

**NEIDE PALOMA GONÇALVES LOPES**

**HETEROPOLIÁCIDOS DE KEGGIN E BIO-ÓLEO SULFONADO COMO  
CATALISADORES PARA VALORIZAÇÃO DE DERIVADOS DE BIOMASSA**

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

Orientador: Márcio José da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS**

**2023**

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

T

L864h  
2023

Lopes, Neide Paloma Gonçalves, 1994-  
Heteropoliácidos de Keggin e bio-óleo sulfonado como  
catalisadores para valorização de derivados de biomassa / Neide  
Paloma Gonçalves Lopes. – Viçosa, MG, 2023.  
1 tese eletrônica (163 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Inclui apêndices.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 141-157.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.053>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Catalisadores. 2. Biomassa. I. Silva, Márcio José da,  
1965-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.  
III. Título.

CDD 22. ed. 541.395

**NEIDE PALOMA GONÇALVES LOPES**

**HETEROPOLIÁCIDOS DE KEGGIN E BIO-ÓLEO SULFONADO COMO  
CATALISADORES PARA VALORIZAÇÃO DE DERIVADOS DE BIOMASSA**

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

APROVAÇÃO: 17 de novembro de 2023

Assentimento:



Documento assinado digitalmente

**NEIDE PALOMA GONCALVES LOPES**

Data: 19/02/2024 11:14:37-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Neide Paloma Gonçalves Lopes

**Autora**



Documento assinado digitalmente

**MARCIO JOSE DA SILVA**

Data: 19/02/2024 11:07:07-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Márcio José da Silva

**Orientador**

Dedico este trabalho à minha mãe Andréia,  
ao meu irmão Heleno Júneo e a todos que  
se dedicam à construção de uma  
sociedade melhor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial minha mãe Andréia, por todo apoio, amor e compreensão a mim dedicados, não só durante a realização deste trabalho, mas durante toda minha vida. Ao meu pai Heleno, ao meu irmão Gerson, ao meu tio Walter e ao meu padrinho Geraldo – todos *in memoriam*. Obrigada por apoiarem meu sonho mesmo sem compreender do que se tratava. Ao meu orientador Márcio José, pelos ensinamentos, desafios, discussões produtivas, paciência, inspiração e compreensão no decorrer deste trabalho. À banca examinadora, composta pelos professores Eduardo Nery Duarte Araújo, Kelly Alessandra da Silva Rocha, Patrícia Fontes Pinheiro e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz pela disponibilidade em avaliar este trabalho, pelas colaborações e contribuições. A todos os amigos do laboratório de catálise (Labcat) e ao técnico Ricardo pela amizade, aprendizados, companheirismo e incentivo ao longo destes anos. Aos professores Sérgio, Rochel, Ana Paula, Sukarno e Eduardo e aos amigos de pós-graduação Gabriel e Fabiane pelos trabalhos desenvolvidos em conjunto. Aos amigos da UFV Mateus, Igor, Welligton, Andressa, Lorena, Milena, Tatiana, Mirelly, Javi, Juan, John, Daniela, Levi, Camila, Kaique, Thaís, João, Stefania, Lucas, Rhayssa, Rafael, Isadora, Matheus, Luísa, Mary, Laura, Samira, Bianca, Willian, Iury, Garbas e os amigos do GEDAE pelas colaborações, por sempre me ouvirem e pelas palavras de motivação. Agradeço também aos professores Emilio, Daniele, Edilton e Efraim por todo o apoio, consideração, inspiração e aprendizado ao longo da minha formação acadêmica. Aos funcionários do DEQ e da pós-graduação, especialmente, das secretarias, portaria, técnicos e da limpeza pelo bom trabalho, solicitude, educação e alegria em nossa convivência. À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pelas oportunidades concedidas e apoio durante este trabalho. Enfim, agradeço imensamente a todos aqueles que, embora não foram citados nominalmente, contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído.

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

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,  
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre  
aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

## RESUMO

LOPES, Neide Paloma Gonçalves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2023. **Heteropolissais de Keggin e bio-óleo sulfonado como catalisadores para a valorização de derivados de biomassa.** Orientador: Márcio José da Silva.

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima renovável, de baixo custo e fonte de moléculas-plataforma para processos de biorefinaria. Dentre elas, furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico e compostos terpênicos, como o  $\beta$ -citronelal, são moléculas-plataforma usadas para produção de biopolímeros, fármacos, solventes, bioaditivos, e produtos fitossanitários. Neste trabalho, foram desenvolvidos processos catalisados por diferentes heteropolissais metálicos para quatro reações distintas: conversão de biomassa em HMF, usando frutose como molécula-modelo; condensação do furfural com álcoois para a produção de acetais; esterificação do ácido levulínico com álcoois alquílicos e condensação do  $\beta$ -citronelal com álcoois para produção de acetais utilizando dois tipos diferentes de catalisadores. Na produção de HMF, foram avaliados heteropolissais de metais de transição como catalisadores, em reações de desidratação da frutose em sistema bifásico água-acetato de etila em um reator micro-ondas. O catalisador  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o mais ativo e seletivo, alcançando 81% de rendimento de HMF, após 15 minutos de reação a 140 °C sob irradiação de micro-ondas (MWI). A elevada força de acidez de Lewis do  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi atribuída como o fator chave para sua maior eficiência dentre os catalisadores avaliados e, ainda que o catalisador tenha sido solúvel em água, foi possível efetuar facilmente sua reutilização sem perda de atividade. Na reação de acetalização do furfural, foram avaliados catalisadores sólidos de sais de Césio do ácido fosfotungstico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) com diferentes níveis de substituição dos prótons. Entre os heteropolissais investigados,  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o catalisador mais ativo e seletivo para acetais de alquil furfural, fornecendo uma conversão quase total do furfural em dimetil acetal furfural após 1 h de reação e 0,0150 mol% em  $\text{H}^+$  do catalisador à temperatura ambiente. Estes heteropolissais de césio também atuaram como catalisadores em reações de esterificação do ácido levulínico e acetalização do  $\beta$ -citronelal e, em ambos processos, o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o catalisador mais ativo e seletivo. Na esterificação do ácido levulínico, 0,6 mol% em  $\text{H}^+$  de catalisador a 120 °C por 6 h, forneceu alta seletividade para os levulinatos de alquila (>90%) com altas conversões (>90%), exceto quando álcoois secundários foram utilizados. Já a acetalização do  $\beta$ -citronelal, empregou 0,023 mol% em  $\text{H}^+$  de catalisador a 25 °C por 3 h e uma conversão de 93% foi obtida com seletividade total, sendo o único produto o citronelal dimetil acetal quando metanol foi o

álcool utilizado. Por fim, a acetalização do  $\beta$ -citronelal também foi estudada utilizando-se um catalisador de carbono renovável obtido a partir de bio-óleo sulfonado. Esse processo catalítico foi realizado por 2 h à temperatura ambiente e utilizando 3,96% (m/m) do catalisador. O acetal foi obtido com conversão e seletividade superiores a 90%. Para todas as reações, foi avaliada a influência dos principais parâmetros conforme as características específicas de cada processo catalítico.

Palavras-chave: Sais heteropoliácidos de Keggin; Carbono de bio-óleo; Furfural; 5-Hidroximetilfurfural; Ácido levulínico;  $\beta$ -Citronelal.

## ABSTRACT

LOPES, Neide Paloma Gonçalves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2023.  
**Keggin heteropolyacids and sulfonated bio-oil as catalysts for the valorization of biomass derivatives.** Adviser: Márcio José da Silva.

Lignocellulosic biomass is a renewable, low-cost raw material and a source of platform molecules for biorefinery processes. Among them, Furfural, 5-hydroxymethylfurfural (HMF), levulinic acid and terpenic compounds, such as  $\beta$ -citronellal, are platform molecules used for the production of biopolymers, pharmaceuticals, solvents, bioadditives, and phytosanitary products. In this work, processes catalyzed by different metallic heteropolysalts were developed for four distinct reactions: conversion of biomass into HMF, using fructose as a model molecule, condensation of furfural with alcohols to produce acetals, esterification of levulinic acid with alkyl alcohols and condensation of  $\beta$ -citronellal with alcohols for the production of acetals using two different types of catalysts. In the production of HMF, transition metal heteropolysalts were evaluated as catalysts in fructose dehydration reactions in a water-ethyl acetate two-phase system in a microwave reactor. The  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst was the most active and selective, reaching 81% HMF yield after 15 minutes of reaction at 140 °C under microwave irradiation (MWI). The high Lewis acidity strength of  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  was attributed as the key factor for its highest efficiency among the catalysts evaluated and, even though the catalyst was soluble in water, it was possible to easily reuse it without loss of activity. In the furfural acetalization reaction, solid catalysts were evaluated, cesium salts of phosphotungstic acid ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) with different levels of proton substitution. Among the heteropolysalts investigated,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  was the most active and selective catalyst for alkyl furfural acetals, providing an almost complete conversion of furfural to dimethyl furfural acetal after 1 h of reaction and 0.0150 mol% in  $\text{H}^+$  of the catalyst at room temperature. These cesium heteropolysalts also acted as catalysts in levulinic acid esterification and  $\beta$ -citronellal acetalization reactions and, in both cases,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  was the most active and selective catalyst. In the esterification of levulinic acid, 0.6 mol% in  $\text{H}^+$  catalyst at 120 °C for 6 h provided high selectivity for alkyl levulinates (>90%) with high conversions (>90%), except when secondary alcohols were used. The acetalization of  $\beta$ -citronellal used 0.023 mol% in  $\text{H}^+$  catalyst at 25 °C for 3 h and a conversion of 93% was obtained with total selectivity, with the only product being citronellal dimethyl acetal when methanol was the alcohol used. Finally, the acetalization of  $\beta$ -citronellal was also studied using a renewable carbon catalyst obtained from sulfonated bio-oil. This catalytic process was carried out for 2 h

at room temperature and using 3.96 wt% of the catalyst. The acetal was obtained with conversion and selectivity greater than 90%. For all reactions, the influence of the main parameters was evaluated according to the specific characteristics of each catalytic process.

Keywords: Keggin heteropoly salts; Bio-oil carbon; Furfural; 5-Hydroxymethylfurfural; Levulinic acid;  $\beta$ -Citronellal.

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AL - Ácido levulínico

LE – Levulinato de etila

LA – Levulinato de alquila

PLE – pseudo-levulinato de etila

PLA – pseudo-levulinato de alquila

$\alpha$ -ALac – alfa – Angélica lactona

BET - Brunauer, Emer and Teller

CG – EM - Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

CG - Cromatografia a gás

DEQ – Departamento de Química

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX - Difrações de raios-X

DSC - Calorimetria diferencial exploratória (differential scanning calorimetry)

mEq - miliequivalente (mmol)

DTG - Termogravimetria derivada (differential thermogravimetry)

EDS - Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (energy-dispersive

X-ray spectroscopy)

TPD-NH<sub>3</sub> – Dessorção de amônia a temperatura programada

E<sub>i</sub> - Potencial inicial do eletrodo

DIC - Detector de ionização de chama

HMF ou 5-HMF – 5-hidroximetilfurfural

HPA – Heteropoliácido

HPS - Heteropolissal

HPMo - Ácido fosfomolibdico

HPW - Ácido fosfotúngstico

HSiW - Ácido silicotúngstico

IV-TF/ATR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier acoplada a técnica de reflectância total atenuada (attenuated total reflectance)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

POM – Polioxometalato

TG - Análise termogravimétrica

m/z - Razão massa carga

$\nu_{\text{assim}}$  - estiramento assimétrico

## Sumário

|                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução</b>                                                                              | <b>17</b> |
| <b>2. Revisão de literatura</b>                                                                   | <b>18</b> |
| 2.1. Biomassa                                                                                     | 18        |
| 2.2. Bio-óleo                                                                                     | 20        |
| 2.3. Furfural: Produção e aplicações                                                              | 22        |
| 2.3.1 Acetalização do furfural                                                                    | 24        |
| 2.3.2. Mecanismo de acetalização do furfural catalisada por ácidos                                | 25        |
| 2.4. Frutose e 5-Hidroximetilfurfural (HMF)                                                       | 26        |
| 2.4.1. Reações para conversões de hexoses em HMF: Sistemas bifásicos e irradiação por micro-ondas | 27        |
| 2.4.1.1. Sistemas bifásicos                                                                       | 27        |
| 2.4.1.2. Reações assistidas por micro-ondas                                                       | 28        |
| 2.5. Ácido levulínico                                                                             | 28        |
| 2.6. Citronelal                                                                                   | 30        |
| 2.7. Catálise                                                                                     | 31        |
| 2.7.1. Catalisadores Heteropoliácidos de Keggin                                                   | 33        |
| Capítulo I                                                                                        | 36        |
| Síntese e caracterização dos catalisadores heteropolissais de Keggin e bio-óleo sulfonado         | 36        |
| <b>3.1. Introdução</b>                                                                            | <b>37</b> |
| <b>3.2. Objetivos</b>                                                                             | <b>38</b> |
| 3.2.1. Objetivo geral                                                                             | 38        |
| 3.2.2. Objetivos específicos                                                                      | 38        |
| <b>3.3. Materiais e métodos</b>                                                                   | <b>38</b> |
| 3.3.1. Reagentes                                                                                  | 38        |
| 3.3.2. Síntese dos heteropolissais de Césio                                                       | 39        |
| 3.3.3. Síntese dos heteropolissais substituídos com metais                                        | 39        |
| 3.3.4. Síntese dos catalisadores de bio-óleo                                                      | 39        |
| 3.3.5. Caracterização dos catalisadores                                                           | 40        |
| 3.3.5.1. Descrição das técnicas experimentais de caracterização usadas neste trabalho             | 41        |
| Dessorção à Temperatura Programada de Amônia TPD-NH <sub>3</sub>                                  | 41        |
| Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)         | 41        |
| Análises de espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis)                                         | 42        |
| Titulação potenciométrica                                                                         | 42        |
| <b>3.4. Resultados e discussão</b>                                                                | <b>43</b> |

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.1. Caracterização dos heteropolissais substituídos de cério.....                                                                                                           | 43 |
| TPD-NH <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                      | 43 |
| 3.4.2. Caracterização dos heteropolissais contendo metais de transição .....                                                                                                   | 45 |
| Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....                                                                                                              | 47 |
| Espectros de UV-Vis.....                                                                                                                                                       | 48 |
| Titulação potenciométrica .....                                                                                                                                                | 52 |
| 3.4.3. Caracterização dos catalisadores de bio-óleo sulfonados .....                                                                                                           | 55 |
| Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....                                                                                                              | 55 |
| Titulação potenciométrica .....                                                                                                                                                | 56 |
| 3.5. Conclusão .....                                                                                                                                                           | 58 |
| Capítulo II.....                                                                                                                                                               | 60 |
| Acetalização do furfural por heteropolissais de cério .....                                                                                                                    | 60 |
| 4.1. Introdução.....                                                                                                                                                           | 61 |
| 4.2. Objetivos .....                                                                                                                                                           | 62 |
| 4.2.1. Objetivo geral .....                                                                                                                                                    | 62 |
| 4.2.2. Objetivos específicos .....                                                                                                                                             | 62 |
| 4.3. Materiais e métodos .....                                                                                                                                                 | 62 |
| 4.3.1 Reagentes .....                                                                                                                                                          | 62 |
| 4.3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de acetalização do furfural.....                                                                                               | 63 |
| 4.4. Resultados e discussão .....                                                                                                                                              | 64 |
| 4.4.1. Efeito do ânion Keggin na acetalização do furfural com álcool metílico .....                                                                                            | 64 |
| 4.4.2. Efeito da proporção molar Cs <sup>+</sup> :H <sup>+</sup> na atividade de catalisadores de fosfotungstato de cério na acetalização de furfural com álcool metílico..... | 66 |
| 4.4.3. Efeito da quantidade de catalisador .....                                                                                                                               | 69 |
| 4.4.4. Efeito da estequiometria dos reagentes .....                                                                                                                            | 70 |
| 4.4.5. Impacto da temperatura na acetalização de furfural catalisada por Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> com CH <sub>3</sub> OH .....      | 73 |
| 4.4.6. Influências do álcool na acetalização de furfural catalisada por Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ....                               | 74 |
| 4.5. Conclusões.....                                                                                                                                                           | 77 |
| Capítulo III .....                                                                                                                                                             | 79 |
| Síntese assistida por micro-ondas de 5-hidroximetilfurfural por fosfotungstato de cobre em um sistema bifásico.....                                                            | 79 |
| 5.1. Introdução.....                                                                                                                                                           | 80 |
| 5.2. Objetivos .....                                                                                                                                                           | 80 |
| 5.2.1. Objetivo geral .....                                                                                                                                                    | 80 |
| 5.2.2. Objetivos específicos .....                                                                                                                                             | 80 |

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>5.3. Materiais e métodos</b>                                                                                                                   | 81  |
| <b>5.3.1. Reagentes</b>                                                                                                                           | 81  |
| <b>5.3.2. Procedimento geral utilizado na síntese do HMF, sua quantificação e reuso do catalisador</b>                                            | 81  |
| Preparo das amostras de HMF para a quantificação                                                                                                  | 81  |
| Análise e quantificação do HMF                                                                                                                    | 82  |
| Preparo das soluções padrão                                                                                                                       | 82  |
| Reuso do catalisador                                                                                                                              | 82  |
| <b>5.4. Resultados e discussão</b>                                                                                                                | 83  |
| <b>5.4.1. Avaliação de diferentes catalisadores de fosfotungstato metálico na síntese de HMF</b>                                                  | 83  |
| 5.4.1.1. Discussão mecanística                                                                                                                    | 86  |
| <b>5.4.2. Efeito do heteropoliânion na atividade de sais heteropoliácidos trocados por cobre na desidratação de frutose para sintetizar HMF</b>   | 88  |
| <b>5.4.3. Efeito do tipo de ânion na atividade de sais de cobre em reações de desidratação de frutose para sintetizar HMF</b>                     | 90  |
| <b>5.4.4. Avaliação das principais variáveis de reação</b>                                                                                        | 91  |
| <b>5.4.5. Reciclagem de catalisador</b>                                                                                                           | 97  |
| <b>5.5. Conclusões</b>                                                                                                                            | 98  |
| <b>APÊNDICES</b>                                                                                                                                  | 99  |
| <b>Capítulo IV</b>                                                                                                                                | 100 |
| <b>Esterificação do ácido levulínico por heteropolissais de cério</b>                                                                             | 100 |
| <b>6.1. Introdução</b>                                                                                                                            | 101 |
| <b>6.2. Objetivos</b>                                                                                                                             | 102 |
| 6.2.1. Objetivo geral                                                                                                                             | 102 |
| 6.2.2. Objetivos específicos                                                                                                                      | 102 |
| <b>6.3. Materiais e métodos</b>                                                                                                                   | 102 |
| 6.3.1 Reagentes                                                                                                                                   | 102 |
| 6.3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico                                                              | 102 |
| <b>6.4. Resultados e discussão</b>                                                                                                                | 103 |
| 6.4.1. Efeito do ânion Keggin e da dopagem com cério na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico                                      | 104 |
| 6.4.2. Efeito do tempo na reação de esterificação do ácido levulínico com álcool etílico                                                          | 107 |
| 6.4.3. Efeito da quantidade de $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico | 108 |
| 6.4.4. Impactos da variação de temperatura na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico                                                | 109 |
| 6.4.5. Efeito do tipo de álcool na esterificação do ácido levulínico                                                                              | 110 |

|                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4.6. Estudo da reutilização do $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .....                                                                                                    | 111 |
| 6.5. Conclusões.....                                                                                                                                                                                 | 112 |
| Capítulo V .....                                                                                                                                                                                     | 114 |
| Acetalização do $\beta$ -citronelal por heteropolissais de cério e catalisador de bio-óleo sulfonado .....                                                                                           | 114 |
| 7.1. Introdução.....                                                                                                                                                                                 | 115 |
| 7.2. Objetivos .....                                                                                                                                                                                 | 116 |
| 7.2.1. Objetivo geral .....                                                                                                                                                                          | 116 |
| 7.2.2. Objetivos específicos .....                                                                                                                                                                   | 116 |
| 7.3. Materiais e métodos .....                                                                                                                                                                       | 116 |
| 7.3.1 Reagentes .....                                                                                                                                                                                | 116 |
| 7.3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal.....                                                                                                          | 117 |
| 7.4. Resultados e discussão .....                                                                                                                                                                    | 117 |
| 7.4.1. Acetalização do $\beta$ -citronelal por catalisadores de bio-óleo sulfonados .....                                                                                                            | 119 |
| 7.4.1.1. Efeito da atividade de catalisadores de bio-óleo tratados com ácido sulfúrico por diferentes tempos.....                                                                                    | 119 |
| 7.4.1.2. Efeito da quantidade de $\text{B120miH}$ nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico .....                                                                       | 120 |
| 7.4.1.3. Catalisadores sulfônicos em reações de acetalização .....                                                                                                                                   | 122 |
| 7.4.1.4. Impactos da temperatura nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico catalisadas por $\text{B120miH}$ .....                                                       | 124 |
| 7.4.1.5. Reutilização do catalisador $\text{B120miH}$ .....                                                                                                                                          | 125 |
| 7.4.1.6. Efeito do tipo de álcool nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal catalisadas por $\text{B120miH}$ .....                                                                          | 127 |
| 7.4.1.7. Conclusão .....                                                                                                                                                                             | 128 |
| 7.4.2. Acetalização do $\beta$ -citronelal por heteropolissais de cério .....                                                                                                                        | 129 |
| 7.4.2.1. Efeito do ânion Keggin na acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico .....                                                                                                     | 129 |
| 7.4.2.2. Efeito da quantidade de $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico .....                             | 132 |
| 7.4.2.3. Impactos da variação de temperatura nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico catalisadas por $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ..... | 134 |
| 7.4.2.4. Efeito do tipo de álcool nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal catalisadas por $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .....                                | 135 |
| 7.4.2.5. Conclusão .....                                                                                                                                                                             | 138 |
| APÊNDICES.....                                                                                                                                                                                       | 139 |
| Conclusões gerais e perspectivas.....                                                                                                                                                                | 140 |
| Referências.....                                                                                                                                                                                     | 141 |
| ANEXO I – Artigos publicados em periódicos científicos .....                                                                                                                                         | 158 |

|                                                              |            |
|--------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ANEXO II – Trabalhos apresentados em congressos .....</b> | <b>163</b> |
|--------------------------------------------------------------|------------|

## 1. Introdução

A busca por processos mais sustentáveis vem impulsionando a necessidade de valorização dos subprodutos em processos industriais. Atualmente, tal estratégia visa a redução de gases do efeito estufa por meio do desenvolvimento de metodologias alternativas ao uso de produtos químicos e combustíveis de origem fóssil. Dessa forma, é crescente a demanda por fontes alternativas de energia de origem renovável, com reduzido impacto ambiental e passíveis de transformação para obtenção de compostos de alto valor agregado e biocombustíveis (Besson; Gallezot; Pinel, 2014; Hassan *et al.*, 2021).

Por essa perspectiva, a agroindústria se destaca por sua grande geração de subprodutos e resíduos. Ela possui extrema relevância para a economia global, especialmente em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, uma vez que integra diversos setores em sua cadeia operacional. O processo produtivo abrange desde a garantia de alimentos para subsistência até o crescimento econômico desses países por meio da geração de empregos e da exportação (Dulie *et al.*, 2021).

Nesse sentido, os resíduos agrícolas, como a biomassa lignocelulósica, representam uma fonte de moléculas que, através de diversos tratamentos, podem fornecer uma variedade de compostos de maior valor agregado que funcionam como moléculas plataformas e/ou intermediários na indústria de química fina e biocombustíveis (Castro; Fernandes, 2021; David *et al.*, 2019; Serrano-Ruiz *et al.*, 2012; Wright; Palkovits, 2012). Assim, os derivados de biomassa apresentam, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, uma alternativa viável na substituição de produtos de origem petroquímica (Anu *et al.*, 2020; Brodin *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2020).

Por isso, moléculas-plataforma baratas, abundantes e que podem ser transformadas em compostos de interesse para indústrias diversas representam o foco em processos de biorrefinaria (Vu *et al.*, 2020). Dentre essas moléculas, podemos destacar o furfural, o HMF, o ácido levulínico e os compostos terpênicos, como o  $\beta$ -citronelal, que são importantes plataformas químicas com enorme potencial de valorização através de sua conversão em aditivos de combustível, biocombustíveis e outros produtos químicos de relevância industrial (Kumar; Pathak; Upadhyayula, 2020; Luo *et al.*, 2019).

Devido à importância da valorização da biomassa, neste trabalho, foram desenvolvidas rotas catalíticas para converter biomassa em moléculas-plataforma, assim como processos de

conversão de moléculas plataforma em produtos de maior valor agregado, usando sais heteropoliácidos de Keggin e bio-óleo sulfonado como catalisadores.

Na primeira reação, foram usados como catalisadores sais do heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  total ou parcialmente substituídos com cério, para conversão do furfural em acetais via reações de condensação com alquil álcoois.

Já na segunda reação, a frutose foi usada como molécula modelo e 5-HMF foi a molécula plataforma alvo. Os processos foram realizados com irradiação micro-ondas em sistemas bifásicos catalisados por sais de fórmula geral  $\text{M}_{3/x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{M}^{x+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Para a terceira reação, os catalisadores heteropolissais do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  total ou parcialmente substituídos com cério, foram empregados na conversão do ácido levulínico em levulinatos de alquila.

Finalmente, para a quarta e quinta reações utilizou-se o mesmo substrato ( $\beta$ -citronelal) para obtenção de acetais, porém, um processo foi catalisado por heteropolissais de cério enquanto o outro ocorreu na presença do catalisador de bio-óleo sulfonado.

## 2. Revisão de literatura

### 2.1. Biomassa

A biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia e constitui uma forma indireta de energia solar. Ela representa um importante recurso renovável com grande potencial de utilização. Nesse contexto, a previsão é de que, até 2025, mais de 30% das matérias-primas para a indústria química serão produzidas através de fontes renováveis (Aneel, 2006, 2005; Okolie *et al.*, 2021).

A principal aplicação da biomassa diz respeito à biomassa lignocelulósica que é formada, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina (Dulie *et al.*, 2021) sendo esses materiais derivados de lignocelulósicos amplamente explorados por diversos pesquisadores (Herou *et al.*, 2019; Li, Tian *et al.*, 2019, 2018; Wang *et al.*, 2019).

Em escala global, é esperado um crescimento demográfico com aumento de 28% na população mundial até 2030, de 6,5 para 8,3 bilhões de pessoas. No Brasil, a população pode

chegar 235 milhões. Nesse sentido, o aumento da escassez de recursos torna primordial a transformação da matriz energética. O objetivo é uma matriz energética que seja menos dependente de combustíveis fósseis, baseada em fontes renováveis e associadas a práticas de sustentabilidade na implementação de mecanismos de desenvolvimento limpos e de combate ao aquecimento global. Todos esses fatores associados à evolução da biotecnologia e das tecnologias sustentáveis, cujo principal desafio está na incorporação delas pelo agronegócio para garantir o aumento da competitividade, representam uma gama de possibilidades para o desenvolvimento de metodologias ambiental e economicamente amigáveis (Okolie *et al.*, 2021; Stefanelo, 2008).

Nesse sentido, a agroindústria, que movimenta diversos setores da economia global e é responsável por 22% do PIB mundial e 23% do PIB brasileiro, merece destaque devido a seus subprodutos. Um exemplo é o etanol que pode ser obtido do bagaço da cana-de-açúcar. No contexto da bioenergia, o Brasil ocupa a liderança na produção de açúcar e o segundo lugar na produção de álcool. Já no que diz respeito ao biodiesel, o país possui 52 usinas com autorização para operar com capacidade instalada de 2,78 bilhões de litros/ano (Okolie *et al.*, 2021; Stefanelo, 2008). Porém, os melhores cenários para a indústria baseada em biomassa não se encontram exclusivamente nos biocombustíveis e sim em bioprodutos e biomateriais (Aneel, 2006, 2005; Okolie *et al.*, 2021).

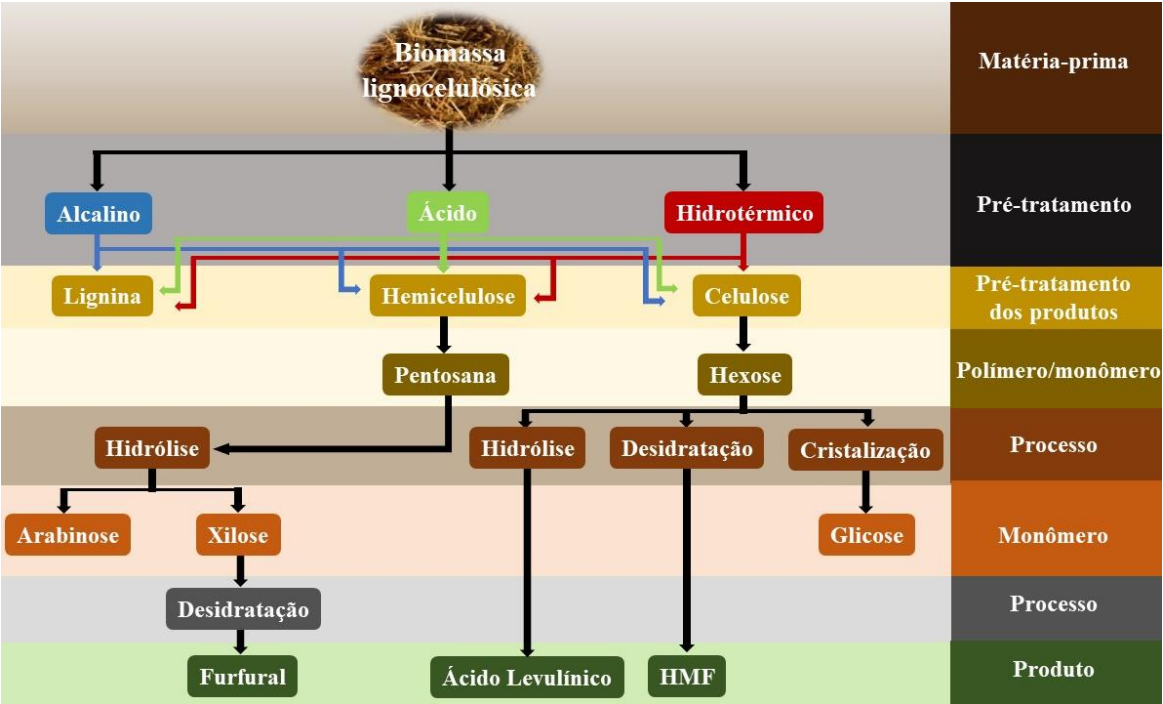
Dessa forma, a utilização de processos catalíticos na indústria de biomassa possui um papel crucial no desenvolvimento de processos limpos e sustentáveis, com alta eficiência e economia de átomos (Aricò; Moreno-Tost, 2020). Nessa perspectiva, a integração em uma única instalação para atualização de diferentes matérias-primas (biomassa e resíduos) em combustíveis de transporte, produtos químicos e energia fez-se necessária criando o conceito de biorrefinarias (Morales; Iglesias; Melero, 2020).

Os processos catalíticos envolvendo biomassa lignocelulósica podem resultar na produção de moléculas-plataforma e produtos químicos de base biológica (Mika; Cséfalvay; Németh, 2018). Alguns exemplos são o furfural, 5-HMF e ácido levulínico que, por sua vez, ainda podem ser valorizados em produtos de maior valor agregado (Arias *et al.*, 2020; Costa *et al.*, 2020). De acordo com o site da Sigma-Aldrich, 5 mL de furfural 99% custam US\$ 34,70 contra US\$ 166,56 de 5 g de seu derivado, o 2-furaldeído dietil acetal 97%. Outro exemplo é a frutose  $\geq 99\%$ , cujo valor do quilo corresponde a US\$ 180,64 contra US\$ 6.909,84 do quilo de seu derivado, o 5-HMF  $\geq 99\%$  (Aldrich, [s. d.]).

Por isso, desenvolver processos eficientes para a valorização de biomassa é de extrema relevância para a obtenção de bioprodutos valiosos a partir de diversas fontes abundantes e renováveis, como resíduos agrícolas, podas, florestais, agroindústria ou mesmo culturas energéticas não comestíveis. A

Figura 1 apresenta, resumidamente, algumas transformações da biomassa que levam à obtenção de produtos plataforma.

Figura 1 - Principais processos intermediários na transformação da biomassa lignocelulósica em produtos plataforma.



Fonte: Autora (baseado em Dulie *et al.*, 2021).

## 2.2. Bio-óleo

O bio-óleo é formado por uma mistura de compostos e é mencionado na literatura por diversos nomes como bio-óleo bruto, fluido de pirólise, alcatrão vegetal, óleo de madeira e líquido ou condensado de fumaça. Sua obtenção ocorre via pirólise rápida da biomassa (entre 300 e 600 °C) envolvendo elevadas taxas de aquecimento e tempos curtos, resultando na produção de 60 a 75% de bio-óleo, além da fração aquosa ácida, carvão e gases não condensáveis (Pollard; Rover; Brown, 2012; Xiu; Shahbazi, 2012).

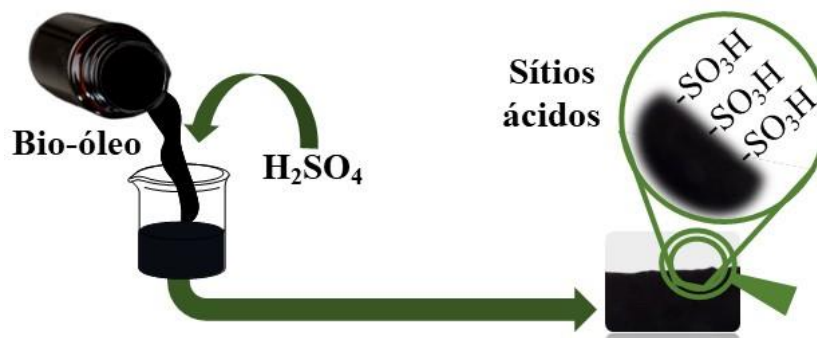
Durante esse processo de degradação, ocorre a formação e condensação de gases que culmina na formação do bio-óleo (Mohan; Pittman; Steele, 2006). Algumas das características de compostos incluem seu aspecto como uma substância marrom escura/negra multicomponente, odor marcante e forte de fumaça, sendo caracterizado por uma mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos derivadas da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina que ocorrem durante a pirólise pela decomposição térmica na ausência de oxigênio. Além disso, em sua composição são encontrados água (15 a 35% em massa), compostos fenólicos, açúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas e álcoois, sendo, aproximadamente, 35 - 40% em massa de compostos oxigenados, podendo conter metais alcalinos solúveis e resquícios de carvão (Özbay *et al.*, 2008).

A composição do bio-óleo está altamente relacionada com a fonte de biomassa uma vez que elas apresentam composições e características distintas, por exemplo, a biomassa de madeira e a de fibra de coco (Mohan; Pittman; Steele, 2006). Nesse sentido, a origem da biomassa também contribui para a predominância de certos compostos em detrimento de outros no bio-óleo obtido. Desse modo, uma diversidade de milhares de compostos já foram identificados no bio-óleo e, além da origem da biomassa, fatores como as condições do processo, do equipamento utilizado, da condensação dos gases e da separação do carvão contribuem para as características de composição do bio-óleo (Carpenter *et al.*, 2014).

Além disso, o pH do material varia de 2 a 4 em decorrência da ação de ácidos acético e fórmico o que favorece processos de corrosão (Oasmaa; Elliott; Korhonen, 2010). Devido a sua composição rica em compostos oxigenados, o bio-óleo é muito reativo e, por isso, sua utilização direta como biocombustível é limitada. Ademais, sua alta viscosidade e baixa volatilidade somam-se aos fatores que dificultam seu uso em processos industriais (Pollard; Rover; Brown, 2012; Xiu; Shahbazi, 2012). Portanto, modificações são necessárias para propiciar um melhor uso desse material.

Uma maneira interessante de funcionalizar o bio-óleo é através da reação de sulfonação utilizando ácido sulfúrico para oxidar materiais baseados em carbono, como o bio-óleo, para obtenção de grupos sulfônicos ácidos superficiais (Figura 2). Esse processo pode ocorrer diretamente por desidratação e aromatização via  $H_2SO_4$  ou após a carbonização parcial do material (400 - 500 °C) culminando na formação dos grupos ácidos (Ballotin, Fabiane Carvalho *et al.*, 2019; Carvalho Ballotin *et al.*, 2020).

Figura 2 - Funcionalização do bio-óleo via reação com ácido sulfúrico para obtenção de grupos sulfônicos superficiais.



Fonte: Autora (baseado em Ballotin, Fabiane Carvalho *et al.*, 2019; Carvalho Ballotin *et al.*, 2020).

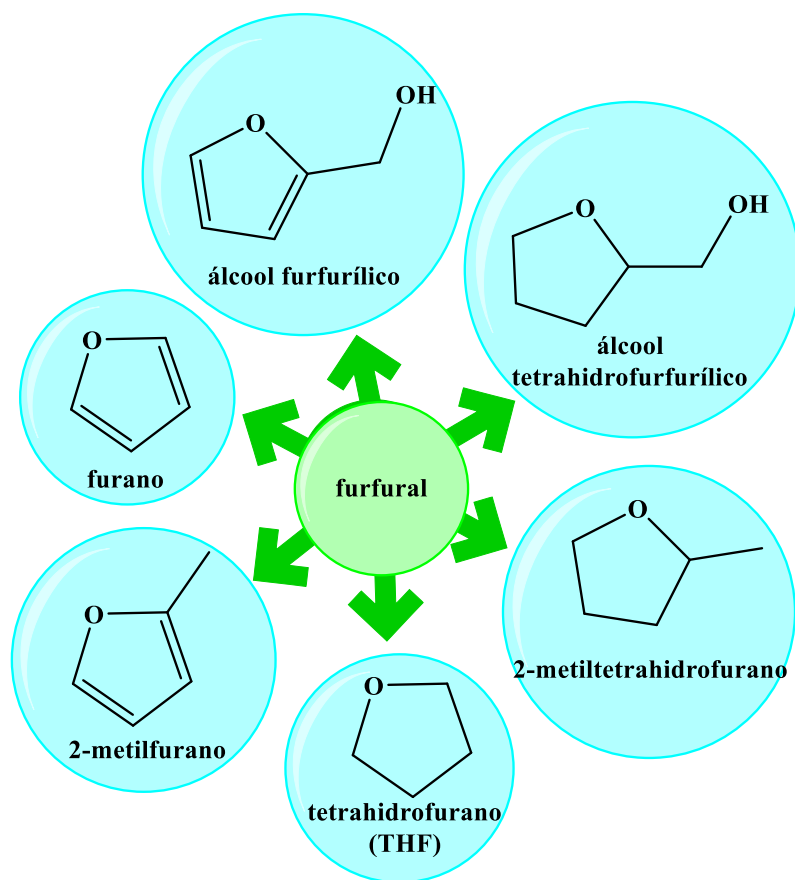
### 2.3. Furfural: Produção e aplicações

O furfural é um aldeído líquido incolor com odor característico de 'amêndoa-benzaldeído'. Além disso, é uma plataforma química promissora e versátil atuando como bloco de construção em diversas indústrias e com potencial para ser produzido a partir de biomassa lignocelulósica (Arias *et al.*, 2020; Wilson *et al.*, 2000). Sua produção pode ocorrer através da valorização de resíduos agroindustriais, incluindo a espiga de milho, resíduos de madeira e bagaço de cana-de-açúcar sendo o bagaço de cana e a espiga de milho os mais empregados em produções comerciais (Axelsson *et al.*, 2012).

Os ácidos minerais ainda são os mais empregados na produção industrial de furfural sendo o ácido sulfúrico o mais utilizado. Porém, o uso de catalisadores ácidos líquidos tem desvantagens como a corrosão de reatores, necessidade de manuseio cuidadoso e dificuldade ou impossibilidade de sua reutilização (Bamufleh; Alhamed; Daous, 2013; Li, Xiaodan; Jia; Wang, 2016).

O furfural é fonte de vários produtos de interesse para a indústria. A Figura 3 descreve alguns desses possíveis derivados de furfural.

Figura 3 - Alguns dos produtos de interesse industrial obtidos a partir do furfural.



Fonte: Autora (baseado em Rachamontree *et al.*, 2020).

Dentre os numerosos derivados de furfural, pode-se destacar os acetais como importantes intermediários na indústria de química fina. Eles são amplamente utilizados no escopo das indústrias de fragrâncias, fertilizantes, cosmética, farmacêutica, como aditivos alimentares e de combustíveis (Bruns; Conrad; Steigel, 1979; Clode; Clode, 1979; Hu; Zheng; Zhang, 2016). Além disso, possuem vasta aplicação em síntese orgânica como um dos grupos protetores de carbonila mais úteis devido à sua facilidade de introdução e remoção (Kochhar *et al.*, 1983).

Outra vantagem é que os acetais são inertes a muitos dos reagentes que reagem facilmente com os grupos carbonila, a exemplo dos agentes redutores de hidretos e os compostos organometálicos. Em geral, a química orgânica preparativa é a área que mais se utiliza da estratégia de proteção de grupos funcionais e, por isso, realiza diversos esforços no desenvolvimento de grupos protetores eficazes para uma variedade de funcionalidades (Clayden, 2012).

### 2.3.1 Acetalização do furfural

As reações de acetalização representam uma forma eficaz para obtenção de aditivos de combustível úteis e comercialmente econômicos. É possível atingir, com o uso de acetais de furfural, uma qualidade de queima limpa, com alta lubricidade, menor teor de enxofre, índice de viscosidade aprimorado e estabilidade do ponto de fulgor (Rachamontree *et al.*, 2020). Além disso, as reações de acetalização também são amplamente empregadas em síntese orgânica para proteger grupos carbonila das moléculas e representam rotas viáveis e atraentes para síntese de derivados de furfural (Kochhar *et al.*, 1983).

A reação de acetalização requer uma determinada acidez do meio reacional e, portanto, necessita da utilização de catalisadores ácidos (Fernández *et al.*, 1998). A literatura relata a utilização de ácidos de Brønsted-Lowry em reações de acetalização como o *p*-toluenossulfonato de piridínio, catalisadores suportados em resinas ácidas e ligantes doadores de prótons (Balué; Bayón, 1999; Fernandez, E.; Castillon, 1994; Fernández *et al.*, 1998; Jin *et al.*, 2013; Masdeu *et al.*, 1994; Soulantica *et al.*, 1995)

De maneira geral, a síntese de acetais ocorre via catálise ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) de reações entre compostos carbonílicos, principalmente, aldeídos e cetonas, e álcoois (Yusuf; Sitepu, 2017). No entanto, esses catalisadores apresentam dificuldade de manuseio, de armazenamento, de transporte, possibilidade de corrosão do reator e geração de resíduo ácido dificilmente recuperável e reutilizável. Assim, tais características representam muitos desafios a serem superados industrialmente para tornar a produção desses compostos viável (Bao *et al.*, 2009).

Tradicionalmente, catalisadores ácidos de Brønsted, como os ácidos minerais líquidos, são utilizados nas reações de acetalização do furfural (Kang; Fu; Zhang, 2018). Como já mencionado, eles possuem baixo custo, porém, apresentam inconvenientes que dificultam/impossibilitam seu emprego em escala industrial. Alguns deles são a grande geração de efluentes e resíduos de neutralização, produtos de difícil purificação, corrosão grave dos reatores e impossibilidade de reuso (Clark, 2002; Li, Junqiao; Liang, 2017; Lotero *et al.*, 2005).

Uma das estratégias utilizadas para contornar os inconvenientes da acetalização tradicional, é o emprego de catalisadores ácidos sólidos como, por exemplo,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{CePO}_4$ , anidrido propilfosfônico, polímero à base de melamina formaldeído e diferentes catalisadores ácidos de óxidos metálicos sólidos como zeólitas,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , montmorilonita Ce-trocada ou

sílica mesoporosa, zircônia sulfatada e titânia (Augustine *et al.*, 2012; Kanai *et al.*, 2017; Li, Hu *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2001; Silveira *et al.*, 2010; Srinivasulu *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2013; Thomas; Prathapan; Sugunan, 2004).

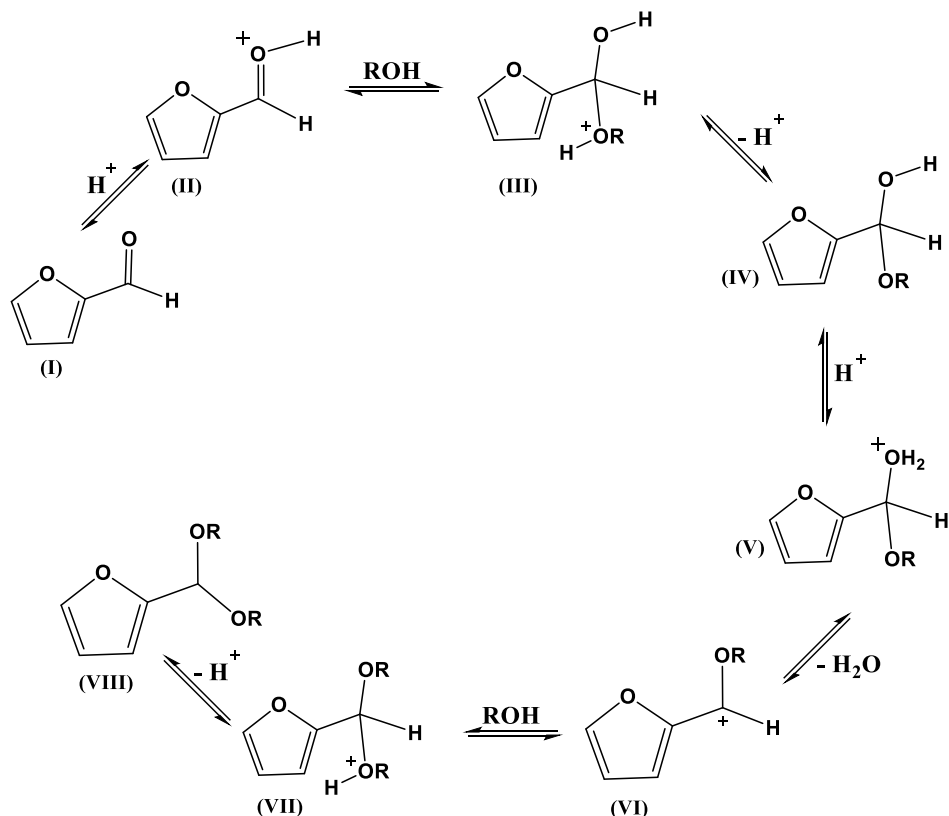
Outra classe de materiais bastante utilizada são os catalisadores suportados em matrizes sólidas (Rubio-Caballero *et al.*, 2014). No entanto, as sínteses são laboriosas e, como a água é um dos produtos formados durante a acetalização, ocorrem muitos problemas relacionados à lixiviação do catalisador de seu suporte (Sádaba *et al.*, 2015). Portanto, o desenvolvimento de catalisadores sólidos ácidos que possam atuar de forma heterogênea em processos de acetalização é de grande interesse uma vez que representam uma alternativa eficaz para superar os desafios desse processo.

### **2.3.2. Mecanismo de acetalização do furfural catalisada por ácidos**

A acetalização do furfural é realizada através do mecanismo de reação mostrado no Esquema 1. Nele, é possível notar que o catalisador ácido desempenha um papel chave na formação do acetal, através de uma reação reversível, a qual é responsável por aumentar a eletrofilicidade do carbono carbonílico do furfural a fim de que a reação prossiga (Rubio-Caballero *et al.*, 2014).

Conforme pode ser observado no Esquema 1, o meio reacional ácido implica que o oxigênio do grupo carbonila do furfural (I) é protonado fornecendo à molécula o aumento da eletrofilicidade da carbonila levando à formação de um intermediário (II). A molécula de álcool realiza, então, o ataque nucleofílico ao intermediário (II) culminando na formação de um intermediário tetraédrico (III). Posteriormente, ocorre um prototropismo seguido por perda de água para formar o hemiacetal (IV) que é protonado (V) e, após etapa de desidratação, gera o carbocátion (VI). Por fim, a reação entre o intermediário (VI) e outra molécula de álcool resulta no intermediário (VII) que sofre desprotonação para formar o acetal (VIII) e regenerar o próton.

Esquema 1 - Proposta mecanística da reação de acetalização do furfural via catálise ácida.



Fonte: (adaptado de Rubio-Caballero *et al.*, 2014).

É preciso que a acidez do meio reacional seja suficiente para promover uma protonação eficiente de hemiacetal formado. Porém, excesso de acidez favorece a hidrólise do acetal em aldeído e pode levar à protonação do álcool e, portanto, redução de sua nucleofilicidade. Além disso, todas as etapas do mecanismo apresentado são reversíveis. Dessa maneira, é necessário evitar o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos reagentes. Assim, além do excesso de álcool, outra estratégia é a remoção de água do meio reacional através de métodos físicos e químicos nos casos em que a formação de água representar um problema (Clayden; Greeves; Warren, 2012).

## 2.4. Frutose e 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

A frutose é um produto da isomerização da glicose e sua desidratação pode fornecer uma importante plataforma química, o HMF. Antal *et. al* (1990), revisaram o mecanismo de formação do HMF. A facilidade de sua obtenção via desidratação da frutose representa um

processo interessante que, futuramente, pode ser viável para substituir derivados de petróleo e biodiesel (Huber; Iborra; Corma, 2006).

O HMF é uma molécula-plataforma importante e designada como um dos “10 principais” produtos químicos de base biológica nomeados pelo Departamento de Energia dos EUA. Dentre suas utilizações encontram-se os biopolímeros, medicamentos e produtos de higiene pessoal (Van Putten *et al.*, 2013; Yu; Tsang, 2017). Sua obtenção ocorre via desidratação de carboidratos através de catálise ácida e algumas de suas conversões fornecem biocombustíveis, aditivos de combustível, agroquímicos, produtos farmacêuticos, resinas e poliésteres, entre outros produtos industrialmente úteis (Deng; Amarasekara, 2021; Kong *et al.*, 2020).

Diversas rotas e sistemas catalíticos já foram explorados no escopo da síntese de HMF, no entanto, muitos desafios ainda precisam ser superados para torná-los viáveis do ponto de vista econômico e ambiental (Abdelaziz *et al.*, 2020). A busca por um solvente orgânico eficiente, barato e ambientalmente amigável para extração do HMF é uma dificuldade que impulsiona uma série de pesquisas (Esteban; Vorholt; Leitner, 2020).

#### **2.4.1. Reações para conversões de hexoses em HMF: Sistemas bifásicos e irradiação por micro-ondas**

##### **2.4.1.1. Sistemas bifásicos**

A conversão de frutose em 5-HMF por meio de catálise ácida foi empregada em muitos trabalhos utilizando diferentes rotas reacionais com obtenção de vários intermediários diferentes em solventes diversos (Akien; Qi; Horváth, 2012). A literatura também relata a utilização de DMSO como solvente com o objetivo de evitar os processos indesejados. Entretanto, esse solvente é prejudicial para o meio ambiente e seu alto ponto de ebulição (189°C) dificulta o isolamento do HMF (Guo *et al.*, 2018; Van Putten *et al.*, 2013). O emprego de líquidos iônicos se mostrou eficaz, no entanto, sua alta viscosidade e seu custo elevado dificultam seu uso e, além disso, muitos são tóxicos (Cao *et al.*, 2011).

A conversão de carboidratos a HMF em meio aquoso tem sido explorada, entretanto, a condensação das moléculas de HMF leva à formação de huminas e reações laterais de reidratação do anel furânico levam à formação de ácido levulínico o que pode comprometer a seletividade da reação (Akien; Qi; Horváth, 2012).

Dessa forma, a utilização de sistemas bifásicos se apresenta como uma alternativa que deve ser ainda melhorada, substituindo o DMSO por outro solvente orgânico, pois enquanto a conversão do carboidrato em HMF ocorre na fase aquosa, este pode ser instantaneamente extraído para a fase orgânica. Assim, as reações paralelas podem ser evitadas e etapas de purificação não são necessárias (Guo *et al.*, 2018; Tang *et al.*, 2017).

#### **2.4.1.2. Reações assistidas por micro-ondas**

As micro-ondas correspondem a radiações eletromagnéticas não ionizantes cuja frequência varia entre 300 e 300.000 MHz. A região de micro-ondas encontra-se situada, no espectro eletromagnético, entre as regiões de infravermelho e as de ondas de rádio (Sanseverino, 2002). As micro-ondas são capazes de interagir com moléculas polares e íons oscilantes sob efeito do campo eletromagnético. Porém, são incapazes de ocasionar quebras de ligações químicas moleculares. Por esse motivo, o aquecimento por micro-ondas é empregado em reações químicas sendo rápido e eficiente em transformações envolvendo diversos sistemas. A principal vantagem na irradiação por micro-ondas é que a energia pode ser transferida de forma direta para as moléculas do reator (Thostenson; Chou, 1999). No entanto, este é considerado ainda um método não convencional, mesmo sendo amplamente aceito para a síntese orgânica.

Quando comparado ao aquecimento convencional, que é mais lento e menos eficaz ao transferir energia para uma reação, o aquecimento por micro-ondas apresenta grandes vantagens como maior eficiência de aquecimento e menores tempos de reação devido à rapidez com que a energia é transferida ao sistema reacional (Pawar; Jadhav; Bajaj, 2014).

Como a água é uma molécula altamente polar, os sistemas aquosos são muito adequados para a aplicação de micro-ondas. Ademais, sua eficiência energética, menor tempo reacional e temperaturas, em geral, mais baixas que as empregadas em aquecimento convencional tornam o aquecimento por micro-ondas uma fonte alternativa altamente viável e significativa (Tsubaki *et al.*, 2016).

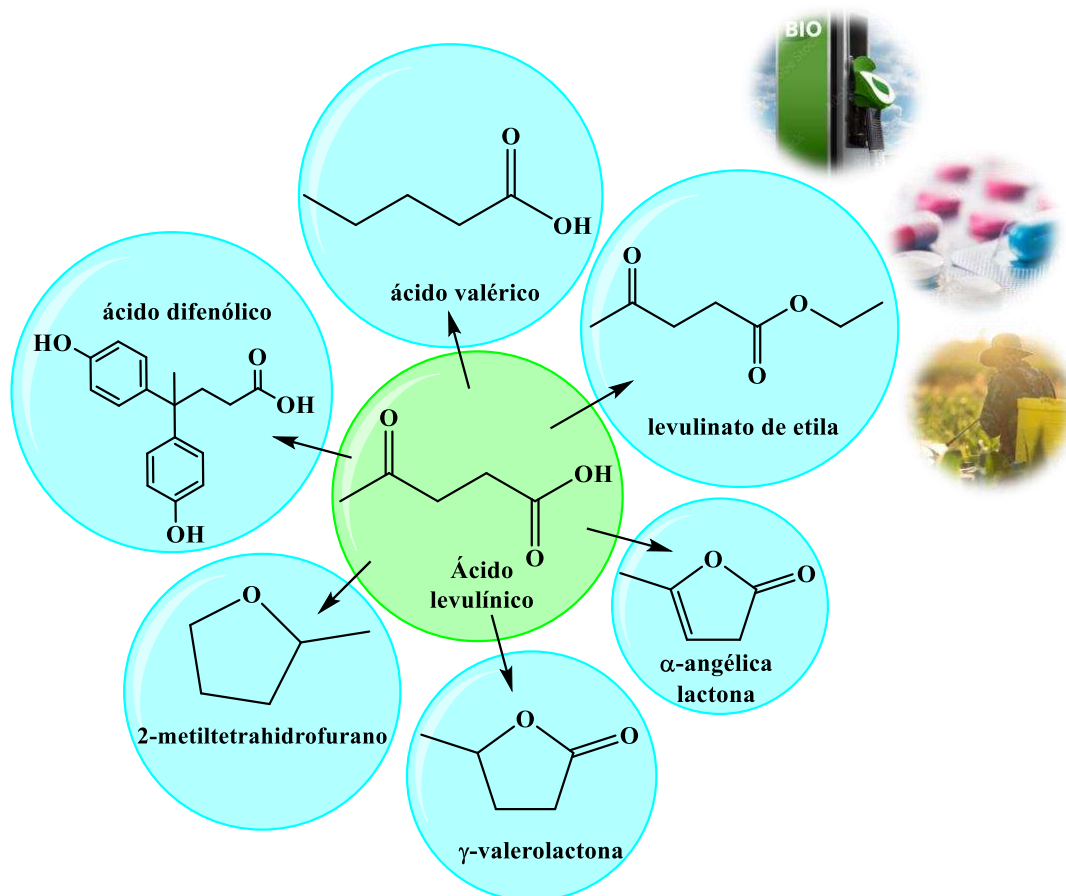
### **2.5. Ácido levulínico**

O ácido levulínico é uma importante molécula-plataforma no contexto de biorrefinarias sendo proveniente da biomassa e podendo ser transformado em diversos outros

compostos de interesse industrial. Ele pode ser obtido a partir da hidrólise ácida da glicose ou enzimática da celulose. Além disso, outros produtos são formados nesse processo como o etanol, 5-hidroximetilfurfural e outros combustíveis líquidos (Pileidis; Titirici, 2016).

Devido à presença dos grupos carbonílicos cetona e ácido carboxílico, o ácido levulínico é bastante reativo e participa de uma gama de reações como, por exemplo, formação de ésteres, derivados de furano, lactonas, álcoois e ácidos. Esses e outros derivados são utilizados nas indústrias de solventes, fármacos, fragrâncias, de bioaditivos de óleo diesel ou gasolina, resinas, polímeros e pesticidas (Isikigor; Becer, 2015). Essa vasta aplicação em diversos setores industriais, impulsiona o mercado global de ácido levulínico. Estima-se que, até 2030, tal mercado atingirá a marca de US\$ 151,5 milhões em produtos de ácido levulínico, segundo o relatório de 2023 da Grand View Research, Inc. A Figura 4 apresenta alguns derivados do ácido levulínico e destaca o levulinato de etila com algumas de suas aplicações.

Figura 4 - Ácido levulínico e alguns de seus derivados.



Fonte: Autora (baseado em Badgujar; Badgujar; Bhanage, 2020; Christensen *et al.*, 2011).

Nesse contexto, os levulinatos de alquila destacam-se por apresentarem aplicabilidade como com intermediários sintéticos de produtos químicos, bioaditivo de combustíveis, agente plastificante, sendo precursor de polímeros, resinas, fármacos e fragrâncias, flavorizantes e herbicidas (Christensen *et al.*, 2011).

## 2.6. Citronelal

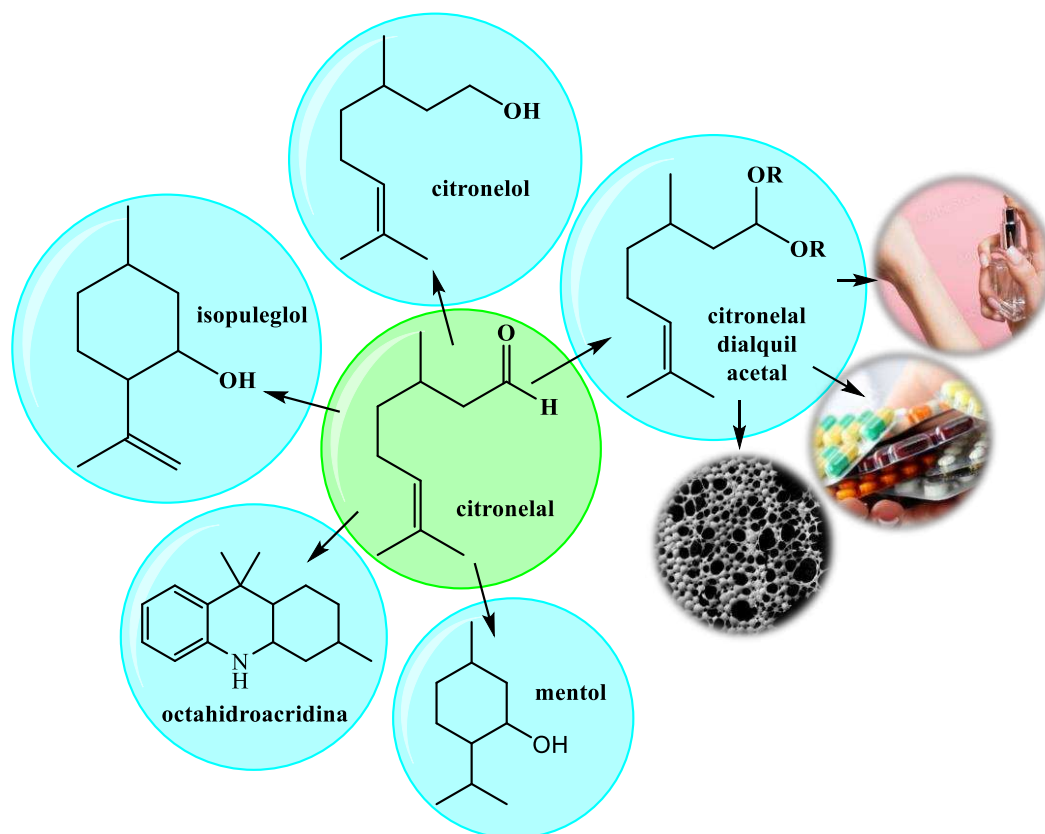
O citronelal é um aldeído terpênico que é formado de forma predominante pelo metabolismo secundário de plantas. Ele é encontrado em diversos óleos essenciais, porém, é abundante no óleo de citronela. Sua obtenção pode ocorrer via destilação a vapor ou extração com solvente dos óleos essenciais. A produção anual de óleo de citronela, que contém 40-50% de citronelal, totaliza aproximadamente 2.300 toneladas métricas (Lenardão *et al.*, 2007).

Diversos artigos descrevem a biotransformação do citronelal em compostos de aplicação industrial, assim como seu metabolismo em organismos vivos. Além disso, é particularmente relevante sua conversão reductiva em citronelol por meio de enzimas isoladas ou células inteiras. Tanto o álcool quanto o aldeído são commodities essenciais na indústria de fragrâncias. O citronelal também pode ser transformado via tratamento com ácido no álcool isopulegol, do qual, via hidrogenação catalítica, fornece uma mistura de mentois estereoisoméricos. Esse processo é amplamente utilizado para suplementar as fontes naturais de mentol (encontrado no óleo de hortelã-pimenta), que é empregado como aromatizante, analgésico e outras funcionalidades medicinais (Lenardão *et al.*, 2007).

Dentre os derivados de citronelal, estão os acetais que atuam como grupos protetores de carbonila em química orgânica sintética (Dong; Yu; Xie, 2018) e estão presentes em processos industriais de fragrâncias, fármacos, polímeros e agroquímicos (Tsolakis *et al.*, 2019). Comumente, os acetais são obtidos com uso de catalisadores ácidos minerais que são corrosivos, possuem difícil reutilização e aumentam o número de etapas dos processos pois é necessário realizar uma neutralização o que gera resíduos e efluentes (Hamada *et al.*, 2004).

A Figura 5 apresenta alguns derivados do citronelal e destaca os acetais com algumas de suas aplicações.

Figura 5 - Citronelal e alguns de seus derivados.



Fonte: Autora (baseado em Lenardão *et al.*, 2007).

## 2.7. Catálise

Um catalisador pode ser entendido como um componente que, quando adicionado a um meio reacional, altera a velocidade da reação química até que o equilíbrio químico seja atingido. O catalisador participa da reação sendo consumido em uma etapa, porém, é regenerado em outra (Bhaduri; Mukeshi, 2000). Desse modo, a velocidade da reação é alterada não porque a energia para que ela ocorra diminui, mas porque o catalisador possibilita que a reação ocorra por uma rota alternativa que necessita de uma menor energia de ativação o que reduz o tempo reacional e aumenta a seletividade (Chokendorff, 2003).

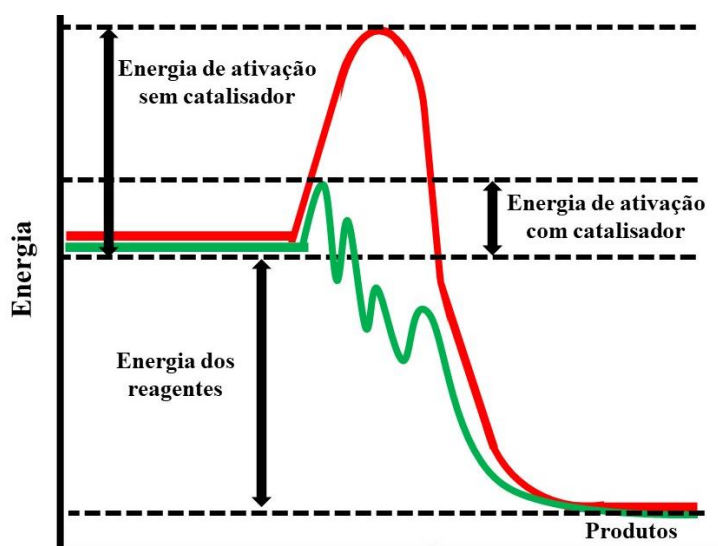
Portanto, o catalisador não afeta a energia de Gibbs da reação global (parâmetro termodinâmico) visto que se trata de uma função de estado, ou seja, o efeito é puramente cinético. Dessa maneira, se uma reação ocorre, mesmo sendo extremamente lenta, o catalisador irá favorecê-la (Oro; Sola, 2000).

Uma representação gráfica de uma reação hipotética ocorrendo na presença e ausência de catalisador é apresentada na

Figura 6.

Nota-se que a reação catalisada (verde) apresenta energia de Gibbs de ativação em qualquer etapa menor do que a da reação não catalisada (vermelho). Além disso, é possível verificar que a energia livre de Gibbs global é a mesma independente da reação ser catalisada ou não uma vez que os estados iniciais e finais em ambos processos (catalisado e não-catalisado) são iguais.

Figura 6 - Comparação entre a reação catalisada e não catalisada.



Fonte: Autora (adaptado de Shriver, D. & Atkins, P. Química Inorgânica, 4ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2008).

Nesse sentido, os processos que contam com a utilização de catalisadores apresentam muitas vantagens e despertam o interesse por pesquisas que desenvolvam materiais cada vez mais eficientes. Por isso, a catálise, área do conhecimento responsável por estudar a velocidade de reações químicas e os fatores que a influenciam, apresentou um grande avanço ao longo do último século devido ao acelerado desenvolvimento tecnológico impulsionado por questões ambientais e econômicas. A crescente demanda por processos mais limpos através da “Química Verde” tem por objetivo garantir um desenvolvimento sustentável. Dentre as características desejáveis estão a economia energética, a não utilização de reagentes

tóxicos, minimização de resíduos e efluentes e redução da emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente (da Silva, Márcio José *et al.*, 2018; Viana; da Silva; da Silva, 2018).

Atualmente, os processos catalíticos são responsáveis por 85% a 90% dos produtos químicos obtidos industrialmente. Isso ocorre porque a catálise possibilita o aumento da eficiência desses processos aumentando rendimento e seletividade, permitindo o uso de condições mais brandas e diminuição dos resíduos reduzindo, assim, os custos operacionais de uma planta industrial e os impactos ambientais (Sheldon, Roger A., 2000; Vedrine, Jacques C., 2018).

Aproximadamente 85% dos processos catalíticos industriais são heterogêneos devido a facilidade de recuperação do catalisador do sistema reacional quando comparado com a catálise homogênea. Porém, a alta seletividade fornecida via catálise homogênea, além da maior facilidade dos mecanismos de atuação desses sistemas, faz com que apresentem grande importância (Chaturvedi, 2012). Enquanto na catálise homogênea catalisador e reagentes se encontram em uma única fase, geralmente líquida, na heterogênea catalisador e reagentes estão em fases diferentes. Em geral, o catalisador está em fase sólida e os reagentes em fase gasosa ou líquida (Shiver; Atkins, 2008).

### **2.7.1. Catalisadores Heteropoliácidos de Keggin**

Os heteropoliácidos são compostos da classe dos polioxometalatos (POMs) que são estruturas moleculares organizadas na forma de agregados, ou seja, clusters aniônicos de óxidos metálicos tendo como bloco de formação poliedros do tipo  $MO_x$  ( $x = 5$  ou  $6$ ). Assim, uma vez que os POMs são estruturas aniônicas, os heteropoliácidos constituem a forma protonada desses compostos. Esses materiais possuem menção na literatura desde 1826 com a síntese do 12-molibdofosfato de amônio realizada por Jöns Jacob Berzelius (Pope, 1983).

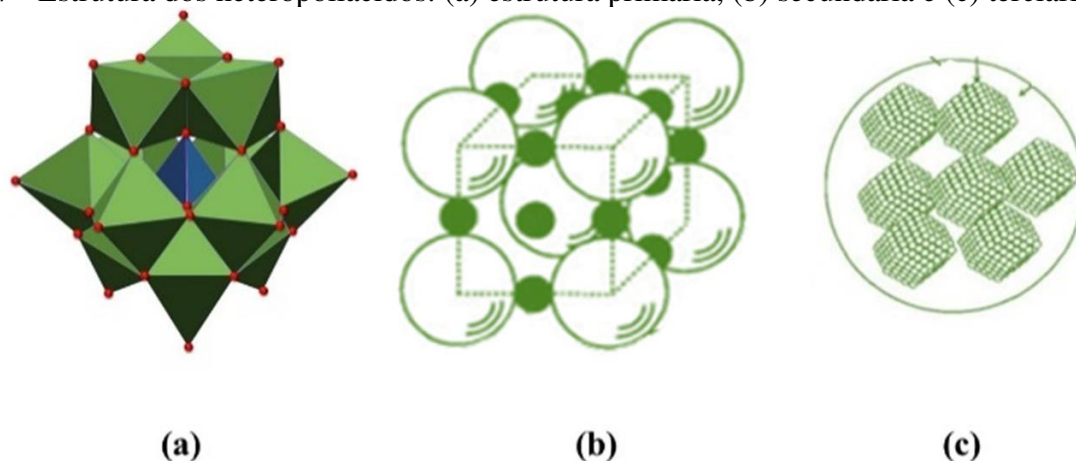
De maneira geral, a estrutura do heteropoliânion da série Keggin pode ser representada pela fórmula  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  onde M é um átomo metálico de transição, também chamado de átomo adendo, podendo ser, por exemplo, W, Mo, V ou Nb. Por sua vez, X representa o heteroátomo central sendo, por exemplo, Si, P, S, Ge, As, Se, B, Al e Ga (Kim, Jeong Kwon *et al.*, 2013; LI, Guixian *et al.*, 2007).

Embora existam outras estruturas de heteropoliácidos, o tipo Keggin é o mais utilizado devido a facilidade de sua síntese e sua alta estabilidade térmica (Han *et al.*, 2017). Pode-se tomar como exemplo o  $H_3PW_{12}O_{40}$ , cujo heteropoliânion correspondente possuiu a estrutura

$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , contendo um heteroátomo (P) ligado a 4 oxigênios organizados em um tetraedro central ( $PO_4$ ). Já o átomo adendo (W) liga-se a 6 oxigênios formando estruturas octaédricas ( $WO_6$ ). Esses octaedros, por sua vez, cercam o tetraedro central. Ao todo, são 12 octaedros ( $WO_6$ ) interligados através do compartilhamento de vértices e arestas. Esses 12 octaedros se dividem em 4 grupos de três octaedros cada denominados tríades ( $M_3O_{13}$ ) que possuem um átomo comum de oxigênio ligado ao átomo central (Timofeeva, 2003).

A estrutura dos HPAs pode ser melhor compreendida de acordo com a seguinte divisão ilustrada na Figura 7: estrutura primária que corresponde a estrutura do heteropoliânion de Keggin (7a); a estrutura secundária que consiste na forma tridimensional do arranjo destes ânions e seus contra-íons formando uma rede cristalina (7b); e a estrutura terciária que diz respeito a forma de organização das estruturas secundárias para formar partículas sólidas (7c) (Kim et al., 2003).

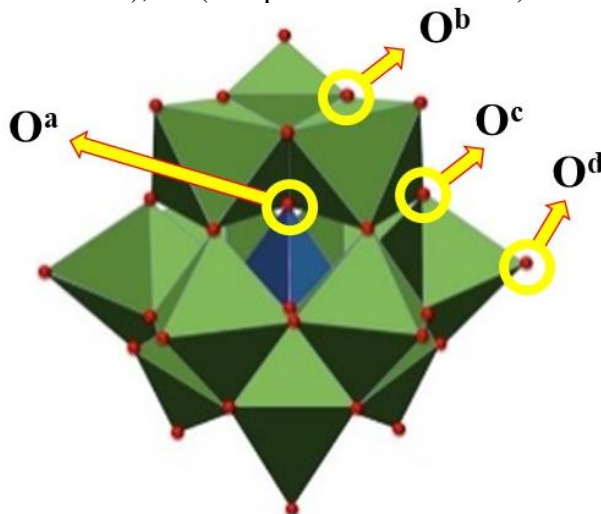
Figura 7 - Estrutura dos heteropoliácidos: (a) estrutura primária, (b) secundária e (c) terciária.



Fonte: Autora (adaptado de Kim *et al.*, 2003; Okuhara; Mizuno; Misono, 1996).

Além disso, também podem ser observados diferentes tipos de oxigênios na superfície do ânion de Keggin. Desse modo, a diferença da posição que ocupam na estrutura representa diferença de densidade eletrônica. Assim, classifica-se como oxigênios terminais aqueles que estão ligados somente a um átomo adendo ( $M=O$ ), oxigênios de vértice os que estão em ponte entre tríades diferentes e oxigênio de arestas os que estão em ponte dentro de uma tríade ( $M_3O_3$ ) (Timofeeva, 2003). A Figura 8 fornece uma representação desses oxigênios na estrutura do heteropoliânion.

Figura 8 - Diferentes oxigênios na estrutura do ânion de Keggin. O<sup>a</sup> (ligado ao heteroátomo), O<sup>b</sup> (compartilhando arestas), O<sup>c</sup> (compartilhando vértices) e O<sup>d</sup> (terminal).



Fonte: Autora (adaptado de da Silva, Márcio José; de Oliveira, 2017).

Assim, devido às características interessantes desses materiais, sua utilização como catalisadores em diversos processos tem apresentado uma importância notável impulsionando cada vez mais estudos envolvendo esses materiais. A versatilidade de modificação estrutural desses compostos proporciona seu emprego tanto em catálise homogênea quanto heterogênea, inclusive, na forma de seus heteropolissais correspondentes. Além disso, é preciso destacar suas propriedades redox que podem ser reguladas e sua elevada acidez e estabilidade térmica (da Silva, Márcio José; Rodrigues; Lopes, 2023).

Nesse sentido, os heteropolissais que possam atuar como catalisadores heterogêneos representam uma alternativa aos catalisadores ácidos minerais homogêneos que são prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, os heteropolissais insolúveis são baratos e podem ser facilmente sintetizados em laboratório (Molnár; Keresszegi; Török, 1999).

Dentre os heteropoliácidos substituídos com metais que não necessitam de suporte para apresentar comportamento heterogêneo, o de maior sucesso é o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Esse heteropolissal, diferentemente de seu precursor ácido ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), se apresenta insolúvel e eficaz em solventes polares amplamente empregados em diversos processos catalíticos, por exemplo, nas reações de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel (Srilatha *et al.*, 2009).

Nesse contexto, heteropolissais substituídos com cério ou com metais de transição foram desenvolvidos para atuarem como catalisadores em reações de valorização de derivados de biomassa. Esses processos são melhor descritos nos capítulos deste trabalho.

# **Capítulo I**

## **Síntese e caracterização dos catalisadores heteropolissais de Keggin e bio-óleo sulfonado**

### 3.1. Introdução

Os heteropoliácidos de Keggin podem ser submetidos a diversas transformações para modular suas propriedades de acordo com o objetivo de sua utilização. Dentre as possíveis modificações estruturais que podem ser realizadas nos heteropoliácidos, temos a substituição total ou parcial de seus prótons por cátions metálicos ou orgânicos levando à formação de heteropolissais. Dependendo do cátion utilizado, o catalisador pode se tornar heterogêneo e apresentar aumento de sua área superficial. Isso ocorre quando são empregados cátions volumosos cujo raio for superior a 1,3 Å como, por exemplo, o  $\text{Cs}^+$  (Kozhevnikov, Ivan V., 1998; Okamoto *et al.*, 2007). Por outro lado, quando um cátion metálico de transição substitui os prótons na estrutura dos heteropoliácidos, são formados catalisadores, em geral, homogêneos (Ramesh Kumar *et al.*, 2011).

A síntese desses catalisadores pode ser efetuada através da troca iônica de seus prótons pelos cátions, em geral, metálicos. Assim, uma solução do HPA é colocada para reagir com outra solução contendo o íon metálico, em geral, cloretos, carbonatos, sulfatos e nitratos ocorrendo a precipitação do heteropolissal (Molnár; Keresszegi; Török, 1999).

Outra classe de compostos de destaque são os materiais baseados em carbono devido sua origem renovável. Uma forma de obtenção dessas estruturas através da funcionalização do bio-óleo como, por exemplo, através da reação do mesmo na presença de ácido sulfúrico que forma grupos sulfônicos à superfície do material. Desse modo, transformando suas propriedades e possibilitando seu uso como catalisador em diversos processos como os de valorização da biomassa (Ballotin, Fabiane Carvalho *et al.*, 2020; Carvalho Ballotin *et al.*, 2020).

Assim, após a etapa de síntese, as técnicas de caracterização são fundamentais para a compreensão e elucidação dos mecanismos de atuação de um catalisador. Sua forma de ação pode ser relacionada e ou explicada com base em suas propriedades físico-químicas. Por isso, a etapa de caracterização é imprescindível em processos catalíticos.

## 3.2. Objetivos

### 3.2.1. Objetivo geral

- Sintetizar e caracterizar Keggin HPAs (dos ácidos  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) com os prótons parcial ou totalmente substituídos por íons  $\text{Cs}^+$  (CsHPAs), heteropolissais substituídos por metais de transição (MPAs) e catalisador de carbono sulfonado obtido do bio-óleo.

### 3.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os catalisadores heteropolissais do tipo Keggin  $\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Mn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Co}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$ . Além disso, sintetizar os catalisadores B15minH, B30minH, B60minH, B90minH, B120minH e B240minH a partir do bio-óleo, onde XminH representa o tempo de tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $X = 30, 60, 90, 120$  e  $240$  minutos).
- Caracterizar os catalisadores utilizando as técnicas de: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), Dessorção à temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ) e titulação potenciométrica.

## 3.3. Materiais e métodos

### 3.3.1. Reagentes

Todos os reagentes possuem grau de pureza analítico. Os HPAs Keggin hidratados (ou seja,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , 99,9% m/m) foram obtidos da Sigma-Aldrich. O carbonato de cério foi comprado da Merck (99% m/m).

Todos os sais metálicos hidratados,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98% m/m),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97% m/m),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,5% m/m),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99% m/m),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99% m/m),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98% m/m) e  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97% m/m) foram adquiridos da Vetec.

O ácido sulfúrico (98% em peso) foi adquirido da Vetec enquanto o bioóleo foi produzido a partir da pirólise da palha da cana-de-açúcar a 450 °C e 10 kg h<sup>-1</sup>, em planta piloto na Universidade Federal de Uberlândia, Brasil.

### **3.3.2. Síntese dos heteropolissais de Césio**

Os catalisadores de sais de césio foram sintetizados de acordo com a literatura (Park *et al.*, 2010; Pizzio, Luis R; Blanco, 2007). Em geral, uma solução aquosa de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi adicionada à uma solução de HPA com uma vazão de 0,05 mL.min<sup>-1</sup> sob agitação magnética constante a temperatura ambiente. A proporção estequiométrica de Cs<sup>+</sup> para H<sup>+</sup> foi controlada variando-se o volume da solução de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A adição de solução de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> precipitou os sais de CsHPA como um sólido branco. A mistura foi mantida sob agitação por 3 h à temperatura ambiente (25 °C ± 2) e, posteriormente, a água foi evaporada a 100 °C fornecendo um sal como um sólido branco.

### **3.3.3. Síntese dos heteropolissais substituídos com metais**

O protocolo efetuado para a síntese de catalisadores heteropolissais trocados com metais (MPAs) foi realizado via metátese do heteropoliácido com solução diluída dos cloretos metálicos, conforme descrito na literatura (da Silva, Márcio José *et al.*, 2016). De maneira geral, preparou-se uma solução através da dissolução do HPA (1 g) em água (30 mL). Posteriormente, outra solução contendo o cloreto metálico de interesse em uma quantidade estequiométrica foi lentamente adicionada à solução de HPA, gota a gota sob agitação magnética constante. Após a completa adição, a solução resultante foi aquecida a 70 °C e agitada magneticamente por 3 h. Por fim, a solução foi evaporada liberando HCl e fornecendo o sal sólido, que foi seco a 110 °C por 3 h.

### **3.3.4. Síntese dos catalisadores de bio-óleo**

O protocolo efetuado para a síntese de catalisadores de bio-óleo sulfonados foi realizado pela reação do bio-óleo na presença de ácido sulfúrico conforme descrito na

literatura (Ballotin, Fabiane Carvalho *et al.*, 2019; Carvalho Ballotin *et al.*, 2020). De maneira geral, preparou-se uma mistura de bio-óleo e ácido sulfúrico na proporção em peso de 9,2. Essa mistura foi magneticamente agitada sob aquecimento a 120 °C por diferentes tempos (15, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos). Ocorreu uma forte expansão, 2 a 3 vezes em volume formando um sólido preto poroso. Posteriormente, os sólidos obtidos foram lavados com água destilada até que o pH da água de lavagem atingisse o valor 6. Por fim, o material foi seco a 80 °C por 12 h.

### **3.3.5. Caracterização dos catalisadores**

Os catalisadores heteropolissais de cério usados neste trabalho foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia IV-TF, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), BET, TGA/DSC e estão publicados pelo nosso grupo de pesquisa (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021). No entanto, este presente trabalho apresenta uma avaliação da acidez dos catalisadores através da Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>).

A caracterização dos catalisadores heteropolissais substituídos com metais também se encontra publicada em trabalhos do nosso grupo de pesquisa, (da Silva, Márcio José *et al.*, 2016, 2019). Porém, neste trabalho são apresentadas análises de espectroscopia IV-TF, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e titulação potenciométrica.

Por fim, os catalisadores de bio-óleo sulfonado também foram previamente caracterizados com os resultados publicados em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa (Ballotin, Fabiane Carvalho *et al.*, 2019; Carvalho Ballotin *et al.*, 2020). Assim, neste trabalho, são apresentadas análises de espectroscopia IV-TF e titulação potenciométrica sendo as caracterizações ainda não publicadas desses materiais.

### **3.3.5.1. Descrição das técnicas experimentais de caracterização usadas neste trabalho**

#### **Dessorção à Temperatura Programada de Amônia TPD-NH<sub>3</sub>**

A Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) também foi utilizada para avaliação da acidez dos heteropolissais de cério. Ela foi realizada no analisador de quimissorção CHEMBET-3000 TPR/TPD (instrumento Quantachrome). A metodologia consistiu em inserir 0,2 g de amostra em um tubo de quartzo em forma de U que foi desgaseificado por 1 hora sob fluxo de gás He de 80 mL/min (99,99%) a 130 °C. Após o pré-tratamento, ocorreu o resfriamento da amostra até 30 °C e ela foi mantida em contato com o fluxo de gás NH<sub>3</sub> de 40 mL/min (99,9%) por 10 minutos para saturar os sítios ácidos através da adsorção química da molécula sonda. Posteriormente, foi estabelecido um fluxo de He de 40 L/min por 30 minutos sem aquecimento (para remoção de uma eventual quantidade de amônia fisiossorbida) e, imediatamente após, o material foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 900 °C. O sinal TCD para cada amostra começou a ser computado a 200 °C.

Neste trabalho, somente serão apresentados os resultados para os heteropolissais de cério visto que as análises são realizadas pelo grupo de pesquisa da UFMG não tendo sido ainda realizadas para os heteropolissais substituídos por cátions metálicos de transição nem para os materiais de bio-óleo sulfonado.

#### **Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)**

Para as análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) foram utilizados 2 mg de cada catalisador e os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> utilizando a técnica de reflexão total atenuada em um equipamento Varian 660 IV-TF com acessório GladATR produzido pela empresa PIKE. Neste trabalho somente serão apresentadas as análises para os heteropolissais substituídos com metais e para os materiais de bio-óleo sulfonado visto que para os heteropolissais de cério essa caracterização já foi publicada (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021).

## **Análises de espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis)**

Para as análises de espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis) as amostras foram preparadas pesando-se a massa adequada de cada catalisador para o preparo de soluções aquosas que foram analisadas à temperatura ambiente em uma cubeta de quartzo utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe AJX-6100PC da Micronal equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério que fornecem, respectivamente, comprimentos de onda visíveis e ultravioleta. Para as análises na região cuja varredura de comprimento de onda (modo SCAN) foi de 190 a 400 nm, soluções de  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  foram diluídas 5 vezes. Já para as análises cuja varredura encontra-se na faixa de 350 a 1.100 nm, foram preparadas soluções concentradas dos catalisadores (entre 0,3 e  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) que foram analisadas sem diluição.

## **Titulação potenciométrica**

A titulação potenciométrica foi efetuada para avaliar a acidez dos heteropolissais através da titulação com solução de n-butilamina, de acordo com o método, descrito na literatura, modificado (Pizzio, L. R. *et al.*, 2003). A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida em um potenciômetro Bel, modelo W3B. Em um béquer, foram pesados 50 mg do catalisador e a ele foram adicionados 30 mL de acetonitrila. A suspensão formada foi coberta para evitar evaporação do solvente e permaneceu sob agitação por 3 horas antes da titulação. Posteriormente, a titulação foi realizada com uma solução de n-butilamina ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila que foi adicionada com um incremento de 100  $\mu\text{L}$ . O potencial medido (mV) era registrado quando o valor se mantinha estável. Neste trabalho somente serão apresentadas as análises para os heteropolissais substituídos com metais e para os materiais de boio-óleo sulfonado visto que para os heteropolissais de cério essa caracterização já foi publicada (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021).

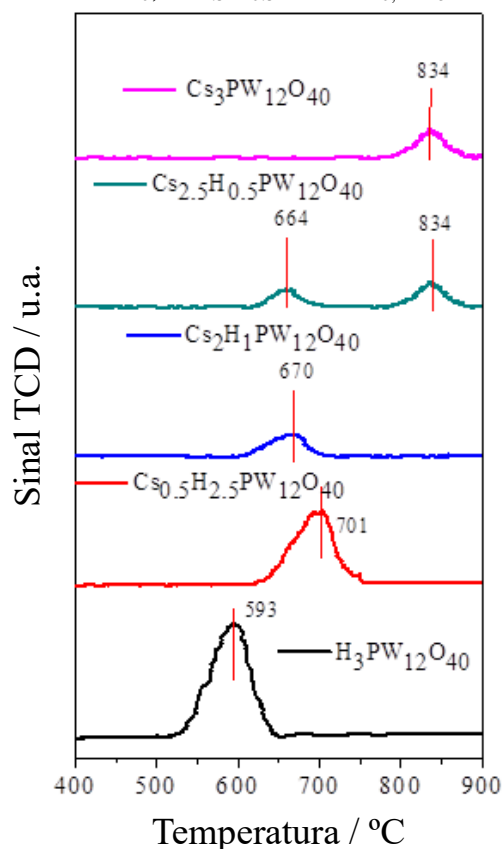
### 3.4. Resultados e discussão

#### 3.4.1. Caracterização dos heteropolissais substituídos de cério

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

Como previamente mencionado, todos os catalisadores aqui utilizados foram alvo de um trabalho anterior e sua caracterização já foi discutida e publicada (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021). Sendo assim, apenas os resultados das propriedades ácidas obtidos neste trabalho por TPD-NH<sub>3</sub> são discutidos. Na Figura 9 são apresentadas as curvas TPD-NH<sub>3</sub> para o ácido fosfotungstico (HPW) puro e seus sais de cério.

Figura 9 - Curvas de *TPD-NH<sub>3</sub>* dos catalisadores  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .



Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

De acordo com Sun *et al.*, picos de dessorção abaixo de 327 °C correspondem à dessorção de amônia em sítios ácidos de Lewis fracos enquanto o mesmo efeito é observado para sítios ácidos de Brønsted em temperaturas mais altas (Sun *et al.*, 2018). Todavia, também existe a possibilidade de adsorção de amônia em temperaturas entre 150 e 300 °C por sítios ácidos de Brønsted. Por isso, a técnica de infravermelho de piridina é a mais adequada na investigação dos sítios ácidos de Lewis. Vale ainda destacar que a dessorção de amônia ocorre em ácidos de Brønsted com força de acidez média e forte em temperaturas de 300-500 °C e acima de 500 °C, respectivamente (Liu, Dong *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2018).

A temperatura de dessorção está associada com a força do sítio ácido, mas a quantidade de amônia adsorvida é proporcional à intensidade do sinal TCD (detector de condutividade térmica) e, portanto, ao número de sítios ácidos cuja intensidade é proporcional à quantidade de sítios ácidos (Fernandez-Ruiz *et al.*, 2020; Thanasilp *et al.*, 2013). Todos os catalisadores apresentaram picos de dessorção em temperaturas entre 500 e 900°C, sendo assim, constata-se que todos possuem sítios ácidos fortes de Brønsted o que possibilita inferir a preponderância desse tipo de sítio ácido (Kozhevnikov, I. V., 2007). Através da comparação dos sinais de TCD estabelecemos a seguinte ordem de acidez:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_{0,5}\text{H}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \approx \text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

O aumento da força dos sítios ácidos devido a substituição dos prótons por  $\text{Cs}^+$  pode ser observado pelo deslocamento dos picos para altas temperaturas. Nota-se, portanto, que quanto maior a quantidade de cério, maior foi a temperatura de dessorção (Figura 9). Raveendra *et al.* verificaram esse mesmo efeito em catalisadores de ácido silicotúngstico dopados com Césio, embora a temperatura de dessorção nesse caso tenha sido menor do que as obtidas no presente trabalho (Raveendra *et al.*, 2016b).

A acidez dos HPAs Keggin pode ser facilmente ajustada através de modificações em suas estruturas primária e secundária sendo este um dos motivos de sua grande versatilidade (Rao, P. S.N. *et al.*, 2015). No caso do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , existem três tipos de sítios ácidos de Brønsted (Santos *et al.*, 2011). O primeiro deles apresenta acidez fraca e corresponde às moléculas de água adsorvidas fisicamente na estrutura primária (Raveendra *et al.*, 2016b). Dessa forma, o simples aquecimento é suficiente para a remoção deste sítio ácido. Devido à degaseificação das amostras a 130 °C antes das análises, esses sítios ácidos não foram detectados. O segundo tipo de sítio ácido de Brønsted está situado na estrutura primária na forma de prótons não hidratados menos móveis que estão localizados em  $\text{M}=\text{O}$  ou em pontes de compartilhamento de borda e cantos dos oxigênios das redes  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ . O último sítio ácido

está associado à presença dos cátions di-hidrônio ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ), ligados entre as estruturas primárias (ou seja, heteropoliânion), denominado como estrutura secundária (Ganapathy *et al.*, 2002). Por causa do tamanho dos cátions di-hidrônio, existe a possibilidade se sua substituição pelos cátions de cézio na estrutura secundária do ácido.

Assim, ao observar os sais obtidos a partir do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  nota-se que a adição de 0,5 mol de  $\text{Cs}^+$  ocasiona um deslocamento do pico para uma temperatura de dessorção mais alta (de 593 para 701°C). Por isso, é possível inferir que um aumento da força do ácido ocorre mesmo com a redução de sua acidez total (área dos valores do sinal TCD de cada pico) quando cátions  $\text{H}^+$  são substituídos por  $\text{Cs}^+$ . Tal mudança está associada ao fenômeno de acidez residual da migração de prótons. Quando o conteúdo de  $\text{Cs}^+$  no sal atinge o valor de 2,0 mol uma diminuição acentuada tanto na força ácida quanto no total é observada. A literatura relata o mesmo efeito para o ácido silicotungstico quando cátions  $\text{H}^+$  são substituídos por  $\text{Cs}^+$  (Raveendra *et al.*, 2016b).

Um efeito interessante pode ser observado quando o conteúdo de  $\text{Cs}^+$  chega a 2,5 mol no ânion Keggin. As curvas TPD- $\text{NH}_3$  apresentam dois picos sendo o primeiro correspondente ao próton remanescente e o segundo ao Césio que substituiu o cátion di-hidrônio entre as estruturas secundárias. Quando a substituição total ocorre ( $\text{Cs}^+ = 3,0$ ), somente o pico referente ao  $\text{Cs}^+$  em 834°C é observado. Por via de regra, os resultados indicam o aumento da força do sítio ácido quando cátions  $\text{H}^+$  são substituídos por  $\text{Cs}^+$  mesmo que isso resulte em uma diminuição significativa do número de sítios ácidos e, por consequência, diminuição de sua acidez total.

### **3.4.2. Caracterização dos heteropolissais contendo metais de transição**

A caracterização de todos os catalisadores trocados por metais de transição utilizados neste trabalho foi previamente discutida em dois trabalhos anteriores do grupo de pesquisa. No primeiro, catalisadores substituídos com metais foram usados em reações de esterificação de glicerol (da Silva, Márcio José *et al.*, 2016). No segundo, sais de alumínio foram usados como catalisadores nas oxidações de olefina (da Silva, Márcio J. *et al.*, 2019). No entanto, neste trabalho, análises de espectroscopia de UV-Vis, infravermelho e medições de acidez foram realizadas. Também é importante destacar que os catalisadores substituídos com metais de transição foram solúveis em água e no meio reacional (aquoso).

As características visuais dos catalisadores podem ser observadas na Figura 10 e estão resumidas na Tabela 1.

Figura 10 - Ácido fosfotúngstico e seus heteropolissais substituídos com metais.



Fonte: Autora

Tabela 1 - Coloração dos catalisadores heteropoliácidos de Keggin e seus sais substituídos por metais.

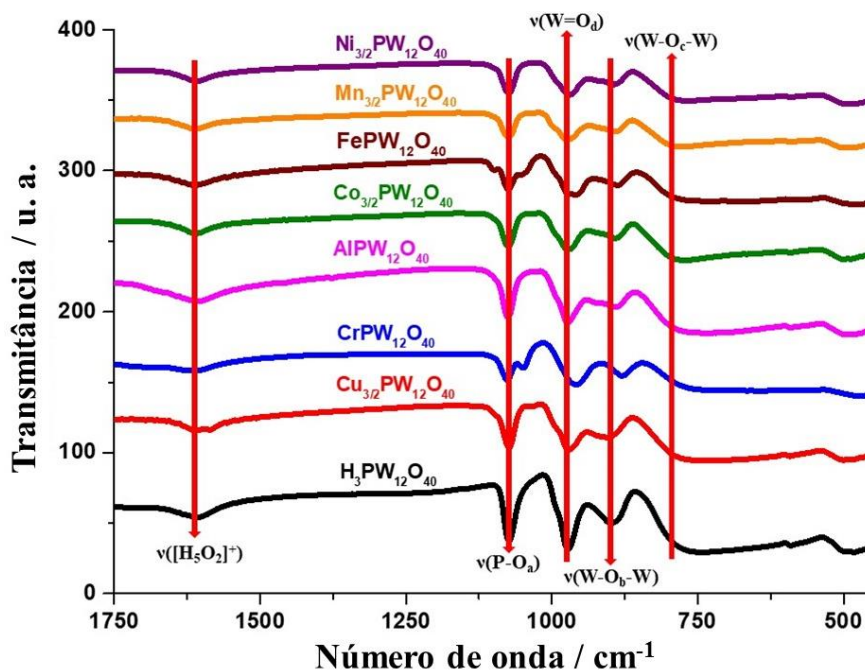
| Catalisador                                   | Cores           |
|-----------------------------------------------|-----------------|
| $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$      | Amarelo         |
| $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | verde           |
| $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$      | branco          |
| $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$     | azul claro      |
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$       | branco          |
| $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  | azul claro      |
| $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$               | branco          |
| $\text{Co}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  | rosa claro      |
| $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$               | verde           |
| $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$               | amarelo intenso |
| $\text{Mn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  | amarelo claro   |
| $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  | verde claro     |

Fonte: Autora

## Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 11 apresenta as bandas de absorção típicas do ânion de Keggin de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  que apareceram em 1080, 990, 890 e 790  $\text{cm}^{-1}$  e foram atribuídas às vibrações  $\nu_{\text{ass}}(\text{P}-\text{O}^{\text{a}})$ ,  $\nu_{\text{ass}}(\text{W}-\text{O}^{\text{d}})$ ,  $\nu_{\text{ass}}(\text{W}-\text{O}^{\text{b}}-\text{W})$  e  $\nu_{\text{ass}}(\text{W}-\text{O}^{\text{c}}-\text{W})$ , respectivamente. A posição dessas bandas permaneceu praticamente inalterada nos espectros IV-TF de sais meta-trocados, indicando que a estrutura do ânion Keggin foi preservada após a substituição de prótons. Esses dados concordam com trabalhos anteriores (da Silva, Márcio José *et al.*, 2016). O mesmo efeito foi observado quando o ácido silicotungstico teve seus prótons trocados utilizando o mesmo procedimento sintético empregado neste trabalho para os sais do ácido fosfotúngstico (da Silva, Márcio J.; Rodrigues, 2020).

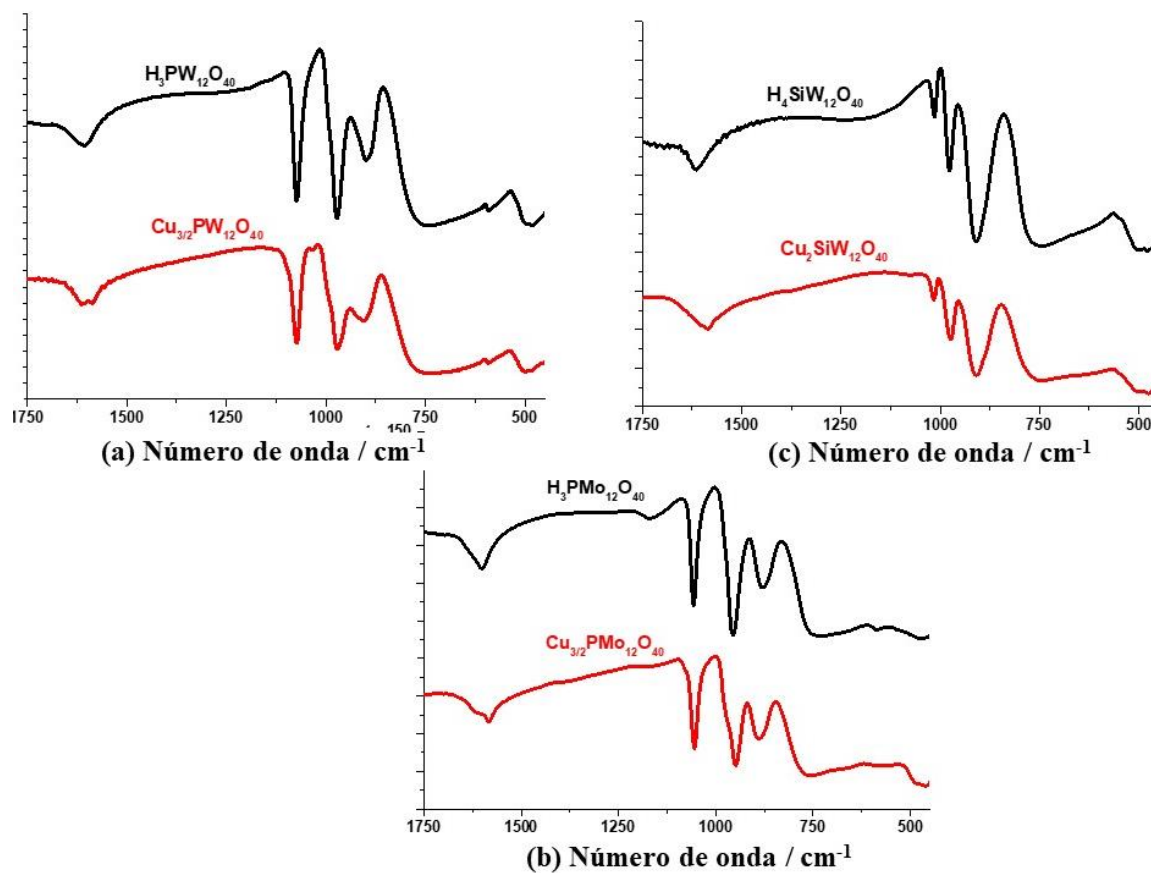
Figura 11 - Comparação dos espectros de infravermelho do ácido fosfotúngstico e seus sais substituídos por metais.



Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Pode-se ver na Figura 12 que as principais bandas de absorção típicas dos heteropoliânions de Keggin também foram observadas nos espectros de infravermelho de todos os heteropolissais de cobre, como demonstrou inequivocamente uma comparação de seus espectros com os heteropoliácidos correspondentes.

Figura 12 - Comparação dos espectros de infravermelho dos ácidos (a) fosfotungstico (b) fosfomolibdico e (c) silicotungstico com seus respectivos heteropolissais de cobre.

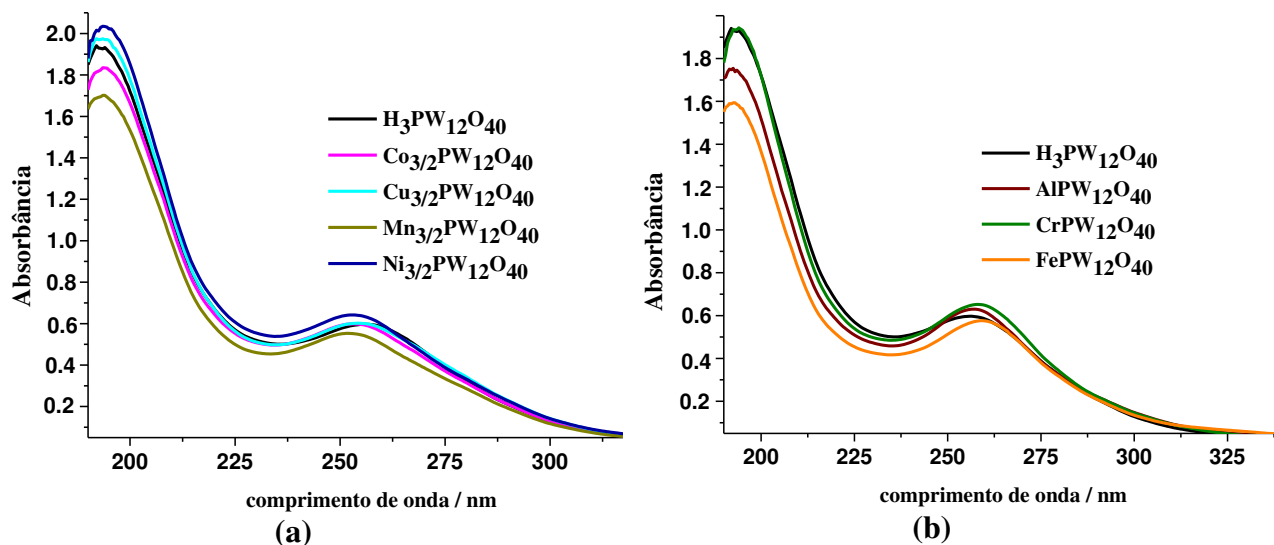


Fonte: Autora (publicado em CASTRO *et al.*, 2022) com modificações.

## Espectros de UV-Vis

Os espectros de UV foram registrados na faixa de 200-750 nm, no entanto, as principais bandas de absorção apareceram apenas nos intervalos de 190-325 nm (Figura 13).

Figura 13 - Comparação dos espectros UV do ácido fosfotúngstico e seus sais substituídos com metais (a)  $M^{2+}$  e (b)  $M^{3+}$ .



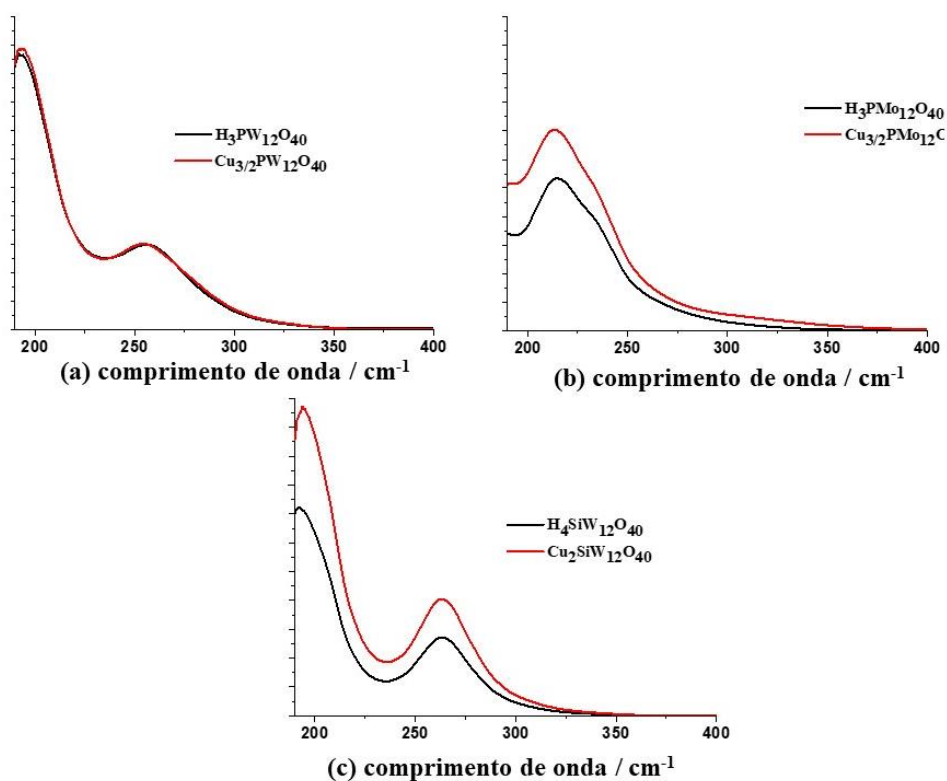
Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Os espectros UV desses compostos apresentam duas bandas de absorção características, atribuídas à transferência de carga dos átomos de Oxigênio para o Tungstênio, uma vez que o átomo W tem configuração eletrônica “d<sup>0</sup>” (Combs-Walker; Hill, 1991). O primeiro, com absorção máxima colocada em baixo comprimento de onda (190 nm), foi atribuído à transferência de carga do oxigênio terminal para o Tungstênio. Esta banda quase não foi afetada pela presença de cátions metálicos. Por outro lado, uma segunda banda de absorção, notada em torno de 260 nm, foi atribuída à transferência de carga das pontes de átomos de oxigênio para o átomo de W (Mandal *et al.*, 2003). A absorção máxima foi ligeiramente deslocada em direção ao vermelho, principalmente quando na presença de cátions  $M^{3+}$  (Figura 13 (b)).

Também são comparados os espectros UV-Vis de três Keggin HPAs e seus respectivos heteropolissais de cobre (Figura 14). Enquanto os espectros UV-Vis dos catalisadores de ácido fosfo- ou silicotungstico e sal de cobre são semelhantes, com absorção de duas bandas em 190 nm e 255 nm, os catalisadores de molibdênio foram diferentes. Apenas uma forte banda de absorção foi notada, no comprimento de onda de 220 nm, com um ombro em 225 nm. Embora este resultado esteja de acordo com a literatura, que atribui a esta banda a transferência de carga dos ânions  $O^{2-}$  para os cátions  $Mo^{6+}$  (provavelmente nas pontes Oc-Mo-Oc, da mesma forma em catalisadores heteropolissais de tungstênio), supõem-se que a banda de absorção envolvendo a transferência de carga dos átomos de oxigênio terminais

também foi deslocada para o comprimento de onda mais baixo, que está fora da faixa espectral analisada (Patel; Patel, 2020).

Figura 14 - Comparação dos espectros UV dos ácidos (a) fosfotungstico (b) fosfomolibdico e (c) silicotungstico com seus respectivos heteropolissais de cobre.



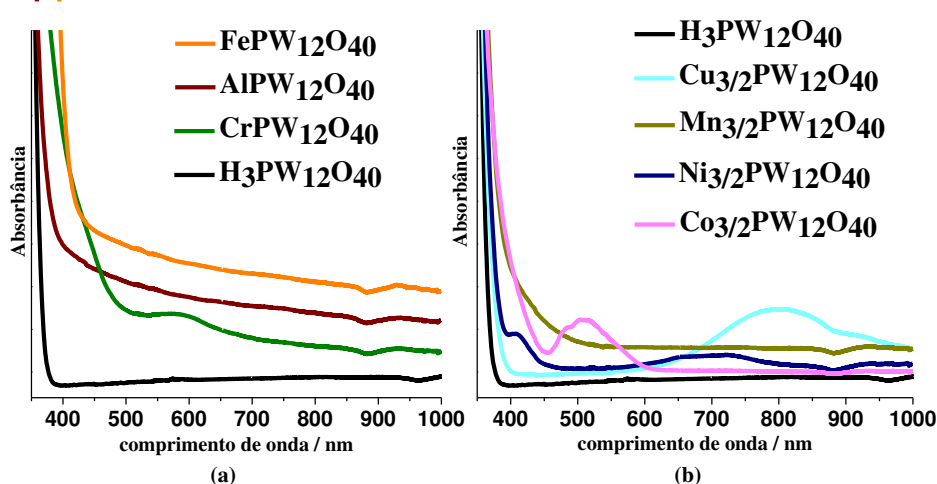
Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Vale ressaltar que quando os polioxometalatos substituídos por metal (POM) são sintetizados removendo uma unidade MO (M = W, Mo), um catalisador lacunar é gerado, e quando neste catalisador é introduzido um cátion metálico na estrutura do ânion Keggin, metal-substituído, sais de POM são obtidos, que também são fotocatalisadores muito ativos (ou seja, [PW<sub>11</sub>M<sup>2+</sup>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup>, M<sup>2+</sup> = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) (Liu, Chun Guang *et al.*, 2016).

Nos espectros UV-Vis desses tipos de heteropolissais de metal dopado, a presença de íons de metais de transição em coordenação octaédrica leva a bandas de absorção de transições “d-d” aumentadas, na região de 450 a 780 nm (Li, Yunlei *et al.*, 2018). No entanto, comparativamente às bandas de transferência de carga, as transições “d-d” levam a bandas de absorção muito fracas. Consequentemente, para detectar essas bandas foi necessário o preparo

de soluções altamente concentradas cujos espectros UV-Vis são mostrados na Figura 15. Visando maior clareza, apenas a região espectral de 350 a 1000 nm foi apresentada.

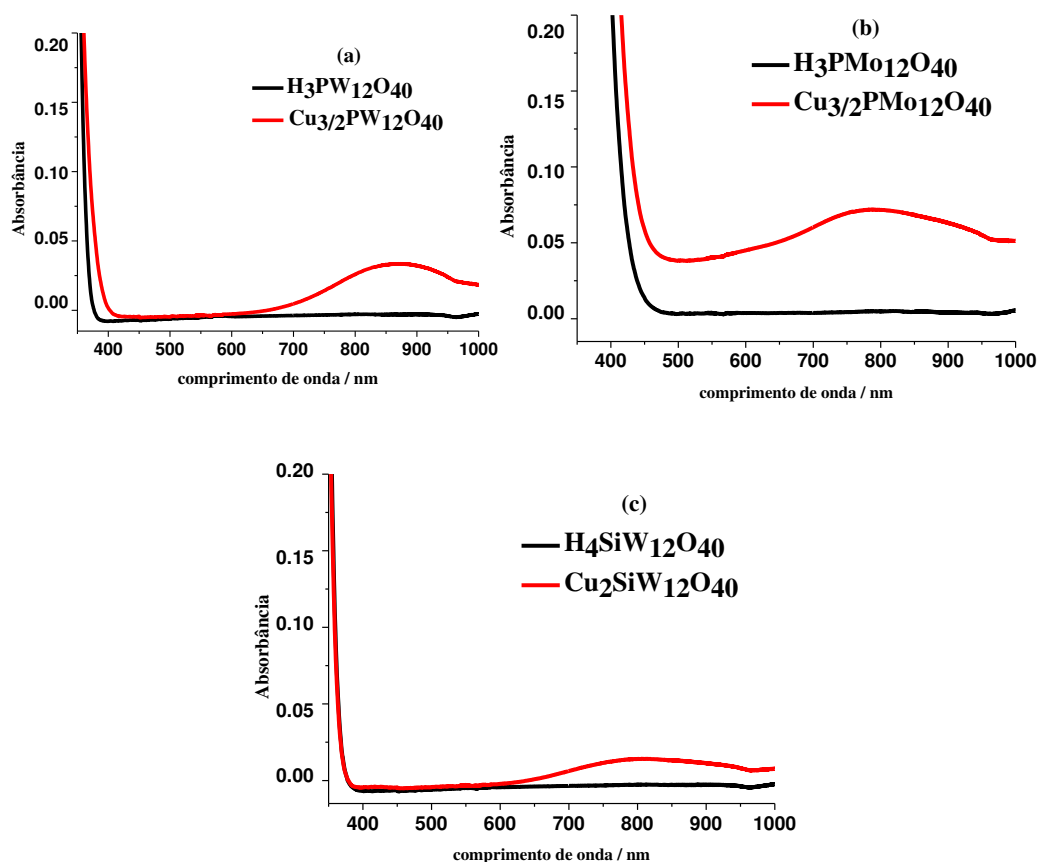
Figura 15 - Comparação dos espectros na região do visível do ácido fosfotungstico e seus sais substituídos com metais (a)  $M^{3+}$  e (b)  $M^{2+}$ .



Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

A ausência dessas bandas nos espectros do ácido fosfotungstico e seu sal fosfotungstato de alumínio pode ser explicada pela ausência de elétrons “d”. Por outro lado, a intensidade e a posição dependeram do cátion metálico. Eles eram visíveis nos espectros de Ni<sub>3/2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (380-450 nm), CrPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (530-650 nm), Cu<sub>3/2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (650-900 nm), Co<sub>3/2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (450-600 nm) (Mazari *et al.*, 2010). Os espectros de cátions metálicos com configuração d<sup>5</sup> (íons Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) não apresentam bandas com intensidade detectável. Também são comparados os espectros UV-Vis de três Keggin HPAs e seus respectivos heteropolissais de cobre (Figura 16).

Figura 16 - Comparação dos espectros na região do visível dos ácidos (a) fosfotungstico (b) fosfomolibdico e (c) silicotungstico com seus respectivos heteropolissais de cobre.

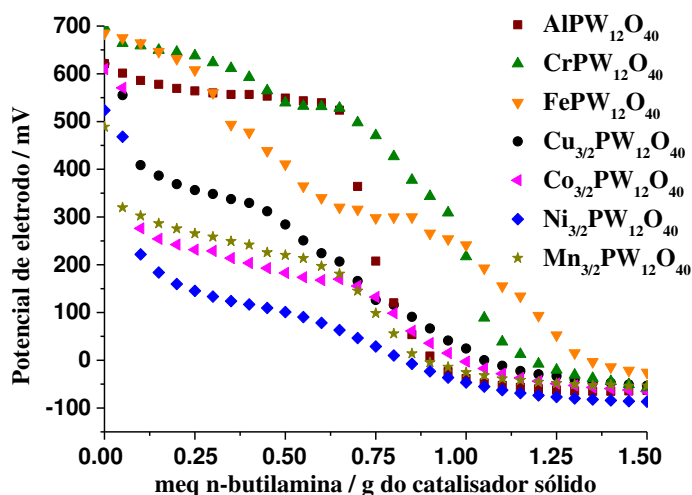


Fonte: Autora (publicado em CASTRO *et al.*, 2022) com modificações.

## Titulação potenciométrica

As curvas de titulação potenciométrica do fosfotungstato trocado por metais são apresentadas na Figura 17. De acordo com Pizzio *et al.*, as medições do potencial de eletrodo inicial ( $E_i$ ) fornecem a força de acidez dos locais ácidos:  $E_i > 100$  mV (sítios ácidos muito fortes),  $0 < E_i < 100$  mV (sítios ácidos fortes),  $-100 < E_i < 0$  (sítios ácidos fracos) e  $E_i < -100$  mV (sítios ácidos muito fracos) (Pizzio, L. R. *et al.*, 2003). Todos os catalisadores sintetizados apresentaram um  $E_i > 100$  mV, indicando que possuem sítios ácidos muito fortes. No entanto, apresentaram valores diferentes de  $E_i$ , que podem ser ordenados da seguinte forma:  $FePW_{12}O_{40} \approx CrPW_{12}O_{40} > AlPW_{12}O_{40} > Co_{3/2}PW_{12}O_{40} \approx Cu_{3/2}PW_{12}O_{40} > Ni_{3/2}PW_{12}O_{40} > Mn_{3/2}PW_{12}O_{40}$ . Como esperado, os cátions metálicos trivalentes apresentaram a maior força de acidez.

Figura 17 - Curva de titulação potenciométrica com n-butilamina dos ácidos fosfotúngstico substituído com metais.



Fonte: Autora (publicado em CASTRO *et al.*, 2022) com modificações.

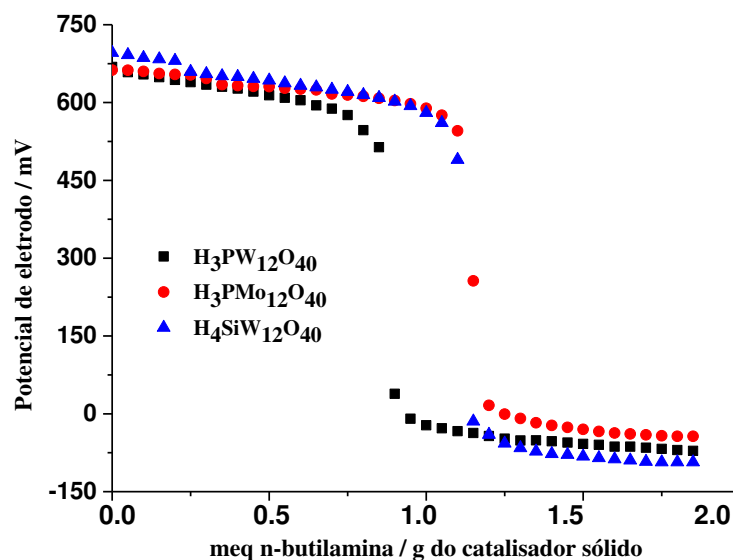
Todos esses catalisadores ainda possuem acidez de Brønsted, pois os cátions metálicos de Lewis podem reagir com as moléculas de água de hidratação presentes no heteropoliânion. Isso pode ser confirmado pela banda de absorção presente no número de onda de  $1620\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho desses sais (Figura 11). Também são apresentadas as curvas de titulação dos heteropoliácidos de Keggin (Figura 18). A curva de titulação do ácido fosfotúngstico (Figura 18) e seu sal  $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$  (Figura 17) apresentam um declínio acentuado em regiões próximas.

Por outro lado, as demais curvas apresentaram comportamento diferente, algumas com forte queda de potencial no início da titulação ( $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Mn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Co}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), e outras com diminuição mais gradual no Valor Ei ( $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ). No entanto, todas essas curvas apresentaram dois platôs, sugerindo a presença de sítios com diferentes intensidades de acidez. A literatura tem descrito que a presença de acidez nos sais neutros de Keggin HPAs se deve à coordenação de cátions metálicos a moléculas de água, o que leva à liberação de íons  $\text{H}^+$ . Além disso, demonstramos anteriormente que os próprios cátions metálicos podem consumir n-butilamina, devido à presença de orbitais vazios.

Quando comparamos as curvas de titulação de Keggin HPAs com as dos sais de cobre trocados (Figuras 18 e 19), concluímos que esta modificação altera notavelmente o perfil das curvas; embora os valores de Ei tenham sofrido uma ligeira redução (50 mV, no máximo),

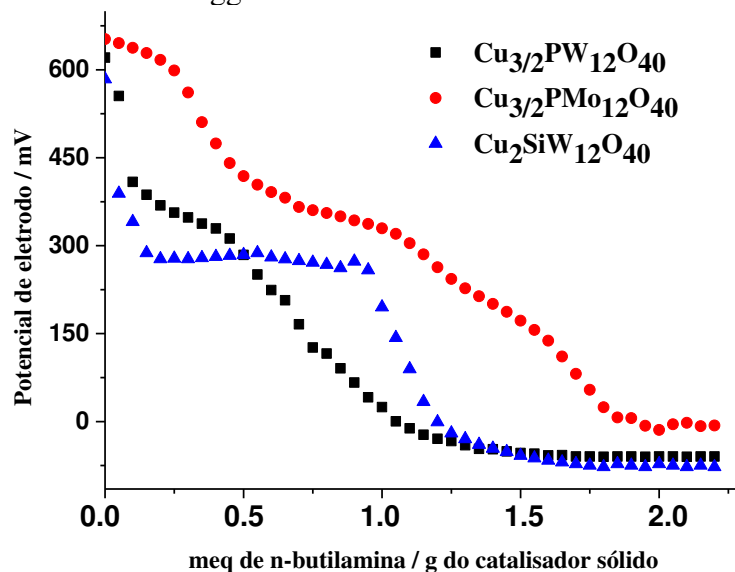
todas as três curvas apresentaram dois platôs em regiões diferentes, após a dopagem com Cu(II), sugerindo que agora possuem sítios ácidos com força diferente.

Figura 18 - Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos heteropoliácidos de Keggin.



Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Figura 19 - Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos heteropoliácidos de Keggin substituídos com cobre.



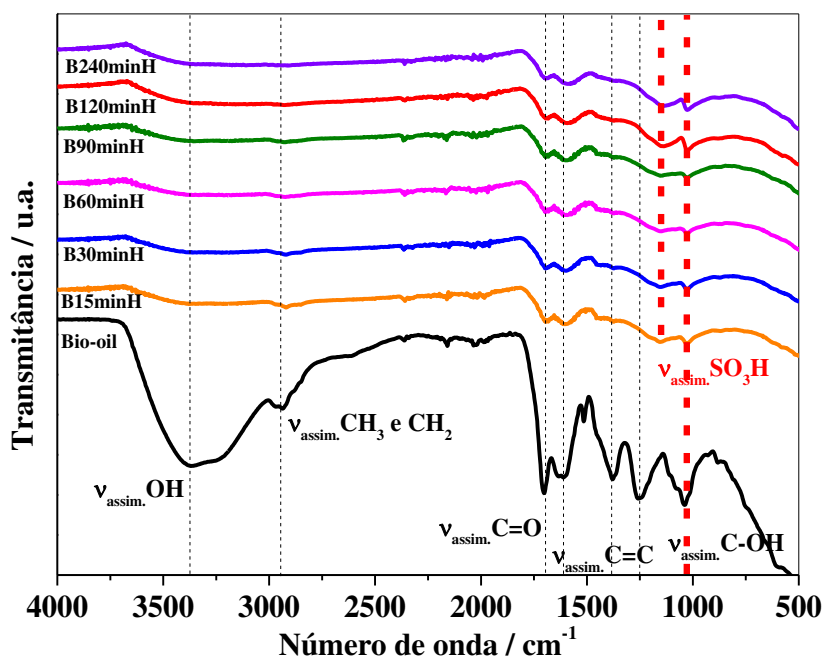
Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

### 3.4.3. Caracterização dos catalisadores de bio-óleo sulfonados

#### Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As análises de espectroscopia na região do infravermelho do bio-óleo e de seus materiais sulfonados podem ser observadas na Figura 20. Os espectros apresentaram bandas de absorção atribuídas ao estiramento das ligações dos grupos hidroxila e carbonila em  $3352\text{ cm}^{-1}$  e  $1707\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, bandas correspondentes a ligações duplas carbono-carbono aromáticas foram observadas em  $1620$  e  $1381\text{ cm}^{-1}$ , já para ligações oxigênio-carbono de álcool e fenol em  $1241$  e  $1034\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Por fim, pode-se observar bandas de absorção de vibrações das ligações carbono-hidrogênio dos grupos metileno e metil em  $2.950\text{ cm}^{-1}$  (Bernd *et al.*, 2017; Del Río *et al.*, 2001).

Figura 20 - Espectros de infravermelho de amostras de bioóleo tratadas em diferentes tempos com ácido sulfúrico.



Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

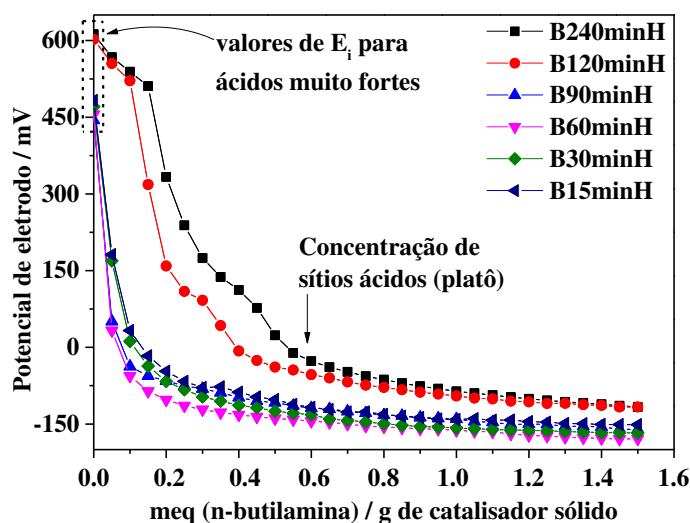
Nos espectros dos materiais sulfonados, pode-se perceber o desaparecimento da banda relacionada aos grupos hidroxila com fracas absorções relacionadas aos grupos  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}=\text{C}$ . Também foram observadas duas bandas em  $1150$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 20, linha tracejada

vermelha) atribuídas ao alongamento simétrico e assimétrico de S = O. Com base nesses resultados, sugere-se que um forte processo de dihidroxilação/desoxigenação ocorre para formar uma estrutura carbonácea com grupos de superfície ácidos, como  $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{SO}_2\text{H}$ . Esse comportamento já foi previamente observado em reação de compostos orgânicos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (Branca; Giudicianni; Di Blasi, 2003; Gong *et al.*, 2019; Mar; Somsook, 2012).

### **Titulação potenciométrica**

Outra análise importante é a da acidez de Bronsted dos compostos sintetizados. Dessa forma, a titulação potenciométrica empregando n-butilamina foi utilizada para caracterizar os sítios ácidos formados na superfície do carbono. As medidas de potencial inicial do eletrodo ( $E_i$ ) indicam a resistência ácida dos catalisadores (Pizzio, L. R. *et al.*, 2003). É possível observar, na Figura 21, que as curvas de titulação dos catalisadores obtidos por tratamento com ácido sulfúrico em diferentes tempos possuem perfis semelhantes e, como todos os valores de  $E_i$  são superiores a 450 mV, os sítios ácidos desses materiais são caracterizados como muito fortes. Pode-se perceber (Figura 21) duas regiões distintas com relação ao potencial inicial de eletrodo, uma em valores mais altos de  $E_i$  relacionada aos materiais tratados a 120 e 240 minutos e outra com valores menores de  $E_i$  onde se encontram os demais catalisadores. Essa diferença indica uma maior acidez dos catalisadores B120minH e B240minH em relação aos demais materiais sintetizados.

Figura 21 - Curvas de titulação potenciométrica de amostras de bioóleo tratadas em diferentes tempos com ácido sulfúrico.



Fonte: Autora (publicado em LOPES *et al.*, 2023) com modificações.

Os valores de  $E_i$  também podem ser observados na Tabela 2. Os materiais apresentaram valores de  $E_i$  na faixa de 444 a 612 mV. Esses valores são comparáveis aos apresentados por ácidos fortes típicos como, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido p-toluenossulfônico e heteropolíácidos de Keggin ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  e  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) cujos valores de  $E_i$  se encontram na faixa de 560 a 580 mV (Vilanculo; de Andrade Leles; da Silva, 2020).

O número de sítios ácidos também foi calculado a partir das curvas de titulações potenciométricas pela análise da região do platô (Tabela 2).

Tabela 2 - Força e quantidade de sítios ácidos de catalisadores de bio-óleo sulfonados.

| Catalisador | Potencial inicial de<br>eletrodo (Ei) /<br>mV | Força dos sítios<br>ácidos | Número de sítios<br>ácidos /<br>mmol de íons H <sup>+</sup> /g<br>catalisador) <sup>a</sup> |
|-------------|-----------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| B15minH     | 483                                           | muito forte                | 0,05                                                                                        |
| B30minH     | 471                                           | muito forte                | 0,05                                                                                        |
| B60minH     | 456                                           | muito forte                | 0,05                                                                                        |
| B90minH     | 444                                           | muito forte                | 0,05                                                                                        |
| B120minH    | 602                                           | muito forte                | 0,35                                                                                        |
| B240minH    | 612                                           | muito forte                | 0,50                                                                                        |

Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

Tanto os valores de Ei quanto o número de sítios ácidos mostram que o tratamento com ácido sulfúrico até 90 minutos forneceu materiais com características de acidez semelhantes. De 15 a 90 minutos não ocorreu variação significativa na concentração de sítios ácidos (0,05 mmol g<sup>-1</sup>). Já os tratamentos com 120 e 240 minutos, apresentaram acidez diferente dos demais, mas similar entre si. Os tempos de 120 e 240 minutos forneceram um forte aumento no número de sítios ácidos (0,35 e 0,50 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, Tabela 2). De acordo com estes resultados, sugere-se que até 90 min as principais reações entre o bio-óleo e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são a dihidroxilação/desoxigenação e a aromatização produzindo estruturas carbonáceas. Enquanto isso, aos 120 e 240 min, ocorre a sulfonação dessas estruturas carbonáceas gerando –SO<sub>3</sub>H. Esse processo, acarretou em um aumento considerável da quantidade e da força dos sítios ácidos.

### 3.5. Conclusão

As medições de TPD-NH<sub>3</sub> permitiram a verificação dos impactos do nível de substituição de prótons tendo sido o estudo efetuado para o ânion mais ativo (saís de

fosfotungstato de cério). Os resultados mostraram que, a substituição dos prótons na estrutura do HPA por cátions  $\text{Cs}^+$  promovem um aumento da força do ácido mesmo com a redução de sua acidez total. No que diz respeito aos catalisadores contendo metais de transição, a espectroscopia na região do infravermelho mostrou que a síntese ocorreu com a manutenção da estrutura do heteropoliânion uma vez que os espectros mostraram as principais bandas características do ânion de Keggin. As análises na região do UV-vis mostraram as principais bandas de absorção dos HPAs estão presentes em seus sais. A substituição dos prótons por cátions  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  promoveu o aparecimento de bandas relacionadas à presença dos cátions metálicos de acordo com sua interação com o heteropoliânion. Já a titulação potenciométrica mostrou que todos os catalisadores sintetizados possuem sítios ácidos muito fortes tendo os heteropolissais oriundos de cátions  $\text{M}^{3+}$  apresentado maior força de acidez. Por fim, os catalisadores de bio-óleo sulfonado foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e os resultados sugerem que o tratamento com ácido sulfúrico promove uma diidroxilação/desoxigenação para formação de estruturas carbonáceas com grupos superficiais ácidos  $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{SO}_2\text{H}$ . A titulação potenciométrica mostrou que, embora todos os catalisadores apresentem sítios ácidos muito fortes, o tempo de tratamento com ácido sulfúrico gera um aumento no número de sítios ácidos do material. Além disso, não são observadas diferenças nos números de sítios ácidos até 90 minutos de tratamento, mas a quantidade aumenta a partir dos 120 minutos. Portanto, foi possível sintetizar e caracterizar diferentes materiais heteropolissais e de bio-óleo sulfonado que foram utilizados como catalisadores em reações de valorização de derivados de biomassa. Os resultados dessas aplicações são discutidos nos capítulos seguintes.

## **Capítulo II**

### **Acetalização do furfural por heteropolissais de céso**

## 4.1. Introdução

O furfural é uma das moléculas de plataforma que possui grande destaque uma vez que atua como bloco de construção em diversos setores industriais para fornecer aditivos de combustível, biocombustíveis, produtos químicos e entre outros (Kumar; Pathak; Upadhyayula, 2020). Por esse motivo, uma série de rotas para a conversão de furfural em produtos atrativos para a indústria vêm sendo exploradas, tais como a eterificação, hidrogenação, oxidação e acetalização (Balakrishnan; Sacia; Bell, 2012; da Silva, Márcio José; Teixeira; Natalino, 2019; Jin *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2018). Uma das formas de valorização desse derivado de biomassa é através das reações de acetalização. Esse processo gera aditivos de combustível úteis e econômicos (da Silva, Márcio José; Teixeira, 2018).

A acetalização típica ocorre via catálise ácida empregando, comumente, ácidos minerais líquidos. Esses catalisadores, no entanto, apresentam algumas dificuldades quanto a sua aplicação. Eles são corrosivos e aumentam o número de etapas do processo uma vez que são necessárias etapas de neutralização o que gera grandes quantidades de resíduos e efluentes. Além disso, possuem difícil separação e não são reutilizáveis (Kang; Fu; Zhang, 2018).

Nesse sentido, os catalisadores sólidos ácidos, como os HPAs de Keggin, possuem uma vasta aplicação, em especial, por suas propriedades redox e elevada acidez (Coronel; da Silva, 2018; Kozhevnikov, I. V., 2007). Embora sejam sólidos eles são altamente solúveis em diversos solventes polares. Além disso, devido a sua baixa área superficial são, comumente, ancorados em líquido iônico ou suportados em diferentes matrizes como sílica mesoporosa, ou diferentes misturas de óxidos metálicos para atuarem como catalisadores heterogêneos (Chen *et al.*, 2018; Liu, Licheng *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2016).

No entanto, a utilização de catalisadores suportados enfrenta alguns obstáculos como a síntese extensa, laboriosa e problemas de lixiviação (Sádaba *et al.*, 2015). Uma estratégia para contornar os inconvenientes da lixiviação consiste em explorar a versatilidade e facilidade de modificação estrutural dos Keggin HPAs através da substituição total ou parcial de seus prótons por cátions metálicos como, por exemplo, potássio e cério (da Silva, Márcio José *et al.*, 2018, 2021). Dessa forma, são obtidos catalisadores heteropolissais insolúveis que apresentaram elevada eficiência (da Silva, Márcio José; de Oliveira, 2017).

Em especial, a utilização de cátions  $\text{Cs}^+$  é amplamente empregada para a substituição dos íons  $\text{H}^+$  uma vez que fornece sólidos com elevada área superficial e mesoporos, que são

características fundamentais para catalisadores heterogêneos (Batalha *et al.*, 2020; Okuhara, 2002; Rao, P. Madhusudhan *et al.*, 2005). Apesar da vasta aplicação dos sais de Césio HPA em processos de valorização da biomassa como as reações de eterificação de 5-hidroximetil furfural (ou seja, 5-HMF), tenham sido reportadas, até onde sabemos, não há relatos de seu uso em reações de acetalização do furfural (Raveendra *et al.*, 2016b).

Dessa forma, o desenvolvimento de metodologias para obtenção de acetais que sejam ambientalmente amigáveis e de baixo custo são interessantes do ponto de vista econômico e ambiental. Nesse sentido, a utilização de catalisadores ácidos heterogêneos é mais segura, regenerável e reutilizável e dispensam a etapa de neutralização do resíduo ácido (Bellussi; Ingallina, 2002; Leonard *et al.*, 2002). Assim, a proposta deste trabalho foi avaliar catalisadores heterogêneos de Keggin HPAs dopados com  $\text{Cs}^+$  em reações de acetalização do furfural com diferentes álcoois uma vez que possuem elevada acidez e fácil reutilização.

## **4.2. Objetivos**

### **4.2.1. Objetivo geral**

- Avaliar a atividade catalítica de Keggin HPAs ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) com os prótons parcial ou totalmente substituídos por íons  $\text{Cs}^+$  em reações de acetalização do furfural com diferentes álcoois alquílicos.

### **4.2.2. Objetivos específicos**

- Determinar qual o sal de césio mais eficiente na reação de acetalização do furfural com metanol
- Nas reações com o catalisador mais eficiente, avaliar a influência dos principais parâmetros reacionais como a quantidade de catalisador, tempo, temperatura de reação e tipo de álcool em reações de acetalização do furfural.

## **4.3. Materiais e métodos**

### **4.3.1 Reagentes**

Todos os produtos químicos foram utilizados sem qualquer purificação adicional, exceto furfural, que foi destilado sob pressão reduzida e armazenado sob atmosfera de nitrogênio antes do uso. Todos os reagentes possuem grau de pureza analítico. Os HPAs

Keggin hidratados (ou seja,  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  e  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , 99,9% m/m) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Os álcoois metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico e sec-butílico com pureza entre 99,5 e 99,8% em massa também foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

#### 4.3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de acetalização do furfural

Os ensaios catalíticos foram realizados em reator de vidro (25 mL) equipado com septo de amostragem, sob agitação magnética constante. Tipicamente, adicionou-se ao reator o furfural e o álcool adequado e a temperatura do reator foi ajustada para 25 °C. Em seguida, a reação foi iniciada pela adição de catalisador sólido.

A análise quantitativa do progresso da reação de acetalização foi monitorada por Cromatografia a gás (CG). As alíquotas eram retiradas em intervalos de tempo regulares e, então, analisadas em um instrumento Shimadzu GC-2010, equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar Carbowax 20 M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme). A programação de temperatura das análises por CG foi a seguinte: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento (10 °C/min) até 230 °C (2 min). As temperaturas do injetor e do detector foram 250 °C.

As áreas do sinal analítico de CG dos produtos e substrato permitiram, a partir das curvas analíticas correspondentes, determinar a conversão da reação. As Equações (1) e (2) permitiram calcular a conversão e a seletividade dos produtos das reações.

$$\text{conversão de furfural (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $C_i$  = concentração inicial de furfural;  $C_f$  = concentração final de furfural

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{A_p}{(AF_i - AF_f)} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $A_p$  = área do pico do CG de acetal;  $AF_i$  = área inicial do pico do CG de furfural;  $AF_f$  = área final do pico do CG de furfural

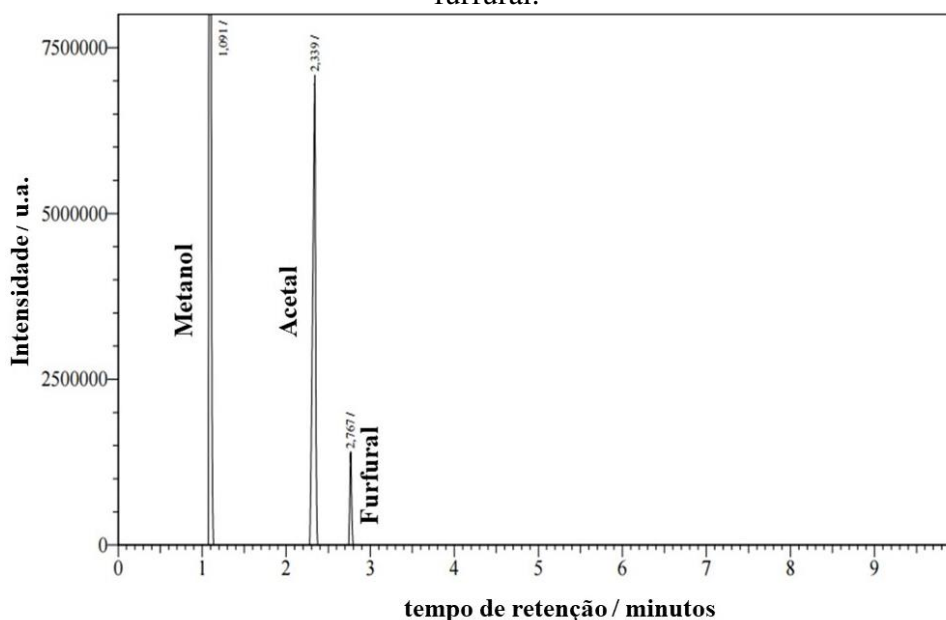
Os principais produtos da reação foram identificados por análises de CG/EM (Shimadzu MS-QP 2014 *ultra mass* spectrometer instrument) operando a 70 eV, acoplado a um Shimadzu 2010 CG. O mesmo método de análise (parâmetros de análise) utilizado no CG-DIC foi empregado no CG-EM.

#### 4.4. Resultados e discussão

Os resultados deste trabalho se encontram publicados na Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (<https://doi.org/10.1007/s11144-021-02025-5>) desde 12 de julho de 2021.

Inicialmente, realizou-se uma reação teste para verificar a atividade dos heteropolissais de cério. A Figura 22 representa um cromatograma típico obtido para a reação de acetalização do furfural na presença de catalisador.

Figura 22 - Cromatograma típico obtido por CG-DIC para a reação de acetalização do furfural.

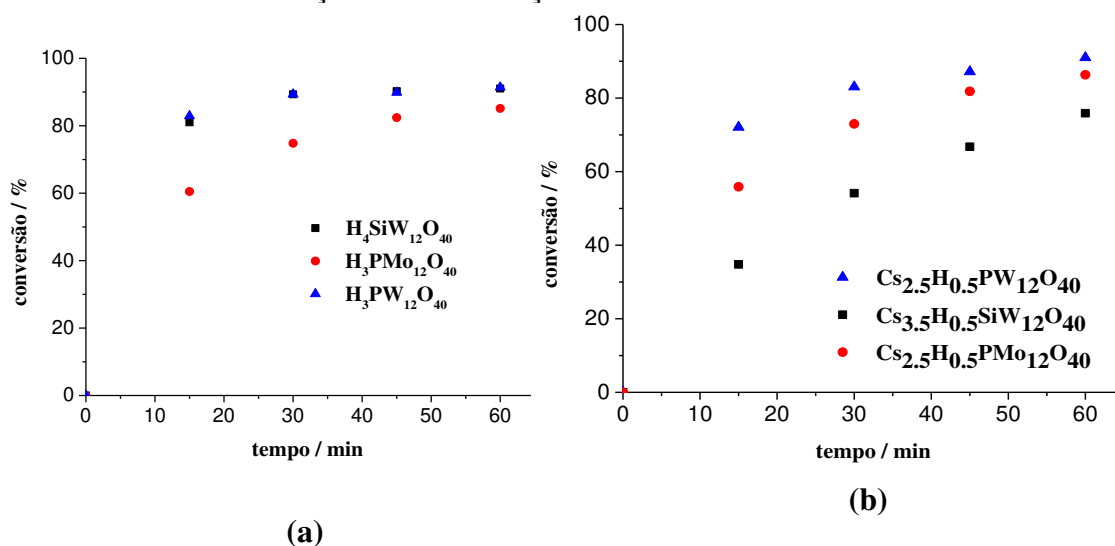


Fonte: Autora

##### 4.4.1. Efeito do ânion Keggin na acetalização do furfural com álcool metílico

Tipicamente, a literatura descreve que nos HPAs onde os prótons foram substituídos por  $\text{Cs}^+$  a proporção 2,5( $\text{Cs}^+$ ):0,5( $\text{H}^+$ ) é a mais eficiente dentre os materiais com diferentes quantidades de cério (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2010). Por isso, essa proporção foi selecionada para investigar a atividade catalítica de Keggin HPAs na acetalização do furfural com álcool metílico (reação modelo). Inicialmente, avaliou-se a natureza do ânion de Keggin como pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 - Curvas cinéticas dos heteropoliácidos de Keggin (a) heteropolissais de Césio (b) nas reações de acetalização do furfural com metanol<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (5 mmol); metanol (10 mL); catalisador (0,030 mol% de cátions  $H^+$ ); temperatura (25 °C).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95% em todas as análises.

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

As curvas cinéticas dos HPAs (Figura 23a) e seus respectivos heteropolissais contendo 0,5 mol de íons  $H^+$  por mol de catalisador (Figura 23b) permitem avaliar a influência do heteropoliânion na reação de acetalização do furfural catalisada por ácido. Os cátions  $H^+$  são sítios ativos amplamente empregados em sistemas homogêneos para catalisar essas reações, por isso, tanto os HPAs quanto seus sais de césio derivados foram avaliados na mesma concentração em cátions  $H^+$ . A atividade dos HPAs solúveis seguiu à força de acidez previamente relatada na literatura (Timofeeva, 2003).

A dopagem com Césio resultou em uma redução da atividade dos catalisadores para todos os HPAs, entretanto, para o HPA fosfotungstico esse efeito foi menos evidenciado. As maiores conversões foram alcançadas pelos catalisadores de  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  e  $H_3PW_{12}O_{40}$  sendo 91% e 92% respectivamente. Esses resultados são interessantes uma vez que o heteropoliácido é totalmente solúvel enquanto  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  permaneceu suspenso em solução o que representa uma vantagem para o heteropolissal.

A maior força de acidez do  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  constatada pelas medições de potencial inicial do eletrodo e o maior número de sítios ácidos, ambos determinados por titulação potenciométrica com n-butilamina, foi responsável por garantir a esse catalisador o melhor

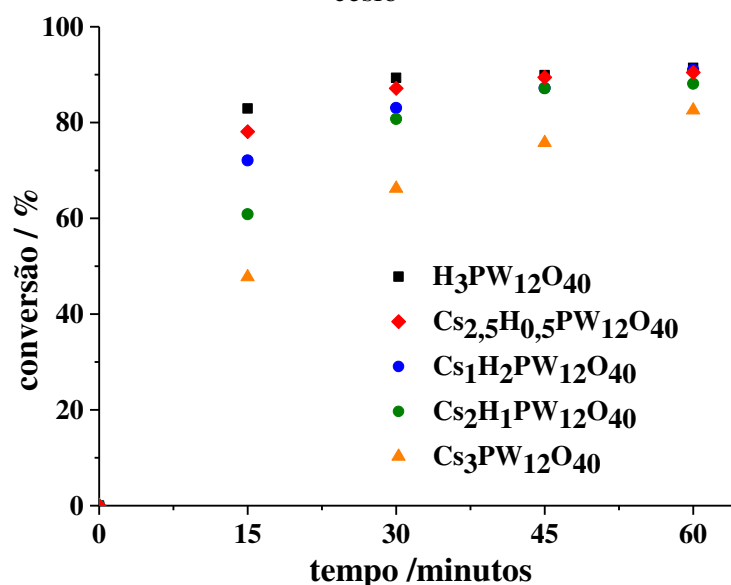
desempenho (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021). Este catalisador também apresentou a maior força de acidez conforme demonstrado nas medições de TPD-NH<sub>3</sub> (Figura 9).

Além disso, esses sólidos também apresentaram o menor tamanho de cristalito, que foi calculado a partir de padrões de DRX de pó (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021). No mesmo trabalho anterior, descobrimos que esses sais de cério tinham propriedades de porosimetria e área superficial semelhantes e, portanto, concluímos que essas características tiveram pouco ou nenhum efeito sobre sua atividade catalítica não podendo, portanto, serem utilizadas para explicar seus diferentes desempenhos.

#### **4.4.2. Efeito da proporção molar Cs<sup>+</sup>:H<sup>+</sup> na atividade de catalisadores de fosfotungstato de cério na acetalização de furfural com álcool metílico**

A razão molar Cs<sup>+</sup>:H<sup>+</sup> teve um impacto notável na velocidade inicial das reações; as seguintes tendências foram observadas H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (solúvel) > Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > Cs<sub>1</sub>H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > Cs<sub>2</sub>H<sub>1</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. No entanto, após 1 h as reações atingiram conversões em torno de 90%, exceto aquela catalisada pelo sal totalmente substituído (Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) cuja conversão alcançou 80% como apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Efeito da proporção molar  $\text{Cs}^+ : \text{H}^+$  na reação de acetalização do furfural com metanol na presença de catalisadores heteropolissais com diferentes níveis de dopagem de cério<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (5 mmol); metanol (10 mL); catalisador (0,030 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura (25°C).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95% em todas as análises.

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

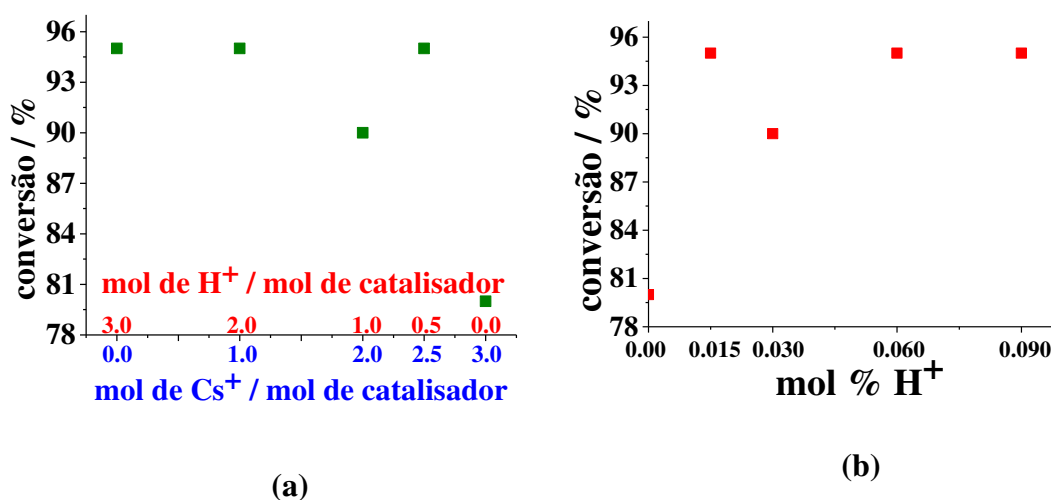
A solubilidade do catalisador  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  é imprescindível para explicar sua maior atividade uma vez que ele libera todos os seus prótons em solução. Em contrapartida, a substituição total dos prótons, representada pelo  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , acarretou na diminuição da atividade catalítica, no entanto, o catalisador ainda foi ativo. A acidez de Brønsted dos HPAs de Keggin decorre da presença de prótons na estrutura do ânion de Keggin, porém, a substituição desses prótons por íons metálicos pode resultar no surgimento de novos sítios de acidez de Brønsted e/ou Lewis, conforme elucidado anteriormente na literatura (Raveendra *et al.*, 2016b).

Em contrapartida, quando uma pequena carga de prótons permanece no catalisador ele ainda se torna eficiente como pode ser observado pela reação catalisada por  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  que foi a única reação com catalisador totalmente com heterogêneo a atingir a quase completa conversão de furfural em fufural dimetilacetal (90% de conversão). É preciso destacar o fato de que, entre os catalisadores avaliados, todos foram completamente heterogêneos com exceção do sal  $\text{Cs}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  que apresentou uma pequena solubilidade sendo classificado

como parcialmente solúvel o que explica a similaridade de sua atividade com a do heteropoliácido solúvel.

Uma melhor compreensão do efeito de dopagem pode ser obtida pela análise dos gráficos da Figura 25 (página seguinte). A Figura 25(a) ilustra a existência de uma "quantidade ótima" de  $\text{Cs}^+$  por mol de catalisador sendo a proporção contida no catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  a mais eficaz no estudo em questão. Já a Figura 25(b), mostra que se um mínimo de prótons permanece presente no catalisador, um aumento na quantidade de césio aumenta a conversão da reação. Em linhas gerais, isso significa que, como os heteropolissais foram avaliados utilizando-se a mesma quantidade de catalisador (0,030 mol% em  $\text{H}^+$ ), para o heteropolissal totalmente substituído tem-se 0 mol%  $\text{H}^+$ /mol de  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  enquanto para o heteropoliácido o valor corresponde a 0,09 mol%  $\text{H}^+$ /mol de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 25 - Efeito da proporção de mol de  $\text{Cs}^+$  / mol de catalisador (a) e da quantidade de  $\text{H}^+$  em mol% / mol de catalisador (b) na reação de acetalização do furfural com metanol.<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (5 mmol); metanol (10 mL); catalisador (0,030 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura (25°C).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95% em todas as análises.

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

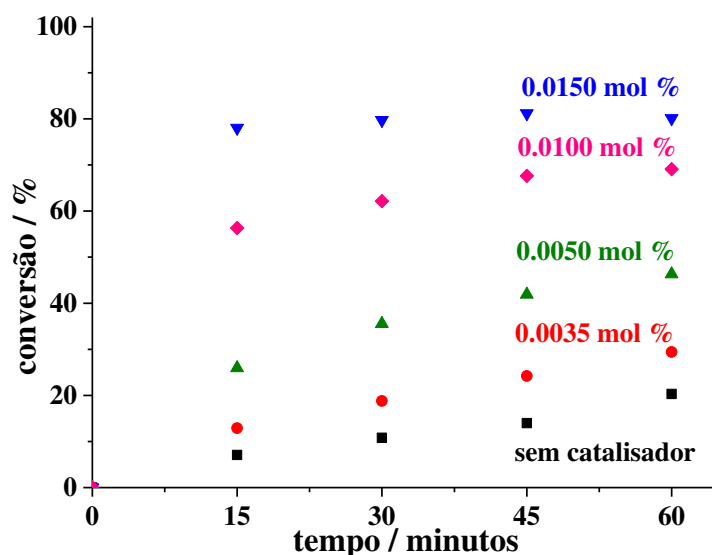
Assim, os resultados da Figura 25 destacam a importância dos íons  $\text{Cs}^+$  e  $\text{H}^+$  na acetalização do furfural com metanol. A relevância dos íons  $\text{H}^+$  além da presença dos íons  $\text{Cs}^+$  é evidenciada pela maior conversão alcançada na reação catalisada pelo ácido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  totalmente solúvel e na reação catalisada pelo sal parcialmente dopado com césio

$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  que possui o maior conteúdo de  $\text{Cs}^+$  e a menor quantidade de  $\text{H}^+$  remanescente.

#### 4.4.3. Efeito da quantidade de catalisador

Nos primeiros experimentos, o catalisador foi utilizado com uma quantidade de 0,030 mol% em  $\text{H}^+$  (Figura 23), porém, foi necessário ajustar as condições de reação, ou seja, uma estequiometria diferente de furfural para álcool metílico foi usada, ver Figuras 23 e 26. Estudos mostraram que, para as condições ajustadas (14,5 mmol de furfural e 8,8 mL de metanol), ao reduzir a quantidade de catalisador até 0,015 mol% em  $\text{H}^+$  não se observa nenhuma mudança significativa na conversão ou seletividade da reação. Portanto, são apresentados apenas os resultados com quantidade de catalisador abaixo desse nível (Figura 26).

Figura 26 - Efeito da quantidade de  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (mol% $\text{H}^+$ ) nas curvas cinéticas da reação de acetalização do furfural com metanol <sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (14,5 mmol); metanol (8,8 mL); temperature (25 °C).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95% em todas as análises.

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

É possível perceber, pela Figura 26, que uma baixa conversão foi atingida após 1h de reação independente do excesso de álcool utilizado para a reação na ausência de catalisador. Porém, quando a maior quantidade de catalisador foi empregada (0,0150 mol%  $H^+$ ), a conversão máxima foi plenamente alcançada nos primeiros 45 minutos de reação. Vale ressaltar que, como essa conversão não difere estatisticamente dos valores de conversão obtidos aos 15 e 30 minutos, em suma, pode-se dizer que a conversão quase total é obtida nos primeiros 15 minutos de reação.

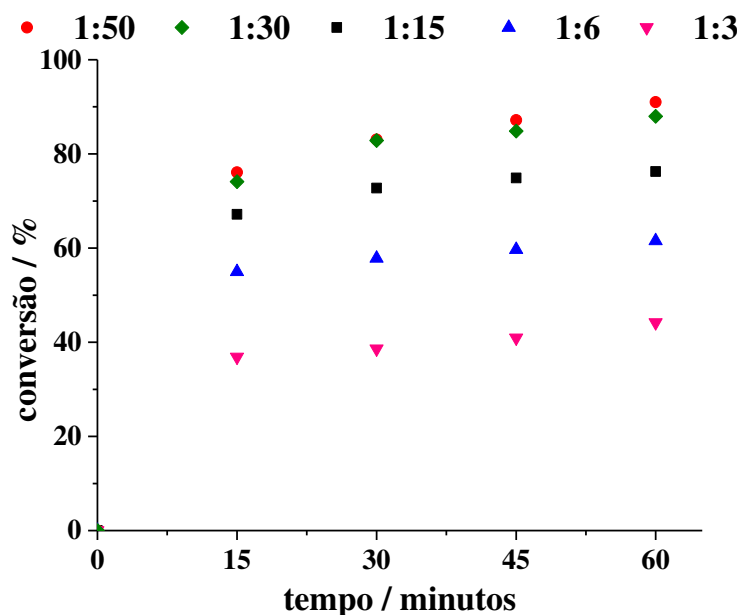
A influência da quantidade de catalisador na velocidade inicial da reação tornou-se mais perceptível quando o catalisador foi utilizado em concentrações inferiores a 0,0100mol%. Provavelmente, um número de sítios ácidos menor estava disponível o que pode ter dificultado a ativação de um maior número de moléculas reagentes.

Além disso, o efeito da quantidade de catalisador só pode ser observado quando a razão molar furfural:metanol foi modificada. Nas condições de reação iniciais, com o uso de 10 mL de metanol, não foi possível avaliar o efeito da quantidade visto que quantidades muito pequenas e muito grandes de catalisador apresentavam praticamente os mesmos resultados na conversão dessas reações.

#### **4.4.4. Efeito da estequiometria dos reagentes**

A variação da razão molar de furfural para metanol foi avaliada e demonstrou nitidamente que um excesso de álcool foi benéfico para o progresso da reação. Porém, é importante notar que o volume da reação foi mantido constante, assim, somente a proporção de catalisador para furfural permaneceu a mesma enquanto a proporção álcool para catalisador foi variável. Isso sugere que, provavelmente, o catalisador deve ativar, preferencialmente, as moléculas de furfural. Portanto, o efeito que a Figura 27 mostra é, de fato, o efeito do excesso de álcool.

Figura 27 - Efeito da razão molar furfural:metanol na reação de acetalização catalisada por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com alta quantidade de catalisador<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: catalisador (0,030 mol % de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura (25 °C); volume de reação (10 mL).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95 % em todas as análises.

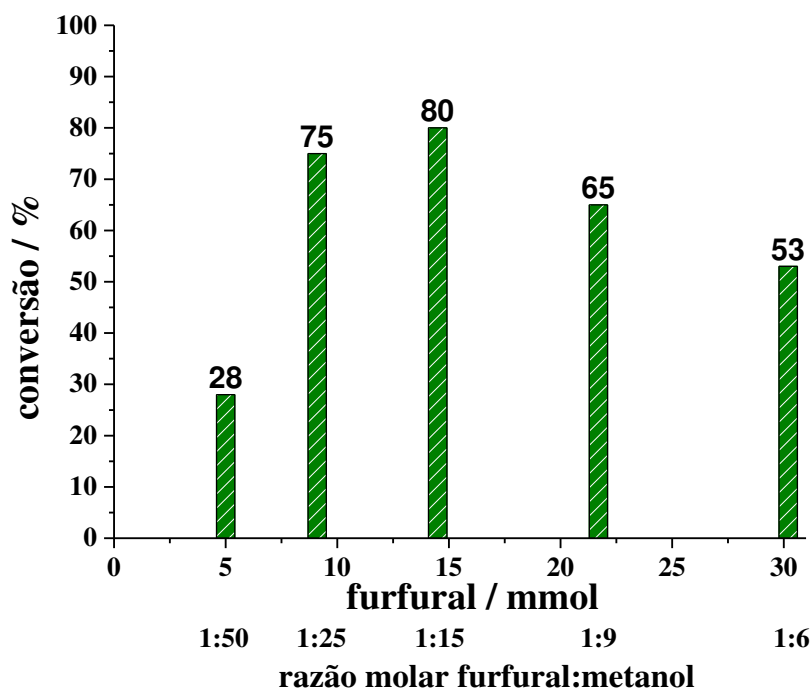
Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

Experimentos adicionais foram realizados, embora não apresentados neste trabalho, para verificar qual poderia ser o efeito de um excesso de álcool quando ambos os substratos forem utilizados em proporções variáveis, mas com o catalisador na mesma concentração (mol/L). Através deles foi possível verificar que nem sempre as maiores conversões são atingidas com um maior excesso de álcool. Esse aspecto só foi observado quando o catalisador estava com 0,030 mol %  $\text{H}^+$  em relação ao furfural fornecendo altas conversões. Por outro lado, uma carga de catalisador menor ( $< 0,030$  mol %) mostrou um resultado inesperado. Para manter constante o volume de reação, uma carga de furfural mais alta foi usada quando uma razão molar baixa de álcool para furfural foi necessária (Figuras 27 e 28). Como pode ser observado na Figura 28, uma quantidade de catalisador mais baixa (0,015 mol %) está presente, assim, menos moléculas de furfural foram ativadas mesmo na presença de um grande excesso de álcool.

A Figura 28 mostra esses dois aspectos positivos, ou seja, o número de moléculas de furfural ativadas (que depende da quantidade do catalisador) e o excesso de álcool. Esses

fatores são essenciais para explicar as conversões desta reação. Na razão molar de 1:15, mesmo com baixa carga de catalisador, as reações alcançaram altas conversões atingindo um valor máximo de 80 %.

Figura 28 - Efeito da razão molar furfural: metanol na reação de acetalização catalisada por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com baixa quantidade de catalisador<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: catalisador (0,015 mol % de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura (25°C); volume de reação (10 mL).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95% em todas as análises.

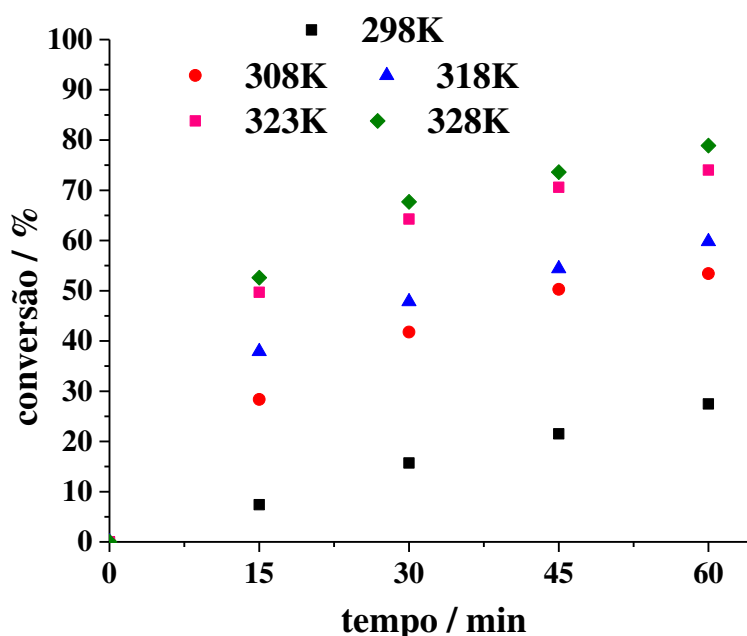
Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

Porém, quando a quantidade de álcool foi aumentada (1:25 e 1:50) as reações atingiram uma conversão menor devido à diminuição da concentração de furfural tendo elas apresentado as menores conversões. Por outro lado, reações com menor excesso de álcool (1:9 e 1:6) também forneceram conversões mais baixas. Esses dois efeitos cruzados não eram perceptíveis quando uma alta carga de catalisador foi utilizada (Figura 27).

#### 4.4.5. Impacto da temperatura na acetalização de furfural catalisada por $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ com $\text{CH}_3\text{OH}$

A temperatura da reação é um parâmetro importante que pode afetar tanto a velocidade inicial quanto a conversão final das reações. A Figura 29 mostra este efeito nas reações de acetalização de furfural com metanol catalisadas por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 29 - Curvas cinéticas das reação de acetalização do furfural com metanol catalisadas por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  em diferentes temperaturas<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (5 mmol); metanol (10 mL); catalisador (0,015 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ).

<sup>b</sup>A seletividade para o furfural dimetil acetal foi superior a 95% em todas as análises.

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

O caráter endotérmico dessa reação pode ser evidenciado devido ao aumento na temperatura fornecer uma maior conversão. Nenhuma mudança significativa na seletividade da reação foi observada. Quando a catálise dessas reações ocorre de forma homogênea, alguns catalisadores ácidos de Brønsted podem promover a acetalização do furfural mesmo em temperatura ambiente. Em trabalhos anteriores, ficou evidenciado que a atividade de catalisadores ácidos homogêneos à temperatura ambiente obedece à seguinte tendência:

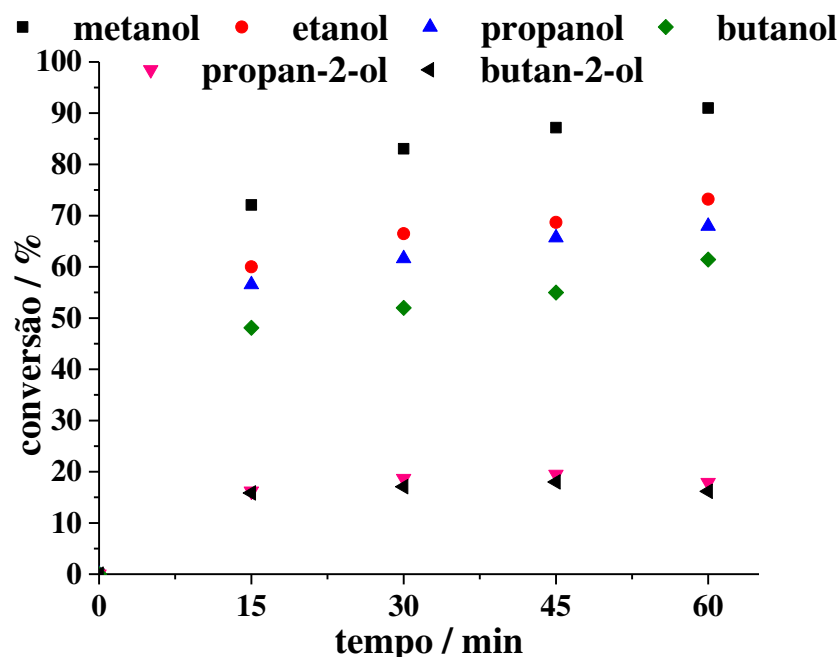
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{ácido p-toluenossulfônico}$  (Teixeira; Natalino; da Silva, 2020).

Todavia, quando são utilizados catalisadores sólidos, assim como sais de HPA de cério, presume-se que temperaturas mais elevadas sejam necessárias para que ocorra uma maior difusão dos reagentes líquidos em catalisadores porosos. Pressupõe-se que somente catalisadores sólidos com grande tamanho de poro catalisem de forma eficiente esta reação à temperatura ambiente (Rubio-Caballero *et al.*, 2014). Porém, a área superficial e a porosimetria deste sal de cério apresentaram resultados similares aos obtidos para os outros catalisadores aqui testados (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021). Portanto, esse aspecto é menos importante para esse efeito. Consequentemente, como demonstrado anteriormente, o efeito da temperatura pode ser atribuído aos aspectos que ocorrem em solução como o número efetivo de colisões dos reagentes (Tiwari *et al.*, 2020).

#### **4.4.6. Influências do álcool na acetalização de furfural catalisada por $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$**

De forma geral, a reatividade dos álcoois em reações envolvendo ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do substrato está associada a fatores estéricos. Assim, álcoois com menores cadeias carbônicas e grupos hidroxila com baixo impedimento estérico são os mais reativos. A Figura 30 mostra os principais resultados de conversão observados no estudo do efeito do tipo de álcool.

Figura 30 - Efeito do tipo do álcool na reação de acetalização do furfural catalisada por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



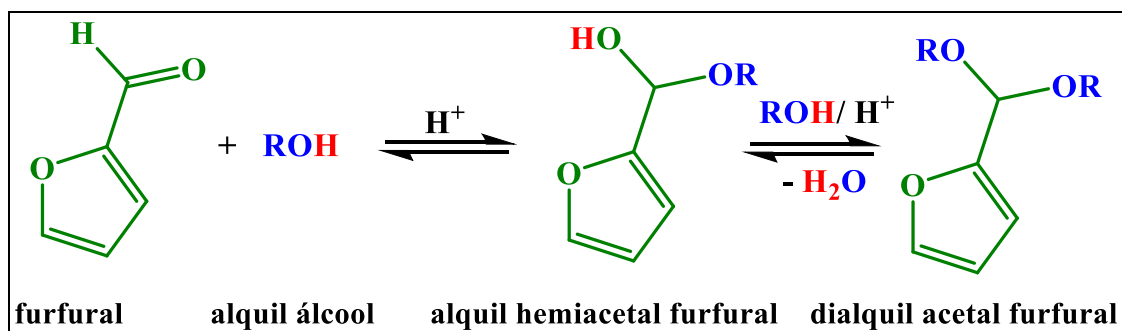
<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (5 mmol); catalisador (0,030 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ); volume de reação (10 mL).

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

A reatividade dos álcoois primários obedeceu à seguinte tendência:  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . É possível observar que um aumento no tamanho da cadeia carbônica diminui a capacidade da molécula de álcool de promover o ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do furfural o que levará à formação do hemiacetal e, posteriormente, do acetal. Já no caso dos álcoois iso-propílico e *sec*-butílico, que são ambos menos reativos devido ao impedimento estérico da hidroxila dificultando o ataque nucleofílico, foram alcançadas baixas conversões. É esperado que, certamente, o mesmo efeito ocorra para o álcool *terc*-butílico, no entanto, isso não pode ser verificado devido à sua incapacidade de solubilizar o furfural nestas condições de reação culminando em um sistema bifásico.

A seletividade da reação também foi um aspecto chave para distinguir a reatividade dos álcoois. Em geral, a reação de acetalização pode fornecer dois produtos (Esquema 2 – próxima página).

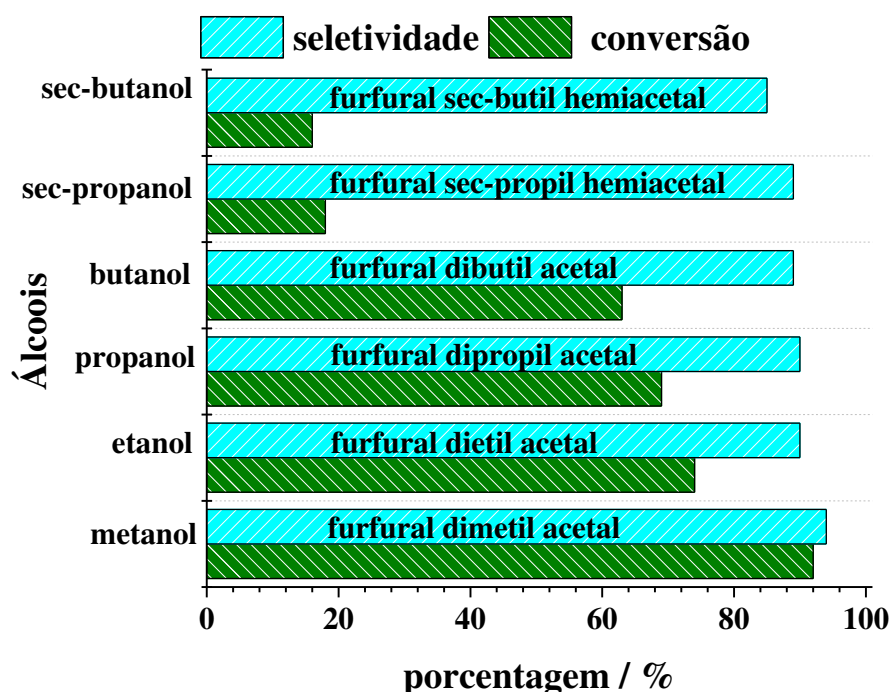
Esquema 2 - Reação de acetalização do furfural com alquil álcoois.



Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

Independentemente da conversão obtida nas reações com diferentes álcoois, uma alta seletividade sempre foi observada, sendo hemiacetal ou acetal os principais produtos. Entre os álcoois testados, aqueles com grupos hidroxila primários conduziram preferencialmente à formação de dialquilacetal. Em contrapartida, os álcoois secundários forneceram o alquil hemiacetal como produto principal (Figura 31).

Figura 31 - Conversão e selectividade das reações de acetalização do furfural com álcoois alquílicos catalisada por  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: furfural (5 mmol); catalisador (0,030 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ); volume de reação (10 mL).

Fonte: Autora (publicado em da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021) com modificações.

#### 4.5. Conclusões

A atividade de sais de heteropoliácidos de Keggin (HPAs) parcialmente dopados com cério em reações de acetalização de furfural com álcool alquílico foi avaliada. Três sais com diferentes heteropoliânions de Keggin foram inicialmente testados, sendo o fosfotungstato de cério ( $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) o catalisador mais ativo e seletivo para a síntese de furfural dimetil acetal. Uma especial atenção foi dada à investigação do papel dos íons  $\text{Cs}^+$  e  $\text{H}^+$  na acetalização do furfural.

O catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  apresentou o melhor desempenho entre as diferentes razões molares  $\text{Cs}^+:\text{H}^+$  estudadas após 1h de reação à temperatura ambiente com 0,030 mol%  $\text{H}^+$ . As influências dos principais parâmetros de reação foram avaliadas como temperatura, quantidade de cério, quantidade de prótons e tempo de reação. Os resultados mostraram que a

presença simultânea dos íons de cério e prótons no catalisador desempenha um papel essencial nessas reações, sendo a proporção molar ótima de 2,5:0,5. O escopo da reação foi estendido para os outros álcoois alquílicos onde um aumento no tamanho da cadeia carbônica acarretou em diminuição na conversão das reações. Além disso, quando álcoois secundários foram utilizados, observou-se que a seletividade para o acetal foi comprometida levando à formação preferencial de hemiacetal além da diminuição da conversão de furfural. Os curtos tempos de reação, as condições de reação brandas e o catalisador facilmente sintetizável são aspectos positivos deste protocolo.

## **Capítulo III**

**Síntese assistida por micro-ondas de  
5-hidroxi metilfurfural por  
fosfotungstato de cobre em um  
sistema bifásico.**

## 5.1. Introdução

O estudo da desidratação de carboidratos a 5-HMF representa um interesse antigo, e, mesmo não sendo um tema recente, ainda existe uma busca pelo desenvolvimento de metodologias para aumentar os rendimentos. Um fator crucial corresponde à formação de uma variedade de produtos secundários denominados "humins". Esses compostos são uma mistura de oligômeros e polímeros fortemente coloridos, solúveis e insolúveis e que, até o momento, não possuem uma caracterização estrutural detalhada. Como a frutose apresenta isômeros, as furanoses levam à formação do HMF enquanto as piranoses levam à formação de humins. Assim, rotas catalíticas que minimizem ou consigam inibir a formação de humins são altamente desejáveis (Akien; Qi; Horváth, 2012).

Processos de conversão de moléculas de plataforma derivadas de biomassa em produtos de alto valor agregado tem atraído grande atenção (Teixeira; Natalino; da Silva, 2020; Vilanculo; de Andrade Leles; da Silva, 2020). Neste sentido, o uso de HPAs de Keggin como catalisadores para conversão de hexoses em moléculas de plataforma foi já descrito, onde o ácido fosfotungstico foi usado como catalisador para obtenção de HMF a partir de diferentes fontes de carboidratos (Yang; Abu-Omar; Hu, 2012).

Neste sentido, este trabalho se propôs a desenvolver um processo de síntese de 5-HMF a partir da frutose utilizando sais heteropoliácidos substituídos com metais de transição.

## 5.2. Objetivos

### 5.2.1. Objetivo geral

- Avaliar a atividade catalítica de catalisadores HPAs ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) com os prótons substituídos por metais na produção de HMF a partir da frutose, em reações assistidas por micro-ondas (MWI) realizadas em um sistema bifásico água-acetato de etila.

### 5.2.2. Objetivos específicos

- Determinar qual o sal metálico do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o mais eficiente na conversão da frutose em HMF

- Nas reações com o mais eficiente catalisador, analisar a influência dos principais parâmetros reacionais como a quantidade de catalisador, tempo, temperatura de reação, composição do sistema bifásico, em reações de desidratação da frutose para produção de HMF

### **5.3. Materiais e métodos**

#### **5.3.1. Reagentes**

Todos os produtos químicos, como a frutose, foram adquiridos da Sigma-Aldrich e possuem grau de pureza analítico.

#### **5.3.2. Procedimento geral utilizado na síntese do HMF, sua quantificação e reuso do catalisador**

Em um tubo de vidro Pyrex, pesou-se a frutose (0,25 mmol) e, em seguida, ela foi dissolvida em solução aquosa previamente saturada com cloreto de sódio (1,0 mL). A esse sistema foi adicionado o catalisador heteropolissal (10 %m/m) e também o acetato de etila (4,0 mL). O tubo foi então selado e introduzido no reator de forno de micro-ondas (reator de micro-ondas CEM Discovery) onde a temperatura foi monitorada através de uma sonda interna. Esta mistura de reação foi agitada magneticamente e aquecida a 140 °C por 17,5 min, utilizando uma potência máxima de 75 W.

#### **Preparo das amostras de HMF para a quantificação**

A quantificação do HMF nas amostras das reações foi efetuada através da separação da fase orgânica. A água residual que poderia estar presente na fase orgânica foi removida com sulfato de sódio anidro. Posteriormente, foi realizada uma filtração dessa mistura que, em seguida, foi transferida para um balão volumétrico de 5,0 mL cujo volume foi aferido com acetato de etila. Depois, transferiu-se 238 µL dessa solução para um *vial* no qual também foi adicionado 762 µL de uma solução de 1,3,5-Trimetoxibenzeno (TMB) 1,31 mg mL<sup>-1</sup> em acetato de etila, de forma a atingir uma concentração de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> TMB na solução final.

## **Análise e quantificação do HMF**

As amostras, anteriormente preparadas de HMF, foram analisadas por CG-EM nas seguintes especificações: coluna Ultra Alloy 5, 30 m, DI 0,25 mm; gás transportador hélio; temperatura do injetor: 290 °C; a temperatura do forno era: 40 °C (2 min), com rampa aquecimento de 30 °C min<sup>-1</sup> até 250 °C (mantida por 1 min). O HMF foi quantificado com base em uma curva analítica com adição de padrão de 1,3,5-trimetoxibenzeno (TMB) com concentração fixa de 1,0 mg mL<sup>-1</sup>. O rendimento do HMF (%) foi calculado pela curva de calibração obtida com base na razão entre a área do HMF e do TMB.

## **Preparo das soluções padrão**

Foi preparado uma solução 1,00 mg mL<sup>-1</sup> de (TMB). Posteriormente, essa solução foi utilizada no preparo da solução estoque de HMF 5,0 mg mL<sup>-1</sup> e os padrões em diferentes concentrações. Foram preparadas as soluções nas concentrações de 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; e 2,00 mg mL<sup>-1</sup> através de diluições sucessivas a partir da solução estoque. Essas soluções foram injetadas (volume de injeção: 1 µL) em CG-EM para construir a curva de calibração.

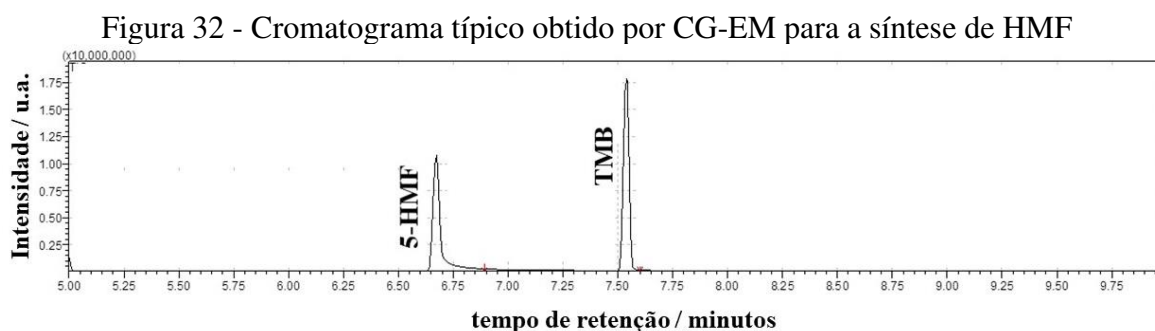
## **Reuso do catalisador**

A reciclagem do catalisador foi efetuada utilizando-se a fase aquosa da reação, que é composta por água, NaCl e o heteropolissal solúvel. A primeira execução foi realizada com as condições selecionadas. Nesse sentido, foram utilizados 0,25 mmol de frutose, 10 %m/m do catalisador heteropolissal, 1 mL de solução saturada de NaCl e 4,0 mL de acetato de etila. O tubo de vidro selado contendo esta mistura foi aquecido a 413 K em um reator de micro-ondas e mantido nesta temperatura por 17,5 min. Após o procedimento, realizou-se o resfriamento do sistema à temperatura ambiente seguida pela remoção do acetato de etila. Nesse mesmo tubo, adicionou-se uma nova carga de frutose (0,25 mmol) e 4,0 mL de acetato de etila. Então, o sistema retornou para o reator de micro-ondas e este procedimento foi repetido mais três vezes.

## 5.4. Resultados e discussão

Os resultados deste trabalho se encontram publicados na Cellulose (<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04623-5>) desde 23 de maio de 2022.

Inicialmente, realizou-se uma reação teste para verificar a atividade dos heteropolissais. A Figura 32 representa um cromatograma típico obtido para a reação de síntese do 5-HMF na presença de catalisador.



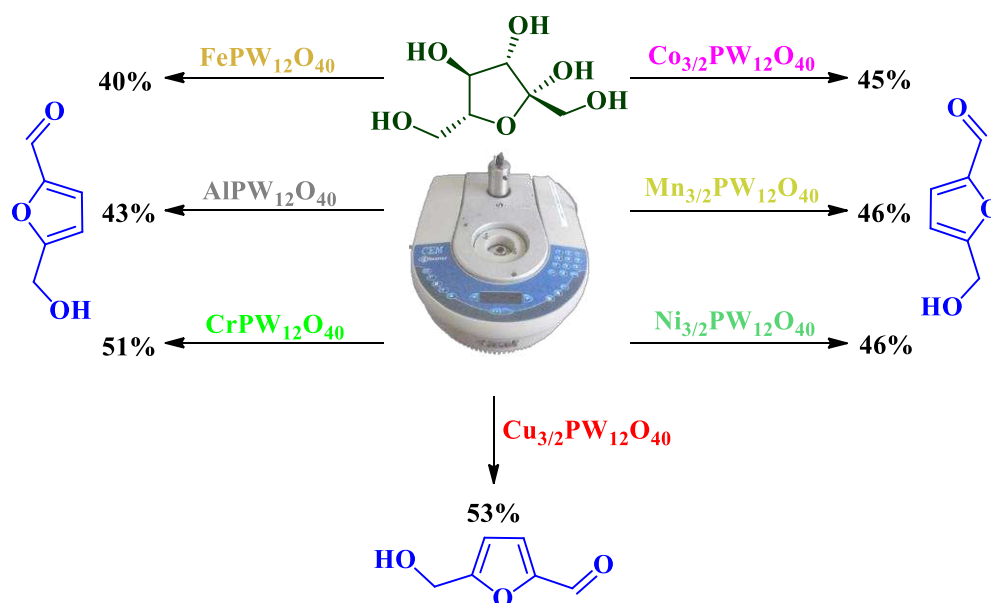
Fonte: Autora

### 5.4.1. Avaliação de diferentes catalisadores de fosfotungstato metálico na síntese de HMF

Uma triagem inicial com o objetivo de verificar o catalisador mais ativo e seletivo na conversão de frutose em HMF foi realizada. Os principais resultados são mostrados na Figura 33. É importante destacar que nesta etapa, as condições de reação não tinham sido otimizadas para atingir o rendimento máximo. Nosso objetivo aqui era avaliar todos os catalisadores nas mesmas condições.

Os rendimentos de HMF variaram de 40 a 53%, sendo as reações catalisadas pelos sais de fosfotungstato de cromo e cobre as mais eficientes. Inicialmente, esperávamos que os catalisadores com maior força de acidez, ou seja, aqueles com valores de  $E_i$  mais altos (Figura 17) alcançassem maiores rendimentos de HMF.

Figura 33 - Rendimentos de HMF (%) alcançados nas reações de desidratação da frutose catalisadas por fosfotungstatos metálicos<sup>a</sup>.



<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (5 %m/m), temperatura (140 °C), micro-ondas (MW), Sistema bifásico (acetato de etila (AcOEt) (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (10 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Surpreendentemente, embora o catalisador  $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$  tenha apresentado uma acidez forte e sua reação tenha alcançado também um alto rendimento de HMF, as reações na presença de  $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$  ou  $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$ , que também apresentaram uma alta força de acidez, atingiram rendimentos menores (Figura 33). Por outro lado, o  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  que teve um valor de  $E_i$  quase igual ao  $E_i$  medido para  $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$ , sugerindo que ambos têm uma força de acidez semelhante, obteve o maior rendimento. Isso implica que, provavelmente, o sucesso da reação depende de outros aspectos que podem estar além da força de acidez dos catalisadores. Com base nesses resultados, pode-se concluir que, embora necessária, a força da acidez de Brønsted não deve ser demasiadamente forte, para evitar reidratação adicional do HMF, consequentemente, um dos ácidos mais fortes não será necessariamente o melhor catalisador (Guo *et al.*, 2018).

Ressalta-se que esta reação ocorre em fase aquosa, portanto, foram realizadas medições de pH para verificar a acidez do meio reacional após a adição do heteropolissal (Tabela 3). Também são apresentados os resultados para os três Keggin HPAs e seus respectivos heteropolissais de cobre (Tabela 4).

Tabela 3 - Medidas de pH de soluções aquosas na presença de ácido fosfotúngstico e seus sais substituídos com metais.

| <b>Catalisador</b>                           | <b>pH inicial</b> |
|----------------------------------------------|-------------------|
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$      | 3,2               |
| $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | 3,2               |
| * $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$            | 3,3               |
| $\text{Co}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | 3,2               |
| $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$              | 3,2               |
| * $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$            | 3,3               |
| $\text{Mn}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | 3,2               |
| $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | 3,2               |

\*Sais parcialmente solúveis

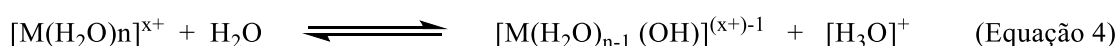
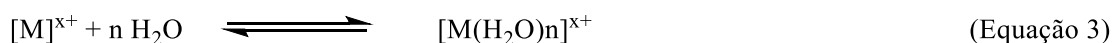
Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Tabela 4 - Medidas de pH de soluções aquosas na presença de heteropoliácidos de Keggin e seus respectivos sais substituídos com cobre.

| <b>Catalisador</b>                            | <b>pH inicial</b> |
|-----------------------------------------------|-------------------|
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$       | 3,2               |
| $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  | 3,2               |
| $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$      | 3,0               |
| $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | 3,0               |
| $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$      | 3,4               |
| $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$     | 4,2               |

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

O valor de pH das soluções foi de 3,3 (AlPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, FePW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), que eram parcialmente solúveis e de 3,2 para todos os outros sais solúveis. Estes valores de pH muito próximos são consequência do efeito nivelador da água. O meio aquoso torna-se ácido devido à hidrólise de cátions metálicos, que geram cátions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Equações 3 e 4).



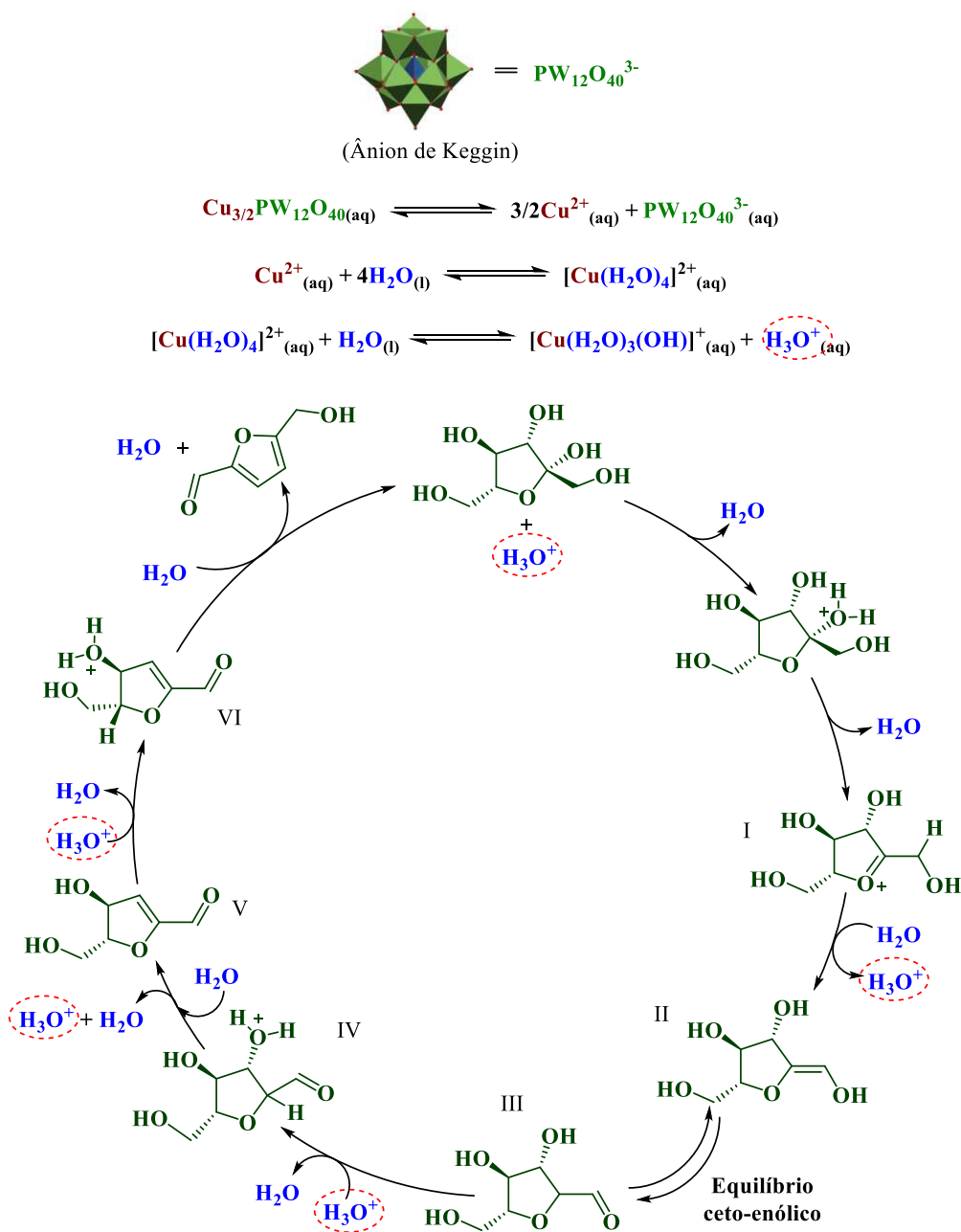
#### 5.4.1.1. Discussão mecanística

É natural supor que os prótons sejam cruciais nesses processos catalíticos e, portanto, atuarem como os principais sítios ativos. Desse modo, no Esquema 3 foi proposta uma via de reação que pode ser útil para explicar como eles são gerados no meio de reacional e como podem participar das etapas que levam à conversão de frutose em HMF. No entanto, o fosfotungstato de cobre não possui prótons.

A literatura descreve que sais de metais de transição podem ser hidrolisados gerando cátions hidrônio em soluções aquosas (Equações 3 e 4). Supõe-se que o mesmo ocorre com o fosfotungstato de cobre (Esquema 3). Depois, a reação provavelmente prossegue como as típicas reações catalisadas por ácido de Brønsted (Esquema 3).

A primeira etapa começa com a protonação da hidroxila ligada ao carbono anomérico da frutose, seguida pela perda de uma molécula de água e a formação do íon oxônio (intermediário I). Subsequentemente, a água remove o β-hidrogênio do íon oxônio, formando um enol (intermediário II) que está em equilíbrio tautomérico (ceto-enólico) (intermediário III). A partir do intermediário aldeído, ocorre a protonação de uma segunda hidroxila (intermediário IV), seguida da perda de outra molécula de água, levando à formação de um aldeído α,β-insaturado (intermediário V). Finalmente, a protonação da hidroxila secundária (intermediário VI), seguida pela desidratação, leva à formação da molécula de HMF (Esquema 3) (Van Putten *et al.*, 2013).

Esquema 3 - Ciclo catalítico proposto para a síntese de HMF.



Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Gomes et al. avaliaram previamente a atividade do ácido fosfotungstíco e seus sais de cério puros ou suportados em matrizes como a sílica mesoporosa MCM-41 e concluíram que embora  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-41}$  tenha sido um catalisador sólido eficiente, ele foi menos ativo que o ácido solúvel (LIU, Anqiu *et al.*, 2014). Eles atribuíram essa atividade mais alta a maior força da acidez de Brønsted do HPA. No entanto, sabe-se que quando um sítio de acidez de Lewis é introduzido no catalisador, pode ocorrer um efeito positivo. Por exemplo, Lai et al.

investigaram a conversão de glicose em HMF e verificaram que o rendimento obtido na presença de  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi maior do que na presença do catalisador  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (Lai *et al.*, 2021). Esses autores atribuíram esse efeito à acidez de Lewis dos cátions  $\text{Ag}^+$ , que favorecem a isomerização do esqueleto carbônico da glicose em frutose e, conseqüentemente, a formação de HMF. Aqui, como se está partindo da frutose a etapa de isomerização não é necessária.

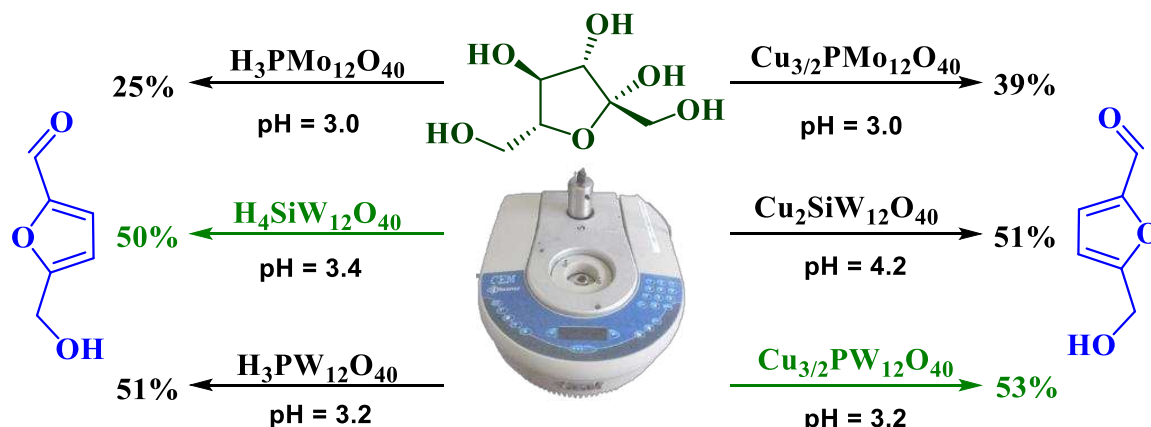
Embora o mecanismo descreva como a reação ocorre na presença de cátions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ainda não está claro como os cátions de cobre podem participar diretamente dessa reação. Com base nesses resultados, pode-se concluir que além de participar da geração de cátions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o próprio cátion metálico também deve desempenhar um papel essencial no processo catalítico, possivelmente, promovendo as etapas de desidratação. Outra possibilidade é que o heteropolissal de cobre minimize a formação de humins que podem ser formadas a partir da polimerização do HMF, aumentando assim o rendimento.

Portanto, prosseguiu-se com a investigação para um melhor entendimento desse sistema catalítico. Embora o  $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$  também tenha sido muito ativo, devido ao maior rendimento de HMF obtido na reação catalisada por  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , ele foi selecionado para avaliar o efeito de outras variáveis da reação. Além disso, o cromo é considerado tóxico.

#### **5.4.2. Efeito do heteropoliânion na atividade de sais heteropoliácidos trocados por cobre na desidratação de frutose para sintetizar HMF**

A desidratação da frutose em sistema bifásico foi realizada na presença de diferentes HPAs, bem como na presença de seus sais trocados por cobre (Figura 34). Todas as reações foram assistidas por irradiação por micro-ondas.

Figura 34 - Efeito do ânion de Keggin no rendimento de HMF (%) alcançados nas reações de desidratação da frutose catalisadas por heteropoliácidos e seus sais de cobre<sup>a</sup>.



<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (5 %m/m), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (10 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

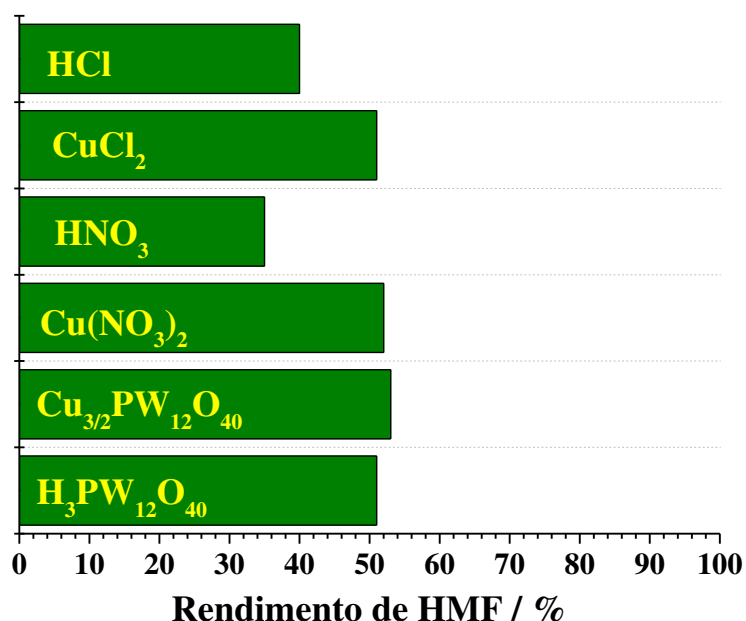
Independentemente do ânion de Keggin, os sais de cobre trocados sempre foram mais eficientes que o ácido precursor. Isso significa que a troca de prótons pelo cobre teve um efeito positivo na atividade dos catalisadores. As medições de pH realizadas na solução após a adição do catalisador mostraram que, semelhante ao observado nas reações com os demais sais, o pH esteve sempre próximo de 3,2, exceto quando  $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o catalisador. Mais uma vez, é demonstrado que a presença de cobre teve uma influência fundamental, possivelmente mais importante do que a acidez de Brønsted, uma vez que as soluções com o mesmo pH alcançaram rendimentos diferentes, ou seja, um rendimento de 39 % para o  $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  contra 53 % para o  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Outra conclusão importante é que o ânion presente no sal de Cobre também desempenha um papel relevante. Assim, mesmo com um teor igual de cobre, as reações na presença de sais de fosfotungstato ou fosfomolibdato apresentaram diferentes rendimentos de HMF atingindo os valores de 53 e 39%, respectivamente (Figura 34). Provavelmente, esses heteropoliânions devem atuar também para estabilizar as espécies protonadas geradas durante o processo.

### 5.4.3. Efeito do tipo de ânion na atividade de sais de cobre em reações de desidratação de frutose para sintetizar HMF

Para investigar ainda mais o efeito do ânion presente no sal de Cobre, foram realizadas reações com diferentes catalisadores e os principais resultados são mostrados na Figura 35.

Figura 35 - Efeito do tipo de ânion no rendimento de HMF (%) alcançados nas reações de desidratação da frutose catalisadas por ácidos e seus sais de cobre<sup>a</sup>.



<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (5 %m/m), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (10 min).

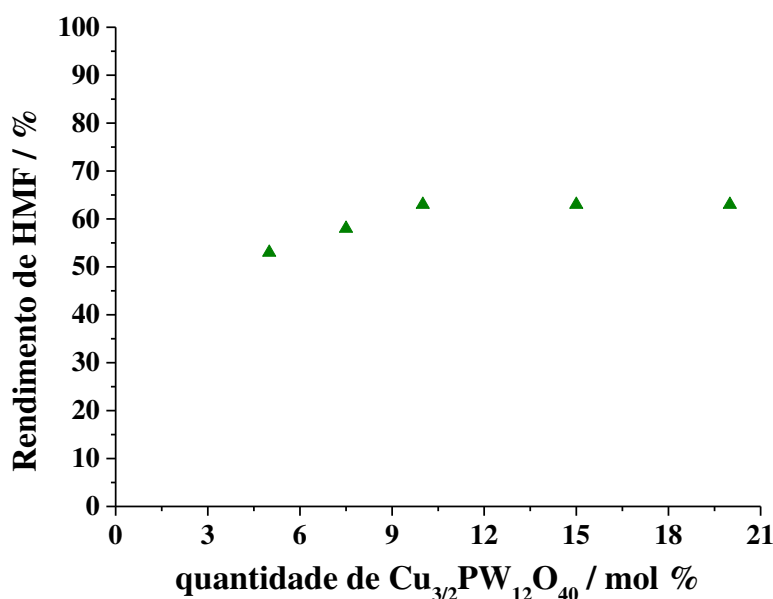
Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Em todas as reações, os sais de cobre foram mais eficazes que os respectivos ácidos de Brønsted. Possivelmente, catalisadores ácidos de Brønsted podem polimerizar o HMF, reduzindo consequentemente sua seletividade bem como seu rendimento. Além disso, descobrimos que as reações catalisadas por cloreto ou nitrato de cobre atingiram quase o mesmo rendimento de HMF que o fosfotungstato de cobre. Embora mais baratos que o fosfotungstato, esses sais são mais corrosivos e podem gerar subprodutos devido à adição de íons cloreto ou nitrato ao HMF.

#### 5.4.4. Avaliação das principais variáveis de reação

Para avaliar a influência da quantidade de catalisador no rendimento de HMF, todos os outros parâmetros de reação foram mantidos constantes (Figura 36).

Figura 36 - Rendimento de HMF alcançados em reações de desidratação da frutose catalisadas por ácidos de Brønsted ou sais de cobre<sup>a</sup>

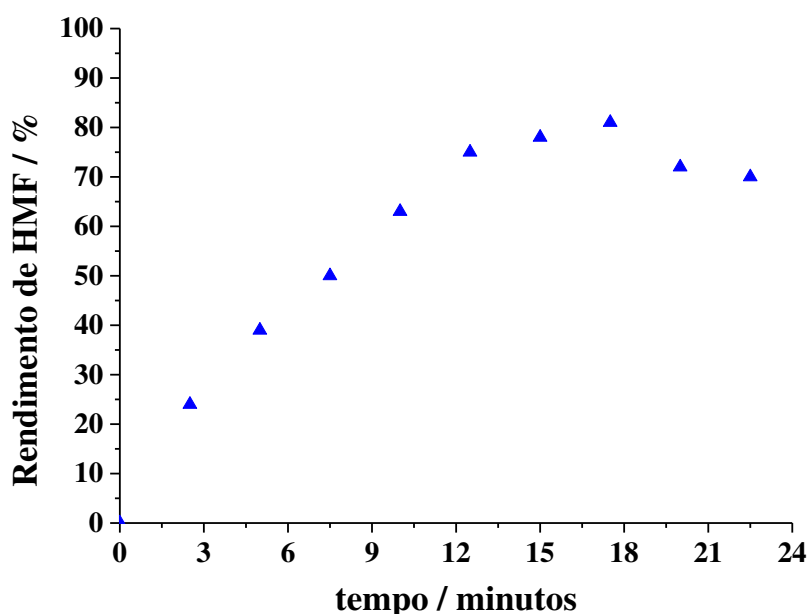


<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (variável), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (10 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Um aumento na quantidade de catalisador teve um efeito positivo no rendimento de HMF até 10 %m/m. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento de sítios ativos em solução devido à maior concentração de catalisador. No entanto, para quantidades de catalisador superiores a 10 %m/m nenhum efeito benéfico foi verificado. É possível que nestas condições o equilíbrio da reação dentro do intervalo de tempo avaliado tenha sido alcançado. Portanto, a quantidade de 10 %m/m de catalisador foi selecionada para prosseguir no estudo dos demais efeitos. O passo seguinte consistiu na investigação da variação do rendimento de HMF ao longo do tempo (Figura 37).

Figura 37 - Efeitos dos diferentes tempos de reação na desidratação da frutose catalisada por  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



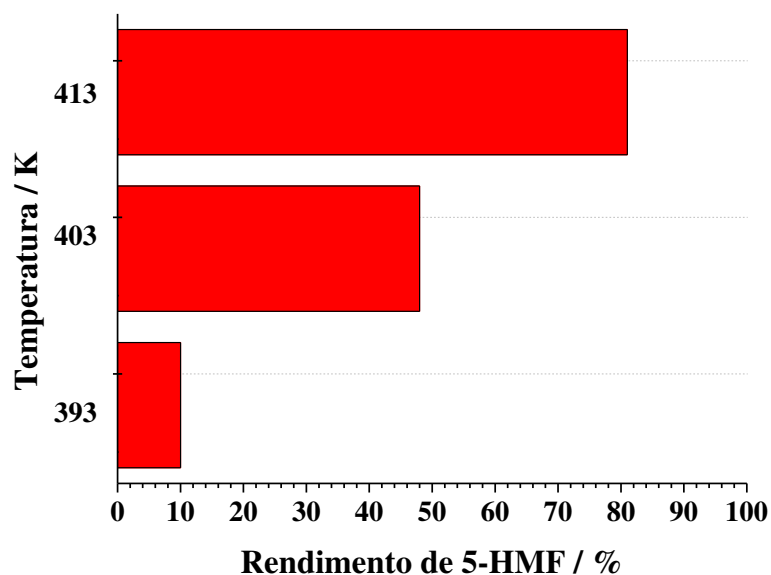
<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (10 %m/m), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (variável).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

O rendimento de HMF foi aumentando gradativamente quando a reação foi realizada por períodos de tempo maiores. No entanto, o rendimento máximo foi alcançado em um tempo de 17,5 min de reação. Reações realizadas em períodos mais longos levam a uma diminuição do rendimento de HMF, provavelmente, devido à sua polimerização em huminas.

Outro parâmetro importante é a temperatura da reação. Não foi possível avaliar temperaturas acima de 413 K devido às limitações do reator micro-ondas, pois ao fazer experimentos a 423 K o acetato de etila (ponto de ebulição de 350 K) foi perdido devido à alta pressão no sistema. A Figura 38 mostra os resultados da reação realizada em três níveis de aquecimento (393, 403 e 413 K) em sistema bifásico contendo o catalisador solúvel.

Figura 38 - Efeito da temperatura no rendimento de HMF em reações de desidratação da frutose por  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



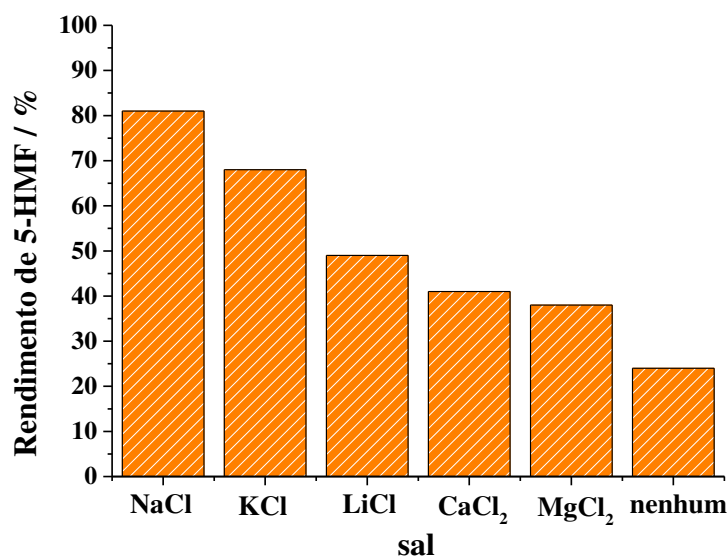
<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (10 %m/m), temperatura (variável), MW, Sistema bifásico (AcOEt (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (17,5 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Os rendimentos caem consideravelmente para 46% a 403 K e 10% a 393 K. Portanto, como o maior rendimento foi obtido na temperatura mais alta, tem-se uma evidência do caráter endotérmico da reação.

A composição do sistema bifásico é um aspecto que pode afetar drasticamente o rendimento da reação. Isso ocorre principalmente porque, embora a reação ocorra na fase aquosa, a fase orgânica atua extraíndo o produto formado. Para diminuir a solubilidade do HMF na solução aquosa e favorecer sua migração para a fase orgânica, a reação é realizada em solução saturada. Diferentes sais podem afetar distintamente a força iônica de uma solução aquosa e, conseqüentemente, afetar o rendimento da reação. A Figura 39 mostra os rendimentos de HMF obtidos em reações com a fase aquosa saturada utilizando diferentes compostos iônicos.

Figura 39 - Efeito do sal presente na solução aquosa saturada no rendimento de HMF em reações de desidratação da frutose catalisadas pelo  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (10 %m/m), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt (4 mL)/solução aquosa saturada de NaCl (1mL)), tempo (17,5 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Quando nenhum sal foi utilizado, apenas um baixo rendimento de HMF foi alcançado (24%, Figura 39). Este resultado pode ser explicado pelo efeito salting-out (Görgényi *et al.*, 2006). Quando uma solução está saturada com íons, a solubilidade de outros solutos fica comprometida. Esses íons interagem fortemente com as moléculas de água, por meio de interações íon-dipolo, diminuindo a solubilidade do HMF no meio aquoso. Consequentemente, isso faz com que ele migre de forma mais eficiente para a fase orgânica extratora. Isso explica porque todos os sistemas avaliados contendo sais têm um melhor rendimento para HMF, uma vez que é extraído de forma mais eficiente em sua presença, evitando também reações paralelas que podem ocorrer na fase aquosa (Esteban; Vorholt; Leitner, 2020).

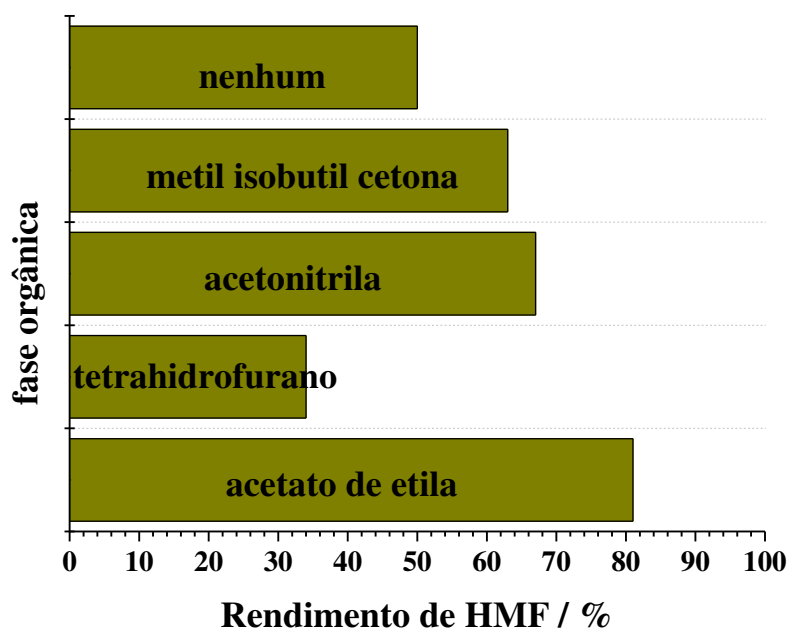
Em geral, os melhores resultados são observados para sistemas com os sais NaCl (81%) e KCl (67%), o que indica uma melhor eficiência de extração de HMF para sistemas contendo os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . Por outro lado, na solução saturada com LiCl, apenas um rendimento de 49% foi alcançado. Espera-se que cátions com menor raio sejam mais

eficientes para saturar esta solução e, conseqüentemente, possam favorecer a remoção de HMF em direção à fase orgânica.

As reações realizadas em soluções saturadas com  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgCl}_2$  alcançaram rendimentos de 41% e 37%, respectivamente; os rendimentos foram menores e observou-se a formação de huminas. Esse menor rendimento pode ser atribuído ao maior raio iônico dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , que requerem um número maior de moléculas de água para serem completamente hidratados. Quanto menor o raio de hidratação do cátion, maior o efeito de salting-out, o que leva a uma maior eficiência de extração de HMF e, conseqüentemente, uma menor ocorrência de reações paralelas na fase aquosa (Saha; Abu-Omar, 2014). Interessante que esse efeito não foi observado quando comparado ao rendimento de HMF de  $\text{NaCl}$  e  $\text{LiCl}$ .

A polaridade da fase orgânica bem como as forças intermoleculares existentes podem favorecer a remoção do HMF da fase aquosa. Este efeito foi investigado utilizando-se as condições otimizadas e diferentes solventes orgânicos. Os principais resultados são mostrados na Figura 40.

Figura 40 - Efeito da fase orgânica no rendimento de HMF em reações de desidratação da frutose catalisadas por  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (10 %m/m), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico variável/ solução aquosa saturada (4:1)), tempo (17,5 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

A seleção dos solventes orgânicos utilizados para comparação com o acetato de etila foi realizada com base na literatura como segue: MIBC (Lucas *et al.*, 2020), acetonitrila (Wrigstedt; Keskiväli; Repo, 2016) e tetrahidrofurano (FANG *et al.*, 2018) (Figura 35). As reações realizadas com acetato de etila como fase orgânica continuaram sendo as de maior rendimento de HMF (81%), seguidas das de acetonitrila (65%) e MIBC (60%). Dentre os solventes orgânicos testados, o tetrahidrofurano foi o pior extrator, atingindo o menor rendimento de 32%, que também foi inferior ao rendimento obtido em um sistema sem a fase de extração (cerca de 46% de rendimento). O desempenho superior do acetato de etila pode ser atribuído à sua menor constante dielétrica e seu baixo momento de dipolo (Tabela 5). Assim, suas propriedades físicas parecem ter um efeito sinérgico que favorece a extração dessas moléculas do produto de uma fase aquosa.

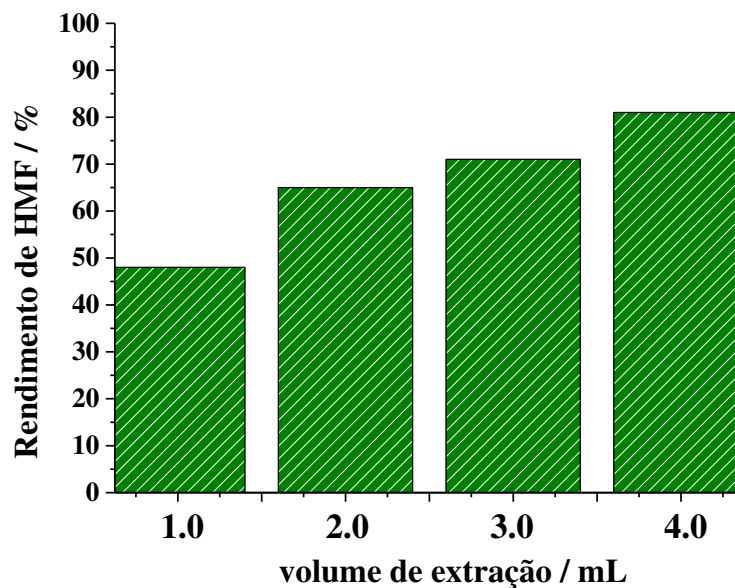
Tabela 5 - Propriedades físicas dos solventes

| <b>Solvente</b>     | <b>Polaridade</b> | <b>Constante<br/>Dielétrica (25 °C)</b> | <b>Momento de<br/>Dipolo<br/>(D, Debye)</b> |
|---------------------|-------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Acetato de Etila    | 4,4               | 6,02                                    | 2,88                                        |
| Acetonitrila        | 5,8               | 37,50                                   | 3,71                                        |
| Tetrahidrofurano    | 4,0               | 7,58                                    | 1,75                                        |
| Metilisobutilcetona | 4,7               | 13,11                                   | -                                           |
| Água                | 9,0               | 80,10                                   | 1,85                                        |

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

Por fim, também foi avaliada a possibilidade de redução do volume de acetato de etila utilizado na extração. A extração foi feita com diferentes volumes (4,0, 3,0, 2,0 e 1,0 mL: Figura 41) e verificou-se que uma redução do volume utilizado para extrair o HMF desencadeou uma queda nos rendimentos. Isso pode ser explicado pela limitação causada pela diminuição do volume da fase de extração, o que restringe a quantidade de HMF extraída e isso leva a reações paralelas na fase de reação, como reações de autocondensação de HMF que produzem huminas (Lucas *et al.*, 2020).

Figura 41 - Efeito do volume de extração no rendimento de HMF em reações de desidratação da frutose catalisadas por  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



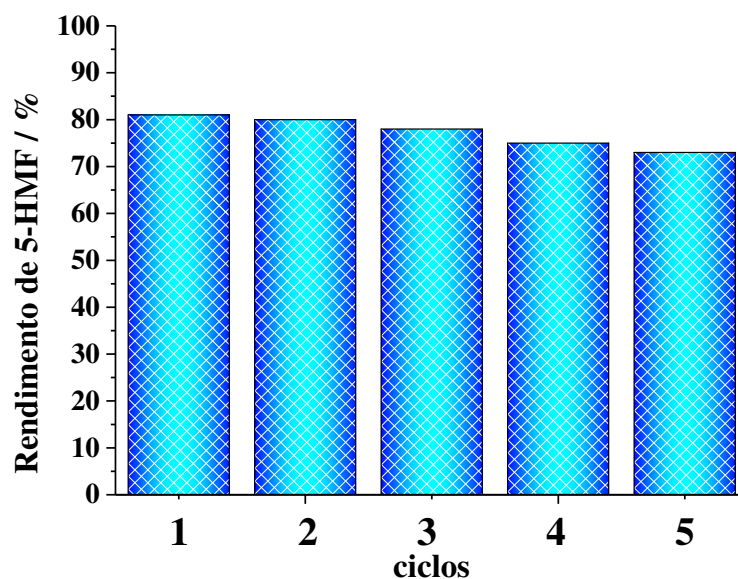
<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (10%*m/m*), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt/ solução aquosa saturada de NaCl), tempo (17,5 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

#### 5.4.5. Reciclagem de catalisador

Visando a geração mínima de resíduos e tornando o processo mais sustentável e viável, de acordo com os princípios da química verde, a reciclagem de  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi avaliada e a Figura 37 mostra os principais resultados. Assim, a fase aquosa e o catalisador foram reciclados por mais quatro ciclos (Fig. 42). A atividade do catalisador apresentou uma pequena variação dentro dos cinco ciclos sucessivos de reutilização, e o rendimento de HMF diminuiu apenas de 81 para 77%.

Figura 42 - Reciclagem do catalizador em reações de desidratação da frutose catalisadas por  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: frutose (0,25 mmol), catalisador (10%*m/m*), temperatura (140 °C), MW, Sistema bifásico (AcOEt/ solução aquosa saturada de NaCl), tempo (17,5 min).

Fonte: Autora (publicado em Castro *et al.*, 2022) com modificações.

## 5.5. Conclusões

Neste trabalho, foi avaliada a atividade de sais heteropoliácidos de Keggin substituído com metais como catalisadores para a produção de HMF em reações assistidas por micro-ondas realizadas em um sistema bifásico água-acetato de etila. Dentre os heteropoliácidos e sais avaliados,  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o catalisador mais ativo e seletivo. Foram avaliados os efeitos das principais variáveis de reação. Dentre os solventes investigados, o acetato de etila foi a melhor escolha, devido ao menor momento dipolar e baixa constante dielétrica, que mostraram um efeito sinérgico fornecendo melhores resultados quando comparado aos outros solventes. O cloreto de sódio promoveu o efeito de salting-out mais eficiente. Nas condições otimizadas 140 °C,  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (10 mol%), sistema bifásico (acetato de etila (4 mL) / solução aquosa saturada de NaCl (1 mL), um rendimento de HMF de 81% foi alcançado após 15 min em MWI. O melhor desempenho do  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  é consequência da acidez de Lewis do  $\text{Cu}^{2+}$ , que permite que ele possa se coordenar com as moléculas de água e, consequentemente, liberar íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , conforme demonstrado pelas medidas de pH, que podem promover a desidratação da frutose.

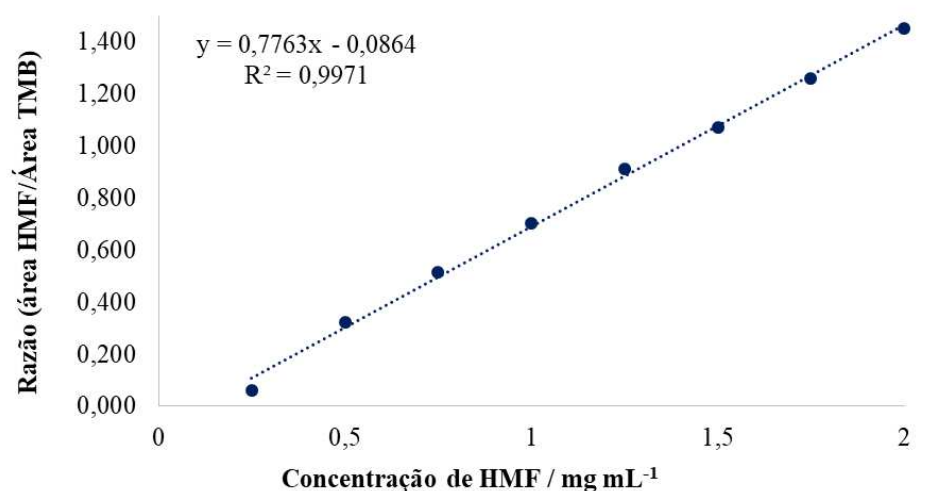
No entanto, comparando o desempenho superior de  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com os obtidos por heteropoliácidos ou ácidos minerais de Brønsted, pode-se concluir que uma grande quantidade de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  pode comprometer o rendimento de HMF, provavelmente, devido à reidratação da frutose ou formação de huminas. Outros sais de cobre permitiram concluir que o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  desempenha um papel essencial nesta reação, porém, como os diferentes heteropolissais de cobre tiveram desempenhos diferentes, sugere-se que o ânion também desempenha um papel importante. Propõem-se que o ânion deve agir para estabilizar as espécies protonadas formadas durante a reação. Este trabalho pode trazer uma nova aplicação de sais de polioxometalatos, em particular o fosfotungstato de cobre, como um catalisador reciclável, solúvel em água e menos corrosivo em biorrefinarias modernas e abrir, assim, uma nova rota onde reações assistidas por MW realizadas em sistemas bifásicos podem tornar os processos industriais para a conversão de biomassa mais sustentáveis e verdes.

## APÊNDICES

### Curva analítica do HMF

Curva analítica obtida para o HMF, com faixa de linearidade entre as concentrações de  $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$  e  $2,00 \text{ mg mL}^{-1}$ . Foi obtida a equação da reta,  $y = 0,7763 [\text{HMF}] - 0,0864$ , com  $R^2 = 0,9971$ , o que demonstra um bom coeficiente de determinação.

#### APÊNDICE -3 - Curva analítica utilizada para quantificação de HMF



Fonte: Autora

## **Capítulo IV**

### **Esterificação do ácido levulínico por heteropolissais de cézio**

## 6.1. Introdução

O ácido levulínico é um importante composto de biorrefinaria classificado pelo Departamento de Energia dos EUA como “top 10” (Holladay JE, Bozell JJ, White JF, 2004). Isso se deve ao seu amplo potencial de conversão em diversos combustíveis ou produtos químicos renováveis (Raspolli Galletti *et al.*, 2020).

Dentre os compostos obtidos a partir do ácido levulínico, destacam-se os ésteres, como os levulinatos de alquila, que possuem uso como bioaditivos de óleo diesel e gasolina e podem, inclusive, serem adicionados ao combustível líquido (0,5 a 20% em volume). Outro ponto interessante é o uso de um álcool de origem renovável, como o etanol, para tornar a obtenção desses ésteres mais sustentável (Christensen *et al.*, 2011).

Tradicionalmente, as reações de esterificação ocorrem pela reação do ácido carboxílico com álcool alquílico catalisadas por ácido de Lewis ou de Brønsted em uma fase homogênea (Li, Ya Lan *et al.*, 2021; Pinheiro; Chaves; da Silva, 2019). Esses processos homogêneos apresentam alguns inconvenientes uma vez que os catalisadores líquidos são dificilmente separados e reutilizados, além de serem corrosivos (Corma; García, 2003). Nesse sentido, materiais que possam atuar nesses processos de forma heterogênea são mais interessantes. O uso de catalisadores ácidos suportados em matrizes sólidas, como zeólitas, ancoradas em líquidos iônicos, ou como resinas sulfônicas visa contornar os problemas de processos homogêneos (Bringué *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2012; Song *et al.*, 2016).

Uma classe de compostos que se destaca por seu uso em reações de esterificação são os heteropoliácidos Keggin (HPAs). Esses catalisadores possuem elevada acidez e podem ser utilizados de forma homogênea ou heterogênea quando suportados em uma matriz sólida (Bhat; Mal; Dutta, 2021). Além disso, os HPAs de Keggin podem ser facilmente convertidos em heteropolissais para atuarem como catalisadores heterogêneos. Isso ocorre com a substituição de seus prótons por cátions volumosos (raio iônico  $> 1,3 \text{ \AA}$ ) (Raveendra *et al.*, 2016a). Um exemplo de sucesso são os heteropolissais de cério que são amplamente explorados em uma série de reações como oxidação, esterificação ou eterificação (Batalha *et al.*, 2020; da Silva, Márcio José *et al.*, 2021; Timofeeva *et al.*, 2001).

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta um estudo da atividade catalítica de sais heteropoliácidos de Keggin, cujos prótons foram total ou parcialmente substituídos por  $\text{Cs}^+$ , em reações de esterificação de ácido levulínico com álcoois alquílicos.

## 6.2. Objetivos

### 6.2.1. Objetivo geral

- Avaliar a atividade catalítica de Keggin HPAs ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) com os prótons parcial ou totalmente substituídos por íons  $\text{Cs}^+$  em reações de esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois alquílicos.

### 6.2.2. Objetivos específicos

- Determinar qual sal de cério é mais eficiente na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.
- Nas reações com o catalisador mais eficiente, avaliar a influência dos principais parâmetros reacionais como a quantidade de catalisador, tempo, temperatura de reação e tipo de álcool em reações de esterificação do ácido levulínico.

## 6.3. Materiais e métodos

### 6.3.1 Reagentes

Todos os produtos químicos e solventes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento prévio. O ácido levulínico e todos os álcoois alquílicos (metanol, etanol, propanol, butanol e isopropanol) foram obtidos da Sigma-Aldrich (> 99% em peso) assim como os ácidos fosfomolibdico, fosfotúngstico e silicotúngstico (99% em peso).

### 6.3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico

Os ensaios catalíticos foram realizados em tubo de vidro selado (25 mL), sob agitação magnética constante em banho termostático de glicerina a 120 °C. Tipicamente, adicionou-se ao reator o ácido levulínico, o padrão interno (dodecano) e o álcool adequado quando a temperatura se mostrou estável. Em seguida, a reação foi iniciada pela adição de catalisador sólido.

A análise quantitativa do progresso da reação foi monitorada através de análises por Cromatografia a gás (CG) de alíquotas retiradas após 6h. Essas alíquotas foram analisadas em um instrumento Shimadzu GC-2010, equipado com auto-injetor automático, detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar Rtx®-Wax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme). O programa de temperatura das análises de CG foi o seguinte: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento (10 °C/min) até 240 °C. As temperaturas do injetor e do detector foram 250 °C e 280 °C, respectivamente. As áreas do sinal analítico de CG correspondentes aos produtos e substrato e as curvas analíticas correspondentes permitiram avaliar a conversão da reação. As Equações (5) e (6) foram usadas para calcular a conversão e a seletividade dos produtos das reações.

$$\text{conversão de ácido levulínico (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $C_i$  = concentração inicial de ácido levulínico;  $C_f$  = concentração final de ácido levulínico

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{A_{pj}}{\sum A_p} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $A_{pj}$  = área do pico no cromatograma do produto (j);  $\sum A_p$  = somatório de todas as áreas dos picos de todos os produtos presentes no cromatograma.

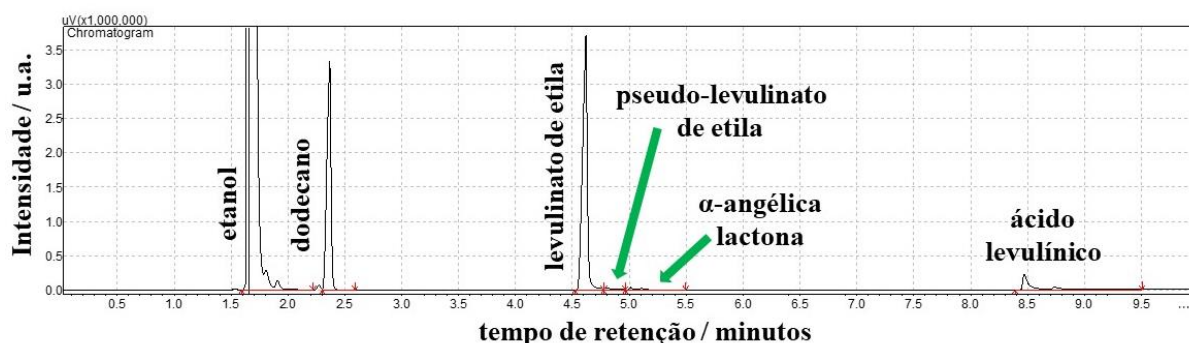
Os principais produtos da reação foram identificados por análises de CG/EM (Shimadzu MS-QP 2014 *ultra mass* spectrometer instrument) operando a 70 eV, acoplado a um Shimadzu 2010 CG. Também foram efetuadas co-injeções de amostras autênticas sintetizadas como descrito em trabalhos anteriores do grupo (Martins; Rodrigues; Silva, 2018; Vilanculo; de Andrade Leles; da Silva, 2020).

#### 6.4. Resultados e discussão

Os resultados deste trabalho se encontram publicados na Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02310-x>) desde 24 de setembro de 2022.

Inicialmente, realizou-se uma reação teste para verificar a atividade dos heteropolissais de cério. A Figura 43 representa um cromatograma típico obtido para a reação de esterificação do ácido levulínico na presença de catalisador.

Figura 43 - Cromatograma típico obtido por CG-DIC para a reação de esterificação do ácido levulínico.

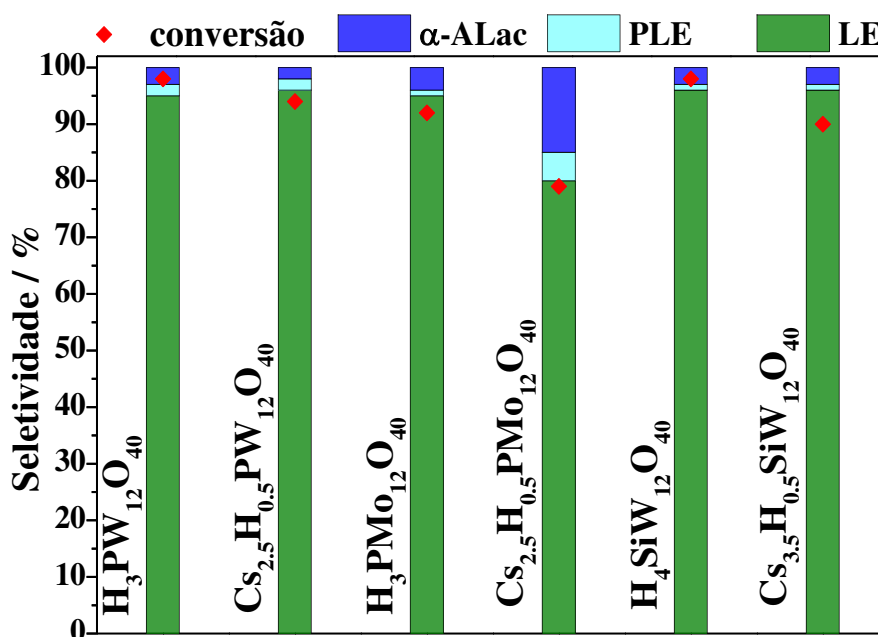


Fonte: Autora

#### 6.4.1. Efeito do ânion Keggin e da dopagem com cério na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico

A atividade dos heteropolissais de cério, assim como a de seus ácidos precursores correspondentes, em reações de esterificação do ácido levulínico com etanol se baseou em condições previamente utilizadas em nosso grupo de pesquisa (Martins; Rodrigues; Silva, 2018; Vilanculo; de Andrade Leles; da Silva, 2020). A literatura relata que os heteropolissais de cério mais eficientes são aqueles que possuem 0,5 mol de íons  $H^+$  / mol de catalisador (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021; da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021). Nesse sentido, os estudados envolveram, inicialmente, os heteroplossiais de cério com diferentes heteropoliânions que contém 0,5 mol% em íons  $H^+$ . Os resultados obtidos para os heteropolissais e heteropoliácidos de Keggin são apresentados na Figura 44.

Figura 44 - Efeito do ânion Keggin na conversão e seletividade das reações de esterificação do ácido levulínico com álcool etílico<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool etílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (0,6 mol% de íons  $H^+$ ), temperatura (393 K), tempo (6 h).

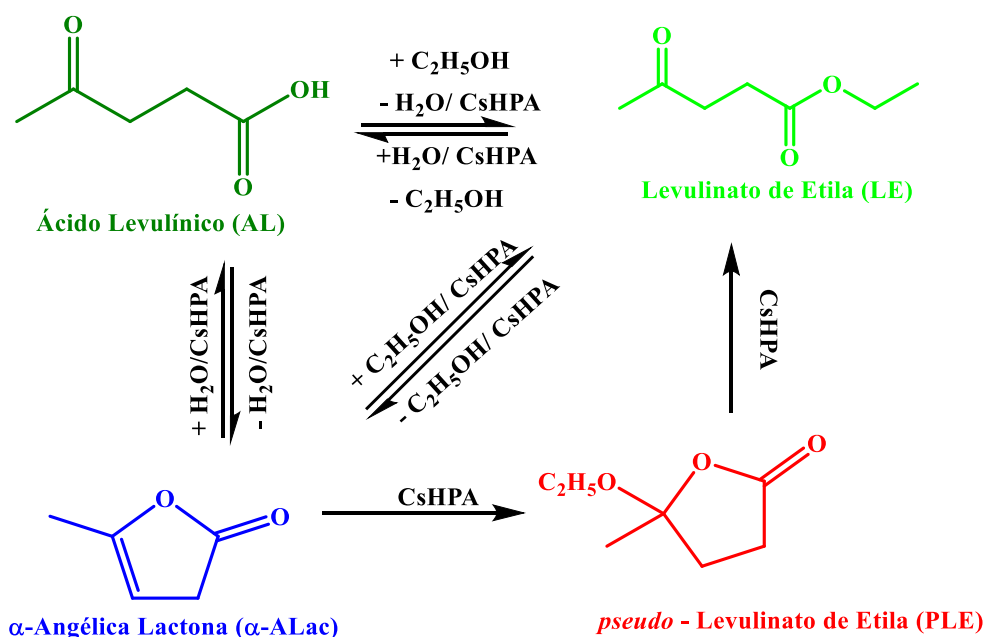
Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

Todos os catalisadores foram utilizados na mesma quantidade de íons  $H^+$ . Vale destacar que todos os heteropoliácidos de Keggin são solúveis na reação, mas os sais de cério são insolúveis. As reações catalisadas por HPAs atingiram uma conversão mínima de 97%. Os heteropolissais de cérios de silício e tungstênio apresentam uma pequena diferença de atividade quando comparados aos seus ácidos correspondentes. Porém, por serem heterogêneos, este resultado é muito significativo uma vez que possuem atividades similares mesmo atuando de forma heterogênea. Por sua vez, o sal  $Cs_{2,5}H_{0,5}PMo_{12}O_{40}$  atingiu a menor conversão (80%) e menor seletividade do que os demais. Isso pode ser explicado por sua menor acidez quando comparado aos sais de silício e tungstênio.

O  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  foi selecionado para prosseguir com os estudos da reação de esterificação porque, embora possua atividade similar, o sal  $Cs_{3,5}H_{0,5}SiW_{12}O_{40}$  possui maior teor de cério por mol de catalisador. Sugere-se que a maior eficiência do  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  se deve ao sinergismo de suas características como sua elevada área superficial e acidez. Esse desempenho foi anteriormente observado em reações de esterificação (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021).

Como é possível observar na Figura 44, a natureza do catalisador não apresentou grandes impactos na seletividade dos produtos formados. O Esquema 4 apresenta o ácido levulínico e as rotas de formação dos produtos obtidos. O levulinato de etila (LE) foi sempre o produto majoritário. No entanto, também foram obtidos  $\alpha$ -angélica lactona ( $\alpha$ -ALac) e pseudo levulinato de etila (PLE) como produtos secundários.

Esquema 4 - Principais produtos da reação de esterificação do ácido levulínico com álcool etílico na presença de HPAs ou seus sais parcialmente trocados com céso.



Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

Outro aspecto importante é o efeito da substituição dos prótons na atividade do catalisador. Por isso, sais de fosfotungstato de céso contendo quantidade variável de íons  $\text{H}^+$  foram testados e a Tabela 6 resume e os principais resultados para essas reações.

Tabela 6 - Conversão e seletividade das reações de esterificação do ácido levulínico na presença de ácido fosfotúngstico e seus sais de cério\*

| Experimento | Catalisador                                                         | Conversão / % | LE Seletividade / % |
|-------------|---------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------|
| 1           | H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>                     | 97            | 97                  |
| 2           | Cs <sub>0,5</sub> H <sub>2,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 96            | 96                  |
| 3           | Cs <sub>1,0</sub> H <sub>2,0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 96            | 95                  |
| 4           | Cs <sub>1,5</sub> H <sub>1,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 95            | 94                  |
| 5           | Cs <sub>2,0</sub> H <sub>1,0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 94            | 95                  |
| 6           | Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 94            | 97                  |
| 7           | Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>                    | 85            | 87                  |

\*Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool etílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (0,6 mol% de íons H<sup>+</sup>), temperatura (393 K), tempo (6 h).

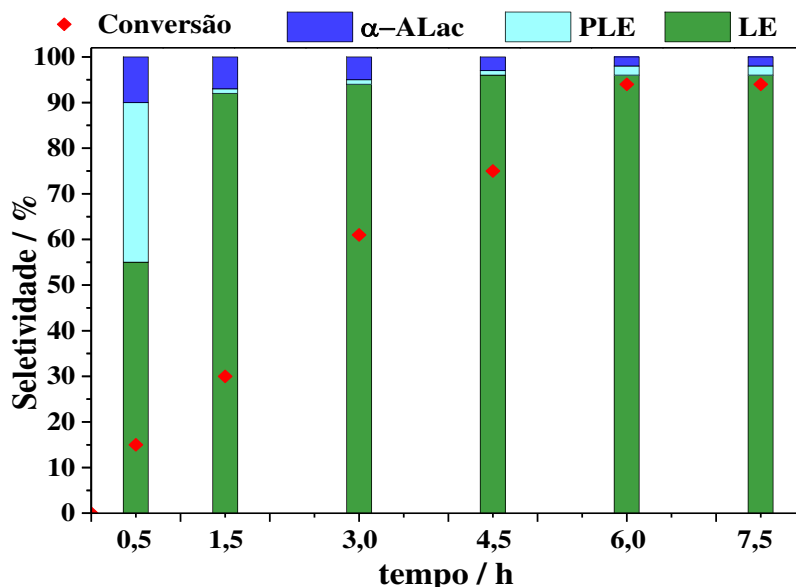
Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

O desempenho dos heteropolissais com diferentes níveis de substituição foi similar, não apresentando diferenças significativas de conversão e seletividade para o levulinato de etila. Um detalhe interessante é que, mesmo o catalisador totalmente substituído, ou seja, Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, atingiu conversão e seletividade consideráveis (Tabela 6). Esse resultado indica que este sal possui forte acidez de Bronsted associada à hidrólise do fosfotungstato pela molécula de água de hidratação, gerando íons H<sup>+</sup> (Matachowski *et al.*, 2009; Ukshe; Leonova; Korosteleva, 1989). Este aspecto sugere que, nas condições estudadas, os catalisadores apresentaram atividade semelhante (Tabela 6 ).

#### 6.4.2. Efeito do tempo na reação de esterificação do ácido levulínico com álcool etílico

O tempo de reação é um fator chave para a conversão e seletividade do processo. É importante destacar que, que o aumento do tempo de reação levou ao aumento tanto dos valores de conversão quanto de seletividade para o LE alcançando o maior valor após 6 h de reação. Nas primeiras 1,5 h, é possível observar a formação significativa do pseudo levulinato de etila (PLE). Sua formação se dá através da  $\alpha$ -ALac, que é formada via ciclização pela desidratação do ácido levulínico (Esquema 1). Tanto a  $\alpha$ -ALac quanto o PLE são intermediários na formação do LE.

Figura 45 - Monitoramento cinético da esterificação do ácido levulínico catalisada por  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com álcool etílico<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool etílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (0,6 mol% de íons  $\text{H}^+$ ), temperatura (393 K), tempo (variável).

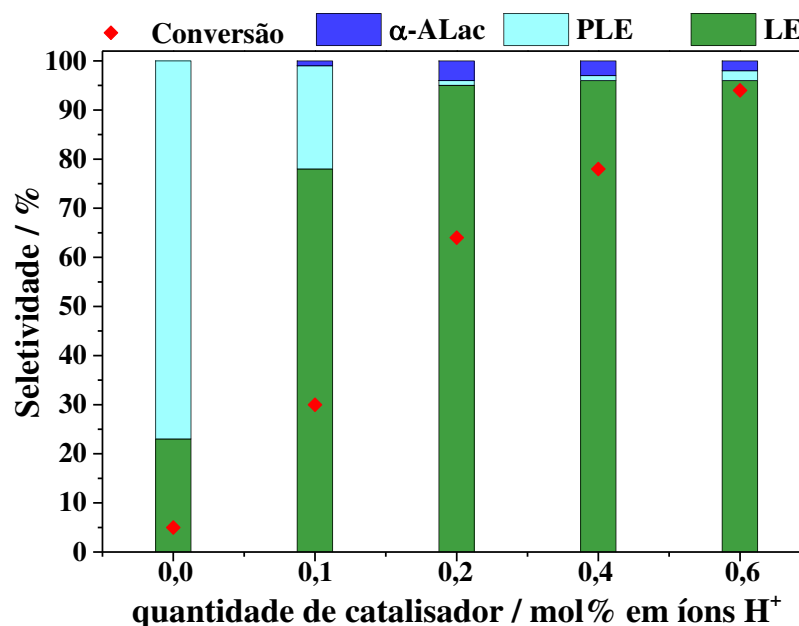
Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

Como é possível perceber (Figura 45), tanto a conversão quanto a seletividade mantiveram-se inalteradas de 6 h até 7,5 h de reação. Portanto, o tempo de 6 h foi selecionado para prosseguir com os demais estudos.

#### 6.4.3. Efeito da quantidade de $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico

A quantidade de catalisador também foi avaliada (Figura 46) e, após 6 horas de reação na ausência de catalisador, o PLE foi preferencialmente formado. Nos testes iniciais deste trabalho a reação não catalisada foi acompanhada ao longo do tempo e forneceu PLE como produto principal desde o início da reação. Esse produto foi convertido em LE gradualmente com o progresso da reação. Porém, mesmo após 6 h de reação, o PLE permanece como produto majoritário.

Figura 46 - Impacto da carga catalítica na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico na presença do sal  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool etílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (variável), temperatura (393 K), tempo (6h).

Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

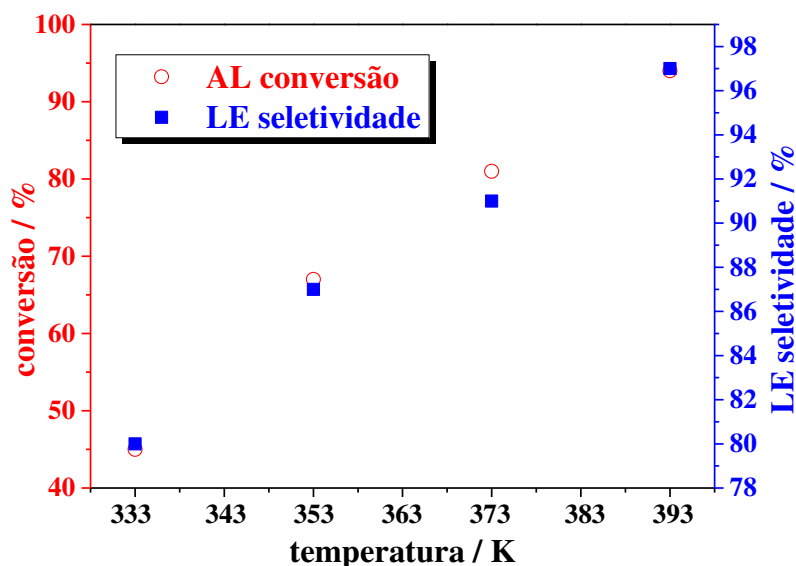
Nota-se, que o aumento da quantidade de catalisador fornece maiores conversões e altera consideravelmente a seletividade da reação. A seletividade dos produtos foi deslocada para uma maior formação de LE mesmo quando uma pequena quantidade do catalisador foi utilizada, sendo, assim, fundamental para a obtenção do éster. Quantidades de catalisador superiores a 0,6 mol% de íons H<sup>+</sup> não forneceram uma melhoria da conversão ou seletividade e, portanto, essa quantidade foi selecionada como ótima.

#### 6.4.4. Impactos da variação de temperatura na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico

A avaliação dos impactos da temperatura foi realizada e os resultados são apresentados na Figura 47. A temperatura demonstrou ser um aspecto chave na eficiência da reação uma vez que o aumento de 333 para 393 K favoreceu consideravelmente a conversão e seletividade da reação. Isso ocorre porque em temperaturas mais elevadas, há um aumento da energia interna e, portanto, número maior de moléculas atingem energia suficiente para superar a energia de ativação da reação, aumentando assim, a conversão. Outro ponto é o fato

de as reações de esterificação envolverem a eliminação de moléculas de água o que faz com que essas etapas sejam favorecidas. Esse caráter endotérmico da reação já foi demonstrado em trabalhos anteriores (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021).

Figura 47 - Impacto da carga do catalisador na esterificação do ácido levulínico com álcool etílico na presença do sal  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>a</sup>



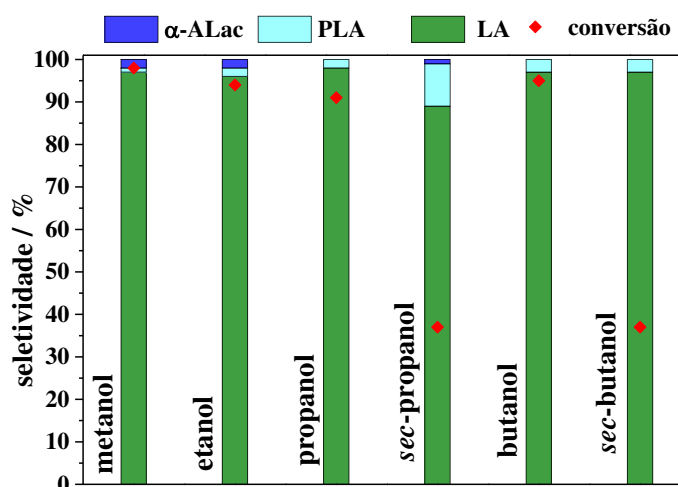
<sup>a</sup>Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool etílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (0,6 mol% de íons  $\text{H}^+$ ), temperatura (variável), tempo (6h).

Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

#### 6.4.5. Efeito do tipo de álcool na esterificação do ácido levulínico

O efeito do álcool também foi avaliado e os principais resultados são apresentados na Figura 48. É possível perceber que, para os álcoois primários a conversão e seletividade forneceram resultados similares com o levulinato de alquila (LA) como produto majoritário. Já no caso dos álcoois secundários, embora tenham apresentado boa seletividade, a conversão foi notavelmente prejudicada devido ao impedimento estérico gerado pelo carbono ligado à hidroxila.

Figura 48 -  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  - esterificação de ácido levulínico catalisada com álcoois alquílicos<sup>a</sup>



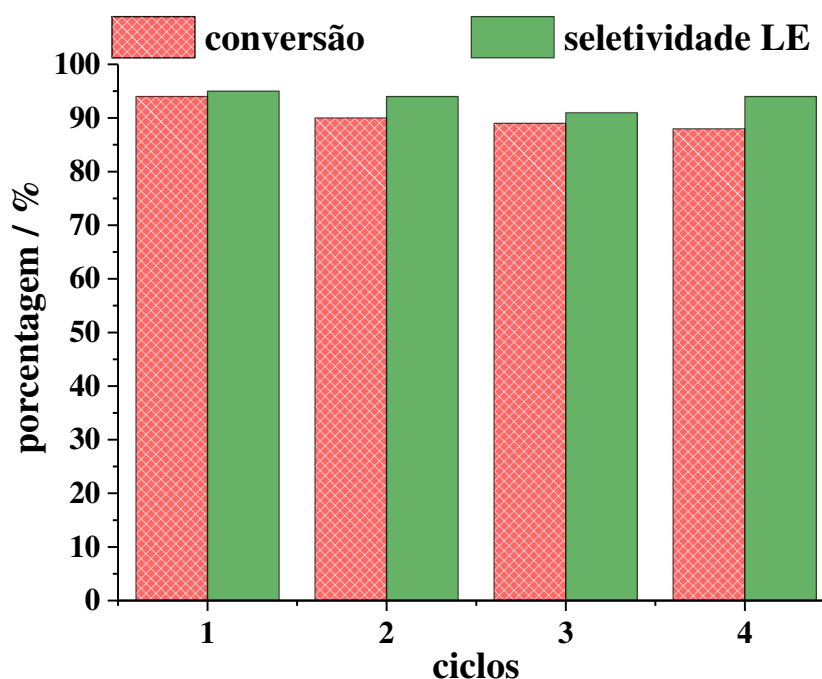
<sup>a</sup>Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool alquílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (0,6 mol% de íons  $\text{H}^+$ ), temperatura (393 K), tempo (6 h).

Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

#### 6.4.6. Estudo da reutilização do $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

O estudo da reutilização do catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi avaliado e os resultados são apresentados na Figura 49. Após o término da reação, a suspensão contendo o catalisador sólido foi centrifugada, o catalisador sólido foi lavado com álcool etílico (2 porções de 10 mL cada), seco em estufa (80 °C / 12 h) e, posteriormente, pesado e reutilizado.

Figura 49 - Reaproveitamento do catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  na esterificação do ácido levulínico com álcoois etílicos<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação: ácido levulínico (2 mmol), álcool etílico (8 mL), dodecano (padrão interno), catalisador (0,6 mol% de íons  $\text{H}^+$ ), temperatura (393 K), tempo (6 h)

Fonte: Autora (publicado em Lopes; da Silva, 2022) com modificações.

É possível observar que o catalisador se mostrou altamente ativo e seletivo mesmo após quatro ciclos sucessivos de reação. A conversão e a seletividade das reações permaneceram praticamente inalteradas tendo apresentado pequenos declínios. Além disso, o catalisador pode ser recuperado e reutilizado com sucesso (taxa de recuperação > 90% para todos os ciclos).

## 6.5. Conclusões

Neste estudo, examinou-se a eficácia dos sais de Keggin HPA parcialmente substituídos por césio em relação às reações de esterificação do ácido levulínico com álcoois alquílicos. Dentre os diferentes heteropolissais de césio contendo 0,5 mol de íons  $\text{H}^+$ , o catalisador mais seletivo e ativo foi o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Análises detalhadas sobre a quantidade de íons  $\text{H}^+$  por mol de catalisador demonstraram que apenas o sal completamente substituído ( $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) apresentou uma conversão inferior a 90%. A influência da

quantidade de  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  também foi investigada, indicando 0,6 mol% de íons  $\text{H}^+$  como a menor quantidade que resultou na máxima conversão. As reações demonstraram conversões satisfatórias apenas em temperaturas superiores a 393 K e durante períodos iguais ou superiores a 6 horas. Durante as esterificações do ácido levulínico com álcoois primários, o catalisador revelou-se eficaz. No entanto, observou-se uma menor reatividade em relação aos álcoois secundários. O catalisador  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi recuperado com sucesso e reutilizado nas esterificações do ácido levulínico com álcool etílico sem perda de atividade.

## **Capítulo V**

### **Acetalização do $\beta$ -citronelal por heteropolissais de cézio e catalisador de bio-óleo sulfonado**

## 7.1. Introdução

Os monoterpenos representam uma classe de compostos de plataforma fundamentais encontrados em óleos essenciais e subprodutos resultantes do procedimento de celulose Kraft, podendo ser transformados em diversos produtos químicos significativos, como fragrâncias, medicamentos, agroquímicos e agentes fitossanitários (Tsolakis *et al.*, 2019). Esses derivados de monoterpenos podem ser obtidos através de reações de oxidação, eterificação, esterificação e epoxidação (Batalha *et al.*, 2020; da Silva, Márcio J.; de Andrade Leles; Teixeira, 2020; Vilanculo, 2021).

Uma reação interessante de valorização desses compostos é através das reações de condensação de álcoois com aldeídos ou cetonas para a produção de acetais ou cetais. Essas reações também atuam como estratégia de proteção de grupos carbonila em química orgânica sintética além de produzir diversos compostos úteis para o setor de química fina (da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021). Nesse sentido, um interessante aldeído terpênico a ser explorado em reações de acetalização é o  $\beta$ -citronelal por ser um precursor de origem renovável (Dong; Yu; Xie, 2018).

As reações de acetalização de compostos terpênicos ocorrem via catálise por ácidos de Lewis ou Brønsted (Anaç; TalinII, 1993). Essa reação pode apresentar diversos produtos secundários, como éteres enol, além de reações paralelas simultâneas (aldólicas, ciclização e adição de água ou solvente às ligações duplas), formando produtos indesejáveis. Também há a limitação de temperatura uma vez que temperaturas muito altas favorecem reações de oligomerização desses compostos. Por isso, o controle da seletividade das reações de acetalização envolvendo terpenos é dificultado (Wuts; Kalamazoo, Michigan, 2014). Assim, o uso de sólidos ácidos que possam atuar como catalisadores heterogêneos nessas reações pode contornar essas desvantagens e fornecer um processo menos laborioso.

Um catalisador interessante que demonstrou atividade em reações de compostos terpênicos e de acetalização, é o  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Esse catalisador se mostrou altamente eficaz na obtenção de éteres a partir do  $\beta$ -pineno e de acetais provenientes do furfural (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021; da Silva, Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021).

Outros compostos de destaque que são amplamente explorados na literatura são os compostos a base de carbono derivados de biomassa uma vez que apresentam origem renovável. Esses catalisadores de carbono contêm grupos sulfônicos reconhecidos por sua

forte acidez, conforme evidenciado em diversas pesquisas prévias (Fonseca *et al.*, 2022; Mateo *et al.*, 2021; Zeng *et al.*, 2016).

O bio-óleo, por exemplo, após tratamento com ácido sulfúrico apresenta grupos ácidos sulfônicos superficiais o que faz com que possa atuar em reações típicas catalisadas por ácidos como esterificação, transesterificação e cetalização (Ballotin, Fabiane C. *et al.*, 2020; Carvalho Ballotin *et al.*, 2020; Konwar *et al.*, 2016).

Nesse sentido, o presente trabalho se propôs a utilizar catalisadores heteropolissais de cério parcialmente substituídos e catalisador ácido carbonáceo produzido a partir de bio-óleo em reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal à temperatura ambiente com álcoois alquílicos.

## **7.2. Objetivos**

### **7.2.1. Objetivo geral**

➤ Avaliar a atividade catalítica de catalisadores de carbono renovável obtidos da sulfonação do bio-óleo e de Keggin HPAs ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) com os prótons parcialmente substituídos por íons  $\text{Cs}^+$  em reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal.

### **7.2.2. Objetivos específicos**

- Determinar o sal de cério mais eficiente na reação de acetalização do  $\beta$ -citronelal metanol.
- Nas reações com o catalisador mais eficiente, avaliar a influência dos principais parâmetros reacionais como a quantidade de catalisador, tempo, temperatura de reação e tipo de álcool em reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal.

## **7.3. Materiais e métodos**

### **7.3.1 Reagentes**

Todos os produtos químicos e solventes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento prévio. Os álcoois alquílicos (metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol e sec- butanol) e o  $\beta$ -citronelal foram obtidos da Sigma-Aldrich (> 99% em peso).

### 7.3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal

Os ensaios catalíticos foram realizados em reator de vidro de via única (25 mL) equipado com septo de amostragem, sob agitação magnética constante. Tipicamente, adicionou-se ao reator o álcool, o padrão interno (tolueno) e o citronelal com a temperatura do reator constante em 25 °C. Em seguida, a reação foi iniciada pela adição de catalisador sólido.

A análise quantitativa do progresso da reação de acetalização foi monitorada através de análises por Cromatografia a gás (CG). As alíquotas eram retiradas em intervalos de tempo regulares e, então, analisadas em um instrumento Shimadzu GC-2010, equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar Carbowax 20 M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25  $\mu$ m de espessura de filme). O programa de temperatura das análises de CG foi o seguinte: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento (10 °C/min) até 240 °C. As temperaturas do injetor e do detector foram 250 °C e 280 °C, respectivamente.

A comparação das áreas do sinal analítico de CG correspondentes de produtos e substrato com as curvas analíticas correspondentes permitiram avaliar a conversão da reação. A conversão e a seletividade dos produtos das reações foram calculadas de acordo com as Equações 5 e 6 (seção 6.3.2).

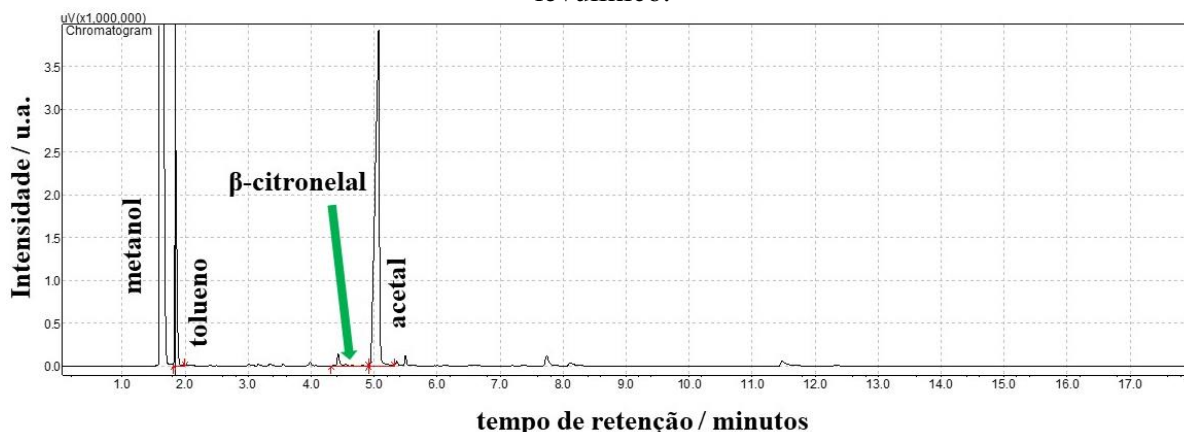
Os principais produtos da reação foram identificados por análises de CG/EM (Shimadzu MS-QP 2014 *ultra mass* spectrometer instrument) operando a 70 eV, acoplado a um Shimadzu 2010 CG.

## 7.4. Resultados e discussão

Este capítulo apresenta trabalhos com catalisadores de bio-óleo sulfonados e catalisadores heteropolissais de cério. Os resultados para o trabalho envolvendo os catalisadores de bio-óleo sulfonados se encontram publicados na Waste and Biomass Valorization (<https://doi.org/10.1007/s12649-023-02216-2>) desde 11 de julho de 2023. Os resultados do trabalho com heteropolissais de cério ainda estão em estágio de submissão.

Inicialmente, realizou-se uma reação teste para verificar a atividade dos catalisadores. A Figura 50 representa um cromatograma típico obtido para a reação de esterificação do ácido levulínico na presença de catalisador (bio-óleo sulfonado ou heteropolissal de cério).

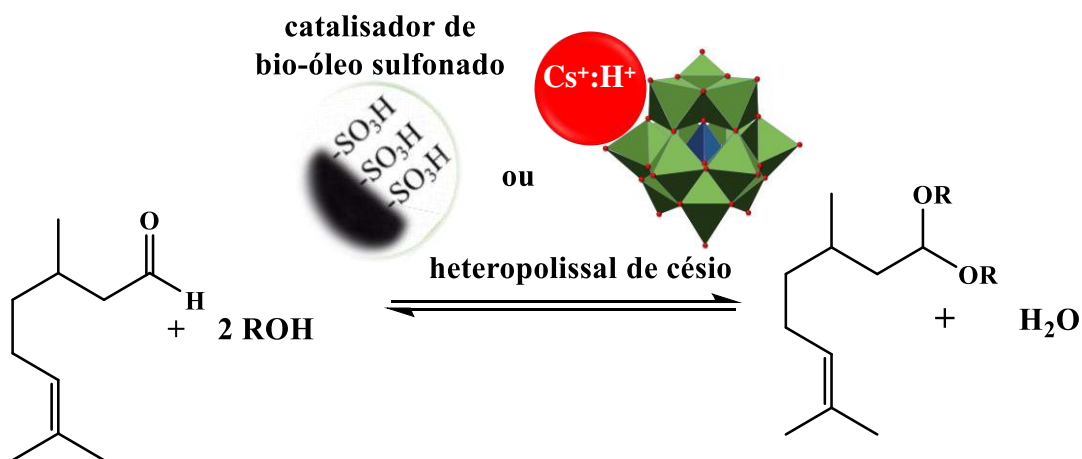
Figura 50 - Cromatograma típico obtido por CG-DIC para a reação de esterificação do ácido levulínico.



Fonte: Autora

Os diferentes catalisadores foram avaliados na acetalização  $\beta$ -citronelal com álcool metílico à temperatura ambiente. Um resumo gráfico dos processos envolvendo os catalisadores é apresentado no Esquema 5.

Esquema 5 - Reação típica de acetalização de  $\beta$ -citronelal com um álcool alquílico.



Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

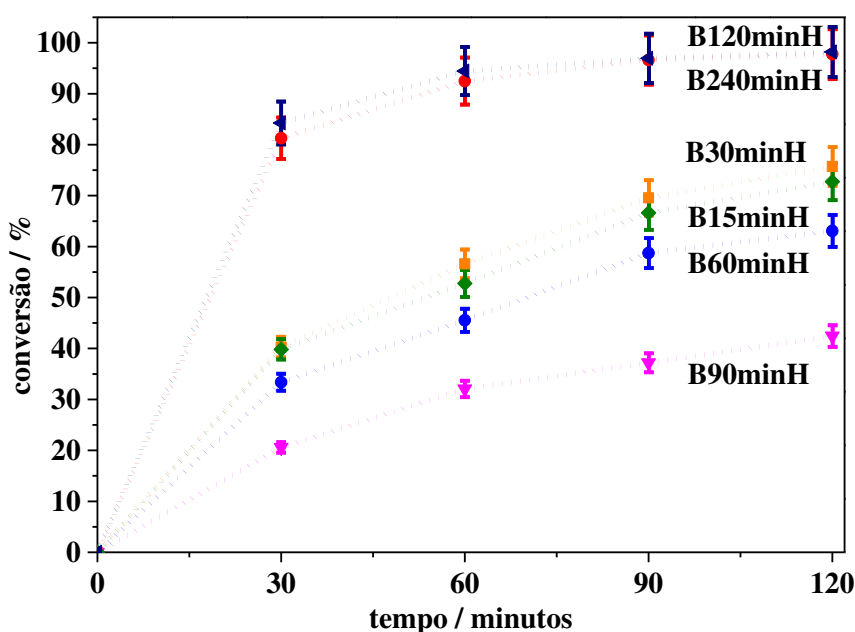
A partir daqui os resultados estão divididos em tópicos, onde o primeiro tópico apresenta os resultados para o catalisador de bio-óleo (7.4.1) e o segundo para os heteropolissais de céσιο (7.4.2).

#### 7.4.1. Acetalização do $\beta$ -citronelal por catalisadores de bio-óleo sulfonados

##### 7.4.1.1. Efeito da atividade de catalisadores de bio-óleo tratados com ácido sulfúrico por diferentes tempos

Sabe-se que a acidez é um elemento chave nas reações de acetalização. Portanto, as características ácidas dos catalisadores podem dar indícios do comportamento de sua atividade catalítica. Assim, como visto no capítulo de caracterização, o tempo de tratamento do bio-óleo com ácido sulfúrico forneceu materiais com características ácidas distintas que refletiram na performance dos mesmos. A Figura 51 apresenta os resultados de conversão para os catalisadores avaliados.

Figura 51 - Curvas cinéticas das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com álcool metílico na presença de catalisadores de bio-óleo tratados com ácido sulfúrico em diferentes tempos<sup>a</sup>



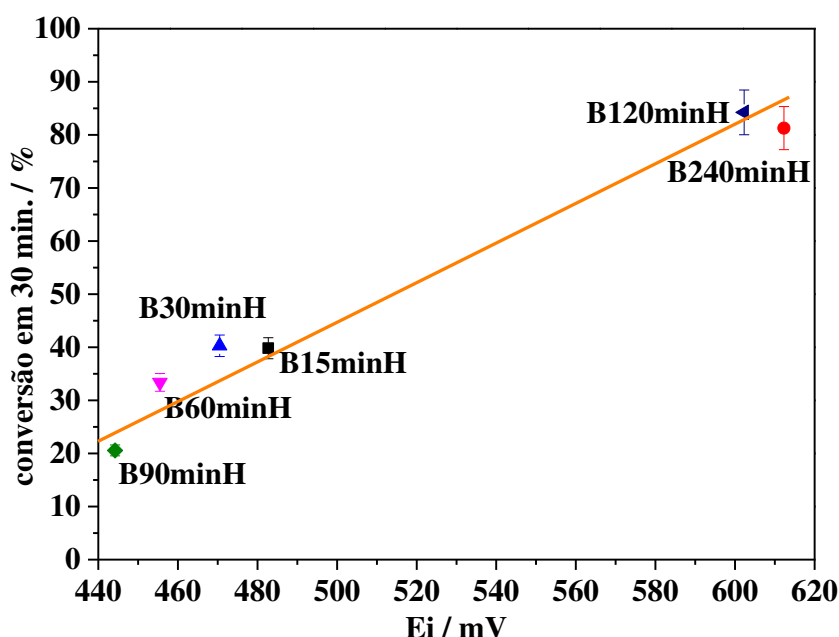
<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (2,5 mmol), álcool metílico (9,5 mL), proporção molar (1:95), temperatura de reação (298 K), carga de catalisador (3,96% em peso, 15 mg)

Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

Embora todos os catalisadores tenham apresentado atividade, os obtidos nos tempos de tratamento de 120 e 240 minutos (B120minH e B240minH, respectivamente) apresentaram atividade elevada atingindo a conversão total em 90 minutos. Os demais catalisadores alcançaram conversões mais baixas, de 30 a 60%, no mesmo intervalo de tempo (90 minutos).

O desempenho catalítico desses materiais pode ser melhor compreendido através da Figura 52 que mostra uma boa correlação entre a atividade do catalisador (medida pela conversão aos 30 min) com sua força ácida ( $E_i$ ). Portanto, sugere-se que a eficiência do processo catalítico depende, principalmente, da força dos grupos ácidos.

Figura 52 - Gráfico linear da conversão alcançada após 30 minutos de acetalização do  $\beta$ -citronelal com álcool metílico na presença de catalisadores de bio-óleo sulfonados em diferentes tempos, versus potencial de eletrodo inicial ( $E_i$ ) das soluções de acetonitrila dos catalisadores



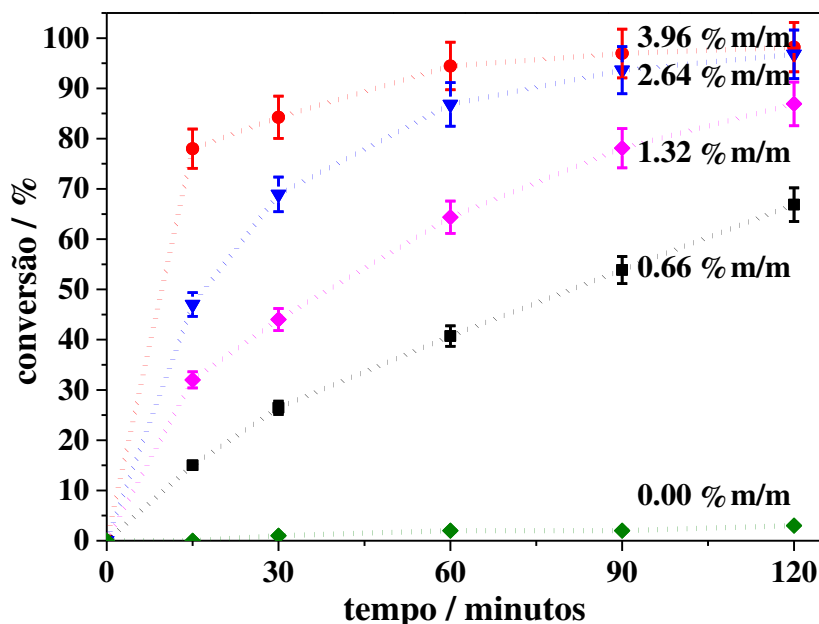
Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

Nesse sentido, o catalisador B120minH foi escolhido uma vez que apresenta mesma atividade catalítica tendo sido obtido com a metade do tempo de tratamento com ácido sulfúrico. Portanto, sua síntese mais rápida e alta atividade são características positivas para o processo catalítico.

#### 7.4.1.2. Efeito da quantidade de B120miH nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico

O B120minH foi utilizado para avaliar o efeito da quantidade de catalisador nas reações de acetalização e os resultados obtidos são mostrados na Figura 53.

Figura 53 - Efeito da carga do catalisador B120minH nas curvas cinéticas das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com álcool metílico<sup>a</sup>



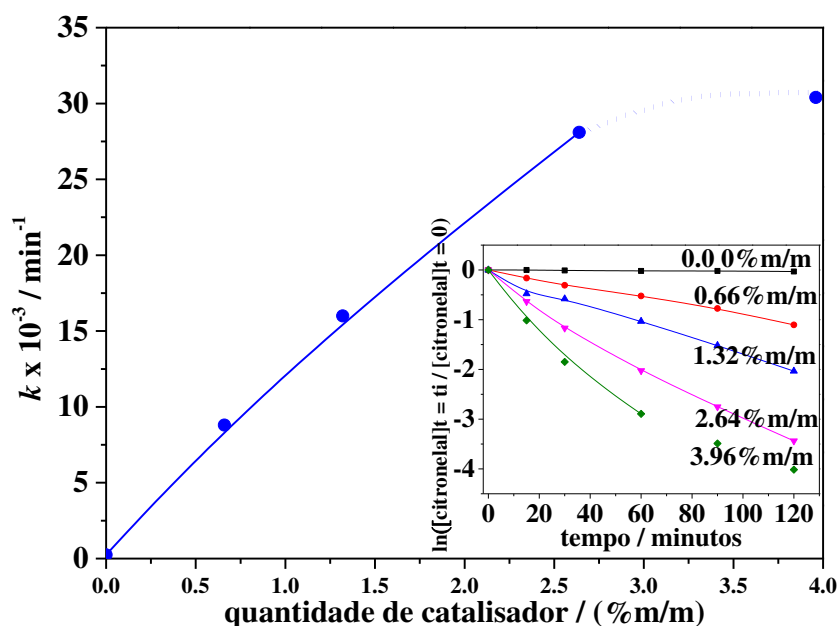
<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (2,5 mmol), álcool metílico (9,5 mL), razão molar (1:95), temperatura de reação (298 K), carga de catalisador (variável).

Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

Pode-se notar que o aumento da quantidade de catalisador promove um aumento da taxa de conversão. Ainda assim, mesmo a quantidade mais baixa de catalisador (0,66% m/m) apresentou uma conversão de 65% após 120 min. Já para valores mais altos como 2,64 e 3,96% m/m, a conversão aumentou para 99 e 100%, respectivamente. Esse aspecto está relacionado ao fato de que uma maior quantidade de catalisador fornece um maior número de sítios ácidos disponíveis ativando um maior número de moléculas do substrato.

Um estudo interessante foi realizado, considerando a cinética de primeira ordem, para obter as constantes de velocidade (APÊNDICE-5-A) como pode ser visualizado na Figura 54.

Figura 54 - Gráfico linear de constantes de taxa versus carga de catalisador de bio-óleo sulfonado e curvas cinéticas de  $\ln ([\text{citronelal}]_t = t_i / [\text{citronelal}]_t = 0)$  versus tempo (inserção)<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (2,5 mmol), álcool metílico (9,5 mL), razão molar (1:95), temperatura de reação (298 K), carga de catalisador B120minH (variável).

Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

Foi observada uma correlação linear para as constantes de velocidade versus catalisador de bio-óleo sulfonado até a quantidade de 2,6% m/m. Esses resultados indicam que a reação é, provavelmente, de 1ª ordem em relação à concentração do catalisador. Além disso, concentrações mais altas como 3,96% m/m, não apresentaram aumento significativo na constante de velocidade.

#### 7.4.1.3. Catalisadores sulfônicos em reações de acetalização

A acetalização do  $\beta$ -citronelal ainda é pouco explorada na literatura, principalmente, quando associada a um catalisador que possui origem renovável assim como o aldeído. Nesse sentido, algumas comparações com resultados de processos de acetalização encontrados na literatura são apresentados na Tabela 7.

A comparação direta entre esses processos não é simples uma vez que empregam substratos de natureza diferente (alifático ou aromático, acíclico ou cíclico). A natureza do álcool (mono-, di- ou tri-hidroxiado) também impacta em como a reação se desenvolve.

Tabela 7 - Reações de acetalização de álcoois com aldeídos

| Catalisador                                                                   | Aldeído /<br>Álcool        | conversão /<br>seletividade<br>(%)            | temperatura<br>/ tempo           | quantidade<br>de<br>catalisador<br>(%m/m) | Ref.                            |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|
| B120minH                                                                      | β-citronelal /<br>metanol  | 100 / 100                                     | 298K / 2h                        | 3,96                                      | Este trabalho                   |
| H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /<br>SiO <sub>2</sub> (KIT-6) | Citral /<br>glicerol       | 86 / 75<br>(5 membros)<br>e 25<br>(6 membros) | 373K / 5h                        | 15,6                                      | (CASTANHEIRO,<br>2022)          |
| SO <sub>3</sub> H da cana<br>de açúcar/483K                                   | Citral /<br>glicerol       | 100 / 52                                      | 353K / 4h                        | 10                                        | (RAVI <i>et.al</i> , 2022)      |
| SO <sub>3</sub> H da cana<br>de açúcar/483K                                   | Furfural /<br>glicerol     | 83 / 79                                       | 353K / 4h                        | 10                                        | (RAVI <i>et.al</i> , 2022)      |
| SO <sub>3</sub> H da cana<br>de açúcar/483K                                   | β-citronelal /<br>glicerol | 100 / 74                                      | 353K / 4h                        | 10                                        | (RAVI <i>et.al</i> , 2022)      |
| Amberlyst-18                                                                  | Acetaldeído /<br>etanol    | 63 / 100                                      | 293K / 2h /<br>6atm<br>(pressão) | 1,06                                      | (SILVA <i>et.al</i> , 2001)     |
| Amberlyst-15                                                                  | Acetaldeído /<br>butanol   | 44 / 100                                      | 293K / 5h /<br>6atm<br>(pressão) | 2,04                                      | (GRAÇA <i>et al.</i> ,<br>2010) |
| Amberlyst-15                                                                  | Butanal /<br>glicerol      | 75 / 80<br>(5 membros)<br>e 20<br>(6 membros) | 343K / 2h                        | 21,89                                     | (SILVA <i>et.al</i> , 2010)     |
| Ácido <i>p</i> -<br>sulfônico<br>calix[4]areno<br>suportado em<br>sílica      | Benzaldeído /<br>glicerol  | 49 / 75<br>(5 membros)<br>e 25<br>(6 membros) | 383K / 20<br>minutos             | 5                                         | (CASTRO <i>et.al</i> ,<br>2022) |

Fonte: Autora (publicado em Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

A literatura relata a atuação de diferentes catalisadores sulfônicos atuando em reações de condensação de álcoois e aldeídos. Muitos desses catalisadores são encontrados comercialmente como, por exemplo, as resinas sulfônicas que são bastante exploradas no escopo de diversas reações de catálise ácida. Dentre elas, destacam-se as de Amberlyst 15 – e

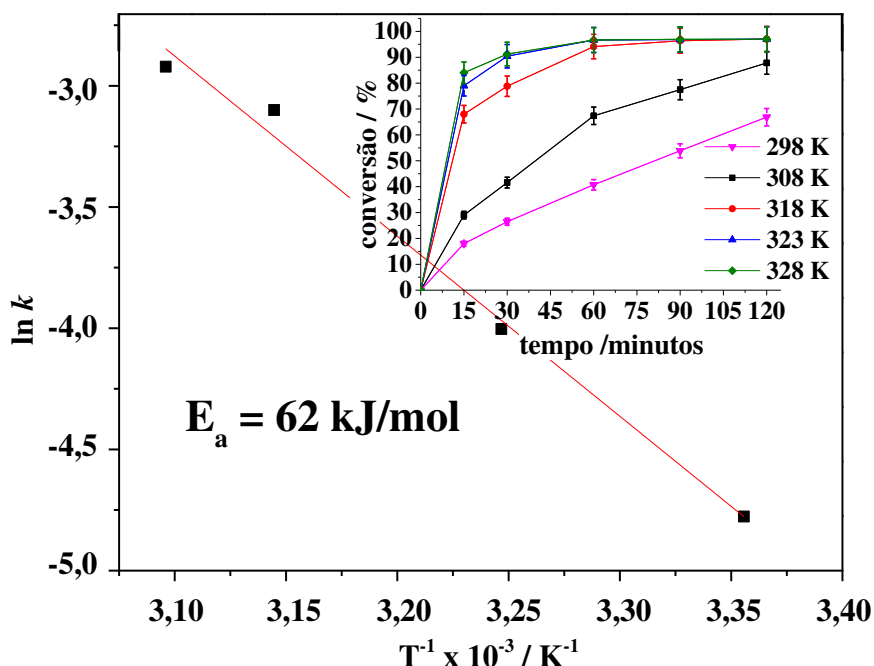
18 mostradas na Tabela 7. Além delas, também são empregados catalisadores como o ácido p-sulfônico calix[4]areno suportado em sílica. No entanto, quando comparados a esses catalisadores, os materiais de bio-óleo apresentam uma grande vantagem por possuírem origem renovável, diferentemente dos catalisadores supracitados, o que os tornam mais ambientalmente benignos (Denicourt-Nowicki A, Rauchdi M, Ait Ali M, 2019). Além disso, ao se avaliar o desempenho desse catalisador de carbono renovável (B120minH), percebe-se que ele apresentou conversão e seletividade para o acetal totais utilizando uma pequena quantidade (%m/m), temperatura e pressão ambientes, ou seja, o catalisador mostrou ser altamente eficaz mesmo utilizando condições mais brandas de reação que os demais aqui comparados (Mar; Somsook, 2012).

#### **7.4.1.4. Impactos da temperatura nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico catalisadas por B120miH**

A avaliação dos impactos da temperatura de reação foi realizada utilizando-se a menor quantidade de catalisador B120minH, ou seja, 0,66% m/m para evidenciar o efeito da temperatura. A Figura 55 (inserção) apresenta as curvas cinéticas das reações em diferentes temperaturas. É possível observar que um aumento na temperatura promoveu uma elevação significativa na taxa de reação e, portanto, da conversão. Enquanto a conversão à temperatura ambiente atingiu apenas 64%, a reação a 328K alcançou conversões de 90 – 99%.

Também foi realizada uma determinação das constantes de taxa de reação (k) em cada temperatura usando uma lei de taxa de pseudo-primeira ordem (APÊNDICE-5-C). Na Figura 55, pode-se observar o gráfico de Arrhenius construído a partir dos resultados para as reações em diferentes temperaturas. As curvas obtidas possuem alta linearidade (APÊNDICE-5-B) e indicam que a reação é de primeira ordem em relação à concentração de  $\beta$ -citronelal utilizada para estimar uma energia de ativação de  $62 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9874$ ).

Figura 55 - Efeitos da temperatura nas curvas cinéticas das reações de acetalização catalisadas por bio-óleo sulfonado de  $\beta$ -citronelal com álcool metílico e gráfico de Arrhenius<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (2,5 mmol), álcool metílico (9,5 mL), razão molar (1:95), temperatura de reação (298 K), carga de catalisador B120minH (0,66% m/m).

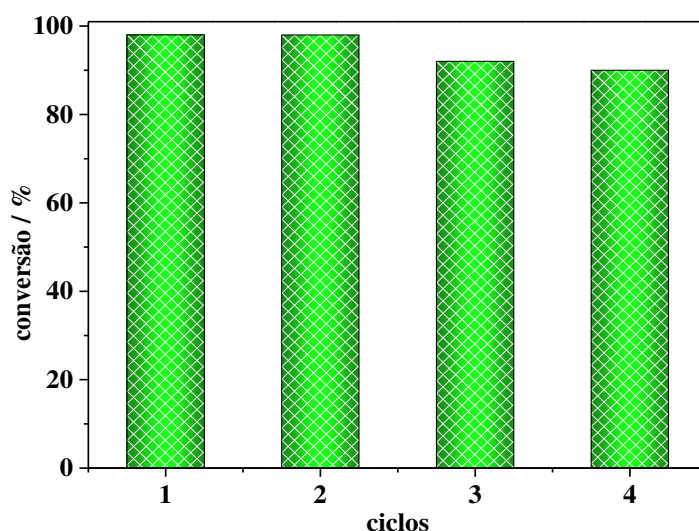
Fonte: Autora (publicado em Lopes et al., 2023) com modificações.

O gráfico de Arrhenius possui elevado coeficiente de linearidade ( $R^2 = 0,9874$ ) e forneceu uma energia de ativação de 62 kJ/mol.

#### 7.4.1.5. Reutilização do catalisador B120miH

A avaliação da reutilização do catalisador B120minH foi estudada e os resultados podem ser vistos na Figura 56. Inicialmente, o sistema catalítico típico foi montado e, após o término de cada reação, a solução foi centrifugada, o sobrenadante removido e o catalisador sólido remanescente foi lavado três vezes com álcool metílico e seco em estufa a 333 K. Posteriormente, o catalisador recuperado foi reutilizado em uma nova corrida catalítica.

Figura 56 - Conversão alcançada nas reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal após recuperação e reutilização do catalisador de bio-óleo sulfonado<sup>a</sup>

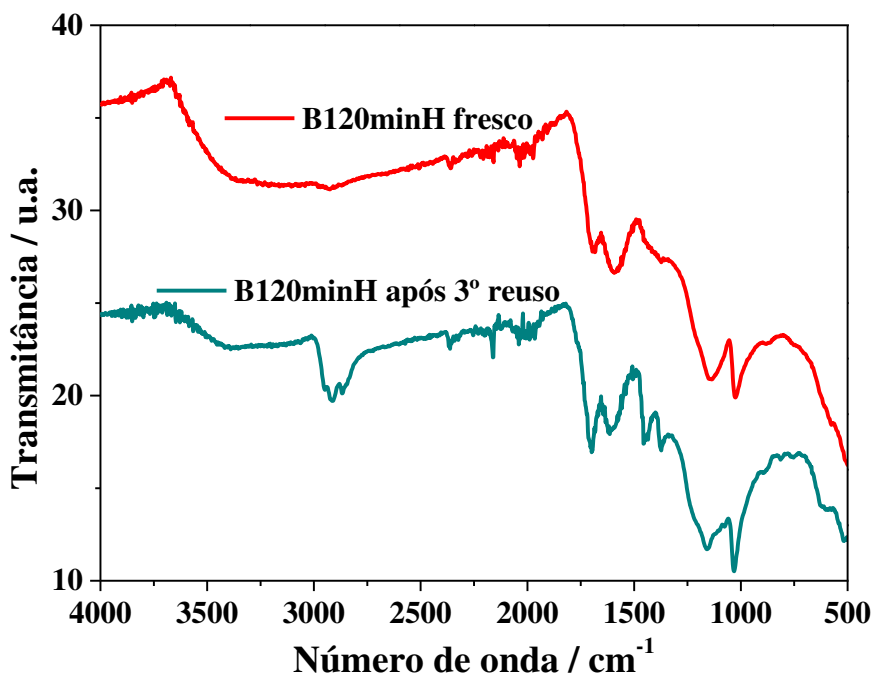


<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (2,5 mmol), álcool metílico (9,5 mL), temperatura de reação (298 K), carga de catalisador (3,96% em peso, 15 mg).

Fonte: Autora (publicado em Lopes et al., 2023) com modificações.

É possível observar que, até o segundo ciclo, a atividade do catalisador permaneceu inalterada, porém, a partir do terceiro ciclo observa-se uma ligeira queda na conversão que se manteve similar após o ciclo seguinte. Assim, para avaliar a integridade do catalisador, ou seja, se ocorreram mudanças em sua estrutura, realizou-se análises de infravermelho do catalisador fresco (não utilizado) e após o terceiro ciclo de reuso e os espectros desses materiais são exibidos na Figura 57.

Figura 57 - Comparação dos espectros de infravermelho do catalisador de bio-óleo **B120minH** fresco e após terceiro ciclo de reuso.



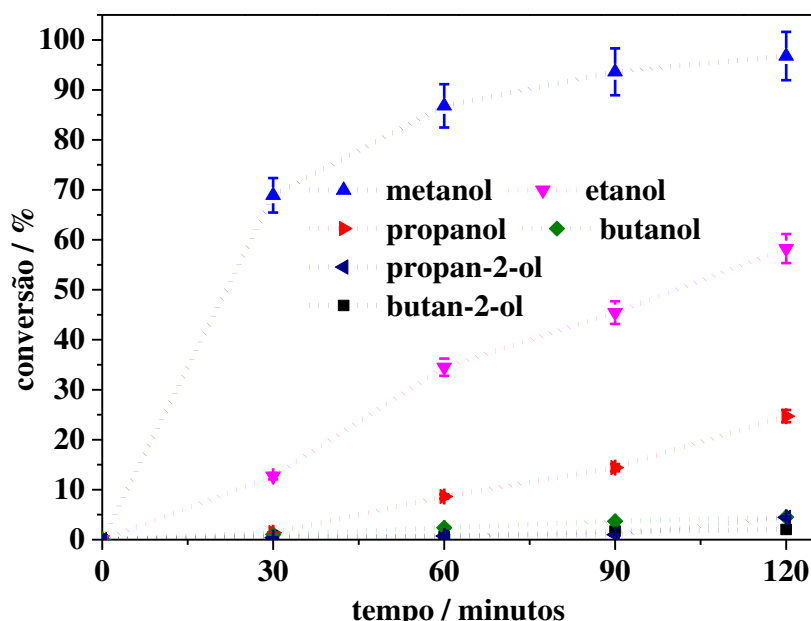
Fonte: Autora (publicado em Lopes et al., 2023) com modificações.

Percebe-se que, após a terceira reutilização, apenas algumas alterações significativas foram observadas no espectro infravermelho do catalisador. Uma forte banda de absorção, no número de onda  $2950\text{ cm}^{-1}$ , foi observada. Essa banda é característica de grupos metil. Além disso, ocorreu o aparecimento de duas novas bandas em  $1500$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao alongamento das ligações carbono-oxigênio. Esses resultados indicam que uma pequena porção de acetal de  $\beta$ -citronelal está aderida ao catalisador. Porém, a estrutura do catalisador permaneceu inalterada, pois as bandas de absorção correspondentes à vibração das ligações presentes nas principais funcionalidades permanecem intactas.

#### 7.4.1.6. Efeito do tipo de álcool nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal catalisadas por B120miH

Foi realizado o estudo do tipo de álcool uma vez que a estrutura do álcool pode afetar tanto a conversão quanto a seletividade das reações de acetalização. Os resultados obtidos para as reações com álcoois primários e secundários são exibidos na Figura 58.

Figura 58 - Efeitos do álcool nas reações de acetalização catalisadas por bio-óleo sulfonado de  $\beta$ -citronelal<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (2,5 mmol), álcool alquílico (9,5 mL), temperatura de reação (298 K), carga de catalisador (2,64% em peso, 10 mg).

Fonte: Autora (publicado em Lopes et al., 2023) com modificações.

Através dos resultados percebe-se que a ordem de reatividade obedeceu à seguinte tendência: metanol > etanol > propanol > butanol > > iso-propanol > sec-butanol. O tamanho da cadeia carbônica influencia significativamente a reatividade do álcool. Vale lembrar que, os alquil acetais de  $\beta$ -citronelal foram obtidos com seletividade total usando álcoois metílico, etílico ou propílico, porém, as conversões diminuíram conforme o número de carbonos na estrutura do álcool foi aumentando. Por exemplo, a reação com butanol atingiu 4% de conversão.

Outro aspecto relevante é o impedimento estérico no grupo hidroxila. Nota-se que nenhum produto de acetalização foi detectado nas reações com iso-propanol ou sec-butanol. Isso pode ser explicado porque o ataque nucleofílico do grupo hidroxila ao carbono carbonílico é dificultado pela presença do grupo metila na vizinhança.

#### 7.4.1.7. Conclusão

Neste trabalho a atividade do catalisador bio-óleo sulfonado em reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com álcoois alquílicos à temperatura ambiente foi estudada. Os

resultados mostram que o tempo de tratamento do bio-óleo com ácido sulfúrico é crucial para a eficiência do catalisador. Assim, apenas as amostras tratadas aos 120 e 240 minutos apresentaram um bom desempenho como catalisadores sendo essa maior atividade atribuída à maior força de acidez. A avaliação dos principais parâmetros reacionais mostrou que maiores quantidades de catalisador forneceram reações mais rápidas. Através dos impactos da temperatura foi possível calcular a energia de ativação (62 kJ/mol) para o processo estudado. Além disso, pelo efeito do tipo de álcool, verificou-se que os álcoois metílico, etílico e propílico foram eficientes na acetalização do  $\beta$ -citronelal, enquanto o álcool butílico não foi reativo. O impedimento estérico também foi avaliado mostrando que os álcoois secundários iso -propanol e sec -butanol também não reagiram. Finalmente, o catalisador de bio-óleo sulfonado durante 120 minutos foi eficientemente recuperado e reutilizado sem perda de sua atividade catalítica. Pelo que sabemos, esta é a primeira vez que um catalisador de origem renovável (biomassa lignocelulósica) é utilizado no processo de acetalização de aldeídos terpênicos à temperatura ambiente. O catalisador mostrou ser um sólido ácido barato e reciclável. Destacam-se, ainda, como aspectos positivos as condições amenas de reação, a origem renovável da matéria-prima (terpeno) e do catalisador reciclável (bio-óleo sulfonado) o que torna esse processo de síntese de acetais sustentável.

#### **7.4.2. Acetalização do $\beta$ -citronelal por heteropolissais de cério**

##### **7.4.2.1. Efeito do ânion Keggin na acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico**

Os estudos iniciais das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com heteropolissais de cério utilizou as mesmas condições reacionais empregadas no trabalho anterior envolvendo catalisadores de bio-óleo sulfonado (Lopes *et al.*, 2023).

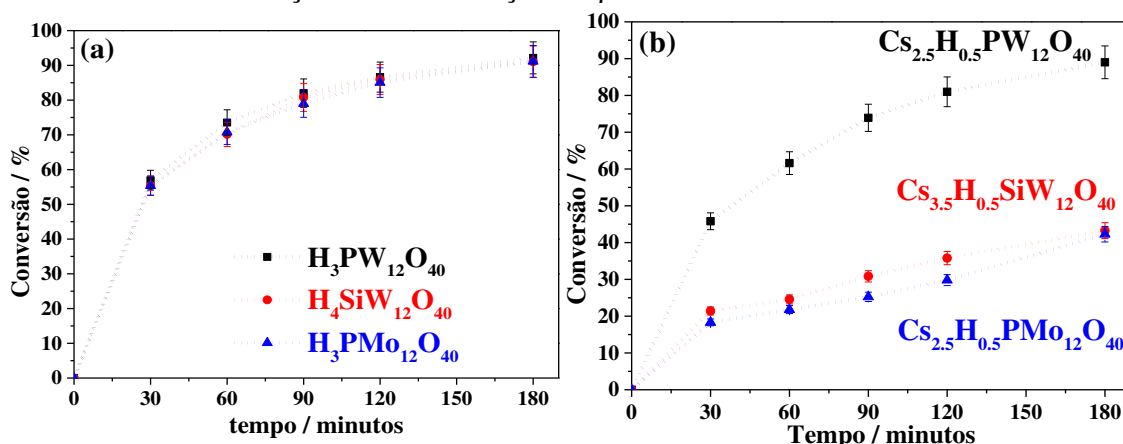
No entanto, os heteropolissais de cério se mostraram muito reativos mesmo quando quantidades mínimas de catalisador eram utilizadas. Por isso, a modificação dos parâmetros reacionais aqui empregados teve por objetivo evidenciar os efeitos estudados.

Quando utilizados 2,5 mmol de  $\beta$ -citronelal e 0,094 mol% em  $H^+$  a conversão foi de 90% em 15 minutos e com 45 minutos atingia conversão máxima de 96% permanecendo constante até o final das 3 h de reação para o  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ .

Assim, optamos por utilizar 5 mmol de  $\beta$ -citronelal e, sabendo que o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , entre os HPA's teria a menor massa, partimos de 1mg de desse ácido (0,036 mol%  $\text{H}^+$ ) e utilizamos os demais HPA's e seus heteropolissais de cério na mesma quantidade de 0,036 mol% em  $\text{H}^+$ .

A Figura 59 apresenta os resultados dos heteropoliácidos e seus respectivos heteropolissais de cério nas reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com metanol à temperatura ambiente. Percebe-se que, mesmo não sendo possível observar nenhuma diferença estatística entre os HPA's, a diferença entre seus heteropolissais de cério foi notável.

Figura 52 - Curvas cinéticas dos heteropoliácidos de Keggin (a) e heteropolissais de Césio (b) nas reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com metanol<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (5 mmol); metanol (14 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:69); catalisador (0,036 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura (25 °C); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

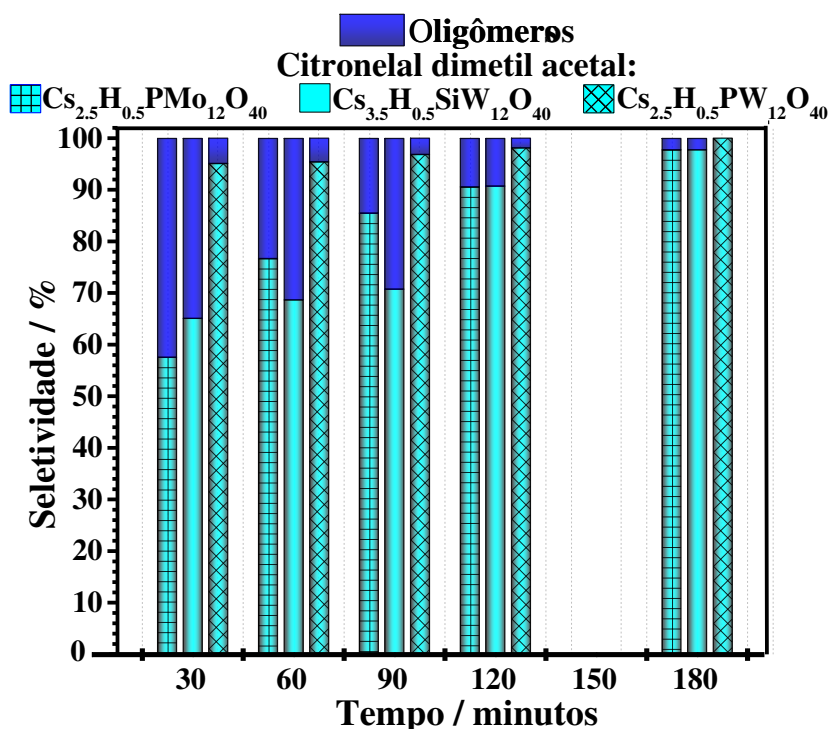
<sup>b</sup>A seletividade foi total para o citronelal dimetil acetal nas reações com os heteropoliácidos.

Os resultados mostram que o  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  apresentou maior atividade frente aos heteropolissais de silicotungstênio e fosfomolibdênio. Além disso, é possível observar que os resultados obtidos estão de acordo com a tendência de que os heteropoliânions de tungstênio tendem a fornecer materiais mais ácidos do que os de molibdênio. Como a acidez é um parâmetro chave para essa reação, a maior atividade dos sais de tungstênio é esperada (Timofeeva, 2003).

Esse comportamento já foi previamente relatado na literatura quando esses catalizadores foram empregados em reações de acetalização do furfural (aldeído) e também de eterificação do  $\beta$ -pineno (composto terpênico) (da Silva, Márcio José *et al.*, 2021; da Silva,

Márcio José; Lopes; Bruziquesi, 2021). Além da conversão, a seletividade das reações apresenta igual importância. A Figura 60 apresenta os resultados de seletividade ao longo do tempo para os heteropolissais de cério.

Figura 60 - Seletividade ao longo do tempo dos heteropolissais de Césio nas reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com metanol<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (5 mmol); metanol (14 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:69); catalisador (0,036 mol% de cátions  $\text{H}^+$ ); temperatura (25 °C); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

Embora a seletividade final seja similar, a seletividade ao longo do tempo nos fornece uma melhor perspectiva sobre as diferenças entre esses catalisadores. Nota-se que, desde os primeiros 30 minutos de reação, o  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  apresentou seletividade em torno de 95% para o acetal enquanto os demais catalisadores atingiram um máximo de 65%.

Quando comparamos as Figuras 59(b) e 60, percebemos que o tempo é um fator essencial para o sucesso da reação uma vez que, embora a seletividade seja elevada já aos 30 minutos, a conversão máxima só é alcançada aos 180 minutos.

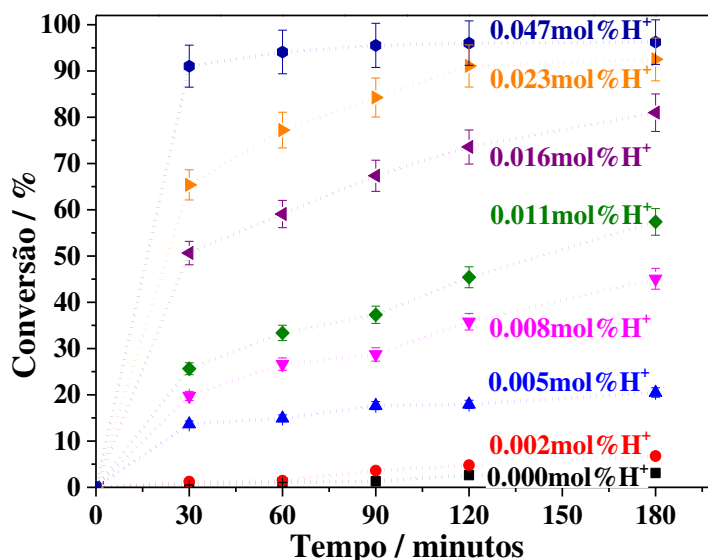
Nesse sentido, devido ao seu melhor desempenho, o  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi selecionado para os estudos dos demais parâmetros de reação.

#### 7.4.2.2. Efeito da quantidade de $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico

Para o estudo da quantidade de catalisador o uso de 5mmol de  $\beta$ -citronelal, não permitiu uma nítida visualização do efeito porque o  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  mostrou-se muito reativo mesmo quando uma pequena quantidade de catalisador foi utilizada. Por isso, para este e os demais efeitos a quantidade de  $\beta$ -citronelal utilizada foi de 10 mmol.

A Figura 61 exibe os resultados das reações com diferentes quantidades de  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figura 61 - Efeito da quantidade de catalisador ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) nas curvas cinéticas das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com  $\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (10 mmol); metanol (13,1 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:32); catalisador (variável); temperatura (25 °C); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

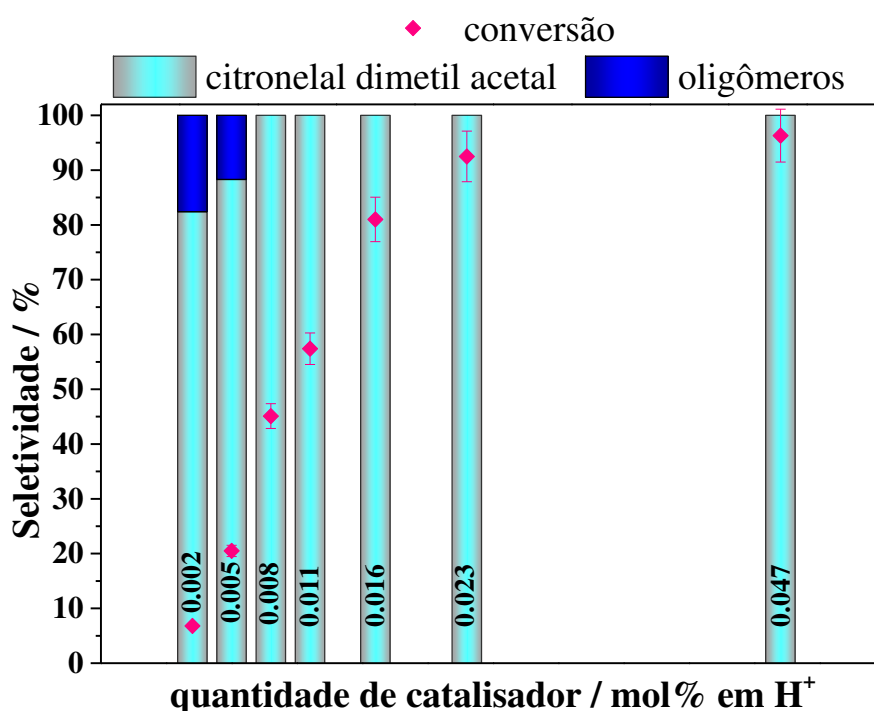
Fonte: Autora

É possível perceber que o aumento da quantidade de catalisador altera notavelmente a velocidade da reação. Embora as reações utilizando 0,023 e 0,047 mol% em  $\text{H}^+$  de catalisador tenham atingido resultados de conversão próximos ao final de 3 h, a reação com 0,047 mol% em  $\text{H}^+$  já havia atingido sua conversão máxima nos primeiros 30 minutos de reação enquanto a reação com 0,023 mol% em  $\text{H}^+$  havia alcançado apenas 65% de conversão.

Uma maior quantidade de catalisador no meio reacional implica em um maior número de sítios ácidos disponíveis para ativas as moléculas do substrato e fazer com que possam, assim, romper a energia de ativação da reação para formar o produto.

A seletividade dessas reações também foi avaliada e, como não sofreu variações significativas ao longo do tempo, apenas a seletividade e conversões finais são exibidas na Figura 62.

Figura 62 - Seletividade para as reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com  $\text{CH}_3\text{OH}$  com diferentes quantidades de catalisador ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )<sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (10 mmol); metanol (13,1 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:32); catalisador (variável); temperatura (25 °C); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

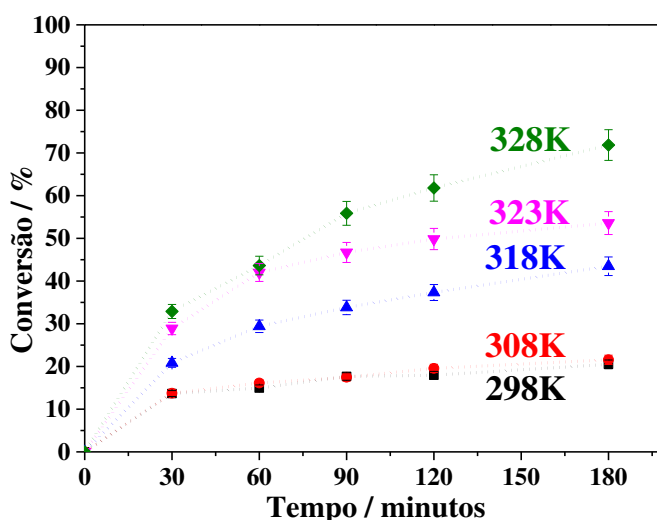
Fonte: Autora

Embora a seletividade total tenha sido atingida já com a quantidade de 0,008 mol% em  $\text{H}^+$  do catalisador, altas conversões só ocorreram quando foram empregados 0,023 e 0,047 mol% em  $\text{H}^+$  não havendo diferença significativa entre elas mesmo 0,0047, representando em quantidade, o dobro (quase) de 0,023.

#### 7.4.2.3. Impactos da variação de temperatura nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal com álcool metílico catalisadas por $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

A temperatura da reação também representa um parâmetro chave para seu sucesso. Para avaliar seu efeito a quantidade de catalisador de 0,005 mol% em  $\text{H}^+$  foi selecionada e os resultados são apresentados na Figura 63.

Figura 63 - Efeito da temperatura nas curvas cinéticas das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com  $\text{CH}_3\text{OH}$  catalisadas por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  <sup>a,b</sup>

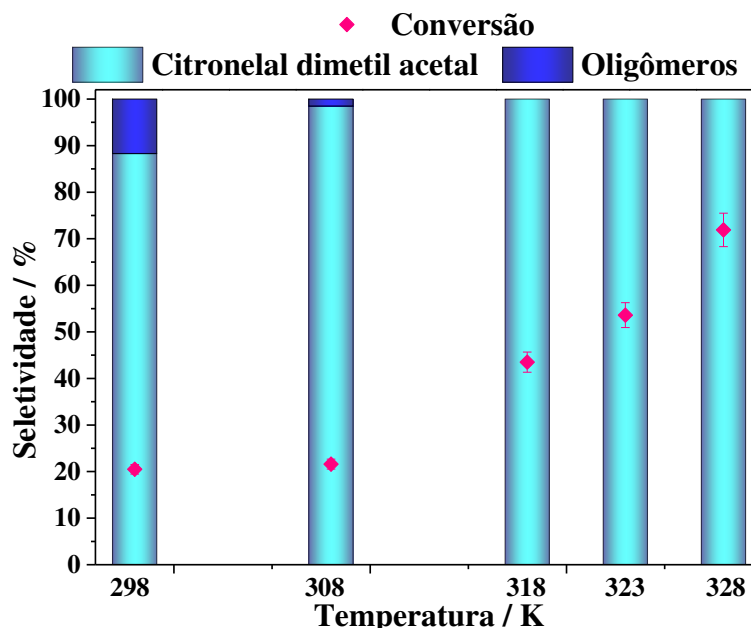


<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (10 mmol); metanol (13,1 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:32); catalisador (0,005 mol% em  $\text{H}^+$ ); temperatura (variável); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

Fonte: Autora

Nota-se que temperaturas maiores forneceram melhores resultados. Isso se explica devido ao fato de a temperatura aumentar a energia cinética das partículas reagentes e, portanto, aumentar o nível de colisões efetivas. Além disso, a seletividade para essas reações também foi obtida e é apresentada na Figura 64 junto aos resultados de conversão final.

Figura 64 - Efeito da temperatura na seletividade das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com  $\text{CH}_3\text{OH}$  catalisadas por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  <sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (10 mmol); metanol (13,1 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:32); catalisador (0,005 mol% em  $\text{H}^+$ ); temperatura (variável); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

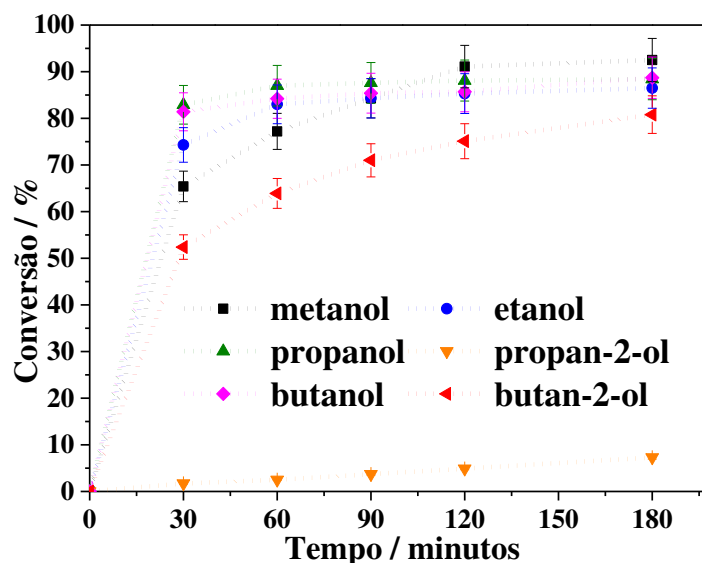
Fonte: Autora

Nota-se que, a temperatura de 298 K há uma pequena quantidade de produtos de oligomerização sendo formados e, à medida que as temperaturas aumentam esses compostos não são mais formados. Embora a seletividade das reações não tenha sido afetada de maneira significativa, o aumento da temperatura promoveu uma melhora considerável da conversão das reações de 20 (298K) para 70% (328K). Esses resultados ressaltam o caráter endotérmico desta reação.

#### 7.4.2.4. Efeito do tipo de álcool nas reações de acetalização do $\beta$ -citronelal catalisadas por $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

O álcool utilizado interfere diretamente no comportamento da reação, por isso, o estudo desse efeito foi realizado. A Figura 65 exibe os resultados de conversão para as de acetalização do  $\beta$ -citronelal empregando diferentes álcoois alifáticos.

Figura 65 - Efeito do tipo de álcool nas curvas cinéticas das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal catalisadas por  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  <sup>a,b</sup>



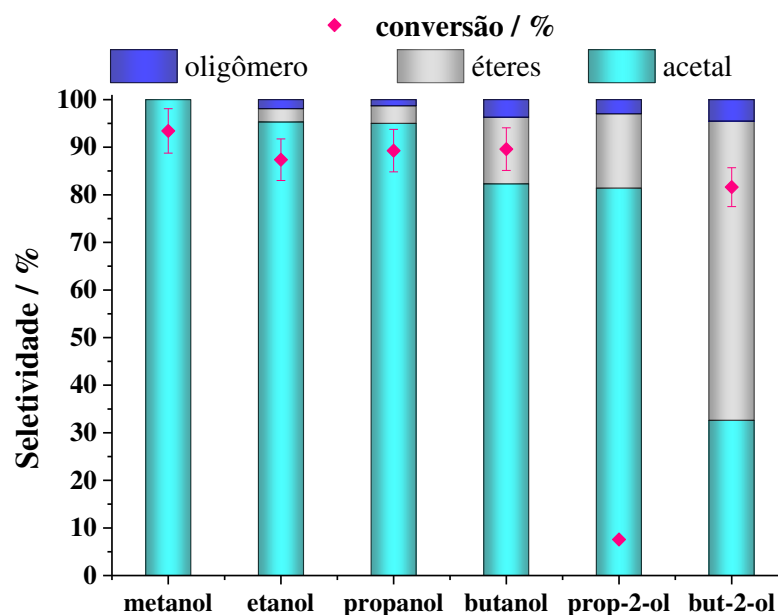
<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (10 mmol); álcool (13,1 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:32); catalisador (0,023 mol% em  $\text{H}^+$ ); temperatura (variável); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

Fonte: Autora

Podemos observar que o metanol atinge a conversão máxima aos 120 minutos de reação enquanto etanol, propanol e butanol atingiram sua máxima conversão aos 60 minutos sendo ligeiramente menor que a obtida pelo metanol. Além disso, como esperado, os álcoois secundários isopropanol e sec-propanol, foram menos reativos devido ao seu impedimento estereoquímico ocasionado pelo grupo metila.

Todavia, esse efeito só pode ser melhor avaliado observando-se a seletividade das reações. A Figura 66 mostra os resultados de conversão e seletividade finais para as reações com diferentes álcoois alquílicos.

Figura 66 - Seletividade das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com diferentes álcoois catalisadas por  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  <sup>a,b</sup>



<sup>a</sup>Condições de reação:  $\beta$ -citronelal (10 mmol); álcool (13,1 mL); razão molar  $\beta$ -citronelal:MeOH (1:32); catalisador (0,023 mol% em  $\text{H}^+$ ); temperatura (variável); padrão interno – Tolueno (100  $\mu\text{L}$ ).

Fonte: Autora

Como podemos observar, apenas o metanol apresentou seletividade total para o acetal. Nas reações com os demais álcoois foi possível identificar a formação de éteres e produtos de oligomerização. Os resultados indicam que a formação de éteres é favorecida com o aumento da cadeia carbônica do álcool, facilmente observável quando comparamos etanol, propanol e butanol, e também com o impedimento estereoquímico ao compararmos as diferenças entre propanol e propano-2-ol e butanol e butan-2-ol.

Portanto, podemos destacar que o tamanho da cadeia carbônica e o impedimento estereoquímico como características cruciais para a seletividade da reação. Além disso, foram formados dois tipos de éteres, o éter  $\beta$ -citronelil alquílico e o éter geranílico.

Estudos sugerem que os éteres geranil alquílicos são formados via eliminação de um grupo ROH do alquil acetal levando à formação de uma ligação dupla que é isomerizada para formar o éter alquil geranil (da Silva, Márcio José; Ribeiro; Rodrigues, 2023).

#### 7.4.2.5. Conclusão

Neste trabalho a atividade dos catalisadores heteropolissais de cério em reações de acetalação do  $\beta$ -citronelal com álcoois alquílicos à temperatura ambiente foi estudada. Os resultados mostram que o catalisador  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi o mais ativo e seletivo sendo sua atividade atribuída às suas características ácidas. A quantidade de catalisador desempenhou um papel crucial no desenvolvimento da reação, onde maiores quantidades de catalisador forneceram reações mais rápidas. Além disso, o aumento da temperatura forneceu melhores resultados devido ao caráter endotérmico da reação. Já o efeito do tipo de álcool, mostrou que o tamanho da cadeia carbônica do álcool e o impedimento estereoquímico influenciam tanto a conversão quanto a seletividade das reações. Álcoois com maior número de carbonos e álcoois mais impedidos levam a uma diminuição da seletividade para o acetal enquanto aumentam a seletividade em relação aos éteres. Assim, foi possível desenvolver um processo heterogêneo eficiente de síntese de acetais do  $\beta$ -citronelal empregando o  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  como catalisador. Por fim, estudo sobre a reutilização do catalisador ainda são necessários para aprimorar este projeto.

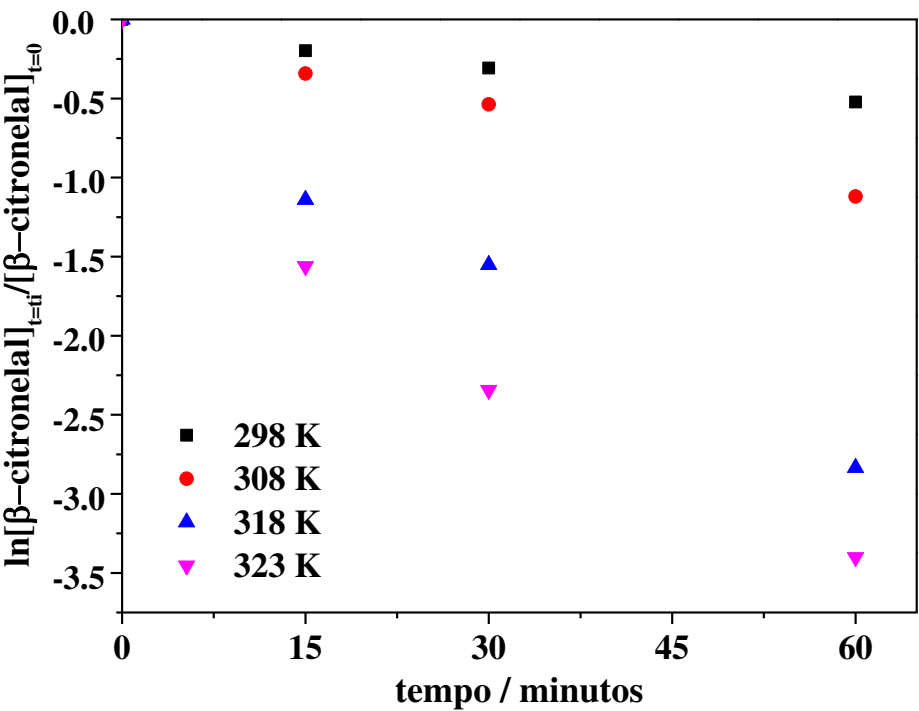
APÊNDICES

**APÊNDICE-5-A** - Efeito da quantidade catalisador de bio-óleo sulfonado (**B120minH**) na constante de velocidade das reações de acetalização do β-citronelal com metanol

| Quantidade de catalisador / %m/m | $k \times 10^{-3} / \text{min}^{-1}$ |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| -                                | 0,25                                 |
| 0,66                             | 8,8                                  |
| 1,32                             | 16,0                                 |
| 2,64                             | 28,1                                 |
| 3,96                             | 30,4                                 |

Fonte: (Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

**APÊNDICE-5-B** - Gráfico de  $\ln(\text{concentração instantânea de } \beta\text{-citronelal}) / (\text{concentração inicial de } \beta\text{-citronelal})$  versus tempo de reação obtido de reações de acetalização do β-citronelal com metanol catalisadas por catalisador de bio-óleo sulfonado (**B120minH**) em diferentes temperaturas.



Fonte: (Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

**APÊNDICE-5-C** - Constantes cinéticas das reações de acetalização do  $\beta$ -citronelal com metanol catalisadas por catalisador de bio-óleo sulfonado (**B120minH**) em diferentes temperaturas.

| T/K | $k \times 10^{-3}(\text{min}^{-1})$ |
|-----|-------------------------------------|
| 298 | 8,4                                 |
| 308 | 18,3                                |
| 318 | 45,0                                |
| 323 | 53,9                                |

Fonte: (Lopes *et al.*, 2023) com modificações.

### Conclusões gerais e perspectivas

A obtenção de HMF partindo diretamente da biomassa lignocelulósica ou de seu resíduo representa um estudo interessante que pode ser realizado. No caso dos heteropolissais substituídos com metais de transição, eles demonstraram ser efetivos catalisadores neste processo. Pretende-se estender o uso destes heteropolissais a outras hexoses e em um segundo momento, na conversão de resíduos de biomassa celulósica a HMF e ácido levulínico.

No caso dos Heteropolissais de cério, estes demonstraram ser efetivos catalisadores na conversão de furfural e  $\beta$ -citronelal em acetais e do ácido levulínico em ésteres. Pretende-se usar estes catalisadores em reações com outras moléculas modelo além de também usá-los na conversão de hexoses em HMF, e em um momento posterior na conversão de resíduos de biomassa celulósica a HMF e ácido levulínico.

Já o catalisador de carbono renovável obtido a partir da sulfonação do bio-óleo, mostrou-se eficaz na conversão do aldeído terpênico  $\beta$ -citronelal. Assim, pretende-se ampliar o uso desses materiais em processos de valorização de compostos terpênicos.

Os trabalhos aqui apresentados apresentam resultados promissores para a utilização desses catalisadores em processos de valorização de moléculas derivadas de biomassa. Nesse sentido, espera-se empregar estes catalisadores em outros processos de obtenção de compostos estratégicos.

## Referências

- ABDELAZIZ, O. Y.; AL-RABIAH, A. A.; EL-HALWAGI, M. M.; HULTEBERG, C. P. Conceptual Design of a Kraft Lignin Biorefinery for the Production of Valuable Chemicals via Oxidative Depolymerization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 23, p. 8823–8829, 2020. <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02945>>.
- AKIEN, G. R.; QI, L.; HORVÁTH, I. T. Molecular mapping of the acid catalysed dehydration of fructose. **Chemical Communications**, v. 48, n. 47, p. 5850–5852, 2012. <<https://doi.org/10.1039/c2cc31689g>>.
- ALDRICH, S. Sigma Aldrich. [s. d.]. .
- ANAÇ, O.; TALINLI, N. Studies in Acetalization Reactions of Some Terpenes. **Bulletin des Sociétés Chimiques Belges**, v. 102, n. 2, p. 79–87, 1993. <<https://doi.org/10.1002/bscb.19931020203>>.
- ANEEL. Fontes renováveis (Parte II). **Biomassa**, , p. 65–74, 2006. .
- ANEEL. O potencial de aproveitamento da energia da biomassa. **Atlas de energia elétrica no Brasil**, v. 2ª Edição, p. 77–92, 2005.
- ANU; KUMAR, A.; RAPOPORT, A.; KUNZE, G.; KUMAR, S.; SINGH, D.; SINGH, B. Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. **Renewable Energy**, v. 160, p. 1228–1252, 2020. DOI 10.1016/j.renene.2020.07.031. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.031>>.
- ARIAS, P. L.; CECILIA, J. A.; GANDARIAS, I.; IGLESIAS, J.; LÓPEZ GRANADOS, M.; MARISCAL, R.; MORALES, G.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. Oxidation of lignocellulosic platform molecules to value-added chemicals using heterogeneous catalytic technologies. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 9, p. 2721–2757, 2020. <<https://doi.org/10.1039/d0cy00240b>>.
- ARICÒ, F.; MORENO-TOST, R. Editorial Overview: Editorial: Toward new sustainable development goals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 21, p. A1–A3, 2020. DOI 10.1016/j.cogsc.2019.12.006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.006>>.
- AUGUSTINE, J. K.; BOMBRUN, A.; SAUER, W. H. B.; VIJAYKUMAR, P. Highly efficient and chemoselective acetalization and thioacetalization of aldehydes catalyzed by propylphosphonic anhydride (@T3P) at room temperature. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 37, p. 5030–5033, 2012. DOI 10.1016/j.tetlet.2012.07.052. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.052>>.
- AXELSSON, L.; FRANZÉN, M.; OSTWALD, M.; BERNDES, G.; LAKSHMI, G.; RAVINDRANATH, N. H. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012. <<https://doi.org/10.1002/bbb>>.
- BADGUJAR, K. C.; BADGUJAR, V. C.; BHANAGE, B. M. A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. **Fuel Processing Technology**, v. 197, n. September 2019, p. 106213, 2020. DOI

10.1016/j.fuproc.2019.106213. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106213>>.

BALAKRISHNAN, M.; SACIA, E. R.; BELL, A. T. Etherification and reductive etherification of 5-(Hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1626–1634, 2012. <<https://doi.org/10.1039/c2gc35102a>>.

BALLOTIN, Fabiane C.; ALMEIDA, V. F.; ARDISSON, J. D.; DA SILVA, M. J.; SOARES, R. R.; TEIXEIRA, A. P. C.; LAGO, R. M. New Magnetic Fe Oxide-Carbon Based Acid Catalyst Prepared from Bio-Oil for Esterification Reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 8, p. 1714–1724, 2020. <<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200057>>.

BALLOTIN, Fabiane Carvalho; DA SILVA, M. J.; LAGO, R. M.; DE CARVALHO TEIXEIRA, A. P. Solid acid catalysts based on sulfonated carbon nanostructures embedded in an amorphous matrix produced from bio-oil: Esterification of oleic acid with methanol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103674, 2020. DOI 10.1016/j.jece.2020.103674. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103674>>.

BALLOTIN, Fabiane Carvalho; PERDIGÃO, L. T.; REZENDE, M. V. B.; PANDEY, S. D.; DA SILVA, M. J.; SOARES, R. R.; FREITAS, J. C. C.; TEIXEIRA, A. P. de C.; LAGO, R. M. Bio-oil: a versatile precursor to produce carbon nanostructures in liquid phase under mild conditions. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 2430–2433, 2019. <<https://doi.org/10.1039/C8NJ05251D>>.

BALUÉ, J.; BAYÓN, J. C. Hydroformylation of styrene catalyzed by a rhodium thiolate binuclear catalyst supported on a cationic exchange resin. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 137, n. 1–3, p. 193–203, 1999. <[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00124-1)>.

BAMUFLEH, H. S.; ALHAMED, Y. A.; DAOUS, M. A. Furfural from midribs of date-palm trees by sulfuric acid hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 421–428, 2013. DOI 10.1016/j.indcrop.2012.06.008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.008>>.

BAO, Q.; QIAO, K.; TOMIDA, D.; YOKOYAMA, C. Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by GaCl<sub>3</sub> immobilized on imidazolium-styrene copolymers. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 12, p. 1625–1628, 2009. DOI 10.1016/j.catcom.2009.04.018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.018>>.

BATALHA, D. C.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; DA SILVA, M. J. Cesium-Exchanged Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Efficient Solid Catalysts for the Green Oxidation of Terpenic Alcohols with Hydrogen Peroxide. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 6, p. 1976–1986, 2020. <<https://doi.org/10.1002/slct.201903437>>.

BELLUSSI, G.; INGALLINA, P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes. **Catalysis Today**, v. 73, p. 3–22, 2002. .

BERND, M. G. S.; BRAGANÇA, S. R.; HECK, N.; FILHO, L. C. P. D. S. Synthesis of carbon nanostructures by the pyrolysis of wood sawdust in a tubular reactor. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 2, p. 171–177, 2017. <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.11.003>>.

- BESSON, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1827–1870, 2014. <<https://doi.org/10.1021/cr4002269>>.
- BHADURI, S.; MUKESHI, D. **Mechanisms and Industrial**. [S. l.: s. n.], 2000. v. 8, .
- BHAT, N. S.; MAL, S. S.; DUTTA, S. Recent advances in the preparation of levulinic esters from biomass-derived furanic and levulinic chemical platforms using heteropoly acid (HPA) catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 505, n. March, p. 111484, 2021. DOI 10.1016/j.mcat.2021.111484. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111484>>.
- BRANCA, C.; GIUDICIANNI, P.; DI BLASI, C. GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 14, p. 3190–3202, 2003. <<https://doi.org/10.1021/ie030066d>>.
- BRINGUÉ, R.; RAMÍREZ, E.; IBORRA, M.; TEJERO, J.; CUNILL, F. Esterification of furfuryl alcohol to butyl levulinate over ion-exchange resins. **Fuel**, v. 257, n. June, p. 116010, 2019. DOI 10.1016/j.fuel.2019.116010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116010>>.
- BRODIN, M.; VALLEJOS, M.; OPEDAL, M. T.; AREA, M. C.; CHINGA-CARRASCO, G. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646–664, 2017. <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.209>>.
- BRUNS, K.; CONRAD, J.; STEIGEL, A. Stereochemistry of cyclic compounds—I. **Tetrahedron**, v. 35, n. 21, p. 2523–2530, 1979. <[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(79\)88015-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(79)88015-1)>.
- CAO, Q.; GUO, X.; YAO, S.; GUAN, J.; WANG, X.; MU, X.; ZHANG, D. Conversion of hexose into 5-hydroxymethylfurfural in imidazolium ionic liquids with and without a catalyst. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 7, p. 956–959, 2011. <<https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.03.015>>.
- CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 384–406, 2014. <<https://doi.org/10.1039/c3gc41631c>>.
- CARVALHO BALLOTIN, F.; DA SILVA, M. J.; PAULA DE CARVALHO TEIXEIRA, A.; MONTERO LAGO, R. Amphiphilic acid carbon catalysts produced by bio-oil sulfonation for solvent-free glycerol ketalization. **Fuel**, v. 274, n. December 2019, p. 117799, 2020. DOI 10.1016/j.fuel.2020.117799. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117799>>.
- CASTANHEIRO, J. Acetalization of Glycerol with Citral over Heteropolyacids Immobilized on KIT-6. **Catalysts**, v. 12, n. 1, 2022. <<https://doi.org/10.3390/catal12010081>>.
- CASTRO, G. A. D.; FERNANDES, S. A. Microwave-assisted green synthesis of levulinate esters as biofuel precursors using calix[4]arene as an organocatalyst under solvent-free conditions. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 5, n. 1, p. 108–111, 2021. <<https://doi.org/10.1039/d0se01257b>>.
- CASTRO, G. A. D.; LOPES, N. P. G.; FERNANDES, S. A.; DA SILVA, M. J. Copper phosphotungstate-catalyzed microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural in a biphasic system. **Cellulose**, v. 29, n. 10, p. 5529–5545, 2022. DOI 10.1007/s10570-022-

04623-5. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04623-5>>.

CHATURVEDI, D. Perspectives on the synthesis of organic carbamates. **Tetrahedron**, v. 68, n. 1, p. 15–45, 2012. DOI 10.1016/j.tet.2011.10.001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.001>>.

CHEN, L.; NOHAIR, B.; ZHAO, D.; KALIAGUINE, S. Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 549, p. 207–215, 2018. DOI 10.1016/j.apcata.2017.09.027. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.027>>.

CHOKENDORFF, I. **Also of Interest : Spectroscopy in Catalysis Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis Organic Chemistry Principles and Industrial Practice**. [S. l.: s. n.], 2003.

CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R.; YANOWITZ, J.; WILLIAMS, A.; PAUL, S.; BURTON, S. Properties and performance of levulinate esters as fuel blend components. **ACS National Meeting Book of Abstracts**, , p. 5422–5428, 2011. .

CLARK, J. H. Solid acids for green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 791–797, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar010072a>>.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. Second Edi. [S. l.: s. n.], 2012.

CLODE, D. M.; CLODE, D. M. Carbohydrate Cyclic Acetal Formation and Migration. **Chemical Reviews**, v. 79, n. 6, p. 491–513, 1979. <<https://doi.org/10.1021/cr60322a002>>.

COMBS-WALKER, L. A.; HILL, C. L. Stabilization of the defect (“lacunary”) complex polymolybdophosphate, PMo11O397-. Isolation, purification, stability characteristics, and metalation chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 30, 1991.

CORMA, A.; GARCÍA, H. Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 11, p. 4307–4365, 2003. <<https://doi.org/10.1021/cr030680z>>.

CORONEL, N. C.; DA SILVA, M. J. Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Soluble, Solid and Solid-Supported Catalysts. **Journal of Cluster Science**, v. 29, n. 2, p. 195–205, 2018. DOI 10.1007/s10876-018-1343-0. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10876-018-1343-0>>.

COSTA, F. F.; OLIVEIRA, D. T. de; BRITO, Y. P.; ROCHA FILHO, G. N. da; ALVARADO, C. G.; BALU, A. M.; LUQUE, R.; NASCIMENTO, L. A. S. do. Lignocellulosics to biofuels: An overview of recent and relevant advances. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 24, p. 21–25, 2020. DOI 10.1016/j.cogsc.2020.01.001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.01.001>>.

DA SILVA, Márcio J.; DE ANDRADE LELES, L. C.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; DE V. VIVEIROS, K.; CHAVES, D. M.; PINHEIRO, P. F. A Rare Carbon Skeletal Oxidative Rearrangement of Camphene Catalyzed by Al-Exchanged Keggin Heteropolyacid Salts. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 26, p. 7665–7672, 2019. <<https://doi.org/10.1002/slct.201901025>>.

DA SILVA, Márcio J.; DE ANDRADE LELES, L. C.; TEIXEIRA, M. G. Lewis acid metal cations exchanged heteropoly salts as catalysts in  $\beta$ -pinene etherification. **Reaction Kinetics**,

**Mechanisms and Catalysis**, v. 131, n. 2, p. 875–887, 2020. DOI 10.1007/s11144-020-01888-4. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01888-4>>.

DA SILVA, Márcio J.; RODRIGUES, A. A. Metal silicotungstate salts as catalysts in furfural oxidation reactions with hydrogen peroxide. **Molecular Catalysis**, v. 493, n. June, p. 111104, 2020. DOI 10.1016/j.mcat.2020.111104. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111104>>.

DA SILVA, Márcio José; DA SILVA ANDRADE, P. H.; FERREIRA, S. O.; VILANCULO, C. B.; OLIVEIRA, C. M. Monolacunary  $K_8SiW_{11}O_{39}$ -Catalyzed Terpenic Alcohols Oxidation with Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 8, p. 2516–2527, 2018. DOI 10.1007/s10562-018-2434-0. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-018-2434-0>>.

DA SILVA, Marcio Jose; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. **Current Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 26–34, 2017. <<https://doi.org/10.2174/2211544707666171219161414>>.

DA SILVA, Márcio José; JULIO, A. A.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; CHAVES, D. M. Tin(II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. **Fuel**, v. 254, n. May, p. 115607, 2019. DOI 10.1016/j.fuel.2019.06.015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.015>>.

DA SILVA, Márcio José; LIBERTO, N. A.; DE ANDRADE LELES, L. C.; PEREIRA, U. A.  $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$ -catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 69–83, 2016. DOI 10.1016/j.molcata.2016.03.003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.003>>.

DA SILVA, Márcio José; LOPES, N. P. G.; BRUZIQUESI, C. G. O. Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: effect of cesium doping. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 133, n. 2, p. 913–931, 2021. DOI 10.1007/s11144-021-02025-5. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-021-02025-5>>.

DA SILVA, Márcio José; LOPES, N. P. G.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; NATALINO, R.; CHAVES, D. M.; TEXEIRA, M. G. Monoterpenes etherification reactions with alkyl alcohols over cesium partially exchanged Keggin heteropoly salts: effects of catalyst composition. **Chemical Papers**, v. 75, n. 1, p. 153–168, 2021. DOI 10.1007/s11696-020-01288-x. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01288-x>>.

DA SILVA, Márcio José; RIBEIRO, C. J. A.; RODRIGUES, A. A.  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ -Catalyzed  $\beta$ -Citronellal Condensation Reactions. **Catalysis Letters**, v. 153, n. 12, p. 3829–3836, 2023. DOI 10.1007/s10562-023-04274-6. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10562-023-04274-6>>.

DA SILVA, Marcio Jose; RODRIGUES, A. A.; LOPES, N. P. G. Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review. **Inorganics**, v. 11, n. 4, 2023. <<https://doi.org/10.3390/inorganics11040162>>.

DA SILVA, Márcio José; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 461, n. June, p. 40–47, 2018. DOI 10.1016/j.mcat.2018.10.002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.002>>.

DA SILVA, Márcio José; TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R. Highly selective synthesis under benign reaction conditions of furfural dialkyl acetal using SnCl<sub>2</sub> as a recyclable catalyst. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 22, p. 8606–8612, 2019. <<https://doi.org/10.1039/c9nj01284b>>.

DAVID, G. F.; RÍOS-RÍOS, A. M.; DE FÁTIMA, Â.; PEREZ, V. H.; FERNANDES, S. A. The use of p-sulfonic acid calix[4]arene as organocatalyst for pretreatment of sugarcane bagasse increased the production of levoglucosan. **Industrial Crops and Products**, v. 134, n. April, p. 382–387, 2019. DOI 10.1016/j.indcrop.2019.02.034. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.034>>.

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M. J.; MARTÍNEZ, A. T. Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 425–439, 2001. <[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00126-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00126-1)>.

DENG, F.; AMARASEKARA, A. S. Catalytic upgrading of biomass derived furans. **Industrial Crops and Products**, v. 159, n. October 2020, p. 113055, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113055>>.

DENICOURT-NOWICKI A, RAUCHDI M, AIT ALI M, R. A. Terpenes : State-of-the-Art and Future Trends. , p. 893–931, 2019.

DONG, J. L.; YU, L. S. H.; XIE, J. W. A Simple and Versatile Method for the Formation of Acetals/Ketals Using Trace Conventional Acids. **ACS Omega**, v. 3, n. 5, p. 4974–4985, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00159>>.

DULIE, N. W.; WOLDEYES, B.; DEMSASH, H. D.; JABASINGH, A. S. An Insight into the Valorization of Hemicellulose Fraction of Biomass into Furfural: Catalytic Conversion and Product Separation. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 2, p. 531–552, 2021. DOI 10.1007/s12649-020-00946-1. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-020-00946-1>>.

ESTEBAN, J.; VORHOLT, A. J.; LEITNER, W. An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: A rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides. **Green Chemistry**, v. 22, n. 7, p. 2097–2128, 2020. <<https://doi.org/10.1039/c9gc04208c>>.

FANG, X.; WANG, Z.; YUAN, B.; SONG, W.; LI, S.; LIN, W. Efficient Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural in NaHSO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-THF Biphasic System. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 43, p. 12243–12249, 2018. <<https://doi.org/10.1002/slct.201802029>>.

FERNANDES, D. R.; ROCHA, A. S.; MAI, E. F.; MOTA, C. J. A.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 425–426, p. 199–204, 2012. DOI 10.1016/j.apcata.2012.03.020. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.020>>.

FERNANDEZ-RUIZ, C.; BEDIA, J.; GRAU, J. M.; ROMERO, A. C.; RODRÍGUEZ, D.; RODRÍGUEZ, J. J.; GÓMEZ-SAINERO, L. M. Promoting light hydrocarbons yield by catalytic hydrodechlorination of residual chloromethanes using palladium supported on zeolite catalysts. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 1–17, 2020. <<https://doi.org/10.3390/catal10020199>>.

FERNANDEZ, E.; CASTILLON, S. Synthesis of Acetals from Alkenes by One-Pot Hydroformylation- Transacetalization Reactions Catalyzed by Rhodium Complexes and Pyridinium p-Toluenesulfonate. **Tetrahedron Lett**, v. 35, 1994. .

FERNÁNDEZ, E.; POLO, A.; RUIZ, A.; CLAVER, C.; CASTILLÓN, S. Consecutive catalytic hydroformylation-acetalization of glucal derivatives with rhodium-phosphite and pyridinium toluene-p-sulfonate as catalysts: The influence of protecting groups. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1803–1804, 1998. <<https://doi.org/10.1039/a804220i>>.

FONSECA, J. M.; SPESSATO, L.; CAZETTA, A. L.; DA SILVA, C.; ALMEIDA, V. de C. Sulfonated carbon: synthesis, properties and production of biodiesel. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 170, n. May 2021, 2022. <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108668>>.

GANAPATHY, S.; FOURNIER, M.; PAUL, J. F.; DELEVOYE, L.; GUELTON, M. Location of Protons in Anhydrous Keggin Heteropolyacids and DFT Quantum Chemical Calculations. **Journal of American Chemical Society**, v. 114, n. 9, p. 7821–7828, 2002. .

GONG, R.; MA, Z.; WANG, X.; HAN, Y.; GUO, Y.; SUN, G.; LI, Y.; ZHOU, J. Sulfonic-acid-functionalized carbon fiber from waste newspaper as a recyclable carbon based solid acid catalyst for the hydrolysis of cellulose. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 28902–28907, 2019. <<https://doi.org/10.1039/c9ra04568f>>.

GÖRGÉNYI, M.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; HÉBERGER, K. Aqueous salting-out effect of inorganic cations and anions on non-electrolytes. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 802–810, 2006. <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.029>>.

GRAÇA, N. S.; PAIS, L. S.; SILVA, V. M. T. M.; RODRIGUES, A. E. Oxygenated biofuels from butanol for diesel blends: Synthesis of the acetal 1,1-dibutoxyethane catalyzed by amberlyst-15 ion-exchange resin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 15, p. 6763–6771, 2010. <<https://doi.org/10.1021/ie901635j>>.

GUO, X.; GUO, F.; LI, Y.; ZHENG, Z.; XING, Z.; ZHU, Z.; LIU, T.; ZHANG, X.; JIN, Y. Dehydration of D-xylose into furfural over bimetallic salts of heteropolyacid in DMSO/H<sub>2</sub>O mixture. **Applied Catalysis A: General**, v. 558, p. 18–25, 2018. DOI 10.1016/j.apcata.2018.03.027. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.027>>.

HAMADA, N.; KAZAHAYA, K.; SHIMIZU, H.; SATO, T. An efficient and versatile procedure for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones catalyzed by lithium tetrafluoroborate. **Synlett**, n. 6, p. 1074–1076, 2004. <<https://doi.org/10.1055/s-2004-820038>>.

HAN, X.; OUYANG, K.; XIONG, C.; TANG, X.; CHEN, Q.; WANG, K.; LIU, L. L.; HUNG, C. Te; LIU, S. Bin. **Transition-metal incorporated heteropolyacid-ionic liquid composite catalysts with tunable Brønsted/Lewis acidity for acetalization of benzaldehyde with ethylene glycol**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2017. v. 543, . DOI 10.1016/j.apcata.2017.06.024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.024>>.

HASSAN, A.; ILYAS, S. Z.; JALIL, A.; ULLAH, Z. Monetization of the environmental damage caused by fossil fuels. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 17, p. 21204–21211, 2021. <<https://doi.org/10.1007/s11356-020-12205-w>>.

- HEROU, S.; RIBADENEYRA, M. C.; MADHU, R.; ARAULLO-PETERS, V.; JENSEN, A.; SCHLEE, P.; TITIRICI, M. Ordered mesoporous carbons from lignin: A new class of biobased electrodes for supercapacitors. **Green Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 550–559, 2019. <<https://doi.org/10.1039/c8gc03497d>>.
- HOLLADAY JE, BOZELL JJ, WHITE JF, J. D. Top value added chemicals from biomass volume I — Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. v. II, n. October, 2004. .
- HU, Y.; ZHENG, S.; ZHANG, F. Fabrication of MIL-100(Fe)@SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell microspheres as a magnetically recyclable solid acidic catalyst for the acetalization of benzaldehyde and glycol. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 10, n. 4, p. 534–541, 2016. <<https://doi.org/10.1007/s11705-016-1596-9>>.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006. <<https://doi.org/10.1021/cr068360d>>.
- JIN, X.; YIN, B.; XIA, Q.; FANG, T.; SHEN, J.; KUANG, L.; YANG, C. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Substrates to Value-Added Chemicals on Dual-Function Catalysts: Opportunities and Challenges. **ChemSusChem**, v. 12, n. 1, p. 71–92, 2019. <<https://doi.org/10.1002/cssc.201801620>>.
- JIN, X.; ZHAO, K.; CUI, F.; KONG, F.; LIU, Q. Highly effective tandem hydroformylation-acetalization of olefins using a long-life Brønsted acid-Rh bifunctional catalyst in ionic liquid-alcohol systems. **Green Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 3236–3242, 2013. <<https://doi.org/10.1039/c3gc41231h>>.
- KANAI, S.; NAGAHARA, I.; KITA, Y.; KAMATA, K.; HARA, M. A bifunctional cerium phosphate catalyst for chemoselective acetalization. **Chemical Science**, v. 8, n. 4, p. 3146–3153, 2017. <<https://doi.org/10.1039/c6sc05642c>>.
- KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. March 2017, p. 340–362, 2018. DOI 10.1016/j.rser.2018.06.016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>>.
- KIM, J. K.; CHOI, J. H.; PARK, D. R.; SONG, I. K. Etherification of n-butanol to di-n-butyl ether over Keggin-, wells-Dawson-, and preyssler-type heteropolyacid catalysts. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 12, p. 8121–8126, 2013. <<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.8178>>.
- KIM, Y. S.; WANG, F.; HICKNER, M.; ZAWODZINSKI, T. A.; MCGRATH, J. E. Fabrication and characterization of heteropolyacid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 212, n. 1–2, p. 263–282, 2003. <[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00507-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00507-0)>.
- KOCHHAR, K. S.; BAL, B. S.; DESHPANDE, R. P.; RAJADHYAKSHA, S. N.; PINNICK, H. W. Conversion of Aldehydes into Geminal Diacetates. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 1765–1767, 1983. <<https://doi.org/10.1021/jo00158a036>>.
- KONG, Q. S.; LI, X. L.; XU, H. J.; FU, Y. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals: A review of catalytic routes and product applications. **Fuel Processing**

**Technology**, v. 209, n. June, p. 106528, 2020.  
<<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106528>>.

KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, P.; THAKUR, A. J.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J. P. Sulfonated carbon as a new, reusable heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of acetone soluble cellulose acetate. **RSC Advances**, v. 6, n. 11, p. 8829–8837, 2016.  
<<https://doi.org/10.1039/c5ra25716f>>.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, n. 1–2, p. 86–92, 2007.  
<<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.072>>.

KOZHEVNIKOV, Ivan V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 171–198, 1998. <<https://doi.org/10.1021/cr960400y>>.

KUMAR, K.; DAHIYA, A.; PATRA, T.; UPADHYAYULA, S. Upgrading of HMF and Biomass-Derived Acids into HMF Esters Using Bifunctional Ionic Liquid Catalysts under Solvent Free Conditions. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 22, p. 6242–6248, 2018.  
<<https://doi.org/10.1002/slct.201800903>>.

KUMAR, K.; KHATRI, V.; PARVEEN, F.; KASHYAP, H. K.; UPADHYAYULA, S. Synthesis of an oxygenated fuel additive from a waste biomass derived aldehyde using a green catalyst: an experimental and DFT study. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 6, p. 2924–2936, 2020. <<https://doi.org/10.1039/d0se00100g>>.

KUMAR, K.; PATHAK, S.; UPADHYAYULA, S. 2nd generation biomass derived glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid catalyzed by ionic liquid and transition metal sulfate: Elucidation of kinetics and mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120292, 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.120292. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120292>>.

LAI, F.; YAN, F.; WANG, Y.; LI, C.; CAI, J.; ZHANG, Z. Tungstophosphoric acid supported on metal/Si-pillared montmorillonite for conversion of biomass-derived carbohydrates into methyl levulinate. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, n. April, p. 128072, 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.128072. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128072>>.

LENARDÃO, E. J.; BOTTESELLE, G. V.; DE AZAMBUJA, F.; PERIN, G.; JACOB, R. G. Citronellal as key compound in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 63, n. 29, p. 6671–6712, 2007. <<https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.03.159>>.

LEONARD, N. M.; OSWALD, M. C.; FREIBERG, D. A.; NATTIER, B. A.; SMITH, R. C.; MOHAN, R. S. A simple and versatile method for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones using bismuth triflate. **Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 15, p. 5202–5207, 2002. <<https://doi.org/10.1021/jo0258249>>.

LI, G.; DING, Y.; WANG, J.; WANG, X.; SUO, J. New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, n. 1–2, p. 67–76, 2007.  
<<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.067>>.

LI, H.; YANG, T.; RIISAGER, A.; SARAVANAMURUGAN, S.; YANG, S. Chemoselective Synthesis of Dithioacetals from Bio-aldehydes with Zeolites under Ambient and Solvent-free

Conditions. **ChemCatChem**, v. 9, n. 6, p. 1097–1104, 2017. <<https://doi.org/10.1002/cctc.201601687>>.

LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 126–132, 2017. DOI 10.1016/j.enconman.2016.06.072. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.072>>.

LI, T.; LIU, H.; ZHAO, X.; CHEN, G.; DAI, J.; PASTEL, G.; JIA, C.; CHEN, C.; HITZ, E.; SIDDHARTHA, D.; YANG, R.; HU, L. Scalable and Highly Efficient Mesoporous Wood-Based Solar Steam Generation Device: Localized Heat, Rapid Water Transport. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 16, p. 1–8, 2018. <<https://doi.org/10.1002/adfm.201707134>>.

LI, T.; ZHAI, Y.; HE, S.; GAN, W.; WEI, Z.; HEIDARINEJAD, M.; DALGO, D.; MI, R.; ZHAO, X.; SONG, J.; DAI, J.; CHEN, C.; AILI, A.; VELLORE, A.; MARTINI, A.; YANG, R.; SREBRIC, J.; YIN, X.; HU, L. A radiative cooling structural material. **Science (New York, N.Y.)**, v. 364, n. 6442, p. 760–763, 2019. <<https://doi.org/10.1126/science.aau9101>>.

LI, X.; JIA, P.; WANG, T. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7621–7640, 2016. <<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>>.

LI, Y. L.; PANG, J. Y.; LOU, J. C.; SUN, W. W.; LIU, J. K.; WU, B. Chemo- and Site-Selective Fischer Esterification Catalyzed by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1424–1427, 2021. <<https://doi.org/10.1002/ajoc.202100188>>.

LI, Y.; ZHANG, Y.; WU, P.; FENG, C.; XUE, G. Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model oil using transition metal substituted phosphomolybdates-based ionic liquids. **Catalysts**, v. 8, n. 12, 2018. <<https://doi.org/10.3390/catal8120639>>.

LIN, C. H.; LIN, S. D.; YANG, Y. H.; LIN, T. P. The synthesis and hydrolysis of dimethyl acetals catalyzed by sulfated metal oxides. An efficient method for protecting carbonyl groups. **Catalysis Letters**, v. 73, n. 2–4, p. 121–125, 2001. <<https://doi.org/10.1023/A:1016681422187>>.

LIU, A.; ZHANG, Z.; FANG, Z.; LIU, B.; HUANG, K. Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1977–1984, 2014. DOI 10.1016/j.jiec.2013.09.020. Available at: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.020>>.

LIU, C. G.; ZHENG, T.; LIU, S.; ZHANG, H. Y. Photodegradation of malachite green dye catalyzed by Keggin-type polyoxometalates under visible-light irradiation: Transition metal substituted effects. **Journal of Molecular Structure**, v. 1110, p. 44–52, 2016. DOI 10.1016/j.molstruc.2016.01.015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.015>>.

LIU, D.; YUAN, P.; LIU, H.; CAI, J.; TAN, D.; HE, H.; ZHU, J.; CHEN, T. Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH<sub>3</sub> adsorption system. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 407–412, 2013. DOI 10.1016/j.clay.2013.07.006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.006>>.

LIU, L.; WANG, B.; DU, Y.; BORGNA, A. Supported H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein: Evolution of catalyst structure and

performance with calcination temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 32–41, 2015. DOI 10.1016/j.apcata.2014.10.017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.017>>.

LOPES, N. P. G.; BALLOTIN, F. C.; DE CARVALHO TEIXEIRA, A. P.; LAGO, R. M.; DA SILVA, M. J. Acetalization of  $\beta$ -citronellal Over a Renewable Carbon Catalyst Obtained from Bio-Oil Sulfonation: A Green Route to Obtain Valuable Feedstocks. **Waste and Biomass Valorization**, n. 0123456789, 2023. DOI 10.1007/s12649-023-02216-2. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-023-02216-2>>.

LOPES, N. P. G.; DA SILVA, M. J. Cesium partially exchanged heteropolyacid salts: efficient solid catalysts to produce bioadditives from the levulinic acid esterification with alkyl alcohols. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 135, n. 6, p. 3173–3184, 2022. DOI 10.1007/s11144-022-02310-x. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02310-x>>.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005. <<https://doi.org/10.1021/ie049157g>>.

LUCAS, N.; NAGPURE, A. S.; GURRALA, L.; GOGOI, P.; CHILUKURI, S. Efficacy of clay catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural in biphasic medium. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 6, p. 1691–1700, 2020. <<https://doi.org/10.1007/s10934-020-00943-8>>.

LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14–24, 2019. DOI 10.1016/j.cattod.2018.06.042. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>>.

MANDAL, S.; SELVAKANNAN, P.; PASRICHA, R.; SASTRY, M. Keggin Ions as UV-Switchable Reducing Agents in the Synthesis of Au Core–Ag Shell Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, n. 28, 2003. .

MAR, W. W.; SOMSOOK, E. Sulfonic-functionalized carbon catalyst for esterification of high free fatty acid. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 212–218, 2012. <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1259>>.

MARTINS, F. P.; RODRIGUES, F. A.; SILVA, M. J. Production of Fuel Bioadditives. v. 2, 2018. <<https://doi.org/10.3390/en11051263>>.

MASDEU, A. M.; OREJÓN, A.; RUIZ, A.; CASTILLÓN, S.; CLAVER, C. New hydroformylation rhodium catalysts with dithiolate chiral ligands. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 94, n. 2, p. 149–156, 1994. <[https://doi.org/10.1016/S0304-5102\(94\)87036-5](https://doi.org/10.1016/S0304-5102(94)87036-5)>.

MATACHOWSKI, L.; ZIĘBA, A.; ZEMBALA, M.; DRELINKIEWICZ, A. A comparison of catalytic properties of Cs x H 3-x PW 12 O 40 salts of various cesium contents in gas phase and liquid phase reactions. **Catalysis Letters**, v. 133, n. 1–2, p. 49–62, 2009. <<https://doi.org/10.1007/s10562-009-0149-y>>.

MATEO, W.; LEI, H.; VILLOTA, E.; QIAN, M.; ZHAO, Y.; HUO, E.; ZHANG, Q.; LIN, X.; WANG, C. One-step synthesis of biomass-based sulfonated carbon catalyst by direct carbonization-sulfonation for organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124194, 2021. DOI 10.1016/j.biortech.2020.124194. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124194>>.

MAZARI, T.; MARCHAL, C. R.; HOCINE, S.; SALHI, N.; RABIA, C. Oxidation of propane over ammonium-transition metal mixed keggins phosphomolybdate salts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 54–60, 2010. DOI 10.1016/S1003-9953(09)60035-9. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60035-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60035-9)>.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>>.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. <<https://doi.org/10.1021/ef0502397>>.

MOLNÁR, Á.; KERESSZEGI, C.; TÖRÖK, B. Heteropoly acids immobilized into a silica matrix: Characterization and catalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, n. 2, p. 217–224, 1999. <[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00278-1)>.

MORALES, G.; IGLESIAS, J.; MELERO, J. A. Sustainable catalytic conversion of biomass for the production of biofuels and bioproducts. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 4–7, 2020. <<https://doi.org/10.3390/catal10050581>>.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6548–6554, 2010. <<https://doi.org/10.1021/ef100935r>>.

OKAMOTO, K.; UCHIDA, S.; ITO, T.; MIZUNO, N. Self-organization of all-inorganic dodecatungstophosphate nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 23, p. 7378–7384, 2007. <<https://doi.org/10.1021/ja070694c>>.

OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2145–2169, 2021. DOI 10.1007/s12649-020-01123-0. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>>.

OKUHARA, T. Water-tolerant solid acid catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3641–3666, 2002. <<https://doi.org/10.1021/cr0103569>>.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. **Advances in Catalysis**, v. 41, n. C, p. 113–252, 1996. <[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)>.

ORO, L.; SOLA, E. Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea. **Cyted**, v. 1, 2000. .

ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; BURCU UZUN, B.; EREN PÜTÜN, A. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. **Energy**, v. 33, n. 8, p. 1233–1240, 2008. <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.04.006>>.

PARK, H. W.; PARK, S.; PARK, D. R.; CHOI, J. H.; SONG, I. K. Decomposition of phenethyl phenyl ether to aromatics over Cs xH<sub>3</sub>O - XPW12O<sub>40</sub> (X = 2.0-3.0) heteropolyacid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 1, p. 1–4, 2010. DOI 10.1016/j.catcom.2010.08.002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.08.002>>.

PATEL, A.; PATEL, J. Nickel salt of phosphomolybdic acid as a bi-functional homogeneous

recyclable catalyst for base free transformation of aldehyde into ester. **RSC Advances**, v. 10, n. 37, p. 22146–22155, 2020. <<https://doi.org/10.1039/d0ra04119j>>.

PAWAR, R. R.; JADHAV, S. V.; BAJAJ, H. C. Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, n. September, p. 61–66, 2014. DOI 10.1016/j.cej.2013.09.018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.018>>.

PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. **ChemSusChem**, v. 9, n. 6, p. 562–582, 2016. <<https://doi.org/10.1002/cssc.201501405>>.

PINHEIRO, P. F.; CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. One-pot synthesis of alkyl levulinates from biomass derivative carbohydrates in tin(II) exchanged silicotungstates-catalyzed reactions. **Cellulose**, v. 26, n. 13–14, p. 7953–7969, 2019. <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02665-w>>.

PIZZIO, L. R.; VÁZQUEZ, P. G.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 125–139, 2003. <[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00394-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00394-6)>.

PIZZIO, Luis R; BLANCO, M. N. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. v. 103, p. 40–47, 2007. <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.036>>.

POLLARD, A. S.; ROVER, M. R.; BROWN, R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 129–138, 2012. <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.007>>.

POPE, V. M. T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Springer. Verlag, Berlin: 1983, 1983. <<https://doi.org/10.7767/omz.1981.36.1.54b>>.

RACHAMONTREE, P.; DOUZOU, T.; CHEENKACHORN, K.; SRIARIYANUN, M.; RATTANAPORN, K. Furfural: A sustainable platform chemical and fuel. **Applied Science and Engineering Progress**, v. 13, n. 1, p. 3–10, 2020. <<https://doi.org/10.14416/j.asep.2020.01.003>>.

RAMESH KUMAR, C.; RAO, K. T. V.; SAI PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Tin exchanged heteropoly tungstate: An efficient catalyst for benzylation of arenes with benzyl alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 337, n. 1–2, p. 17–24, 2011. DOI 10.1016/j.molcata.2011.01.008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.01.008>>.

RAO, P. M.; LANDAU, M. V.; WOLFSON, A.; SHAPIRA-TCHELET, A. M.; HERSKOWITZ, M. Cesium salt of a heteropolyacid in nanotubular channels and on the external surface of SBA-15 crystals: Preparation and performance as acidic catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 43–55, 2005. <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.11.021>>.

RAO, P. S. N.; PARAMESWARAM, G.; RAO, A. V. P.; LINGAIAH, N. **Influence of cesium and vanadium contents on the oxidation functionalities of heteropoly molybdate catalysts**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2015. v. 399, . DOI 10.1016/j.molcata.2015.01.023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.023>>.

RASPOLLI GALLETTI, A. M.; ANTONETTI, C.; FULIGNATI, S.; LICURSI, D. Direct

alcoholysis of carbohydrate precursors and real cellulosic biomasses to alkyl levulinates: A critical review. **Catalysts**, v. 10, n. 10, p. 1–2, 2020. <<https://doi.org/10.3390/catal10101221>>.

RAVEENDRA, G.; RAJASEKHAR, A.; SRINIVAS, M.; SAI PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Selective etherification of hydroxymethylfurfural to biofuel additives over Cs containing silicotungstic acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 105–113, 2016a. DOI 10.1016/j.apcata.2016.04.017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.017>>.

RAVEENDRA, G.; RAJASEKHAR, A.; SRINIVAS, M.; SAI PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Selective etherification of hydroxymethylfurfural to biofuel additives over Cs containing silicotungstic acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 105–113, 25 Jun. 2016b. <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.017>>.

RAVI, K.; BIRADAR, A. V. Highly active and scalable SO<sub>3</sub>H functionalized carbon catalyst synthesized from bagasse for transformation of bio-based platform chemicals into fuel precursors and its in-depth characterization studies. **Fuel**, v. 321, n. April, p. 124008, 2022. DOI 10.1016/j.fuel.2022.124008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124008>>.

RUBIO-CABALLERO, J. M.; SARAVANAMURUGAN, S.; MAIRELES-TORRES, P.; RIISAGER, A. Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions. **Catalysis Today**, v. 234, p. 233–236, 2014. DOI 10.1016/j.cattod.2014.03.004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.004>>.

SÁDABA, I.; LÓPEZ GRANADOS, M.; RIISAGER, A.; TAARNING, E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4133–4145, 2015. <<https://doi.org/10.1039/c5gc00804b>>.

SAHA, B.; ABU-OMAR, M. M. Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. **Green Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 24–38, 2014. <<https://doi.org/10.1039/c3gc41324a>>.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002. <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400022>>.

SANTOS, J. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; GARCIA, F. A. C.; MACEDO, J. L.; SOUSA, F. S. G.; ALMEIDA, L. S. Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, n. 1–2, p. 138–148, 2011. DOI 10.1016/j.apcata.2010.12.034. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.034>>.

SERRANO-RUIZ, J. C.; CAMPELO, J. M.; FRANCAVILLA, M.; ROMERO, A. A.; LUQUE, R.; MENÉNDEZ-VÁZQUEZ, C.; GARCÍA, A. B.; GARCÍA-SUÁREZ, E. J. Efficient microwave-assisted production of furfural from C 5 sugars in aqueous media catalysed by Brønsted acidic ionic liquids. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 9, p. 1828–1832, 2012. <<https://doi.org/10.1039/c2cy20217d>>.

SHELDON, R. A. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1233–1246, 2000. <<https://doi.org/10.1351/pac200072071233>>.

SHIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, V. M. T. M.; RODRIGUES, A. E. Synthesis of diethylacetal: Thermodynamic and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1255–1263, 2001. <[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00347-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00347-X)>.

SILVEIRA, C. C.; MENDES, S. R.; ZIEMBOWICZ, F. I.; LENARDÃO, E. J.; PERIN, G. The use of anhydrous CeCl<sub>3</sub> as a recyclable and selective catalyst for the acetalization of aldehydes and ketones. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 2, p. 371–374, 2010. <<https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000200026>>.

SONG, C.; LIU, S.; PENG, X.; LONG, J.; LOU, W.; LI, X. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Levulinate Ester over Heteropolyanion-Based Ionic Liquids. **ChemSusChem**, v. 9, n. 23, p. 3307–3316, 2016. <<https://doi.org/10.1002/cssc.201601080>>.

SOULANTICA, K.; SIROL, S.; KOİNİS, S.; PNEUMATIKAKIS, G.; KALCK, P. Direct synthesis of acetals by rhodium catalysed hydroformylation of alkenes in the presence of orthoformate. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 498, n. 1, p. 10–13, 1995. <[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)05594-F](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)05594-F)>.

SRILATHA, K.; LINGAIAH, N.; DEVI, B. L. A. P.; PRASAD, R. B. N.; VENKATESWAR, S.; PRASAD, P. S. S. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 28–33, 2009. <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.025>>.

SRINIVASULU, M.; SURYAKIRAN, N.; RAJESH, K.; MALLA REDDY, S.; VENKATESWARLU, Y. Mild and efficient chemoselective synthesis of acetals and geminal diacetates (acylals) from aldehydes using lanthanum(III) nitrate hexahydrate. **Synthetic Communications**, v. 38, n. 11, p. 1753–1759, 2008. <<https://doi.org/10.1080/00397910801986010>>.

STEFANELO, E. O Agronegócio Mundial e Brasileiro. **Vitrine da Conjuntura**, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2008. .

SUN, M.; XIA, J.; WANG, H.; LIU, X.; XIA, Q.; WANG, Y. An efficient Ni<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> catalyst for hydrogenation of bio-derived methyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone in water under low hydrogen pressure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 488–498, 2018. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.01.010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.010>>.

TAN, M. X.; GU, L.; LI, N.; YING, J. Y.; ZHANG, Y. Mesoporous poly-melamine-formaldehyde (mPMF)-a highly efficient catalyst for chemoselective acetalization of aldehydes. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1127–1132, 2013. <<https://doi.org/10.1039/c3gc40297e>>.

TANG, J.; ZHU, L.; FU, X.; DAI, J.; GUO, X.; HU, C. Insights into the Kinetics and Reaction Network of Aluminum Chloride-Catalyzed Conversion of Glucose in NaCl-H<sub>2</sub>O/THF Biphasic System. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 256–266, 2017. <<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02515>>.

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 344, n. December 2018, p. 143–149, 2020. DOI 10.1016/j.cattod.2018.11.071. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.071>>.

THANASILP, S.; SCHWANK, J. W.; MEEYOO, V.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M.

Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydrogenation of glycerol to acrylic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 380, p. 49–56, 2013. DOI 10.1016/j.molcata.2013.09.023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.023>>.

THOMAS, B.; PRATHAPAN, S.; SUGUNAN, S. Effect of pore size on the catalytic activities of K-10 clay and H-zeolites for the acetalization of ketones with methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, n. 1–2, p. 247–252, 2004. <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.017>>.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999. <[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2)>.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 19–35, 2003. <[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00386-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00386-7)>.

TIMOFEEVA, M. N.; MATROSOVA, M. M.; MAKSIMOV, G. M.; LIKHOLOBOV, V. A.; GOLOVIN, A. V.; MAKSIMOVSKAYA, R. I.; PAUKSHTIS, E. A. Esterification of n-butanol with acetic acid in the presence of heteropoly acids with different structures and compositions. **Kinetics and Catalysis**, v. 42, n. 6, p. 791–795, 2001. <<https://doi.org/10.1023/A:1013227131728>>.

TIWARI, M. S.; DICKS, J. S.; KEOGH, J.; RANADE, V. V.; MANYAR, H. G. Direct conversion of furfuryl alcohol to butyl levulinate using tin exchanged tungstophosphoric acid catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 488, n. March, p. 110918, 2020. DOI 10.1016/j.mcat.2020.110918. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110918>>.

TSOLAKIS, N.; BAM, W.; SRAI, J. S.; KUMAR, M. Renewable chemical feedstock supply network design: The case of terpenes. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 802–822, 2019. DOI 10.1016/j.jclepro.2019.02.108. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.108>>.

TSUBAKI, S.; AZUMA, J. I.; YOSHIMURA, T.; MAITANI, M. M.; SUZUKI, E.; FUJII, S.; WADA, Y. **Microwave-Induced Biomass Fractionation**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2016. DOI 10.1016/B978-0-12-802323-5.00005-0. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00005-0>>.

UKSHE, E. A.; LEONOVA, L. S.; KOROSTELEVA, A. I. Protonic conduction in heteropoly compounds. **Solid State Ionics**, v. 36, n. 3–4, p. 219–223, 1989. <[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90176-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90176-8)>.

VAN PUTTEN, R.-J.; DE VRIES, J. G.; VAN DER WAAL, J. C.; DE JONG, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J. Hydroxymethylfurfural, A versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013. .

VIANA, L. A. S.; DA SILVA, G. R. N.; DA SILVA, M. J. A Highly Selective Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Catalyzed Oxidation of Terpenic Alcohols by Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 1, p. 374–382, 2018. DOI 10.1007/s10562-017-2246-7. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-017-2246-7>>.

VILANCULO, C. B. Can Brønsted acids catalyze the epoxidation of allylic alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>? With a little help from the proton, the H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> acid did it and well. v. 512, n. April, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111780>>.

VILANCULO, C. B.; DE ANDRADE LELES, L. C.; DA SILVA, M. J. H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-Catalyzed Levulinic Acid Esterification at Room Temperature for Production of Fuel Bioadditives. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 5, p. 1895–1904, 2020. DOI 10.1007/s12649-018-00549-x. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-00549-x>>.

VU, H. P.; NGUYEN, L. N.; VU, M. T.; JOHIR, M. A. H.; MCLAUGHLAN, R.; NGHIEM, L. D. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. **Science of the Total Environment**, v. 743, p. 140630, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.140630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140630>>.

WANG, H.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A.; YANG, B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource Technology**, v. 271, n. September, p. 449–461, 2019. DOI 10.1016/j.biortech.2018.09.072. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>>.

WILSON, J.; HOGARTH, D.; CAMPBELL, J.; GARSIDE, A. Sugarcane: Research towards efficient and sustainable production. **Sugarcane: Research towards efficient and sustainable profuction**, , p. 310, 2000. Disponível em: <<http://www.assct.org/>>.

WRIGHT, W. R. H.; PALKOVITS, R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. **ChemSusChem**, v. 5, n. 9, p. 1657–1667, 2012. <<https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>>.

WRIGSTEDT, P.; KESKIVÄLI, J.; REPO, T. Microwave-Enhanced Aqueous Biphasic Dehydration of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural. **RSC Advances**, v. 6, p. 18973–18979, 2016. <<https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>>.

WUTS, P. G. M.; KALAMAZOO, MICHIGAN, U. **Greene's protective groups in organic synthesis**. [S. l.: s. n.], 2014. v. 44. <<https://doi.org/10.5860/choice.44-5067>>.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406–4414, 2012. DOI 10.1016/j.rser.2012.04.028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>>.

YANG, Y.; ABU-OMAR, M. M.; HU, C. Heteropolyacid catalyzed conversion of fructose, sucrose, and inulin to 5-ethoxymethylfurfural, a liquid biofuel candidate. **Applied Energy**, v. 99, p. 80–84, 2012. <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.04.049>>.

YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 716–732, 2017. DOI 10.1016/j.biortech.2017.04.026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>>.

YUSUF, M.; SITEPU, D. E. B. Computational calculation of acetalization of benzaldehyde using acid catalysts (HCl) with computational method (Ab-Initio). **AIP Conference Proceedings**, v. 1803, p. 1–6, 2017. <<https://doi.org/10.1063/1.4973182>>.

ZENG, D.; ZHANG, Q.; CHEN, S.; LIU, S.; WANG, G. Synthesis porous carbon-based solid acid from rice husk for esterification of fatty acids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 54–58, 2016. DOI 10.1016/j.micromeso.2015.07.028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.028>>.



## Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: effect of cesium doping

Márcio José da Silva<sup>1</sup> · Neide Paloma Gonçalves Lopes<sup>1</sup> · Carlos Giovanni Oliveira Bruziquesi<sup>2</sup>

Received: 11 May 2021 / Accepted: 9 July 2021 / Published online: 12 July 2021  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2021

### Abstract

Furfural is a platform-molecule of biorefinery highly valuable due to numerous applications in different industries. Furfural acetals are fuel bioadditives, ingredients of fragrances, solvents, paints, and fine chemicals. The condensation of furfural with alcohols requires the presence of an acid catalyst, which should be desirably active, selective, and recyclable. In this work, Keggin heteropolyacids (i.e., HPAs) were converted to solid salts after the partial exchanges of their protons by Cesium ions. This modification makes HPAs insoluble in polar solvents, allowing that they can be easily recycled and reused. The effect of Cesium doping in different HPAs was assessed (i.e.,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ). Analysis of  $\text{NH}_3$ -TPD (i.e., Ammonia temperature-programmed desorption) allowed to assessment the effect of protons exchange by Cesium on the strength of acidity of catalysts. Among the investigated HPA salts,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  was the most active and selective catalyst toward alkyl furfural acetals. An almost total acetalization of furfural with methyl alcohol was achieved after 1 h reaction using 0.0150 mol% of  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst. The influences of main reaction parameters were evaluated such as catalyst load, temperature, and sort of alcohol.



## Copper phosphotungstate-catalyzed microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural in a biphasic system

Gabriel Abranches Dias Castro ·  
Neide Paloma Gonçalves Lopes ·  
Sergio Antonio Fernandes · Márcio José da Silva 

Received: 23 November 2021 / Accepted: 26 April 2022 / Published online: 23 May 2022  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

**Abstract** In this paper, we have described a novel route to produce 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a valuable platform molecule obtained from biomass. Metal-exchanged Keggin heteropolyacid salts were used as catalysts, in microwave-assisted reactions carried out in a water-ethyl acetate biphasic system. To avoid the use of homogenous Brønsted acid catalysts, which are corrosive and difficult to be reused, we have exchanged the protons of the Keggin heteropolyacids with transition metal cations. These salts were evaluated in the fructose dehydration, being the  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  the most active and selective catalyst, achieving 81% of HMF yield, after 15 min reaction at 413 K under microwave irradiation. The effects of metal cation, anion or heteropolyanion present in the catalyst were evaluated. The greatest efficiency of the  $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  was attributed to its high Lewis acidic

strength which allows its coordinates with the water molecules, consequently generating  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions in the reaction medium. In addition, after assessing reactions of fructose dehydration in the presence of other Copper salts [i.e.,  $\text{CuCl}_2$  or  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ], we conclude the anion plays too a key role. The higher softness of phosphotungstic anion should stabilize protonate intermediates better than chloride or nitrate anions, favouring this way the reaction. Finally, although the catalyst has been soluble, it was easily reused by removing the aqueous phase and adding a new load of the substrate dissolved in ethyl acetate. The runs were successfully repeated without the loss of activity of the catalyst.



## Cesium partially exchanged heteropolyacid salts: efficient solid catalysts to produce bioadditives from the levulinic acid esterification with alkyl alcohols

Neide Paloma Gonçalves Lopes<sup>1</sup> · Márcio José da Silva<sup>1,2</sup>

Received: 29 August 2022 / Accepted: 19 September 2022 / Published online: 24 September 2022  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2022

### Abstract

In this work, the activity of Keggin heteropolyacids (i.e.,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) and their Cesium partially exchanged salts (i.e.,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) was assessed in esterification reactions of the levulinic acid with alkyl alcohols. Among the solid catalysts investigated,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  was the most active and selective toward alkyl levulinates, which are efficient fuel bioadditives. The effects of main reaction variables, such as temperature, time, alcohol, and catalyst load were evaluated. The reusability of the  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst was also evaluated.

Waste and Biomass Valorization  
https://doi.org/10.1007/s12649-023-02216-2

### ORIGINAL PAPER



## Acetalization of $\beta$ -citronellal Over a Renewable Carbon Catalyst Obtained from Bio-Oil Sulfonation: A Green Route to Obtain Valuable Feedstocks

Neide Paloma Gonçalves Lopes<sup>1</sup> · Fabiane Carvalho Ballotin<sup>2</sup> · Ana Paula de Carvalho Teixeira<sup>2</sup> · Rochel Montero Lago<sup>2</sup> · Márcio José da Silva<sup>1</sup>

Received: 5 February 2023 / Accepted: 25 June 2023  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2023

### Abstract

In this work, an efficient renewable carbon catalyst obtained by bio-oil **sulfonation** was used for the first time to produce terpene acetals by condensation of  $\beta$ -citronellal with alkyl alcohols (methyl, ethyl, propyl, butyl, isopropyl) at room temperature. The catalyst was obtained by a simple bio-oil reaction with sulfuric acid at 393 K for different times (15, 30, 60, 90, 120, and 240 min). Potentiometric titrations and FT-IR analyses showed the formation of very strong acid sites, likely  $-\text{SO}_3\text{H}$ , with surface concentrations reaching 0.35 and 0.50 mmol/g catalyst, for the catalyst obtained with reactions 120 and 240 min. These catalysts were used for  $\beta$ -citronellal condensation with alkyl alcohols to acetals with conversion and selectivity higher than 90%, at room **temperature**, using a 3.96 wt.% catalyst and 2 h reaction time. The effects of temperature, time, different alcohols, and catalyst load were evaluated. The catalyst can be recovered and reused four times without significant activity loss. The use of renewable origin solid catalysts, recyclable, and active in acetalization reactions at room temperature are positive aspects of this process.

Review

## Biodiesel Additives Synthesis Using Solid Heteropolyacid Catalysts

Marcio Jose da Silva , Neide Paloma Gonçalves Lopes and Alana Alves Rodrigues

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa 36590-000, Brazil

\* Correspondence: silvamj2003@ufv.br

**Abstract:** Fossil additives are a primary energy source and their contribution is around 80% in the world. Therefore, bioadditives that reduce their impact are each very important. This article discusses the chemical transformation of glycerol to carbonate, ethers, esters, ketals, and acetals, compounds with high technological applications, especially in the fuel sector as bioadditives. Mainly, heterogeneous catalysts are important in the production of more than 80% of chemicals in the world. The focus is on demonstrating how the Keggin heteropolyacids (HPAs) are efficient catalysts in the reactions of syntheses of glycerol-derived bioadditives, either in homogeneous or heterogeneous phases. Although solid, HPAs have a low surface area and are soluble in polar solvents, hampering their use as heterogeneous catalysts. Alternatively, they have been successfully used supported on solid matrixes with a high surface area. Another option is converting the Keggin HPAs to insoluble salts simply by exchanging their protons with large cations like potassium, cesium, or ammonium-derivatives. Therefore, solid heteropoly salts have reduced the cost and the environmental impact of bioadditive synthesis processes, being an alternative to traditional mineral acids or solid-supported catalysts. This review describes the most recent advances achieved in the processes of synthesis of glycerol-derived bioadditives over solid-supported HPAs or their solid heteropoly salts.

**Keywords:** Keggin heteropolyacids; heteropoly salts; solketal; glycerol ethers; glycerol carbonate; glycerol esters

Review

## Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review

Marcio Jose da Silva , Alana Alves Rodrigues  and Neide Paloma Gonçalves Lopes 

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa 36590-000, Brazil

\* Correspondence: silvamj2003@ufv.br

**Abstract:** Keggin heteropolyacids (HPAs) are metal–oxygen clusters with strong Bronsted acidity. The conversion of HPAs to metal salts can result in Lewis acidity, improving their performance in oxidation reactions. In this review, the main routes for the synthesis of Keggin-type heteropolyacids salts, as well their use as catalysts in oxidation processes of a plethora of substrates, such as monoterpenes, olefins, aldehydes, terpene alcohols, and aromatics, are described. Green reactants such as hydrogen peroxide and molecular oxygen are used as oxidants. These reactions are of interest to several industries because they can be used to produce drugs, additives, fragrances, and fine chemicals. The high efficiency of Keggin HPA with green oxidants contributes to a reduction in the environmental impact of these processes, as preconize the principles of green chemistry. Moreover, Keggin HPAs can be converted to bifunctional catalysts by the modification of their structure, total or partial replacement of their protons with Lewis acid metal cations, or the introduction of these cations into the Keggin anion structure, replacing the addenda atoms (i.e., W and Mo). Aspects linked to the synthesis and characterization of these catalysts are discussed herein, with emphasis on infrared spectroscopy and powder XRD patterns. The most recent advances achieved in the development of catalytic oxidation systems based on Keggin HPA salts are also addressed.

**Keywords:** Keggin heteropolyacids; solid heteropoly salts; monoterpenes; aromatic aldehydes; olefins; terpene alcohols

Review

# Cesium Heteropolyacid Salts: Synthesis, Characterization and Activity of the Solid and Versatile Heterogeneous Catalysts

Marcio Jose da Silva , Alana Alves Rodrigues  and Neide Paloma Gonçalves Lopes

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa 36570-000, Minas Gerais, Brazil

\* Correspondence: silvamj2003@ufv.br

**Abstract:** Keggin-type heteropolyacid cesium salts have been regarded as potential candidates for heterogeneous catalytic reactions. This review describes the success of Keggin-type heteropolyacids cesium salts (Cs-HPA salts) as efficient catalysts in various synthesis processes. The Cs-HPA catalysts can be synthesized as solid salts through the metathesis of a solution containing precursor HPA and another solution containing soluble Cs salt, which will give Cs-HPA salt as a solid precipitate. Alternatively, they can be also obtained from the commercial precursor HPA. In this review, all the routes to prepare the different cesium salts (i.e., saturated, lacunar, metal-doped) were described. These salts can be used in acid-catalyzed reactions (i.e., esterification, etherification, acetalization, dehydration) or oxidative transformations (oxidative esterification, oxidation, epoxidation). All of these reactions were addressed herein. Aspects related to the synthesis and characterization of these catalyst salts were discussed. This review aims to discuss the most pertinent heterogeneous catalytic systems based on Keggin HPA Cs salts. The focus was to correlate the physicochemical properties of these salts with their catalytic activity. Ultimately, the most recent advances achieved in the applications of these Cs-HPA salts as catalysts in the synthesis of industrial interest compounds were discussed. Cesium heteropoly salts are an alternative to the traditional soluble mineral acids as well as to solid-supported catalysts.

**Keywords:** Keggin heteropolyacids; solid heterogenous catalysts; transition metal-doped cesium salts; lacunar cesium salts



Citation: da Silva, M.J.; Rodrigues, A.A.; Lopes, N.P.G. Cesium

## ANEXO II – Trabalhos apresentados em congressos

[1] Lopes, N.P.G.; Da Silva, M.J. Esterificação do ácido levulínico catalisada por heteropolissais de cério tipo Keggin. In: 28º Congresso Ibero-Americano de Catálise, 2022. Anais do 28º Congresso Ibero-Americano Catálise, on-line, 2022.

[2] Lopes, N.P.G.; Ballotin, F.C.; Teixeira, A.P.C.; Lago, R.M., Da Silva, M.J. Acetalização do  $\beta$ -citronelal utilizando catalisador de carbono renovável obtido pela sulfonação de bio-óleo. In: 22º Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, RS, 2023.

