and introducing metal cations that may contribute to achieve the catalytic properties adequate to the process.^[12–14]

In this work, the protons of Keggin HPAs (i. e., $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) were exchanged by Al^{3+} cations and were used as catalysts in oxidation reactions of camphene with hydrogen peroxide. The main products of the reactions were isolated via silica column and characterized by spectroscopy analyses of FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR and mass spectrometry. The HPA salts of Al^{3+} were characterized by thermal analyses (i. e., TG/ DSC), FT-IR spectroscopy, acid sites titration and powder X-rays diffraction. SEM images showed the morphology of aluminum salts and EDS spectroscopy confirmed its elemental composition. The spectroscopy characterization data of main reaction products are in supporting material (Figures 1SM – 13SM).

2. Results and discussion

2.1 Catalyst characterization

The structural integrity of the Keggin heteropolyanion (i. e., primary structure) after the exchanges of the protons by aluminium cations was investigated by FT-IR spectroscopy. Figure 1 shows the infrared spectra obtained for the HPAs and their respective Al^{3+} exchanged salts.

The FT-IR spectrum of $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ exhibited characteristic bands of their precursor $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; the stretching of the bond (Si-O_a) at 510 and 920 cm^{-1} , the bands assigned to the vibration of the bonds ($\text{W-O}_b\text{-W}$) and ($\text{W-O}_c\text{-W}$) were placed at 900 and 745 cm^{-1} , and those attributed to the (W-O_d) vibration were at 975 and 1015 cm^{-1} wavenumbers.^[15] The subscript (a) indicate

- [a] M. J. da Silva, Dr. L. C. de Andrade Leles, Mr. K. de V. Viveiros, Dr. D. M. Chaves
Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Zip Code 36570-000, Minas Gerais State, Brazil
Tel.: +55 31 3899-3071
E-mail: silvamj2003@ufv.br
- [b] Prof. S. O. Ferreira, Prof. R. C. da Silva
Physics Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Zip Code 36570-000, Minas Gerais State, Brazil
- [c] Prof. P. F. Pinheiro
Department of Physics and Chemistry, Federal University of Espírito Santo, Alegre, Espírito Santo, Brazil, 29.500-000



SnCl₂-catalyzed synthesis of carbamates from renewable origin alcohols

Márcio José da Silva¹ · Diego Morais Chaves¹Received: 12 September 2017 / Accepted: 21 November 2017
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2017

Abstract

Effects of structure and reactivity of renewable origin alcohols in the conversion and selectivity of the SnCl₂-catalyzed reactions in the presence and absence of urea were assessed. Convenient simple and suitable method for the synthesis of carbamates from renewable origin alcohols and urea in one-step are provided. We have assessed the activity of SnCl₂ catalyst, a commercially affordable Lewis acid, in reactions of urea alcoholysis with different natural origin alcohols (geranyl, neryl, bornyl, cinnamyl, α-terpinyl and benzyl alcohols), aiming to synthesize carbamates, which are biologically active compounds, building blocks in organic synthesis and raw material to synthesize polyurethanes. The low cost of urea, the water tolerant catalyst and phosgene free reaction are positive aspects of this carbamates synthesis process. The different reaction pathways were assessed. A mechanism was proposed based on FT-IR experiments and experimental data.

Keywords Tin(II) catalysts · Carbamates · Terpenic alcohols · Phosgene free process

Introduction

Organic carbamates have been presenting extensive utility in many areas of organic synthesis as pharmaceuticals intermediates, for the protection of amino groups in peptide chemistry and linkers in combinatorial chemistry (Yu and Huiyuan 2002; Ray and Chaturvedi 2004; Ray et al. 2005). In addition, carbamates may be converted to isocyanates, which are starting materials for polyurethanes production (Rios et al. 2013). Traditionally, organic carbamates are produced in large scale using harmful reagents like phosgene (Chaturvedi et al. 2007). However, due to the high toxicity of phosgene and the generation of HCl as a byproduct, the developing of environmental friendly processes to synthesize carbamates has become interesting from the synthetic and environmental viewpoint (Baba et al. 2005).

In special, the synthesis of renewable origin alcohol derivative carbamates can provide compounds with potential biological activity, as acetyl cholinesterase inhibitors, resulting in the development of eco compatible and potentially safe pesticides (Martino et al. 2010; Berg et al. 2011).

There are different methods to synthesize carbamates, some of them in large-scale processes. Carafa and Quaranta reported a review where several alternative processes, some of them based on carbon dioxide, an environmentally benign reactant, were carefully described (Carafa and Quaranta 2009). Others synthesis routes involving amination, transesterification or reactions with isocyanates were also reported (Baba et al. 2002; Fukuoka et al. 1984; Salvatore et al. 2001). However, such reactions involve drastic conditions (i.e., high temperatures) and are multi-step processes. Consequently, synthetic methods under milder conditions have since been investigated. For instance, Feroci et al. synthesized carbamates via a cyanomethyl anion/carbon dioxide system (Feroci et al. 2003).

Due to environmental reasons, the use of urea to synthesize carbamates has been widely explored (Shimizu and Sodoeka 2007). Chaudhari et al. synthesized carbamates through reactions of substituted urea with alcohols using different metal oxides as catalysts, among which, the *n*-butyl tin oxide (Chaudhari et al. 2004). Wang and co-workers have reported the synthesis of methyl *N*-phenyl carbamate using

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11696-017-0349-7>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Márcio José da Silva
silvamj2003@ufv.br

¹ Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais 36570-000, Brazil