

**CÉSAR MACEDO DE OLIVEIRA**

**ESTERIFICAÇÃO OXIDATIVA DO BENZALDEÍDO NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
CATALISADA POR NITRATOS METÁLICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Márcio José da Silva

**VIÇOSA – MINAS GERAIS  
2021**

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

T

O48e  
2021 Oliveira, César Macedo de, 1996-  
Esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por nitratos metálicos / César Macedo de  
Oliveira. – Viçosa, MG, 2021.

1 dissertação eletrônica (73 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.049>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Benzaldeído. 2. Aromas. 3. Sabor. 4. Catálise. I. Silva,  
Márcio José da, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação  
Multicêntrico em Química de Minas Gerais. III. Título.

CDD 22. ed. 547.036

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

**CÉSAR MACEDO DE OLIVEIRA**

**ESTERIFICAÇÃO OXIDATIVA DO BENZALDEÍDO NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
CATALISADA POR NITRATOS METÁLICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

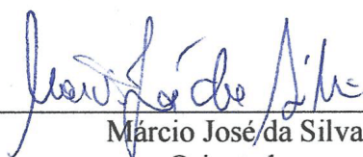
APROVADA: 15 de dezembro de 2021.

Assentimento:



---

César Macedo de Oliveira  
Autor



---

Márcio José da Silva  
Orientador

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Viçosa, como um todo por criar espaço para que a ciência seja feita dia após dia.

À Pró-Reitoria de Gestão de Pessoas e ao Departamento de Fitopatologia, pela possibilidade de cursar o mestrado concomitantemente com minhas funções como técnico.

Ao professor Márcio José, pela orientação, disponibilidade e paciência.

Aos meus amigos e amigas, que sempre estiveram do meu lado nos momentos mais difíceis e promoveram os mais agradáveis de todos.

Aos meus pais, por serem os pilares que me permitiram seguir sempre em frente.

Aos colegas do LabCat, pelos bons momentos, pelas risadas e pelo aprendizado.

À banca avaliadora por aceitar fazer parte deste momento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

OLIVEIRA, César Macedo de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por nitratos metálicos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Reações de oxidação são importantes para a indústria por converterem matérias primas de baixo custo em produtos com maior valor agregado, os quais podem servir de intermediários sintéticos na linha de produção de uma infinidade de produtos. Neste sentido, processos com oxidantes verdes como peróxido de hidrogênio tendem a ser de interesse, uma vez que grande parte das rotas de oxidação industriais utiliza agentes oxidantes metálicos em proporções estequiométricas, gerando uma altíssima quantidade de rejeitos. Assim sendo, o peróxido de hidrogênio se mostra uma ótima alternativa, uma vez que apenas gera água como subproduto. Por outro lado, reações de esterificação são relevantes porque produzem ésteres de interesse para a indústria de química fina, de flavorizantes e de fragrâncias em razão de suas propriedades organolépticas. Entretanto, o peróxido de hidrogênio requer a presença de um catalisador para ser ativado. A utilização de sais de metais de transição como catalisadores pode se mostrar muito útil devido às diversas propriedades destes metais. No presente trabalho foi estudado um sistema de esterificação oxidativa “one-pot” do benzaldeído utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante e nitratos de metais de transição como catalisadores. Foi possível correlacionar as propriedades de acidez de Lewis desses sais com as conversões e seletividades atingidas nas reações. Dentre os sais testados, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi aquele que promoveu os melhores resultados, 95% de conversão com 90% de seletividade para benzoato de metila. Os efeitos dos principais parâmetros de reação foram avaliados, tais como concentração de catalisador, temperatura e razão molar substrato:oxidante. Pôde-se verificar que maiores concentrações de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> promovem uma maior seletividade para o éster. Reduzindo-se a concentração de catalisador, promove-se a maior formação do acetal, produto de condensação aldeído/álcool. Também foi estudada a proporção entre o substrato (*i.e.*, benzaldeído) e o agente oxidante (*i.e.*, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), onde 1:2 foi observada como proporção ótima substrato:oxidante para se formar éster predominantemente. Ademais, foi verificado o efeito de diferentes ânions para o mesmo centro metálico do catalisador, diferentes álcoois para entender como suas estruturas influenciam no processo e de que modo a temperatura pode atuar nos rendimentos da reação.

Palavras-chave: Benzaldeído. Fragrâncias. Saborizantes. Catálise.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, César Macedo de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021. **Oxidative esterification of benzaldehyde in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by metallic nitrates.** Adviser: Márcio José da Silva.

Oxidative reactions are important for the industry as they convert low-cost raw materials into products with higher aggregated value, serving as synthetic intermediates in the production line of multiple products. In this sense, processes with green oxidizers such as hydrogen peroxide tend to be of interest since most industrial oxidation routes use metallic oxidizing agents in stoichiometric proportions, generating a high amount of waste. Therefore, hydrogen peroxide proves to be a great alternative, as it only generates water as a by-product. On the other hand, esterification reactions are relevant because they produce esters of interest to the fine chemistry industry, such as flavoring and fragrances due to their organoleptic properties. However, hydrogen peroxide requires the presence of a catalyst to be activated. The use of transition metal salts as catalysts can be very useful due to the different properties of these metals. In this work, a “one-pot” oxidative esterification system of benzaldehyde using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent and transition metal nitrates as catalysts was studied. It was possible to correlate the Lewis acid properties of these salts with the conversions and selectivities achieved in the reactions. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> promoted the best results among the salts tested, 95% conversion with 90% selectivity for methyl benzoate. The effects of the main reaction parameters were evaluated, such as catalyst concentration, temperature, and substrate: oxidant molar ratio. It could be verified that higher concentrations of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> promote greater selectivity for the ester. Reducing the catalyst concentration promotes the greater formation of acetal, an aldehyde/alcohol condensation product. The ratio between the substrate (*i.e.*, benzaldehyde) and an oxidizing agent (*i.e.*, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was also studied, where 1:2 was observed as an optimal substrate: oxidant ratio. Furthermore, the effect of different anions for the same metallic center of the catalyst, different alcohols and how their structures influence the process, and how the temperature can act on the reaction yields were also verified.

Keywords: Benzaldehyde. Fragrances. Flavoring. Catalysis.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1. O Benzaldeído e Alguns de Seus Derivados</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2. Catálise</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3. Alguns Trabalhos Desenvolvidos para a Cetalização e para a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído</b> .....	<b>14</b>
2.3.1. <i>Reações de Cetalização do Benzaldeído</i> .....	15
2.3.2. <i>Reações de Esterificação Oxidativa do Benzaldeído</i> .....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1. Objetivos Gerais</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1. Reagentes</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2. Testes Catalíticos</b> .....	<b>21</b>
<b>4.3. Equipamentos e Técnicas</b> .....	<b>21</b>
4.3.1. <i>Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (GC-FID)</i> .....	21
4.3.2. <i>Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)</i> .....	22
<b>4.4. Análises Quantitativas</b> .....	<b>22</b>
4.4.1. <i>Cálculo de Conversão do Substrato e de Seletividade dos Produtos</i> .....	22
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>23</b>
<b>5.1. Aspectos Gerais</b> .....	<b>23</b>
<b>5.2. Caracterização dos Produtos</b> .....	<b>25</b>
<b>5.3. Testes Catalíticos</b> .....	<b>26</b>
5.3.1. <i>Efeito do Cátion dos Nitratos na Esterificação Oxidativa do Benzaldeído na Presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	26
5.3.2. <i>Efeito da Concentração do Catalisador Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> na Reação de Esterificação Oxidativa do Benzaldeído na Presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	31
5.3.3. <i>Efeito da Razão Molar Sobre a Cetalização do Benzaldeído e da Presença de Água no Sistema Reacional Catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i> .....	36
5.3.4. <i>Efeito da Razão Molar Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído Catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i> .....	39
5.3.5. <i>Efeito do Álcool Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído Catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i> .....	41

<i>5.3.6. Efeito do Ânion Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído na Presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	43
<i>5.3.7. Efeito da Temperatura Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído Catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i> .....	45
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>48</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>52</b>
<b>Apêndice A – Fragmentogramas e mecanismos de fragmentação</b> .....	<b>52</b>
<b>Apêndice B – Produção Científica</b> .....	<b>73</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), em 2024 a população mundial passará de 8 bilhões de pessoas e, em 2050, poderá alcançar os 9,6 bilhões. Esse crescimento substancial significa um aumento de quase 35% entre 2012 – ano de realização do estudo – e 2050. Conforme os documentos indicam, esse crescimento expressivo deve ocorrer em países que passam por seu momento de desenvolvimento, como é o caso da Nigéria, da Etiópia, da República Democrática do Congo e da Índia, principalmente pelo fato da natalidade por pessoa ter aumentado consideravelmente nas últimas décadas (ONU, 2013).

Com o aumento populacional acelerado, surgem várias demandas, tais como alimentação e saúde (*i.e.*, produtos de higiene e fármacos), o que traz desafios únicos e enormes para o desenvolvimento sustentável da produção agrícola e industrial desses produtos. Neste ponto, a aplicação de pesticidas sintéticos mostra excelentes resultados para a agricultura, permitindo um aumento na produtividade e uma redução na necessidade de mão de obra. Porém um grande número de insetos adquiriu resistência aos pesticidas sintéticos e estes podem até mesmo ser atribuídos à fatalidade de 20 mil pessoas anualmente. Sendo assim, a utilização de pesticidas biológicos se torna de grande atratividade para a produção agrícola (FENG; ZHANG, 2017). A ONU faz projeções de que o crescimento populacional será responsável por levar mais de 2,5 bilhões de pessoas, até 2050, para as áreas urbanas, fato este que causará uma grande mudança nos perfis de consumo e alimentação populacional (ONU, 2014). Portanto, a maior produtividade tanto de alimentos de base (grãos, cereais, legumes, verduras e frutas) quanto de alimentos processados (pães, leites e derivados, farinhas, e congelados) é requerimento de suma urgência.

Neste sentido, a busca por processos industriais que visam a produção de bens de consumo com uma menor geração de resíduos tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente tem sido foco de intensa pesquisa nas diversas áreas da ciência e segue os princípios da Química Verde, como maximizar a incorporação dos reagentes nos produtos finais, minimizar ou neutralizar a toxicidade dos produtos e rejeitos formados e minimizar a formação de subprodutos (DOBLE; ROLLINS; KRUTHIVENTI, 2007, p. 3-4).

Sendo assim, a utilização de oxidantes que sejam menos nocivos ao meio ambiente se faz necessário. Permanganatos e cromatos são amplamente utilizados como oxidantes, porém geram uma expressiva quantidade de rejeitos contendo metais pesados (QIAN; SHAO;

HUANG, 2002). Oxigênio molecular é um oxidante perfeito considerando sua abundância natural, baixo custo e características amigáveis ao meio ambiente. Porém, é um agente oxidante de baixa seletividade para oxidação de compostos orgânicos. Além disso, depende do uso de metais e/ou iniciadores radicalares que usualmente geram sais metálicos e subprodutos indesejados (LIU *et al.*, 2020). O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante barato, brando (em baixas concentrações) e ambientalmente benigno por gerar apenas água como subproduto, requerendo o uso de catalisadores para realização das transformações (QIAN; SHAO; HUANG, 2002).

Baseado nisto, a proposta do presente trabalho é avaliar a atividade catalítica de sais comerciais de metais de transição e de metais alcalinos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em processo “one-pot” e, com isso, aumentar a disponibilidade de dados sobre este substrato e sobre os catalisadores testados.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. O Benzaldeído e Alguns de Seus Derivados

O benzaldeído é um aldeído aromático que é obtido industrialmente através de dois processos: no primeiro, através da hidrólise do diclorofenilmetano, que é produzido através da cloração do tolueno. Já no segundo processo de produção do benzaldeído, este é formado pela oxidação do tolueno utilizando ar como oxidante, tanto em fase líquida quanto em vapor. Na oxidação em fase de vapor, vapor de ar e tolueno misturados são passados pelo catalisador, que contém óxidos de urânio e molibdênio, por exemplo. É um método que possui baixíssimos valores de conversão (*i.e.*, 10-20%). No processo em fase líquida, ar é borbulhado em tolueno líquido sob altas pressão e temperatura (*i.e.*, 2-7 atm e 136-160 °C, respectivamente) na presença de um catalisador solúvel de cobre (KIRK-OTHMER, 2004, p. 34-53).

O aldeído aromático não é obtido somente através de sínteses, sendo possível a sua extração *in natura*. Vogel e Martrès foram os primeiros a isolar este composto a partir de amêndoas, em 1818 e em 1819, respectivamente (ISHIKAWA *et al.*, 2010). Ainda pensando em fontes naturais, é possível encontrar o composto em microrganismos, dentre eles o fungo *Bjerkandera adusta* e a bactéria *Lactobacillus plantarum* que, em meio a L-fenilalanina, são capazes de produzir o benzaldeído (GROOT; DE BONT, 1998). Atentos à importância deste composto, os alemães Friedrich Wöhler e Justus von Liebig foram aqueles que sintetizaram a

substância pela primeira vez. Os químicos descobriram em suas pesquisas que alguns grupamentos estáveis de átomos (*i.e.*, radical benzoil) em compostos orgânicos mantém sua identidade, mesmo quando estes são transformados em outros (LEITE, 2020).

Por conta de seu aroma de amêndoas, o benzaldeído é muito utilizado em alimentos como flavorizante sendo a segunda molécula mais importante da indústria de sabor (VERMA *et al.*, 2017). Seu aroma também o torna necessário na indústria de bebidas e de fragrâncias, e, em sua forma natural, o benzaldeído é usado na panificação como elemento de intensificação de sabor e também como ingrediente fundamental para cereja e outros sabores de frutas naturais (*Ibidem*, 2017). Além do mais, o composto aromático também é largamente utilizado como material de partida para síntese de diversos produtos, como cinamaldeído, cinamaldeído dimetil acetal, benzoato de benzila,  $\alpha$ -amilcinamaldeído e  $\beta$ -bromoestireno na indústria de flavorizantes e perfumes; síntese de pigmentos triarilmetano, como exemplo a leuco base do pigmento verde malaquita (condensação do benzaldeído com dimetilamina), e síntese de cloranfenicol, efedrina e anfilicina, na indústria farmacêutica (BRÜHNE, 2011). Em seu estado bruto, o benzaldeído foi apontado como uma possível resposta para o controle de pragas na Europa e na Ásia Central (LOHONYAI, 2019).

Na procura por produtos com maior valor agregado, diversos processos de transformação de moléculas-plataforma como o benzaldeído podem ser utilizados. Quando colocado em meio alcoólico na presença de um catalisador, o aldeído tem a tendência de formar seus acetais (*i.e.*, (dimetoximetil)benzeno e (dietoximetil)benzeno) e seus hemiacetais (*i.e.*, fenil(propoxi)metanol, butoxi(fenil)metanol, entre outros).

O acetal dimetílico do benzaldeído é um líquido incolor, com sabor adocicado e odor de nozes e pode ser aplicado em sabores vegetais como salsa ou cenoura. Como fragrância, encontra uso de aromas de amêndoa, noz, frutas, violeta, outras nozes e florais. É insolúvel em água e solúvel em álcool<sup>1</sup>. Sua utilização para o preparo de metil-4,6-*O*-benzilideno- $\alpha$ -D-glucopiranosídeo (bloco construtor de grande importância intermediário na síntese de diversos carboidratos) foi recomendada no lugar do benzaldeído (JOSEPH; ZWANENBURG; CHITTENDEN, 2003) e também foi utilizado recentemente nas sínteses de aldeídos aromáticos funcionalizados através da debromometoxilação de dibromometilarenos (GAZIZOV *et al.*, 2017).

---

<sup>1</sup> Informações retiradas do site de venda do produto. Tradução Livre. Para mais informações, verificar as referências no final da dissertação.

Além das reações de cetalização, destacam-se as reações de esterificação oxidativa, onde um aldeído é oxidado à ácido carboxílico e em sequência – normalmente em processos “one-pot” – é esterificado. Neste sentido, diversos ésteres podem ser formados a partir do benzaldeído (*i.e.*, benzoato de metila, benzoato de etila, benzoato de propila, dentre outros) em meio alcoólico na presença de um catalisador apropriado e de um agente oxidante (*i.e.*, permanganatos, cromatos, peróxidos e oxigênio molecular) (QIAN; SHAO; HUANG, 2002).

O ácido benzóico e seus ésteres encontram uso em uma infinidade de áreas na produção de remédios (tanto para humanos quanto para uso veterinário), blocos construtores industriais, conservantes para alimentos, cosméticos, preparo de resinas, pigmentos e fibras sintéticas (GIZLI *et al.*, 2008). O éster benzoato de metila (foco principal deste trabalho) é um líquido incolor que é pouco solúvel em água, mas miscível em solventes orgânicos. Possui cheiro floral agradável que atrai insetos e tem uma grande versatilidade como solvente, o que o leva a uma variedade de aplicações industriais, tais como perfumaria, conservantes e pesticidas, além de ser utilizado para treinamento de cães farejadores para encontrar o aroma liberado do cloridrato de cocaína em atmosfera úmida (JYOTHIRMAI *et al.*, 2018). O benzoato de metila também se destaca na produção industrial de ésteres, onde age como material de partida em reações de transesterificação (TANG, 2004).

## 2.2. Catálise

O atual momento sendo vivenciado por toda a população mundial deixa claro que com o aumento populacional, novas pandemias são iminentes e, para tanto, é preciso se pensar também na importância de moléculas-plataforma na síntese de fármacos dada a sua essencialidade para perpetuação da espécie. Em 2019, o coronavírus SARS-CoV-2, causador da COVID-19, se tornou um perigo global, ceifando as vidas de milhões de pessoas por todo o mundo. Produtos de higiene e farmacêuticos se tornaram ainda mais essenciais durante essa crise e “[...] a falta de suprimentos médicos mostrou a dependência de muitos países enquanto, por outro viés, haviam poucos países fabricantes. A demanda por esses produtos estava disparando assim como o preço para estas categorias de produtos” (MOISE *et al.*, 2021). Com fronteiras fechadas e poucos lugares com produção de tais produtos, essa escassez se tornou um problema grave, enfrentado por diversos países. Portanto, deve-se pensar em um desenvolvimento das tecnologias de produção não apenas para atender às demandas futuras

previstas, mas para evitar uma total quebra dos sistemas de logística industrial em momentos de grandes imprevistos como este, seja aumentando a produção ou encontrando novas rotas para se obter bens de consumo de forma rápida e eficiente.

A partir dos processos de globalização da produção e crescimento dos mercados experienciados nas últimas décadas, passou-se a buscar otimizações nos processos de síntese, principalmente por razões econômicas e ambientais. Dupont chama atenção para como uma síntese somente será ideal se o produto desejado tiver 100% de rendimento, com uma reação e um processo que sejam seguros e aceitos ecologicamente (DUPONT, 2000). Dentro da perspectiva reacional, a eficiência de uma síntese vai muito além do rendimento e da seletividade, pois, também deve ocorrer a incorporação máxima dos átomos nos produtos. “[...] uma reação química ideal deve ser não somente seletiva mas principalmente uma simples adição (intra ou intermolecular) na qual qualquer outro reagente [*sic*] envolvido deve participar em quantidades catalíticas” (*Ibidem*, 2000). Contudo, apenas uma ínfima minoria dos produtos pode ser obtida desta maneira, o que obriga os pesquisadores a procurarem por alternativas que se aproximem ao máximo da idealidade.

Deste modo, a utilização de catalisadores é de crucial necessidade. Um catalisador é uma substância que, adicionada em quantidades subestequiométricas (*i.e.*,  $10^{-6}$  a  $10^{-1}$  vezes menor que o substrato), aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida fornecendo um caminho reacional com estados de transição de menor energia de ativação. Catalisadores são utilizados em diversas situações, principalmente na natureza, mas também em indústrias e em laboratórios, possuindo uma crescente e contínua função participando em pelo menos uma etapa de fabricação de mais de 80% dos produtos químicos industriais, e são de especial importância nos setores de refino de petróleo, petroquímica, polímeros, agroquímicos, aromas, fragrâncias e fármacos. Dessa forma, essas substâncias fazem com que os ambientes se tornem mais limpos, através da destruição de poluentes (*i.e.*, conversores catalíticos automotivos) e também pelo fato de gerarem limpos processos industriais (*i.e.*, menor formação de subprodutos) (SHRIVER; ATKINS, 2003, p. 619; ASTRUC, 2007, p. 351; BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; dos SANTOS, 2017).

Tradicionalmente se classifica os catalisadores em homogêneos ou heterogêneos. No primeiro caso, o catalisador e todas as demais substâncias presentes no meio reacional se encontram em uma mesma fase, normalmente líquida, havendo grande possibilidade de realizar as reações em condições brandas e com altas conversão e seletividade e sendo intensamente utilizada nos setores de fragrâncias e aromas, defensivos agrícolas e fármacos. Já no segundo

caso, o catalisador se encontra em uma fase distinta da dos reagentes ocorrendo a reação na interface com a espécie catalítica e é a forma de catálise mais presente na indústria, compondo 74% em volume do mercado de catalisadores. É normalmente empregada na indústria de refino de petróleo, petroquímica, química de base e de abatimento de poluentes. Nesta catálise, devido à maior resistência destes catalisadores sólidos a temperaturas elevadas, é possível se trabalhar com uma vasta gama de condições operacionais, o que permite um grande ajuste dos rendimentos do processo. Além disso, como o catalisador já se encontra em uma fase diferente da dos produtos, é relativamente fácil separá-los para posterior reutilização e isolamento dos produtos (SHRIVER; ATKINS, 2003, p. 620; BERNARDO-GURMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017; SUNOL; SUNOL, 2014, p. 664).

Portanto, do ponto de vista operacional, segundo Dupont, 2000,

O processo catalítico ideal deve envolver, em princípio, as principais vantagens da catálise homogênea (alto rendimento e seletividade, condições reacionais brandas e possibilidade de modular as propriedades estéricas [*sic*] e eletrônicas do catalisador) e da catálise heterogênea (facilidade de separação dos produtos do meio reacional e recuperação do catalisador). Em alguns casos, os processos catalíticos em meio homogêneo não necessitam o emprego de solventes, os produtos são facilmente separados do meio reacional e o catalisador é facilmente reciclado (DUPONT, 2000, p. 826).

Porém, como dificilmente se encontram catalisadores com estas características, muitas vezes são adotados compostos que se aproximam da idealidade em um ou alguns desses aspectos.

### **2.3. Alguns Trabalhos Desenvolvidos para a Cetalização e para a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído**

Diversos são os sistemas e catalisadores utilizados nas reações de produção de acetais e ésteres a partir do benzaldeído. Os processos de esterificação oxidativa comumente são do tipo “one-pot”, nos quais ocorrem duas transformações subsequentes no substrato. Em reações clássicas, o benzaldeído seria oxidado à ácido benzóico, purificado e então utilizado em um novo sistema onde ocorreria a esterificação para, no fim, o produto ser isolado e purificado. No processo one-pot, o benzaldeído é oxidado à ácido benzóico em meio alcoólico para subsequente esterificação. Este processo economiza uma etapa reacional e se obtém um aproveitamento prático do produto intermediário de quase 100%, já que não há perdas em uma etapa adicional de purificação.

Muitas vezes são utilizados caríssimos catalisadores a base de metais preciosos na forma de sais e diversos complexos metálicos diferentes. Porém, simples e clássicos catalisadores comerciais (como nitratos, cloretos e sulfatos metálicos) acabam sendo negligenciados.

### 2.3.1. Reações de Cetalização do Benzaldeído

Produtos de cetalização são normalmente utilizados em sínteses orgânicas com o objetivo de proteger carbonilas em etapas de transformação de outras porções de moléculas. A Tabela 01 abaixo compila alguns resultados retirados da literatura acerca de diversos sistemas de cetalização do benzaldeído.

**Tabela 01.** Resultados da reação de acetalização do benzaldeído obtidos na literatura

Cat.	Dosagem (mol%)	Benzaldeído (mmol)	V <sub>MeOH</sub> (mL)	Temp. (°C)	Tempo	Rend. (%)	Referência
PAN <sub>EAPF</sub> <sup>a</sup>	2			65	30 min	94	XU <i>et al.</i> , 2017
	2	1,0	10,0	25	12 h	8	
	5			25	12 h	97	
Eosina Y <sup>b</sup>	0,5					84	ZHOU <i>et al.</i> , 2018
	1	0,5	2,0	25	12 h	89	
	2					90	
cat. 11 <sup>c</sup>	5					85	MYLES <i>et al.</i> , 2015
cat. 12 <sup>c</sup>	1	0,38	1,0	25	24 h	98	
cat. 13 <sup>c</sup>	0,1					94	

<sup>a</sup>Conteúdo de P (1,81 mmol/g)

<sup>b</sup>Lâmpada domésticas de 15 W

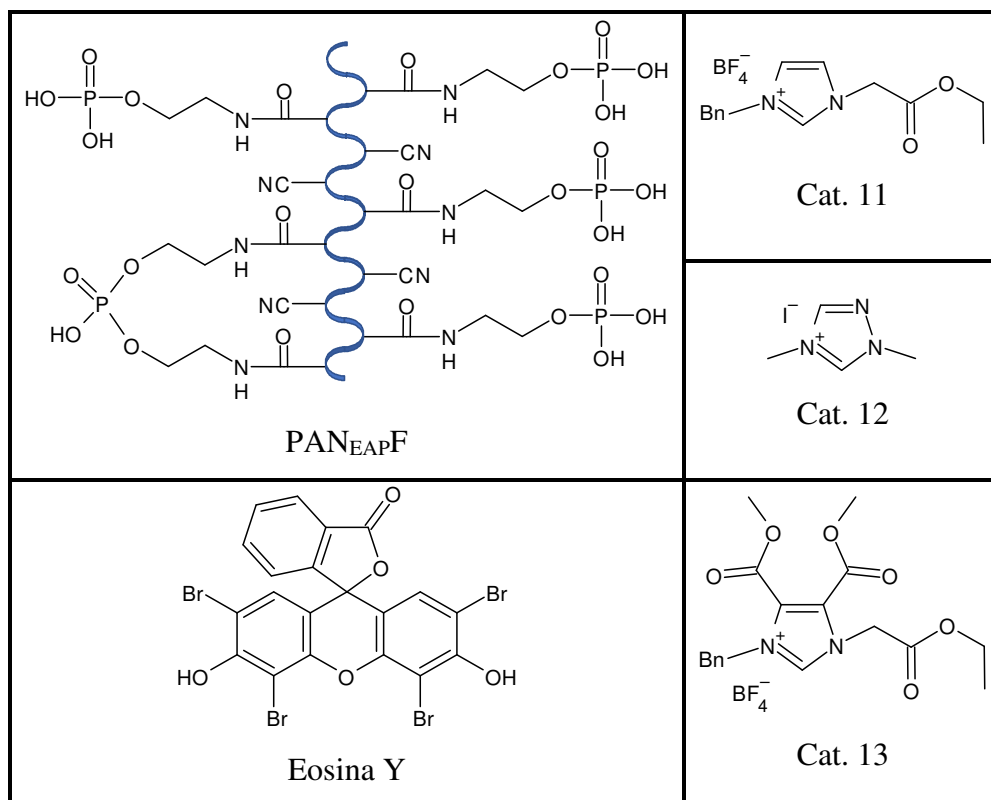
<sup>c</sup>Sais de íons imidazol

Xu e colaboradores (2017) foram capazes de realizar a acetalização do benzaldeído com um baixo tempo reacional e alto rendimento (*i.e.*, 30 minutos e 94%, respectivamente) utilizando um catalisador polimérico a base de fibras poliacrilonitrílicas posforiladas.

Zhou e colaboradores (2015) propuseram um sistema catalítico utilizando um catalisador orgânico (Eosina Y) num sistema reacional fotoquímico utilizando lâmpadas domésticas como indutor, obtendo rendimentos acima de 84% com um tempo reacional relativamente alto (*i.e.*, 12 h). Já Myles, Gathergood e Connon (2018) utilizaram sais imidazólio

em um sistema organocatalítico com altíssimo rendimento na produção de (dimetoximetil)benzeno (*i.e.*, 98%) em temperatura ambiente.

As estruturas dos catalisadores utilizados nos estudos acima se encontram a seguir no Esquema 01.



**Esquema 01.** Estrutura dos catalisadores encontrados na literatura utilizados para acetalização do benzaldeído com metanol

### 2.3.2. Reações de Esterificação Oxidativa do Benzaldeído

As reações de esterificação oxidativa do benzaldeído levam à formação de importantes ésteres de interesse econômico. Estes produtos são amplamente utilizados na indústria alimentícia, de fragrâncias e até mesmo na indústria farmacêutica. Diversos sistemas diferentes encontrados na literatura foram reunidos na Tabela 02 abaixo.

**Tabela 02.** Resultados da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído obtidos na literatura

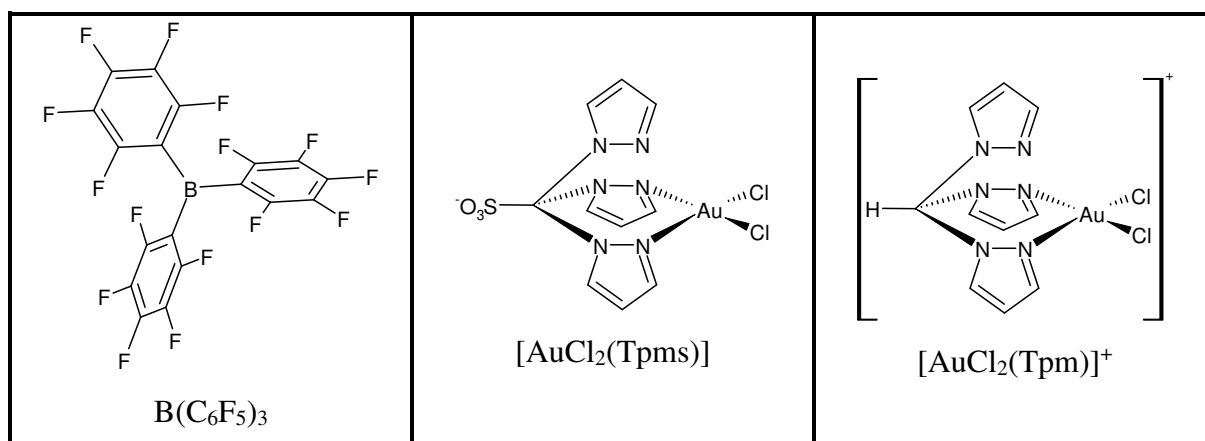
Catalisador	Dosagem (mol%)	Benzaldeído (mmol)	Oxidante	Equivalentente	Álcool	V <sub>Álcool</sub> (mL)	Temperatura (° C)	Tempo	Rend. (%)	Referência
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	1	MeOH	6,0	-	30 h	12	GUGGILAPU <i>et al.</i> , 2015
			<i>m</i> -CPBA	1	MeOH			30 h	16	
			TBHP	3	MeOH			18 h	86	
			(5,5 M) <sup>a</sup>	3	EtOH			24 h	82	
Cat. 1	0,2	5	<i>t</i> -BuOOH (70%)	1	MeOH	3,0	80	24	46	LAPA <i>et al.</i> , 2020
				2				48		
				3				40		
Cat. 2				1				38		
				2				54		
				3				17		
I <sub>2</sub>	100	1	NaNO <sub>2</sub>	1	MeOH <sup>b</sup>	-	70	24	46	KIRAN <i>et al.</i> , 2010
								36	54	
								48	58	

<sup>a</sup>Solução em decano<sup>b</sup>Solução aquosa sem especificação de concentração do álcool

Guggilapu, Prajapati e Babu (2015) se utilizaram de um sistema catalítico utilizando tris(pentafluorofenil)borano como catalisador, onde produziram benzoato de metila empregando hidroperóxido de *tert*-butila como oxidante em um rendimento de 86% após 18 horas de reação. Além do tempo reacional ser relativamente alto, o catalisador utilizado é tóxico e prejudicial ao meio ambiente.

Kiran e colaboradores (2010) obtiveram resultados modestos se utilizando de I<sub>2</sub> como catalisador e NaNO<sub>2</sub> como oxidante, onde o máximo rendimento encontrado foi de 58% com uma temperatura de 70 °C. E Lapa e colaboradores (2020) pesquisaram a atividade catalítica de caros complexos de ouro na presença de hidroperóxido de *tert*-butila a uma temperatura de 80 °C para obtendo no máximo 54% de rendimento para o benzoato de metila.

As estruturas dos catalisadores utilizados nos estudos acima se encontram a seguir no Esquema 02.



**Esquema 02.** Estrutura dos catalisadores encontrados na literatura utilizados para esterificação oxidativa do benzaldeído com metanol

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos Gerais

- Avaliar a viabilidade de realização da reação de esterificação oxidativa (one-pot) do benzaldeído com sais comerciais.

### 3.2. Objetivos Específicos

- Estudar a atividade de diferentes nitratos metálicos comerciais na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico;
- Avaliar o efeito da acidez dos catalisadores na reação-alvo;
- Estudar o efeito da concentração de catalisador sobre a reação-alvo;
- Estudar o efeito da razão molar entre os reagentes;
- Estudar o efeito do ânion de sais comerciais de ferro;
- Estudar o efeito do álcool empregado nas reações-alvo,
- Estudar o efeito da temperatura sobre as reações-alvo.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes

Todos os reagentes possuem grau de pureza analítico, são de origem comercial e foram utilizados sem tratamento prévio considerando os dados dispostos na Tabela 03 para efeito de cálculos.

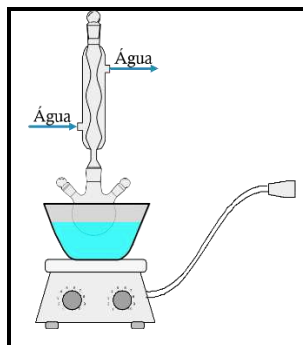
**Tabela 03.** Reagentes utilizados no estudo de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>
Benzaldeído	Vetec	95%
Peróxido de Hidrogênio	Sigma	30%
Metanol	Alphatec	99,8%
Etanol	Vetec	95%
1-Propanol	Sigma	99,7%
2-Propanol	Neon	99,6%
1-Butanol	Sigma	99,8%
2-Butanol	Sigma	99,5%
Isobutanol	Cetus	-
<i>tert</i> -Butanol	Vetec	99%
Tolueno	Sigma	99,8%
Nitrato de Alumínio(III) nonahidratado	Vetec	98%
Nitrato de Bário(II) anidro	Vetec	99%
Nitrato de Cobalto(II) hexahidratado	Dinâmica	98%
Nitrato de Cobre(II) trihidratado	Êxodo Científica	98%
Nitrato de Estrôncio(II) anidro	Merck	*
Nitrato de Ferro(III) nonahidratado	Vetec	98%
Nitrato de Lítio(I) anidro	Vetec	95%
Nitrato de Magnésio(II) hexahidratado	Pro Analysi	*
Nitrato de Manganês(II) tetrahidratado	Sigma	*
Nitrato de Níquel(II) hexahidratado	Dinâmica	98%
Nitrato de Prata(I) anidro	Plat-Lab	*
Nitrato de Zinco(II) hexahidratado	Vetec	98%
Cloreto de Ferro(III) hexahidratado	Vetec	97%
Sulfato de Ferro(II) heptahidratado	Sigma	99,0%
Sulfato de Ferro(III) hidratado	Êxodo Científica	99,5%

\* Considerado 98% por ser o valor mais comum entre os demais nitratos

## 4.2. Testes Catalíticos

O acompanhamento cinético das reações foi realizado em reator tritubulado (balão de vidro), equipado com septo de amostragem, e acoplado à condensador de refluxo para minimizar eventuais perdas de solvente. O reator foi mantido imerso em banho termostatizado com água equipado com agitador magnético, conforme ilustrado na Figura 01.



**Figura 01.** Sistema utilizado nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $H_2O_2$

Usualmente, 10,0 mL de metanol foram adicionados ao reator juntamente com 0,1 mL de tolueno (padrão interno). Em seguida, adicionou-se 1,0 mmol de benzaldeído e 10,0 mol% de catalisador (*i.e.*, 10,0 mol% de cátion). Por fim, o sistema foi colocado sob aquecimento e agitação e os 2,0 mmol de peróxido (204  $\mu$ L) foram adicionados lentamente ao longo de 10 segundos, momento no qual a reação se iniciou. O progresso da reação foi monitorado retirando-se alíquotas periódicas de 1 mL em tempos pré-determinados (*i.e.*, 30, 60, 120, 180 e 240 min; 30, 60, 90, 120 e 180 min; ou 15, 30, 45 e 60 min). Estas alíquotas foram acondicionadas em freezer  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e, após resfriamento, injetadas em cromatógrafo a gás para quantificação do substrato remanescente e dos produtos formados.

## 4.3. Equipamentos e Técnicas

### 4.3.1. Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (GC-FID)

As análises quantitativas para monitoramento cinético das reações foram realizadas utilizando-se a resposta de detecção das substâncias presentes nas alíquotas em um cromatógrafo a gás (GC), modelo Shimadzu GC-2010 Plus equipado com auto injetor, detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar Rtx®-Wax (30 m x 0,25 mm ID x 0,25  $\mu$ m). Método utilizado com as seguintes condições:  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (3 min),  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , e então 220

°C (3 min), tendo tempo total de 20 min; injetor (250 °C); detector (250 °C); taxa de split (30,0); gás de arraste N<sub>2</sub> 2,41 mL/min.

#### 4.3.2. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)

Todos os produtos foram identificados através dos espectros de massas obtidos em um Espectrômetro de Massas (MS) modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a Cromatógrafo a Gás (GC) modelo Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Rtx®-Wax (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm) e He como gás de arraste a 1,46 mL/min através de injeção manual. As condições da corrida são: 80 °C (3 min), 10 °C/min até 220 °C e então 220 °C (3 min), tendo tempo total de 20 min; injetor (250 °C); taxa de split (30,0). Operou-se o detector de massas no modo de impacto de elétrons a 70 eV com varredura de razão massa/carga (m/z) na faixa de 0-400; fonte de íons (200 °C); interface (240 °C).

### 4.4. Análises Quantitativas

Os valores de conversão foram obtidos relacionando-se a área remanescente de benzaldeído com sua área inicial. A seletividade foi obtida através da proporção entre as áreas dos produtos considerando que seus fatores de resposta são próximos entre si e próximos do fator de resposta do próprio substrato, ou seja, foram todos considerados como sendo 1 em relação ao substrato.

#### 4.4.1. Cálculo de Conversão do Substrato e de Seletividade dos Produtos

Calculou-se a conversão do substrato fazendo-se a diferença entre as áreas inicial e remanescente em cada cromatograma, de acordo com a Equação 01:

$$C(\%) = \frac{A_0 - A_r}{A_0} * 100\% \quad \text{Equação 01}$$

onde  $A_0$  é a área inicial do benzaldeído e  $A_r$  é a área de benzaldeído remanescente na alíquota em análise.

A seletividade dos produtos foi calculada com base na área total de produtos formados, fazendo-se uma relação de proporcionalidade, tal como explicitado na Equação 02:

$$S(\%) = \frac{A_p}{\sum A_p} * 100\% \quad \text{Equação 02}$$

onde  $A_p$  é a área do produto e  $\sum A_p$  é o somatório das áreas dos produtos formados.

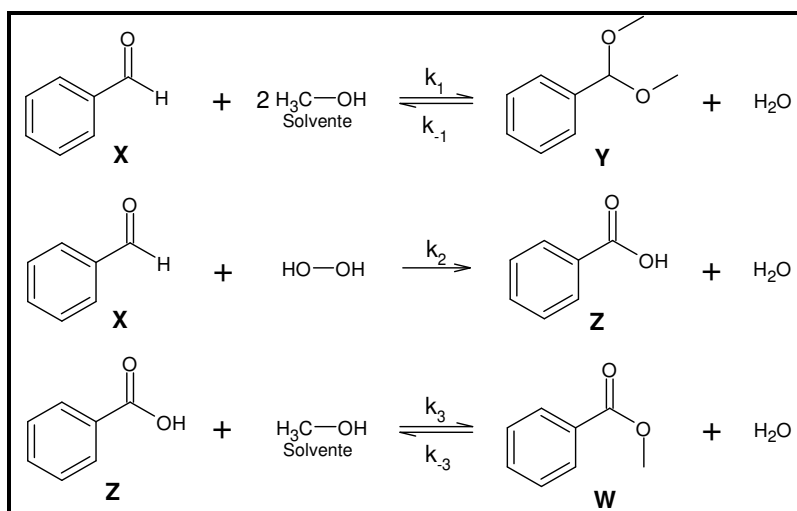
O número de mols de produtos formados foi estimado a partir do número de mol de substrato consumido e da seletividade, definido pela Equação 03:

$$n_{mol}^{p_i} = (1,0 \text{ mmol}) * \frac{(A_0 - A_r)}{A_0} * \frac{S_{p_1}(\%)}{100\%} \quad \text{Equação 03}$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

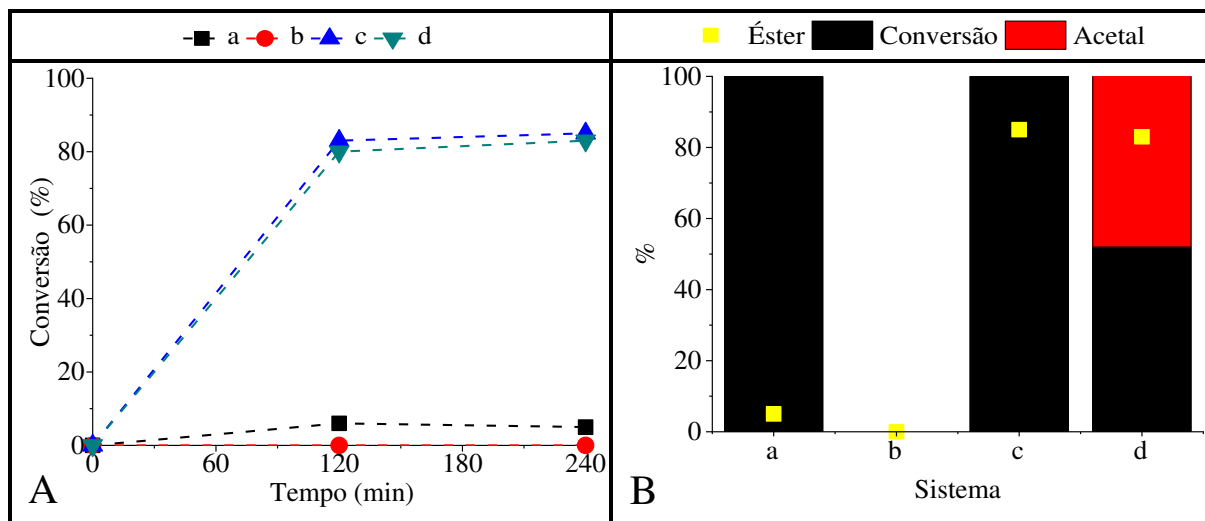
### 5.1. Aspectos Gerais

Como exposto no Esquema 03, o benzaldeído, em meio alcoólico (*i.e.*, metanol) e na presença de catalisador e peróxido, pode seguir dois caminhos distintos. O aldeído pode ser oxidado pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  levando a formação de ácido benzóico e, em sequência, à formação de benzoato de metila devido à alta concentração de metanol, ou ele pode sofrer uma condensação com este álcool. Neste caminho, não ocorre mudança no estado de oxidação do substrato e ele é convertido em (dimetoximetil)benzeno.



**Esquema 03.** Processos químicos envolvidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e metanol utilizando nitratos metálicos como catalisadores.

É possível avaliar a potencial atividade dos nitratos metálicos como catalisadores na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído comparando as curvas cinéticas das reações na presença e na ausência desses sais e seu efeito no sistema reacional na presença e na ausência de um agente oxidante (*i.e.*, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), como ilustrado na Figura 02.



**Figura 02.** Curvas cinéticas e seletividade final da transformação do benzaldeído na presença e na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,0 mmol); Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (10,0 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (50 °C); tempo (4 h). “a” = sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem catalisador; “b” = com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem catalisador; “c” = sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com catalisador; “d” com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com catalisador.

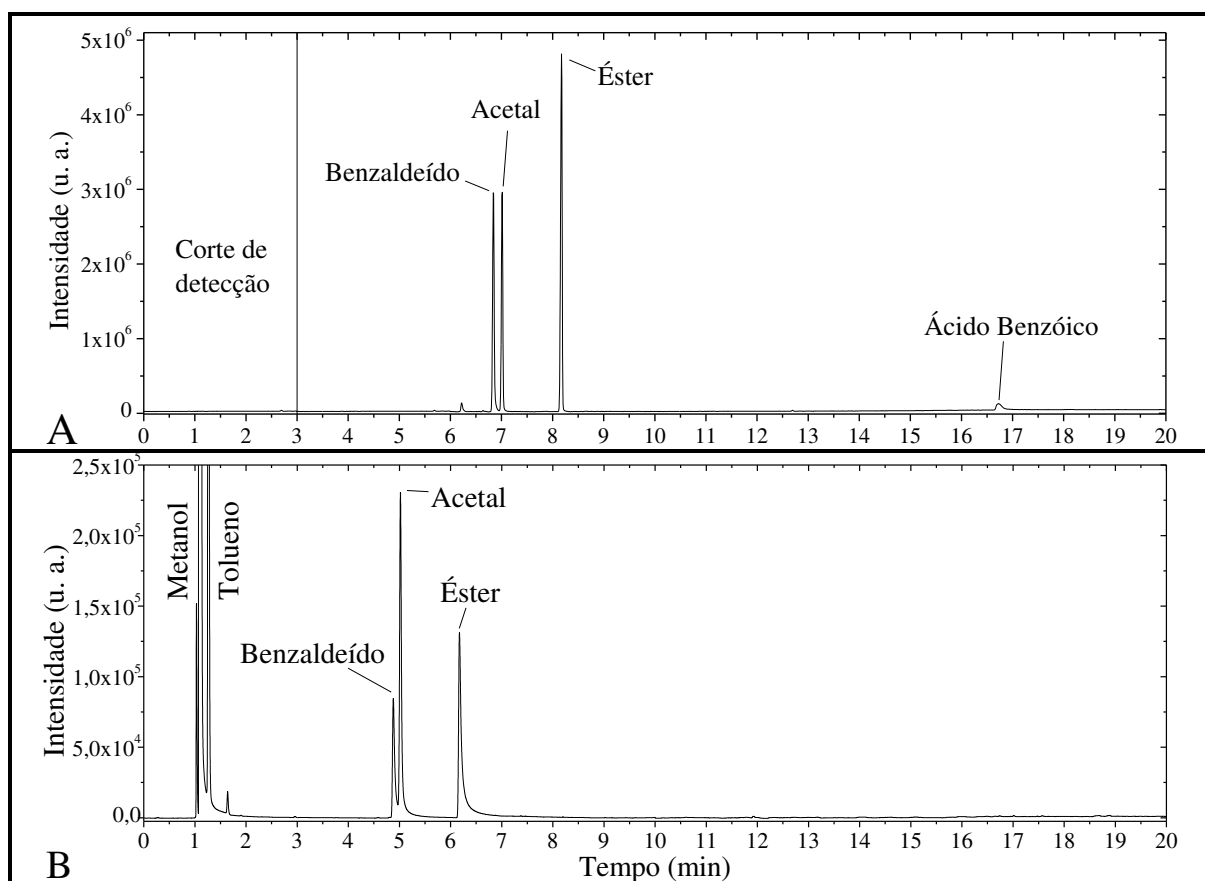
Pode-se observar na Figura 02 que as reações realizadas na ausência de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiveram conversões menores que 7%, onde a reação de cetalização (sistema “a”) foi o único caminho reacional seguido pelo sistema apresentando 6% de conversão, enquanto que a reação na presença de peróxido (sistema “b”) não ocorreu. Ao analisar o Esquema 03 acima, pode-se observar que a presença da água proveniente da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deslocou o equilíbrio químico da reação, o que resultou em ~0% de conversão. Já nos dois sistemas catalisados (“c” e “d”), observa-se que ocorreu um aumento expressivo no valor da conversão (*i.e.*, >80%), além de uma razoável formação do éster de interesse (sistema “d”). Dessa forma, pode-se dizer que a reação de oxidação só ocorre na presença de catalisador, já que o único sistema que produziu éster foi aquele em que estão presentes tanto o agente oxidante quanto o nitrato metálico. Também é possível perceber que a adição de peróxido diminuiu levemente a conversão da reação (quando comparado com “c”), visto que a água contida na solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve deslocar o equilíbrio químico do sistema (Seção 4.3.3).

Com base nestes resultados, novos testes catalíticos foram realizados em ordem de avaliar diferentes efeitos (*i.e.*, acidez do catalisador, cadeia carbônica do álcool e cinética

química) e otimizar os parâmetros reacionais (*i.e.*, concentração do catalisador, temperatura e proporção entre reagentes).

## 5.2. Caracterização dos Produtos

A identificação dos produtos se deu por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. As alíquotas finais das reações-teste foram injetadas e analisadas na intenção de se identificar os produtos formados para um melhor entendimento do sistema. Os cromatogramas obtidos de uma dessas alíquotas estão representados na Figura 03.

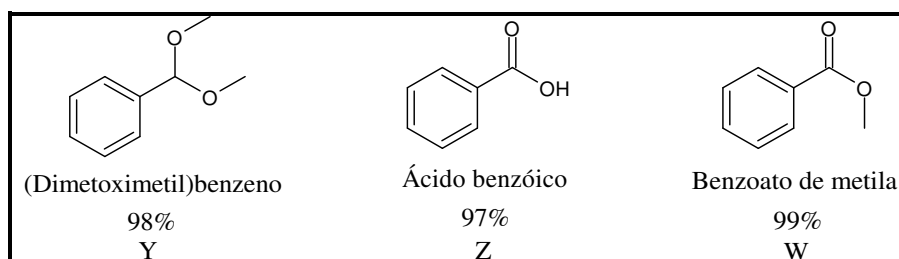


**Figura 03.** Cromatogramas (A = GC-MS; B = GC-FID) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mmol);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (10,0 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (50 °C); tempo (4 h).

Através da Figura 03, pode-se afirmar que, apesar de não ser detectado pelo CG-FID (quantitativo), o ácido benzóico é formado e rapidamente consumido para a formação do benzoato de metila, já que o ácido foi identificado em baixíssimas quantidades (*i.e.*, <1%) pelo CG-MS (qualitativo). Portanto, pode-se afirmar que, pelo Esquema 03,  $k_3 \gg k_2$ ,  $[\text{Z}] \approx 0$  e a

oxidação é a etapa lenta do sistema. Os produtos identificados Y, Z e W se encontram na Figura 04:



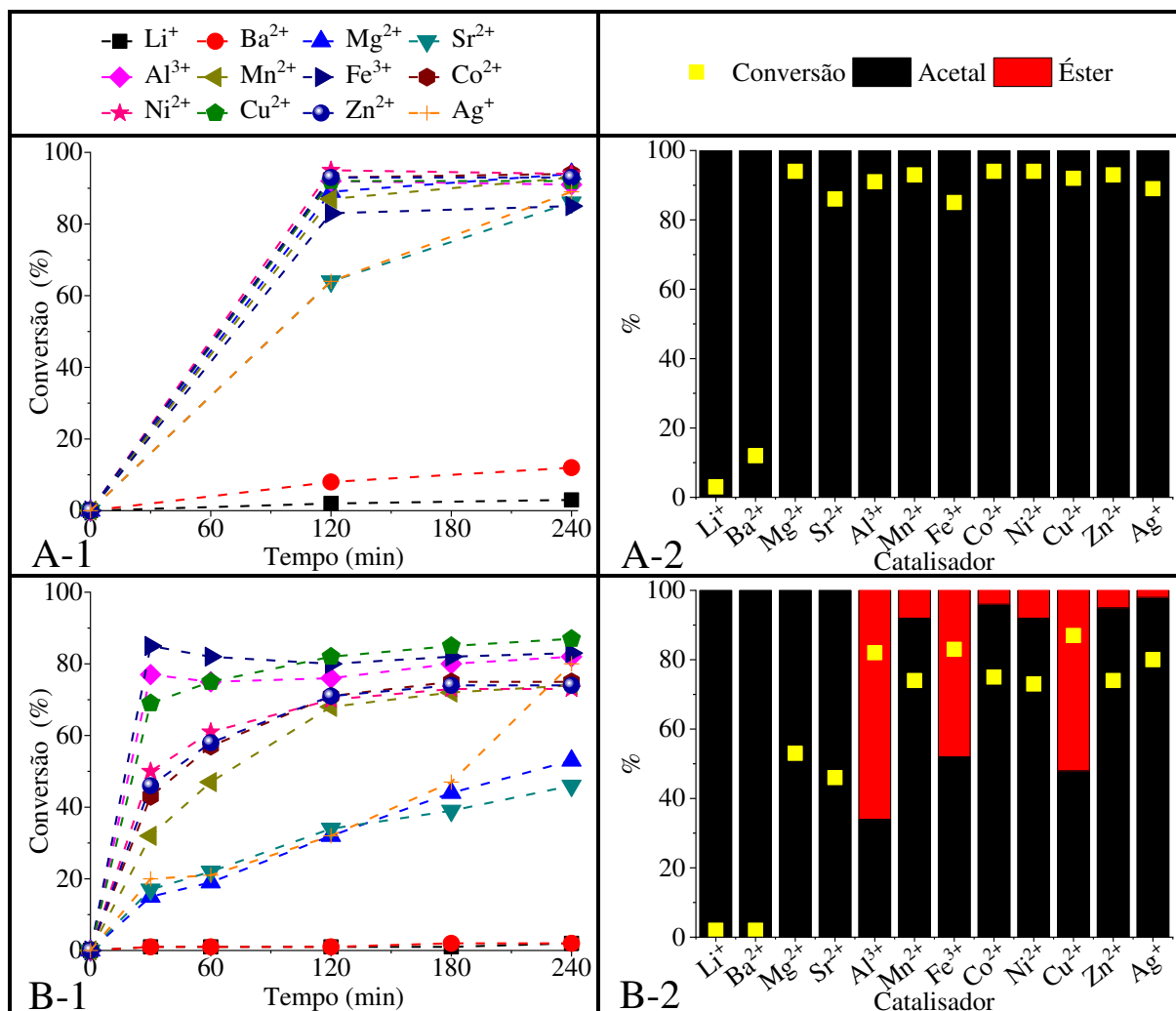
**Figura 04.** Produtos da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com metanol na presença de  $H_2O_2$  identificados por GC-MS com suas respectivas similaridades percentuais em relação às bibliotecas NIST11 e NIST11s.

Após realizada a corrida da amostra no GC-MS, utilizou-se as bibliotecas do aparelho para caracterização dos produtos, onde foi possível identificar com alta similaridade (*i.e.*, >97%) os produtos esperados de acordo com o sistema sob estudo (Figura 04).

### 5.3. Testes Catalíticos

#### 5.3.1. Efeito do Cátion dos Nitratos na Esterificação Oxidativa do Benzaldeído na Presença de $H_2O_2$

A partir dos resultados da Figura 02 foi realizada a avaliação do efeito do cátion na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído. Propriedades como acidez, carga e raio catiônico e número de coordenação influenciam na forma com que os catalisadores irão se comportar no meio reacional e podem até mesmo definir a seletividade final da reação. Na Figura 05, encontram-se as curvas cinéticas e a seletividade das reações catalisadas por diferentes sais de nitrato tanto na presença quanto na ausência de  $H_2O_2$  na razão molar benzaldeído: $H_2O_2$  de 1:2.

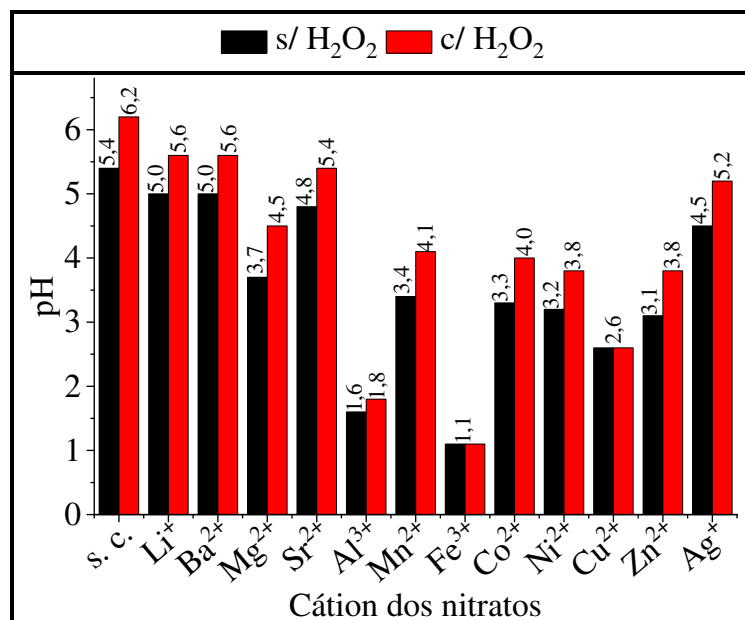


**Figura 05.** Curvas cinéticas (A-1 e B-1) e seletividade final (A-2 e B-2) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na ausência (A) e na presença (B) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por diferentes nitratos metálicos<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,0 mmol); catalisadores (10,0 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (50 °C); tempo (4 h).

Pode-se verificar pela Figura 05-A que todos os catalisadores, exceto LiNO<sub>3</sub> e Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, promoveram altas conversões do benzaldeído em acetal, com valores acima de 80%, se mostrando bons catalisadores no processo de cetalização. Já na Figura 05-B, é possível observar que os nitratos de cátions alcalinos e alcalino-terrosos (*i.e.*, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>) não levaram à formação do éster metílico. Isso pode estar atrelado ao fato de que seus orbitais d estão totalmente preenchidos e, portanto, possuem um menor poder de ativação do grupo carbonila do substrato. Dentre estes 4 nitratos, especificamente os de Li<sup>+</sup> e Ba<sup>2+</sup> foram os menos ativos, sendo estes os metais com menor acidez de Lewis da série estudada neste trabalho. Além disso, percebe-se que os nitratos de Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> foram aqueles que forneceram as maiores seletividades para a formação de éster, sendo estes os metais com maior acidez de Lewis. Em sistemas onde a água está presente, essa acidez pode ser medida indiretamente pela detecção

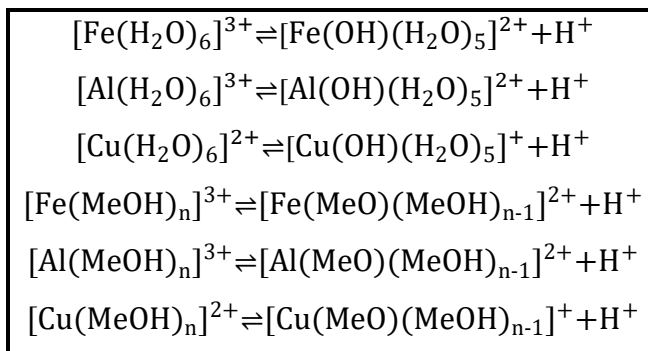
dos íons  $H^+$  liberados nos equilíbrios ácido-base de Brønsted dos metais com moléculas de  $H_2O$  (Esquema 04). Sendo assim, o pH do sistema reacional foi medido à 25 °C com o objetivo de avaliar esta acidez. Os resultados foram compilados na Figura 06.



**Figura 06.** Valores de pH do meio reacional na presença e na ausência de  $H_2O_2$  e de nitratos metálicos a 25 °C<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições do sistema: s. c. = benzaldeído (1,0 mmol) + MeOH (10,0 mL);  $M^{x+}$  = benzaldeído (1,0 mmol) + MeOH (10,0 mL) +  $M(NO_3)_x$  (10,0 mol%);  $H_2O_2$  (2,0 mmol).

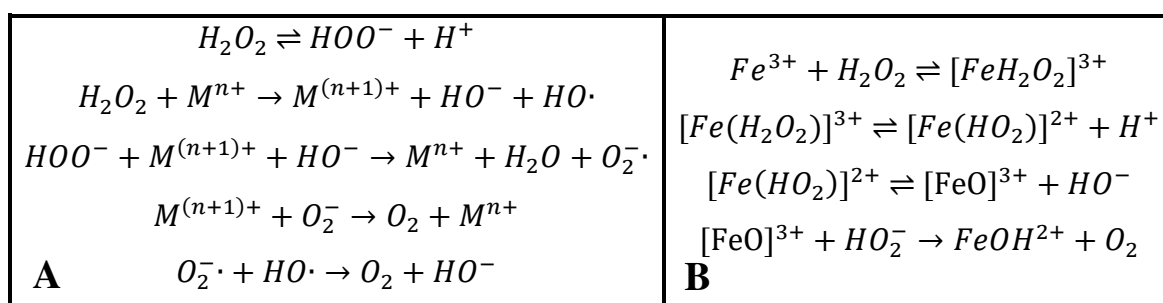
De acordo com as medidas de pH (Figura 06), a adição de peróxido no meio reacional eleva o pH do sistema ou, em poucos casos (*i.e.*,  $Fe^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ ), não o altera dentro da sensibilidade de medição do eletrodo (Esquema 05). No sistema onde o  $Fe^{3+}$  e o  $Cu^{2+}$  estão presentes, o saldo líquido das equações de decomposição do peróxido é de formação de uma molécula de água para cada cátion, o que justifica a não variação do pH ao se adicionar peróxido ao meio. Já nos demais sistemas, o saldo líquido é de formação de uma molécula de água e de um íon hidroxila, explicando o aumento do pH com adição da solução de peróxido no meio reacional.



**Esquema 04.** Reações do primeiro equilíbrio ácido-base de Brønsted de hexaquocomplexos e hexaquis-metanolcomplexos dos cátions metálicos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$

Deste modo, pode-se dizer que além do volume extra de água proveniente da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no sistema, o aumento do pH provavelmente diminui a conversão do benzaldeído em produtos, o que sugere que a catálise pode ocorrer de duas formas concomitantemente: ativação da carbonila via íon  $\text{H}^+$  e ativação via complexação com cátion metálico, onde a oxidação só ocorre na presença do metal e a esterificação na presença de ambos os cátions. Também vale notar que, na presença dos catalisadores, em todos os sistemas o pH medido foi menor do que no branco (Mix), o que indica que a acidez do sistema realmente influencia no processo.

Ademais, os sistemas que contém nitratos de metais alcalinos e alcalino-terrosos apresentaram os pH's mais próximos do pH do branco, o que explica a menor conversão nestes casos. Isso pode ter relação com o fato desses cátions estabilizarem menos os íons  $\text{HO}^-$  nos equilíbrios ácido-base de Brønsted exemplificados no Esquema 04, ou seja, terem menor caráter ácido de Brønsted. Da mesma forma, os três catalisadores mais ativos e com maior seletividade para o éster foram aqueles que reduziram mais o pH da mistura reacional (*i.e.*,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

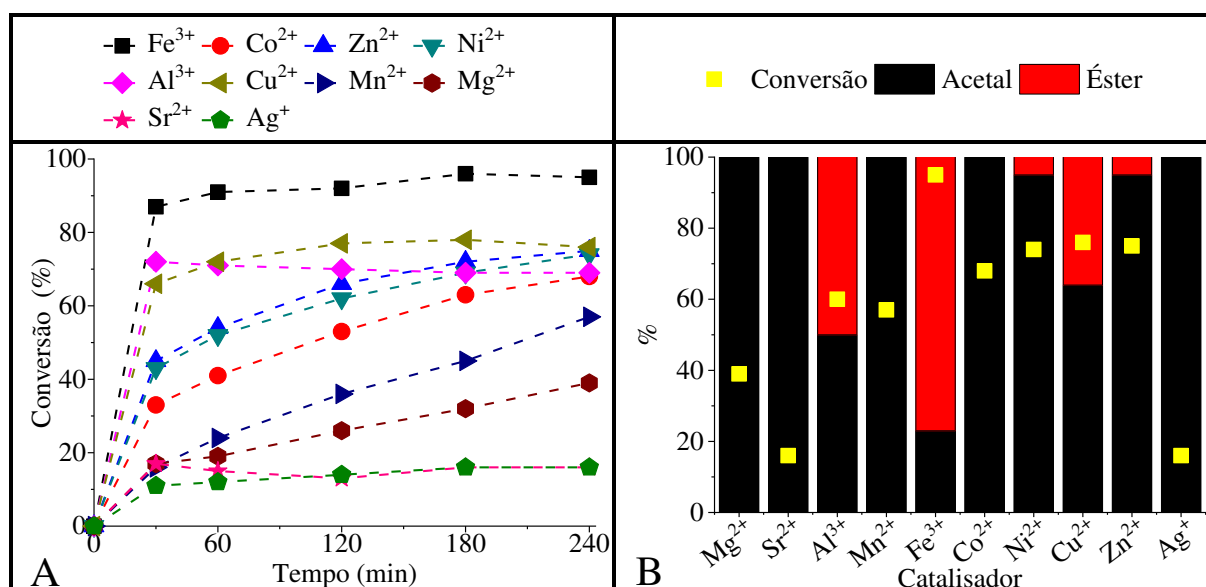


**Esquema 05.** Mecanismos de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  segundo (A) Kim e Yoon (2006, p. 80) e segundo (B) Kremer (1971, p. 323)

Da mesma forma que se pode esperar que ocorra hidrólise dos cátions metálicos, pode-se esperar que ocorra a complexação do metanol com os mesmos e que também existam equilíbrios ácido base de Brønsted com estes complexos (Esquema 04). Do ponto de vista da

Teoria Ácido-Base Duro e Mole<sup>2</sup>, a maioria dos cátions trabalhados é composta por ácidos duros e tanto a água quanto o metanol são bases duras, por possuírem baixo volume e um átomo de oxigênio (*i.e.*, muito eletronegativo) em sua estrutura. Deste modo, ambas as complexações são prováveis de ocorrer, mas a água é uma base mais dura que o metanol, portanto, mesmo estando em menor quantidade, a complexação da água com os cátions metálicos irá ocorrer, justificando a existência dos equilíbrios supracitados.

Numa etapa seguinte, visando um processo mais limpo e econômico do ponto de vista energético, avaliou-se quais catalisadores forneceriam resultados satisfatórios à temperatura ambiente. Neste sentido, os nitratos de lítio(I) e de bário(II) foram retirados dos testes, pois já se provaram pouquíssimo ativos dentro dos objetivos deste trabalho. Os resultados obtidos seguem na Figura 07.



**Figura 07.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio a metanol e na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,0 mmol); catalisadores (10,0 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (4 h).

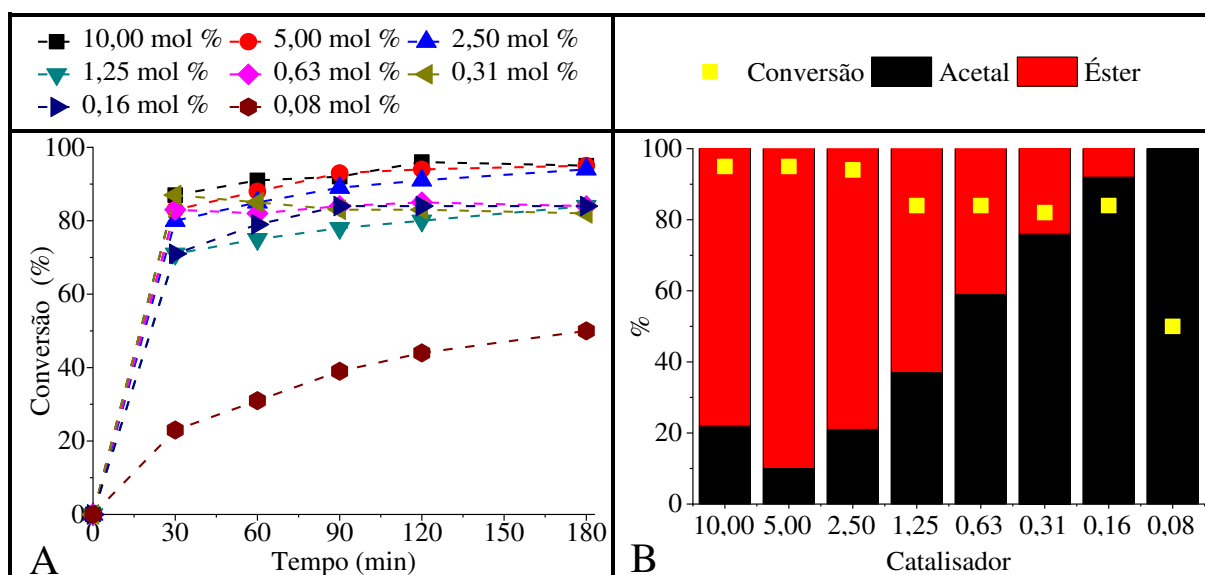
Com a diminuição da temperatura para 25 °C (Figura 07), a conversão em todos os sistemas, exceto naquele catalisado pelo Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, diminuiu e os nitratos metálicos não foram

<sup>2</sup> Teoria HSAB (“Hard and Soft Acids and Bases”), é aquela que relaciona propriedades de polarizabilidade dos íons e ligantes com a estabilidade dos complexos formados. Centros metálicos pequenos e com carga alta (> +3) são espécies químicas com uma grande densidade de carga e, portanto, são pouco polarizáveis, ou seja, são “rígidos”, “duros”. Já metais com grande volume (metais de transição mais pesados) e com baixo estado de oxidação (+1 e +2) são mais polarizáveis e, desse modo mais “macios”. Analogamente, ligantes com grande volume e pouco eletronegativos são mais polarizáveis e, portanto, “macios”, e ligantes com pequeno volume e grande eletronegatividade são “duros”. Espécies polarizáveis (macias) tenderão a formar compostos mais estáveis com outras espécies macias e, analogamente, espécies duras tenderão a formar compostos mais estáveis com outras espécies duras.

capazes de produzir o éster em quantidades apreciáveis. Os nitratos de Cobre(II) e de Alumínio(III) ainda se mantiveram mais seletivos para o éster que os demais. O  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  apresentou uma maior conversão e uma maior seletividade para o éster com a diminuição da temperatura, o que pode estar atrelado à uma diminuição da decomposição catalítica do peróxido (PATEL; PATHAN; PRAKASHAN, 2016). Além disso, este sal se destacou por promover os melhores resultados desta alguma coisa, sendo assim, escolhido como catalisador para realização dos demais testes.

### 5.3.2. Efeito da Concentração do Catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na Reação de Esterificação Oxidativa do Benzaldeído na Presença de $\text{H}_2\text{O}_2$

A concentração do catalisador no meio reacional é um importante efeito a ser estudado pois, a partir dele, é possível entender como o sistema funciona e encontrar a melhor concentração para otimização dos demais parâmetros reacionais. Partindo-se da concentração inicial (*i.e.*, 10,0 mol%) para cada reação do estudo deste efeito reduziu-se a concentração de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pela metade até um valor onde a conversão caísse para pelo menos 50% (Figura 08).



**Figura 08.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  em diferentes concentrações na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mmol);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (várias concentrações); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

Ao analisar os dados da Figura 08, vê-se um efeito interessante: uma diminuição de 64 vezes na concentração do catalisador (0,16 mol%) não provocou uma diminuição significativa

na conversão, que se manteve acima de 80%, porém pode-se perceber uma gradativa alteração na seletividade dos produtos formados. Quanto menor a concentração de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  maior a seletividade para formação de acetal e menor é a seletividade para o éster metílico. Já na menor concentração trabalhada (*i.e.*, 0,08 mol%) não houve qualquer formação de éster e a conversão foi de apenas 50%. Com base nisso, pode-se dizer que o cátion metálico é o responsável pela oxidação do substrato e que existe, de fato, uma concentração mínima para que ela ocorra (*i.e.*,  $0,08 \text{ mol\%} < [\text{FeNO}_3)_3]_{\text{mín}} \leq 0,16 \text{ mol\%}$ ) ou que o tempo necessário para que a oxidação ocorra o suficiente para haver detecção do éster seja muito maior do que o tempo explorado (3 h), o que foge dos objetivos deste trabalho. Observando o comportamento da reação catalisada por 10,0 e por 5,0 mol% e a tendência na modificação da seletividade, é possível dizer que existe uma faixa de concentrações que parece seguir um comportamento linear (Figura 09) e que 10,0 mol% está fora dessa faixa devido a algum fator, muito provavelmente, cinético (Figura 10). Também vale notar que as curvas cinéticas de conversão das reações catalisadas por 10,0 e por 5,0 mol% são praticamente iguais, o que sugere que existe uma concentração de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  que promove a maior conversão possível, que no caso é de aproximadamente 95% e que a oxidação passa a ser menos favorecida com maiores quantidades de catalisador. Ao se observar o Esquema 05-B, pode-se ver que há formação dos complexos  $[\text{FeO}]^{3+}$  e  $[\text{FeOH}]^{2+}$ , que são espécies químicas que possuem um menor caráter ácido de Lewis devido à presença do átomo de oxigênio e do íon hidroxila, respectivamente. Esse menor caráter deve reduzir a ação catalítica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  no caminho oxidativo.

Um estudo que tende a ser muito atrativo e, frequentemente oferece grande desafio é o de caracterizar os parâmetros cinéticos dos processos, o que permite, através de estudos teóricos e simulações, otimizar e escalar reações para o patamar de plantas industriais, no caso de produtos de interesse socioeconômico. Desse modo, sempre busca-se simplificar ao máximo o sistema estudado, como considerar que os processos são consecutivos e/ou de primeira ordem, para então encontrar os parâmetros cinéticos. Tomando-se como base o Esquema 03 (Seção 4.1) e considerando que o sistema sob estudo é composto apenas por reações de primeira ordem, pode-se escrever as equações diferenciais (Esquema 06) que descrevem a variação das concentrações das espécies químicas do sistema ao longo do tempo:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1 * [X] + k_{-1} * [Y] * [H_2O] - k_2 * [X] * [H_2O_2]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_1 * [X] - k_{-1} * [Y] * [H_2O]$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2 * [X] * [H_2O_2] - k_3 * [Z] + k_{-3} * [W] * [H_2O]$$

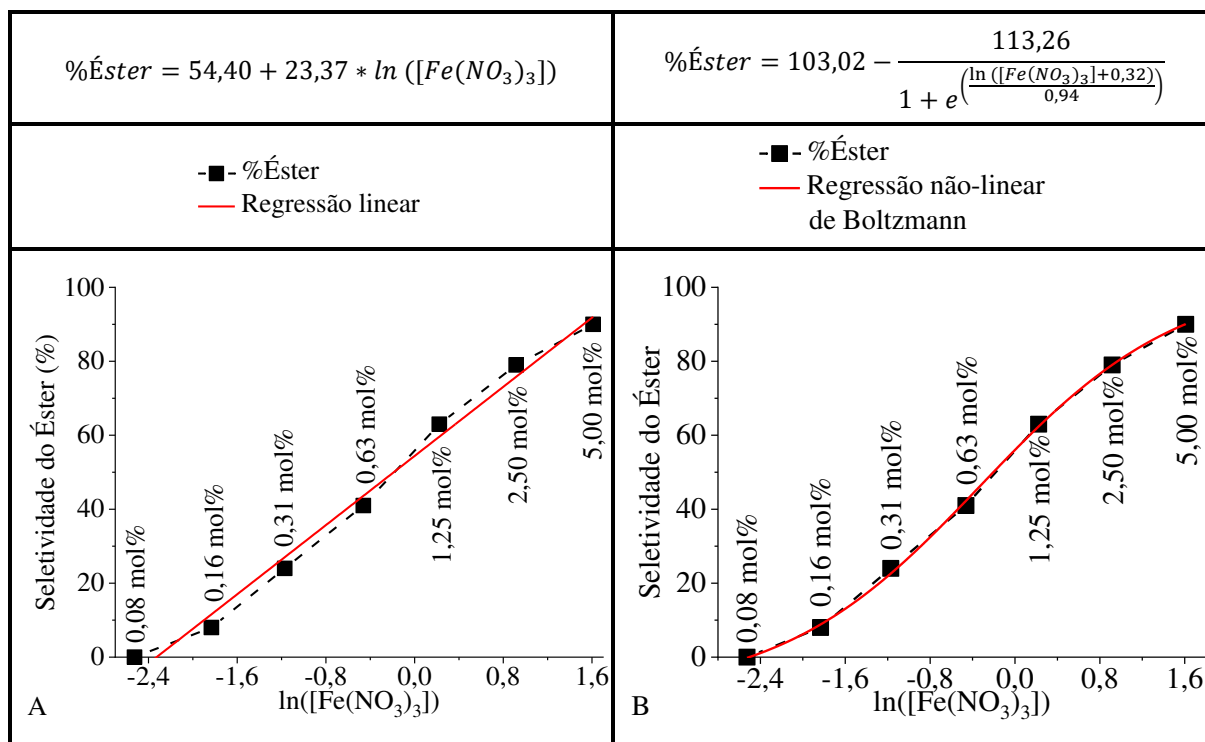
$$\frac{d[W]}{dt} = k_3 * [Z] - k_{-3} * [W] * [H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 * [X] - k_{-1} * [Y] * [H_2O] + k_2 * [X] + k_3 * [Z] - k_{-3} * [W] * [H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_2 * [X] * [H_2O_2]$$

**Esquema 06.** Equações diferenciais que descrevem o comportamento das espécies químicas orgânicas ao longo do tempo na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $H_2O_2$ .

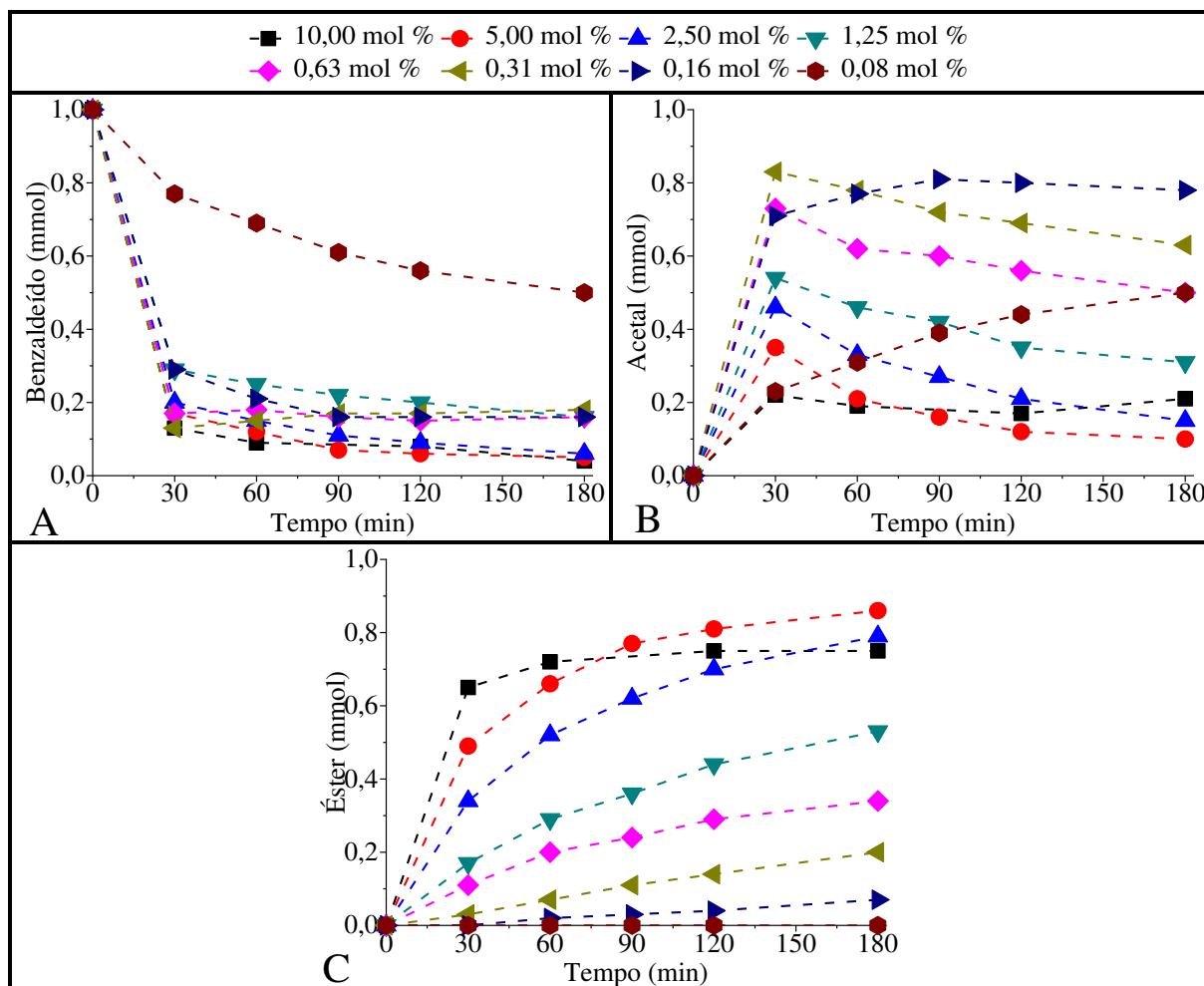
Porém, mesmo fazendo simplificações e aproximações adequadas, para se integrar o sistema diferencial acima e encontrar equações que deem o valor da concentração das espécies ao longo do tempo para determinar os valores das constantes de velocidade para cada concentração de catalisador é necessário a utilização de métodos numéricos de integração e um laborioso estudo computacional, dado que uma mesma equação diferencial depende de mais de uma espécie química cuja concentração varia com o tempo, o que torna a integração matemática direta algo impraticável. Entretanto, este é um estudo que pode ser interessante em perspectivas futuras.



**Figura 09.** Regressões linear (A) e não-linear de Boltzmann (B) das curvas de  $\ln([Fe(NO_3)_3])$  versus %Éster final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $H_2O_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $H_2O_2$  (2,0 mmol);  $Fe(NO_3)_3$  (várias concentrações); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

O que se pode perceber é que mesmo com a utilização de um método de linearização (*i.e.*, aplicação de logaritmo no parâmetro independente), não foi possível obter uma relação de fato linear que relaciona a concentração do catalisador com a seletividade do éster. O que foi possível obter é uma relação aparentemente sigmoide no gráfico de  $\ln([Fe(NO_3)_3])$  versus %Éster o que indica que o sistema deve ser composto por vários mecanismos diferentes e que alguns ou todos eles podem ser de ordem diferente de 1. Desse modo, a aproximação feita acima se mostra falha e, para uma caracterização mais completa do sistema do ponto de vista cinético, se faz necessária a utilização de laboriosos métodos numéricos de integração. Mas ainda assim é possível explorar os dados cinéticos de modo visual utilizando as curvas que relacionam o número de mol de cada espécie química ao longo do tempo (Figura 10), onde a quantificação se deu por análise cromatográfica e o número de mol dos produtos foi calculado a partir da estequiometria do sistema.



**Figura 10.** Curvas cinéticas das espécies químicas orgânicas presentes na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2^a$

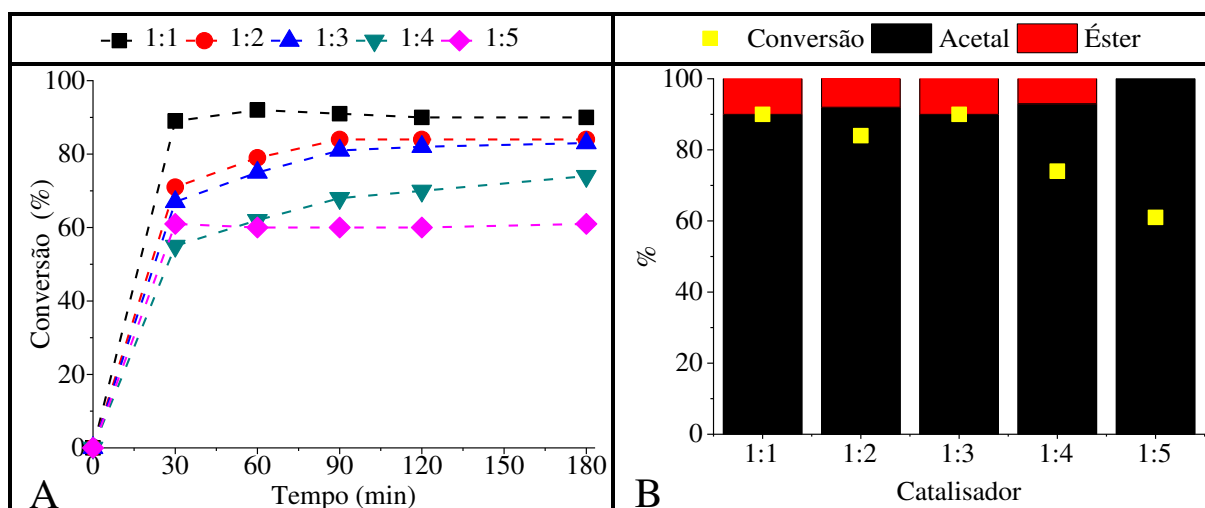
<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mmol);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (várias concentrações); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h). A = Benzaldeído; B = Acetal; C = Éster.

De acordo com a Figura 10-A, para todas as concentrações de catalisador maiores que 0,08 mol% houve um rápido declínio da concentração de benzaldeído no meio reacional e, após os primeiros 30 minutos, o consumo de substrato se reduziu quase ao ponto de equilíbrio. Já na concentração de 0,08 mol% a reação seguiu com um lento consumo de benzaldeído não tendo o sistema atingido o equilíbrio mesmo após três horas de reação. Pode-se perceber também que, para as três concentrações mais altas de catalisador (*i.e.*, 10,0; 5,0 e 2,5 mol%), houve um maior consumo de substrato, atingindo valores em torno de 95% de conversão. Já em concentrações mais baixas (*i.e.*, 1,25; 0,63; 0,31 e 0,16 mol%) as conversões finais se mantiveram em torno de 84%, tendo apenas diferenciado pela velocidade de consumo do substrato e na seletividade. Com base na Figura 10-B, vê-se que houve uma rápida formação de acetal, porém sua concentração passou a diminuir a partir dos primeiros 30 minutos de reação, devido ao deslocamento no equilíbrio de cetalização por causa da reação de oxidação do benzaldeído. Esta

última reação, por não ser possível detectar e quantificar o ácido benzóico, foi avaliada indiretamente, através da Figura 10-C, que mostra o gradativo aumento da concentração do éster no meio reacional ao longo do tempo. O ideal, neste ponto, seria realizar uma regressão não linear sobre estas curvas da Figura 10-C, porém a regressão deve levar em conta a variação na concentração de água também, o que não é tarefa trivial e foge dos propósitos deste trabalho.

### 5.3.3. Efeito da Razão Molar Sobre a Cetalização do Benzaldeído e da Presença de Água no Sistema Reacional Catalisada por $Fe(NO_3)_3$

Em uma etapa posterior, avaliou-se o efeito que o peróxido teria sobre o sistema utilizando-se uma concentração de catalisador onde a seletividade para o acetal foi maior com o objetivo de aumentar a formação de ácido benzóico e, conseqüentemente, promover uma maior formação de éster com um menor gasto de catalisador (Figura 08). Como a oxidação é a etapa lenta do sistema de esterificação oxidativa, a melhor forma de melhorar a seletividade para formação de éster deve ser aumentar a quantidade de oxidante no meio (*i.e.*,  $H_2O_2$ ). Deste modo, trabalhou-se com razões molares benzaldeído: $H_2O_2$  acima e abaixo da razão utilizada nos testes prévios (*i.e.*, 1:2), de acordo com a Figura 11 abaixo.

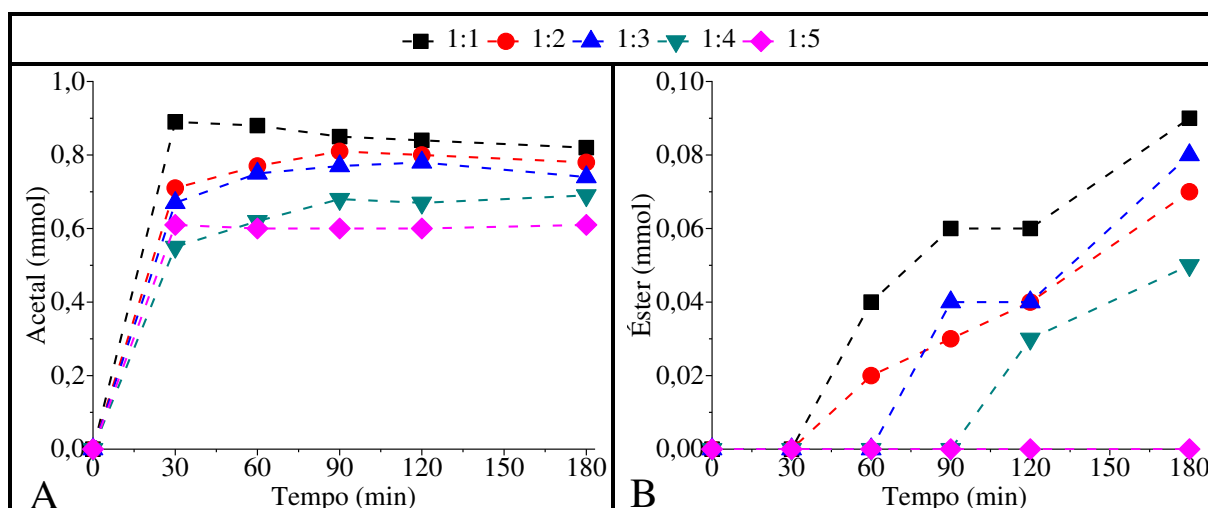


**Figura 11.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por  $Fe(NO_3)_3$  na presença de diferentes quantidades de  $H_2O_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $H_2O_2$  (várias quantidades);  $Fe(NO_3)_3$  (0,16 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

Era esperado que um aumento na quantidade de peróxido pudesse promover uma maior taxa de oxidação do substrato e, conseqüentemente, uma maior formação de éster. Porém, foi observado na Figura 11 o efeito contrário: o aumento na quantidade de peróxido diminuiu a

conversão e aumentou a proporção de acetal em relação ao éster. Isso pode estar atrelado a dois fatores: o peróxido extra pode ter sido responsável por inativar parcialmente o catalisador e/ou a água adicional deslocou o equilíbrio reacional de modo que o éster se transformasse em ácido benzóico. Como este composto não foi detectado por cromatografia (CG-FID), entende-se que houve uma inativação do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e que houve uma diminuição na taxa de oxidação (Figura 12).

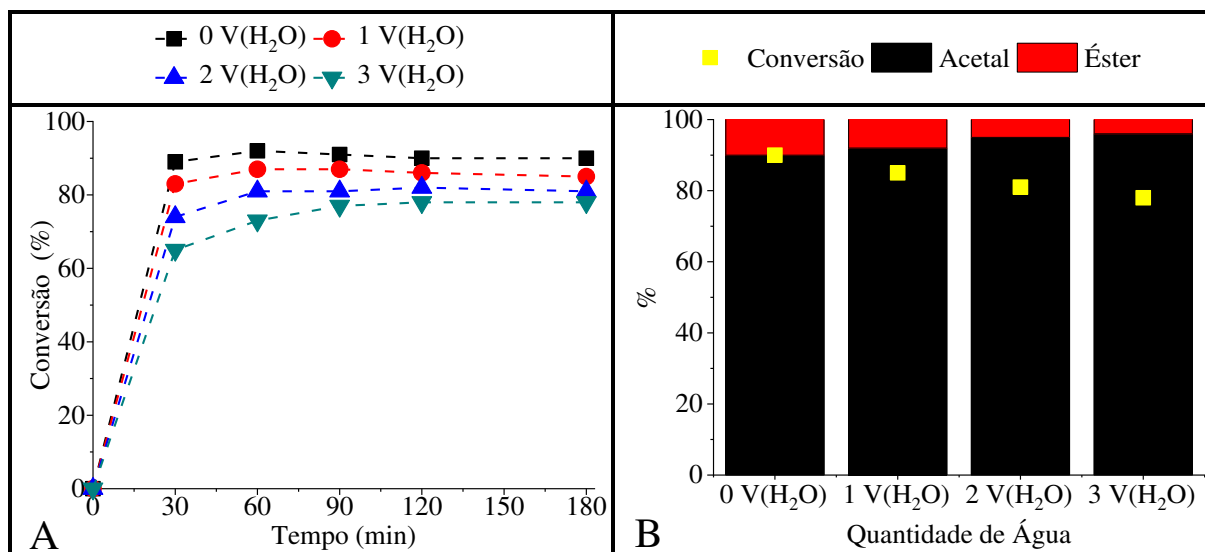


**Figura 12.** Curvas cinéticas dos produtos quantificáveis presentes na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (várias quantidades);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,16 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h). A = Acetal; B = Éster.

A partir da Figura 12, pode-se perceber que o aumento na quantidade de peróxido diminuiu significativamente a formação de éster no meio reacional e também promoveu uma diminuição na formação de acetal, o que deve estar atrelado ao volume extra de água no sistema, dado que o peróxido não participa da reação de catalização. Além disso, deve ter havido uma desativação do catalisador devido ao excesso de peróxido através da intensificação de formação de  $[\text{FeO}]^{3+}$  e  $[\text{FeOH}]^{2+}$ .

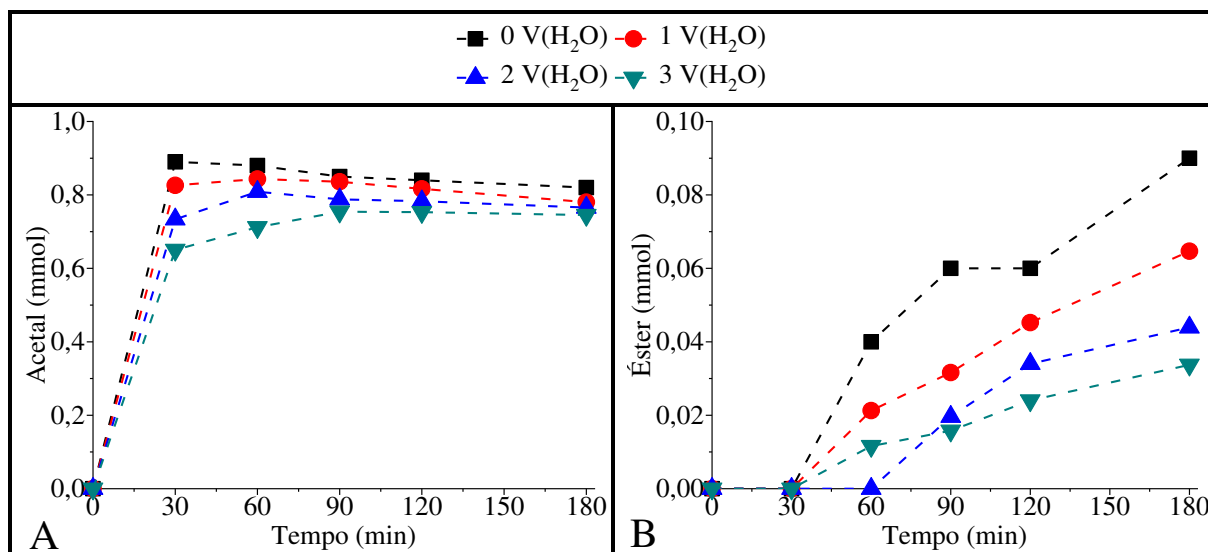
Para verificar a real influência da água no sistema estudado, foi realizada uma série de reações onde partiu-se inicialmente da razão molar substrato: $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:1 e adicionou-se volumes de água equivalentes ao volume utilizado de solução de peróxido, de acordo com a Figura 13.



**Figura 13.** Efeito da presença de água nas curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,0 mmol – 102  $\mu\text{L}$  de solução);  $\text{H}_2\text{O}$  (0, 102, 204 e 306  $\mu\text{L}$ );  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,16 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

A partir de uma análise na Figura 13 e nos sistemas em equilíbrio do Esquema 03 (Seção 4.1), pode-se dizer que o aumento de água no sistema reacional de fato interfere tanto no caminho oxidativo quanto no caminho de cetalização, o que ajuda a explicar a diminuição da conversão e da seletividade nos casos em que se utilizou um maior volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vale notar que a água em si não altera significativamente a seletividade, mas pode reduzir de modo indesejável a conversão (Figura 14).



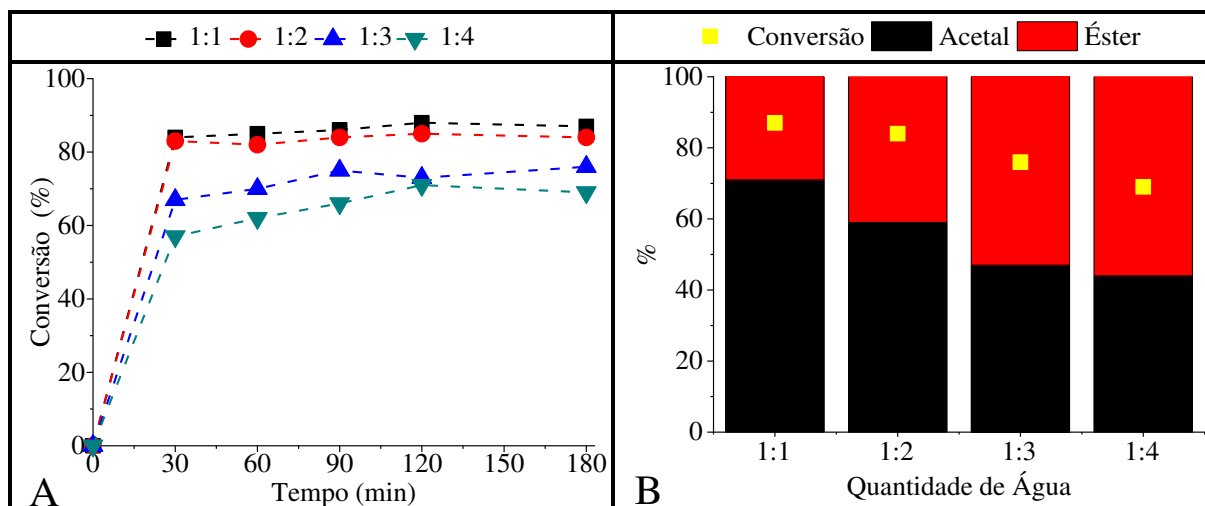
**Figura 14.** Curvas cinéticas dos produtos quantificáveis presentes na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,0 mmol – 102 µL de solução); H<sub>2</sub>O (0, 102, 204 e 306 µL); Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,16 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h). A = Acetal; B = Éster.

Tendo em vista a Figura 14, pode-se perceber que houve uma ligeira diminuição na formação de éster e uma maior diminuição na formação do acetal, o que implica em uma menor conversão, porém uma pequena variação na proporção entre os produtos, o que indica que a queda na conversão se deu principalmente pelo deslocamento do equilíbrio químico da reação de cetalização. Dessa forma, se torna interessante o estudo de remoção do excesso de água no sistema para se otimizar a formação de benzoato de metila através do uso de algum agente secante. Este efeito não foi estudado neste trabalho, porém, ficará dentre as perspectivas futuras do grupo de pesquisa.

#### 5.3.4. Efeito da Razão Molar Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído Catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

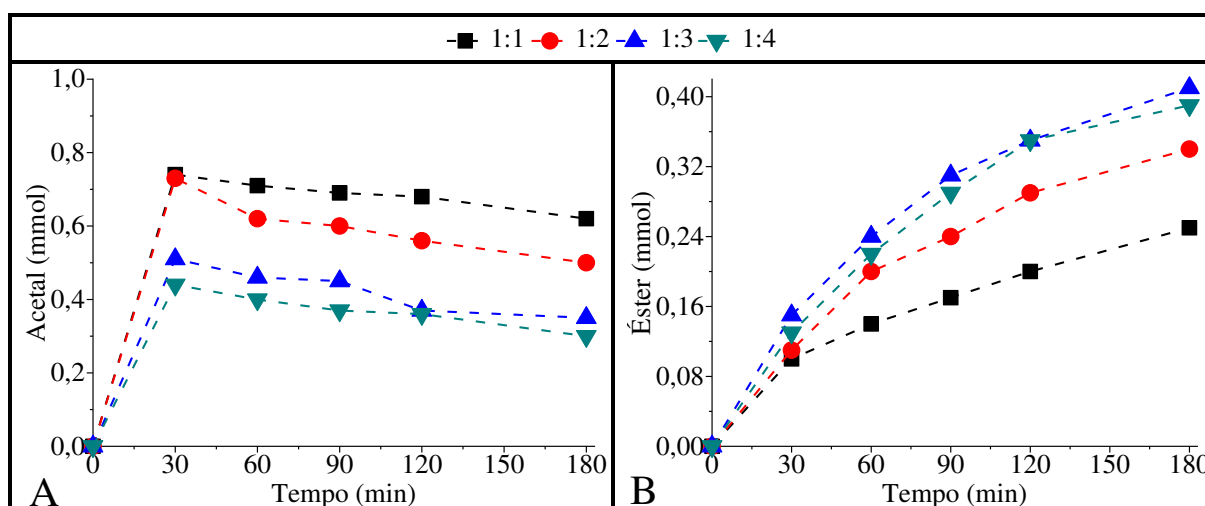
Nesta etapa decidiu-se realizar a avaliação do efeito da razão molar benzaldeído:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em condições nas quais o éster fosse formado em quantidades entre 40 e 50%. Sendo assim, estudou-se este efeito utilizando 0,63 mol% de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, com seletividade de 41% para benzoato de metila (Figura 15).



**Figura 15.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  na presença de diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (várias quantidades);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,63 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

O que se pode observar da Figura 15 é que o aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio no meio reacional de fato promoveu uma maior seletividade para o éster até o limite de 55%. Todavia, houve um decréscimo na taxa de conversão, tendo esta caído de 87% (*i.e.*, 1:1) para 69% (*i.e.*, 1:4), o que pode estar atrelado ao volume extra de água no sistema e a uma provável desativação do catalisador ocasionada pelo peróxido presente (*i.e.*, formação de  $[\text{FeO}]^{3+}$  e  $[\text{FeOH}]^{2+}$ ) (Figura 16).



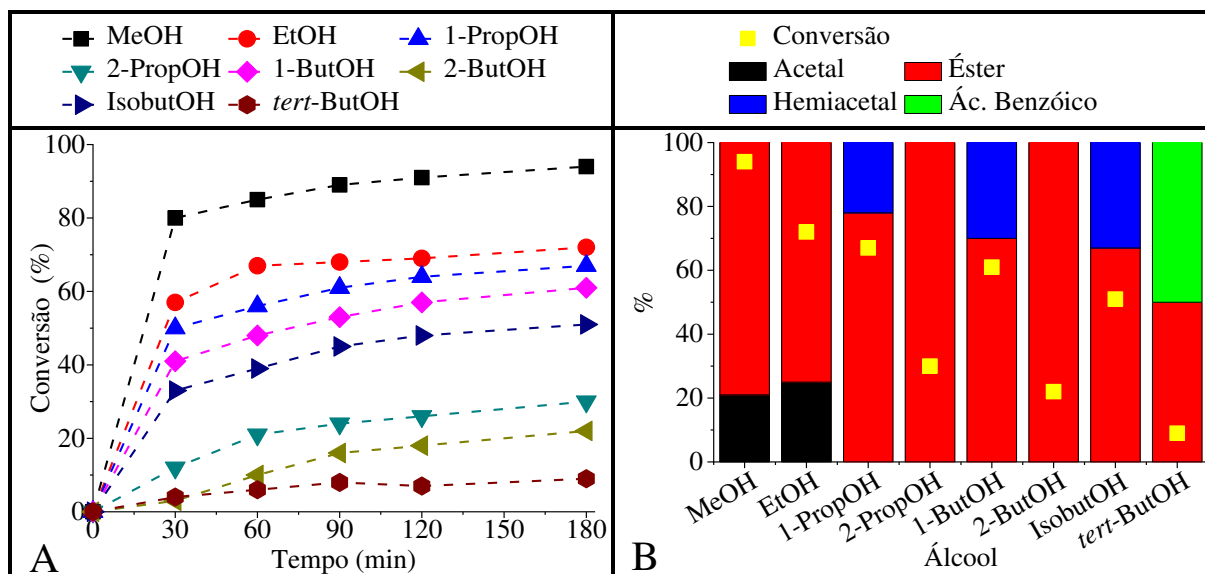
**Figura 16.** Curvas cinéticas dos produtos quantificáveis presentes na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (várias quantidades);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,63 mol%); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h). A = Acetal; B = Éster.

Tendo em mãos a Figura 16, percebe-se que mesmo havendo uma diminuição no valor de conversão da reação com o aumento da quantidade de peróxido no meio ainda houve um aumento no valor absoluto (número de mol) de éster formado (*i.e.*, de 0,25 mmol em 1:1 para 0,41 mmol em 1:3), apesar de que a quantidade de éster formado decresceu na maior proporção benzaldeído:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*i.e.*, 1:4), o que indica que quantidades maiores de peróxido tenderão a desativar o catalisador e diminuir a taxa de oxidação por consequência. Ademais, corroborando com a hipótese de que a água extra no sistema desloca o equilíbrio de cetalização no sentido de regeneração do benzaldeído, pode-se ver que houve uma significativa diminuição na formação de acetal em decorrência da maior proporção de solução de peróxido no meio reacional.

#### *5.3.5. Efeito do Álcool Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído Catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*

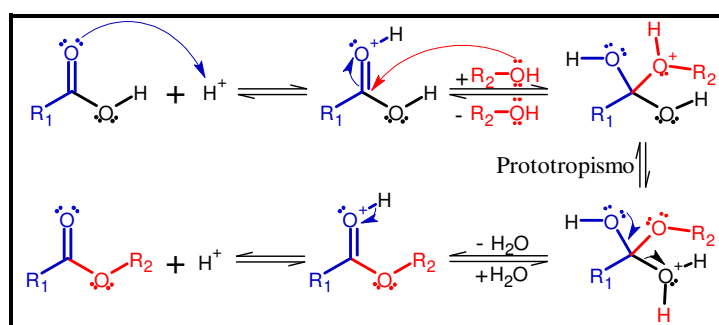
É bem sabido que a estrutura de todas as substâncias envolvidas em um sistema reacional, sendo catalítico ou não, influenciam nos rendimentos da reação devido aos caminhos reacionais que podem ser seguidos pelos reagentes. Sendo assim, a próxima etapa foi avaliar o efeito que a estrutura dos álcoois teria sobre o andamento do sistema sob estudo (Figura 17) e quais produtos seriam encontrados (cromatogramas e fragmentogramas com propostas de mecanismo de fragmentação se encontram no Apêndice A).



**Figura 17.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2^a$

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mmol);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (2,50 mol%); diferentes álcoois (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

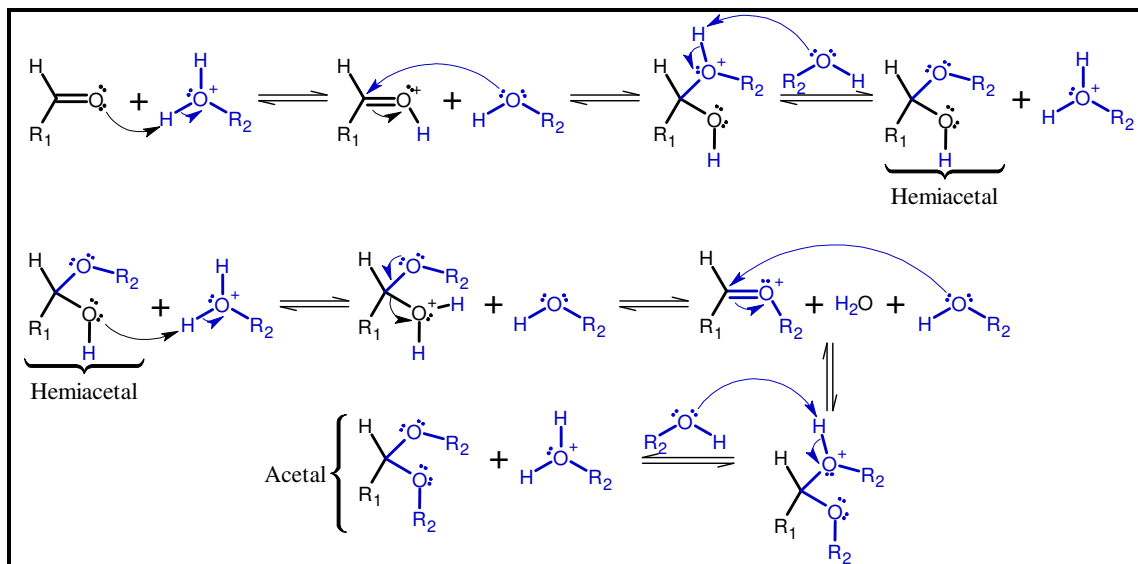
Diversos fatores como volume molecular, acidez, número de sítios ativos, polaridade, entre outras propriedades das moléculas envolvidas, afetam a forma como o sistema se comporta. Ao se trabalhar com reações envolvendo álcoois, é natural que se investigue a influência de diferentes álcoois nos rendimentos da reação. Então, após realizadas as reações compiladas na Figura 17 acima, verificou-se que os diferentes álcoois promoveram diferentes conversões e seletividades para o sistema. Utilizou-se os Esquemas 07 e 08 abaixo como parâmetro de apoio para as análises estereoquímicas.



**Esquema 07.** Mecanismo geral da reação de esterificação em meio ácido (Adaptado de SOLOMONS; FRYHLE, p. 798, 2011)

Observando-se a conversão, pôde-se perceber que quanto maior a cadeia carbônica e mais complexa a estrutura do álcool, menor é a conversão por causa do maior impedimento estereoquímico (i.e., maior volume molecular) e menor polaridade, o que resulta em uma menor reatividade. Vale notar que o sistema seguiu a tendência esperada de acordo com os Esquemas 07 e 08, onde os álcoois primários teriam uma maior conversão (i.e., MeOH – 94%; EtOH –

72%; 1-PropOH – 67%; 1-ButOH – 61%; IsobutOH – 51%), os álcoois secundários teriam uma conversão intermediária (*i.e.*, 2-PropOH – 30%; 2-ButOH – 22%) e o álcool terciário teria a menor conversão (*i.e.*, *tert*-butOH – 9%).



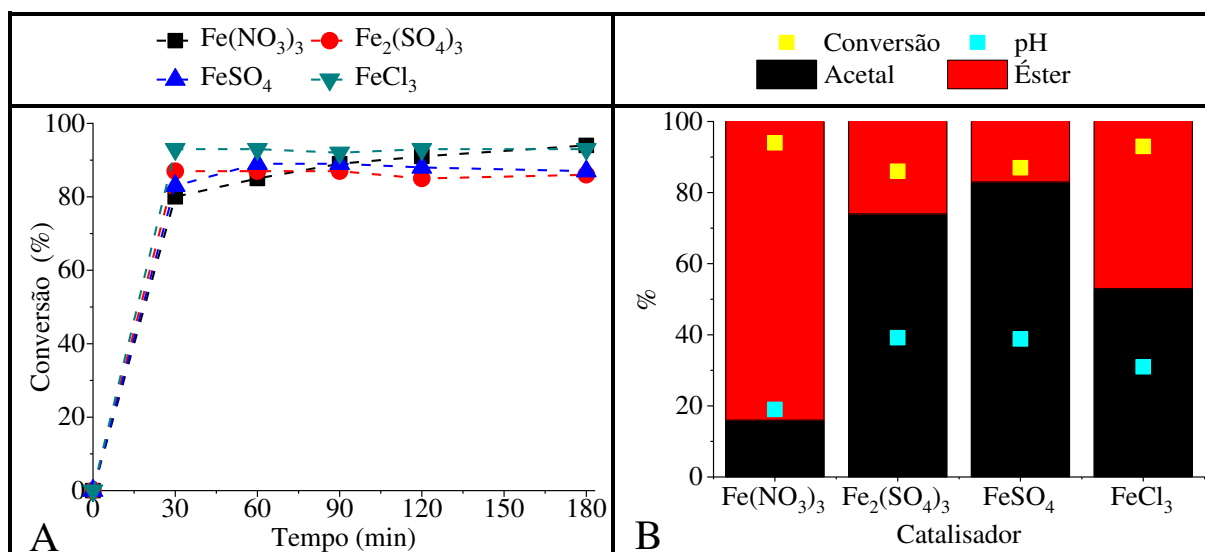
**Esquema 08.** Mecanismo geral da reação de cetalização em meio ácido (Adaptado de SOLOMONS; FRYHLE, p. 748, 2011)

Tendo em vista a seletividade e os Esquemas 07 e 08, a seguinte tendência foi encontrada: álcoois primários de cadeia pequena (*i.e.*, MeOH e EtOH) levaram tanto a formação de acetal quanto de éster. Álcoois primários de cadeia mais longa e complexa (*i.e.*, 1-PropOH, 1-ButOH e IsobutOH) tendem a formar ésteres com o substrato, porém não levam a formação de acetais, mas sim de hemiacetais. Isso se deve ao maior impedimento estereoquímico da hidroxila desses álcoois. Corroborando com essa hipótese, os álcoois secundários (*i.e.*, 2-PropOH e 2-ButOH) não formaram acetais ou hemiacetais, mas mesmo com baixos valores de conversão, produziram seus respectivos ésteres. Já a reação em álcool *tert*-butílico, com a menor conversão do grupo estudado, levou à formação do éster benzoato de *tert*-butila e de ácido benzóico. Porém, estes produtos somente foram detectados no GC-MS (qualitativo) e não no GC-FID (quantitativo), não podendo então ser corretamente quantificados. Estes foram tratados como se tivessem sido formados em iguais quantidades.

### 5.3.6. Efeito do Ânion Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído na Presença de $H_2O_2$

Ao se utilizar sais metálicos como catalisadores em reações químicas, deve-se levar em consideração os diferentes ânions para um mesmo metal a fim de avaliar a influência destes no

meio reacional, levando em conta a estabilidade das espécies químicas liberadas em solução  
 Figura 18.



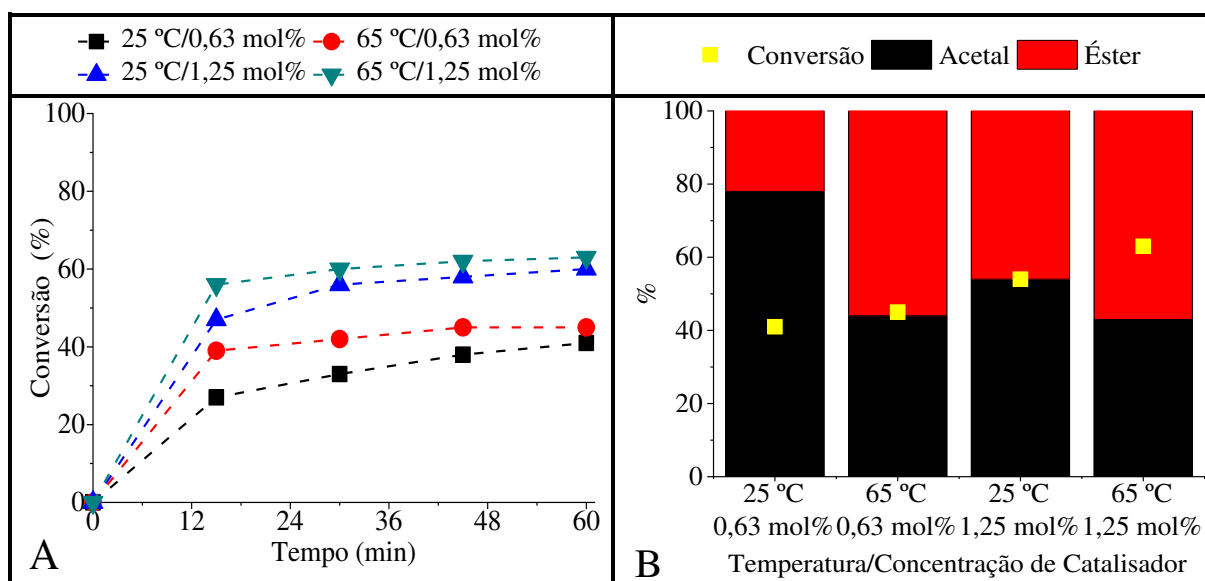
**Figura 18.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por sais de Ferro(II) e Ferro(III) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,0 mmol); catalisadores (2,50 mol% de cátion de ferro); MeOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 °C); tempo (3 h).

Características como solubilidade, carga, polarizabilidade e estabilidade em diferentes solventes podem definir a forma como um catalisador irá atuar no meio reacional. Ao se observar a Figura 18, pode-se verificar que todos os sais promoveram altas conversões (*i.e.*, acima de 86%) e os sulfatos de ferro(II) e de ferro(III) foram os menos ativos da série. O sal FeCl<sub>3</sub> foi o que promoveu a maior conversão, contudo levou a uma seletividade de apenas 47% para o éster. Já os sulfatos, mesmo tendo apresentado altas conversões, levaram a formação majoritária de acetal. Sendo assim, o melhor sal de ferro para o sistema em metanol é o nitrato de ferro(III). Do ponto de vista da Teoria de Ácidos e Bases Duros e Moles, o ânion da série que possui a maior dureza é o nitrato, já que é composto por átomos pequenos e altamente eletronegativos. Como o metanol é relativamente duro, dado que é uma molécula pequena e com um átomo de oxigênio, ele tenderá a estabilizar melhor espécies químicas duras. O sulfato, devido à presença do átomo de enxofre, é razoavelmente polarizável, o que confere alta maciez a essa espécie química, o que leva a uma menor estabilização destes ânions no meio reacional e acaba por dificultar a disponibilidade dos cátions de ferro para a catálise. Aqui vale notar que o sulfato de ferro(III) foi insolúvel no meio, enquanto que o sulfato de ferro(II) (mais mole que o Fe<sup>3+</sup>) foi solúvel. Entretanto, ambos levaram a valores de conversão e seletividade semelhantes, o que indica que em alguns sistemas, a catálise heterogênea utilizando sais comerciais de ferro pode ser possível.

### 5.3.7. Efeito da Temperatura Sobre a Esterificação Oxidativa do Benzaldeído Catalisada por $Fe(NO_3)_3$

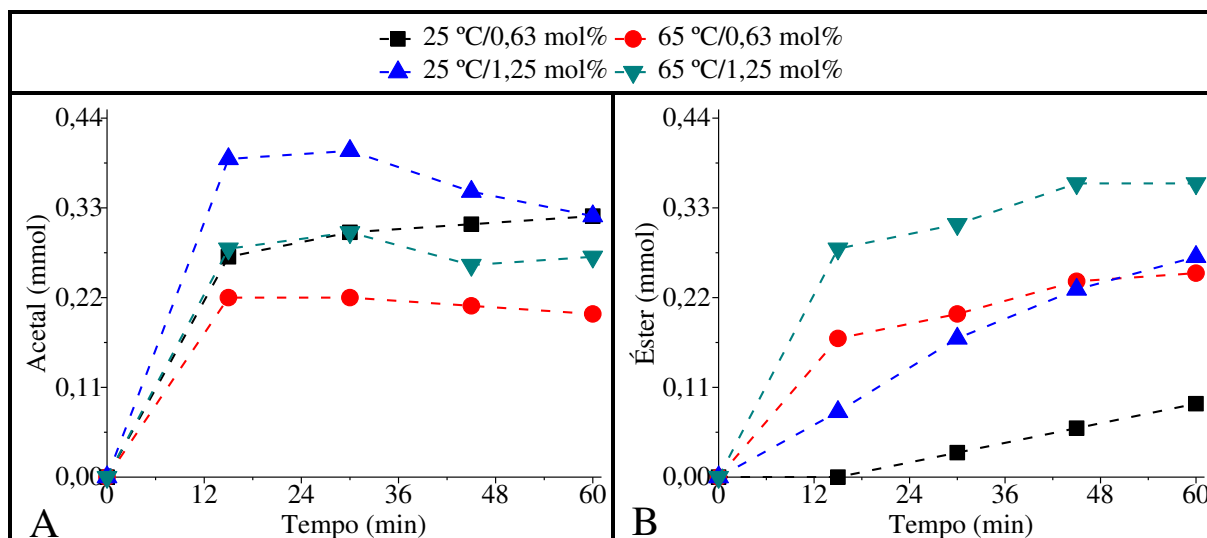
Outro parâmetro de grande importância a se avaliar é o efeito que a temperatura do meio reacional desempenha sobre os rendimentos do sistema. Desse modo, avaliou-se duas temperaturas reacionais em duas diferentes concentrações de catalisador para avaliar este efeito (Figura 19).



**Figura 19.** Curvas cinéticas e seletividade final da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por  $Fe(NO_3)_3$  na presença de  $H_2O_2$  em diferente temperaturas e concentrações de catalisador<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $H_2O_2$  (2,0 mmol);  $Fe(NO_3)_3$  (0,63 e 1,25 mol%); EtOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 e 65 °C); tempo (1 h).

Visando um menor consumo de energia, reações que ocorram com valores desejáveis de conversão e de seletividade a temperatura ambiente são mais interessantes. Contudo, algumas vezes o benefício de maiores conversões e melhores seletividades vale o maior custo energético. Com base na Figura 19, nota-se que o aumento de temperatura de 25 para 65 °C promove um ligeiro aumento na conversão do benzaldeído em produtos e aumenta significativamente a seletividade para o éster etílico na concentração de 0,63 mol% de  $Fe(NO_3)_3$  e ligeiramente para a concentração de 1,25 mol% dando a entender que existe uma proporção máxima de éster:acetal que pode ser formada neste sistema. Porém, informações mais detalhadas podem ser obtidas ao se analisar as curvas com número de mol das espécies químicas formadas no sistema (Figura 20).



**Figura 20.** Curvas cinéticas dos produtos quantificáveis presentes na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: benzaldeído (1,0 mmol);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mmol);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (1,25 e 0,63 mol%); EtOH (10,0 mL); tolueno (0,1 mL); temperatura (25 e 65 °C); tempo (1 h). A = Acetal; B = Éster.

De acordo com a Figura 20, para ambas as concentrações de catalisador (*i.e.*, 0,63 e 1,25 mol%) o aumento de temperatura promove um decréscimo na quantidade de acetal formada mesmo com um ligeiro aumento da conversão, indicativo de que a reação de cetalização segue uma rota exotérmica, ou seja, de liberação de energia. Portanto qualquer aumento de temperatura deve desfavorecer o equilíbrio de cetalização de modo a regenerar o substrato. De modo inverso, o aumento na temperatura promoveu um aumento na quantidade de éster formado para ambas as concentrações de catalisador supracitadas, o que sugere que a reação de esterificação oxidativa segue uma rota endotérmica e, portanto, um aumento na temperatura favorece este processo.

## 6. CONCLUSÕES

Após a realização do presente estudo pode-se concluir que a acidez de Lewis dos cátions metálicos influencia diretamente tanto na conversão quanto na seletividade nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico. Verificou-se que altas dosagens de catalisador (*i.e.*, 10,0 e 5,0 mol%) promovem uma alta seletividade para formação do benzoato de metila (*i.e.*, 90%) e uma menor formação de (dimetoximetil)benzeno. A proporção entre o benzaldeído e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi avaliada para duas concentrações diferentes de catalisador e observou-

se que a água presente na solução de oxidante interfere significativamente na conversão do substrato em produtos. Encontrou-se também que diferentes ânions aliados ao mesmo metal promovem tanto conversões quanto seletividades diferentes. Os sais  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  levaram a uma alta seletividade para formação de acetal, enquanto que o  $\text{FeCl}_3$ , mesmo com alta conversão (*i.e.*, 93%), produziu quantidades semelhantes de acetal e de éster (*i.e.*, 53 e 47%, respectivamente). Neste contexto, o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se manteve como o melhor catalisador de toda a série de sais testados, por levar a formação de até 90% de éster com 95% de conversão a temperatura ambiente e na proporção de 1:2 (*i.e.*, substrato: $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Também foi possível avaliar o efeito dos diferentes álcoois estudados nos rendimentos da reação e verificou-se que seus volumes moleculares influenciam nos rendimentos do sistema. Por fim, os testes do efeito da temperatura foram realizados com duas concentrações de catalisador (*i.e.*, 0,63 e 1,25 mol%) e pôde-se verificar que o efeito da temperatura é menos expressivo que o da concentração do catalisador. Desse modo, pôde-se encontrar um sistema catalítico eficiente para a produção de benzoato de metila de modo rápido (*i.e.*, até 1 h) utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante limpo (*i.e.*, geração de água como único subproduto) e um sal comercial de médio custo e atóxico nas concentrações estudadas (*i.e.*,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) como catalisador.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTRUC, D. Part IV: Catalysis. *In: Organometallic chemistry and catalysis*. Berlin: Springer. V. 291, p. 351, 2007.

BENZALDEHYDE DIMETHYL ACETAL. *Prospector*. [2021?] Disponível em: <<https://www.ulprospector.com/pt/la/Food/Detail/15869/377908/Benzaldehyde-Dimethyl-Acetal-321>>. Acesso em 08 de Setembro de 2021.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; dos SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Química Nova*. Vol. 40 (6), p. 650-655, 2017.

BRUHNE, F.; WRIGHT, E. Benzaldehyde. *In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, Vol. 5, p. 229, 2011.

DOBLE, M.; ROLLINS, K.; KRUTHIVENTI, A. K. *Green Chemistry & Engineering*. 1ª ed. Academic Press, 2007.

DUPONT, J. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. *Química Nova*. Vol. 23 (6), p. 825-831, 2000.

FENG, Y.; ZHANG, A. A Floral Fragrance, Methyl Benzoate, is An Efficient Green Pesticide. *Scientific Reports*. Vol. 7, 42168, 2017.

GAZIZOV, M. B.; IVANOVA, S. Y.; IBRAGIMOV, S. N.; KHAIRULLIN, R. A.; KARIMOVA, R. F.; GAZIZOVA, K. S.; ANTIPIN, I. S. Synthesis of Functionally Substituted Benzaldehydes. *Doklady Chemistry*. Vol. 476, p. 227-229, 2017.

GIZLI, A.; AYTIMUR, G.; ALPAY, E.; ATALAY, S. Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Toluene to Benzoic Acid. *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 31(3), p. 409-416, 2008.

GROOT, M. N. N.; BONT, J. A. M. Conversion of Phenylalanine to Benzaldehyde Initiated by an Aminotransferase in *Lactobacillus plantarum*. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 64 (8), p. 3009-3013, 1998.

GUGGILAPU, S. D.; PRAJAPTI, S. K.; BABU, B. N. An efficient one-pot oxidative esterification of aldehydes to carboxylic esters using  $B(C_6F_5)_3$ -TBHP. *Tetrahedron Letters*. Vol. 56, p. 889-892, 2015.

ISHIKAWA, M.; WARITA, Y.; TAKAHISA, E.; OHKUBO, Y. Human-Environment Interactions (1): Flavor and Fragrance. *In*: LIU, H. (B.); MANDER, L. *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology*. Elsevier, Vol. 4, p. 595-629, 2010.

JOSEPH, C. C.; ZWANENBURG, B.; CHITTENDEN, G. J. F. A Rapid and Facile Preparation of Methyl 4,6-*O*-Benzylidene- $\alpha$ -D-glucopyranoside and Some Related Compounds. *Synthetic Communications*. Vol. 33:3, p. 493-497, 2003.

JYOTHIRMAI, G.; NAYEEM, S. M.; KHAN, I.; ANJANEYULU, C. Thermo-physicochemical investigation of molecular interactions in binary combination (dimethyl carbonate + methyl benzoate). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 132, p. 693-707, 2018.

KREMER, M. L. Decomposition of  $H_2O_2$  by iron centered catalysts. *Israel Journal of Chemistry*. Vol. 9, p. 321-327, 1971.

KIM, S.; YOON, B. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Transition Metal Ions. *Journal of Korea TAPPI*. Vol. 38 (3), p. 79-84, 2006.

KIRAN, Y. B.; IKEDA, R.; SAKAI, N.; KONAKAHARA, T. Single-Step Conversion of Electron-Deficient Aldehydes into the Corresponding Esters in Aqueous Alcohols in the Presence of Iodine and Sodium Nitrite. *Synthesis*. Vol.2, p. 276-282, 2010.

LAPA, H. M.; da SILVA, M. F. C. G.; POMBEIRO, A. J. L.; ALEGRIA, E. C. B. A.; MARTINS, L. M. D. R. S. C-scorpionate Au(III) complexes as pre-catalysts for industrially significant toluene oxidation and benzaldehyde esterification reactions. *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 512 (119881), 2020.

LEITE, T. O. C. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. *Revista Virtual de Química*. Vol. 12 (1), p. 183-195, 2020.

LIU, K.; DENG, J.; YANG, J.; GONG, S.; LIN, Y.; HE, J.; CAO, Z.; HE, W. Selective oxidation of (hetero)sulfides with molecular oxygen under clean conditions. *Green Chemistry*. Vol. 22, p. 433-438, 2020.

LOHONYAI, Z.; VUTS, J.; KÁRPÁTI, Z.; KOCZOR, S.; DOMINGUE, M. J.; FAIL, J.; BIRKETT, M. A.; TÓTH, M.; IMREI, Z. Benzaldehyde: an alfalfa-related compound for the spring attraction of the pest weevil *Sitona humeralis* (Coleoptera: Curculionidae). *Pest Management Science*. Vol. 75 (12), p. 3153-3159, 2019.

MOISE, D.; OANCEA, D. M. N.; DIACONU, A.; DIACONU, S. CoVid19, a Threat or a Blessing to Globalization? *SHS Web of Conferences*. Vol. 92, 01033, 2021.

MYLES, L.; GATHERGOOD, N.; CONNON, S. J. An Organocatalytic Process for the Hydrolytic Cleavage of Dithianes Mediated by Imidazolium Ions: No Harsh Agents Required. *European Journal of Organic Chemistry*. Vol. 1, p. 188-194, 2015.

ONU, United Nations, Department of Economical and Social Affairs, Population Division. *World Population Prospects: The 2012 Revision, Volume I: Comprehensive Tables ST/ESA/SER.A/336*. Vol. 1, p. 3, 2013.

ONU, United Nation, Department of Economical and Social Affairs, Population Division. *World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights (ST/ESA/SER.A/352)*. p. 2, 2014.

PATEL, A.; PATHAN, S.; PRAKASHAN, P. One pot oxidative esterification of benzaldehyde over supported Cs-salt of mono nickel substituted phosphotungstate. *RSC Advances*. Vol. 6, p. 51394-51402, 2016.

QIAN, H.; SHAO, L.; HUANG, X. Polystyrene-bound phenylseleninic acid: catalytic oxidation of aldehydes to carboxylic acids with hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Research. Synopses*. Vol. 10, p. 514-515, 2002.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. Tradução de Roberto de Barros. Faria. 3. Ed. Porto Alegre: Bookman, p. 619-620, 2003.

SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. *Organic Chemistry*. 10<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.

SUNOL, A. K.; SUNOL, S. G. Safer Solvents and Processes. In: WYPYCH, G. *Handbook of Solvents (Second Edition)*. ChemTec Publishing, p. 635-785, 2014.

TANG, S.; LI, S. Study on the Synthesis of Benzoic Acid Esters by Transesterification of Crude Methyl Benzoate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 43, p. 6931-6934, 2004.

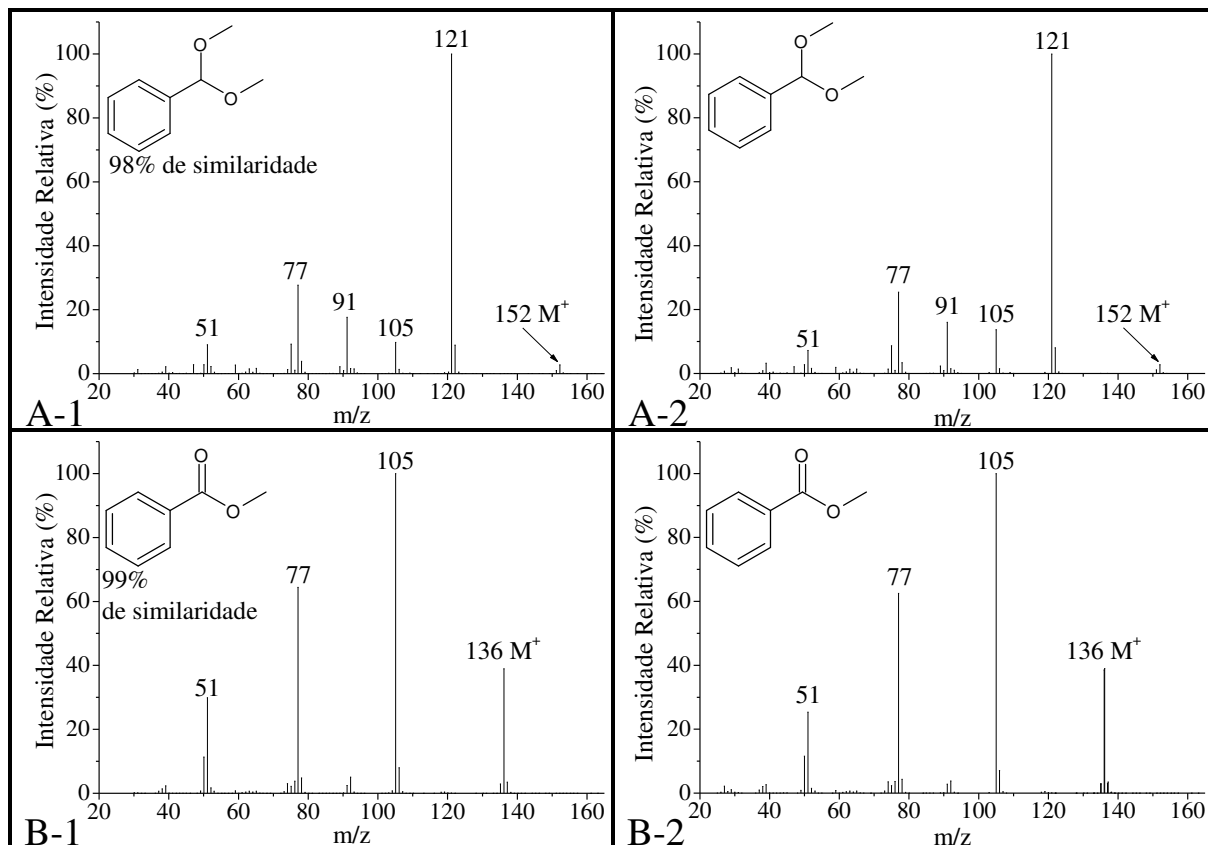
VERMA, R. S.; PADALIA, R. C.; SINGH, V. R.; GOSWAMI, P.; CHAUHAN, A.; BHUKYA, B. Natural benzaldehyde from *Prunus persica* (L.) Batsch. *International Journal of Food Properties*. Vol. 20:sup2, p. 1259-1263, 2017.

XU, G.; CAO, J; ZHAO, Y.; ZHENG, L.; TAO, M.; ZHANG, W. Phosphorylated Polyacrylonitrile Fibers as an Efficient and Greener Acetalization Catalyst. *Chemistry: An Asian Journal*. Vol. 12, p. 2565-2575, 2017.

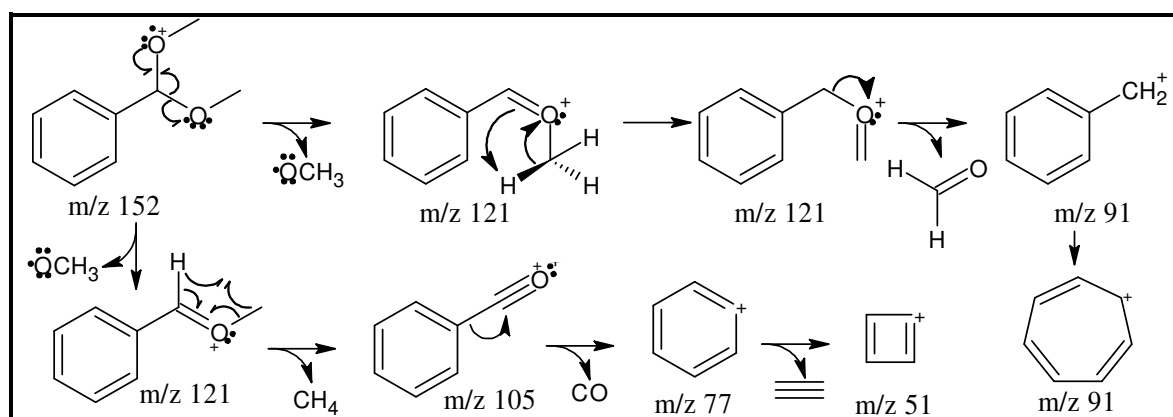
ZHOU, Q.; JIA, T.; LI, X.; ZHOU, L.; LI, C.; FENG, Y. House bulb light-induced photochemical acetalization of carbonyl compounds catalyzed by Eosin Y. *Synthetic Communications*. Vol. 48(9), p. 1068-1075, 2018.

## APÊNDICES

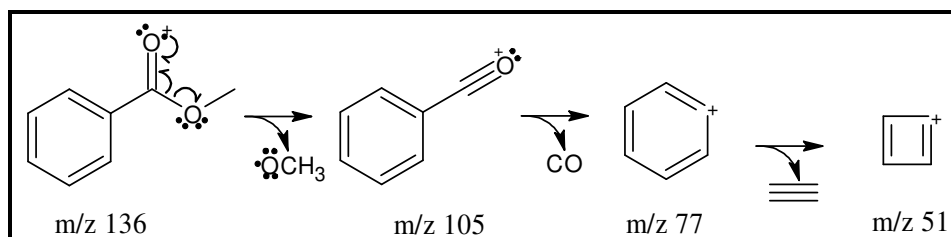
## Apêndice A – Fragmentogramas e mecanismos de fragmentação



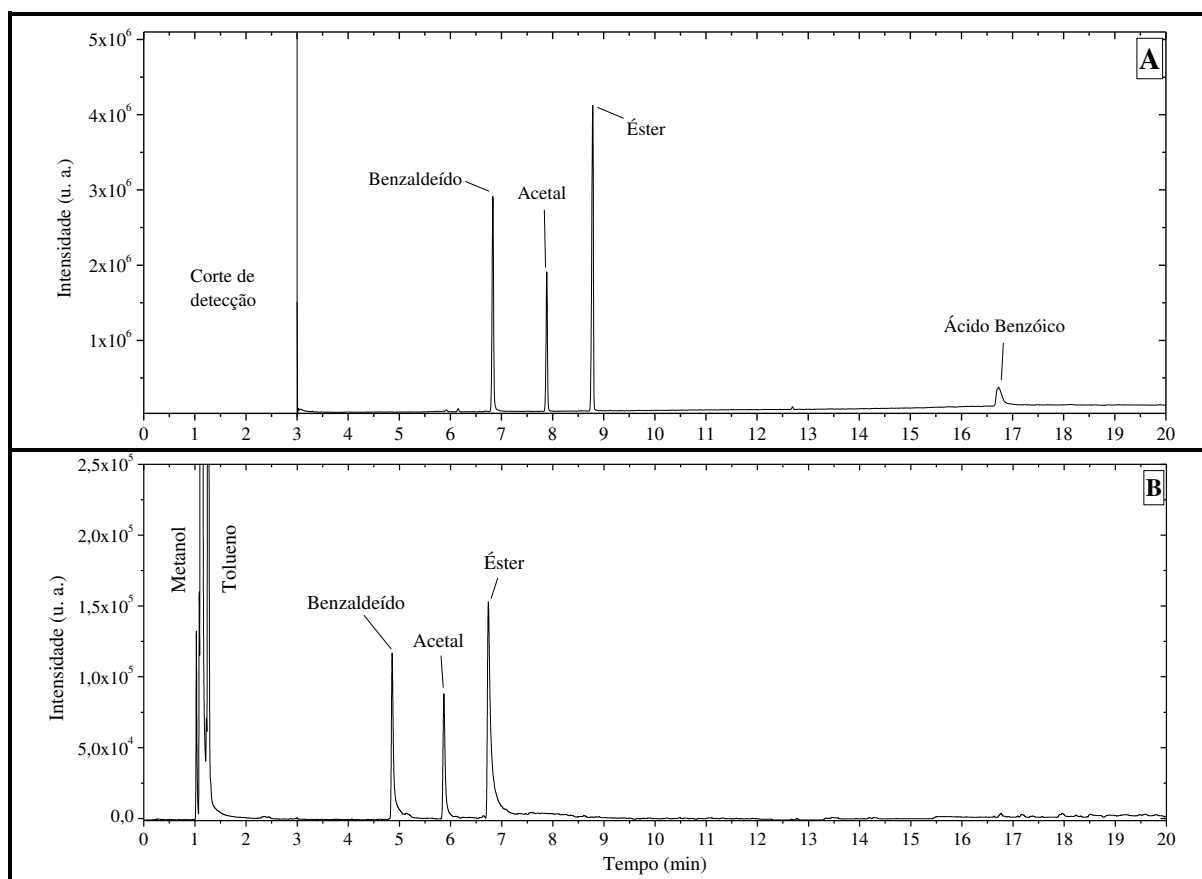
**Apêndice A-01.** Fragmentogramas dos produtos (A-1 e B-1) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (metanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em comparação com os fragmentogramas obtidos nas bibliotecas NIST11s e NIST11 (A-2 e B-2, respectivamente).



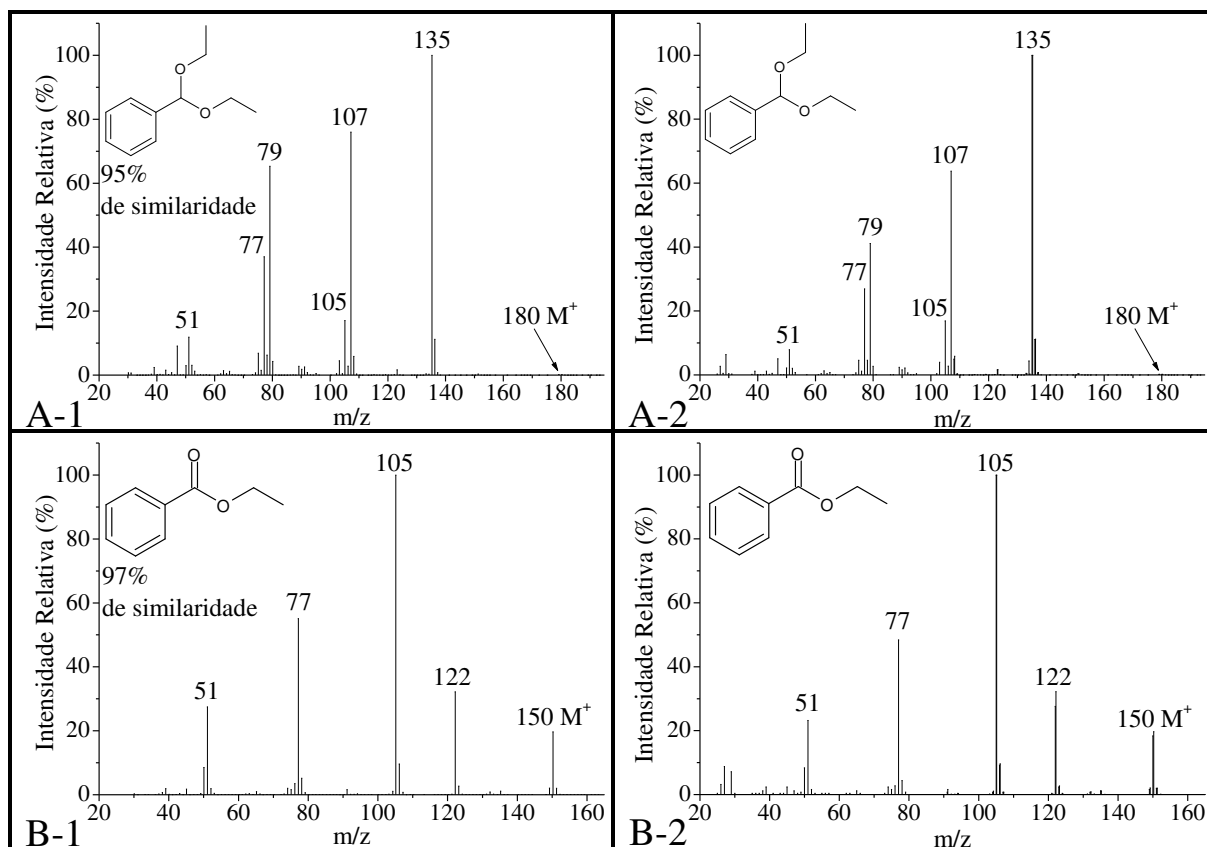
**Apêndice A-02.** Proposta de mecanismo de fragmentação do (dimetóximetil)benzeno.



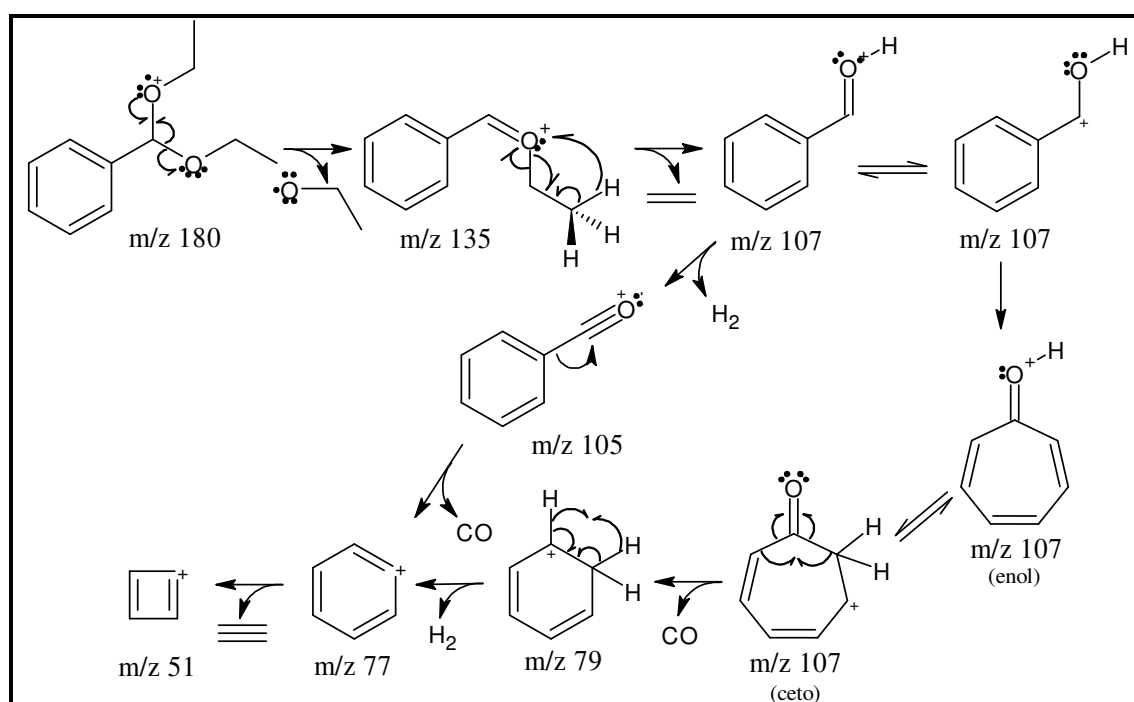
**Apêndice A-03.** Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de metila.



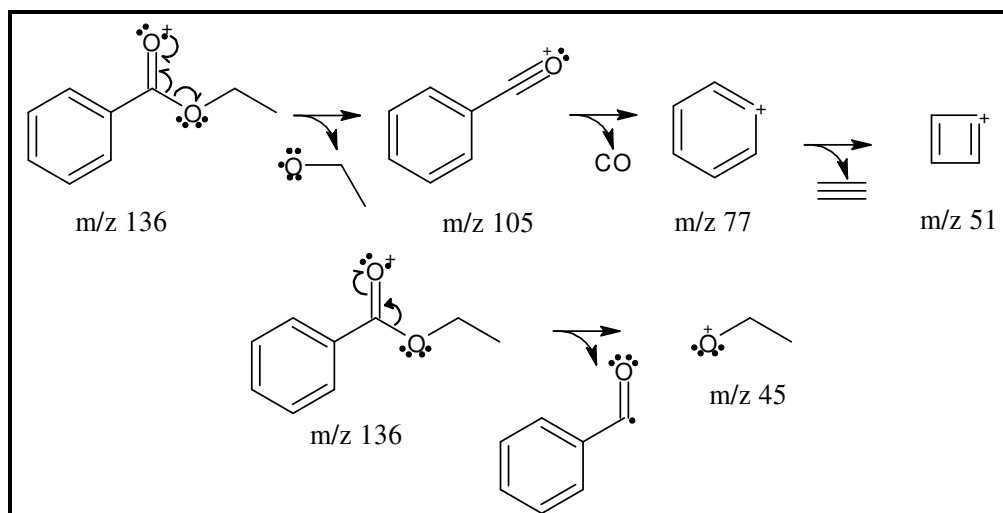
**Apêndice A-04.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (etanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



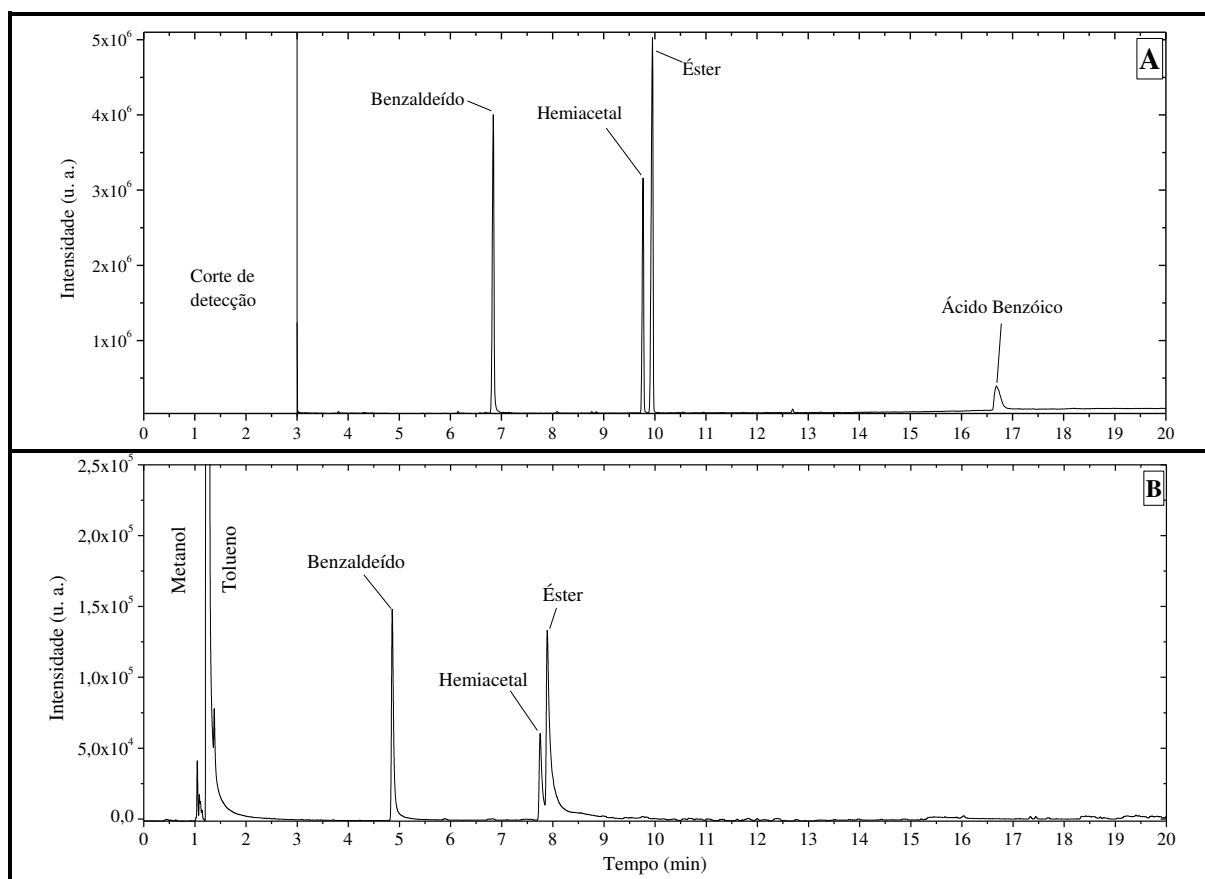
**Apêndice A-05.** Fragmentogramas dos produtos (A-1 e B-1) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (etanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em comparação com os fragmentogramas obtidos nas bibliotecas NIST11 e NIST08s (A-2 e B-2, respectivamente).



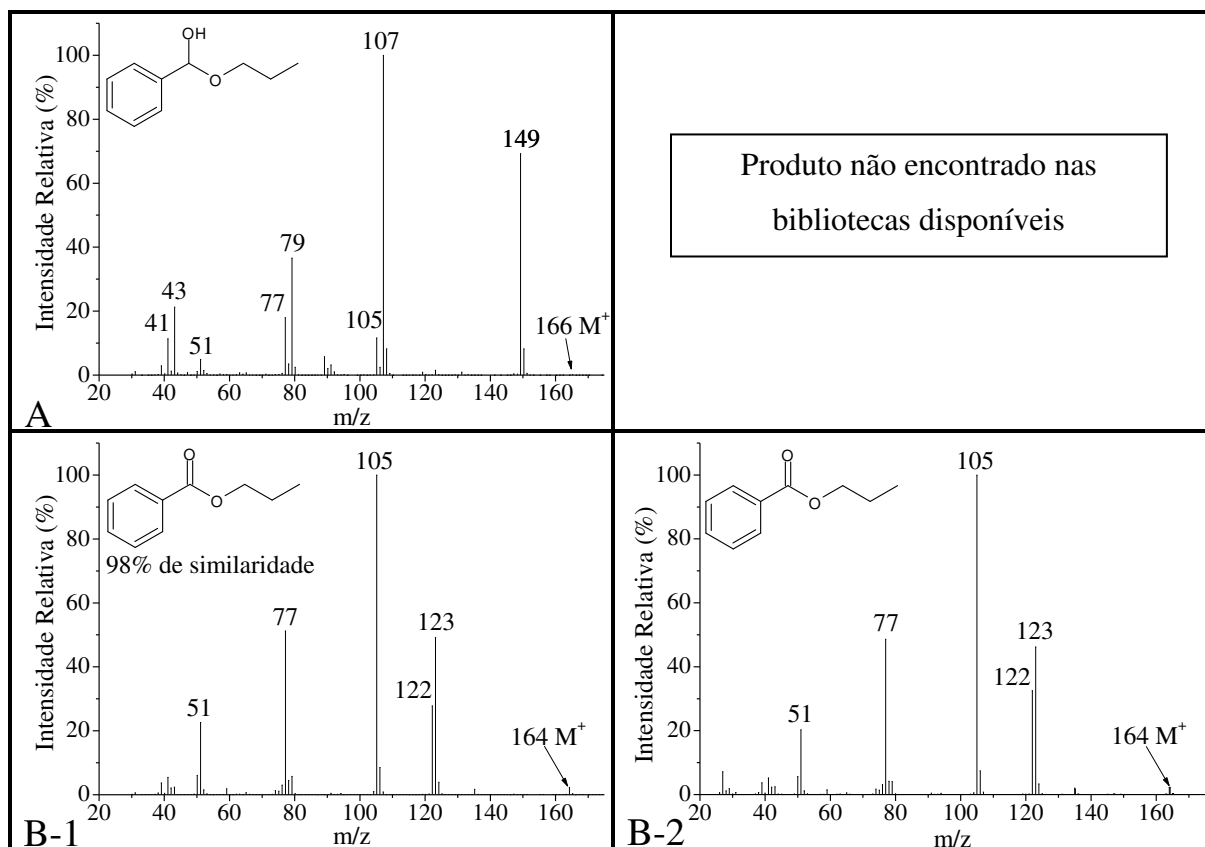
**Apêndice A-06.** Proposta de mecanismo de fragmentação do (dietóximetil)benzeno.



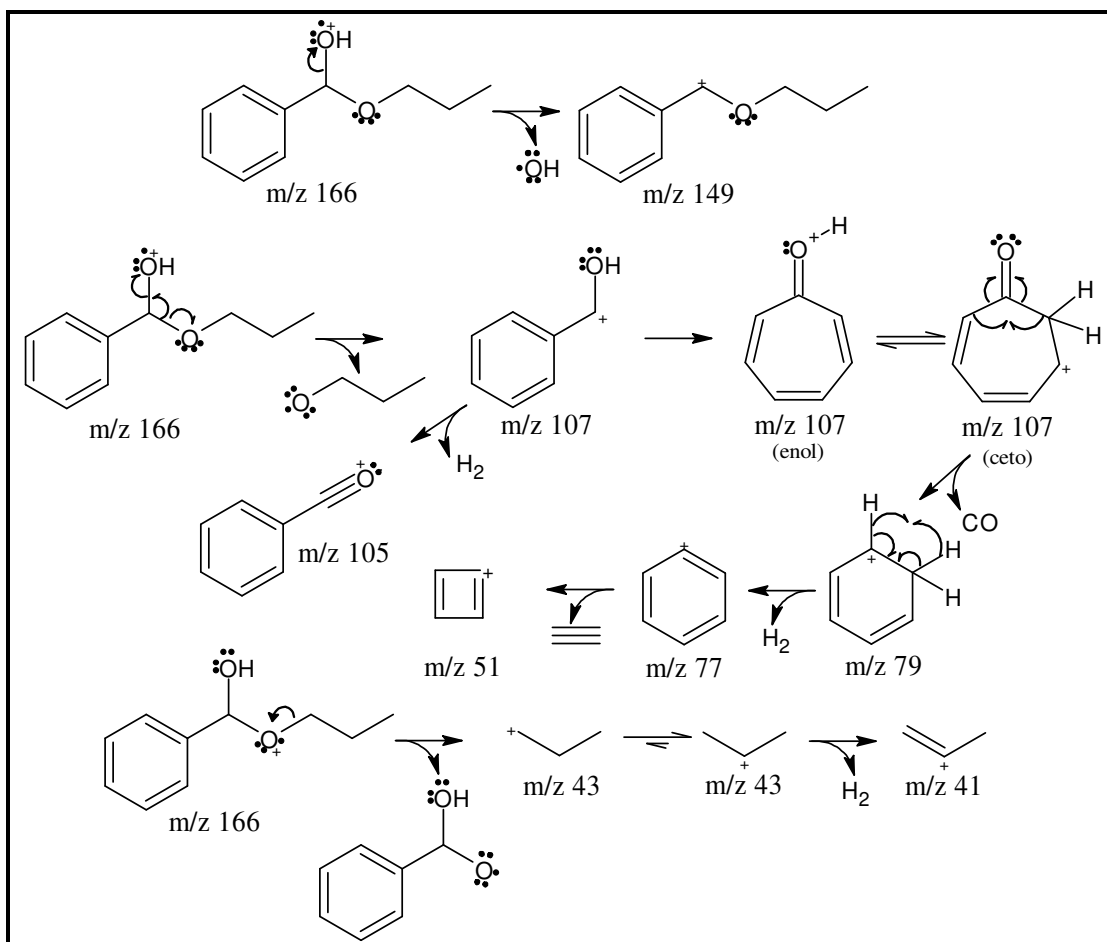
**Apêndice A-07.** Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de etila.



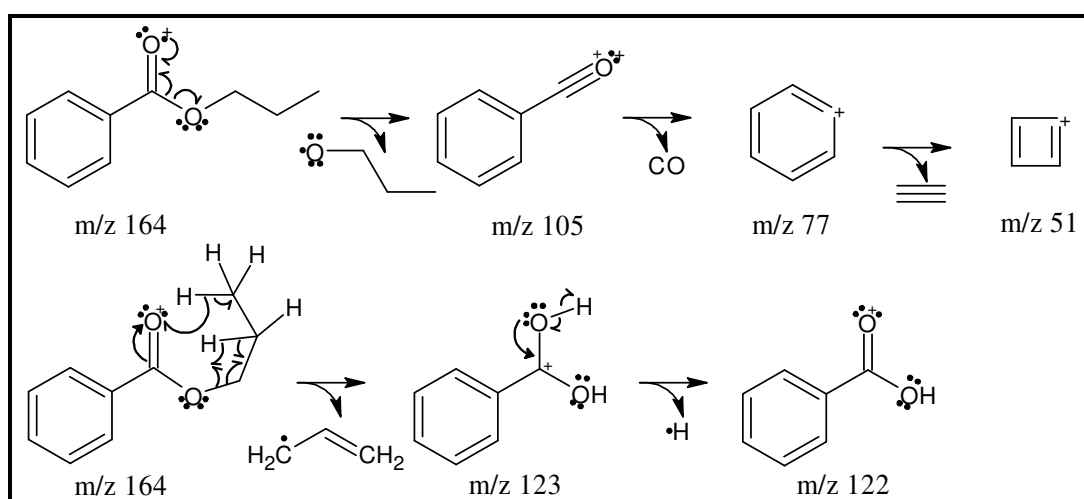
**Apêndice A-08.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (1-propanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



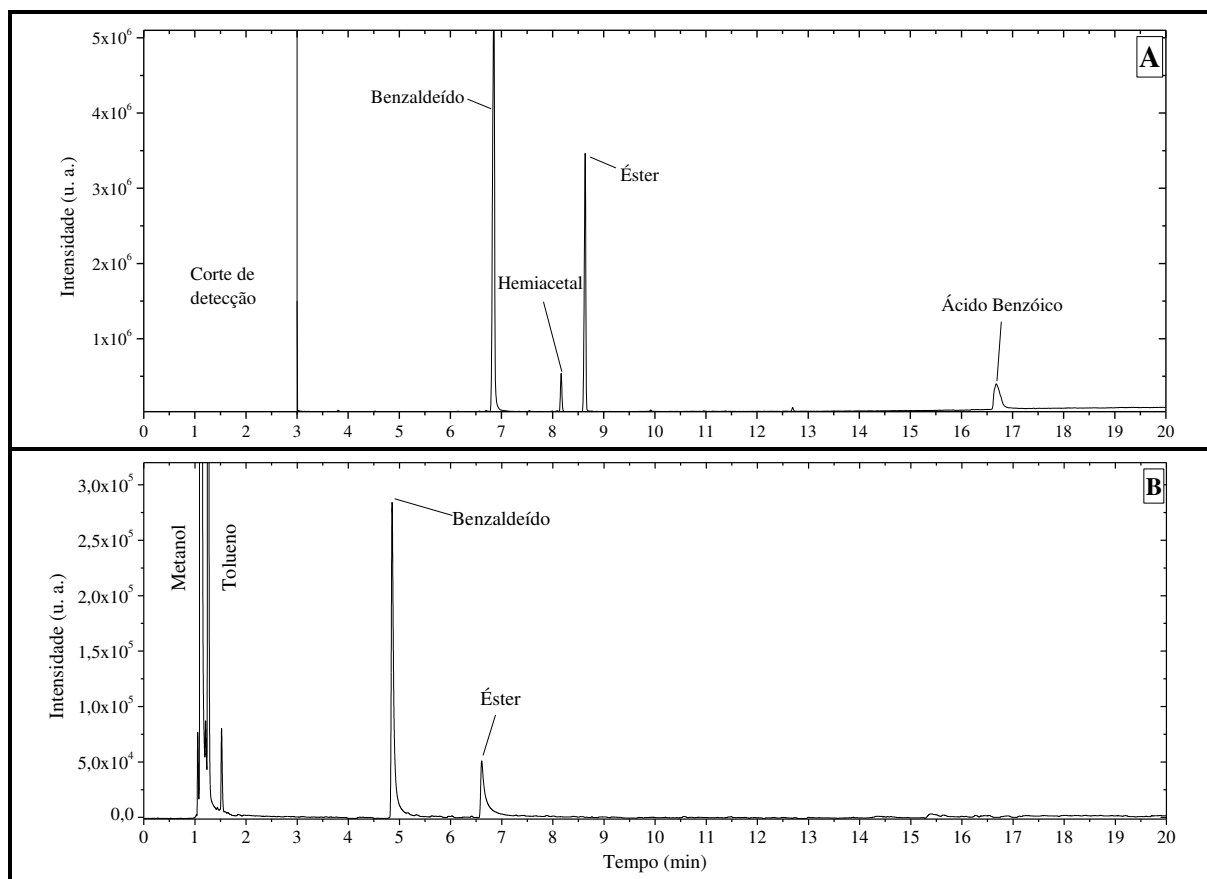
**Apêndice A-09.** Fragmentogramas dos produtos (A e B-1) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (1-propanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em comparação com o fragmentograma obtido na biblioteca NIST (B-2).



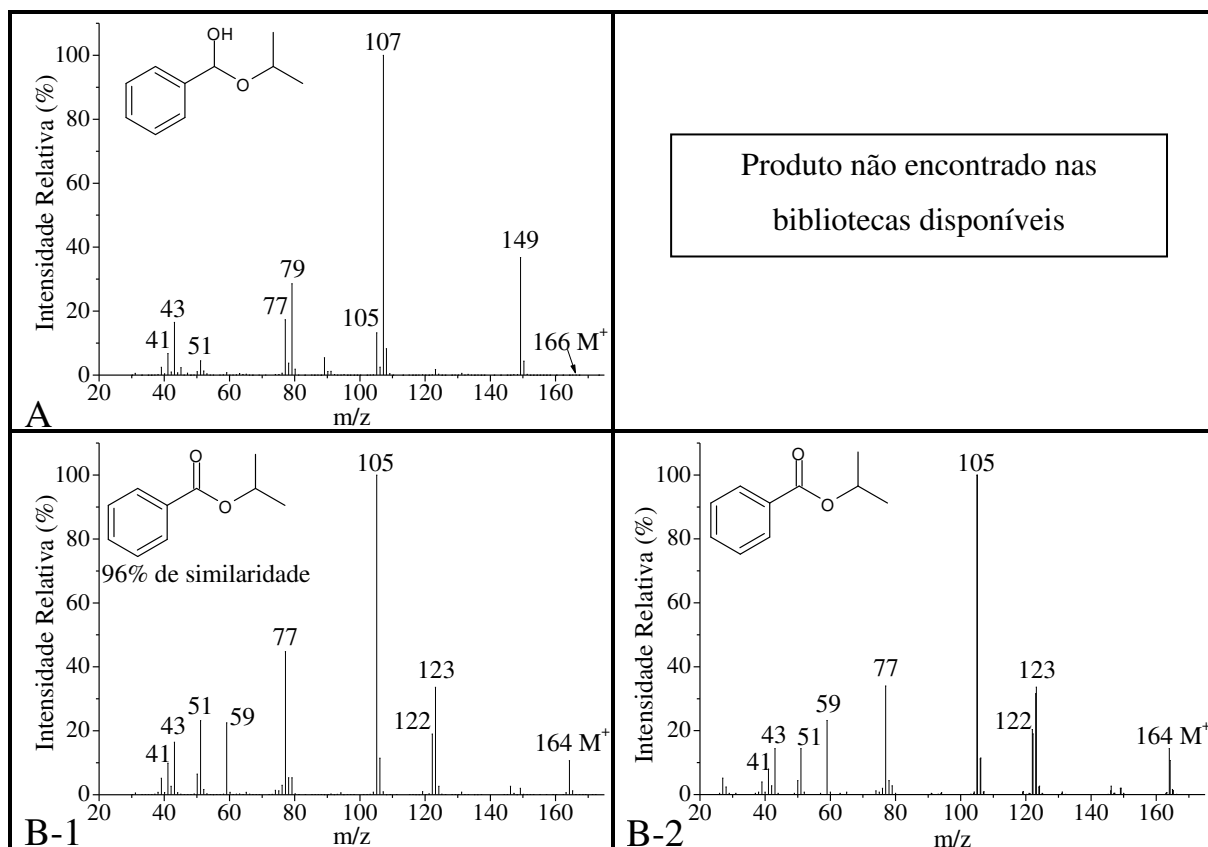
Apêndice A-10. Proposta de mecanismo de fragmentação do fenil(propóxi)metanol.



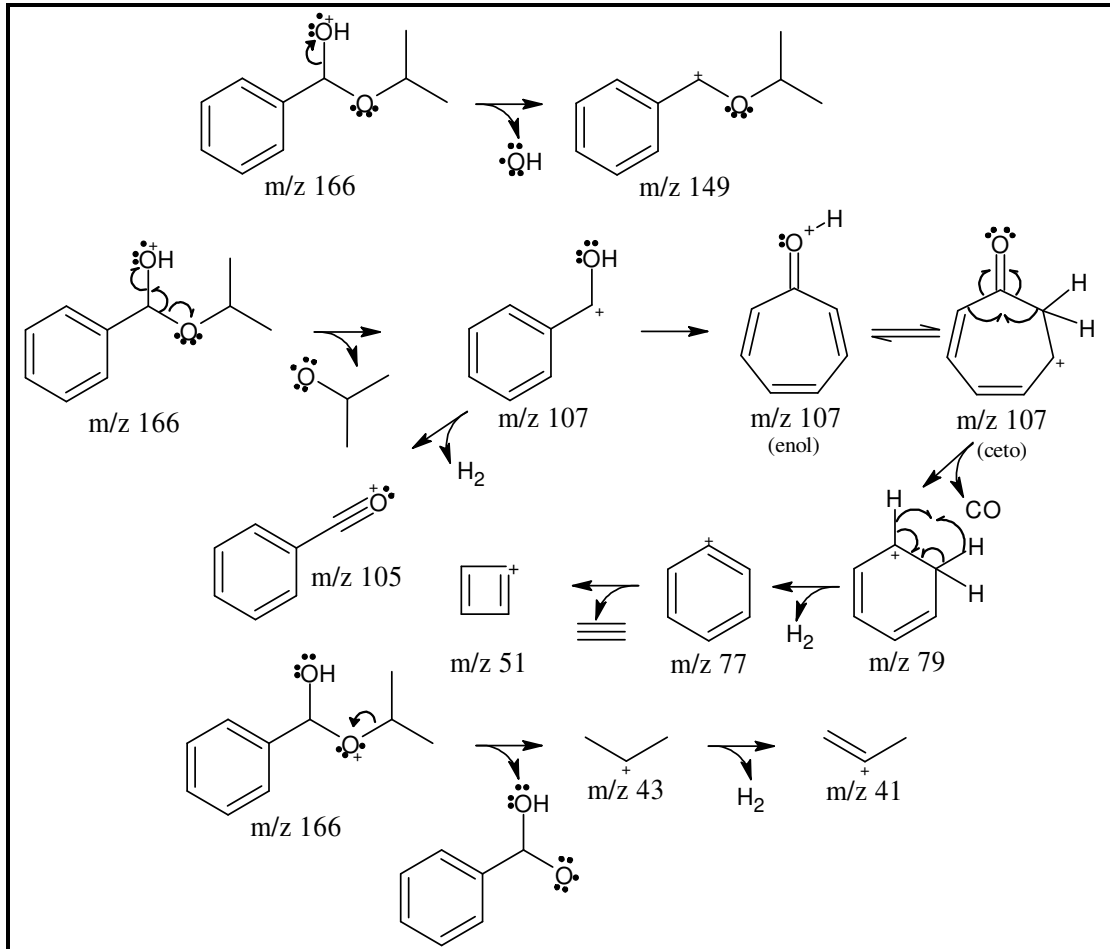
Apêndice A-11. Proposta de mecanismo de fragmentação do Benzoato de n-propila.



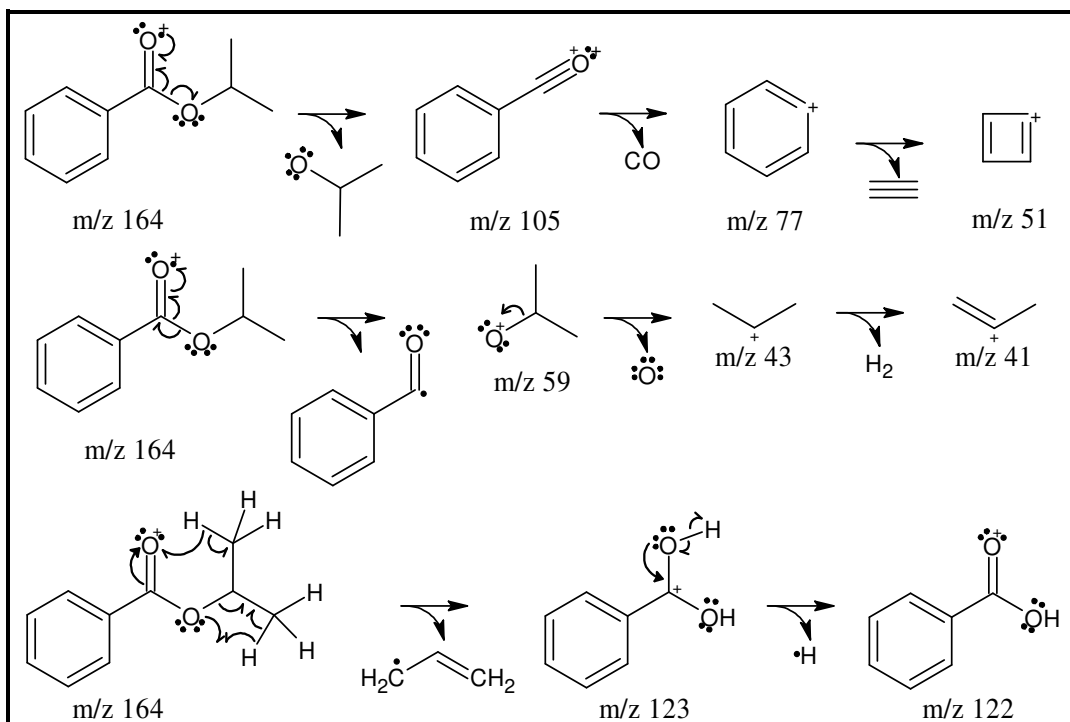
**Apêndice A-12.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (2-propanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



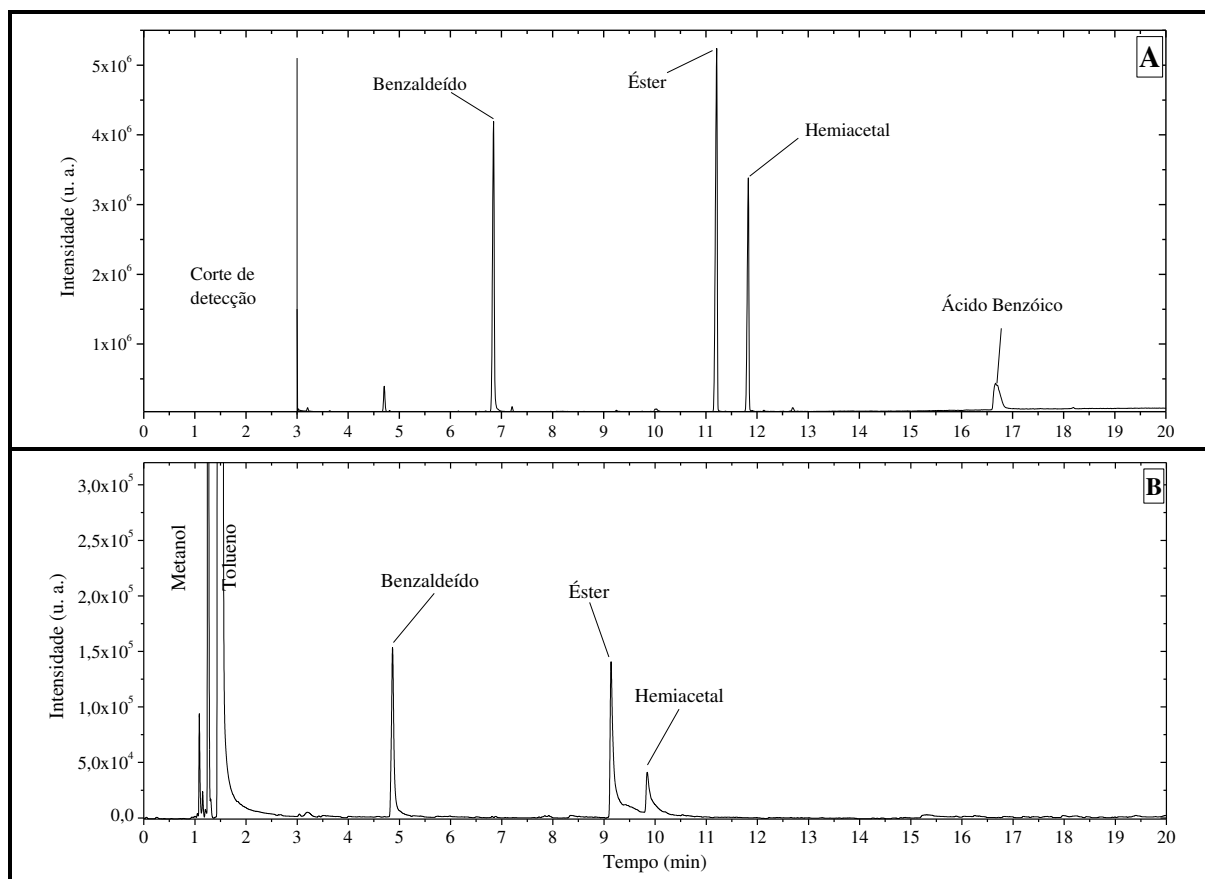
**Apêndice A-13.** Fragmentogramas dos produtos (A e B-1) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (2-propanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em comparação com o fragmentograma obtido na biblioteca NIST11 (B-2).



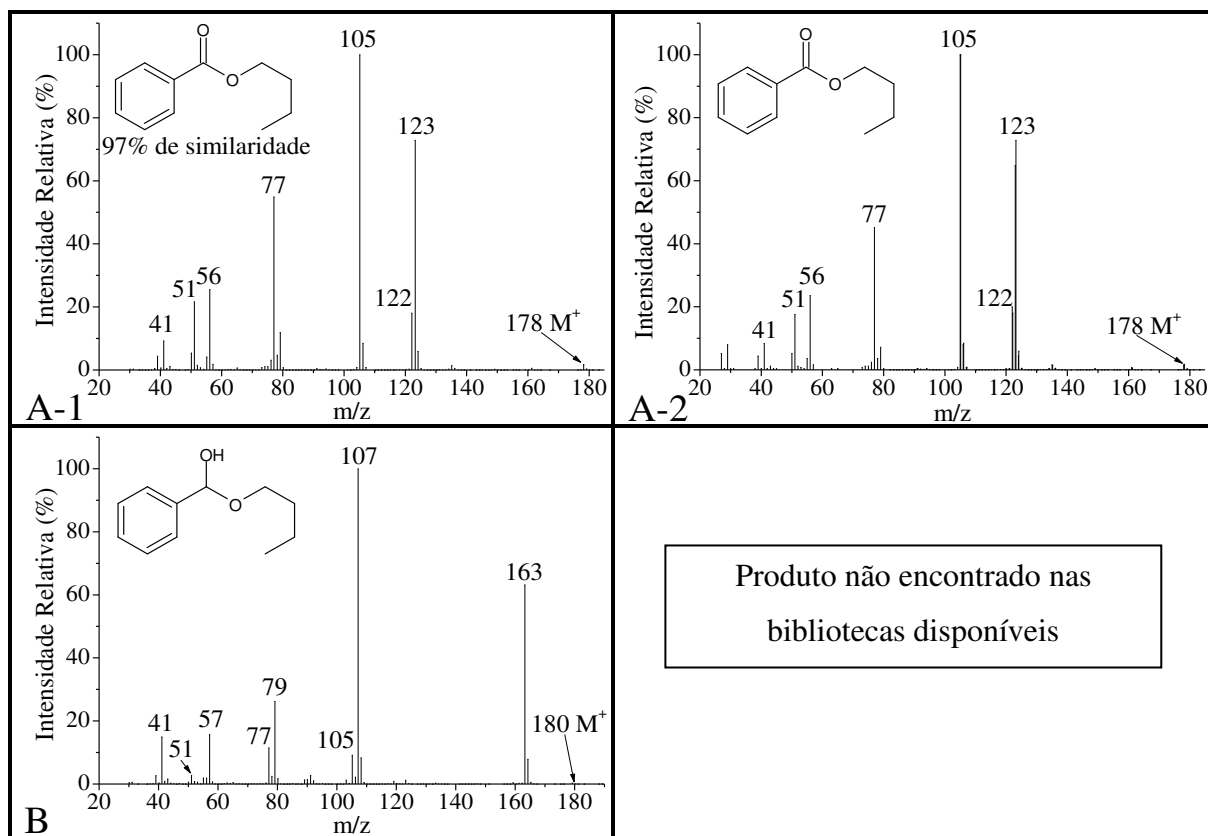
Apêndice A-14. Proposta de mecanismo de fragmentação do fenil[(propano-2-il)oxi]metanol.



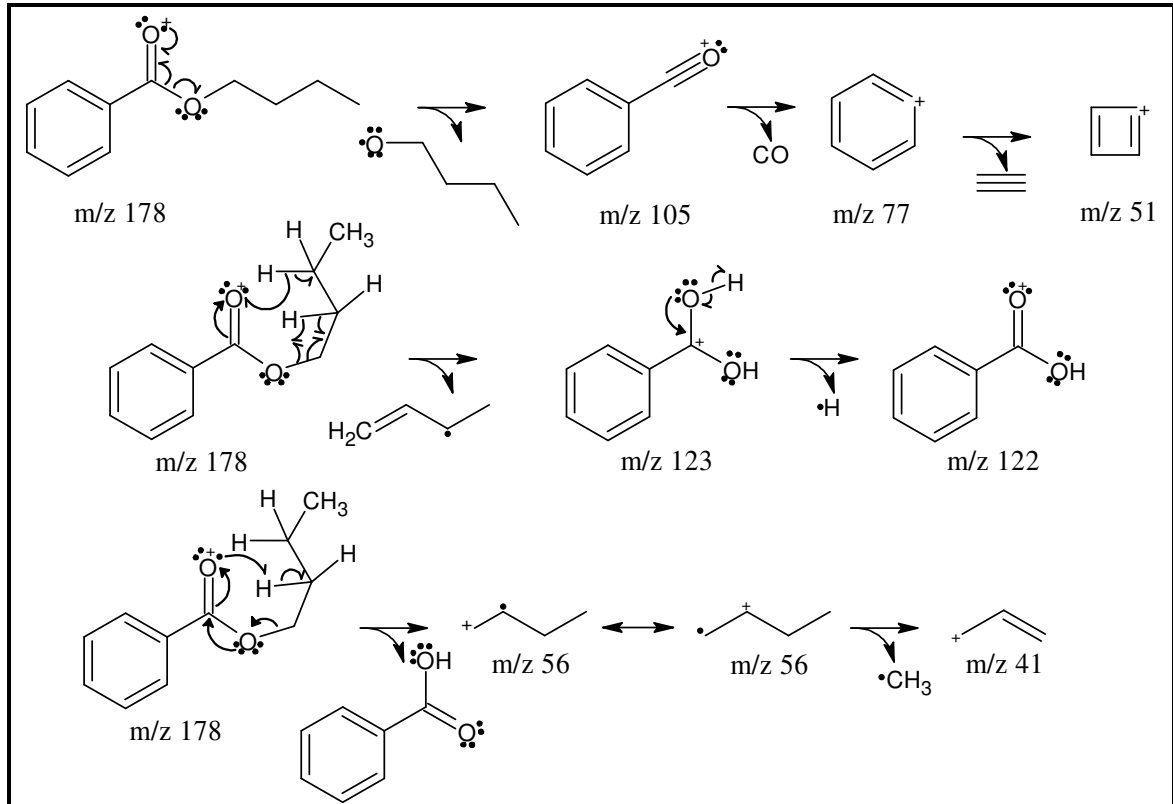
Apêndice A-15. Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de isopropila.



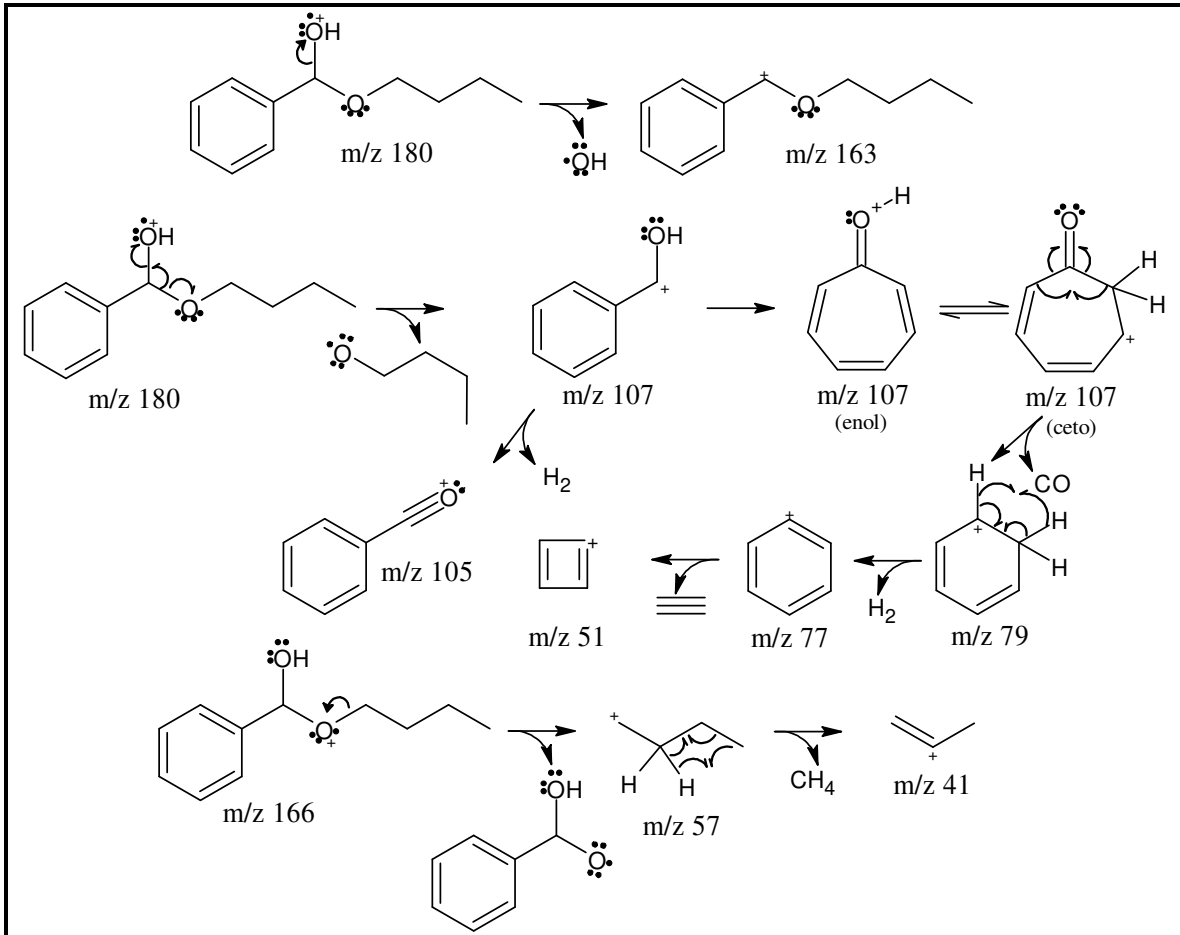
**Apêndice A-16.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (1-butanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.



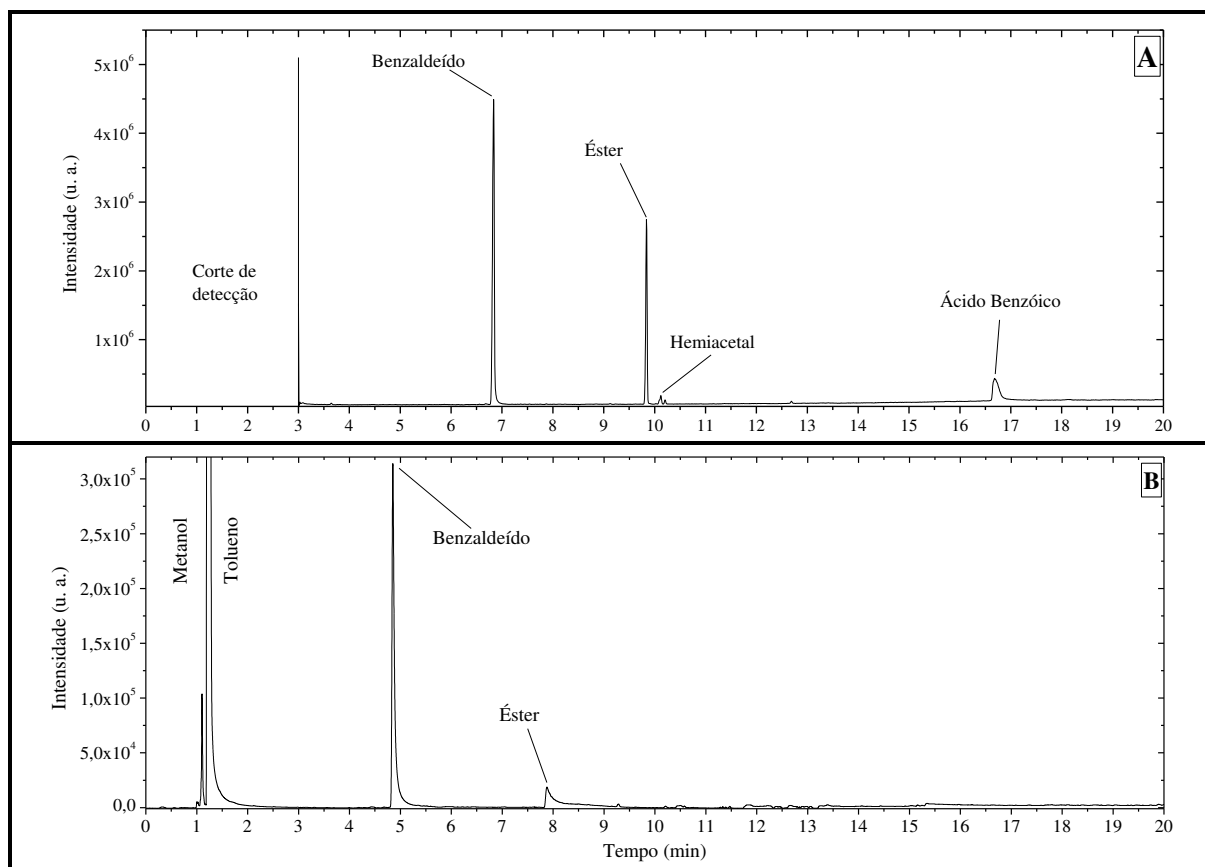
**Apêndice A-17.** Fragmentogramas dos produtos (A-1 e B) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (1-butanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em comparação com o fragmentograma obtido na biblioteca NIST11 (A-2).



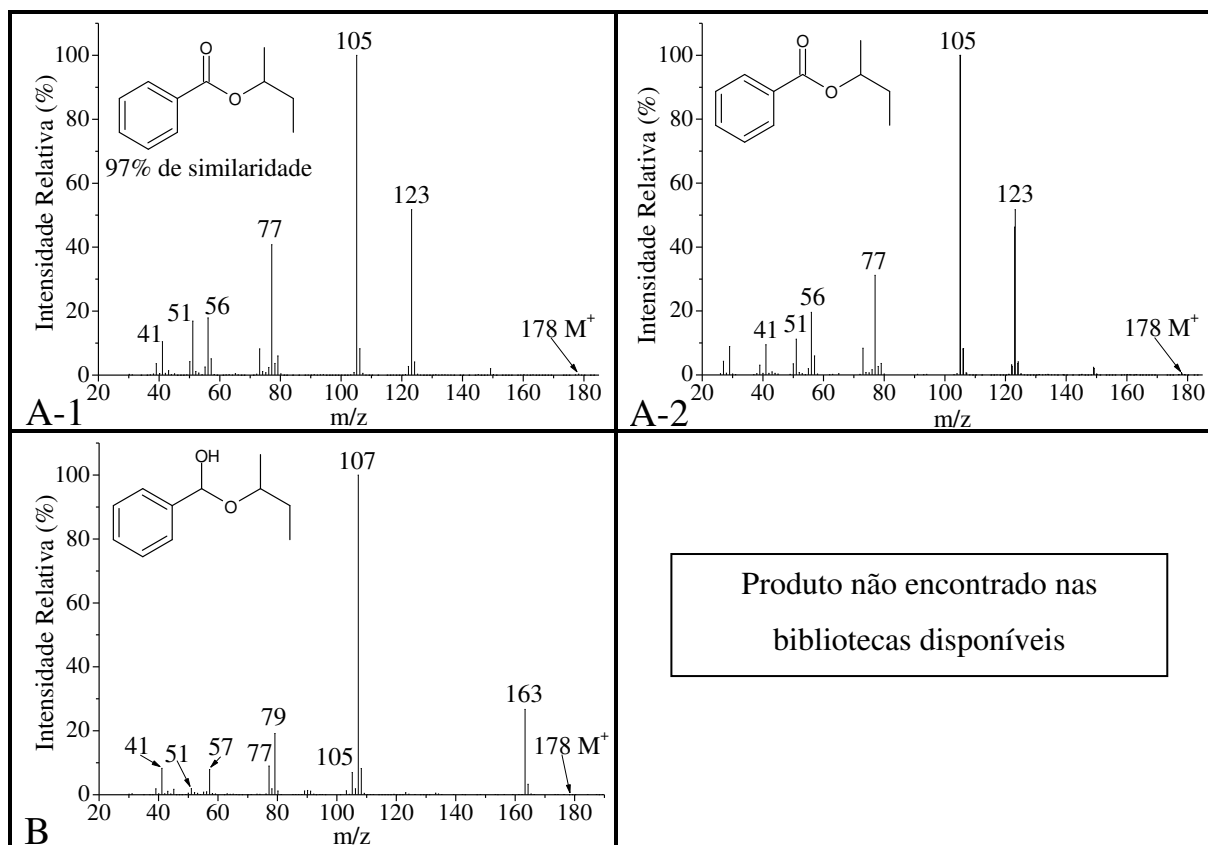
**Apêndice A-18.** Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de n-butila.



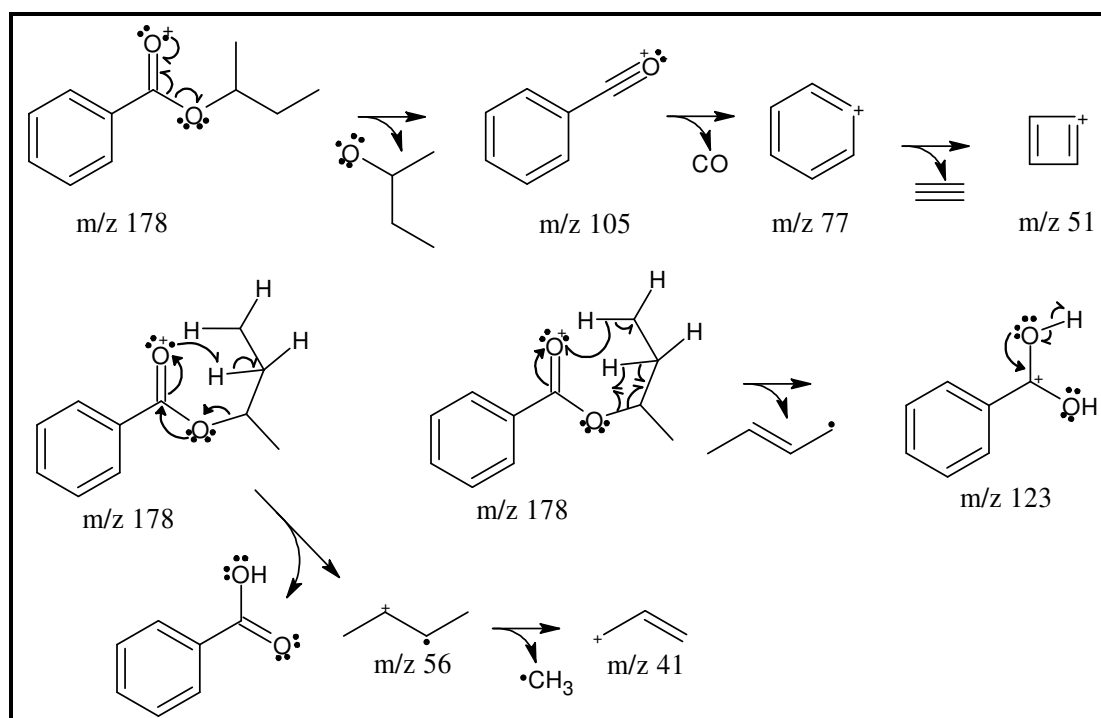
**Apêndice A-19.** Proposta de mecanismo de fragmentação do butoxi(fenil)metanol.



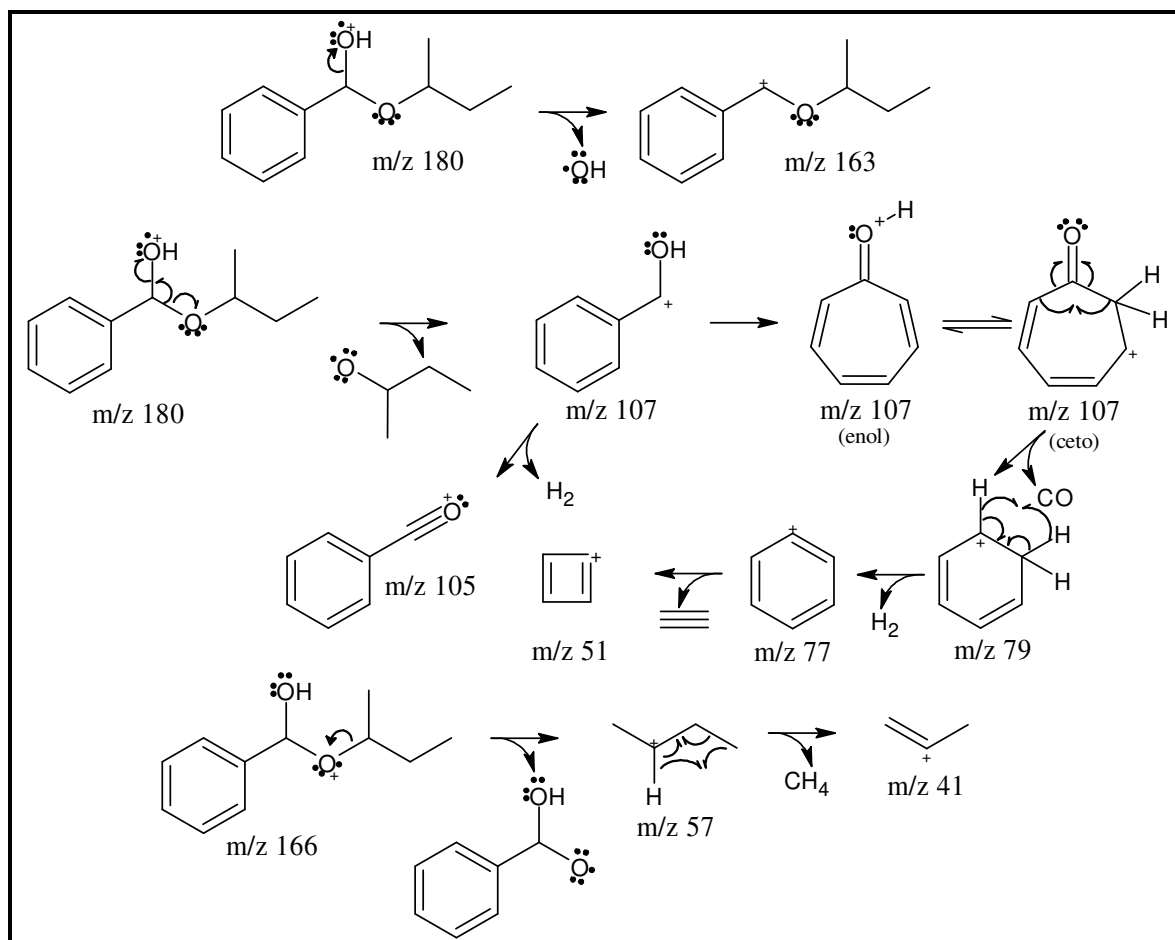
**Apêndice A-20.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (2-butanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



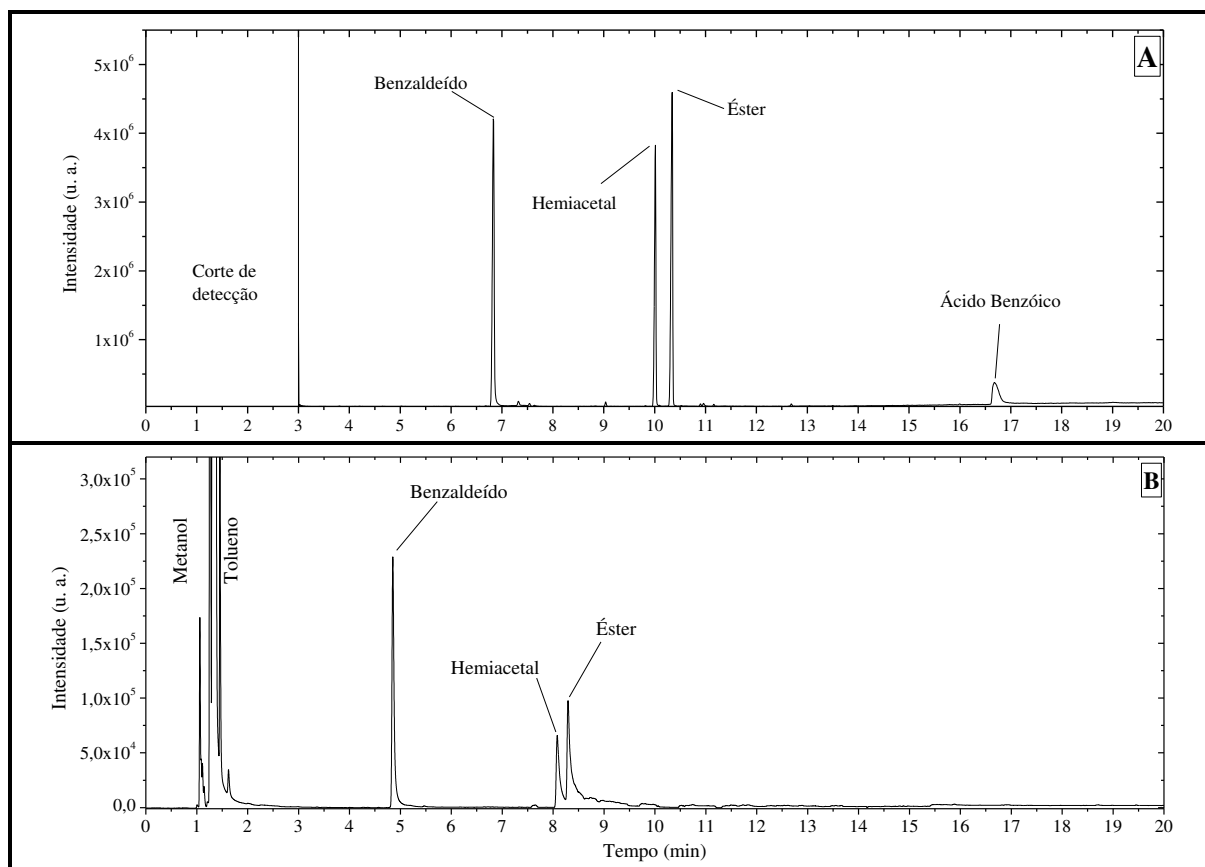
**Apêndice A-21.** Fragmentogramas dos produtos (A-1 e B) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (2-butanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  em comparação com os fragmentogramas obtidos na biblioteca NIST11 (A-2).



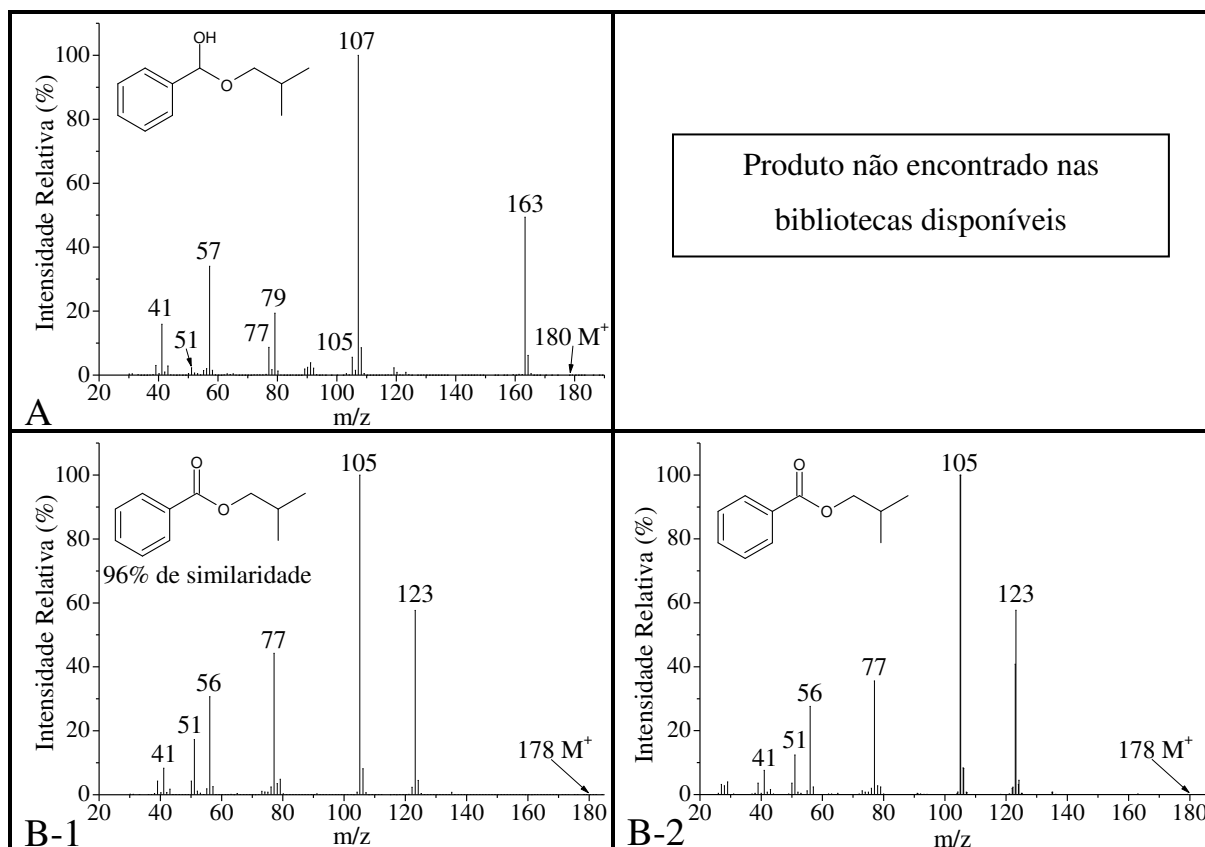
**Apêndice A-22.** Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de *sec*-butila.



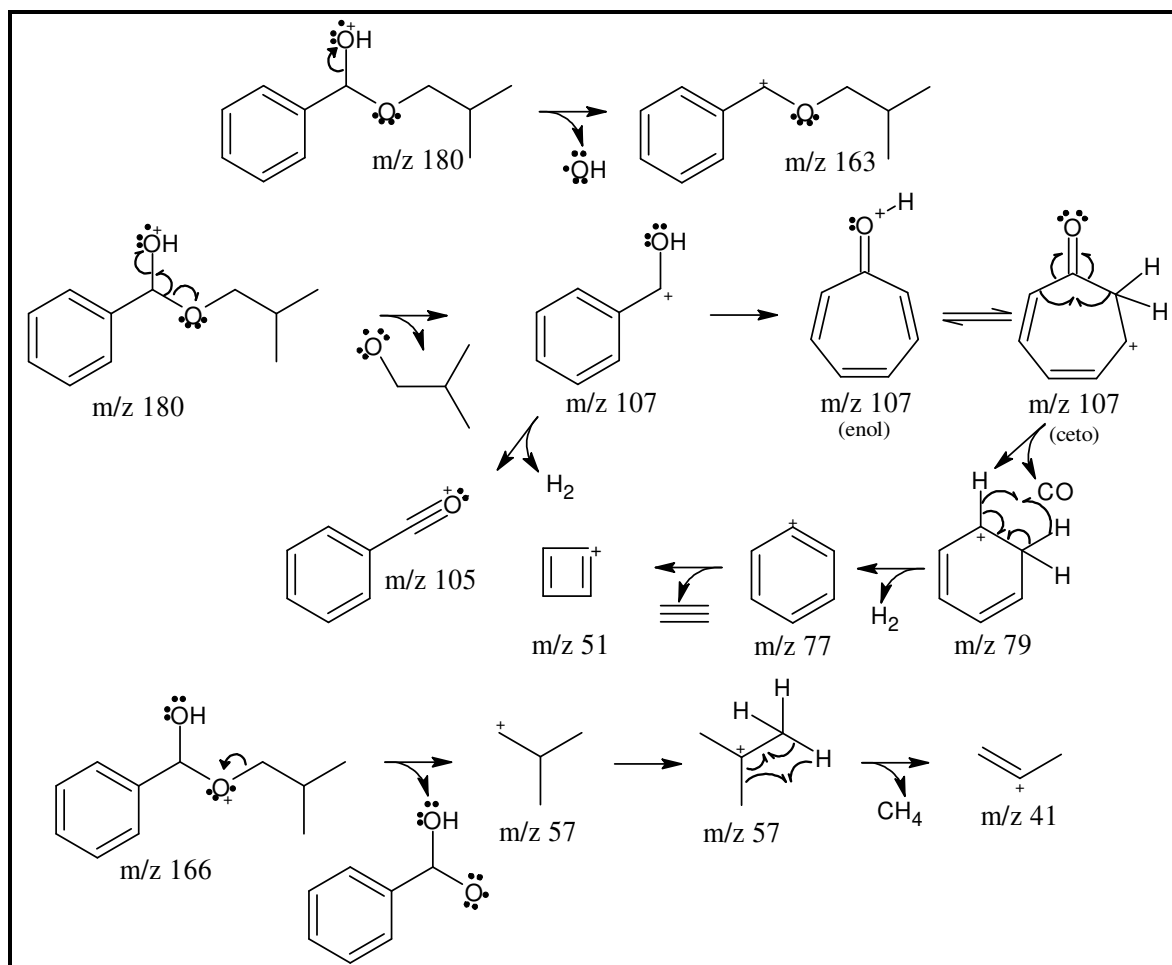
**Apêndice A-23.** Proposta de mecanismo de fragmentação do [(butan-2-il)oxi](fenil)metanol.



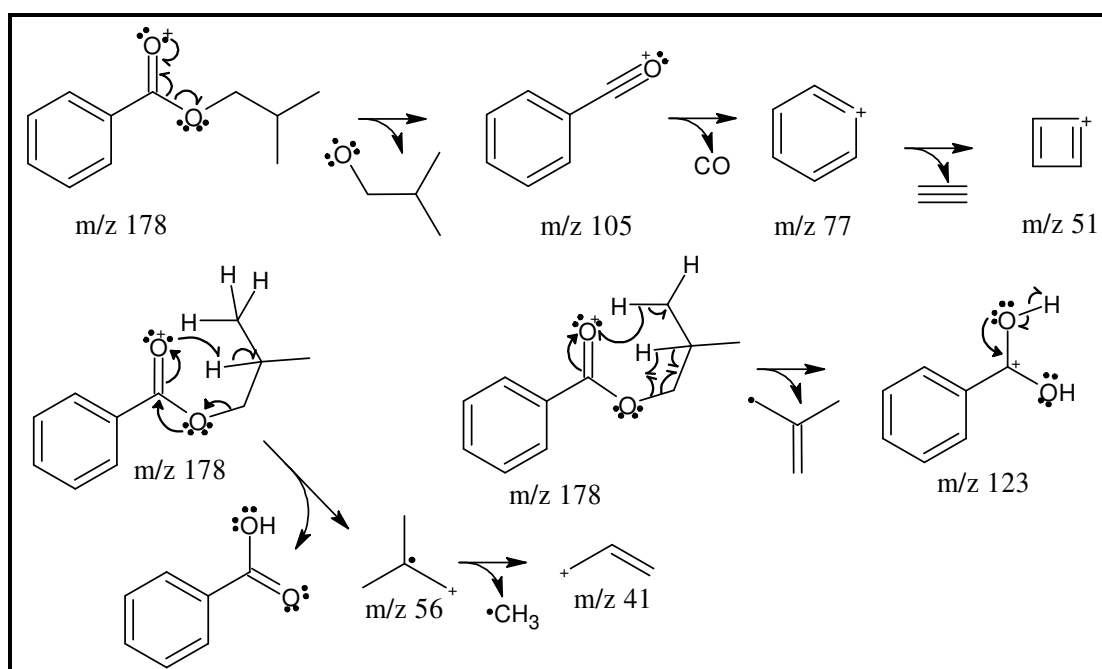
**Apêndice A-24.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (isobutanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



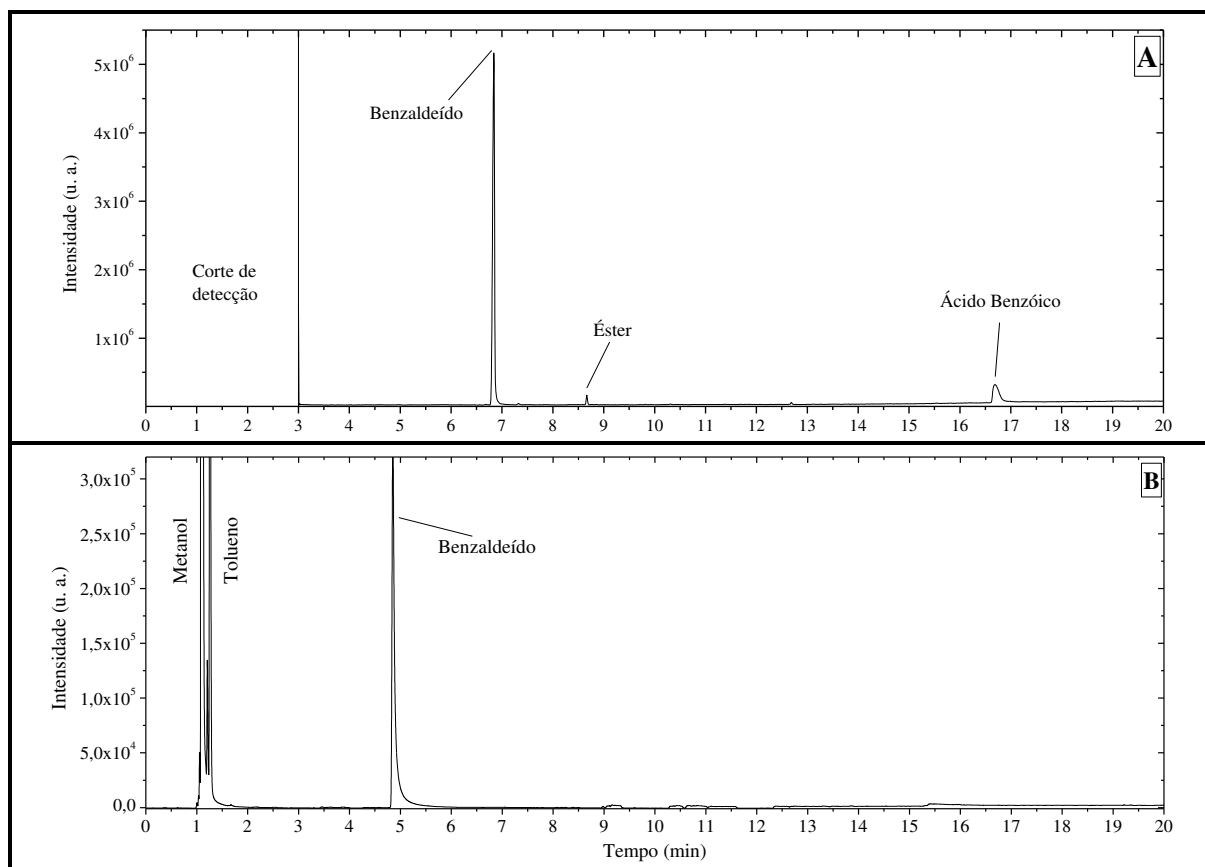
**Apêndice A-25.** Fragmentogramas dos produtos (A e B-1) obtidos na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (isobutanol) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisada por Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em comparação com o fragmentograma obtido na biblioteca NIST (B-2).



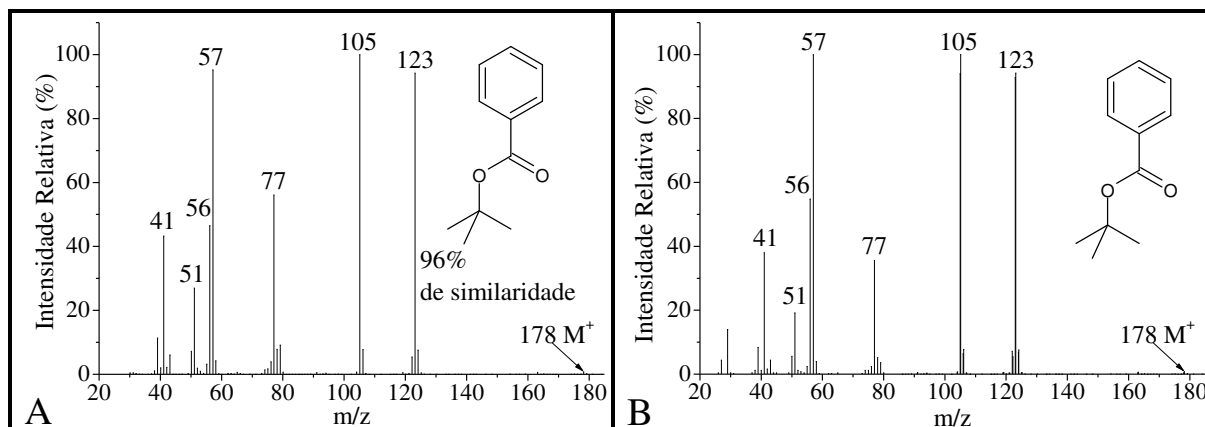
Apêndice A-26. Proposta de mecanismo de fragmentação do (2-metilproxi)(fenil)metanol.



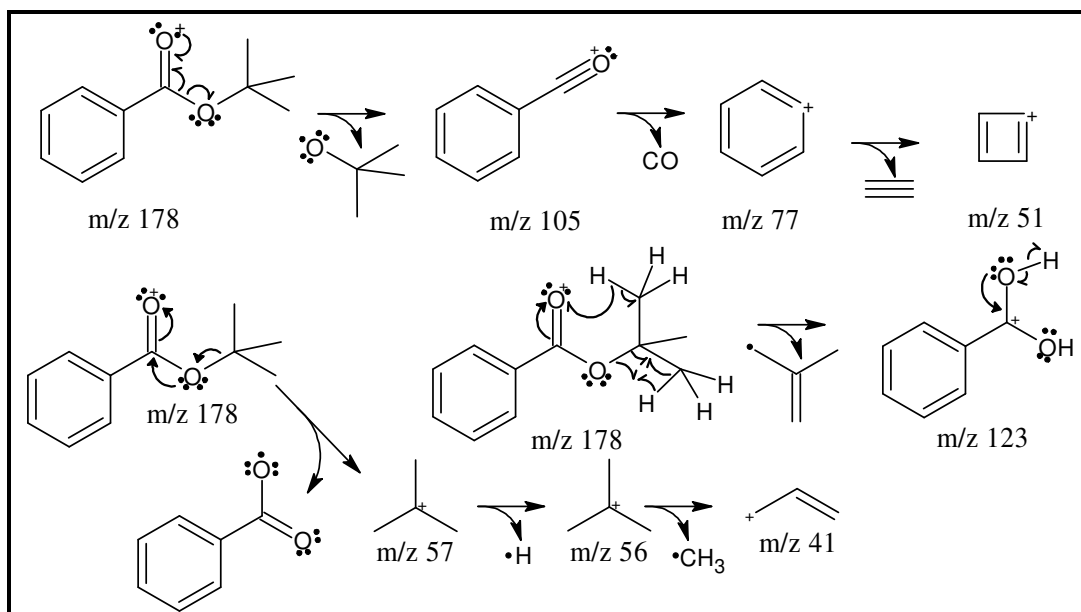
Apêndice A-27. Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de isobutila.



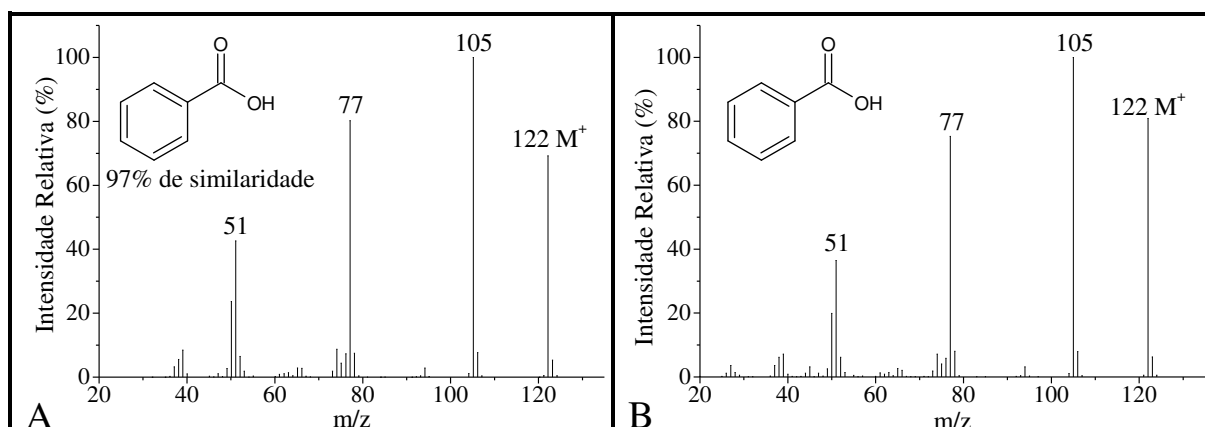
**Apêndice A-28.** Cromatogramas da alíquota final (3 h) da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (*tert*-butanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



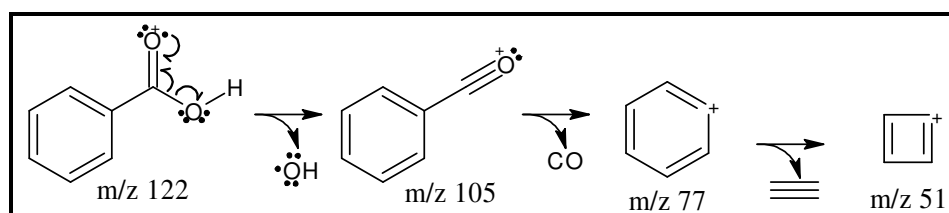
**Apêndice A-29.** Fragmentograma do produto (obtido em quantidades ínfimas) (A) obtido na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico (*tert*-butanol) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  em comparação com o fragmentograma obtido na biblioteca WILEY7 (B).



Apêndice A-30. Proposta de mecanismo de fragmentação do benzoato de *tert*-butila.



Apêndice A-31. Fragmentograma do ácido benzóico (obtido em quantidades ínfimas) (A) na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído em meio alcoólico na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisada por  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  comparado com o fragmentograma obtido na biblioteca NIST11s (B).



Apêndice A-32. Proposta de mecanismo de fragmentação do ácido benzóico.



Cite this: *New J. Chem.*, 2021,  
45, 3683

## Metal nitrate-catalyzed one-pot oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide in alcoholic solutions at room temperature

Márcio José da Silva \* and Cesar Macedo de Oliveira

The activity of metal nitrate catalysts was investigated in the oxidative esterification reactions of benzaldehyde with hydrogen peroxide. Several types of metal nitrates (alkaline, alkaline earth, and transition metals) were evaluated as catalysts. Among the assessed salts,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  was the most efficient catalyst toward the formation of the target product (*i.e.*, benzoic alkyl ester). In methyl alcohol, benzaldehyde was selectively oxidized to benzoic acid and then esterified to methyl benzoate. The efficiency of the catalyst was correlated with its higher Lewis acidity character, which was established through the pH measurements of methanolic solutions of the soluble metal nitrate salts. The influence of main variables of the reaction, such as catalyst load, temperature, and reactant stoichiometry, was investigated. The size of the carbon chain and steric hindrance played an essential role in the reaction selectivity. While methyl and ethyl alcohols selectively provided ester as the main product (ca. 70–75%) and acetal as the subproduct, the other alcohols gave ester, hemiacetal, and benzoic acid, which was formed in the least amount. The use of an inexpensive catalyst, a green oxidant, mild conditions, and short reaction times were the positive aspects of this one-pot process. The high TON (ca. 900) is evidence of the high catalytic activity of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . It is noteworthy that this methodology does not rely upon ligands and other additives.

Received 20th November 2020,  
Accepted 20th January 2021

DOI: 10.1039/d0nj05671e

[rsc.li/njc](http://rsc.li/njc)

### Introduction

The production of benzoic esters has raised a lot of interest, due to the extensive use of these products as a raw material in the industrial production of polymers, cosmetics, perfumes, fibers, plasticizers, and dyes.<sup>1,2</sup> In particular, the one-pot conversion of aromatic aldehydes to esters has been demonstrated to be an attractive route to synthesize esters.<sup>3</sup>

Stoichiometric oxidation processes commonly employs toxic reactants such as *N*-bromosuccinimide/pyridine, diazonium salts, or chromium trioxide.<sup>4</sup> Alternatively, Lewis acid metal have been used as catalysts in oxidation reactions with environmentally benign oxidants like hydrogen peroxide.<sup>5</sup> In this sense, hydrogen peroxide has received considerable attention because it is an atom-efficient, non-flammable, and easy to handle oxidant, which generates only water as the by-product.<sup>6,7</sup>

Various oxidative processes of organic compounds with aqueous hydrogen peroxide have been developed in the presence of an adequate solvent, avoiding the use of a phase transfer

agent, as well as the addition of pH controllers.<sup>8–11</sup> Notwithstanding, hydrogen peroxide requires an activation step, which is performed by metal catalysts. Various organometallic compounds have been successfully used as catalysts in the oxidative esterification of aldehydes.<sup>12–17</sup> Nonetheless, their high cost, the difficult synthesis, and their thermal instability are negative aspects of their use.

It is known that solid supported catalysts activate hydrogen peroxide in solution, and are an attractive option to oxidize alcohols and aldehydes.<sup>18–22</sup> For instance, Thakur *et al.* assessed the activity of titania-supported  $\text{VO}(\text{acac})_2$  in the oxidation of aromatic and aliphatic aldehydes with hydrogen peroxide to methyl esters.<sup>23</sup> Although the immobilization of homogeneous catalysts on a solid support is a widely explored field, there are some drawbacks that motivate the search for a better understanding of how these catalysts act in solution.<sup>24</sup> Notwithstanding, the study of catalytic activity of the transition metal salts in solution has been useful to optimize their use as heterogeneous catalysts.<sup>25,26</sup> In this sense, polyoxometalates such as transition metal salts of heteropolyacids of Keggin type have been widely used as catalysts in oxidation reactions with hydrogen peroxide.<sup>27–30</sup>

In addition to transition metals, calcium and magnesium chlorides were also found to be efficient catalysts in the oxidative

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais State, 36590-000, Brazil. E-mail: [silvamj2003@ufv.br](mailto:silvamj2003@ufv.br); Fax: +55-31-3899-3065; Tel: +55-31-3899-3210