

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais
fosfomolibdatos de Keggin em reações de valorização de álcoois terpênicos,
benzaldeído e ácido levulínico**

Alana Alves Rodrigues
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

ALANA ALVES RODRIGUES

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais
fosfomolibdatos de Keggin em reações de valorização de álcoois terpênicos,
benzaldeído e ácido levulínico**

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: Marcio Jose da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

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

T

R696s
2024

Rodrigues, Alana Alves, 1993-

Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais fosfomolibdatos de Keggin em reações de valorização de álcoois terpênicos, benzaldeído e ácido levulínicos / Alana Alves Rodrigues. – Viçosa, MG, 2024.

155 f.: il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.135>

1. Polioxometalatos – Catálise. 2. Catálise ácida heterogênea. 3. Catalisadores – Síntese e caracterização. 4. Álcoois terpênicos – Oxidação. 5. Ácido levulínico – Esterificação catalítica. 6. Esterificação – Catálise. 7. Epoxidação – Álcoois terpênicos. 8. Benzaldeído – Esterificação oxidativa. 9. Biomassa – Valorização química. 10. Química verde.. I. Silva, Márcio José da, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Doutorado em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. ? 541.395

ALANA ALVES RODRIGUES

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais
fosfomolibdatos de Keggin em reações de valorização de álcoois terpênicos,
benzaldeído e ácido levulínico**

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

APROVADA: 12 de julho de 2024.

Assentimento:

Alana Alves Rodrigues
Autora

Marcio Jose da Silva
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pela autora em 11/04/2026 às 20:36:49 e pelo orientador em 12/04/2026 às 12:12:11. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **ZZYX.5YEQ.XKMM** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico este trabalho a todos aqueles que enfrentaram bravamente a pandemia de COVID-19 com respeito a vida.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, por se alegrarem com minhas conquistas, por estarem sempre presentes e aceitarem pacientemente toda minha ausência. A minha irmã, Amanda, por me incentivar com tanto empenho. Ao Tigrisco por ter feito meus dias mais felizes. Ao Rodrigo por se juntar a mim nessa caminhada e dividir o peso do cotidiano, por lutar pelos meus sonhos também.

Ao Prof. Márcio José por todas as contribuições com o planejamento dos experimentos, pelas discussões acerca dos meus resultados.

Aos amigos do LabCat pela companhia até aqui, por perseverarem na pós-graduação e por me inspirarem a continuar. Agradecimento especial à Verônica, Wilton, Pedro, Matheus e Bruna pelo acompanhamento nos experimentos e pela amizade. Ao técnico Ricardo Natalino pelo auxílio nas análises.

As amigas e Isadora e Débora por tantas histórias compartilhadas e por serem as melhores companheiras de apartamento.

Aos amigos do Laboratório de Nanomateriais e Química Analítica (LaNaQuA) pelas novas aventuras.

Aos professores Renê, Sukarno, Eduardo, Luciano e Tiago pela solicitude ao realizar as análises de DRX, EDS, MEV, Raman e voltametria. Obrigada pela oportunidade de trabalhar com técnicas que fundamentam esse texto.

Aos professores da banca por aceitarem o convite e cederem seu tempo e conhecimento para contribuir com a melhoria deste trabalho.

Aos professores que enfrentaram o período remoto e permitiram que a pós-graduação continuasse.

Aos funcionários do Departamento de Química, pela amizade e por garantirem tudo que nosso departamento precisa.

À Capes pela bolsa concedida. Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*“A ciência nos convida a acolher os fatos, mesmo quando eles não se ajustam às
nossas percepções.”
(Carl Sagan)*

RESUMO

RODRIGUES, Alana Alves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2024. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais fosfomolibdatos de Keggin em reações de valorização de álcoois terpênicos, benzaldeído e ácido levulínico.** Orientador: Marcio Jose da Silva.

Foram sintetizados sais fosfomolibdatos de Keggin de fórmula geral $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$ ($M^{n+} = Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+}), os quais foram caracterizados por análises espectroscópicas de difração de raios-X em pó, de dispersão de raios-X, de absorção na região do infravermelho, Raman, de absorção molecular na região do ultravioleta e visível, microscopia eletrônica de varredura, titulação potenciométrica e voltametria cíclica. As análises mencionadas comprovaram que os sais foram sintetizados com sucesso, preservando sua estrutura original mesmo após a troca dos prótons por cátions metálicos. Os materiais produzidos tiveram sua atividade catalítica avaliada em três reações; esterificação do ácido levulínico, oxidação de álcoois terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio. Os substratos utilizados nesses processos têm origem renovável e estão presentes em vários compostos naturais. As reações desenvolvidas visam a obtenção de compostos de maior valor agregado, tais como ésteres e epóxidos, importantes para síntese de fármacos e cosméticos. O nerol, um álcool terpênico altamente funcionalizado foi utilizado como modelo dos testes. Dentre os catalisadores produzidos, o sal $AlPMo_{12}O_{40}$ foi mais ativo e seletivo, atingindo conversões do nerol de praticamente 100 % com seletividade superior a 70% para o 2,3-epoxinerol, nas melhores condições avaliadas. No caso do ácido levulínico, foram testados os catalisadores sintetizados neste trabalho, obtendo-se altas conversões e excelentes seletividades para o metil levulinato e butil levulinato, principais produtos desejados nesse processo. Os resultados foram obtidos com uso do $AlPMo_{12}O_{40}$ e $FeMo_{12}O_{40}$. Adicionalmente, sais fosfomolibdovanadatos de céσιο produzidos pelo LabCat foram avaliados, dentre os quais destacou-se o $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$. Na esterificação oxidativa do benzaldeído, os melhores resultados foram obtidos com uso de silicotungstatos metálicos, obtendo-se 96,8 % de conversão e 94,9 % de seletividade para o benzoato de metila, com uso de $Cu_2SiW_{12}O_{40}$. Em todos os casos foram avaliados os principais parâmetros de reação, como o tipo e quantidade de catalisador, temperatura, estequiometria dos reagentes e tipo de solvente.

Palavras-chave: nerol; benzaldeído; ácido levulínico; heteropolissais de Keggin.

ABSTRACT

RODRIGUES, Alana Alves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2024. **Synthesis, characterization and evaluation of the catalytic activity of Keggin phosphomolybdate salts in reactions for the valorization of terpenic alcohols, benzaldehyde and levulinic acid.** Adviser: Marcio Jose da Silva.

Keggin phosphomolybdate salts with the general $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$ ($M^{n+} = Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+}) were synthesized and characterized by spectroscopic analyses including powder X-ray diffraction, X-ray scattering, infrared absorption, Raman spectroscopy, molecular absorption in the ultraviolet and visible regions, scanning electron microscopy, potentiometric titration, and cyclic voltammetry. These analyses confirmed that the salts were successfully synthesized, preserving their original structure even after the replacement of protons with metallic cations. The catalytic activity of the produced materials was evaluated in three reactions: esterification of levulinic acid, oxidation of terpenic alcohols, and oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide. The substrates used in these processes are of renewable origin and are present in various natural compounds. The reactions developed aim to obtain higher value-added compounds, such as esters and epoxides, important for the synthesis of pharmaceuticals, fragrances, and cosmetics. Nerol, a highly functionalized terpene alcohol, was selected as the model alcohol for the tests. Among the catalysts produced, the $AlPMo_{12}O_{40}$ salt was the most active and selective, achieving nerol conversions of practically 100% with selectivity greater than 70% for 2,3-epoxynерol, under the best conditions evaluated. In the case of levulinic acid, catalysts synthesized in this work were tested, obtaining high conversions and excellent selectivities for methyl levulinate and butyl levulinate, the main products desired in this process. The results were obtained using $AlPMo_{12}O_{40}$ and $FeMo_{12}O_{40}$. Additionally, salts of phosphomolybdovanadate of cesium, also produced in the LabCat, were evaluated, among which, $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$ was highlighted. In the oxidative esterification of benzaldehyde, the best results were obtained using metallic silicotungstates, obtaining 96.8 % conversion and 94.9 % selectivity for methyl benzoate, using $Cu_2SiW_{12}O_{40}$. In all cases, the main reaction parameters were evaluated, such as the type and quantity of catalyst, temperature, stoichiometry of the reagents, and type of solvent.

Keywords: nerol; benzaldehyde; levulinic acid; Keggin heteropolysalts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das reações catalisadas investigadas neste trabalho...	21
Figura 2 – Diferentes tipos de polioxometalatos representados em modelo de poliedros.	25
Figura 3 – Diagrama de organização entre isopoliânions e heteropoliânions.	26
Figura 4 – Representações do ânion de Keggin com modelo de poliedros e modelo de bola e vareta.	27
Figura 5 – Esquema de montagem do ânion de Keggin por meio da coordenação das tríades.	28
Figura 6 – Representação dos diferentes níveis estruturais dos compostos de Keggin a) estrutura primária do ânion de Keggin b) estrutura secundária e c) estrutura terciária.....	28
Figura 7 – Interação do ânion de Keggin com moléculas de água fisissorvidas	29
Figura 8 – Formação de uma lacuna em um heteropoliânion de Keggin.....	31
Figura 9 – Diferentes tipos de átomos de oxigênio no ânion de Keggin.....	33
Figura 10 – Processo de difração de raios X no cristal	35
Figura 11 – Montagem de célula eletroquímica para análises de voltametria cíclica	36
Figura 12 – Esquema do processo de síntese dos catalisadores.	39
Figura 13 – Amostras dos fosfomolibdatos sintetizados neste trabalho.....	43
Figura 14 – Espectros no infravermelho dos sais fosfomolibdatos e do ácido precursor.	44
Figura 15 – Espectros de Raman do ácido fosfotúngstico e de seus sais.	45
Figura 16 – Curvas das titulações potenciométricas dos HPAs e HPS.	46
Figura 17 – Difratoograma dos fosfomolibdatos e do ácido fosfomolibdico.....	47
Figura 18 – Análise termogravimétrica (TGA e DTG) do ácido fosfomolibdico e seus sais. .	48
Figura 19 – Calorimetria exploratória diferencial do ácido fosfomolibdico e de seus sais	50
Figura 20 – Espectros de EDS dos fosfomolibdatos metálicos e do ácido fosfomolibdico.	51
Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores analisados neste trabalho.	52
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos do ácido fosfomolibdico e de seus sais	53
Figura 23 – Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta para o ácido fosfomolibdico e seus sais	55
Figura 24 – Orbitais naturais e orbitais de transição naturais para $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	56
Figura 25 – Fórmula estrutural do nerol.....	62
Figura 26 – Possibilidade de produtos formados a partir de um epóxido genérico	64

Figura 27 – Esquema representativo do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos da oxidação do nerol.....	68
Figura 28 – Efeito da natureza do fosfomolibdato como catalisador na reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila ^a	70
Figura 29 – Cromatograma de alíquota coletada da reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{a}}$	71
Figura 30 – Principais produtos das reações de oxidação do nerol (em vermelho) com peróxido de hidrogênio catalisadas por sais fosfomolibdatos, em azul estão os produtos peroxidados, não detectáveis por cromatografia gasosa, em preto estão os produtos que foram encontrados neste trabalho.	72
Figura 31 – Conversão final e seletividade das reações de oxidação do nerol com H_2O_2 catalisada por fosfomolibdatos metálicos em acetonitrila ^a	73
Figura 32 – Variação da quantidade do catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila ^a	74
Figura 33 – Conversão e seletividade finais das reações de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio e com diferentes quantidades do catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40\text{a}}$	75
Figura 34 – Reação de oxidação do nerol com diferentes proporções nerol: peróxido de hidrogênio em acetonitrila catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{a}}$	76
Figura 35 – Seletividade e conversão finais para reação de oxidação do nerol catalisada por fosfomolibdatos de Keggin variando-se a proporção nerol:peróxido.....	77
Figura 36 – Efeito da variação da temperatura na reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{a}}$	78
Figura 37 – Conversão e seletividade final da reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ variando a temperatura de reação.....	78
Figura 38 – Conversão da reação de oxidação do nerol com H_2O_2 catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ao ser variado o solvente.....	79
Figura 39 – Seletividade e conversão finais para a reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ com variação do solvente.....	80
Figura 40 – Álcoois terpênicos utilizados para avaliar a capacidade de oxidação da reação de oxidação do nerol com H_2O_2 catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	81
Figura 41 – Reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio na presença de diferentes álcoois, catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{a}}$	81
Figura 42 – Conversão final e seletividade das reações de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em diferentes alquil álcoois catalisadas por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{a}}$	82

Figura 43 – Mecanismo proposto para reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	83
Figura 44 – Espectro de infravermelho do 2,3-Epoxinerol	84
Figura 45 – Espectro de infravermelho para o 2,3-Epoxigeraniol	85
Figura 46 – Espectro de infravermelho para o Neral.....	86
Figura 47 – Espectro de infravermelho para o geraniol.....	86
Figura 48 – Espectro de infravermelho para amostra comercial do citral.....	87
Figura 49 – Espectroscopia de massas para os produtos purificados da reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	88
Figura 50 – Fórmula estrutural do ácido levulínico	92
Figura 51 – Mecanismo de produção do ácido levulínico a partir da celulose	93
Figura 52 – Produção de ácido levulínico a partir de celulose com uso de solvente eutético profundo e catalisado por ácido fosfotúngstico.....	94
Figura 53 – Produtos derivados do ácido levulínico	95
Figura 54 – Diferentes substratos que podem ser utilizados na produção de levulinatos de alquila	96
Figura 55 – Esquema de reação do ácido levulínico com álcoois de diferentes cadeias carbônicas.....	100
Figura 56 – Cinética de conversão do ácido levulínico na presença (e ausência) dos diferentes catalisadores.....	101
Figura 57 – Produtos derivados do ácido levulínico possíveis no sistema reacional	102
Figura 58 – Cromatograma de alíquota coletada de reação com identificação dos produtos.....	102
Figura 59 – Conversão e seletividades finais para o levulinato de metila com os diferentes catalisadores.....	103
Figura 60 – comparação entre a conversão final e o pH medido para os diferentes catalisadores avaliados na esterificação do ácido levulínico	104
Figura 61 – Efeito da quantidade de $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico	105
Figura 62 – Seletividade final para diferentes quantidades de $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico	106
Figura 63 – Efeito da quantidade de $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico	106
Figura 64 – Seletividade final para as diferentes quantidades de $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico	107

Figura 65 – Efeito da quantidade de $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico	108
Figura 66 – Seletividade final para as diferentes quantidades de $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico	108
Figura 67 – Comparação entre o efeito das quantidades de $AlPMo_{12}O_{40}$, $FePMo_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ na esterificação do ácido levulínico	109
Figura 68 – Reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $AlPMo_{12}O_{40}$ sob diferentes temperaturas.....	110
Figura 69 – Reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $FePMo_{12}O_{40}$ sob diferentes temperaturas.....	110
Figura 70 – Efeito da cadeia carbônica do álcool na reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $AlPMo_{12}O_{40}$, $FePMo_{12}O_{40}$ e na ausência de catalisador.....	111
Figura 71 – Seletividade final para os diferentes álcoois avaliados na reação de esterificação do ácido levulínico	113
Figura 72 – Proposta de mecanismo para reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$	114
Figura 73 – Esquema de produção de levulinatos de alquila catalisados por $Cs_{3-x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$	114
Figura 74 – Sistema reacional utilizado para testes catalíticos de esterificação do ácido levulínico com butanol.	115
Figura 75 - Efeito da variação da quantidade de vanádio na reação de esterificação do ácido levulínico	116
Figura 76 – Principais produtos obtidos na esterificação do ácido levulínico com butanol catalisada por $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$	117
Figura 77 – Seletividade e conversão finais para a reação de esterificação do ácido levulínico com catalisadores $Cs_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$	117
Figura 78 – Fórmula estrutural do benzaldeído.....	123
Figura 79 – Sistema de produção de ésteres derivados de aldeídos aromáticos proposto por de Agrawal, Adimurthy e Ghosh.....	125
Figura 80 – Reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio realizada com diferentes silicotungstos metálicos como catalisadores ^a	129
Figura 81 – Principais produtos da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com H_2O_2 catalisada por silicotungstos.	129

Figura 82 – Cromatograma de alíquota coletada da reação de esterificação do benzaldeído catalisada por $Mn_2SiW_{12}O_{40}^a$	130
Figura 83 – Seletividade final para a reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por silicotungstatos metálicos e o ácido silicotúngstico	130
Figura 84 – Reação de esterificação oxidativa do benzaldeído realizada com diferentes concentrações do catalisador $Cu_2SiW_{12}O_{40}^a$	131
Figura 85 – Seletividade final para a reação de esterificação oxidativa do benzaldeído realizada com diferentes concentrações do catalisador $Cu_2SiW_{12}O_{40}^a$	132
Figura 86 – Reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com diferentes proporções BZA: peróxido de hidrogênio catalisada por $Cu_2SiW_{12}O_{40}^a$	133
Figura 87 – Seletividade final para esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $Cu_2SiW_{12}O_{40}^a$ com diferentes proporções de peróxido de hidrogênio.	134
Figura 88 – Efeito da temperatura na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $Cu_2SiW_{12}O_{40}^a$	135
Figura 89 – Seletividade final para reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $Cu_2SiW_{12}O_{40}^a$ diferentes temperaturas	135
Figura 90 – Efeito do solvente na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	136
Figura 91 – Espectro de massas do ácido benzoico.....	138
Figura 92 – Espectro de massas do benzoato de metila	138
Figura 93 – Espectro de massa do benzoato de etila	139
Figura 94 – Espectro de massas do benzoato de propila	139
Figura 95 – Espectro de massa do benzoato de butila.....	140
Figura 96 – Espectro de massa do benzoato de isopropila	140
Figura 97 – Espectro de massa do benzoato de isobutila	141
Figura 98 – Espectro de massas do benzoato de tercbutila	141
Figura 99 – Mecanismo de esterificação oxidativa do benzaldeído	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes de dissociação para o ácido fosfomolibdico e ácidos inorgânicos em diferentes solventes.....	36
Tabela 2 – Lista de reagentes utilizados para síntese e na caracterização dos materiais deste capítulo	38
Tabela 3 – Coloração e rendimento dos sais substituídos por metais de transição sintetizados neste trabalho	42
Tabela 4 – Tamanho de cristalito, calculado a partir do difratograma de raios X, dos fosfomolibdatos e do ácido fosfomolibdico	47
Tabela 5 – Temperatura dos eventos térmicos e número de mols de moléculas de água perdidas por meio da análise termogravimétrica dos fosfomolibdatos metálicos e do ácido precursor. 49	
Tabela 6 – Dados reportados na literatura sobre reações de epoxidação de álcoois terpênicos com uso de peróxido de hidrogênio.....	65
Tabela 7 – Reagentes utilizados nos testes de oxidação de álcoois terpênicos	67
Tabela 8 – Reciclo do catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	84
Tabela 9 – Reagentes para reações de oxidação de álcoois terpênicos	98
Tabela 10 – Medidas de pH inicial do sistema reacional de esterificação do ácido levulínico	104
Tabela 11 – Propriedades de textura dos catalisadores $\text{Cs}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$	116
Tabela 12 – Efeito da quantidade de catalisador na conversão de ácido levulínico a levulinato de butila.	118
Tabela 13 – Conversão e seletividade de levulinato de butila de acordo com a variação de temperatura.	119
Tabela 14 – Efeito da variação do álcool na conversão do ácido levulínico a levulinato de butila	119
Tabela 15 – Lista de reagentes utilizados nas reações de esterificação do benzaldeído	127

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ACN = acetonitrila

AL = ácido levulínico

BET = análise de adsorção/dessorção de gases pelo método de Brunauer, Emmett e Teller.

BZA = benzaldeído

GC-MS = cromatógrafo a gás acoplado à espectrômetro de massas

GC-FID = cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama

DI = diâmetro interno

DMA= dimetilacetamida

DRX = difração de raios X

EDS = espectroscopia de raios X por dispersão X de energia

HPA = heteropoliácido

HPS = heteropolissal

FTIR = espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

m/z = razão massa/ carga

MeOH= metanol

PND = produtos não detectados

POM = polioxometalato

TG-DTG = análise termogravimétrica com termogravimetria derivada

ν_{ass} = estiramento assimétrico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
Seção I.....	24
1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Polioxometalatos e ânions de Keggin	25
1.1.1 <i>Modificações em HPAs.....</i>	<i>30</i>
1.1.2 <i>Caracterização</i>	<i>32</i>
2 OBJETIVOS	37
2.1 <i>Objetivos gerais.....</i>	<i>37</i>
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	<i>37</i>
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	38
3.1 <i>Reagentes.....</i>	<i>38</i>
3.2 <i>Síntese dos catalisadores.....</i>	<i>38</i>
3.3 <i>Caracterização dos heteropolissais</i>	<i>39</i>
3.3.1 <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....</i>	<i>39</i>
3.3.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	<i>40</i>
3.3.3 <i>Titulação Potenciométrica.....</i>	<i>40</i>
3.3.4 <i>Difração de Raios X em pó.....</i>	<i>40</i>
3.3.5 <i>Análise termogravimétrica</i>	<i>41</i>
3.3.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)</i>	<i>41</i>
3.3.7 <i>Voltametria cíclica</i>	<i>41</i>
3.3.8 <i>Espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta e visível.....</i>	<i>42</i>
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 <i>Características físicas dos sais.....</i>	<i>42</i>
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	43
4.2.1 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....</i>	<i>44</i>
4.2.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	<i>45</i>
4.2.3 <i>Titulação potenciométrica</i>	<i>46</i>
4.2.4 <i>Difração de raios X.....</i>	<i>46</i>
4.2.5 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	<i>48</i>
4.2.6 <i>Espectroscopia de raios X por dispersão de energia e microscopia eletrônica de varredura</i>	<i>51</i>
4.2.7 <i>Voltametria cíclica</i>	<i>53</i>

4.2.8	<i>Espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível</i>	55
5	CONCLUSÕES	56
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
	61
	Seção II	61
	Epoxidação de álcoois terpênicos catalisada por fosfomolibdatos de Keggin	61
1	INTRODUÇÃO	62
1.1	<i>Álcoois terpênicos</i>	62
1.2	<i>Epoxidação de álcoois terpênicos</i>	63
2	OBJETIVOS	66
2.1	<i>Objetivos gerais</i>	66
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	66
3	PARTE EXPERIMENTAL	67
3.1	<i>Reagentes</i>	67
3.2	<i>Metodologia de oxidação do nerol com diferentes catalisadores</i>	67
3.3	<i>Equipamentos e técnicas utilizadas para análise do andamento das reações</i>	68
3.3.1	<i>Análises por cromatografia gasosa</i>	68
3.3.2	<i>Análise quantitativa</i>	69
3.4	<i>Testes catalíticos: Efeitos das variáveis de reação</i>	69
4	RESULTADOS	70
4.1	<i>Efeito da natureza do catalisador</i>	70
4.2	<i>Efeito da variação da quantidade de catalisador</i>	74
4.3	<i>Efeito da variação da proporção nerol:peróxido de hidrogênio</i>	75
4.4	<i>Efeito da variação da temperatura</i>	77
4.5	<i>Efeito da variação do solvente</i>	79
4.6	<i>Efeito da variação do substrato</i>	80
4.7	<i>Recuperação e reciclo do catalisador</i>	83
4.8	<i>Purificação e identificação dos produtos</i>	84
5	CONCLUSÕES	88
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
	Seção III	91

Esterificação do ácido levulínico catalisada por fosfomolibdatos metálicos e fosfomolibdovanadatos de céσιο.....	91
1 INTRODUÇÃO	92
1.1 <i>Ácido levulínico.....</i>	92
1.2 <i>Levulinatos de alquila.....</i>	95
2 OBJETIVOS	97
2.1 <i>Objetivos gerais.....</i>	97
2.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	97
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	98
3.1 <i>Reagentes.....</i>	98
3.2 <i>Procedimento utilizado para a esterificação do ácido levulínico com diferentes catalisadores.....</i>	98
3.3 <i>Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos.....</i>	99
3.3.1 <i>Análises por cromatografia gasosa.....</i>	99
3.4 Análise quantitativa.....	99
4 RESULTADOS PARTE I.....	100
4.1 <i>Variação da natureza do catalisador.....</i>	100
4.2 <i>Variação da quantidade de catalisador.....</i>	105
4.3 <i>Efeito da temperatura.....</i>	109
4.4 <i>Efeito do álcool.....</i>	111
4.5 <i>Mecanismo de esterificação.....</i>	113
5 RESULTADOS PARTE II.....	114
5.1 <i>Variação da quantidade de vanádio nos catalisadores.....</i>	115
5.2 <i>Variação da quantidade de catalisador.....</i>	118
5.3 <i>Efeito da temperatura.....</i>	118
5.4 <i>Efeito da variação do álcool.....</i>	119
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
Seção IV	122
Esterificação do benzaldeído catalisada por silicotungstatos metálicos	122
1 INTRODUÇÃO	123
1.1 Benzaldeído.....	123
1.2 <i>Esterificação do benzaldeído.....</i>	124

2	OBJETIVOS	126
2.1	<i>Objetivos gerais</i>	126
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	126
3	PARTE EXPERIMENTAL	127
3.1	<i>Reagentes</i>	127
3.2	<i>Procedimento utilizado para esterificação oxidativa do benzaldeído</i>	127
4	RESULTADOS	128
4.1	<i>Efeito da natureza do catalisador</i>	128
4.2	<i>Efeito da variação da quantidade de catalisador</i>	131
4.3	<i>Efeito da variação da proporção substrato:oxidante</i>	132
4.4	<i>Efeito da variação da temperatura</i>	134
4.5	<i>Efeito da variação do álcool</i>	136
4.6	<i>Mecanismo da reação</i>	141
5	CONCLUSÕES	143
6	REFERÊNCIAS	143
ANEXOS		145

INTRODUÇÃO GERAL

A catálise está presente em inúmeros processos industriais, principalmente na produção de energia e no desenvolvimento de novos materiais (Schmal, 2016). Estima-se que cerca de 85 % dos processos industriais, que envolvem transformações químicas, ocorram na presença de catalisadores. Setores como refino de petróleo, petroquímica, polímeros, agroquímicos, aromas e fármacos dependem da catálise para garantir sua produção (Bhaduri, Mukesh, 2014; Bernardo-Gusmão, Pergher, Dos Santos, 2017).

Os diferentes processos químicos que ocorrem na presença de catalisadores têm sido aprimorados ao longo dos anos. Exemplos de processos catalíticos bem estabelecidos são a síntese da amônia (NH_3) pelo processo Haber-Bosch; essencial para fertilizantes, plásticos e produtos de limpeza (Humphreys, Lan, Tao, 2020); a produção de gasolina, pelo craqueamento catalítico de fluidos (Vogt, Weckhuysen, 2015); a síntese verde do ibuprofeno, catalisada por ácido fluorídrico e níquel (Cann, Connelly, 2000), entre muitos outros. Apesar dos inúmeros avanços, ainda há muito a ser feito por meio da catálise.

De um modo geral, a catálise tem sido utilizada na indústria química para o aumento da eficiência dos processos, para permitir a substituição de matérias-primas, minimizar impactos ambientais e reduzir os custos. Para garantir a viabilidade econômica de um processo, é essencial que o consumo de energia seja minimizado, que as etapas ocorram no menor tempo possível e que os produtos desejados sejam obtidos de forma seletiva. Por isso, o aumento de velocidade das reações obtido com uso de catalisadores é crucial para a indústria (Bhaduri, Mukesh, 2014).

Existem catalisadores baseados em metais nobres e não nobres, zeólitas, complexos de metais de transição, óxidos, redes metalorgânicas e enzimas, dentre outros (Schmal, 2012). Neste trabalho foram utilizados catalisadores baseados no ânion de Keggin, um grupo de clusters metálicos, formando estruturas com fórmula $[\text{X}_z\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$. O símbolo M é utilizado para o metal, o símbolo X para um heteroátomo, geralmente silício ou fósforo. O principal ânion utilizado neste trabalho é o fosfomolibdato, com fórmula $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, cuja carga negativa foi contrabalanceada com os íons metálicos Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} .

Por se tratar de materiais no estado sólido, os catalisadores de Keggin apresentam vantagens em relação aos catalisadores ácidos inorgânicos como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico, que são líquidos. São também catalisadores ácidos e muito mais fáceis de armazenar, transportar e manusear. Além disso, sua estrutura é modulável, o que significa

que as alterações simples podem levar a mudanças em sua solubilidade, acidez, área superficial, entre outras propriedades importantes na catálise.

Diferentes técnicas podem ser empregadas para a compreensão da estrutura do ânion de Keggin e dos sólidos formados por ele, as mais comuns são, as espectroscopias de infravermelho, Raman, de absorção no ultravioleta e visível, de fotoelétrons na região de Raios X (XPS), difração de Raios X, análise termogravimétrica, fisissorção de nitrogênio para análise de área superficial e volume de poros, dessorção de moléculas como amônia e piridina (TPD) para caracterização dos sítios ácidos, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, análises eletroquímicas.

Catalisadores baseados no ânion de Keggin têm sido reportados em diferentes pesquisas, e sua atividade catalítica foi reportado em reações de trans/esterificação de ácidos graxos, oxidação de álcoois e olefinas, dessulfurização de combustíveis, acetalização, polimerização de vários monômeros, como éteres cíclicos, estireno, acetatos, poliálcoois e lactonas. Além de despolimerização dos componentes da biomassa, visando a obtenção de moléculas plataforma (Da Conceição *et al.*, 2019; Coronel, Da Silva, 2018; Da Silva, Lopes, Rodrigues, 2023; Aouissi, Al-Othman, Salhabi, 2015; Fernandes *et al.*, 2022).

Neste trabalho foram utilizados três substratos, nerol, ácido levulínico e benzaldeído. Escolhidos por sua origem natural, esses compostos têm potencial para produzir compostos de maior valor agregado. Nesse trabalho foi realizada a epoxidação do nerol, a esterificação do ácido levulínico e a esterificação oxidativa do benzaldeído.

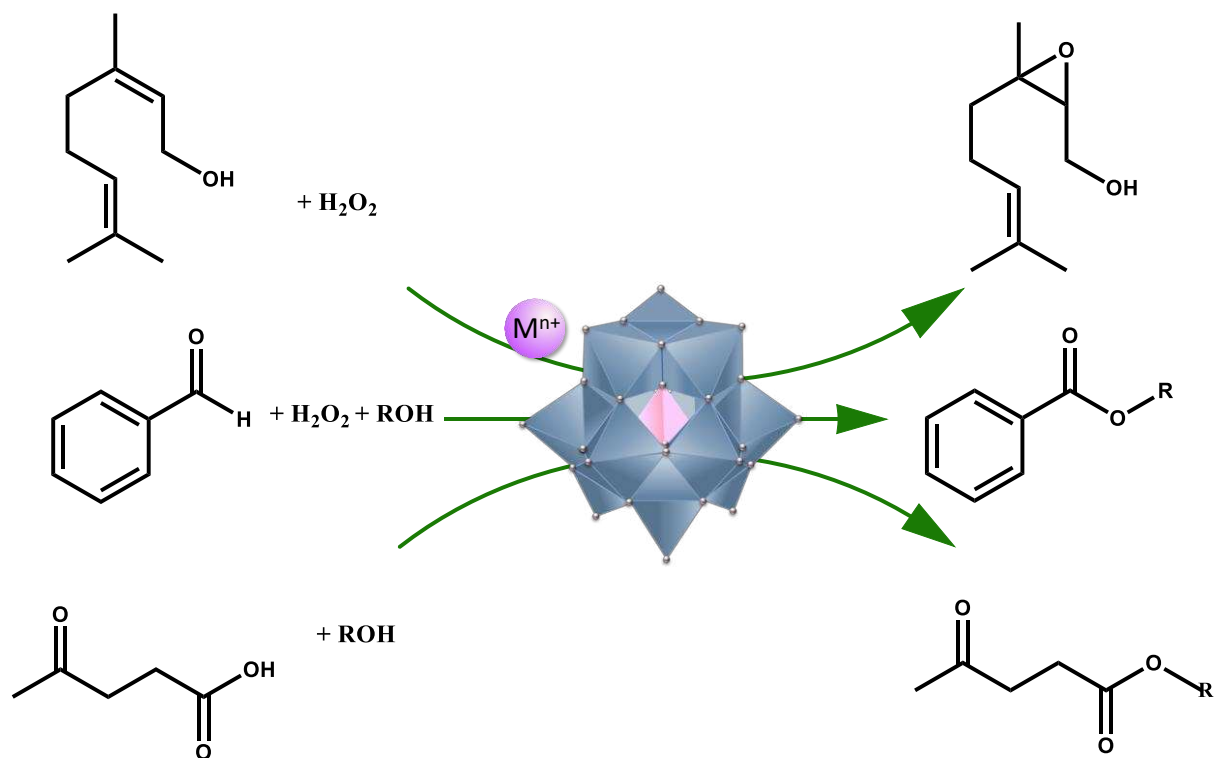
Nerol é um álcool terpênico que pode ser encontrado no óleo essencial de plantas como a rosa damascena, tomilho-limão, capim limão, alguns tipos de lavanda, entre outras (Fagundes, *et al.*, 2022; Wang *et al.* 2012). Sua epoxidação forma, principalmente, o 2-3-epoxinerol, um composto de grande interesse industrial por atuar como intermediário em síntese orgânica. Os epóxidos são suscetíveis a um grande número de reações, isso se deve à instabilidade gerada pela tensão do anel de três membros e à polaridade desse grupo funcional. A adição de nucleófilos leva a formação de produtos 1,2-dissubstituídos (Smith, 1984).

O ácido levulínico pode ser obtido a partir da hidrólise ácida de pentoses e hexoses presentes na biomassa (Khan *et al.*, 2023, Rackemann, Doherty, 2011). A alta reatividade do ácido levulínico permite que a partir dele possam ser gerados muitos outros compostos, por isso é considerado uma molécula plataforma. Por meio de processos químicos e biológicos, é possível transformá-lo em sais, lactonas, ésteres, aminas e álcoois. Os levulinatos (seus ésteres) possuem propriedades semelhantes às do biodiesel e podem ser usados em misturas de

combustíveis. Nessas misturas os levulinatos diminuem a produção de fumaça e permitem que o combustível se mantenha líquido em temperaturas mais baixas, o que é imprescindível em regiões mais frias (Widom *et al.*, 2011; Démolis *et al.*, 2014). Graças a sua baixa toxicidade se tornam interessantes como solventes verdes, além de poderem ser utilizados como agentes aromatizantes, plastificantes, fragrâncias e agentes anticongelantes (Khan *et al.*, 2023).

O benzaldeído é um composto natural que pode ser encontrado em amêndoas nas sementes do damasco, da ameixa e do pêsego (Verma *et al.*, 2017). Um de seus derivados de interesse industrial é o benzoato de metila, um composto com odor floral adocicado que faz com que seja utilizado atualmente em fragrâncias e como saborizante em produtos alimentícios, como gomas de mascar. Além disso, é encontrando como conservante em cosméticos e produtos de cuidados pessoais, como xampus, sabonetes líquidos, enxaguantes bucais, perfumes, tinturas de cabelo e cosméticos (Bickers *et al.*, 2003; Mostafiz, Hassan, Lee, 2022). É encontrado em muitas plantas e seguem em andamento, pesquisas sobre seu potencial inseticida, sendo caracterizado como um biopesticida (Mostafiz, Hassan, Lee, 2022; Feng, Zhang, 2017).

Figura 1 – Representação esquemática das reações catalisadas investigadas neste trabalho.



Fonte: autoria própria

Neste trabalho serão avaliadas propriedades físico-químicas de catalisadores pertencentes a classe dos polioxometalatos, cuja estrutura e propriedades serão discutidas na Seção I. A atividade catalítica desses materiais foi avaliada por meio de reações de oxidação, esterificação e esterificação oxidativa, nos capítulos II, III e IV, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOUISSI, A.; ALOTHMAN, Z.; SALHABI, A. Keggin-type heteropolyacid for ring-opening polymerization of cyclohexene oxide: molecular weight control. *International Journal of Polymer Science*, v. 2015, 2015.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; DOS SANTOS, E. N. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Química Nova*, v. 40, n. 6, p. 650–655, 2017.

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

BICKERS, D. R. *et al.* The safety assessment of fragrance materials. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 37, n. 2, p. 218-273, 2003.

CANN, M. C.; CONNELLY, M. E. The BHC company synthesis of ibuprofen, a greener synthesis of ibuprofen which creates less waste and fewer byproducts, In: *Real world cases in green chemistry*. Washington DC: Publisher American Chemical Society, 2000, p. 19-24,

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.

DA CONCEIÇÃO, L. R. V. *et al.* Keggin-structure heteropolyacid supported on alumina to be used in trans/esterification of high-acid feedstocks. *RSC advances*, v. 9, n. 41, p. 23450-23458, 2019

DA SILVA, M. J.; LOPES, N. P. G.; RODRIGUES, A. A. Biodiesel additives synthesis using solid heteropolyacid catalysts. *Energies*, v. 16, n. 3, p. 1332, 2023.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and applications of alkyl levulicates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, n. 6, p. 1338-1352, 2014.

FAGUNDES, P. *et al.* Encapsulation of Nerol Oil in Polycaprolactone Polymer and Stability Evaluation. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 30, n. 1, p. 125-135, 2022.

FENG, Y.; ZHANG, A. A floral fragrance, methyl benzoate, is an efficient green pesticide. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 42168, 2017.

FERNANDES, S. *et al.* Lindqvist versus Keggin-Type Polyoxometalates as Catalysts for Effective Desulfurization of Fuels. *Catalysts*, v. 12, n. 6, p. 581, 2022.

HUMPHREYS, J.; LAN, R.; TAO, S. Development, and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process. *Advanced Energy and Sustainability Research*, v. 2, n. 1, p. 2000043, 2021.

KHAN, M. A. *et al.* Comprehensive review on effective conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-16, 2023.

MOSTAFIZ, M. M.; HASSAN, E.; LEE, K-Y. Methyl benzoate as a promising, environmentally safe insecticide: current status and future perspectives. *Agriculture*, v. 12, n. 3, p. 378, 2022.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 2, p. 198-214, 2011.

SCHMAL, M. *Catálise heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

SCHMAL, M. *Heterogeneous catalysis and its industrial applications*. Rio de Janeiro: Springer, 2016.

SMITH, J. G. Synthetically useful reactions of epoxides. *Synthesis*, v. 1984, n. 08, p. 629-656, 1984.

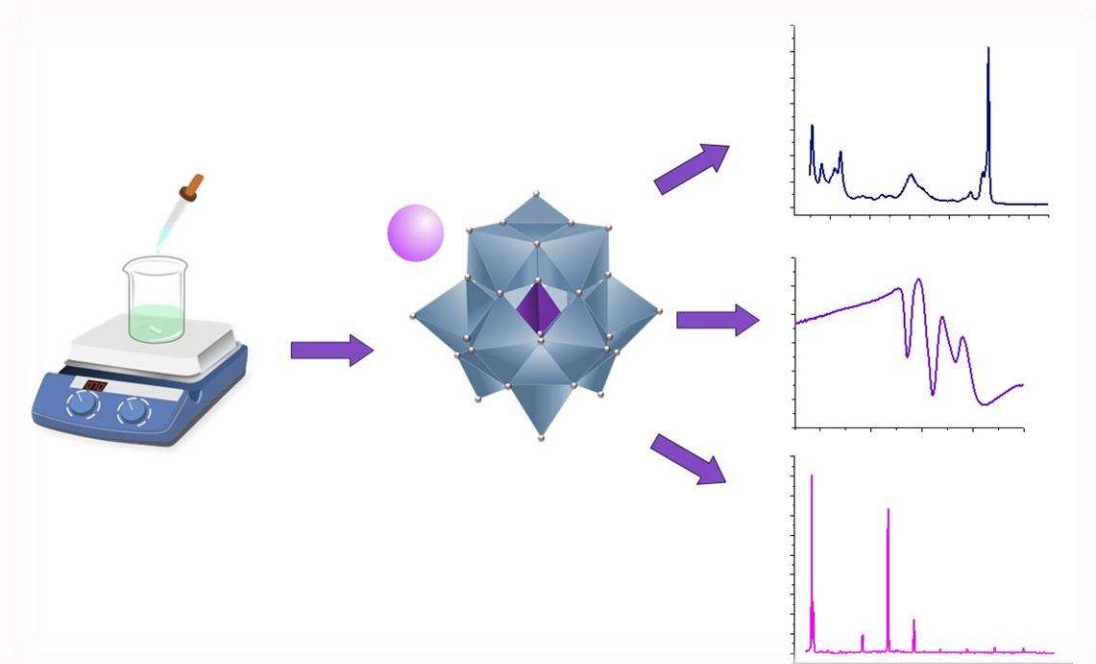
VERMA, R. S. *et al.* Natural benzaldehyde from *Prunus persica* (L.) Batsch. *International journal of food properties*, v. 20, n. sup2, p. 1259-1263, 2017.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 20, p. 7342-7370, 2015.

WANG, K. *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry for the analysis of volatile components in Neroli essential oil. *Mendeleev Communications*, v. 1, n. 22, p. 45-46, 2012.

Seção I

Sais fosfomolibdatos de Keggin: estruturas, propriedades, sínteses e caracterizações



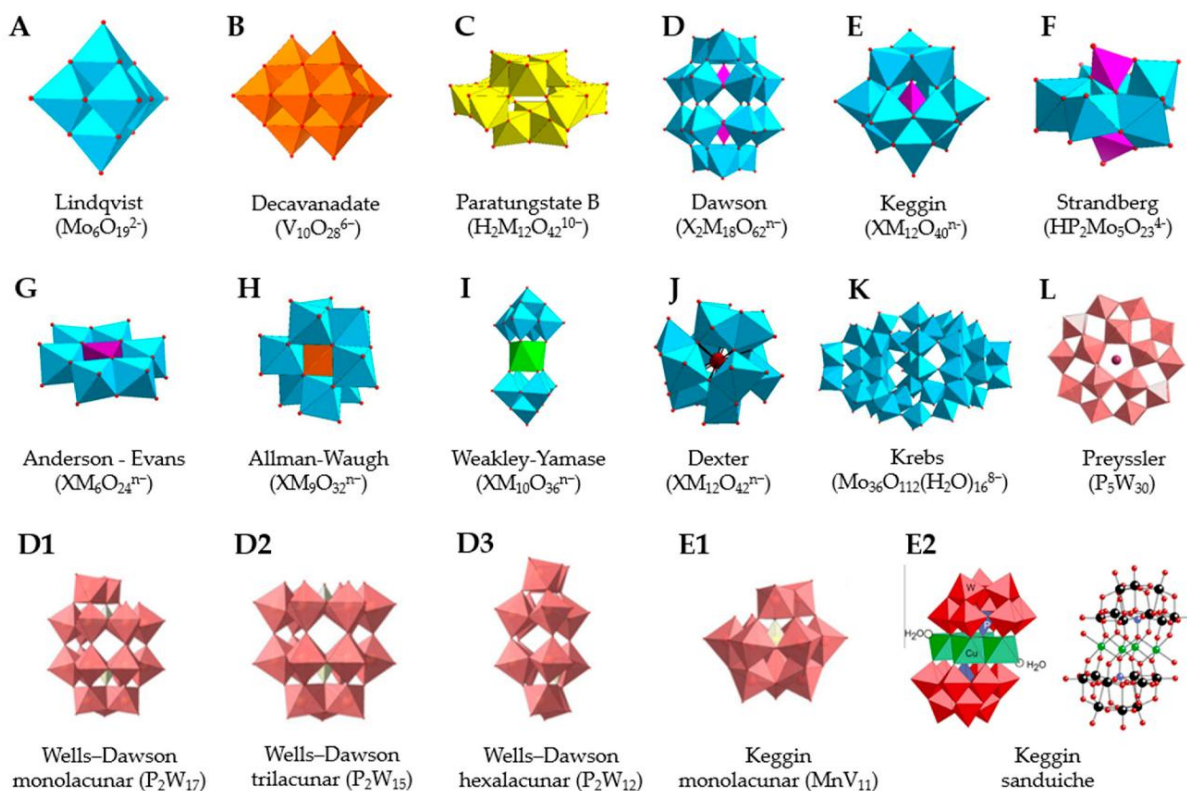
1 INTRODUÇÃO

1.1 Polioxometalatos e ânions de Keggin

Os polioxometalatos (POM) são estruturas poliméricas inorgânicas, formadas a partir de metais de transição como tungstênio, vanádio, molibdênio, ligados a átomos de oxigênios, formando oxiânions. Compreendem uma família numerosa de compostos com estruturas distintas, algumas das quais podem ser observadas na figura 2. Os POMs formam grandes estruturas, que podem chegar a quase quatrocentos átomos de metal em um único cluster o que faz com que suas massas molares possam chegar a 40000 g mol^{-1} .

Quando são formados apenas por metais e oxigênio, são chamados de isopoliânions, representados pela fórmula geral $[\text{M}_x\text{O}_y]^{m-}$. Quando apresentam elementos não metálicos, são chamados de heteropoliânions, representados pela fórmula geral $[\text{X}_z\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$. O símbolo M é utilizado para representar o metal, também chamado de átomo adenda. O heteroátomo, representado por X, geralmente é silício ou fósforo (Carvalho, Aureliano, 2023; Keggin, 1934; Okuhara, Mizuno, Misono, 1996).

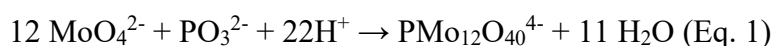
Figura 2 – Diferentes tipos de polioxometalatos representados em modelo de poliedros.



Fonte: Carvalho e Aureliano, 2023.

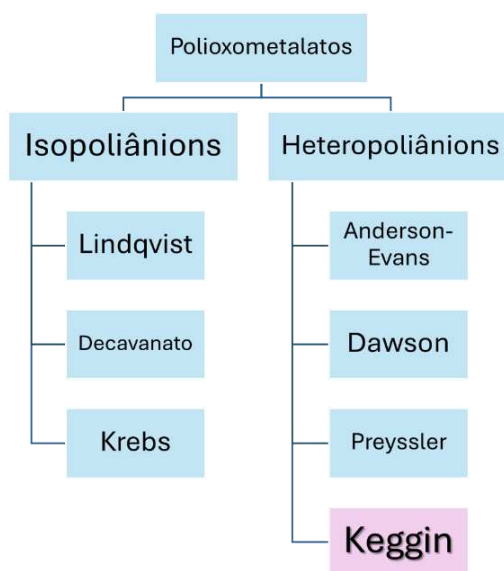
Esse tipo de estrutura geralmente possui elevada estabilidade térmica, grande dimensão iônica e suas propriedades podem ser ajustadas (Ammam, 2013). Foram descobertos por Berzelius em 1826 e, ao longo dos anos, os POMs tiveram suas propriedades aplicadas em áreas como a remediação ambiental, na medicina, na catálise e outras (Carvalho, Aureliano, 2023; Pope, Muller, 1994).

Esses ânions são obtidos pela condensação de oxianions mononucleares. Quando são usados apenas um tipo de oxianion tem-se a formação de um isopoliânion e quando se tem a junção de oxianions distintos há formação de um heteropoliânion. Em meio ácido ocorre autopolimerização, formando poliânions e água. A equação 1 mostra a reação de formação do fosfomolibdato, um exemplo de ânion de Keggin.



A divisão entre isopoliânions e heteropoliânions com exemplos de polioxometalatos está esquematizada no diagrama da figura 3.

Figura 3 – Diagrama de organização entre isopoliânions e heteropoliânions.



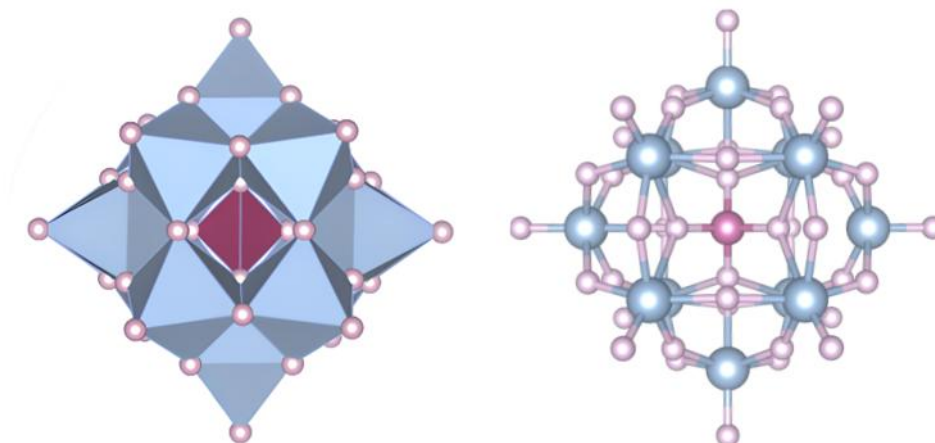
Fonte: elaborada pela própria autora.

A carga negativa desses ânions pode ser contrabalanceada por prótons, formando os heteropoliácidos (HPAs) ou por cátions metálicos, formando os heteropolissais (HPSs) (Wang, Yang, 2015).

Na catálise, os heteropoliânions do tipo Keggin têm tido destaque, tanto por suas propriedades ácidas, quanto pela facilidade de síntese (Lefebvre, 2013) e serão utilizados neste projeto. Esses ânions são compostos sempre por uma unidade de um heteroátomo, doze átomos de metal e quarenta átomos de oxigênio.

Tanto os HPAs quanto pelos HPSs do tipo Keggin podem ser entendidos como uma macroestrutura hierárquica dividida em primária, secundária e terciária (Misono, 2009). A estrutura primária é o ânion de Keggin individual e pode ser observada na figura 4. No centro da estrutura encontra-se o heteroátomo, coordenado a quatro átomos de oxigênio, configurando uma unidade tetraédrica do tipo XO_4 . Essa unidade central é circundada por doze unidades octaédricas MO_6 (M = metal).

Figura 4 – Representações do ânion de Keggin com modelo de poliedros e modelo de bola e vareta.

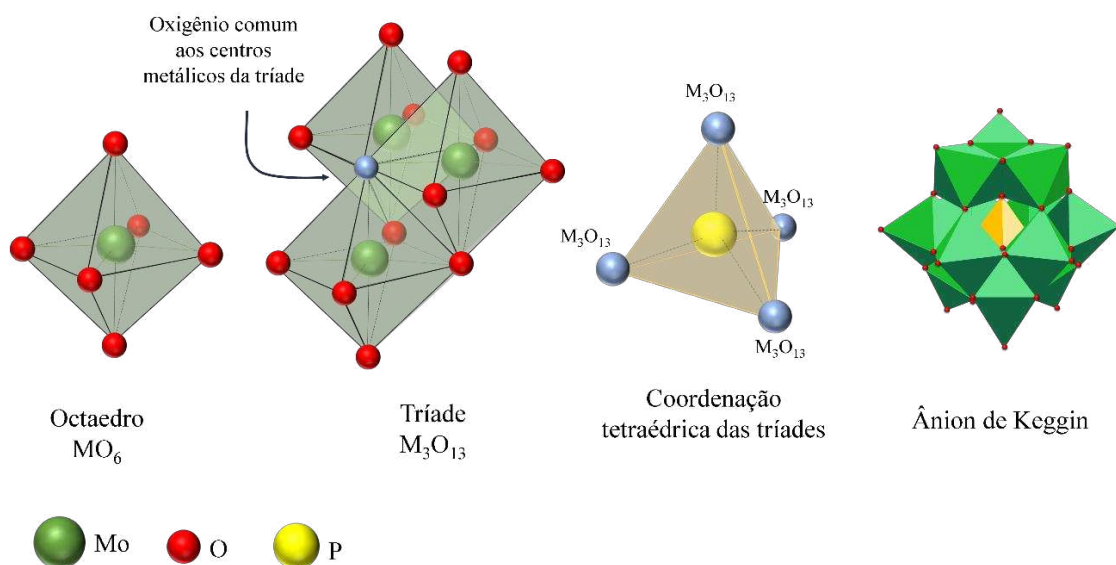


Fonte: autoria própria (software VESTA).

A conexão dos octaedros ao tetraedro central pode ser melhor compreendida imaginando-se quatro grupos com três octaedros cada, chamados de tríades (M_3O_{13}). Em cada uma dessas unidades, os octaedros MO_6 estão interligados por compartilhamento de arestas e compartilham quatro átomos de oxigênio dentro da própria tríade. Além disso, seis átomos de oxigênio são compartilhados com tríades adjacentes, enquanto os três restantes, não compartilhados, correspondem aos oxigênios terminais. O heteroátomo encontra-se coordenado a quatro átomos de oxigênio, cada um pertencente a uma tríade distinta (Ammam, 2013; Lefebvre, 2016). A figura 5 apresenta uma representação da construção do ânion de Keggin por meio das tríades.

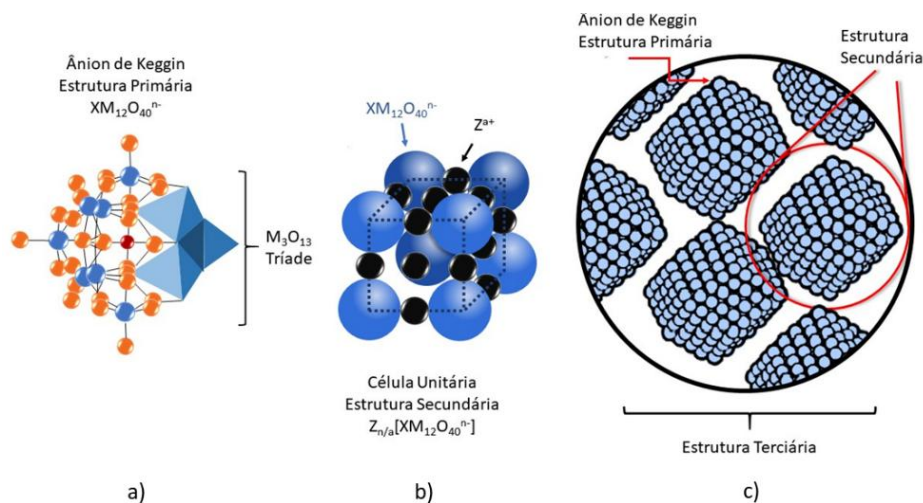
A estrutura secundária é a célula unitária desses compostos, formada pela estrutura primária (aniônica), interagindo com camadas de moléculas de água, cátions ou íons hidrônio. A estrutura terciária é a organização macroscópica, formada pela junção de múltiplas estruturas secundárias, (Figura 6). Essa estrutura determina diversas características do ânion de Keggin, tais como volume de poros, área superficial, entre outras (Arantes *et al.*, 2013; Mizuno, Misono, 1998).

Figura 5 – Esquema de montagem do ânion de Keggin por meio da coordenação das tríades.



Fonte: autoria própria

Figura 6 – Representação dos diferentes níveis estruturais dos compostos de Keggin a) estrutura primária do ânion de Keggin b) estrutura secundária e c) estrutura terciária.



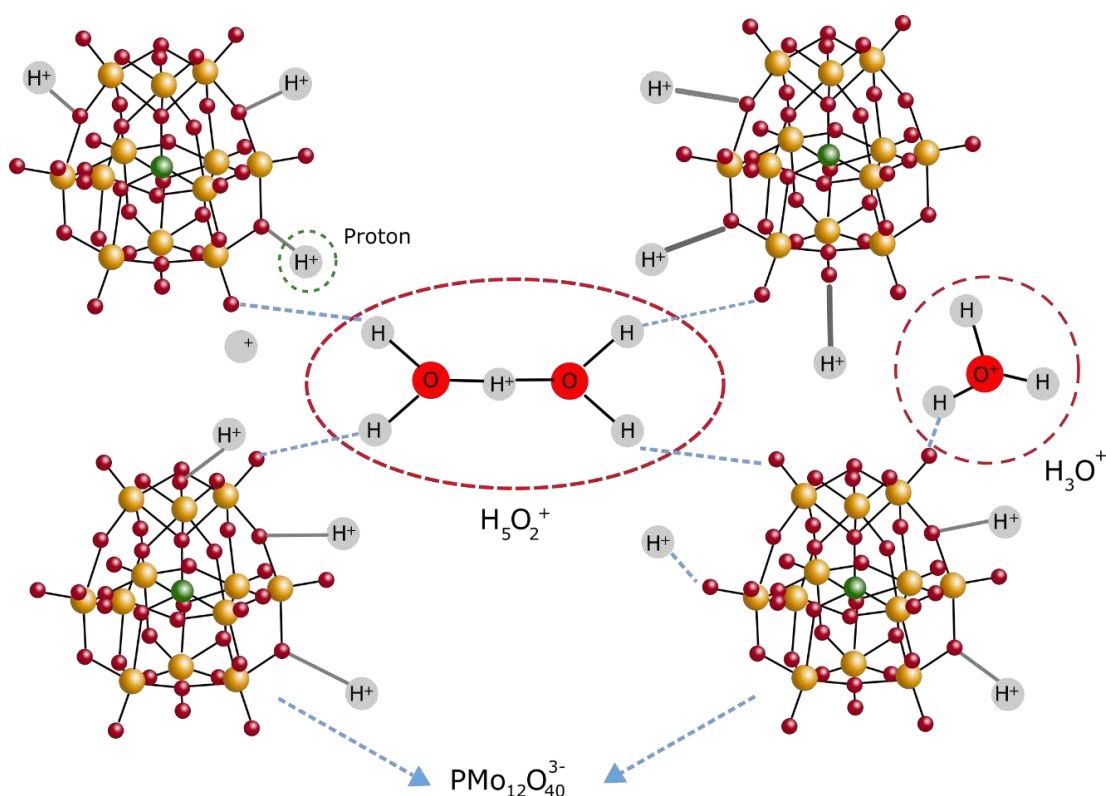
Fonte: autoria própria.

A quantidade de cátions e moléculas de água presentes na estrutura dos compostos de Keggin, são determinantes na formação de sua estrutura cristalina (Figura 7), portanto, a remoção de água da estrutura ou a troca do cátion, levam a alterações do empacotamento da estrutura (Da Silva, Liberto, 2016).

Devido a presença de metais como molibdênio e tungstênio em sua constituição, os polioxiânions possuem uma carga negativa elevada, o que permite que sejam classificados como ácidos de Lewis e de Bronsted-Lowry (Pope, Muller, 1994).

Em geral, a acidez de Bronsted dos HPAs pode ser considerada várias ordens de grandeza maior do que a dos ácidos minerais mais fortes (Borrás-Almenar *et. al.*, 2003).

Figura 7 – Interação do ânion de Keggin com moléculas de água fisissorvidas



Fonte: adaptado de Da Silva *et al.*, 2024

Diversos estudos relatam a eficiência de materiais baseados em ânions do tipo Keggin como catalisadores em diferentes transformações químicas. Entre as aplicações mais investigadas destacam-se reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos, frequentemente associadas à produção de biodiesel, bem como reações de oxidação de álcoois e olefinas e processos de dessulfurização oxidativa de combustíveis. Além disso, esses materiais têm sido empregados em reações normalmente catalisadas por ácidos, como acetalização,

alquilação e condensações orgânicas, bem como na polimerização catiônica de diversos monômeros, incluindo éteres cíclicos, estireno, acetatos, poliálcoois e lactonas. Mais recentemente, catalisadores baseados em ânions de Keggin também têm sido explorados em processos de conversão de biomassa, especialmente na despolimerização de seus principais componentes, visando a obtenção de moléculas plataforma de interesse químico e energético (Da Silva, Lopes, Rodrigues, 2023; Fernandes *et al.*, 2022; Da Conceição *et al.*, 2019; Coronel, Da Silva, 2018; Aouissi, Al-Othman, Salhabi, 2015).

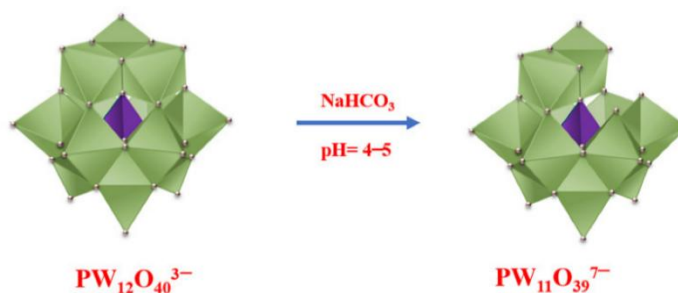
1.1.1 Modificações em HPAs

Os heteropoliácidos são conhecidos por suas propriedades químicas versáteis, que podem ser ajustadas através de modificações estruturais simples, o que inclui a seleção do heteroátomo, átomo adenda ou contra-íon para alcançar as características desejadas (Kourasi *et al.*, 2014; Kozhenikov, 1998).

Uma estratégia relativamente simples é a produção de sais usando como precursores os ácidos de Keggin. Para isso pode-se realizar a troca, parcial ou total, dos átomos de hidrogênio por diferentes cátions, sejam metálicos ou até mesmo orgânicos. No caso da formação de sais metálicos, ocorre a troca de H^+ por M^{n+} através de reações entre o HPA e os nitratos, cloretos ou sulfatos do metal desejado. Esses sais também podem ser obtidos a partir da reação entre o óxido metálico e o ácido contendo o heteroátomo desejado, o que leva à formação do ácido de Keggin, seguida pela troca dos prótons pelo cátion desejado (Da Silva, Rodrigues, Lopes, 2023; Kumar, Prasad, Lingaiah, 2011).

A estrutura primária do ânion de Keggin é estável em meio ácido, no entanto, com aumento do pH a estrutura começa a colapsar. Com um controle rigoroso de pH, é possível remover uma ou mais unidades de metal da estrutura primária, formando o ânion lacunar, como pode ser visualizado na figura 8. A lacuna gerada pode ser preenchida por cátions metálicos, fornecendo outras propriedades ao catalisador (Da Silva, De Oliveira, 2018). A carga negativa desses ânions também pode ser contrabalanceada cátions metálicos, formando os heteropolissais de Keggin lacunares.

Figura 8 – Formação de uma lacuna em um heteropoliânion de Keggin.



Fonte: Da Silva, Rodrigues, Lopes, 2023.

A natureza do contra-íon exerce papel determinante nas propriedades físico-químicas dos heteropolissais. De modo geral, quando cátions de pequeno raio iônico e elevada densidade de carga são utilizados na síntese desses materiais, os sais resultantes apresentam maior solubilidade em água e em solventes orgânicos polares, favorecendo sua aplicação em sistemas catalíticos homogêneos. Em contraste, a substituição dos prótons por cátions de maior raio iônico, como NH_4^+ e Cs^+ , tende a produzir sais com baixa solubilidade, ou praticamente insolúveis, em virtude do aumento da energia de rede cristalina e de um empacotamento mais eficiente (Coronel; Da Silva, 2018). Essa característica torna esses materiais particularmente interessantes para aplicações em catálise heterogênea. Além disso, heteropoliácidos e seus sais podem ser imobilizados ou suportados em diferentes matrizes sólidas, tais como sílica, alumina, peneiras moleculares, zeólitas, nanotubos de carbono e redes metalorgânicas (MOFs), estratégia frequentemente empregada para aumentar a área superficial, melhorar a estabilidade estrutural e facilitar a recuperação e reutilização do catalisador (Pizzio *et al.*, 2003). Adicionalmente, a combinação desses sistemas com outros catalisadores ou suportes pode resultar na formação de materiais híbridos ou compósitos, nos quais propriedades ácido-base, redox e texturais podem ser ajustadas de forma sinérgica, ampliando o escopo de aplicações catalíticas desses materiais (Kozhevnikov, 1998; Kozhevnikov *et al.*, 1995; Khan; Swenson, 2013, Da Silva, Rodrigues, Lopes, 2023)

A versatilidade dessa estrutura é uma característica importante para a catálise, uma vez que é possível conseguir ajustar propriedades de acordo com a necessidade de cada reação, para garantir altas conversões e formação seletiva para os produtos desejados.

Os sais utilizados neste trabalho foram sintetizados a partir da substituição total do H^+ do ácido fosfomolibdico pelos cátions Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , por meio da reação entre o ácido e os cloretos metálicos correspondentes, conforme a equação química 2.



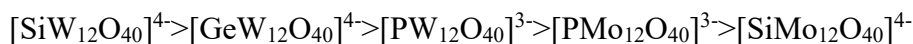
Esse processo é vantajoso devido a facilidade da rota sintética dos catalisadores, sem a necessidade de suportes sólidos, por exemplo (Coronel, Da Silva, 2018).

Quando comparamos os diferentes HPAs de Keggin, percebemos que os de molibdênio possuem maior poder de oxidação, quando comparados aos de tungstênio, porém, apresentam menor acidez e menor estabilidade térmica (Borrás-Almenar *et. al.*, 2003). Isso porque o Mo(VI) possui menor energia de redução para Mo(V) ou Mo(IV) em comparação ao W(VI). No entanto, as ligações W–O são mais fortes e mais polarizadas do que as ligações Mo–O, estabilizando melhor a carga negativa após a desprotonação, o que torna os compostos de tungstênio mais ácidos (Da Silva, Rodrigues, Lopes, 2023). A ordem crescente de algumas propriedades desses ânions é apresentada abaixo (Pope, 1983):

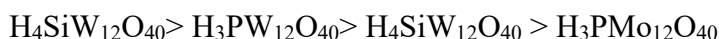
Acidez de Bronsted



Basicidade do polioxoânion



Estabilidade hidrolítica



O conhecimento dessas propriedades pode nortear a escolha do ânion a ser usado em um processo catalítico e ajudar a compreender as propriedades apresentadas nos meios reacionais.

1.1.2 Caracterização

Diferentes técnicas podem ser empregadas para análise dos catalisadores formados a partir de ânions de Keggin, dentre os quais, os mais comuns na literatura são, as espectroscopias de infravermelho, Raman, de absorção no ultravioleta e visível, de fotoelétrons na região de Raios X (XPS), difração de Raios X, análise termogravimétrica, fisissorção de nitrogênio para análise de área superficial e de volume de poros, dessorção a temperatura programada de

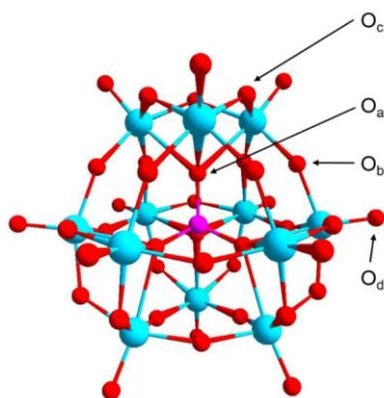
moléculas como amônia e piridina (TPD) para caracterização dos sítios ácidos, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, análises eletroquímicas (Bagheri *et al.*, 2020).

A espectroscopia de infravermelho (IR) é baseada nas transições entre estados vibracionais e rotacionais, as quais as moléculas estão sujeitas quando são submetidas à radiação com comprimentos de onda na região do infravermelho (números de onda na faixa de 12.800 a 10 cm^{-1}) (Skoog, Holler, Nieman, 2002).

As bandas dos espectros de infravermelho são formadas quando a radiação incidente tem frequência correspondente a diferença de energia entre dois níveis vibracionais da amostra analisada. A frequência da vibração é característica de ligações químicas depende da massa dos átomos e da constante de força da ligação (Skoog, Holler, Nieman, 2002).

No caso das estruturas de Keggin, há uma região de “impressão digital” que é característica desses materiais. São quatro bandas, encontradas na região entre 400-1500 cm^{-1} , geradas pela diferença na conectividade e simetria dos oxigênios, que podem ser observados na figura 9 (Da Silva, De Oliveira, 2018).

Figura 9 –Diferentes tipos de átomos de oxigênio no ânion de Keggin.



Fonte: Zhai, Li, 2019, p.3.

Outra técnica utilizada na caracterização dos compostos de Keggin é a espectroscopia Raman. Assim como a espectroscopia de infravermelho, essa técnica se baseia em informações relativas aos estados vibracionais dos compostos, no entanto, é fundamentada no espalhamento causado pela interação da luz com a matéria. Muitas bandas presentes na IR também são presentes na espectroscopia Raman. Para que uma vibração gere um sinal na espectroscopia de infravermelho, deve haver mudança do momento de dipolo, e na espectroscopia Raman tem que haver mudança de polarizabilidade (distorção momentânea da nuvem eletrônica). Para

deslocamentos menores que 700 cm^{-1} é possível encontrar sinais correspondentes às vibrações de ligações metal-ligante, grupos inorgânicos e vibrações de rede (Sala, 2011). No caso dos compostos de Keggin, nos espectros de Raman são esperados sinais semelhantes àqueles encontrados pelo infravermelho.

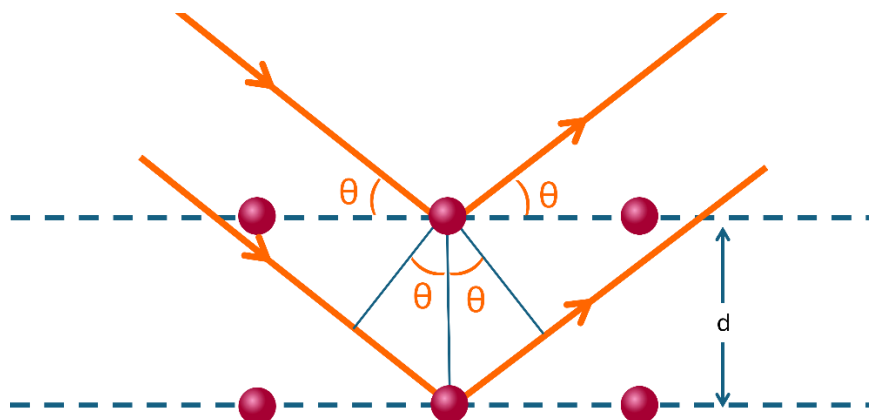
A difração de raios X (DRX) é uma técnica amplamente empregada na caracterização de materiais cristalinos, uma vez que os átomos nesses materiais estão organizados de forma periódica no retículo cristalino. Quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, ele interage com os planos atômicos do material e sofre difração em direções específicas determinadas pela geometria da rede cristalina. A Figura 10 apresenta uma representação esquemática da interação do feixe de raios X com planos atômicos adjacentes.

Os picos presentes em um difratograma são consequência da interferência construtiva entre os feixes de raios X espalhados por diferentes planos cristalinos. Essa condição ocorre quando a diferença de percurso óptico entre os feixes difratados corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Tal relação é expressa pela Lei de Bragg (equação 4), que estabelece uma conexão entre o espaçamento interplanar do cristal e o ângulo de difração. Esse fenômeno é possível porque as distâncias entre os planos atômicos em sólidos cristalinos são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X empregados (Weller, 1995).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 4})$$

Com auxílio de tratamento matemático (conforme descrito na seção 3.3.4 e discutido na seção 4.2.4) e de simulação computacional é possível calcular o tamanho das partículas, baseando-se na direção da difração, considerando a largura dos picos do difratograma, o espaço e a intensidade, além de determinar fases presentes no material e medir distâncias de ligação (Weller, 1995).

Figura 10 – Processo de difração de raios X no cristal



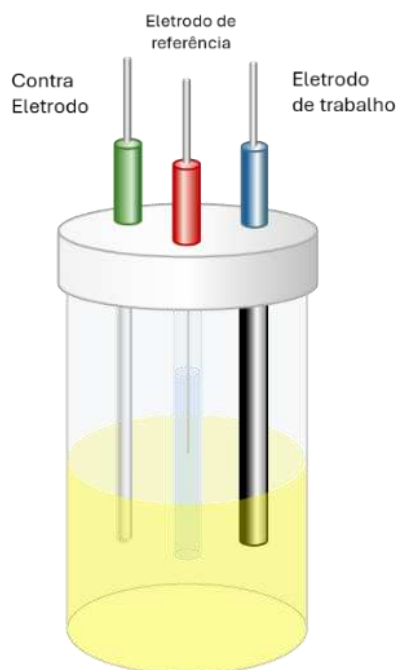
Fonte: autoria própria.

A termogravimetria realiza uma variação na temperatura da amostra (aquecimento ou resfriamento) enquanto mede sua massa. Esse tipo de análise permite determinar a quantidade de moléculas de água, temperatura de degradação da estrutura e fenômenos endotérmicos ou exotérmicos que aconteçam com a amostra (Brown, 2001).

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), é capaz de fornecer informações sobre a composição química de uma amostra sólida. A partir de um detector de dispersão de energia, os raios X são representados como um histograma de intensidades em função da energia ou um sinal em um espectro. Devido as energias dos raios X serem características dos próprios compostos, é possível identificar sua composição e no caso das intensidades dos picos, quantificar a concentração dos elementos em uma determinada região da superfície. Por ser uma técnica de superfície, consideramos o EDS como uma técnica semiquantitativa (Goldenstein, 2017).

Os catalisadores baseados nos ânions de Keggin podem ter suas propriedades redox investigadas por técnicas eletroquímicas (Couto *et al.*, 1998). A voltametria cíclica é uma técnica que se baseia na medida da corrente elétrica resultante da aplicação de um potencial aos eletrodos. A técnica analisa o que acontece na interface entre os eletrodos e a solução. O sistema é composto por uma célula com três eletrodos: um eletrodo de trabalho; um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, também chamado de contra eletrodo. O sistema é colocado em uma solução contendo um eletrólito forte, isso ajuda a minimizar a migração dos íons eletroativos, causada pelo campo elétrico. O eletrólito suporte tem uma concentração pelo menos 100 vezes maior do que as espécies eletroativas (Fatibello-Filho *et al.*, 2022). A figura 11 ilustra a montagem experimental comumente utilizada nas análises de voltametria cíclica.

Figura 11 – Montagem de célula eletroquímica para análises de voltametria cíclica



Fonte: autoria própria

A acidez dos HPAs e seus sais é uma propriedade de grande importância devido seu grande uso como catalisadores ácidos. Essa característica dos compostos de Keggin como por exemplo a do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se deve pela dissociação completa de seus prótons quando dissolvidos em solução aquosa, característica de ácidos fortes. Na tabela 1 é possível observar as diferentes constantes de dissociação dos HPAs para diferentes solventes (Okuhara, Mizuno, Misono, 1996).

Tabela 1 – Constantes de dissociação para o ácido fosfomolibdico e ácidos inorgânicos em diferentes solventes

Ácido	Acetona			Etanol			Ácido acético
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2,0	3,6	5,9	4,97	-	-	-
HNO_3	-	-	-	3,6	-	-	10,1
HCl	4,0						8,4
H_2SO_4	-	-	-	1,5–2,0*	3–4*	-	7,0

*valores dependem da etapa de dissociação do H_2SO_4

Fonte: adaptado de Okuhara, Mizuno, Misono, 1996

A elevada acidez desses HPAs está associada à grande distância de interação entre os prótons e o heteropoliânion, o que enfraquece a atração eletrostática e facilita a dissociação protônica. Como consequência, esses compostos podem apresentar acidez significativamente superior à de muitos ácidos minerais convencionais. Além disso, após a desprotonação, a carga negativa resultante é amplamente deslocalizada sobre a estrutura do heteropoliânion, o que contribui para a estabilização da base conjugada formada e favorece a elevada força ácida desses materiais (Arichi, Eternot, Louis, 2008; Khan, Swenson, 2013).

A espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta e visível é uma técnica analítica que se baseia na medida da absorção de radiação eletromagnética por espécies químicas (moléculas ou íons) em solução. Essa técnica é amplamente utilizada para determinações quantitativas de substâncias devido a sua simplicidade de instrumentação e operação, baixo custo e robustez. A região do ultravioleta (UV) abrange comprimentos de onda entre 200 e 400 nm, enquanto a região do visível de 400 a 800 nm. No caso dos compostos baseados no ânion de Keggin, é possível identificar, por meio dessa técnica, a transferência de carga, fenômeno que ocorre quando elétrons são transferidos entre espécies químicas. Essa transferência afeta a absorção de radiação, resultando em picos característicos no espectro UV-Vis (Nomiya *et al.*, 1987).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar os sais fosfomolibdatos de diferentes metais $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$ (onde $M = Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ou Zn^{2+} e n é o número de oxidação do metal)

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os sais com fórmula $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$, onde $M^n = Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ou Zn^{2+} ;
- Realizar a caracterização dos catalisadores por técnicas espectroscópicas como espectroscopia de raios X por dispersão de energia, espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), titulação

potenciométrica, difração de raios X pelo método do pó (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria cíclica e espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores possuem grau analítico e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. A lista de todos os reagentes é apresentada na tabela 2.

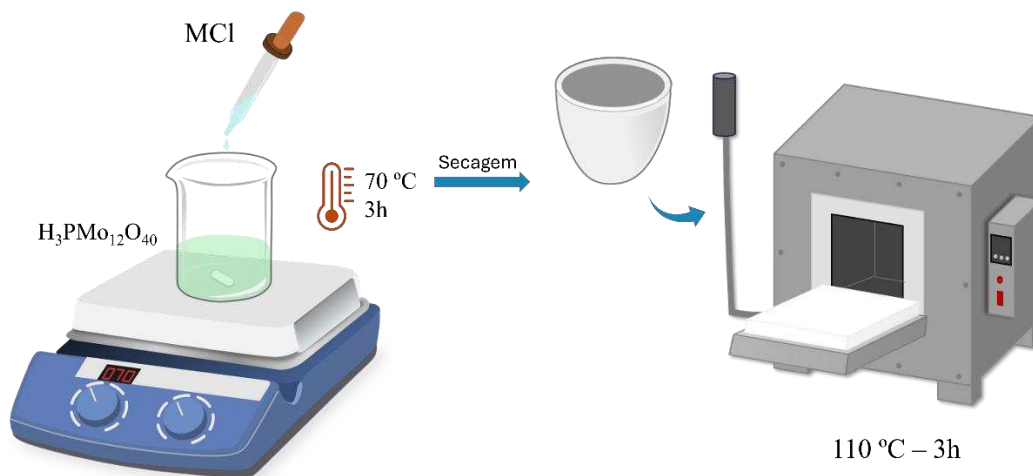
Tabela 2 – Lista de reagentes utilizados para síntese e na caracterização dos materiais deste capítulo

Reagente	Marca	Pureza mínima (%)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Sigma-Aldrich	99,9
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Vetec	99,5
MnCl ₂ ·6 H ₂ O	Vetec	97,0
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Vetec	97,0
CoCl ₂ ·6 H ₂ O	Vetec	98,0
NiCl ₂ ·6 H ₂ O	Vetec	97,0
CuCl ₂ ·2 H ₂ O	Vetec	99,0
ZnCl ₂ ·6 H ₂ O	Vetec	98,0
Acetonitrila	Dinâmica	99,8
N-Butilamina	Sigma-Aldrich	99,8

3.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita por Zhang *et al.* (2019). A figura 12 ilustra o procedimento utilizado.

Figura 12 – Esquema do processo de síntese dos catalisadores.



Fonte: autoria própria

Inicialmente, dissolveu-se uma dada quantidade do ácido fosfomolibdico em 10 mL de água. Os cloretos metálicos referentes a cada metal foram, em quantidades estequiométricas, previamente solubilizados em água (30 mL) e adicionados sob agitação, gota a gota na solução contendo o ácido fosfomolibdico. Após a adição, o sistema permaneceu fechado sob agitação por 3 horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Subsequentemente o sistema foi aberto, mantendo o aquecimento até a evaporação total do solvente e o sólido obtido foi então seco em uma mufla durante 3 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$. O processo se baseia em uma reação de metátese e a equação química que descreve essa reação se encontra na equação 3 (seção 1.1.1).

3.3 Caracterização dos heteropolissais

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos na região espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , sendo apresentado neste trabalho o intervalo de 600 a 1500 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em um espectrômetro Varian modelo 660-IR, equipado com acessório ATR da empresa PIKE. As amostras foram pulverizadas e uma pequena massa foi utilizada.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Para as análises de espectroscopia Raman foi utilizado o equipamento InVia Renishaw (Inglaterra) operando um laser com comprimento de onda de 633 nm, com janela espectral de 100 a 1300 cm^{-1} .

3.3.3 Titulação Potenciométrica

Para determinar a acidez dos catalisadores foi utilizado o método proposto por Pizzio *et al.* (2003) que se baseia na titulação potenciométrica, empregando N-butilamina como titulante e acetonitrila como solvente. Foi utilizado um medidor de pH de bancada, da marca Bel, modelo W3B.

Num procedimento típico, foram dispersos 50 mg de cada catalisador em 30 mL de acetonitrila. A suspensão foi fechada e mantida sob agitação durante 3 h e em seguida foi titulada com uma solução de N-butilamina em acetonitrila, com concentração 0,025 mol L^{-1} , com adições sucessivas de 100 μL . A determinação do número de sítios ácidos é feita com base na equação 5:

$$\frac{n^{\circ} \text{ de mol } \text{H}^+}{g \text{ de catalisador}} = \frac{[\text{n-butilamina}] * V_{\text{n-butilamina}} * \text{MM}_{\text{cat}}}{M_{\text{cat}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

3.3.4 Difração de Raios X em pó

Para obtenção dos difratogramas de raios X foi utilizado o equipamento Bruker D8 Discovery com filtro de Ni. O feixe foi gerado por radiação de Cu, com amperagem de 40 mA e potência de 40 kV. Variou-se o ângulo 2Θ de 5 a 80° com a velocidade de varredura de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

O tamanho do cristalito foi calculado segundo a Equação de Scherrer (6)

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que L corresponde ao tamanho médio dos cristalitos, K é a constante de forma (assumindo partículas aproximadamente esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação

incidente, β é a largura do pico à meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de difração (posição do centro do pico em radianos).

3.3.5 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas com aquecimento de 30 a 700 °C à uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Utilizando-se o equipamento Simultaneous Thermal Analyzer 6000 da Perkin Elmer.

A partir das curvas de perda de massa, foi possível estimar o número de moléculas de água de hidratação utilizando a equação 7.

$$n = \frac{(\%m/100) \cdot M_{\text{catalisador}}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde %m corresponde à perda de massa observada e $M_{\text{catalisador}}$ é a massa molar do catalisador anidro. A massa molar da água foi considerada como 18 g mol⁻¹.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A morfologia e a composição elementar dos materiais sintetizados foram investigadas por MEV e EDS, utilizando um microscópio JEOL JSM-6010LA.

3.3.7 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N (Metrohm) controlado pelo software NOVA 1.5, operando com uma célula convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho foi elaborado com uma pasta constituída por 70% de grafite e 30% óleo mineral, o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e como contra eletrodo foi usado fio de platina. Uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada como eletrólito de suporte. As medidas foram realizadas a 25 °C, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, numa janela de potencial de -0,6 a + 1,4 V.

3.3.8 Espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta e visível

As análises de espectrofotometria de absorção no ultravioleta e visível foram realizadas no equipamento AJX – 6100PC, duplo feixe, fabricado pela Micronal. Os catalisadores foram solubilizados em água e a leitura foi realizada com resolução de 0,5 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físicas dos sais

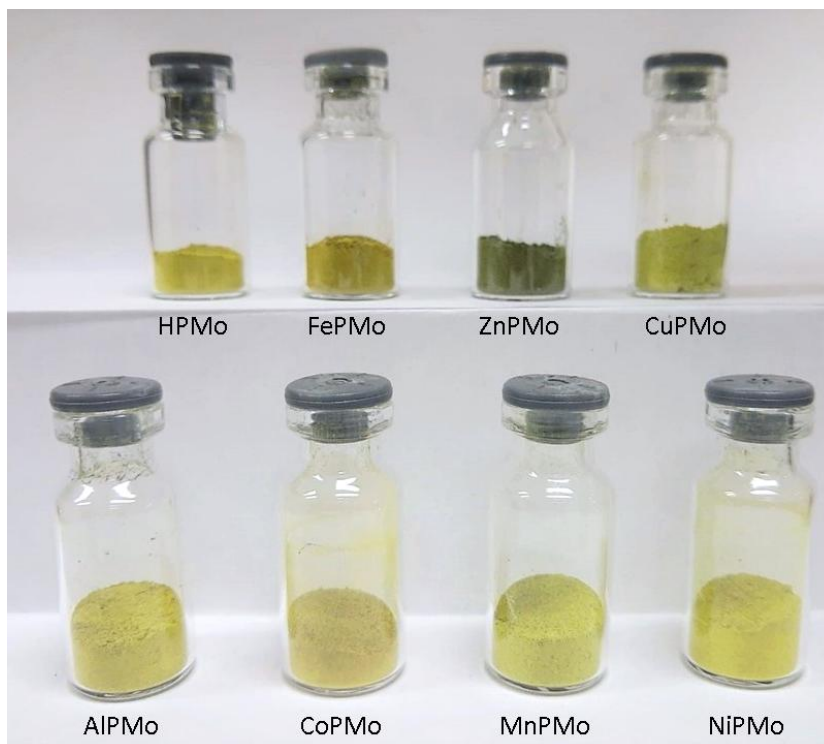
O método de síntese utilizado foi eficiente em termos de rendimento e de fácil execução. A Tabela 3 confirma os rendimentos satisfatórios do processo de síntese. Observa-se a variação de cores amarelas e verdes, característica dos fosfomolibdatos de Keggin.

Tabela 3 – Coloração e rendimento dos sais substituídos por metais de transição sintetizados neste trabalho

POM	Rótulo	Coloração	Rendimento/ %
$H_3PMo_{12}O_{40}$	HPMo	Amarelo	(comercial)
$Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$	CoPMo	Alaranjado	83
$Cu_{1,5}PMo_{12}O_{40}$	CuPMo	Verde	79
$FePMo_{12}O_{40}$	FePMo	Amarelo	86
$Ni_{1,5}PMo_{12}O_{40}$	NiPMo	Verde	88
$AlPMo_{12}O_{40}$	AlPMo	Verde	87
$Mn_{1,5}PMo_{12}O_{40}$	MnPMo	Verde	85
$Zn_{1,5}PMo_{12}O_{40}$	ZnPMo	Verde escuro	92

Na Figura 13 estão amostras dos sais obtidos com seus respectivos rótulos.

Figura 13 – Amostras dos fosfomolibdatos sintetizados neste trabalho.



Fonte: acervo da autora

A solubilidade dos sais geralmente depende do raio e da carga dos cátions metálicos. Não foram realizados testes quantitativos, porém foi possível notar que todos os sais apresentaram solubilidade limitada em água, evidenciado pela formação de uma solução esverdeada e presença de corpo de fundo; comportamento semelhante ao apresentado pelo próprio ácido fosfomolibdico.

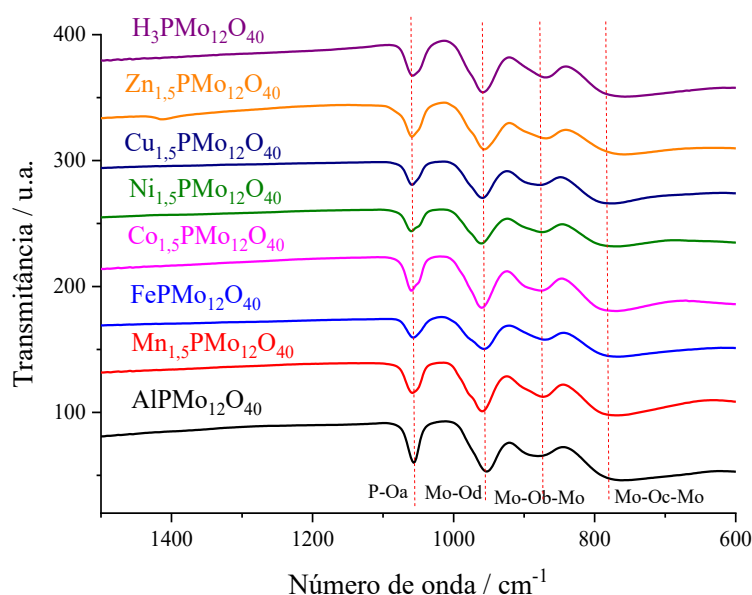
4.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores é fundamental para compreender as propriedades dos materiais obtidos, bem como avaliar se a substituição dos prótons por cátions metálicos promoveu alterações na estrutura dos heteropoliânions e identificar a natureza dessas possíveis modificações. Além disso, essas análises contribuem para a interpretação dos efeitos observados durante as reações. Por isso, foram utilizadas as análises descritas nas próximas sessões.

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A análise por espectroscopia na região do infravermelho evidenciou que independentemente do metal presente no heteropolissal, as bandas características do ânion fosfomolibdico estão presentes. A presença dessas bandas indica que não houve um colapso da estrutura primaria dos heteropoliânions após a troca dos prótons, o que condiz com a literatura (Coronel, Da Silva, 2018).

Figura 14 – Espectros no infravermelho dos sais fosfomolibdatos e do ácido precursor.



Na figura 14 pode ser observada as principais bandas características dos ânions de Keggin, sendo referentes a região entre 1050 cm^{-1} a 750 cm^{-1} .

Para os HPAs e HPS, o modo normal de vibração das ligações X – O são praticamente únicos, enquanto os modos normais de vibração dos outros elementos, X=P e X= Si, Mo, se encontram com bandas misturadas. Na figura 14 é possível ver o processo descrito para todos os cátions em aproximadamente 1055 cm^{-1} . A banda correspondente à vibração da ligação entre molibdênio e oxigênio terminal ($\nu_{\text{as}}\text{ Mo-Od}$) aparece em 953 cm^{-1} (Coronel, Da Silva, 2018).

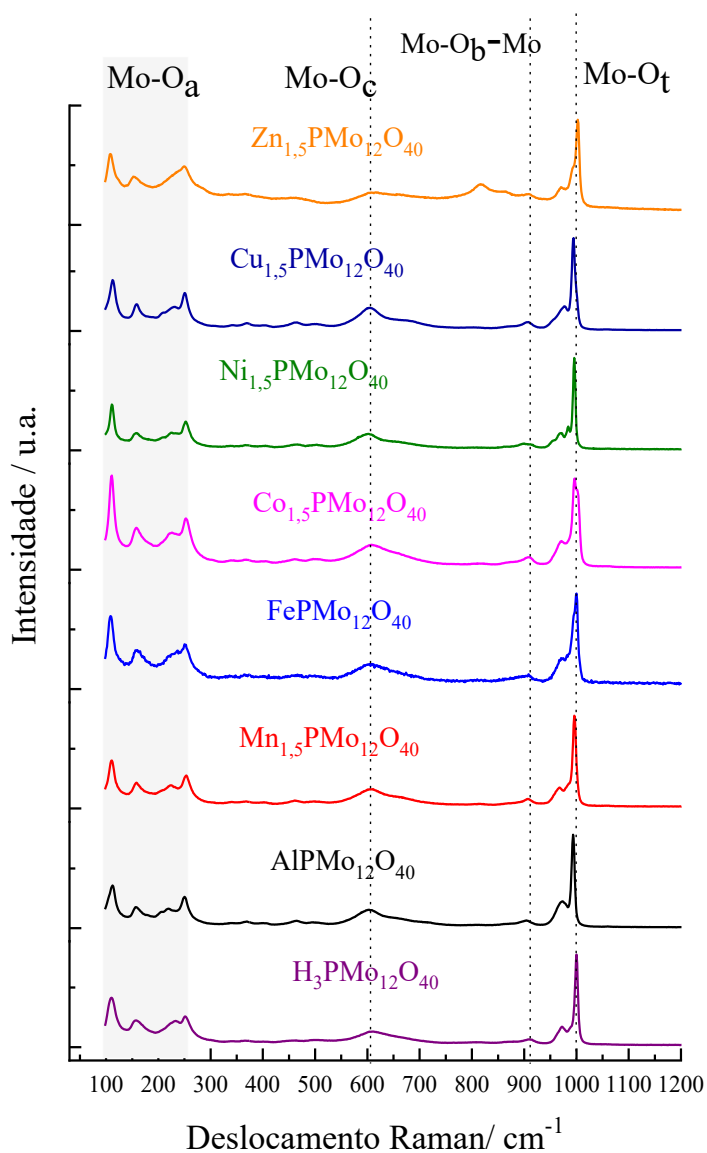
As ligações Mo-O_b-Mo, correspondentes às pontes entre octaedros ligados pelos vértices, apresentam banda em 873 cm^{-1} . Enquanto as vibrações correspondentes às intra-pontes (octaedros ligados pelas arestas) ($\nu_{\text{as}}\text{ Mo-Oc-Mo}$) aparecem em 776 cm^{-1} . Em todos os espectros essas bandas foram visíveis.

O aumento do cátion (raio de van der Waals) pode levar à diminuição da frequência de vibração de ν_{as} (Mo-O_d) nas estruturas de Keggin, graças à menor atração eletrostática e diminuição da polarização do oxigênio terminal (influenciada pela densidade de carga circundante). Esse efeito, no entanto, foi pouco proeminente devido a variação pequena do raio dos contra cátions utilizados (Téazéa, Hervéa, Finker, 2007).

4.2.2 Espectroscopia Raman

A figura 15 apresenta um compilado dos espectros Raman obtidos para o ácido fosfotúngstico e seus sais

Figura 15 – Espectros de Raman do ácido fosfotúngstico e de seus sais.



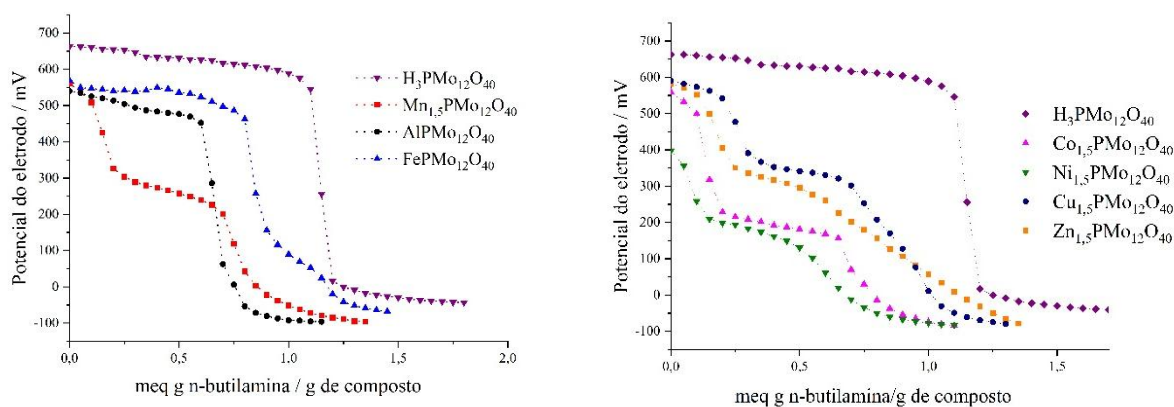
. Por meio da espectroscopia Raman é possível observar a presença de modos vibracionais da ligação $M=O$ na região em torno de 1000 cm^{-1} , formando uma banda intensa, referente ao alongamento simétrico dessa ligação, imediatamente ao seu lado, se encontra a banda referente ao alongamento assimétrico da mesma ligação (980 cm^{-1}). Há também vários modos vibracionais $M-O-M$, formando picos na região abaixo de 300 cm^{-1} . Por volta de 250 cm^{-1} flexão $Mo-O$ (Tavera, Gauthier-Maradei, Capron, 2019; Brahmkhatri, Patel, 2011).

4.2.3 Titulação potenciométrica

É possível obter a acidez dos sólidos a partir da titulação potenciométrica. Neste método o valor inicial do potencial medido pelo eletrodo, E_i (mV), é utilizado para indicar a acidez máxima dos catalisadores. O método proposto por Pizzio e colaboradores (2003) classifica a acidez como sendo muito fraca ($E_i < -100\text{ mV}$), fraca ($-100 < E_i < 0\text{ mV}$), forte ($0 < E_i < 100\text{ mV}$), muito forte ($E_i > 100\text{ mV}$).

No caso da titulação dos HPS, ocorrem duas ou mais inflexões, o que difere do caso do HPA, em que todos os prótons são titulados ao mesmo tempo, gerando somente uma inflexão, perfil exibido na figura 16. Os cátions metálicos podem complexa com a N-butilamina e levar à formação de inflexões na curva de titulação. Esse efeito foi verificado anteriormente por Chaves e colaboradores (2019) ao analisar fosfotungstatos metálicos. O ânion de Keggin também tem sua estrutura influenciada pelo pH, uma vez que o aumento de pH leva a formação de lacunas nessa estrutura, sendo assim, as inflexões também podem estar relacionadas a essa mudança.

Figura 16 – Curvas das titulações potenciométricas dos HPAs e HPS.



A partir das curvas potenciométricas obtidas na titulação dos HPS, é possível verificar que os sais apresentam forte acidez, com valores de potencial inicial superiores a 200 mV para todos os catalisadores. Colocando os sais em ordem crescente do potencial medido, temos $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{Mn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{FePMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Outra característica importante para catalisadores sólidos é a maciez, sendo uma das principais propriedades para estabilizar os compostos intermediários formados em reações. A estimativa de maciez dos ânions é realizada por meio da reação entre o iodeto de sódio (NaI) e um sal de prata do heteropoliânion (Ag_nX), representada na equação 8, obtendo assim a constante de equilíbrio desta reação em solução aquosa a temperatura ambiente.



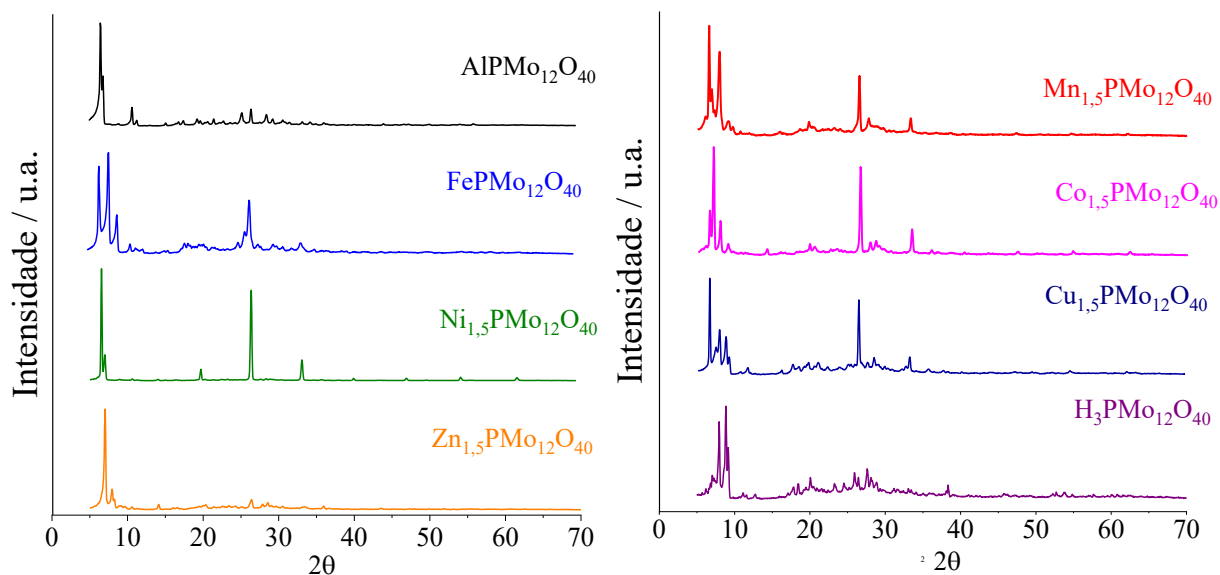
A literatura relata que o ânion fosfomolibdato é mais macio do que o ânion sulfato, no entanto, sua maciez é inferior a outros ânions de Keggin, como $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ e $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Essa análise não foi realizada neste trabalho, mas através dos dados da literatura sabe-se que o ânion utilizado neste estudo, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, possui maciez intermediária dentre os já estudados. Essa característica pode ser útil em reações com etapas de formação de carbocátions, uma vez que pode estabilizar esse tipo de intermediário (Okuhara, Mizuno, Misono, 1996).

4.2.4 Difração de raios X

Após a síntese dos sais estudados, é possível verificar a cristalinidade dos catalisadores utilizando a difração de raios X, verificando as modificações da estrutura secundário nos sais. As regiões $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$ e $2\theta = 9^\circ$ são referentes a estrutura do ânion de Keggin (Taylor, Mcmonagle, Moffat, 1985). A partir da figura 17 é possível verificar a presença desses picos para todos os sais sintetizados.

Também é possível verificar outros picos característicos do ânion de Keggin em $26,3^\circ$, $27,8^\circ$, $28,8^\circ$ e $33,8^\circ$. O pico referente a $2\theta = 26^\circ$, embora presente em todos os difratogramas, é menos proeminente para o $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cai *et al.*, 2018). A compreensão mais aprofundada desses difratogramas exige simulação computacional para compreensão dos pequenos desvios de posição encontrados e sua relação com a estrutura desses materiais.

Figura 17 – Difratoograma dos fosfomolibdatos e do ácido fosfomolibdico.



Utilizando a equação 4, foi calculado o tamanho médio de cristalito, a partir dos difratogramas obtidos para todos os sais (Tabela 4). Foi identificado uma pequena variação entre os diâmetros dos cátions, sendo que o Ni^{2+} possui o maior tamanho de cristalito (48,24 nm) e o Cu^{2+} os menores (31,96 nm).

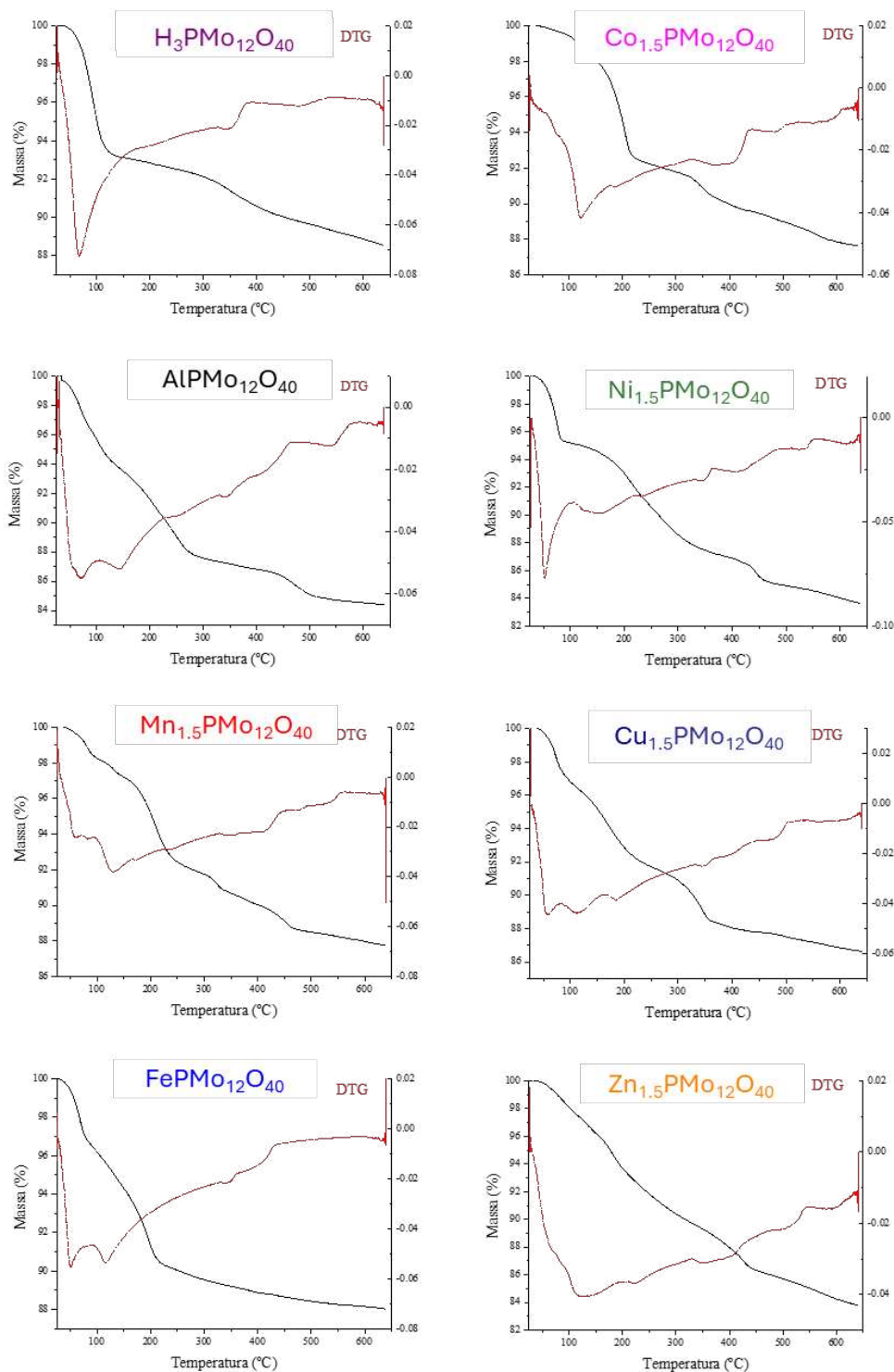
Tabela 4 – Tamanho de cristalito, calculado a partir do difratograma de raios X, dos fosfomolibdatos e do ácido fosfomolibdico

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	37,42
$\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$	42,40
$\text{Mn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	40,82
$\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$	33,90
$\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	37,68
$\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	48,24
$\text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	31,96
$\text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	35,25

4.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas permitiram avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores, podendo também indicar características sobre sua composição do material.

Figura 18 – Análise termogravimétrica (TGA e DTG) do ácido fosfomolibdico e seus sais.



A temperatura de decomposição de estruturas baseadas no ânion de Keggin é influenciada pelo tipo de heteroátomo e de átomo metálico. A literatura relata que a ordem decrescente de temperaturas de decomposição para ácidos de Keggin já analisados é (Td): Td ($H_3PW_{12}O_{40}$) > Td ($H_4SiW_{12}O_{40}$) > Td ($H_3PMo_{12}O_{40}$) > Td ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) (Kozhevnikov, 2002, Da Silva, Liberto, 2016).

Em análises termogravimétricas, perdas de massa a temperaturas abaixo de 200 °C são consideradas perdas de água de cristalização, já em temperaturas acima de 300 °C, as perdas são referentes a moléculas de água constitucionais (prótons ácidos ligados ao oxigênio do poliânion). A quantidade de moléculas de água, tanto de cristalização como de hidratação, é dependente do modo de armazenamento dos sais e a sua síntese. A partir de 500 °C, ocorre a formação dos óxidos de origem dos sais, indicando a decomposição completa dos sais (Da Silva, Liberto, 2016). As curvas obtidas pela TGA estão na figura 18 e os dados do número de moléculas de água calculados para cada evento térmico são exibidos na Tabela 5.

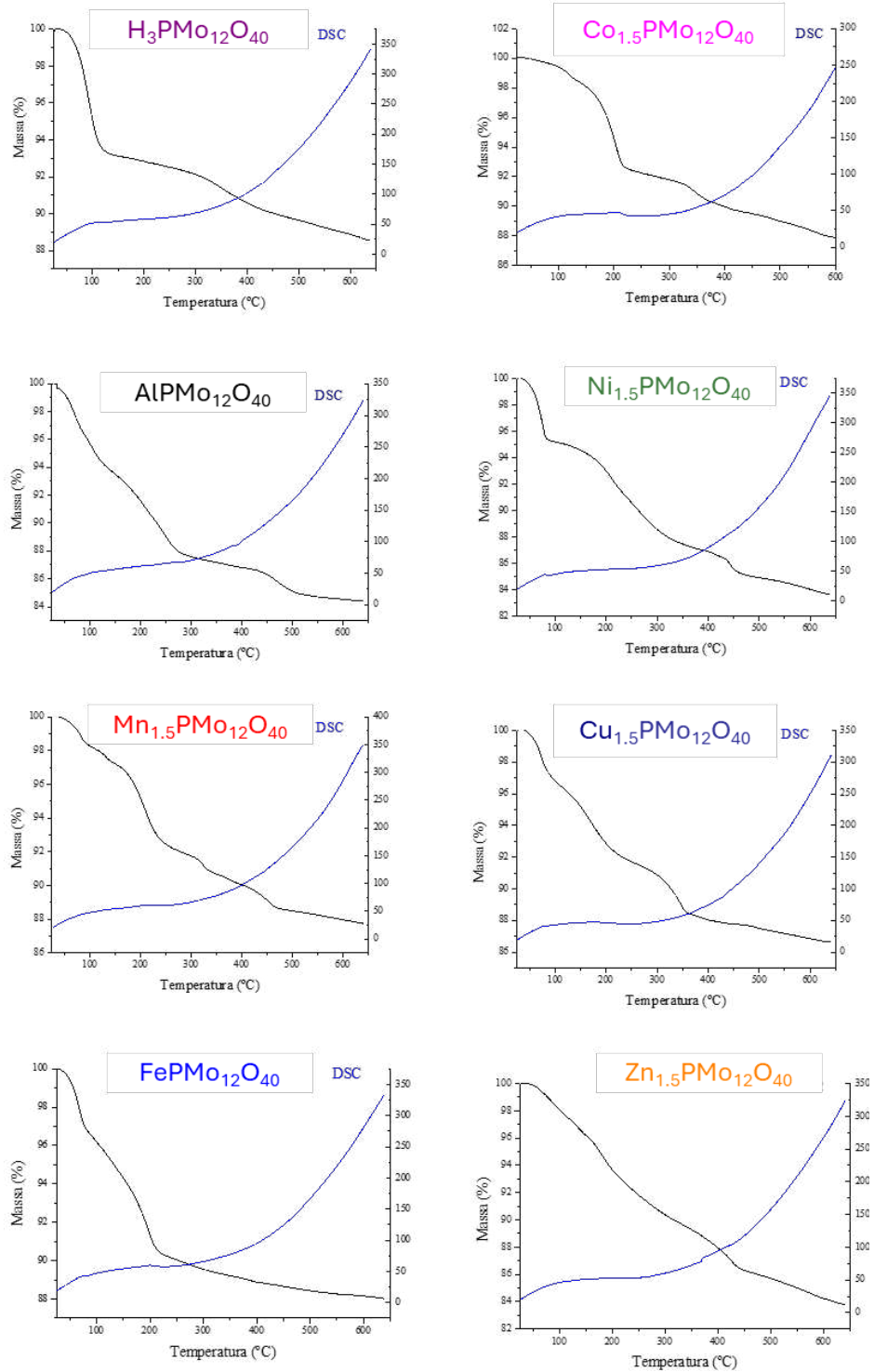
Tabela 5 – Temperatura dos eventos térmicos e número de mols de moléculas de água perdidas por meio da análise termogravimétrica dos fosfomolibdatos metálicos e do ácido precursor.

Catalisador	1º evento		2º evento		3º evento
	Faixa de temp.(°C)	n mols H ₂ O perdidas	Faixa de temp.	n mols H ₂ O perdidas	Faixa de temp.
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 11H_2O$	30-140	7	322-382	3	467-510
$AlPMo_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$	30-120	5	134-230	5	434-548
$Mn_{1,5}PMo_{12}O_{40} \cdot 4H_2O$	30-110	2	110-182	2	445-504
$FePMo_{12}O_{40} \cdot 7 H_2O$	30-96	4	96-180	3	-
$Co_{1,5}PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$	30-196	6	-	-	360-434
$Ni_{1,5}PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$	30-112	6	-	-	489-560
$Cu_{1,5}PMo_{12}O_{40} \cdot 7 H_2O$	30-119	4	119-182	3	456-511
$Zn_{1,5}PMo_{12}O_{40} \cdot 7 H_2O$	30-221	7	-	-	479-540

Normalmente, os dados obtidos por DSC permitem concluir em qual a temperatura as estruturas dos HPAs se colapsam (Kozhevnikov, 2002; Clerici, 2013, Izumi, Urabe, Onaka, 1992). Neste caso, a curva de DSC apresenta um pico endotérmico nas temperaturas mais elevadas, acima de 400°C, indicando a decomposição do heteropoliânion. Porém, os dados

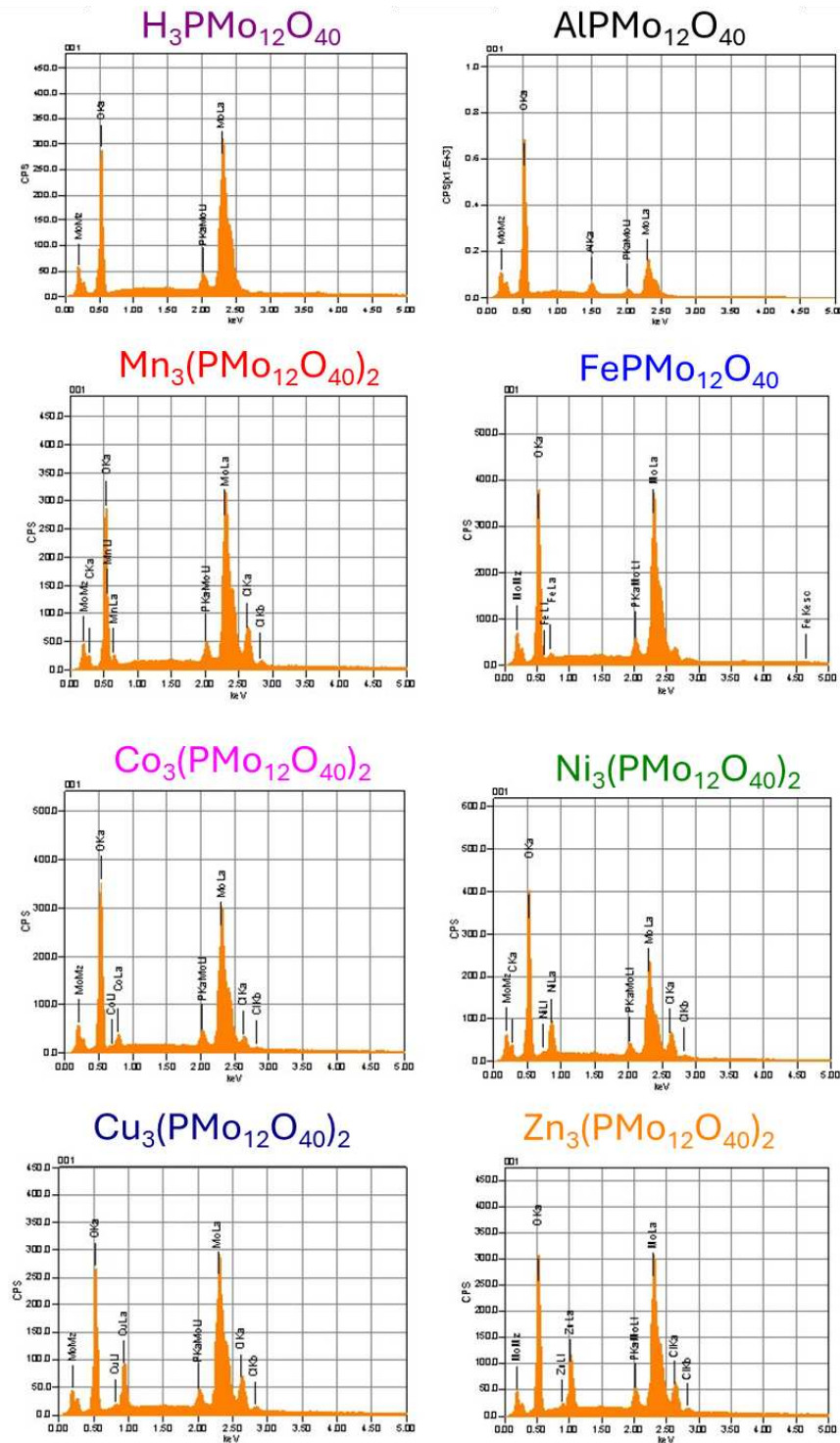
obtidos, como se observa na figura 19, mostraram que esse pico se apresentou de maneira muito atenuada e até mesmo imperceptível em alguns casos.

Figura 19 – Calorimetria exploratória diferencial do ácido fosfomolibdico e de seus sais



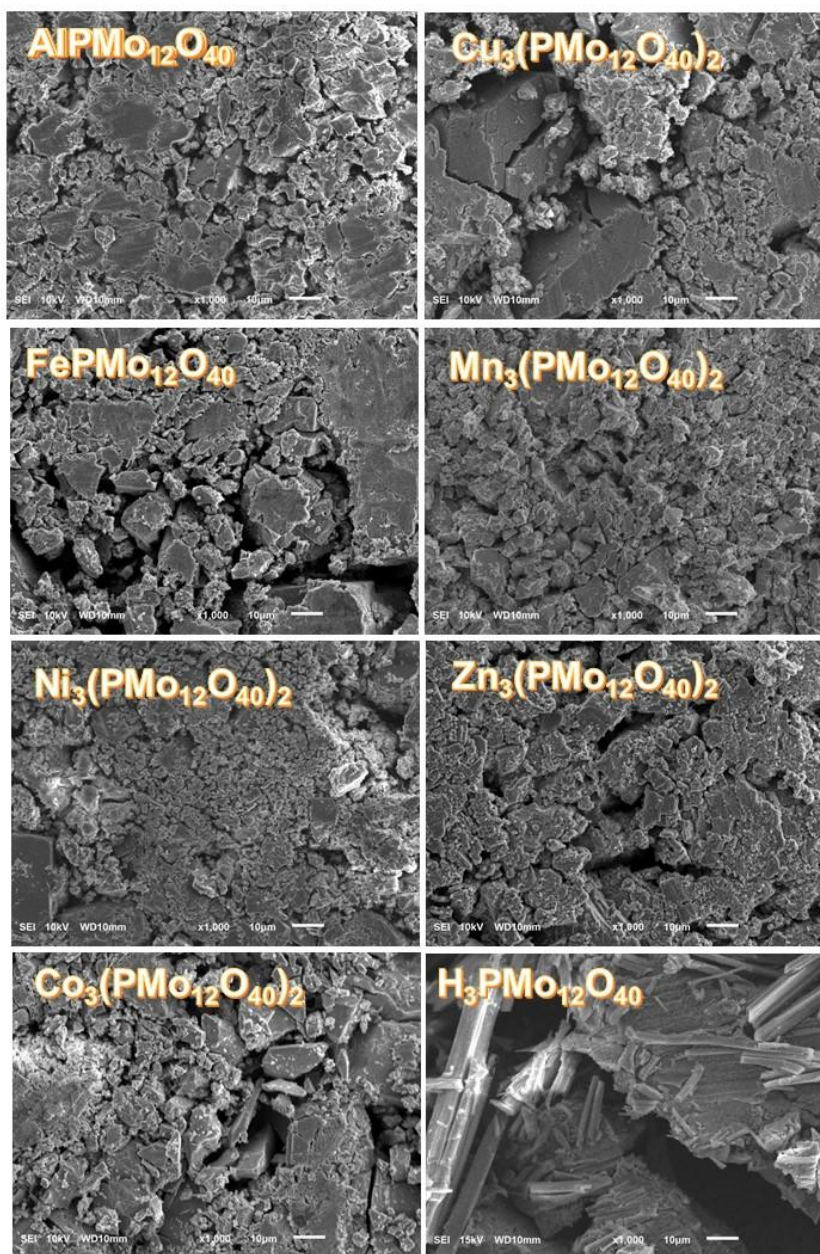
4.2.6 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia e microscopia eletrônica de varredura

Figura 20 – Espectros de EDS dos fosfomolibdatos metálicos e do ácido fosfomolibdico.



A análise por EDS identificou os elementos químicos relacionados ao ânion fosfomolibdato (P, Mo, O) e a cada metal, esperados para cada um dos sais (Figura 20). Além disso, íons cloreto não foram detectados, o que evidencia que a temperatura de secagem do sal foi suficiente para a eliminação do ácido clorídrico formado durante o processo de síntese.

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores analisados neste trabalho.



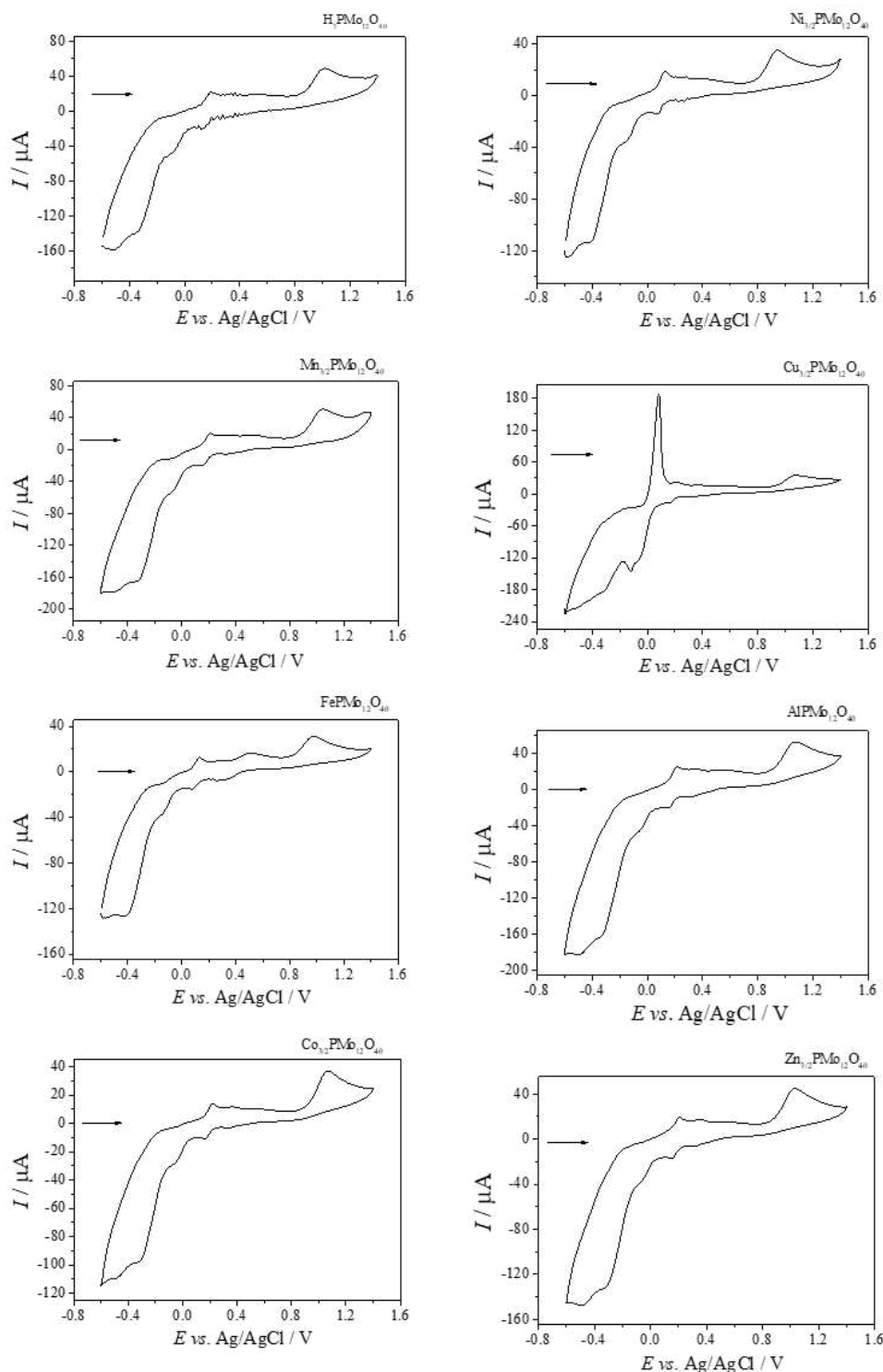
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos fosfomolibdatos metálicos são apresentadas com uma magnificação de 2000 vezes (figura 21). Zhang e colaboradores (2018) relatam que a presença dos cátions metálicos altera a superfície dos

catalisadores. As imagens obtidas indicam que os sais apresentam grânulos maiores do que os do ácido fosfomolibdico. O ácido apresenta lâminas em sua estrutura e maiores superfícies planas.

4.2.7 Voltametria cíclica

A análise de voltametria cíclica foi realizada para todos os catalisadores sintetizados e para o ácido fosfomolibdico.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos do ácido fosfomolibdico e de seus sais



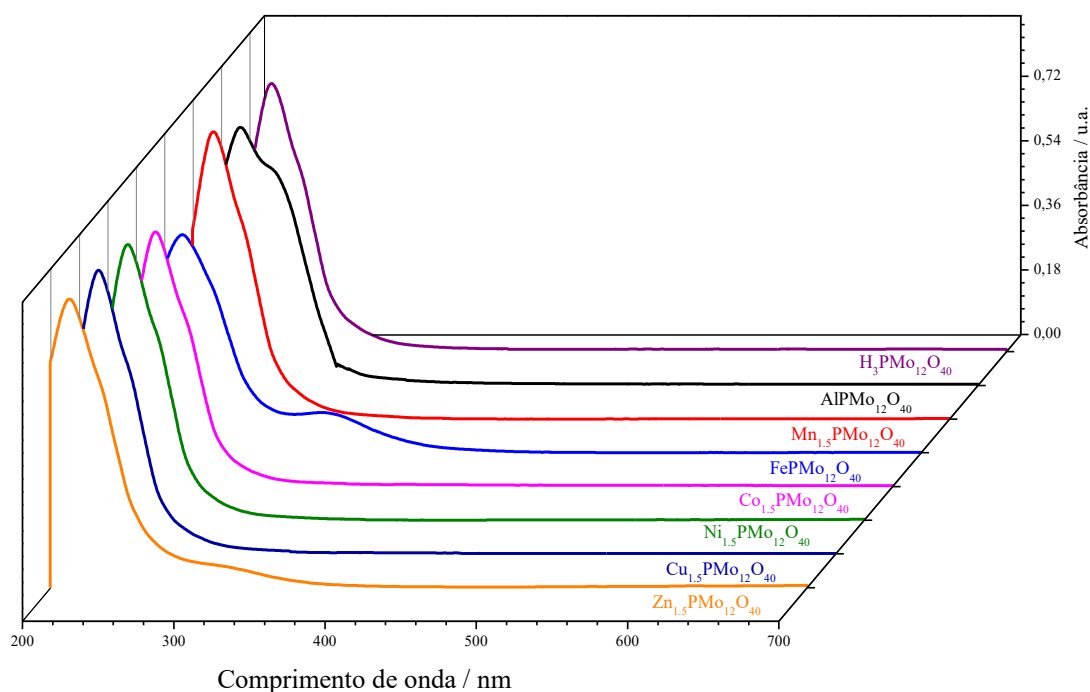
É possível verificar na figura 22, um par redox bem definido em todos os voltamogramas, em potenciais de 190 mV e 148 mV, indicando um processo redox reversível. Além disso é possível ver pelo voltamograma do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ outros picos de redução em -500 mV, -330 mV e -86 mV o que de acordo com Chen e Barteau (2016) são referentes ao ânion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, relacionados aos diversos estados de oxidação possíveis para o molibdênio. Em

todos também existe um pico de oxidação por volta de 1000 mV, o que pode ser dado pelo eletrólito suporte (figura 22).

4.2.8 Espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível

A espectrofotometria de absorção molecular foi realizada somente na região do ultravioleta. As bandas de absorção molecular na região do visível serão estudadas em trabalhos posteriores.

Figura 23 – Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta para o ácido fosfomolibdico e seus sais

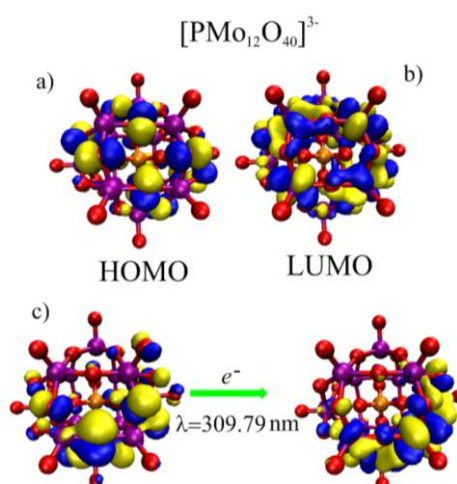


Os POMs de Keggin podem ser entendidos como uma gaiola rígida formada pelo óxido metálico, que prende o heteroátomo (X) no centro, formando uma estrutura de alta simetria. Existem transições eletrônicas permitidas na região da gaiola, como a transferência de carga, cujas bandas aparecem no ultravioleta próximo entre 200 e 350 nm (Steffler, De Lima, Duarte, 2020). Essas bandas podem ser atribuídas a excitações eletrônicas de orbitais oxo duplamente ocupados até orbitais *d* desocupados da gaiola $M_{12}O_{36}$. Em todos os espectros obtidos nesse trabalho foi possível observar uma banda de absorção em torno de 215 nm (figura 23). Dada a alta absorvidade molar na região do ultravioleta, os compostos foram diluídos em

grandes quantidades de água, sem rigor em relação à concentração obtida, por isso, a intensidade dos sinais não apresenta uma informação útil nesse contexto.

Em seu estudo por meio de teoria do funcional de densidade (DFT), Steffler, De Lima e Duarte (2020), apresentam os orbitais naturais propostos para justificar a transição eletrônica observada na região do ultravioleta para o ânion fosfomolibdato, figura 24. As esferas em laranja são átomos de fósforo, as esferas roxas são átomos de molibdênio, esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies são azuis e amarelas.

Figura 24 – Orbitais naturais e orbitais de transição naturais para $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$



Fonte: Steffler, De Lima, Duarte, 2020

5 CONCLUSÕES

As reações de substituição total dos prótons do ácido fosfomolibdico por cátions Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} atingiram alto rendimento por meio de um procedimento simples. Os sais foram caracterizados por análises de espectroscopia UV-vis, DRX, fisissorção de nitrogênio, TGA, MEV, EDS, FTIR, espalhamento Raman, titulação potenciométrica, espectroscopia de raios X de energia e voltametria cíclica.

A partir das análises de espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho, foi possível verificar que a estrutura dos catalisadores se manteve após a troca do cátion. A análise de difração de raios X permitiu a confirmação da formação do ânion de Keggin a partir dos seus picos característicos nos difratogramas, além de permitir o cálculo do tamanho de cristalito dos sais, obtendo valores de 31,96 a 48,24 nm. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia, mostrou os elementos presentes nos sais, os quais eram os esperados, além de indicar a ausência

de cloro, proveniente dos cloretos de partida. Os catalisadores obtiveram uma alta estabilidade térmica, como foi mostrada pela análise termogravimétrica, se mantendo estáveis em temperaturas perto de 500 °C. O caráter de acidez forte foi comprovado utilizando a titulação potenciométrica. A voltametria cíclica mostrou os picos de oxidação e redução do molibdênio e dos contra-cátions de cada catalisador, referentes aos possíveis Nox de cada metal. A espectrofotometria UV-vis indicou banda de absorção na região do ultravioleta corresponde à transferência de carga entre oxigênio terminal e o molibdênio. Esses estudos são importantes para compreensão das estruturas dos materiais aqui sintetizados e de seus efeitos catalíticos em reações químicas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMMAM, M. Polyoxometalates: Formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 21, p. 6291–6312, 2013.

AOUISSI, A.; ALOTHMAN, Z.; SALHABI, A. Keggin-type heteropolyacid for ring-opening polymerization of cyclohexene oxide: molecular weight control. *International Journal of Polymer Science*, v. 2015, 2015.

ARANTES, A.C.C.; BIANCHI, M. L. Heteropoliácidos: Utilização na produção de biodiesel e bioetanol e reaproveitamento de glicerol. *Revista Virtual de Química*, v. 5 n. 5, p. 959-972, 2013.

ARICHI, J.; ETERNOT, M.; LOUIS, B. Synthesis of V-containing Keggin polyoxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals? *Catalysis Today*, v. 138, n. 1–2, p. 117–122, 2008.

BAGHERI, A. R. *et al.* Polyoxometalate-based materials in extraction, and electrochemical and optical detection methods: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1209, p. 339509, 2022.

BORRÁS-ALMENAR, J. J. *et al.* (Ed.). *Polyoxometalate molecular science*. Springer Science & Business Media, 2003.

BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis, techniques and applications*. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. Synthesis and characterization of 12-tungstosilicic acid anchored to MCM-41 as well as its use as environmentally benign catalyst for synthesis of succinate and malonate diesters. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 50, n. 24, p. 13693-13702, 2011.

CAI, J. *et al.* Preparation of copper (II) containing phosphomolybdic acid salt as catalyst for the synthesis of biodiesel by esterification. *Journal of Oleo Science*, v. 67, n. 4, p. 427–432, 2018

CARVALHO, F.; AURELIANO, M. Polyoxometalates impact as anticancer agents. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 5, p. 5043, 2023.

CHAVES, D. M. *et al.* Glycerol Esterification over Sn (II)-Exchanged Keggin Heteropoly Salt Catalysts: Effect of Thermal Treatment Temperature. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 8, p. 7705-7716, 2019.

CHEN, J. J.; BARTEAU, M. A. Electrochemical Properties of Keggin-Structure Polyoxometalates in Acetonitrile: Effects of Counteraction, Heteroatom, and Framework Metal Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 37, p. 9857–9864, 2016

CLERICI, T.; FRANCESCO, G. *Síntesis de Nanopartículas de Polioxometalatos para su uso en Catálisis Heterogénea*. 305 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Inorgánica, UA, Alicante. 2013.

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.

COUTO, F. A. R. S. *et al.* Study of polyoxotungstates with the Keggin structure by cyclic voltammetry. *Inorganica chimica acta*, v. 281, n. 2, p. 225-228, 1998.

DA CONCEIÇÃO, L. R. V. *et al.* Keggin-structure heteropolyacid supported on alumina to be used in trans/esterification of high-acid feedstocks. *RSC advances*, v. 9, n. 41, p. 23450-23458, 2019.

DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin heteropolyacid salts. *Current Catalysis*, v. 07, p. 26-34, 2018.

DA SILVA, M. J. *et al.* Fuel Bioadditives Synthesis from Furfural Glycerol Condensation over Vanadium-Substituted Cesium Phosphomolybdate Salts. *Catalysis Letters*, v. 154, p. 3251–3263, 2024.

DA SILVA, M. J. *et al.* Monolacunary $K_8SiW_{11}O_{39}$ -catalyzed terpenic alcohols oxidation with hydrogen peroxide. *Catalysis Letters*, v. 148, n. 8, p. 2516-2527, 2018

DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A. Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *Current Organic Chemistry*, p. 1263–1283, 2016.

DA SILVA, M. J.; LOPES, N. P. G.; RODRIGUES, A. A. Biodiesel additives synthesis using solid heteropolyacid catalysts. *Energies*, v. 16, n. 3, p. 1332, 2023.

DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. A.; LOPES, N. P. G. Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review. *Inorganics*, v. 11, n. 4, p. 162, 2023.

FATIBELLO-FILHO, O. *et al.* *Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos*. São Carlos: EdUFSCar, 2022.

FERNANDES, S. *et al.* Lindqvist versus Keggin-Type Polyoxometalates as Catalysts for Effective Desulfurization of Fuels. *Catalysts*, v. 12, n. 6, p. 581, 2022.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2017.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M. *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*. [S.l.: s.n.], 1992.

KEGGIN, J. F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 144, n. 851, p. 75–100, 1934.

KHAN, M. I.; SWENSON, L. S. *Open-Framework Hybrid Materials and Composites from Polyoxometalates*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2013.

KOURASI, M. *et al.* Heteropolyacids for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, v. 127, p. 454-466, 2014.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid phase reactions. *Chemical. Reviews*, v. 98, p. 171–198, 1998.

KOZHENIKOV, I. V. *et al.* New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. *Catalysis Letters*, n. 30, p. 241–252, 1995.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid phase reactions. *Chemical. Reviews*, v. 98, p. 171–198, 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. *Catalysts for Fine Chemicals: Catalysis by Polyoxometalates*. [S.l.]: Willey, 2002.

KUMAR, C. R.; PRASAD, P. S. S.; LINGAIAH, N. Aluminium exchanged heteropoly tungstate supported on titania catalysts: The generation of Lewis acidity and its role for benzylolation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 350, n. 1-2, p. 83-90, 2011.

LEFEBVRE, F. Synthesis, characterization and applications in catalysis of polyoxometalate/zeolite composites. *Inorganics*, v. 4, n. 2, 2016.

LEFEBVRE, F. Polyoxometalates Encapsulated in Inorganic Materials: Applications in Catalysis. *New and Future Developments in Catalysis*. [S.l.]: Elsevier. p. 265–288, 2013.

MISONO, M. Catalysis of heteropoly compounds (polyoxometalates). In: *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, p. 97-155, 2013.

MISONO, M. Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society. *Catalysis Today*, v. 144, n. 3–4, p. 285–291, 2009.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p. 199-218, 1998

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advances in Catalysis*, v. 41, n. C, p. 113–252, 1996.

PIZZIO, L. R. *et al.* Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A General*, v. 256, p. 125–139, 2003.

POPE, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

POPE, M. T.; MULLER, A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 1994.

SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2^a ed. 2011.

SKOOG, D. A.; JAMES HOLLER, F.; NIEMAN, T. A. *Principios de análisis instrumental 5ed*, McGrawHill. [S.l: s.n.] , 2002.

STEFFLER, F.; DE LIMA, G. F.; DUARTE, H. A. The effect of the heteroatom (X= P, As, Si and Ge) on the geometrical and electronic properties of α -Keggin polyoxometalates (M= Mo, W and Nb)—A DFT investigation. *Journal of Molecular Structure*, v. 1213, p. 128159, 2020.

TAVERA-RUIZ, C.; GAUTHIER-MARADEI, P.; CAPRON, M. An alternative to the cymenes production from scrap tire rubber using heteropolyacid catalysts. *Waste and biomass valorization*, v. 10, p. 3057-3069, 2019.

TAYLOR, D. B.; MCMONAGLE, J. B.; MOFFAT, J. B. Cation effects on the surface and bulk structure of the salts of 12-tungstosilicic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 108, n. 1, p. 278–284, 1985.

TÉAZÉA, A.; HERVÉA, G.; FINKE, R. G. *Inorganic Syntheses*, v.27. New York: Wiley, 2007.

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

WELLER, M. T. *Inorganic Materials Chemistry*. [S.l.]: Oxford Science Publications, 1995.

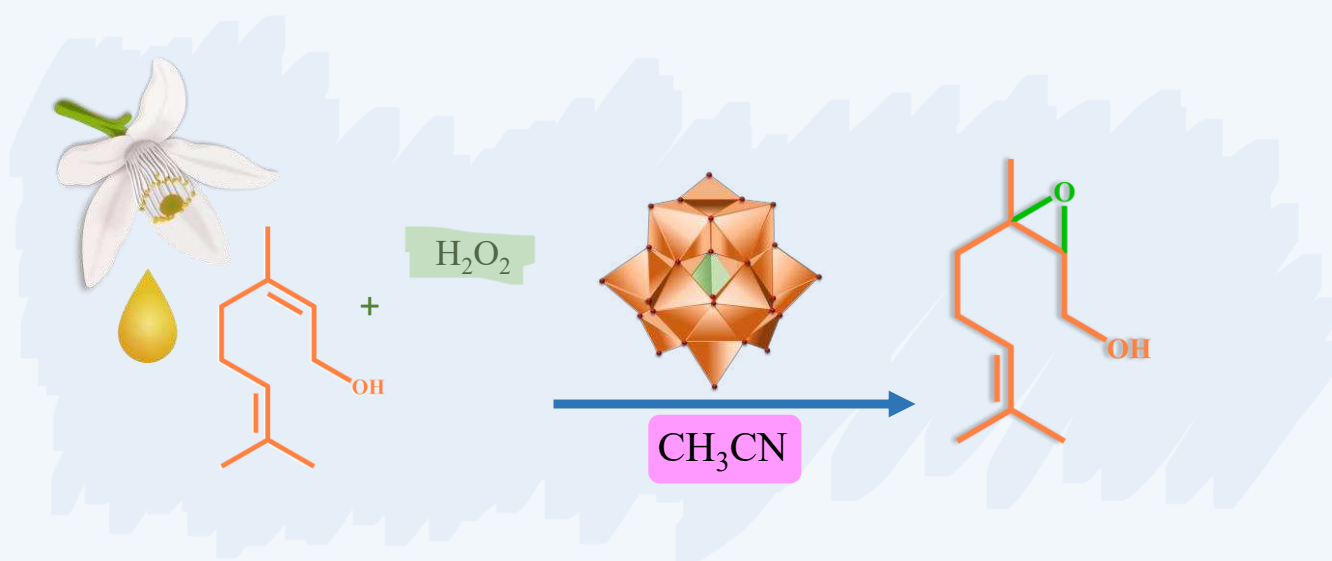
ZHAI, L.; LI, H. Polyoxometalate–Polymer hybrid materials as proton exchange membranes for fuel cell applications. *Molecules*, v. 24, n. 19, p. 3425, 2019.

ZHANG, Q. *et al.* Facile synthesis of ferric-modified phosphomolybdic acid composite catalysts for biodiesel production with response surface optimization. *ACS omega*, v. 4, n. 5, p. 9041-9048, 2019.

ZHANG, X.; LI, Y.; XUE, L.; WANG, S.; WANG, X.; JIANG, Z. Catalyzing Cascade Production of Methyl Levulinate from Polysaccharides Using Heteropolyacids H n PW11MO39 with Brønsted/Lewis Acidic Sites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 1, p.165-176. 2018.

Seção II

Epoxidação de álcoois terpênicos catalisada por fosfomolibdatos de Keggin



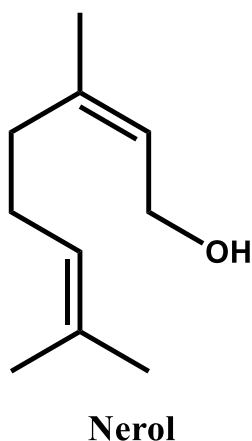
1 INTRODUÇÃO

1.1 Álcoois terpênicos

Os álcoois terpênicos são compostos abundantes e de origem natural (Tsolakis, Bam, Srai, Kuma, 2019). Esse tipo de terpenóide possui sua estrutura baseada no isopreno, formado por blocos de 5 carbonos e seus múltiplos (McMurri, 2011). Seu valor industrial está em sua aplicação como componentes de perfumaria, química fina e farmacêutica (Schwab, Fuchs, Huang, 2013). A oxidação de álcoois terpênicos é uma rota sintética de interesse para indústrias de agroquímicos, fragrâncias e aromatizantes (Monteiro, Veloso, 2004).

O nerol, substrato modelo utilizado neste capítulo, apresenta nome IUPAC (2Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ol, sua fórmula molecular é $C_{10}H_{18}O$, a fórmula estrutural é apresentada na figura 25. Seu nome está relacionado à sua descoberta, esse composto foi primeiramente encontrado no óleo de flor de laranjeira, conhecido como óleo de néroli. Atualmente se sabe que pode ser encontrado no óleo essencial de plantas como a rosa damascena, tomilho-limão, capim limão, alguns tipos de lavanda, entre outras (Fagundes, *et al.*, 2022; Wang *et al.* 2012).

Figura 25 – Fórmula estrutural do nerol.



Fonte: autoria própria

Na indústria de perfumaria, o nerol é um ingrediente essencial em fragrâncias florais, especialmente para obter os aromas de rosas ou gerânio. Atualmente é possível encontrar o nerol em shampoos, sabonetes, perfumes, antiperspirantes, cremes faciais e corporais. Além disso, seu aroma floral e sua baixa toxicidade o tornam adequado para formulações de agentes aromatizantes em confeitaria, bebidas e produtos assados na indústria alimentícia (Sharmeen *et*

al., 2021; Lapczynski *et al.*, 2008). Há estudos comprovando sua atividade antifúngica e antibacteriana (Silva, *et al.*, 2022), além disso, o nerol demonstra propriedades anti-inflamatórias, neuroprotetoras, ansiolíticas e antiproliferativas. No entanto, seu uso médico é mais comum como precursor na síntese de medicamentos específicos para problemas gastrointestinais (Bergman, Franks, Phillips, 2022)

Outros estudos apontam que o nerol, geraniol, isômero do nerol e os aldeídos geranial e neral possuem seletividade contra células cancerígenas, o que dá indícios de atividade antitumoral. O geraniol foi estudado *in vitro* e *in vivo* contra células de câncer renal, de próstata, de pele (Silva *et al.* 2022).

1.2 Epoxidação de álcoois terpênicos

As reações de epoxidação ocorrem entre um composto orgânico insaturado (geralmente um alceno) e um agente oxidante, para formar um grupo epoxi (ou oxirano). O éter cíclico resultante possui um anel de três átomos, sendo dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio. O interesse industrial nessa classe de compostos está no fato de que a abertura dos epóxidos leva a produção de dois carbonos quirais. Essas reações são amplamente utilizadas na síntese de compostos orgânicos, na produção de polímeros e na modificação de superfícies. (Shen *et al.*, 2019).

O tipo de agente oxidante é fundamental nesses processos, sendo os mais usados o ácido peracético, hidroperóxido de *tert*-butila, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio. Os perácidos como o ácido meta-cloroperbenzoico (m-CPBA), não requerem uso de catalisadores, no entanto, formam uma quantidade estequiométrica do ácido correspondente como produto residual e sua acidez dificulta a obtenção dos epóxidos com seletividade (Ahmat *et al.*, 2021).

O oxigênio molecular possui diversas vantagens, como o baixo custo, o alto teor de oxigênio e o fato de não produzir resíduos (Ahmat *et al.*, 2021). No entanto, seu uso como oxidante de alcenos depende da presença de catalisadores, geralmente se empregam grandes pressões do gás, o que exige reatores preparados e seu armazenamento e transporte requerem cuidados especiais.

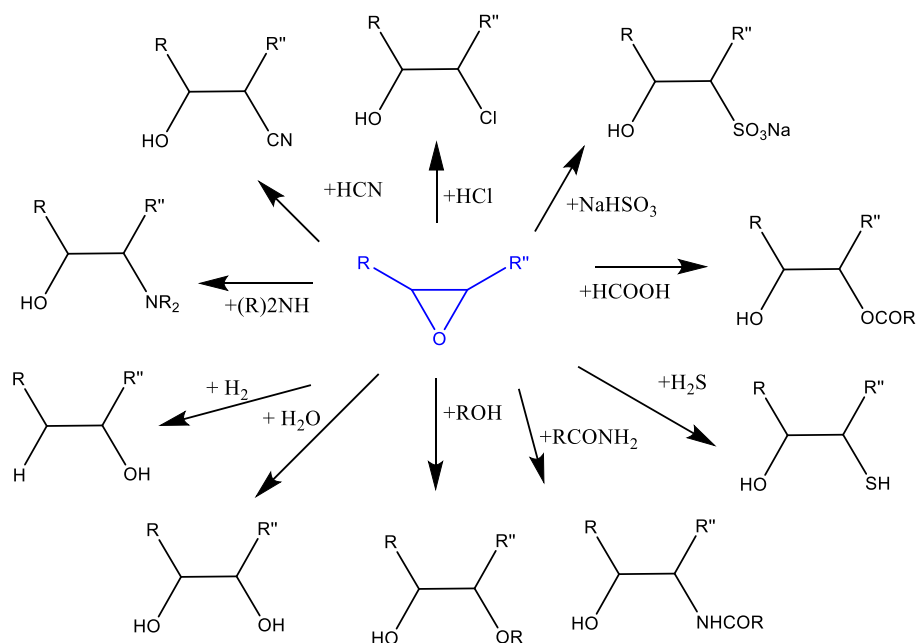
Os hidroperóxidos de alquila (ROOH) também podem ser usados como oxidantes, geralmente sua ativação acontece na presença de metais. Sabe-se que a eficiência catalítica nesses casos segue a seguinte ordem: Mo > W > Ti, V (Sheldon, 1980). O que indica que os catalisadores avaliados em nosso estudo têm potencial para utilização com os hidroperóxidos

de alquila, que podem ser formados na presença de peróxido de hidrogênio.

O uso de peróxido de hidrogênio, torna esse processo ambientalmente mais amigável, porque além de ter como coproduto somente água, e diferentemente do oxigênio molecular, ele é utilizado no estado líquido, não é inflamável e é eficiente à pressão ambiente (Vilanculo *et al.*, 2021). Devido a formação de radicais livres com seu uso, o peróxido de hidrogênio não consegue produzir o epóxido com seletividade, formando múltiplos produtos de oxidação, além disso, devido ao alto teor de água a atividade dos catalisadores metálicos é inibida (Resul *et al.*, 2023).

A sua baixa eletrofilicidade do peróxido de hidrogênio faz com que seja necessária sua ativação para que ocorra a reação com uma olefina. Normalmente, utiliza-se um catalisador metálico ou a estratégia de conjugação do grupo hidropéroxido com ligações múltiplas para que ocorra a ativação. A seletividade do epóxido é frequentemente baixa na presença de água ou solventes próticos devido à reação secundária de abertura do anel que leva à formação de compostos de glicólicos (Ahmat *et al.*, 2021).

Figura 26 – Possibilidade de produtos formados a partir de um epóxido genérico



Fonte: autoria própria

Os epóxidos, oriundos de álcoois terpênicos são de interesse industrial devido a sua capacidade de atuar como versáteis intermediários de síntese orgânica. Os epóxidos formam um grupo funcional bastante reativo, graças a tensão do anel de três membros e a polaridade.

Esse tipo de estrutura é bastante reativa e dá origem a uma infinidade de produtos, como se pode observar na figura 26. A adição de nucleófilos leva a formação de produtos 1,2-dissubstituídos (Smith, 1984).

Diferentes catalisadores têm sido avaliados em reações de oxidação de álcoois terpênicos, tais como complexos de metais de transição, polioxometalatos, óxidos e zeólitas (De Oliveira, Da Silva, Da Silva, 2009; Tumma, Nagaraju, Vijayakumar, 2009).

A tabela 6, apresenta um compilado de diferentes catalisadores e condições reacionais utilizados para a epoxidação do nerol utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Batalha e colaboradores (2020) investigaram catalisadores baseados em ânions de Keggin lacunares, com césio como contra cátion, o que os torna catalisadores heterogêneos, e obtiveram 88 % de conversão do nerol, com 80 % de seletividade para o epoxinerol. É possível encontrar conversões de nerol bem mais baixas, de 10% no estudo citado anteriormente, e de 29%, como a obtida por Vilanculo e Da Silva (2020) utilizando como catalisador o sal lacunar de Keggin, $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, numa proporção de 0.33 mol % em relação ao substrato (nerol), a temperatura ambiente e após quatro horas de reação. Nesse estudo, no entanto, com uso do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ e nas mesmas condições reacionais, os autores conseguiram 87% de rendimento para o epoxinerol.

Tabela 6 – Dados reportados na literatura sobre reações de epoxidação de álcoois terpênicos com uso de peróxido de hidrogênio.

Catalisador/carga	Condições reacionais Nerol: oxidante razão molar; temperatura; solvente; tempo.	Conversã o (%)	Seletividade Epoxinerol (%)	Ref.
$\text{Cs}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}/4$ mol %	1:2; 333 K; CH_3CN ; 8 h	88	84	BATALHA <i>et al.</i> 2020
$\text{Cs}_8\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}/4$ mol %	1:2; 333 K; CH_3CN ; 8h	10	60	BATALHA <i>et al.</i> 2020
$\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}/ 1.25$ mol %	1:3; 363 K; DMA; 3 h	98	38	Da SILVA <i>et al.</i> , 2018
$\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}/ 0.33$ mol %	1:1; 298 K, CH_3CN ; 4 h	97	90	VILANCULO, DA SILVA, 2020
$\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}/ 0.33$ mol %	1:1; 298 K, CH_3CN ; 4 h	29	80	VILANCULO, DA SILVA, 2020

Catalisador/carga	Condições reacionais Nerol: oxidante razão molar; temperatura; solvente; tempo.	Conversã o (%)	Seletividade Epoxinerol (%)	Ref.
$K_5SiFeW_{11}O_{39}$	1:2, DMA; 363 K; 8h	97	46	Da Silva, Andrade, Sampaio, 2021
$H_4PMo_{11}VO_{40}/0.66$ mol %	1:1; 333 K, CH_3N , 8h	97	80	Da Silva, Torres, Vilanculo, 2021
Nb_2O_5 /4 mol %	1:2, 333 K, CH_3N , 8h	80	90	Batalha <i>et al.</i> , 2020
Dy 2 mol %/ $ZnWO_4$ (15 mg)	1:2; 333 K; CH_3CN ; 8 h	98	90	Batalha <i>et al.</i> , 2021
H_2WO_4 /1 mol %	1:1; 363 K; DMA; 3 h	97	50	Da Silva, Andrade, 2023
ReO_3 /PS-2 wt. % ^a	1:1; 294 K, CH_3CN / CH_2Cl_2 (1:1); 1 h	98	6	Saladino <i>et al.</i> , 2003

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste capítulo é avaliar a atividade catalítica dos sais fosfomolibdatos metálicos, cuja fórmula geral é $M_{3/x}PMo_{12}O_{40}$ (onde $M = Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ou Zn^{2+} e x é o número de oxidação do metal) na oxidação do nerol.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da natureza do catalisador na reação de oxidação do nerol;
- Avaliar o efeito dos parâmetros de reação na conversão e na seletividade dos produtos formados nessa reação, como a variação da quantidade de catalisador e de oxidante, variação da temperatura;
- Comparar o comportamento cinético da reação conduzida com e sem a adição de catalisador;

- Determinar e caracterizar os principais produtos formados na reação por meio de análises de GC-MS.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio. A origem e a pureza desses materiais estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Reagentes utilizados nos testes de oxidação de álcoois terpênicos

Reagente	Marca	Pureza mínima (%)
Nerol	Sigma-Aldrich	99.0
Geraniol	Sigma-Aldrich	99.0
Linalol	Sigma-Aldrich	97.0
Citronelol	Acros organic	95.0
Borneol	Sigma-Aldrich	97.0
Peróxido de Hidrogênio	Êxodo científica	34.0
Tolueno	Vetec	99,5
Acetonitrila	Êxodo científica	99,9
Metanol	Alphatec	9,8
Dimetilacetamida	Êxodo científica	99.0

3.2 Metodologia de oxidação do nerol com diferentes catalisadores

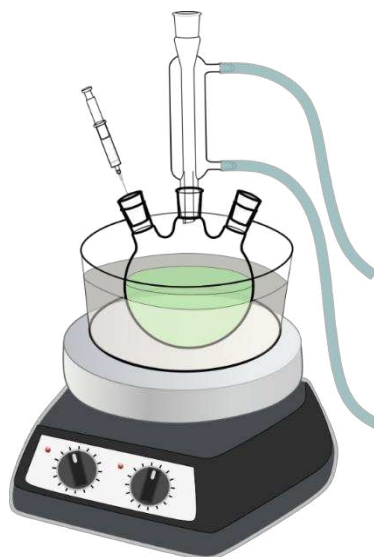
As reações foram realizadas em um sistema formado por um balão de fundo redondo com três vias, com capacidade em volume de 25 mL, acoplado a um condensador de refluxo. As demais vias foram fechadas com septos de silicone. O balão foi mantido em banho de glicerina termostatizado com agitação magnética. Todo o sistema foi montado em uma capela de exaustão (Figura 27).

No procedimento padrão, quantidades conhecidas de nerol e peróxido (razão molar nerol:peróxido de 1:1 a 1:3) foram adicionadas ao reator e o volume completado para 10 mL

com o solvente (acetonitrila, metanol e dimetilacetamida). A solução foi mantida sob agitação magnética e aquecida até a temperatura desejada (25, 65 °C). Então, o catalisador ácido adequado (i.e., $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Mn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (de 0,05 mol% a 1,0 mol %) foi adicionado e a reação foi conduzida por 4 h.

O monitoramento do progresso das reações foi realizado retirando-se alíquotas de 1,0 mL, com auxílio de uma seringa com agulha. As alíquotas foram transferidas para frascos do tipo vials com capacidade de 1,5 mL e armazenadas sob refrigeração. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás, como descrito na seção 3.5.1. Todas as reações catalíticas foram comparadas com reações na ausência de catalisador (branco).

Figura 27 – Esquema representativo do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos da oxidação do nerol.



Fonte: autoria própria

3.3 Equipamentos e técnicas utilizadas para análise do andamento das reações

3.3.1 Análises por cromatografia gasosa

As alíquotas retiradas durante as reações foram analisadas quantitativamente com auxílio do Cromatógrafo a Gás (GC) modelo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com auto injetor, detector de ionização em chama (FID). As injeções ocorreram no modo split com divisão de fluxo 1:30, com temperatura do injetor de 250 °C. O gás de arraste N_2 com fluxo de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$. A coluna capilar RTx-Wax (30m x 0,25mm DI x 0,25 μm). A temperatura inicial

da coluna foi de 80 °C, mantidos durante 3 minutos, seguidos por um aquecimento até a temperatura de 220 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹, totalizando 20 minutos de análise. A temperatura do detector de 250 °C.

Para identificação dos produtos foi utilizado o Cromatógrafo a Gás (GC) modelo Shimadzu MSQP5050A, equipado com detector de massas (MS), operando no modo impacto eletrônico; O intervalo de varredura de razão massa/carga foi de 50 a 600 m/z. As condições de análise foram as mesmas utilizadas no GC-FID, mas nesse caso o gás de arraste foi hélio (fluxo de 1,6 mL min⁻¹).

3.3.2 Análise quantitativa

Para o tratamento dos resultados e produção dos gráficos foram usados os softwares Microsoft Excel[®] 365 e Origin[®] 9. A porcentagem de conversão do nerol foi calculada por meio das áreas dos cromatogramas, utilizando-se a equação 9. A área inicial do nerol A_0 foi obtida solubilizando-o em acetonitrila nas mesmas concentrações das reações.

$$\% \text{ de conversão} = \left(100 - \frac{A_F}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde A_F é a área do pico de GC observada do nerol observada no cromatograma e A_0 é a área do pico de GC inicial do nerol.

A porcentagem de seletividade de cada produto foi calculada através da equação 10, que relaciona a área de cada produto com o somatório das áreas de todos os produtos.

$$\% \text{ de seletividade} = \frac{A_n}{A_F - A_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde A_n = Área do pico de GC do produto na alíquota analisada, e A_p = Área total dos picos de GC dos produtos na alíquota analisada.

3.4 Testes catalíticos: Efeitos das variáveis de reação

As reações de oxidação dos álcoois terpênicos dão origem a diferentes produtos, dependendo das condições de reação tais como tipo de catalisador, temperatura, solvente e tipo de oxidante. O produto principal do presente estudo é o epoxinerol.

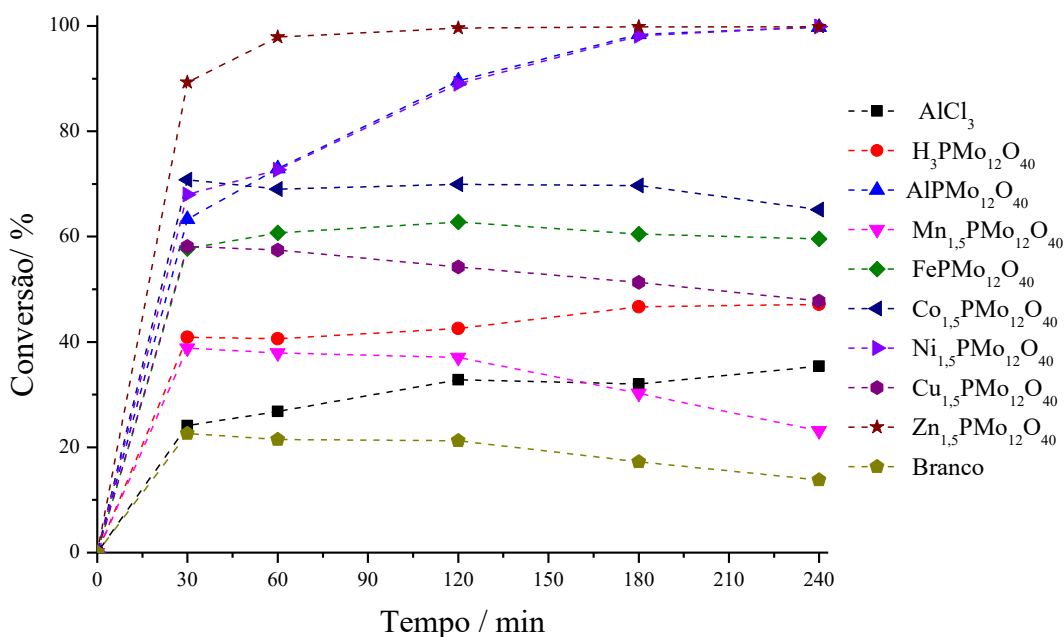
4 RESULTADOS

4.1 Efeito da natureza do catalisador

As condições iniciais de reação foram escolhidas com base em resultados já descritos na literatura e utilizadas em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa (Vilanculo *et al.*, 2021). Visando determinar qual seria o catalisador mais adequado para realizar a conversão do nerol, foram conduzidas as reações nas mesmas condições para todos os catalisadores estudados neste trabalho e as curvas cinéticas estão mostradas na Figura 28.

Pode se observar que, com exceção do $\text{Mn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, as reações atingiram conversão do nerol acima de 45 % para todos os catalisadores. Particularmente, as reações catalisadas por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ atingiram uma conversão praticamente completa, tendendo a 100 %.

Figura 28 – Efeito da natureza do fosfomolibdato como catalisador na reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila^a

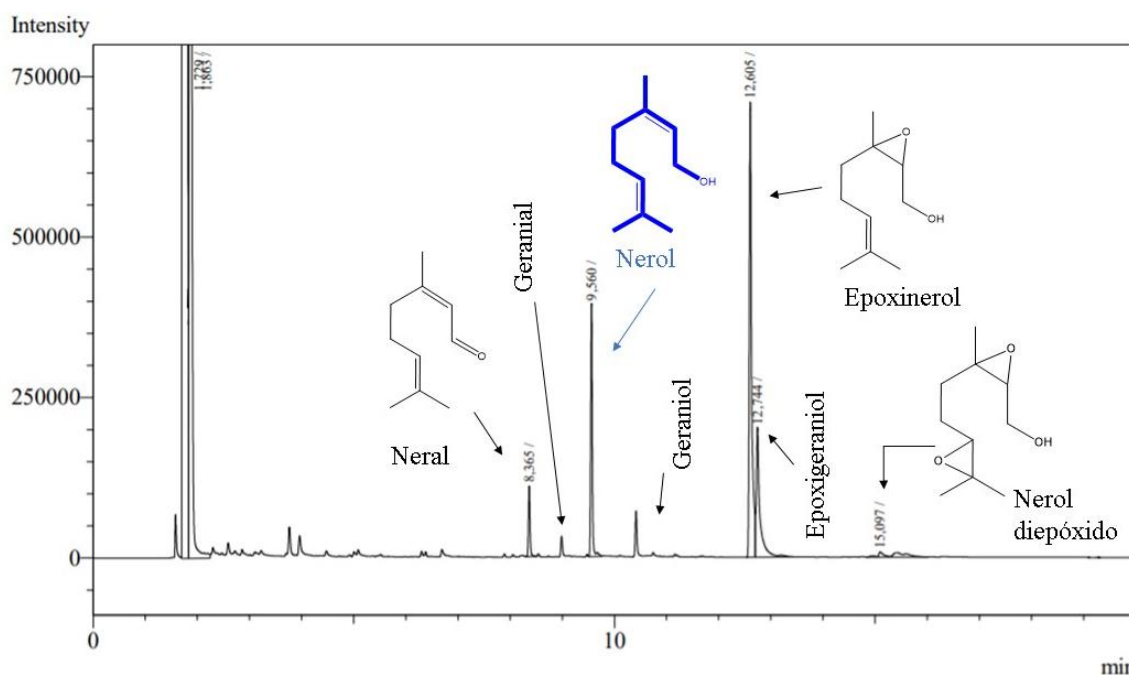


^aCondições de reação: nerol (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), acetonitrila (231 mmol; 9,37 mL), catalisador (1 mol %, 25,0 μmol), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

A conversão do nerol não implica necessariamente no surgimento de produtos de interesse, isso porque é comum a formação de alquilperóxidos em reações de oxidação que utilizam peróxido de hidrogênio como oxidante. Um cromatograma típico de uma alíquota coletada ao final da reação catalisada pelo $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ é mostrado na Figura 29. A formação

de produtos variados, mas sem seletividade suficiente para algum deles, também torna o processo de menor interesse industrial. Por isso, é importante avaliar a seletividade da reação, que está representada na figura 31.

Figura 29 – Cromatograma de alíquota coletada da reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^a Condições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,5 mol%, 0,5 μmol), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (231 mmol; 9,51 mL), volume total (10,0 mL), temperatura (60 °C). Alíquota 4h.

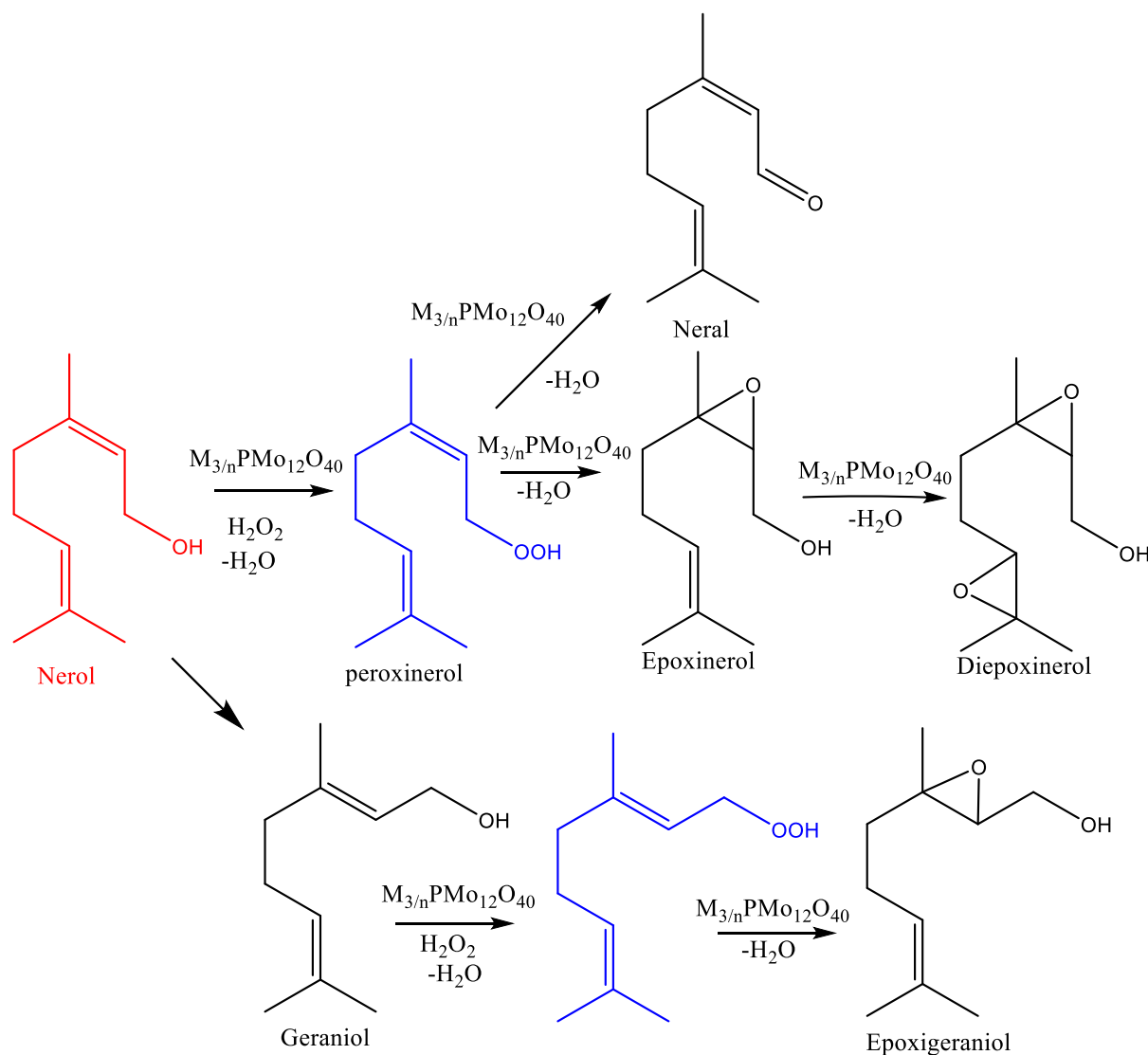
Após a realização dos primeiros testes percebeu-se, com auxílio do GC-MS, a presença de seis produtos de reação, de acordo com a ordem crescente de tempo de retenção, temos: o neral e geranial, 2,3-epoxinerol, 2,3-epoxigeraniol, geraniol e o nerol diepóxido, cuja estruturas podem ser observadas na figura 30. A caracterização espectral dos principais produtos será discutida na seção 4.8.

A literatura descreve que em reações de epoxidação catalisadas por HPAs de Keggin ou seus sais os produtos de oxidação são formados a partir de um intermediário peroxidado (Vilanculo, *et al.*, 2021).

Estes produtos (epóxidos e aldeídos) foram purificados usando como fase móvel uma mistura hexano /acetato de etila 4:1 v/v e estão sendo identificados por análises de FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas. Além dos produtos de oxidação do nerol, também

geraniol, isômero geométrico do nerol, e seu epóxido foram detectados, embora em pequenas quantidades.

Figura 30 – Principais produtos das reações de oxidação do nerol (em vermelho) com peróxido de hidrogênio catalisadas por sais fosfomolibdatos, em azul estão os produtos peroxidados, não detectáveis por cromatografia gasosa, em preto estão os produtos que foram encontrados neste trabalho.



Fonte: autoria própria

Em reações de oxidação com peróxido de hidrogênio, uma das principais funções dos catalisadores metálicos é a decomposição de alquil peróxidos formados durante a reação, gerando água e produtos de oxidação (Vilanculo *et al.* 2019). Esses produtos são decompostos na injeção do cromatógrafo a gás e, portanto, não são identificados. Para calcular corretamente a área dos produtos, é preciso levar em conta os alquil peróxidos. Por isso, a área detectada nos picos do GC deve ser comparada a área do pico do substrato, obtida em cada alíquota. Utilizando a Equação 11, obtemos a área correspondente aos alquil peróxidos, considerando

que a soma da área de todos os produtos multiplicado pelos respectivos fatores de resposta, deve ser igual a área inicial do substrato.

$$A_{0s} = \sum f_{ri} A_i + A_{AP} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde:

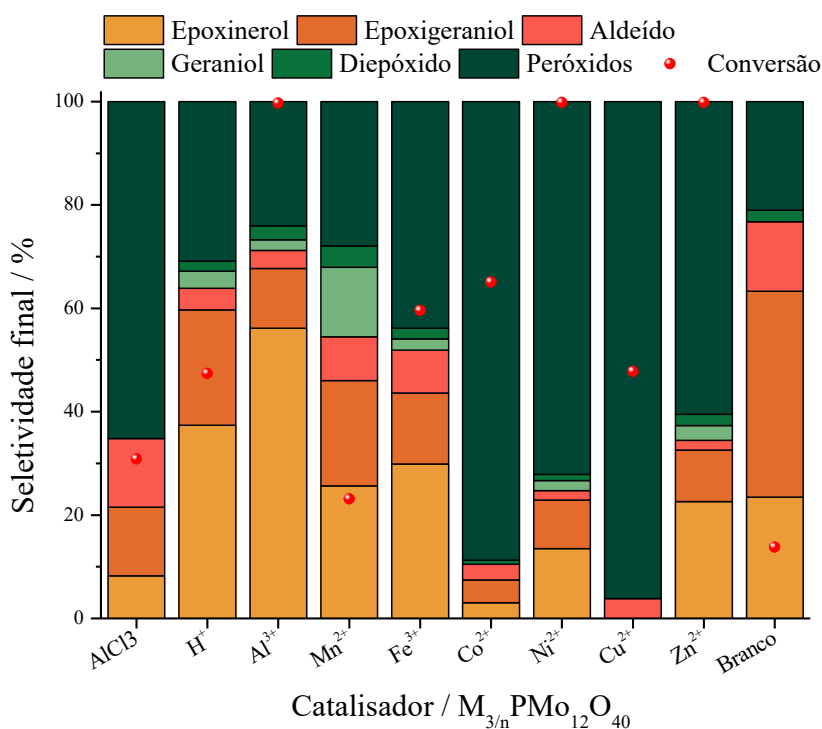
A_{0s} = Área inicial do pico de GC do substrato

f_{ri} = Fator de resposta do produto i

A_i = área pico de GC do produto i

A_{AP} = somatório das áreas dos picos de GC dos alquil peróxidos

Figura 31 – Conversão final e seletividade das reações de oxidação do nerol com H_2O_2 catalisada por fosfomolibdatos metálicos em acetonitrila^a



^a Condições de reação: catalisadores (0,5 mol%, 5,0 μmol), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (60 °C).

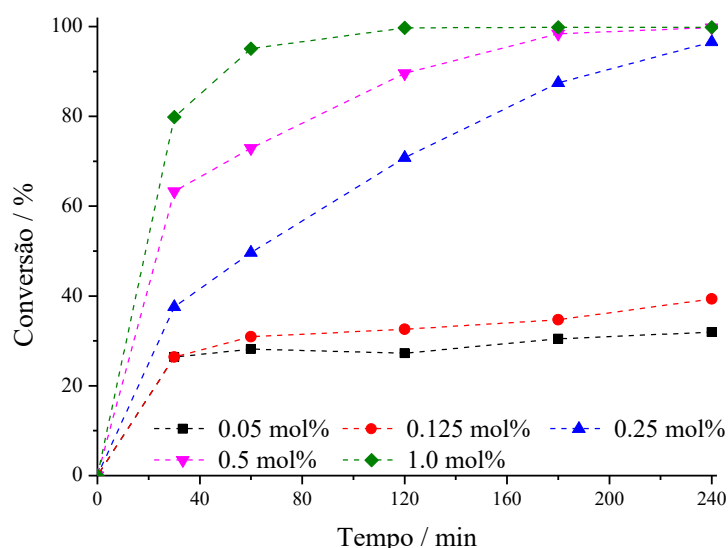
Dentre todos os catalisadores testados (Figura 31), o substituído por Al^{3+} obteve a maior porcentagem de conversão, chegando a 93% de conversão do nerol. A maior seletividade para o produto esterificado, também foi obtida pelo mesmo catalisador, com 73% de seletividade para o produto de esterificação. A partir desses resultados o $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ foi escolhido para dar continuidade ao estudo.

Em reações de oxidação, é importante salientar que os HPS possuem dois sítios ativos: os metais presentes no contra-íon (CORONEL *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2018) e o ânion de Keggin, nesse caso o íon fosfomolibdato (DA SILVA *et al.* 2018).

4.2 Efeito da variação da quantidade de catalisador

O catalisador selecionado anteriormente, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, foi avaliado em diferentes quantidades, de 0,05 a 1,00 mol% em relação ao substrato. As demais condições de reação foram mantidas.

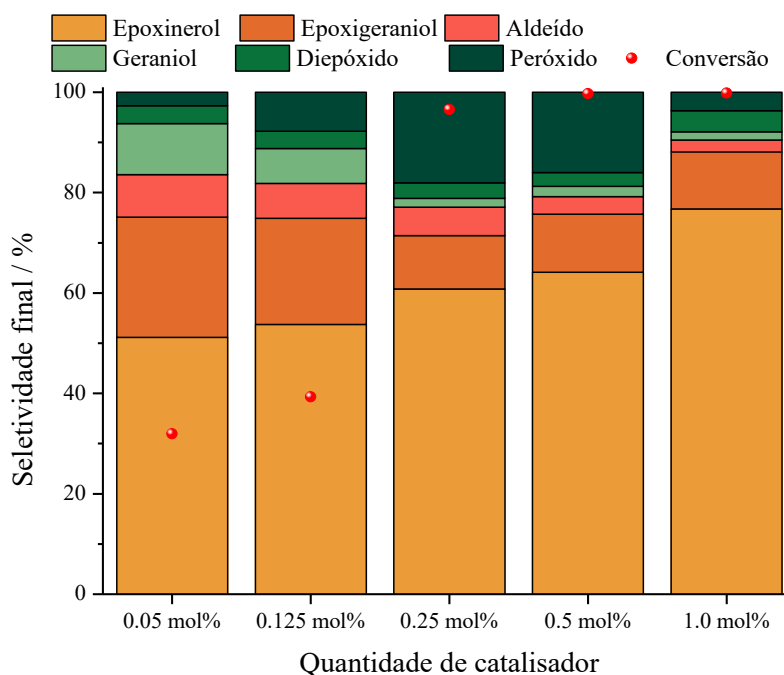
Figura 32 – Variação da quantidade do catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila^a



^aCondições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (60 °C).

De um modo geral, um aumento na concentração do catalisador resultou em um aumento na velocidade inicial das reações, como se observa na figura 32. Além disso, para as três últimas quantidades de catalisador (0,25; 0,5 e 1,0 mol%) a conversão final foi praticamente a mesma. Notadamente, quando catalisada por 1,0 mol % de $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ a reação atingiu uma conversão quase completa dentro de 1 h.

Figura 33 – Conversão e seletividade finais das reações de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio e com diferentes quantidades do catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$



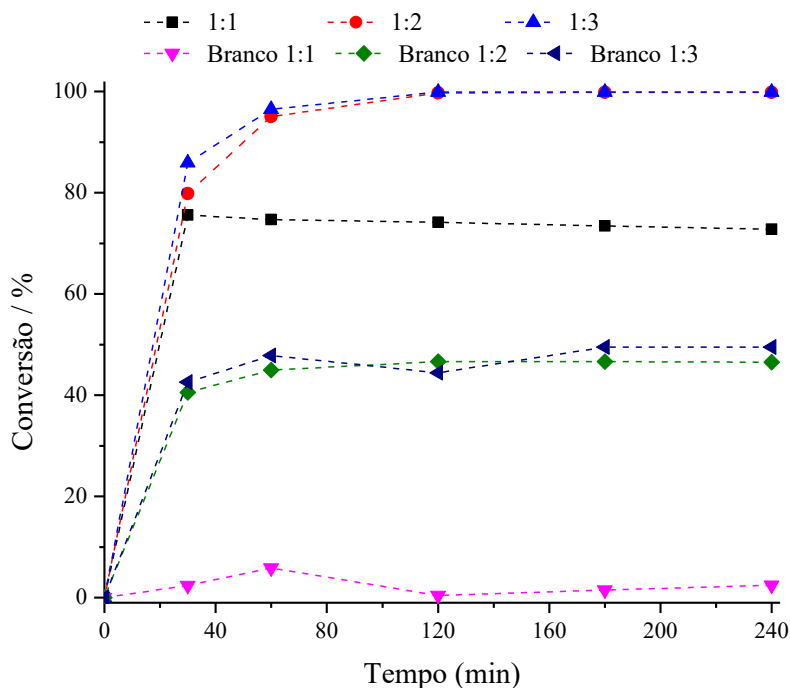
^a Condições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,05 a 1,0 mol%), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (60 °C).

O aumento da quantidade de catalisador também afetou a seletividade, sendo que para a quantidade de 1,00 mol% de catalisador houve menor formação de alquil peróxidos e maior de epoxinerosol, 76%, como pode ser observado na figura 33.

4.3 Efeito da variação da proporção nerol:peróxido de hidrogênio

A disponibilidade de peróxido de hidrogênio influencia na quantidade de choques efetivos, por outro lado, o aumento da quantidade desse reagente também leva a um aumento da quantidade de água (produto da reação) no meio reacional. Para verificar se a razão molar substrato:oxidante é um fator importante para essa reação, foram feitas testes com proporções nerol:peróxido de hidrogênio que variaram de 1:1 até 1:3. As curvas cinéticas estão mostradas na figura 34.

Figura 34 – Reação de oxidação do nerol com diferentes proporções nerol: peróxido de hidrogênio em acetonitrila catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

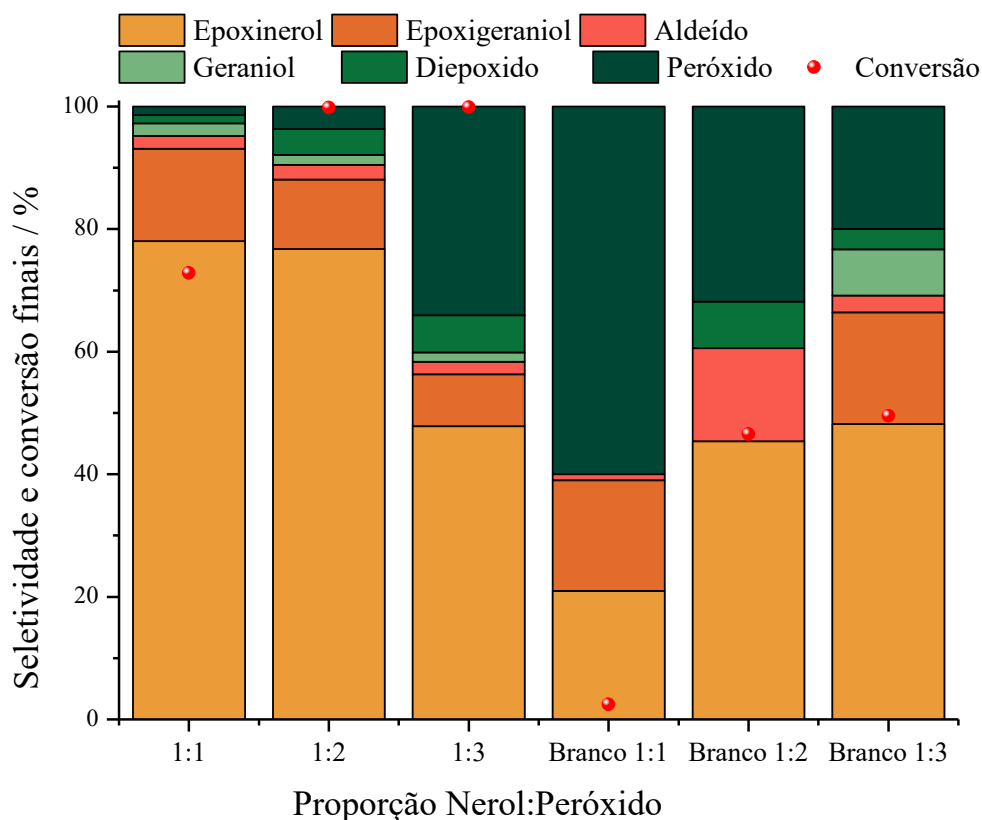


^a Condições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,0 mol%), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 , acetonitrila (9,00 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (60 °C).

As reações na ausência de catalisador apresentaram conversões inferiores a 50%, sendo que a proporção 1:1 não alcançou 3% de conversão. Além disso, foi visualizada baixa formação do produto epoxidado, como se pode observar na figura 34.

Para as reações catalisadas, no caso da proporção 1:1 a reação atingiu sua conversão máxima após 30 minutos de reação e permaneceu inalterada nos tempos seguintes. As curvas de conversão das reações com 1:2 e 1:3 são bastante similares e se tornam indiscerníveis após 1 h de reação, no entanto, a seletividade dessas reações se torna diferente, como se pode observar na figura 35. Um grande excesso de peróxido pode comprometer a formação de espécies ativas a partir do catalisador peroxidado e do substrato (Vilanculo *et al.*, 2021). A proporção ideal entre nerol:peróxido seria 1:2, pois a quantidade máxima de epoxinerol foi atingida com essa quantidade de peróxido.

Figura 35 – Seletividade e conversão finais para reação de oxidação do nerol catalisada por fosfomolibdatos de Keggin variando-se a proporção nerol:peróxido



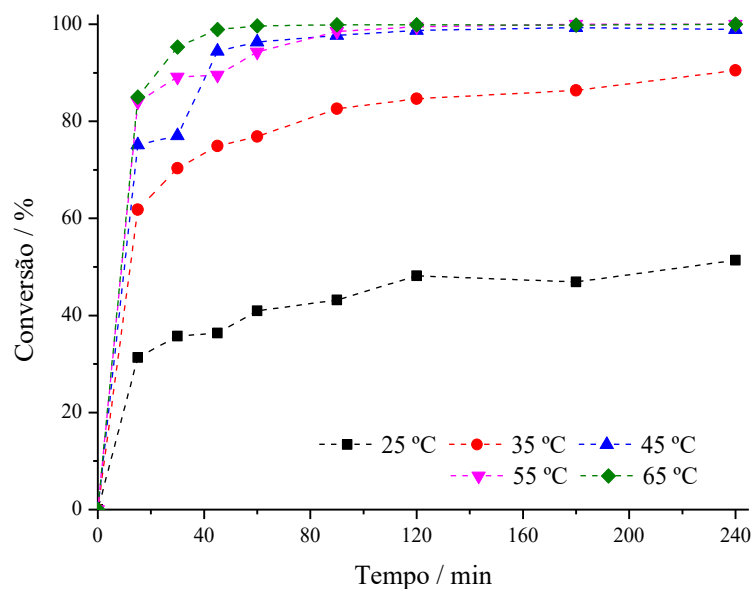
^a Condições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,0 mol%), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 , acetonitrila (9,00 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (60 °C).

4.4 Efeito da variação da temperatura

A velocidade das reações é influenciada pela temperatura. Portanto este é um parâmetro importante do comportamento cinético da reação. Para avaliar o efeito deste parâmetro estudamos a variação da temperatura de 25 a 65 °C com intervalos de 10 °C.

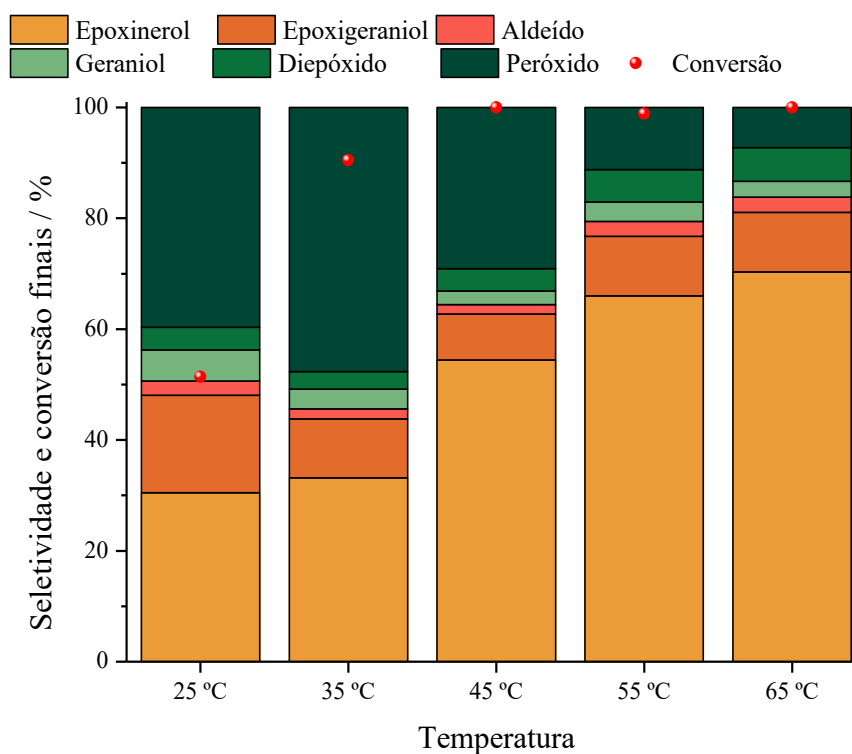
Conforme evidenciado na Figura 36, a elevação da temperatura resultou em maiores valores de conversão. De modo geral, tanto a velocidade das reações quanto sua seletividade tendem a aumentar com a temperatura. Esse comportamento pode ser atribuído ao incremento da energia cinética das moléculas, o que eleva a frequência de colisões efetivas. Como consequência, cresce a probabilidade de que os reagentes alcancem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia de ativação.

Figura 36 – Efeito da variação da temperatura na reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila catalisada por $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^aCondições de reação: catalisador $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 10 μmol), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,37 mL, 231 mmol), volume total (10,0 mL).

Figura 37 – Conversão e seletividade final da reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ variando a temperatura de reação



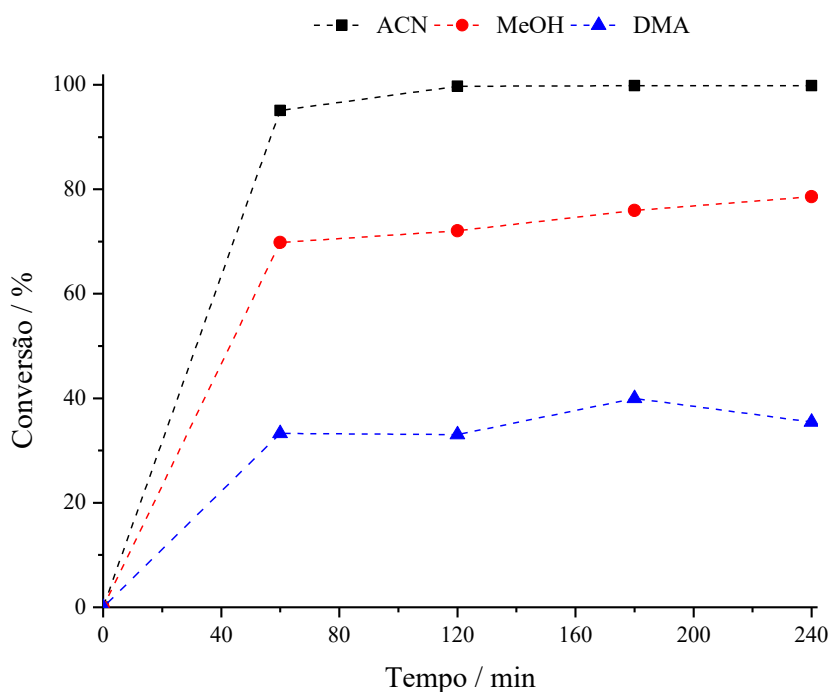
^aCondições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 10 μmol), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,37 mL, 231 mmol), volume total (10,0 mL).

A seletividade final também foi afetada pela temperatura. Em temperaturas mais altas houve diminuição da formação de peróxidos e maior formação do epoxineral, como pode ser visto na Figura 37. A relação direta entre temperatura e conversão sugere um caráter endotérmico para estas reações.

4.5 Efeito da variação do solvente

Para avaliar o efeito do solvente na reação foram escolhidos dois solventes polares apróticos, acetonitrila e dimetilacetamida, e um solvente polar prótico (metanol). Independentemente do solvente, as reações atingiram sua conversão máxima na primeira hora de reação, permanecendo constante até o fim do processo, como pode ser visto na figura 38.

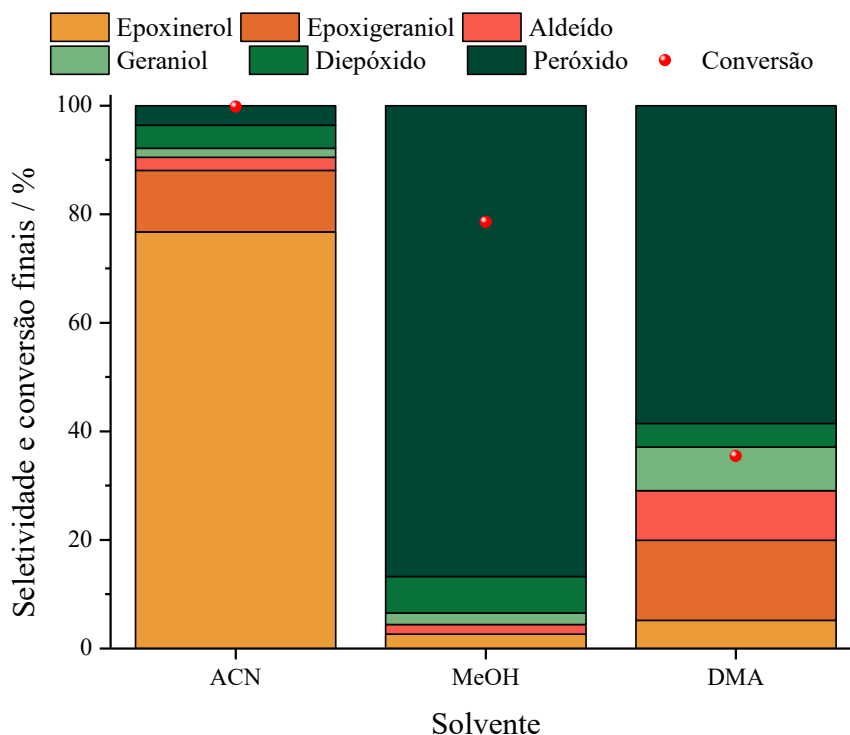
Figura 38 – Conversão da reação de oxidação do nerol com H_2O_2 catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ao ser variado o solvente



^aCondições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 10 μmol), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), solvente (9,37 mL), volume total (10,0 mL).

A acetonitrila apresentou tanto as melhores conversões quanto a melhor seletividade para o epóxido, como exibido nas figuras 38 e 39. Sabe-se que na presença de solventes próticos ocorre a abertura do epóxido. Possivelmente, os intermediários de reação devem ser mais estáveis na presença de acetonitrila se comparado aos outros solventes.

Figura 39 – Seletividade e conversão finais para a reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ com variação do solvente



^aCondições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 10 μmol), nerol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), solvente (9,37 mL), volume total (10,0 mL).

4.6 Efeito da variação do substrato

A seletividade da reação pode ser afetada por efeitos eletrônicos e estéricos da cadeia carbônica do álcool. Sendo assim, selecionamos álcoois terpênicos com diferentes estruturas: geraniol, linalol, β -citronelol e borneol (Fig. 40).

Geraniol e nerol são isômeros geométricos (isto é, isômeros *E* e *Z*, respectivamente), e mostraram uma reatividade semelhante, tanto em termos de conversão, figura 41, quanto em termos de seletividade, figura 42. Isso sugere o processo oxidativo está ocorrendo sem que haja controle estereoquímico. Ambos produzem em maior proporção o seu epóxido correspondente.

Figura 40 – Álcoois terpênicos utilizados para avaliar a capacidade de oxidação da reação de oxidação do nerol com H_2O_2 catalisada por $AlPMo_{12}O_{40}$

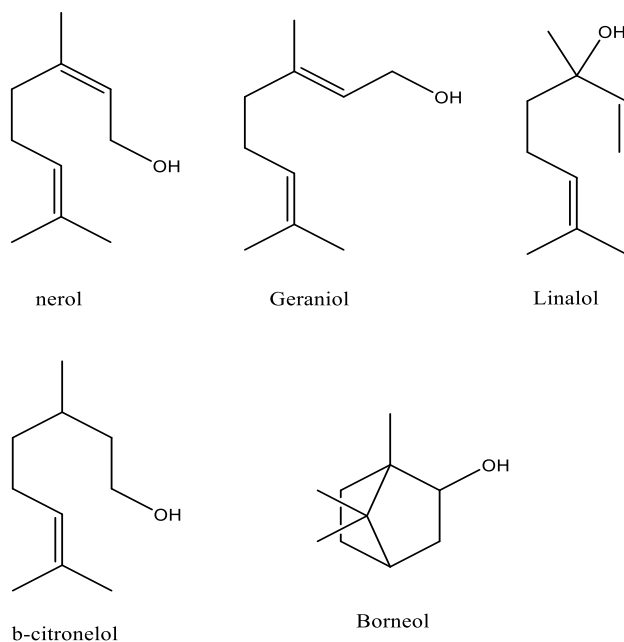
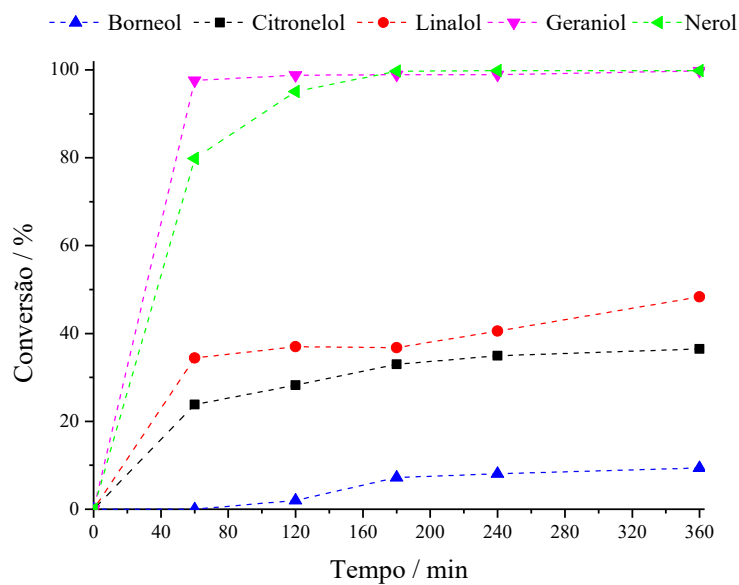
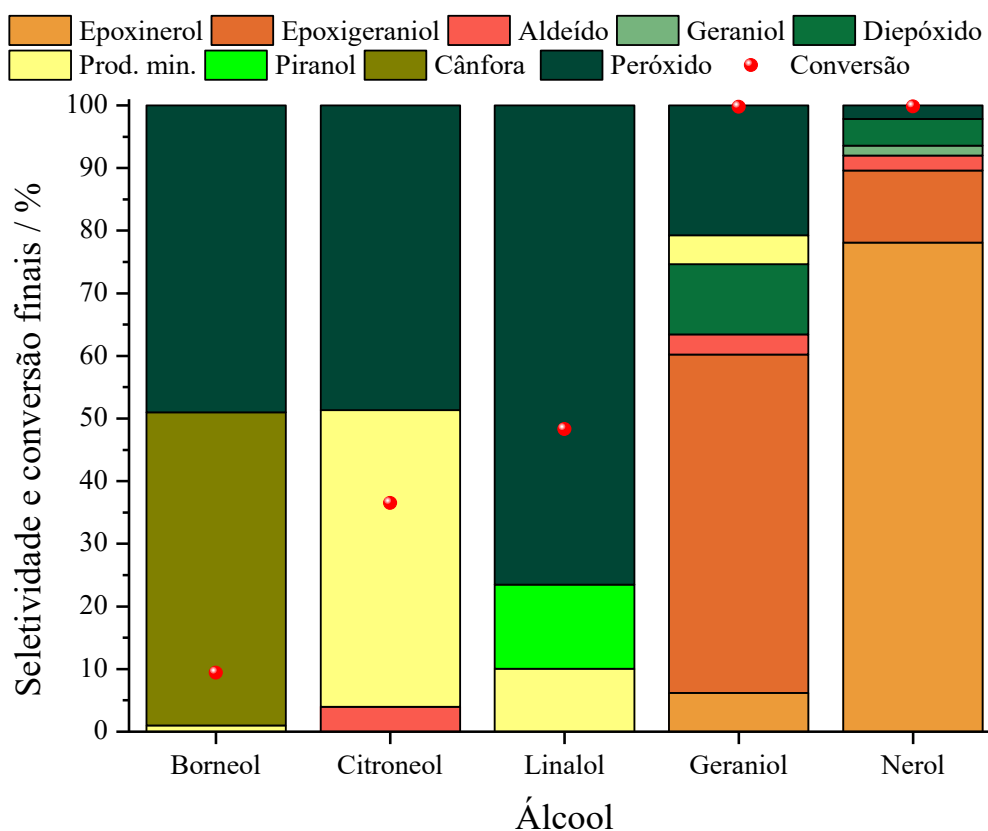


Figura 41 – Reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio na presença de diferentes álcoois, catalisada por $AlPMo_{12}O_{40}$ ^a



^aCondições de reação: catalisador $AlPMo_{12}O_{40}$ (1 mol%, 10 μ mol), substrato (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,0 mL), volume total (10,0 mL).

Figura 42 – Conversão final e seletividade das reações de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio em diferentes álcool catalisadas por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

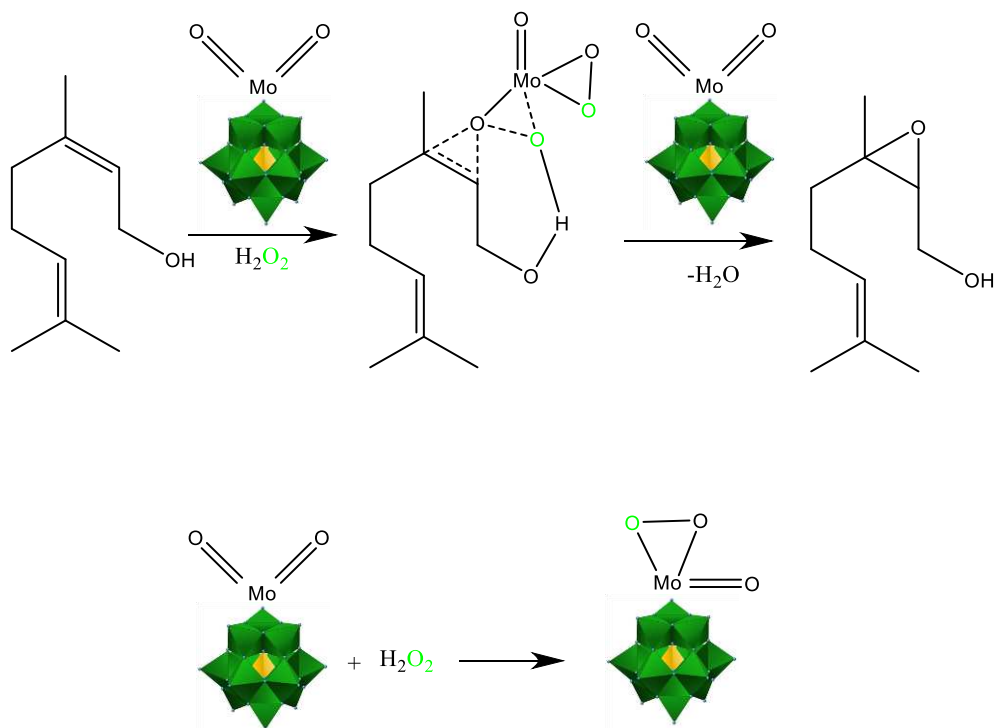


^aCondições de reação: catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 10,0 μmol), substrato (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (9,0 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

A reação usando os demais álcoois como substratos resultou em conversões baixas, menores que 40%. A dupla ligação terminal do linalol foi menos sensível à epoxidação, uma evidência de que esta é uma reação assistida por grupos hidroxila, sendo, portanto, menos favorável aqui. O principal produto foi o peróxido linalol e um pouco do piranol, um produto de ciclização do linalol.

Um mecanismo para epoxidação do nerol catalisada pelo $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ é proposto na figura 43. O catalisador pode reagir com o peróxido de hidrogênio, levando a formação de um intermediário peroxomolibdato, o qual faz uma ligação de hidrogênio com a ligação dupla da olefina, formando um segundo intermediário, que transfere o átomo de oxigênio para a ligação dupla da olefina.

Figura 43 – Mecanismo proposto para reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$



Fonte: autoria própria

4.7 Recuperação e reciclo do catalisador

Após a etapa de purificação dos produtos o catalisador ficou retido na sílica que preenchia a coluna cromatográfica. A mistura de sílica com catalisador foi colocada em bquer com água, esse sistema foi mantido sob aquecimento por 30 minutos. Após filtração simples, o filtrado foi mantido em aquecimento para que se secasse a água. O sólido obtido foi pesado e passou por um novo ciclo de reação, cuja última alíquota foi retirada e analisada via GC-FID. O meio reacional passou novamente por uma coluna cromatográfica e pelo processo de separação do catalisador, no entanto, com baixíssima recuperação do sólido, o que impossibilitou a realização de novos testes. O processo pode ser estudado com uso de extração líquido-líquido.

O segundo ciclo manteve a alta conversão do processo, porém com diminuição da seletividade para o epoxinenol, o que pode ser observado na tabela 8.

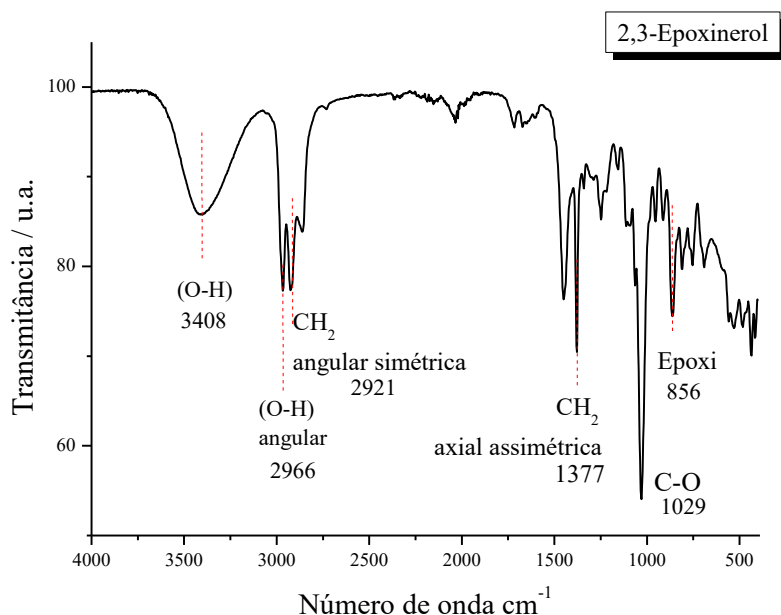
Tabela 8 – Reciclo do catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$

	Seletividade (%)						
	Conversão (%)	Epoxinerol	Epoxigeraniol	Aldeído	Geraniol	Diepóxido	PND
Ciclo 1	100,00	71,23	10,45	2,12	1,61	3,74	10,85
Ciclo 2	99,78	46,88	21,45	2,08	3,32	0	22,52

4.8 Purificação e identificação dos produtos

Após a separação dos compostos por cromatografia em coluna, foi realizada a caracterização destes por meio de técnicas como FTIR, RMN e espectroscopia de massas. Os espectros de infravermelho são mostrados nas figuras 44, 45, 46, 47 e 48.

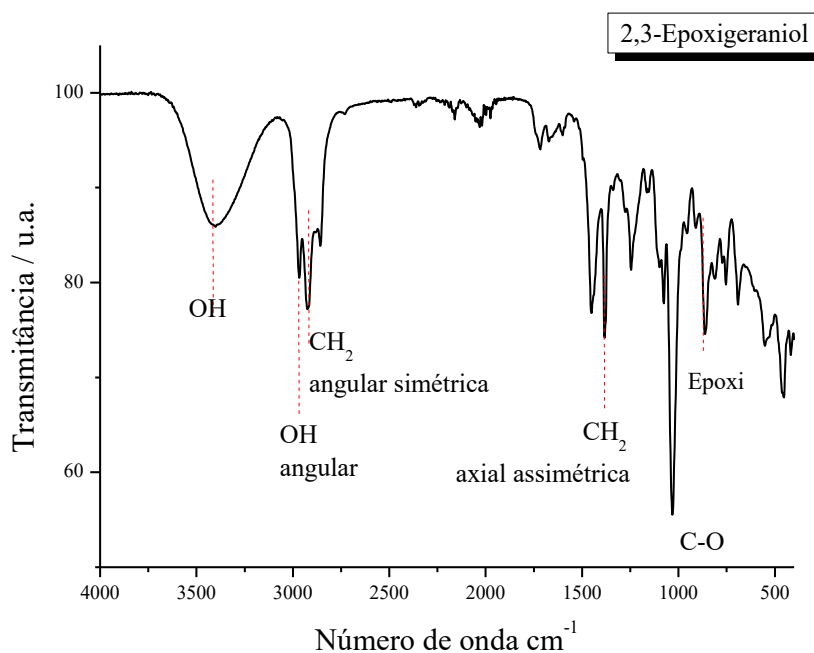
Figura 44 – Espectro de infravermelho do 2,3-Epoxinerol



O perfil dos espectros do 2,3-epoxinerol e do 2,3-epoxigeraniol é bastante similar, figuras 44 e 45, por isso serão discutidos em conjunto. A larga banda observada em 3408 cm^{-1} , é típica do estiramento de hidroxilas. Enquanto a banda em 2966 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial da ligação O-H, na região entre 2850 e 3000 cm^{-1} temos vibrações

correspondentes às vibrações de estiramento C-H para carbonos saturados. Em 1377 cm^{-1} tem-se a deformação axial assimétrica para carbonos sp^2 , a banda em 1029 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-O. O sinal a 856 cm^{-1} foi atribuído a ligação C-O para epóxidos.

Figura 45 – Espectro de infravermelho para o 2,3-Epoxigeraniol



Os espectros dos aldeídos, neral e geraniol, também possuem semelhanças, figuras 46 e 47. A intensidade dos picos se mostrou bastante diferente, a posição, no entanto, é a mesma. Na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} temos os picos característicos do estiramento da ligação C-H. Em 1714 cm^{-1} temos o sinal da vibração C=O, em 1682 cm^{-1} é visível o sinal referente ao estiramento da ligação C=C. Em 1545 e 1371 cm^{-1} temos as deformações angulares para fora do plano de ligações C-H, para carbonos sp^2 e sp^3 , respectivamente.

Figura 46 – Espectro de infravermelho para o Neral

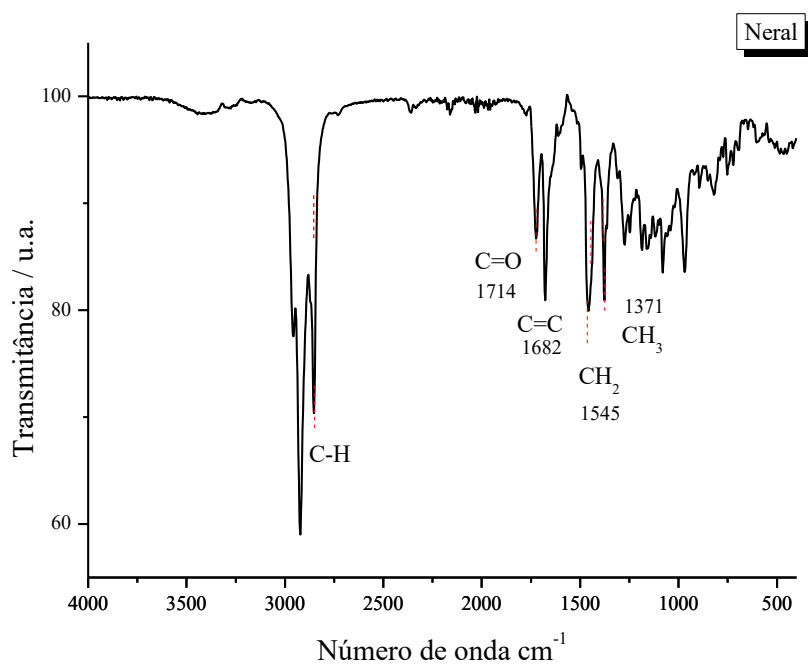
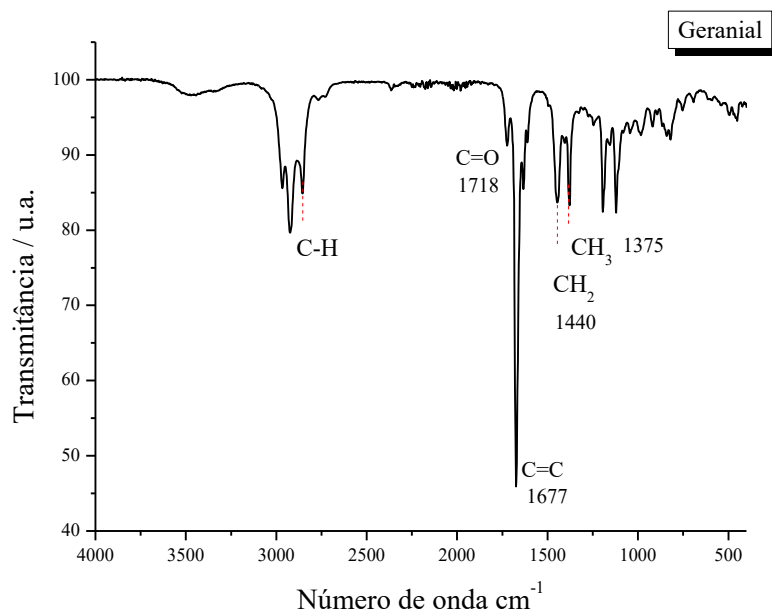


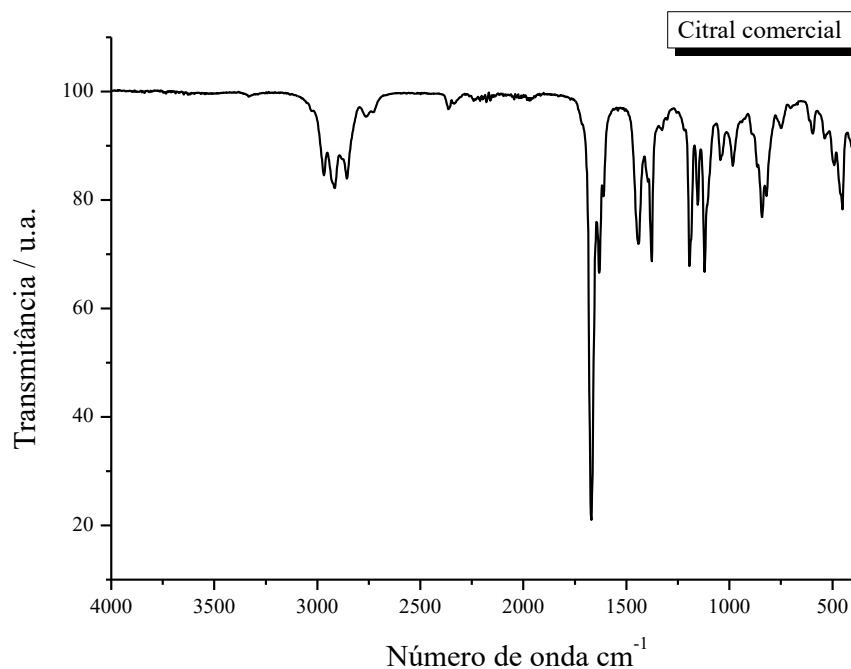
Figura 47 – Espectro de infravermelho para o geranial



Para fins de comparação foi realizada a espectroscopia de infravermelho, figura 48, de uma amostra comercial do citral (Sigma Aldrich), que é uma mistura do neral e geranial. Os

sinais são bastante semelhantes ao espectro registrado, principalmente para o aldeído derivado da reação com geraniol.

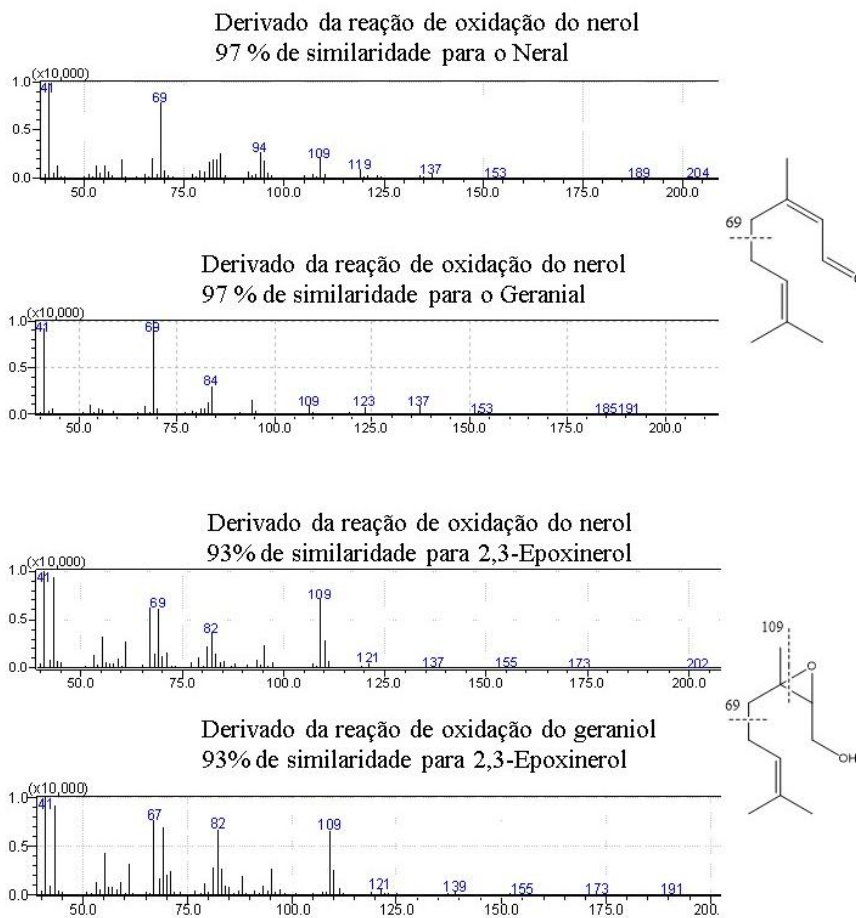
Figura 48 – Espectro de infravermelho para amostra comercial do citral



Os espectros de massas foram registrados para os mesmos produtos isolados da reação e podem ser visualizados na figura 49.

O pico do íon molecular não foi observado nos espectros, o que é comum quando se usa a ionização por impacto eletrônico. Os picos com razão m/Z 69 são comuns aos quatro espectros pois correspondem a clivagem no esqueleto comum dessas estruturas. Os picos de razão m/Z 109 para o 2,3-epoxineral corresponde à clivagem do epóxido.

Figura 49 – Espectroscopia de massas para os produtos purificados da reação de oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$



5 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um processo para oxidação do nerol usando peróxido de hidrogênio como oxidante e sais fosfomolibdatos como catalisadores. O processo tem vantagens como a simplicidade do sistema reacional, garantida pelo uso de um oxidante líquido e verde, sem necessidade de controle de pressão necessário no uso de gás oxigênio. Além da facilidade de síntese e armazenagem do catalisador, e tempo mais curto de reação quando comparado a outros trabalhos da literatura. Diferentes parâmetros de reação foram avaliados; quanto à natureza do catalisador observamos que fosfomolibdatos de diferentes metais são capazes de converter o nerol e que, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ atingiram alta conversão desse substrato (>98). Entretanto, dentre eles, o sal de alumínio foi o mais seletivo para o epoxineral (>70%). A variação da quantidade de catalisador mostrou que o aumento de sua quantidade

favorece a conversão. Temperaturas mais altas garantiram maiores conversões e maior seletividade para o epóxido.

A natureza do solvente também influencia esse sistema catalítico; sendo a acetonitrila, dentre os solventes analisados, que apresentou os melhores resultados. Com o uso de metanol e dimetilacetamida tanto a conversão como a seletividade foram radicalmente reduzidas. A análise dos produtos purificados conseguiu identificar a presença dos epóxidos e dos aldeídos derivados do nerol e do geraniol.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAT, Y. M. *et al.* Epoxidation of Terpenes. *Catalysts*, v. 11, n. 7, p. 847–847, 2021

BATALHA, D. C. *et al.* 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.

BATALHA, D. C. *et al.* Dysprosium-doped zinc tungstate nanospheres as highly efficient heterogeneous catalysts in green oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide. *New Journal of Chemistry*, v. 45, n. 15, p. 6661-6670, 2021.

BERGMAN, M. E.; FRANKS, A. E.; PHILLIPS, M. A. Biosynthesis, natural distribution, and biological activities of acyclic monoterpenes and their derivatives. *Phytochemistry Reviews*, v. 22, n. 2, p. 361-384, 2023.

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.

DA SILVA, M. J. *et al.* Monolacunary K₈SiW₁₁O₃₉-catalyzed terpenic alcohols oxidation with hydrogen peroxide. *Catalysis Letters*, v. 148, p. 2516-2527, 2018.

DA SILVA, M. J.; ANDRADE, P. H. da S. Tungstic acid: a simple and effective solid catalyst in terpene alcohol oxidation reactions with hydrogen peroxide. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 27, n. 2, p. 155-164, 2023.

DA SILVA, M. J.; ANDRADE, P. H. da S; SAMPAIO, V. F. C. Transition metal-substituted potassium silicotungstate salts as catalysts for oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide. *Catalysis Letters*, v. 151, p. 2094-2106, 2021.

FAGUNDES, P. *et al.* Encapsulation of Nerol Oil in Polycaprolactone Polymer and Stability Evaluation. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 30, n. 1, p. 125-135, 2022.

LAPCZYNSKI, A. *et al.* Fragrance material review on nerol. *Food and Chemical Toxicology*, v. 46, n. 11, p. S241-S244, 2008.

MCMURRY, J. Química Orgânica - Combo. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 1344 p.

RESUL, M. F. M. G. *et al.* Recent Advances in Catalytic and Non-Catalytic Epoxidation of Terpenes: A Pathway to Bio-Based Polymers from Waste Biomass. *RSC Advances*, v. 13, n. 47, p. 32940–3297, 2023.

MONTEIRO, J. L. F.; VELOSO, C. O. Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals. *Topics in Catalysis*, v. 27, n. 1, p. 169-180, 2004.

SCHWAB, W.; FUCHS, C.; HUANG, F. Transformation of terpenes into fine chemicals. *European journal of lipid science and technology*, v. 115, n. 1, p. 3-8, 2013.

SHARMEEN, J. B. *et al.* Essential oils as natural sources of fragrance compounds for cosmetics and cosmeceuticals. *Molecules*, v. 26, n. 3, p. 666, 2021.

SHEN, Y. *et al.* Recent progress in application of molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes. *Catalysts*, v. 9, n. 1, p. 31, 2019.

SILVA, G. dos S. *et al.* Review of anticancer activity of monoterpenoids: Geraniol, nerol, geranial and neral. *Chemico-biological interactions*, v. 362, p. 109994, 2022.

SMITH, J. G. Synthetically useful reactions of epoxides. *Synthesis*, v. 1984, n. 08, p. 629-656, 1984.

TSOLAKIS, N.; BAM, W.; SRAI, J. S.; KUMA, M. Renewable chemical feedstock supply network design: The case of terpenes. *Journal of Cleaner Production*, v. 222, p. 802-822, 2019.

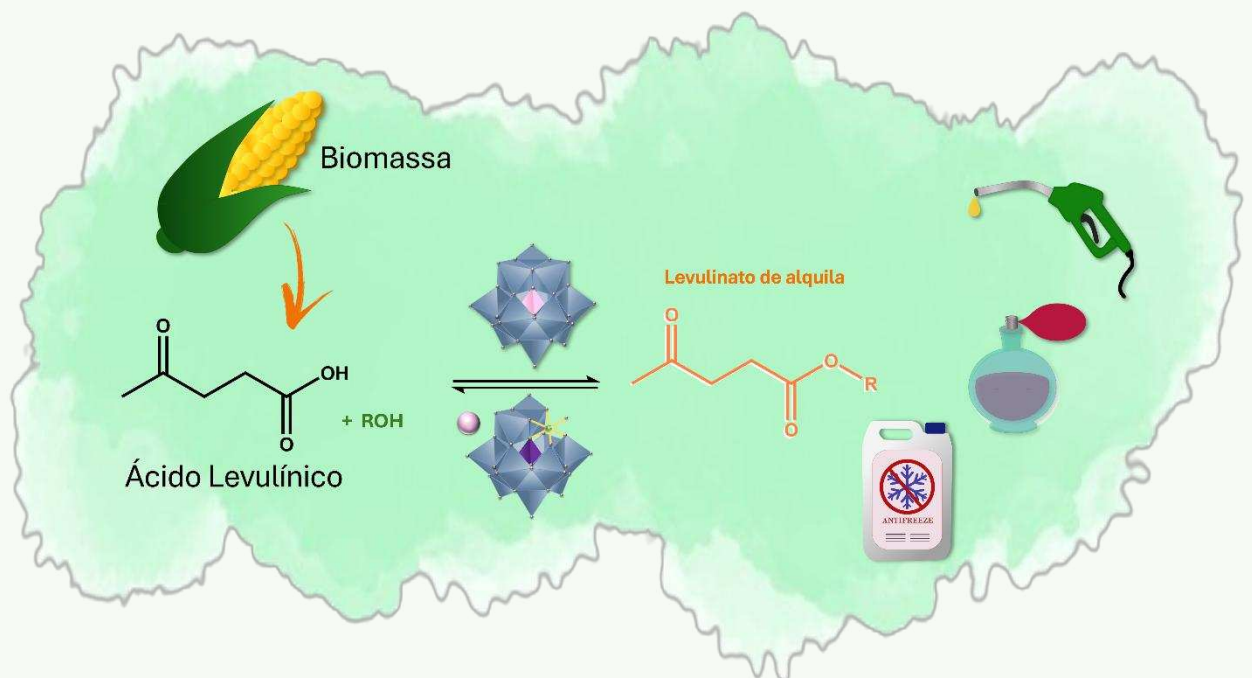
VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J. Unraveling the role of the lacunar Na₇PW₁₁O₃₉ catalyst in the oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide at room temperature. *New Journal of Chemistry*, v. 44, n. 7, p. 2813-2820, 2020.

VILANCULO, C. B. *et al.* Vanadium-doped sodium phosphomolybdate salts as catalysts in the terpene alcohols oxidation with hydrogen peroxide. *RSC advances*, v. 11, n. 39, p. 24072-24085, 2021

WANG, K. *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry for the analysis of volatile components in Neroli essential oil. *Mendeleev Communications*, v. 1, n. 22, p. 45-46, 2012.

Seção III

Esterificação do ácido levulínico catalisada por fosfomolibdatos metálicos e fosfomolibdovanadatos de céσιο

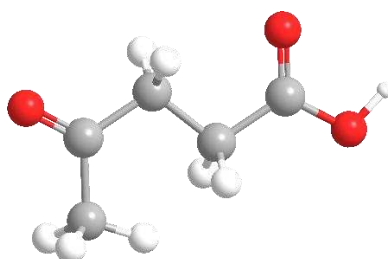


1 INTRODUÇÃO

1.1 Ácido levulínico

O ácido levulínico (AL) é um cetoácido, uma vez que além do grupo carboxila possui também um grupo carbonila. O nome IUPAC desse composto é ácido 4-oxopentanóico e sua fórmula estrutural é apresentada na figura 50. Pode ser obtido a partir da hidrólise ácida de pentoses e hexoses presentes na biomassa (Khan *et al.*, 2023, Rackemann, Doherty, 2011). Apesar do número de estudos realizados sobre sua produção por meio da desidratação de carboidratos, as informações sobre as prováveis vias de reação ainda são limitadas.

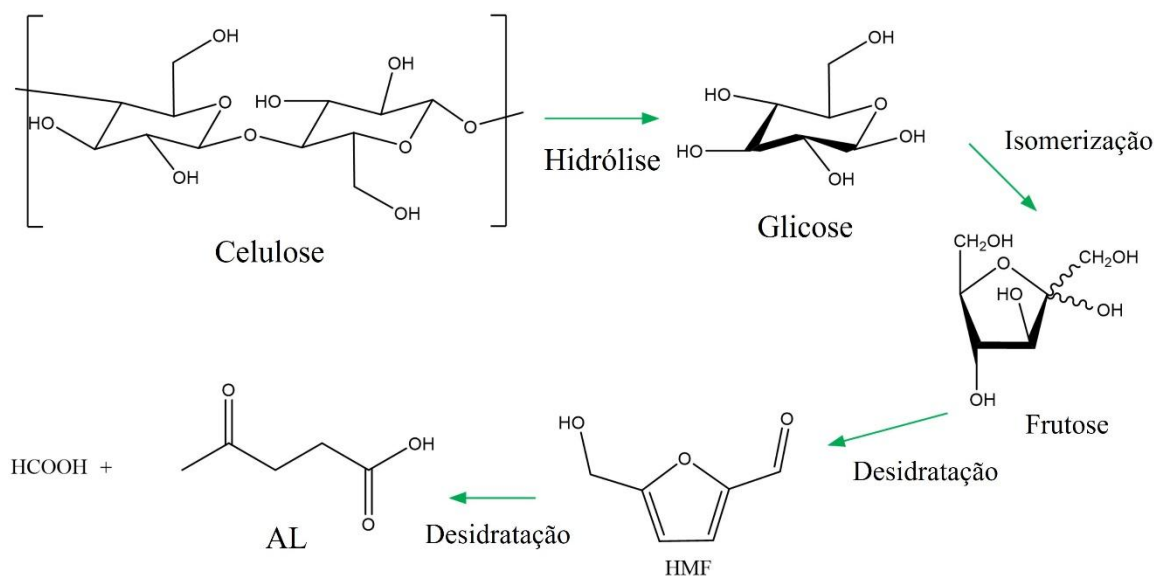
Figura 50 – Fórmula estrutural do ácido levulínico



Fonte: autoria própria

A literatura disponível descreve brevemente a via pela qual os açúcares C6 são inicialmente desidratados para formar o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), o intermediário mais provável, através da perda de três moléculas de água, onde o HMF posteriormente foi reidratado para produzir o AL e ácido fórmico. Alguns autores sugerem que a glicose pode ser isomerizada em frutose, que é posteriormente desidratada em AL. Uma série de produtos secundários podem ser obtidos nesse processo, como furfural, HMF, ácido fórmico e outros. O AL também pode ser obtido por múltiplas etapas da hidrólise da celulose bruta através do tratamento com ácido sulfúrico diluído via intermediário 5-hidroximetil furfural (5-HMF), (Rackemann, Doherty, 2011; Tiong *et al.*, 2018; Adeleye *et al.*, 2019) conforme mostrado na Figura 51.

Figura 51 – Mecanismo de produção do ácido levulínico a partir da celulose

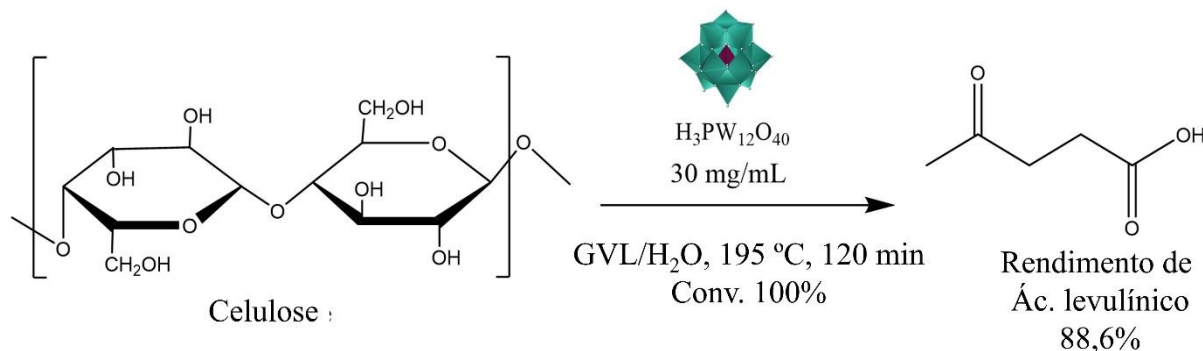


Fonte: adaptado de Da Silva, Rodrigues, Batalha, 2024.

Diversas abordagens têm sido estudadas na busca de encontrar condições reacionais mais brandas e ambientalmente mais amigáveis para produção do ácido levulínico. Guzmán *et al.* (2016) estudaram a produção de ácido levulínico a partir do álcool furfurílico, processo que ocorre normalmente através da desidratação desse álcool, seguida da abertura do anel furfurílico. Normalmente, esta reação é catalisada por ácidos homogêneos, que são corrosivos e difíceis de recuperar e reutilizar. Para minimizar as desvantagens deste tipo de catalisador, a pesquisa avaliou a atividade catalítica de diferentes sólidos ácidos, como resinas de troca iônica, zeólitas e argilas ácidas. Com a utilização do ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) suportado na zeólita ZSM-5, ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZSM-5}$), esses autores demonstraram que é possível converter completamente o álcool furfurílico e obtiveram um rendimento de 58,1% para ácido levulínico. Esses pesquisadores verificaram ainda que quando o teor de silício da zeólita ZSM-5 aumenta é possível alcançar um rendimento de ácido levulínico de 77%.

Li *et al.* (2020) desenvolveram um sistema para produzir ácido levulínico a partir de glicose e celulose. Usando ácido fosfotúngstico como catalisador e uma mistura de γ -valerolactona (GVL) e água para formar um solvente eutético profundo. Esses autores alcançaram rendimentos de ácido levulínico de 98,9 % a partir de glicose e 88,6 % a partir de celulose. Um esquema do processo é apresentado na figura 52.

Figura 52 – Produção de ácido levulínico a partir de celulose com uso de solvente eutético profundo e catalisado por ácido fosfotúngstico.

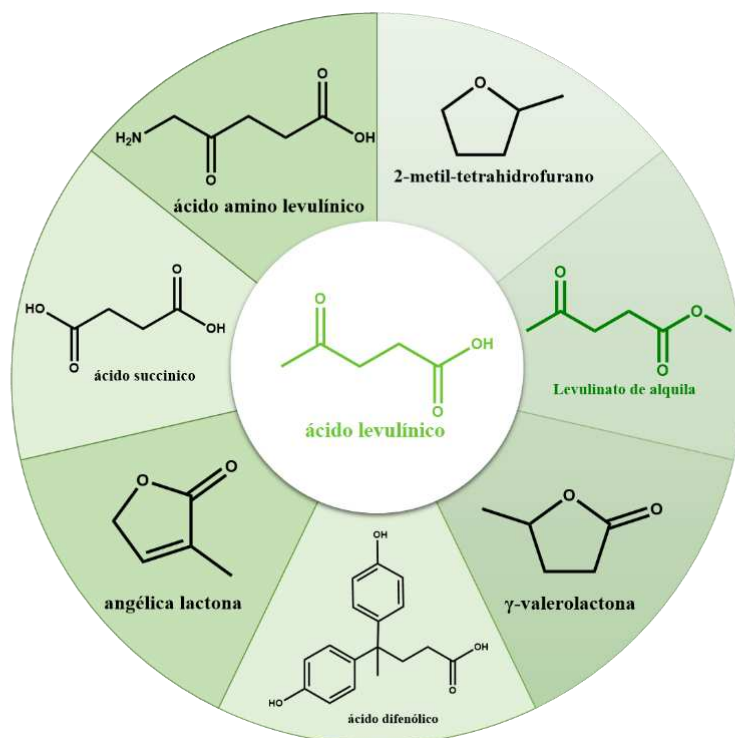


Fonte: Adaptado de Da Silva, Rodrigues, Batalha, 2024

O ácido levulínico é altamente valorizado em diversas indústrias devido às suas versáteis aplicações. A alta reatividade do ácido levulínico permite que a partir dele possam ser gerados muitos outros compostos, por isso é considerado um alicerce promissor para indústria química. Por meio de processos químicos e biológicos, é possível transformá-lo em sais, lactonas, ésteres, aminas e álcoois. Seus derivados podem ser usados para produção de farmacêuticos, plastificantes, aditivos de combustíveis líquidos, como solventes verdes, fragrâncias, agentes flavorizantes, plásticos biodegradáveis, bioaditivos. Além disso, também são utilizados na fabricação de produtos de higiene pessoal, aditivos alimentares, resinas, revestimentos (Khan *et al.*, 2023; Rackemann, Doherty, 2011).

A maior aplicação do ácido levulínico é a sua utilização na produção de ácido aminolevulínico, um herbicida biodegradável utilizado no Sul da Ásia (ZAI *et al.*, 2019). Outros compostos de alto valor agregado obtidos do AL são γ -valerolactona (GVL) e 2-metil-tetrahydrofurano (MTHF), que são solventes verdes, e levulinato de metila (ML), um bioaditivo de combustíveis promissor (Adeleye *et al.*, 2019.). Esses compostos e outros derivados do ácido levulínico tiveram suas fórmulas estruturais representadas na figura 53.

Figura 53 – Produtos derivados do ácido levulínico



Fonte: autoria própria

1.2 Levulinatos de alquila

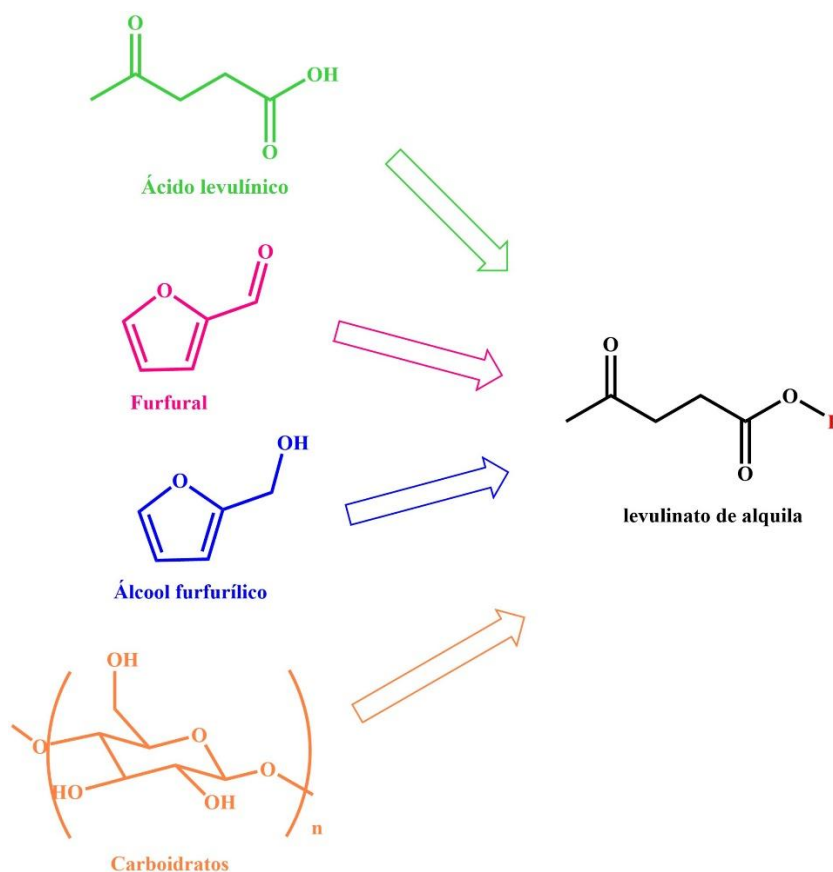
Dentre a infinidade de derivados do ácido levulínico, cabe destacar aqui os levulinatos de alquila. Esses compostos são os ésteres formados a partir da reação entre o ácido levulínico e álcoois em meio ácido, um processo baseado na esterificação de Fischer (De Santi *et al.*, 2012; Marchetti e Errazu, 2008; Bart *et al.*, 1994). Esses levulinatos possuem propriedades semelhantes às do biodiesel e sua adição à combustíveis melhoram a lubricidade e faz com que o ponto de fusão do combustível seja menor, o que garante seu uso em países mais frios (Widom *et al.*, 2011; Démolis *et al.*, 2014). Graças a sua baixa toxicidade se tornam interessantes como solventes verdes, além de poderem ser utilizados como agentes aromatizantes, plastificantes, fragrâncias e agentes anticongelantes (Khan *et al.*, 2023).

Embora a esterificação do ácido levulínico catalisada por ácidos inorgânicos forneça boa conversão e seletividade para os levulinatos de alquila, o uso desses ácidos acarreta problemas como a geração de grandes volumes de resíduos da neutralização, corrosão dos

reatores, além da dificuldade em seu manuseio. Catalisadores sólidos são mais fáceis de manusear e mais seguros de se armazenar e transportar, por isso, podem ser usados em substituição aos catalisadores homogêneos convencionais, desde que sejam capazes de manter o rendimento do processo.

Várias rotas de síntese e catalisadores sólidos foram desenvolvidas para a produção de levulinatos de alquila a partir de substratos renováveis como celulose, furfural, álcool furfurílico e do próprio ácido levulínico (Démolis, Essayem, Rataboul, 2014; Sert, 2020). A figura 54 esquematiza os diferentes substratos que podem dar origem aos levulinatos de alquila.

Figura 54 – Diferentes substratos que podem ser utilizados na produção de levulinatos de alquila



Fonte: adaptado de Démolis, Essayem, Rataboul, 2014.

Kumaravel *et al.* (2019) utilizaram peneira molecular mesoporosa funcionalizada com ácido sulfônico, denominada como SO₃H-Bz-Al-SBA-15, como catalisador para produção de levulinato de etila a partir do ácido levulínico. Um dos materiais produzidos, SO₃H-Bz-Al-SBA-15 a 0,08% m/m, apresentou a maior conversão de ácido levulínico (100%) com seletividade de 100 % para levulinato de etila, em duas horas de reação e temperatura de 80 °C.

Apesar do bom rendimento relatado, o processo de obtenção do catalisador é bastante trabalhoso, envolvendo uso de ácido clorídrico concentrado, uso de sistema Dean-Stark, lavagem com clorofórmio, além de etapas de centrifugação, filtração, secagem.

Outro estudo focou no uso de solventes eutéticos profundos ácidos baseados em cloreto de colina, como catalisadores para produção de levulinato de etila, alcançando uma alta taxa de conversão de 99,9% em 1 hora, com uso de 5% em massa de catalisador num sistema a 90 °C, etanol/ácido levulínico 1:1 (Sert, 2020). Em um artigo de revisão, Appaturi *et al.* (2022) discutiram o uso de vários tipos de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, sílicas mesoporosas e estruturas metálicas orgânicas, para a esterificação do ácido levulínico para produzir levulinatos de alquila.

Nesta seção foram desenvolvidos dois conjuntos de testes reacionais, primeiro um estudo dos efeitos de reação para produção de metil-levulinato a partir de ácido levulínico, um processo catalisado por catalisadores do tipo $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$. Segundo, foram avaliados efeitos semelhantes, porém na produção do butil levulinato, num processo catalisado por $CS_{(3+x)}PMo_{(12-x)}V_xO$.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo desta seção foi avaliar a atividade catalítica dos sais fosfomolibdatos e de fosfomolibdovanadatos na reação de esterificação do ácido levulínico

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da natureza do catalisador na reação de oxidação do ácido levulínico;
- Avaliar o efeito dos parâmetros de reação na conversão e na seletividade dos produtos formados nessa reação, como a variação da quantidade de catalisador, variação da temperatura;
- Comparar o comportamento cinético da reação conduzida com e sem a adição de catalisador;
- Determinar e caracterizar os principais produtos formados na reação por meio de análises de GC-MS.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

A tabela 9 apresentada todos os reagentes utilizados. Foram obtidos de fontes comerciais com alto grau de pureza, foram utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 9 – Reagentes para reações de oxidação de álcoois terpênicos

Reagente	Marca	Pureza mínima (%)
Ácido levulínico	Sigma aldrich	99,5
Metanol	Alphatec	98,0
Etanol	Neon	99,0
Propanol	Dinâmica	99,5
Isopropanol	Êxodo científica	99,5
Butanol	Êxodo científica	99,4
Isobutanol	Vetec	99,5
Tercbutanol	Vetec	99,5

3.2 Procedimento utilizado para a esterificação do ácido levulínico com diferentes catalisadores

As reações foram realizadas em um balão de vidro de fundo redondo (25 mL), acoplado a um condensador de refluxo, com septo de amostragem, o qual foi mantido em banho de glicerina termostatizado com agitação magnética. Todo o sistema foi mantido em uma capela de exaustão.

Os sistemas reacionais foram montados a partir da junção de ácido levulínico (4,0 mmol) catalisador (i.e., $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Mn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Zn}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (de 0,05 mol% a 1,0 mol %) e volume

completado com metanol. A solução foi mantida sob agitação magnética e aquecida na temperatura de reação (25, 35, 45 e 50°C) e a reação foi conduzida por 6 h.

O monitoramento do progresso das reações foi realizado retirando-se alíquotas de 1,0 mL, com auxílio de uma seringa com agulha. As alíquotas foram transferidas para frascos do tipo vials com capacidade de 1,5 mL e armazenadas sob refrigeração. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás, como descrito na seção 4.5.1. Todas as reações catalíticas foram comparadas com reações na ausência de catalisador (branco).

3.3 Equipamentos e técnicas utilizadas nos testes catalíticos

3.3.1 Análises por cromatografia gasosa

As alíquotas retiradas das reações foram analisadas quantitativamente com auxílio do Cromatógrafo a Gás (GC) modelo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com auto injetor, detector de ionização em chama (FID). As injeções ocorreram no modo split 1:30, com temperatura do injetor de 250 °C. O gás de arraste N₂ com fluxo de 1,2 mL min⁻¹. A coluna utilizada foi o modelo RTx-Wax (30m x 0,25mm DI x 0,25µm). A temperatura inicial da coluna foi de 80 °C, mantidos durante 3 minutos, seguidos por um aquecimento até a temperatura de 220 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹, totalizando 20 minutos de análise. A temperatura do detector de 250 °C.

A identificação dos produtos foi realizada pelo Cromatógrafo a Gás (GC) modelo Shimadzu MSQP5050A, equipado com detector de massas (MS), operando no modo impacto eletrônico. O intervalo de varredura de razão massa/carga foi de 50 a 600 m/z. As condições de análise foram as mesmas utilizadas no GC-FID, mas nesse caso o gás de arraste foi hélio (fluxo de 1,6 mL min⁻¹).

3.4 Análise quantitativa

Para o tratamento dos resultados e produção dos gráficos foram usados os softwares Microsoft Excel[®] 365 e Origin[®] 9. A porcentagem de conversão do ácido levulínico foi calculada por meio das áreas dos cromatogramas, utilizando-se a equação 9. A área inicial do ácido levulínico A₀ foi obtida solubilizando-o em butanol nas mesmas concentrações das reações.

$$\% \text{ de convers\~{a}o} = \left(100 - \frac{A_F}{A_0}\right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde A_F é a área do pico de GC observada do ácido levulínico observada no cromatograma e A_0 é a área do pico de GC inicial do ácido levulínico (obtida por meio da solução nas condições iniciais de reação).

A porcentagem de seletividade de cada produto foi calculada através da equação 13, que relaciona a área de cada produto com o somatório das áreas de todos os produtos.

$$\% \text{ de seletividade} = \frac{A_n}{A_F - A_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde A_n = Área do pico de GC do produto na alíquota analisada, e A_p = Área total dos picos de GC dos produtos na alíquota analisada.

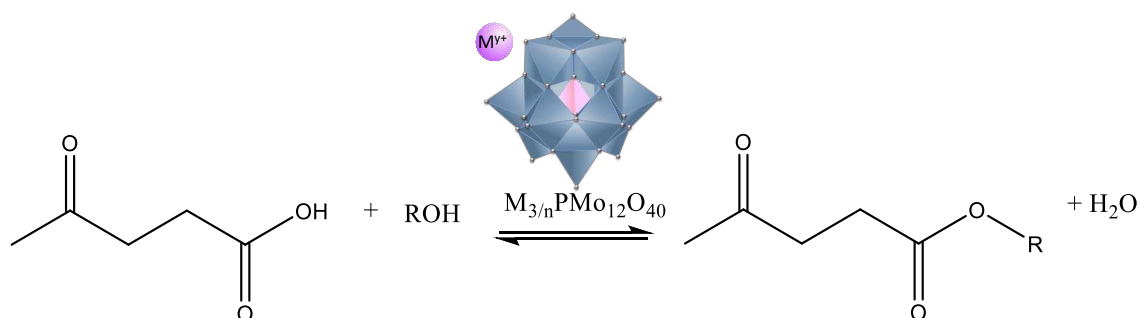
4 RESULTADOS PARTE I

4.1 Variação da natureza do catalisador

Para identificar qual catalisador possui maior atividade catalítica, todos os catalisadores sintetizados ($M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$) foram avaliados nas mesmas condições.

A figura 55 apresenta um esquema para representar a formação dos produtos da esterificação do ácido levulínico formando diferentes levulinatos referentes as cadeias carbônicas dos álcoois.

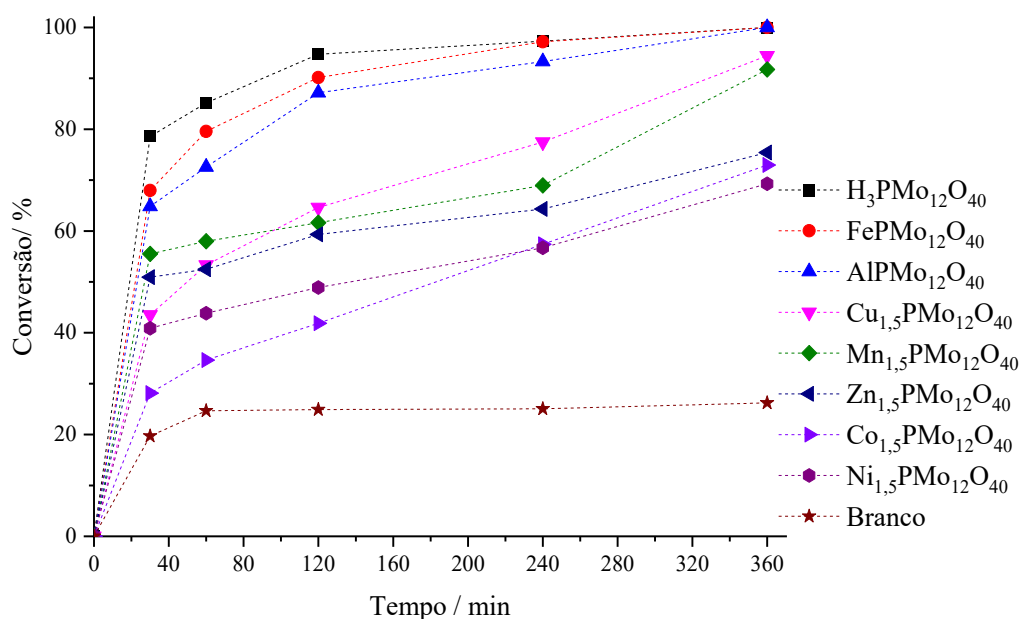
Figura 55 – Esquema de reação do ácido levulínico com álcoois de diferentes cadeias carbônicas.



Com os resultados presentes na figura 56, é possível observar que todos os catalisadores apresentaram conversão superior a 69%. O catalisador comercial ($H_3PMo_{12}O_{40}$), bem como os

sais de alumínio e ferro alcançaram 100% de conversão. Percebemos que os catalisadores baseados nos ácidos mais duros (H^+ , Al^{3+} e Fe^{3+}), segundo a teoria de Pearson, obtiveram as maiores conversões.

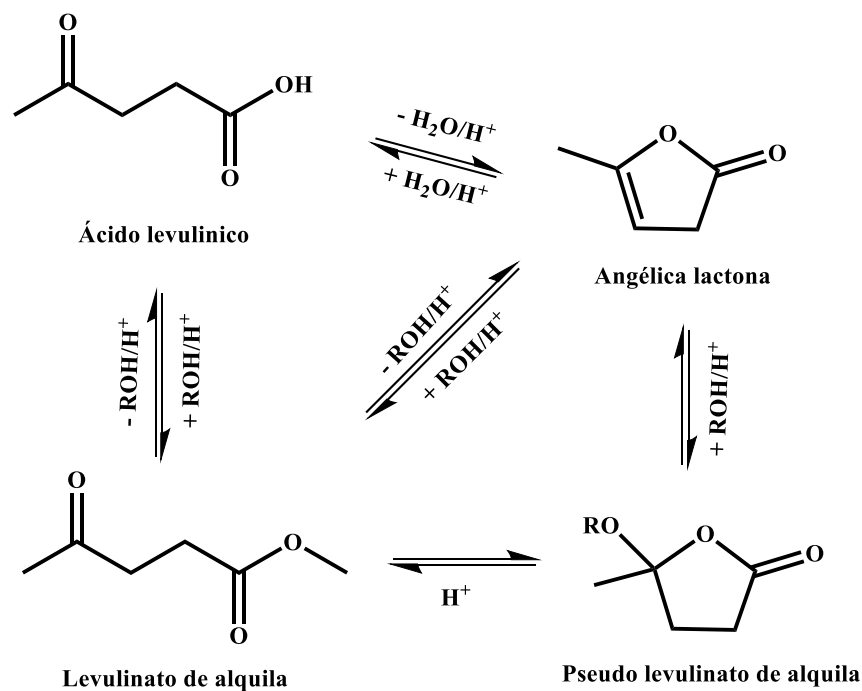
Figura 56 – Cinética de conversão do ácido levulínico na presença (e ausência) dos diferentes catalisadores.



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisadores (1 mol%), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

Sabe-se que em contato com álcoois, o ácido levulínico pode reagir para formar quatro produtos, o próprio levulinato de alquila, objetivo deste trabalho, α -angélica lactona, pelo equilíbrio com água em meio ácido, pseudo levulinato de alquila, produzido pela reação entre a α -angélica lactona e o álcool (Yin *et al.*, 2017). A figura 57 apresenta um esquema da formação desses compostos.

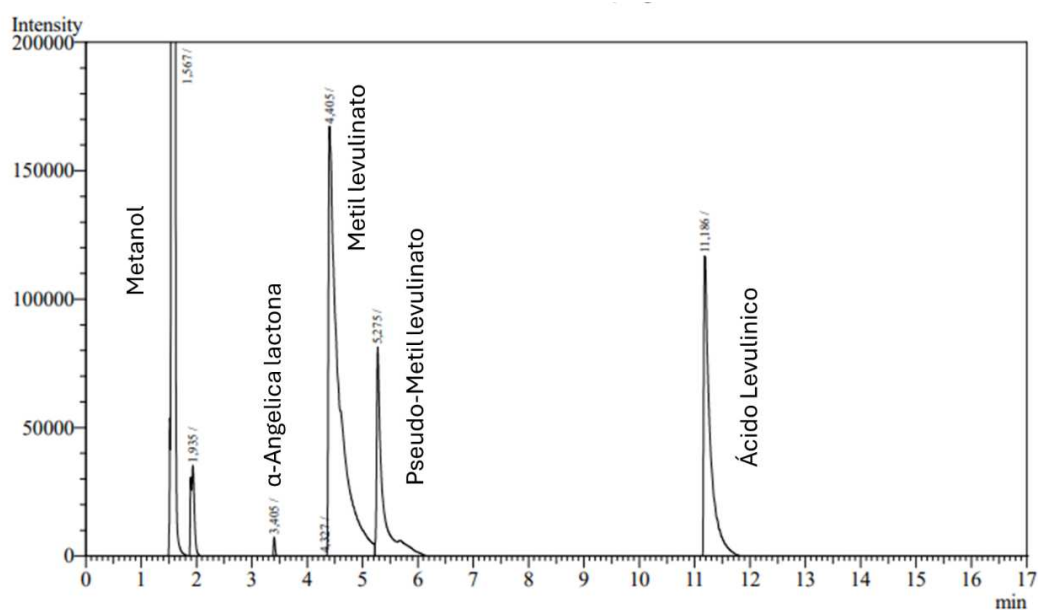
Figura 57 – Produtos derivados do ácido levulínico possíveis no sistema reacional



Fonte: Adaptado de Yi *et al.* 2017

Para identificar os produtos encontrados, alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas (GC-MS). A identificação de cada pico cromatográfico é apresentada na figura 58.

Figura 58 – Cromatograma de alíquota coletada de reação com identificação dos produtos.

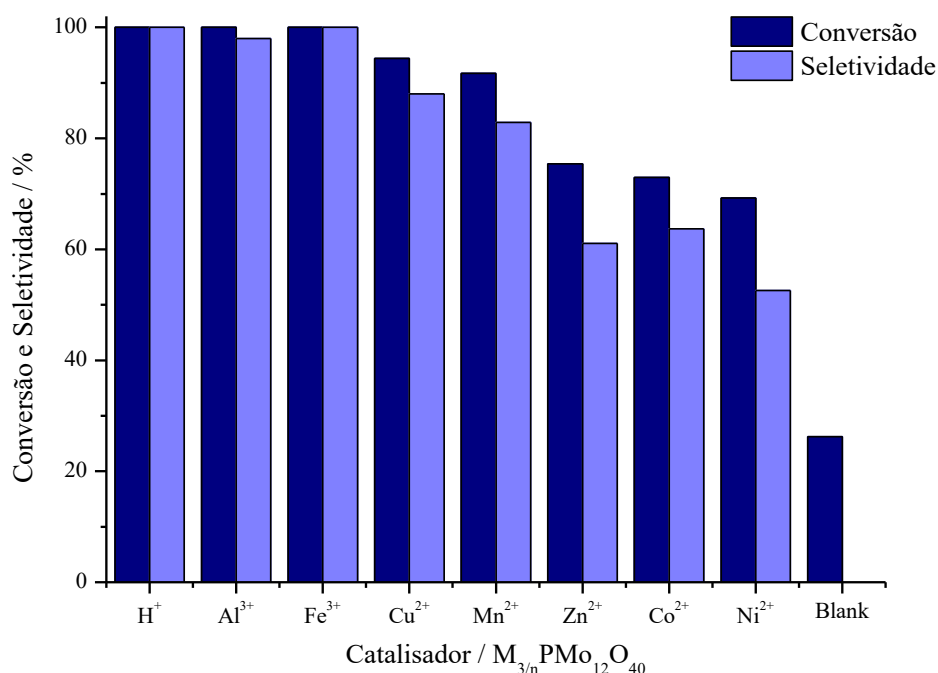


Condições de reação: ácido levulínico (4.0 mmol), metanol (9.57 mL), catalisador: $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 40 μmol), temperatura 50 °C, tempo: 30 min.

A formação de α -angélica lactona foi insignificante (< 5%) em quase todas as alíquotas analisadas, por isso, serão apresentados somente a seletividade para os levulinatos e pseudo levulinatos de alquila determinados neste trabalho.

Ao avaliar a seletividade percebemos que os catalisadores que apresentaram melhores conversões também foram aqueles que alcançaram maiores seletividades para o metil levulinato (figura 59).

Figura 59 – Conversão e seletividades finais para o levulinato de metila com os diferentes catalisadores



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisadores (1 mol%), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

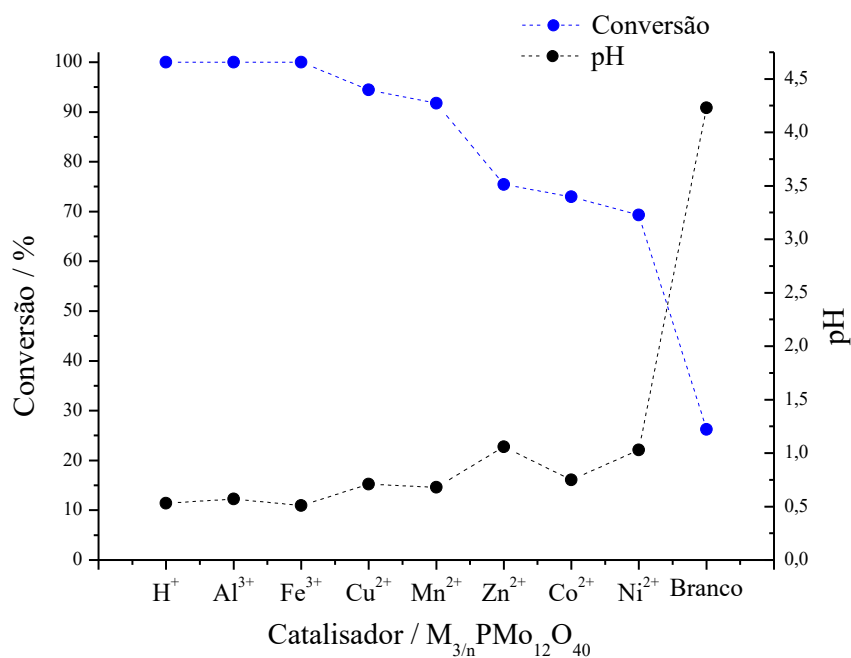
A fim de compreender o efeito dos metais presentes nesses catalisadores, o pH do meio reacional foi medido (tabela 10), nas mesmas condições iniciais de reação, porém à temperatura ambiente. Medidas de acidez de Lewis podem ser realizadas por técnicas como infravermelho de piridina, No entanto, a acidez de Lewis de um cátion metálico está relacionada à sua capacidade de reagir com um solvente prótico (como o metanol) liberando íons H^+ , que são detectados por um eletrodo de vidro.

Tabela 10 – Medidas de pH inicial do sistema reacional de esterificação do ácido levulínico

Catalisador	pH
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	0,5
AlPMo ₁₂ O ₄₀	0,6
FePMo ₁₂ O ₄₀	0,5
Cu _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	0,7
Mn _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	0,7
Zn _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	1,1
Co _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	0,8
Ni _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	1,0
Branco	4,2

Condições de análise: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisadores (1 mol%), temperatura 25 °C.

Figura 60 – comparação entre a conversão final e o pH medido para os diferentes catalisadores avaliados na esterificação do ácido levulínico



Para facilitar a comparação, a figura 60, unifica as duas medidas, conversão final e o valor de pH medido para os diferentes fosfomolibdatos avaliados na esterificação do ácido levulínico. Pode-se notar que os catalisadores que produziram o maior abaixamento do pH são aqueles que também levaram à maior conversão do substrato. Muito embora essas medidas não

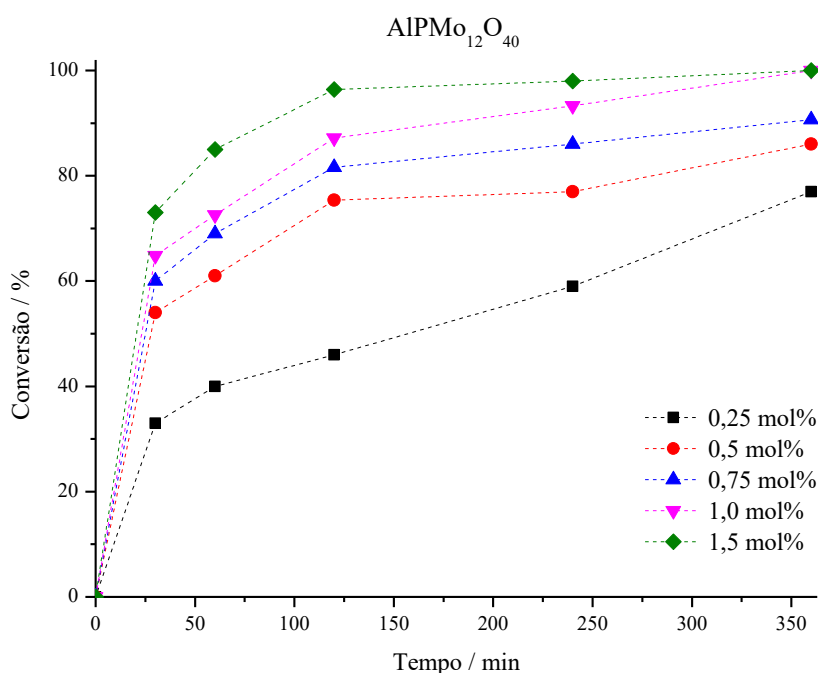
possam ser numericamente avaliadas como pH, por não estarem em solução aquosa, o comportamento dos catalisadores pode ser comparado entre si.

4.2 Variação da quantidade de catalisador

A fim de compreender as diferenças entre os melhores catalisadores encontrados na triagem da seção 4.1 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$) foi realizado o estudo do efeito da quantidade de catalisador, utilizando 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 mol% em relação ao ácido levulínico de cada um desses catalisadores, que pode ser visto nas figuras 61, 62, 63.

De um modo geral, o aumento da quantidade de catalisador promove o aumento da velocidade inicial da reação e fornece maiores conversões para os três catalisadores analisados.

Figura 61 – Efeito da quantidade de $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico

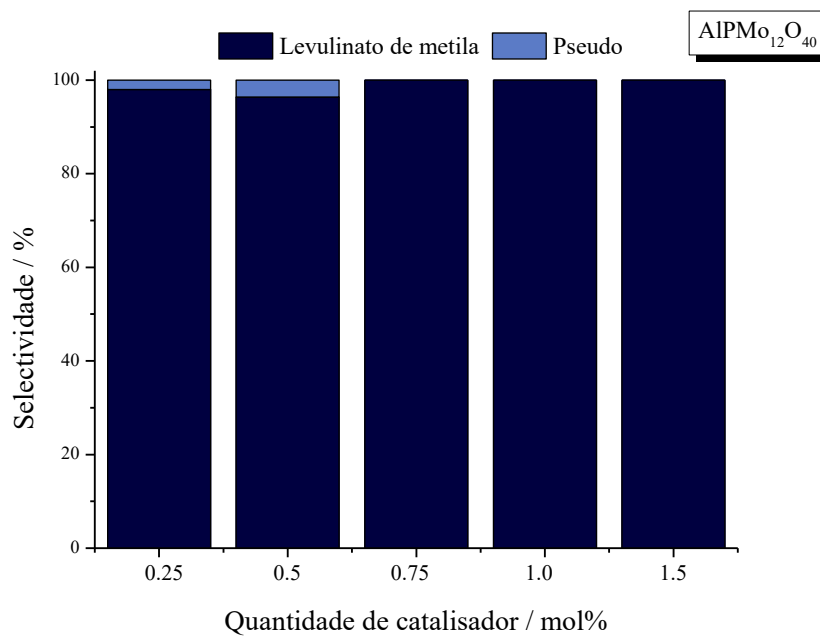


Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 a 1,5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

A seletividade é fracamente influenciada pela diminuição da quantidade de catalisador. Para verificar se uma diminuição drástica da quantidade de catalisador pode afetar a seletividade, seria necessário um teste onde houvesse uma quantidade ainda menor do

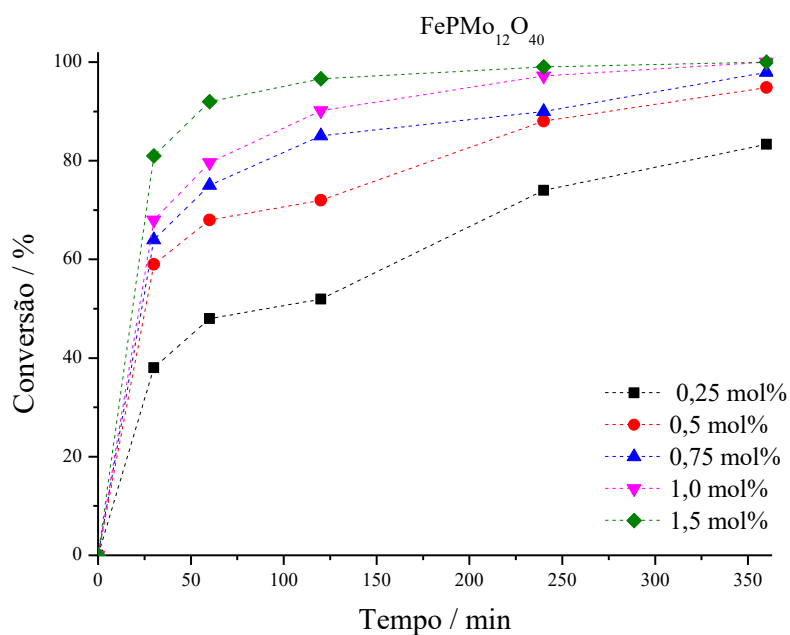
catalisador, para isso, seria necessária a diluição do catalisador, o que não foi feito neste trabalho.

Figura 62 – Seletividade final para diferentes quantidades de $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 a 1,5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

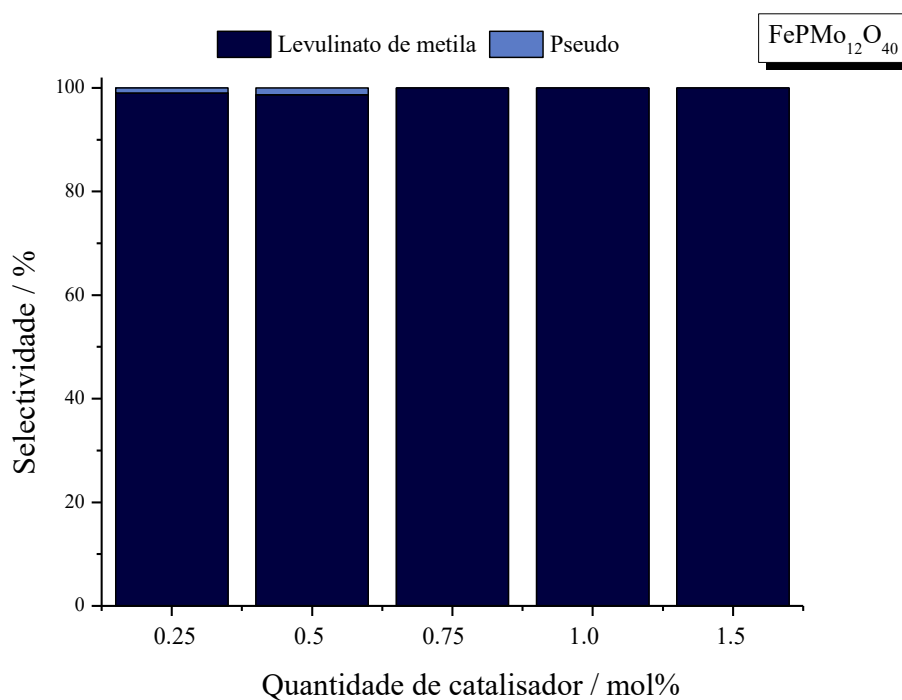
Figura 63 – Efeito da quantidade de $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 a 1.5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

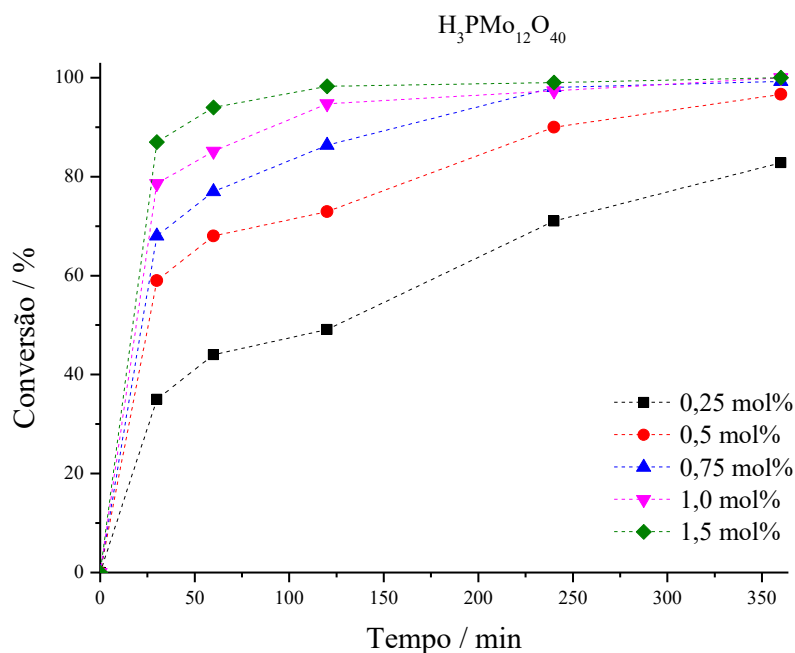
Em todas as quantidades de catalisador avaliadas, no entanto, a diferença entre os catalisadores não é significativa (<5%), uma vez que se encontram dentro do erro experimental do próprio equipamento.

Figura 64 – Seletividade final para as diferentes quantidades de $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico



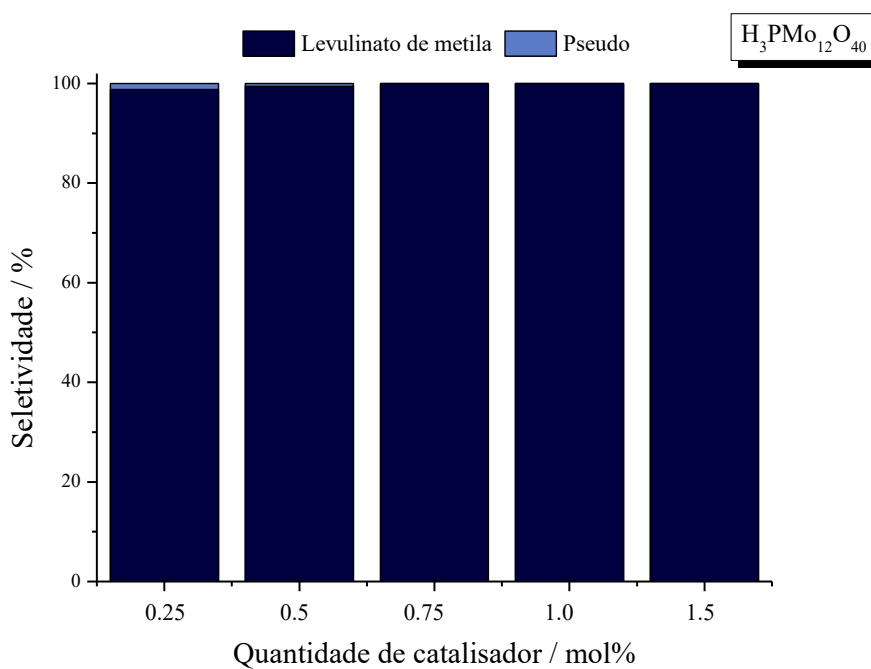
Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 a 1.5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

Figura 65 – Efeito da quantidade de $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,25 a 1,5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

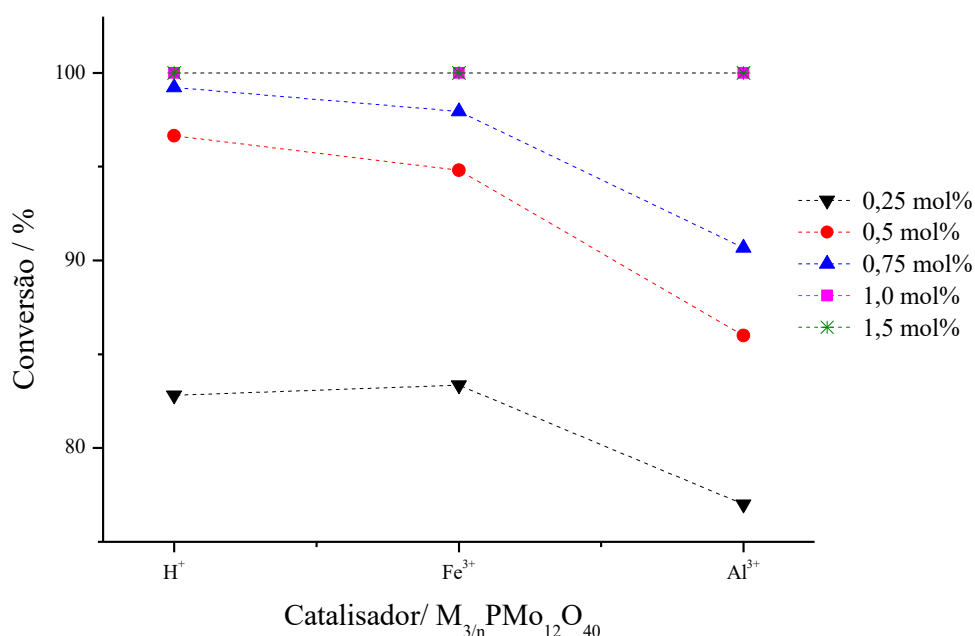
Figura 66 – Seletividade final para as diferentes quantidades de $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de esterificação do ácido levulínico



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,25 a 1,5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

Para tentar avaliar melhor esse efeito, foi feito o gráfico da figura 67, que compara a conversão final de cada um dos catalisadores com cada uma das diferentes quantidades presentes na reação, baseados nas figuras 61, 63 e 65. É possível notar que para quantidades $\leq 0,75$ mol% o $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ possui conversão menor que os demais catalisadores avaliados. Em quantidades superiores a quantidade de sítios ativos disponíveis já é suficiente para alcançar a capacidade máxima desses catalisadores.

Figura 67 – Comparação entre o efeito das quantidades de $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ na esterificação do ácido levulínico

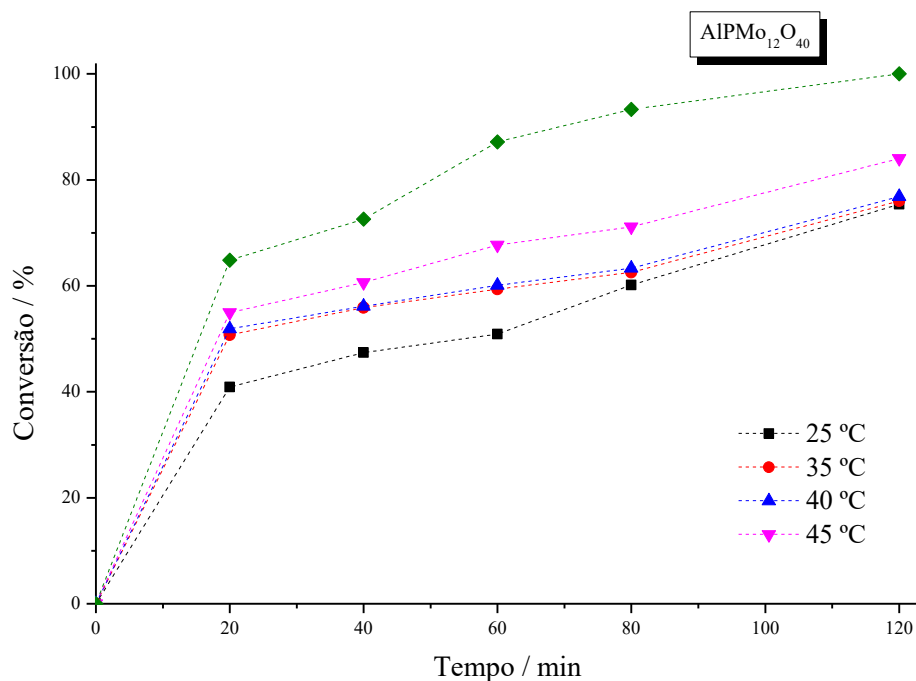


Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisadores $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, (0,25 a 1.5 mol %), temperatura 50 °C, tempo total 6h.

4.3 Efeito da temperatura

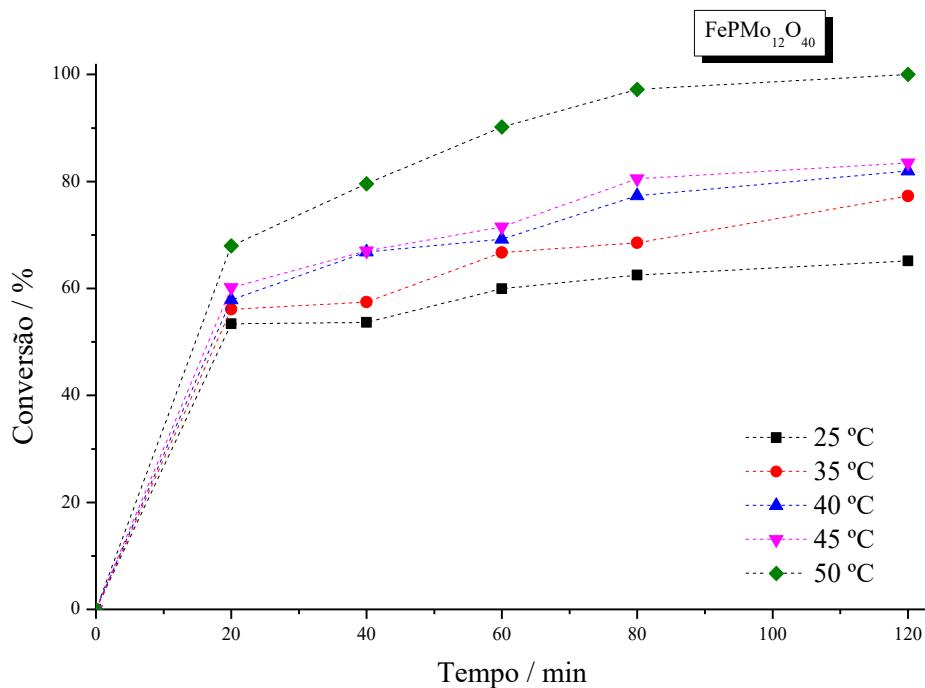
A temperatura é um parâmetro crucial na velocidade das reações. Espera-se que o aumento da temperatura ocasione no aumento da energia cinética das moléculas, e como consequência, o aumento das colisões efetivas. Para compreender o efeito desse parâmetro, foram realizados estudos onde a temperatura reacional foi mantida em 25 °C, 35°C, 40, 45 °C e 50 °C, onde optamos por seguir os estudos somente com os catalisadores de alumínio e ferro.

Figura 68 – Reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ sob diferentes temperaturas.



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,0 mol %), temperatura 25 a 50 °C, tempo total 6h.

Figura 69 – Reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ sob diferentes temperaturas



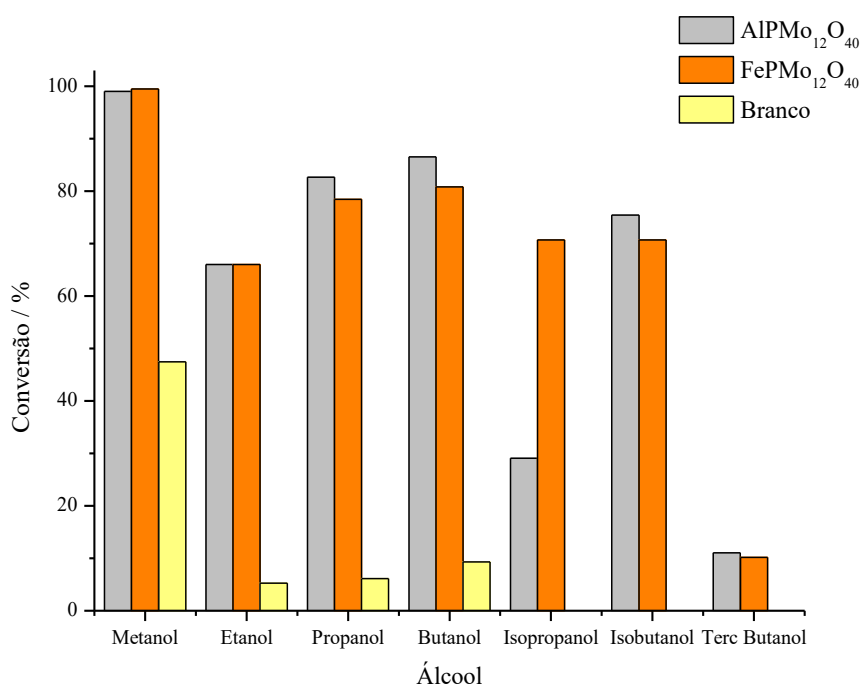
Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), metanol (9,57 mL), catalisador $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,0 mol %), temperatura 25 a 50 °C, tempo total 6h.

Como o objetivo é avaliar a influência sobre a velocidade inicial da reação, os testes foram realizados somente nas duas horas iniciais. É possível notar que, de um modo geral, o aumento da temperatura leva ao aumento da velocidade da reação, pois temos maiores conversões, nesse caso. Os resultados estão nas figuras 68 e 69.

4.4 Efeito do álcool

O álcool utilizado na reação atua não somente como solvente, mas também como reagente, uma vez que ele se condensa ao ácido levulínico. Sendo assim, diferentes álcoois podem ser utilizados nessa reação, para produzir o levulinato de alquila correspondente. Nesse estudo foram avaliados metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, isobutanol e terc-butanol com os catalisadores $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$. Os resultados de conversão e seletividade, estão presentes nas figuras 70 e 71, respectivamente.

Figura 70 – Efeito da cadeia carbônica do álcool na reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePMo}_{12}\text{O}_{40}$ e na ausência de catalisador



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), álcool (9,57 mL), catalisador (1 mol%, 40 μmol), temperatura 50°C, tempo total: 360 min.

Para compreensão desses resultados é preciso levar em conta pelo menos três efeitos, a nucleofilicidade dos álcoois, o impedimento estérico de suas cadeias carbônicas e a solubilidade

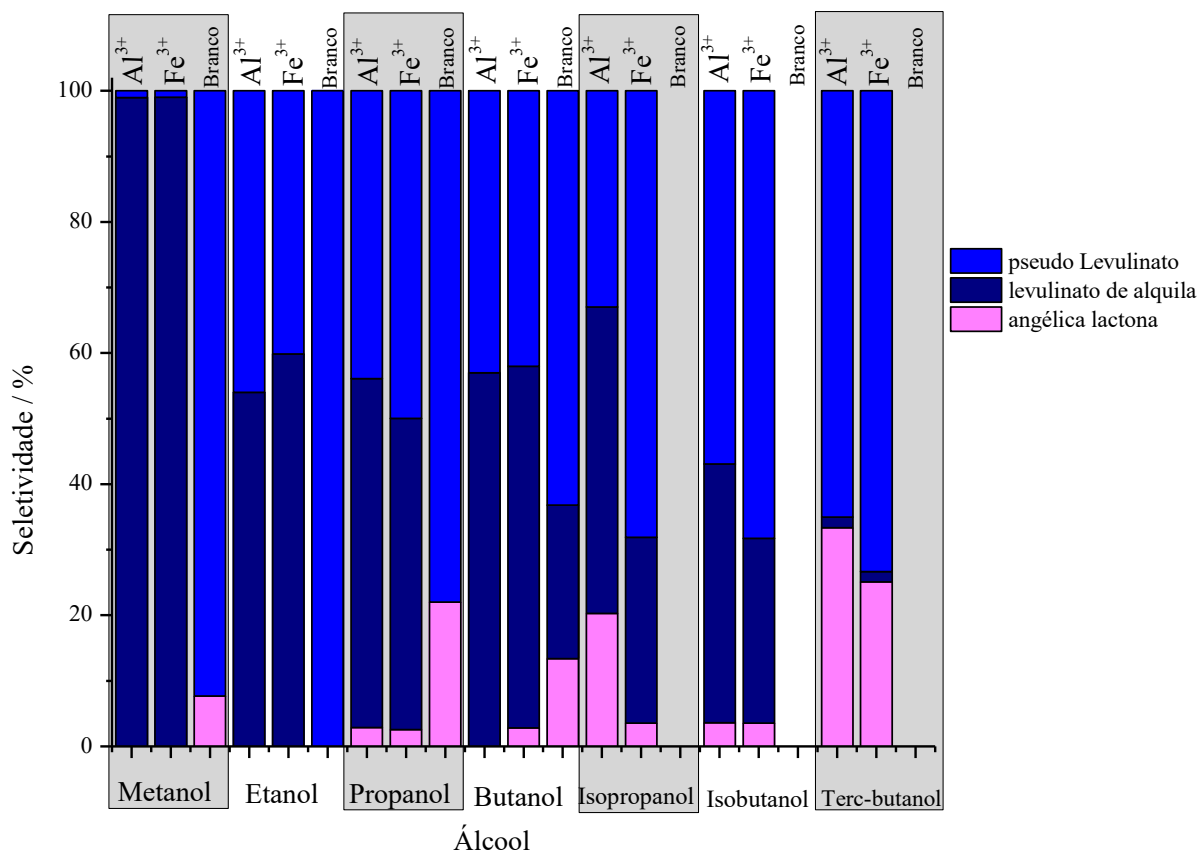
dos catalisadores. Todos os álcoois primários apresentaram conversão satisfatória (acima de 60 %). O mecanismo da reação envolve uma etapa onde o oxigênio do álcool ataca a carbonila do ácido levulínico, os álcoois primários oferecem menor impedimento estérico, por isso, a substituição nucleofílica é facilitada em relação aos álcoois secundários e terciários. Os álcoois terciários tendem a sofrer eliminação, nesse tipo de reação, por isso, o terc-butanol apresentou baixíssima conversão (<15%). O isobutanol, mesmo sendo um álcool primário, possui ramificação que aumenta o impedimento estérico, por isso, apresenta a menor conversão entre esses álcoois. Além disso, o aumento da cadeia carbônica leva ao aumento da nucleofilicidade dos álcoois, o que faz com o ataque à carbonila fique. O metanol, apesar de possuir a menor cadeia carbônica, o que o torna menos nucleofílico, ofereceu maior solubilidade aos catalisadores, o que aumenta a disponibilidade de sítios ativos.

Da Silva, Galdino e Chaves observaram uma variação muito pequena variação na conversão do ácido levulínico quanto houve variação dos álcoois primários. Também observou melhor conversão do butanol do que do propanol.

Esse estudo apresentou resultados diferentes daqueles comumente reportados na literatura, (Da Silva, *et al*, 2021) o que sugere que é preciso avaliar esse efeito com maior minúcia.

É possível notar que as reações não catalisadas (branco) não levam à produção de levulinatos de alquila.

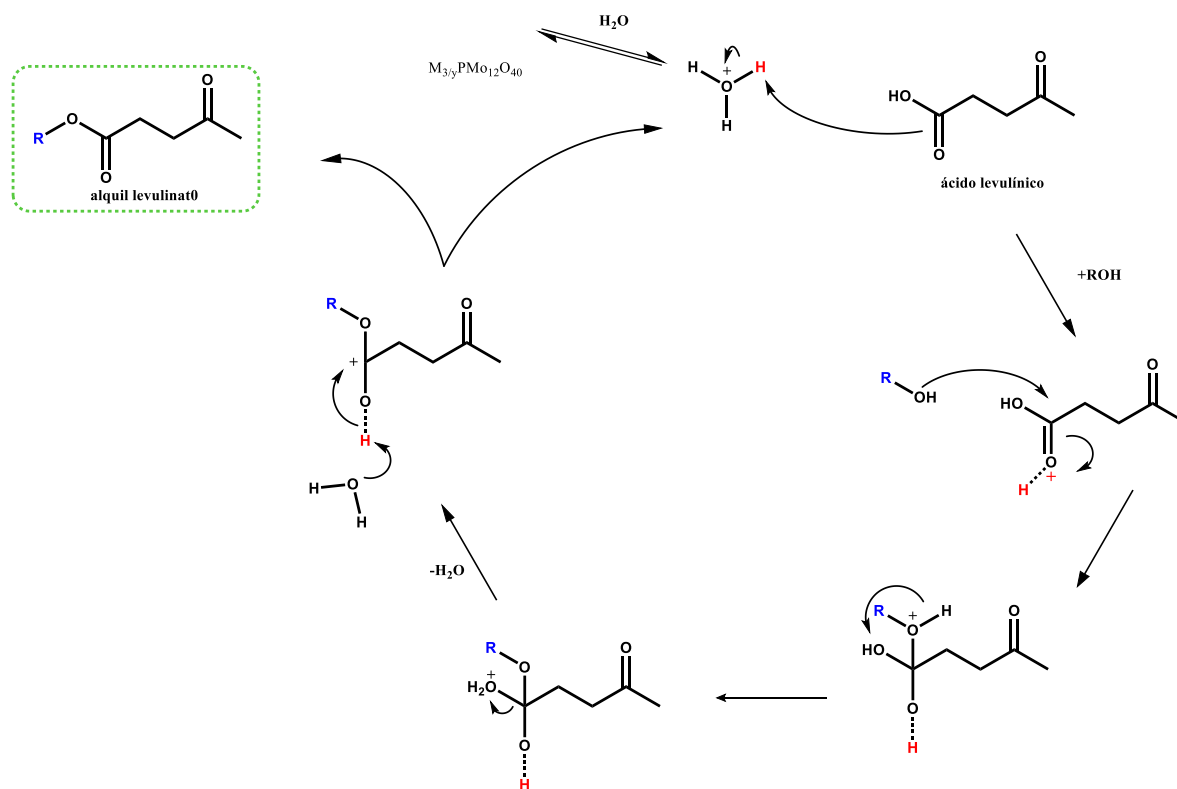
Figura 71 – Seletividade final para os diferentes álcoois avaliados na reação de esterificação do ácido levulínico



Condições de reação: ácido levulínico (4,0 mmol), álcool (9,57 mL), catalisador (1 mol%, 40 μ mol), temperatura 50°C, tempo total: 360 min.

4.5 Mecanismo de esterificação

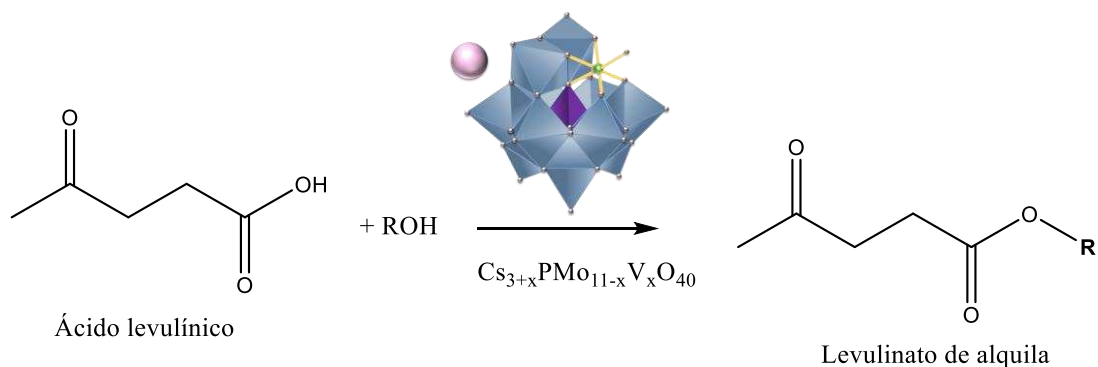
Um possível mecanismo para essa reação tem início com a protonação da carboxila, o que pode ocorrer, nesse caso, por meio do ataque ao íon hidrônio, formado pela interação entre moléculas de água e o catalisador, o que torna o carbono da carbonila mais eletrofílico. Em seguida, ocorre a adição nucleofílica do álcool ao carbocátion formado. A eliminação de água leva à formação do éster. A figura 72 apresenta um mecanismo para a reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $M_{3/n}PMO_{12}O_{40}$.

Figura 72 – Proposta de mecanismo para reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $M_{3/n}PMo_{12}O_{40}$ 

Fonte: autoria própria.

5 RESULTADOS PARTE II

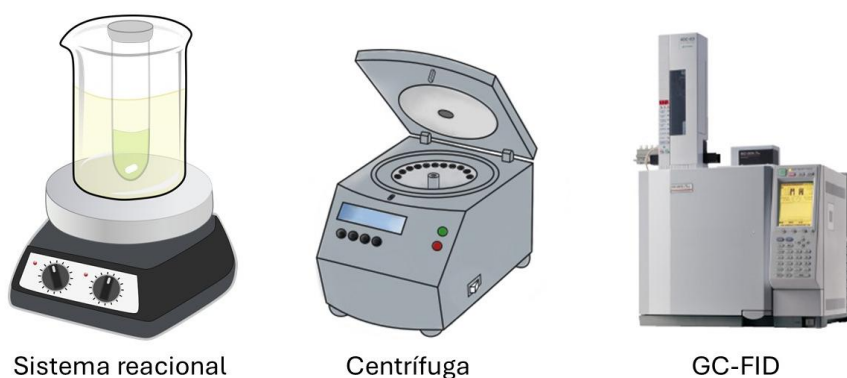
Com o objetivo de desenvolver uma metodologia de produção dos levulinatos de alquila baseada em catalisadores heterogêneos e capaz de produzir levulinatos com maiores cadeias carbônicas, foram feitos testes com catalisadores do tipo $Cs_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, utilizando o álcool butílico como solvente e reagente. A figura 73 sumariza esse processo.

Figura 73 – Esquema de produção de levulinatos de alquila catalisados por $Cs_{3-x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ 

Fonte: autoria própria

As condições reacionais analisadas podem levar a grande perda de solvente (butanol) por evaporação, para contornar essa limitação foi utilizado um tubo selado, conforme ilustrado na figura 74. Após resfriamento, a mistura reacional foi centrifugada a 3500 rpm durante 7 minutos e em seguida a alíquota foi retirada e levada para análise por cromatografia gasosa. Somente a alíquota final da reação foi analisada.

Figura 74 – Sistema reacional utilizado para testes catalíticos de esterificação do ácido levulínico com butanol.



Fonte: autoria própria

5.1 Variação da quantidade de vanádio nos catalisadores

Os catalisadores utilizados possuem fórmula geral $Cs_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, onde $X= 1, 2$ ou 3 . Para verificar o efeito da quantidade de vanádio no processo catalíticos, todos os catalisadores foram avaliados sob as mesmas condições.

Na figura 73 podemos perceber que a formação da lacuna com inserção de um átomo de vanádio na estrutura levou ao aumento da conversão, no entanto, o aumento da quantidade de vanádio na estrutura levou a diminuição da conversão. O mesmo comportamento se repete na figura 76, ao avaliarmos a seletividade da reação. O catalisador $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$ apresentou tanto melhor conversão como melhor seletividade para o levulinato de butila.

Além da composição, a adição de vanádio à estrutura também afeta a área superficial e a formação de poros dos catalisadores. Como apresentado no trabalho de Da Silva e Ribeiro (2024), todos os catalisadores avaliados nesse estudo possuem baixa área superficial ($< 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sendo a maior área do catalisador $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ($104,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a medida em que ocorre o aumento da quantidade, há um decréscimo na área superficial, essas informações estão presentes na tabela 11. O mesmo comportamento é observado para o volume de poros. Essas

propriedades podem ser determinantes em catálise heterogênea, uma vez que maiores áreas superficiais podem levar ao maior contato entre os reagentes e o catalisador.

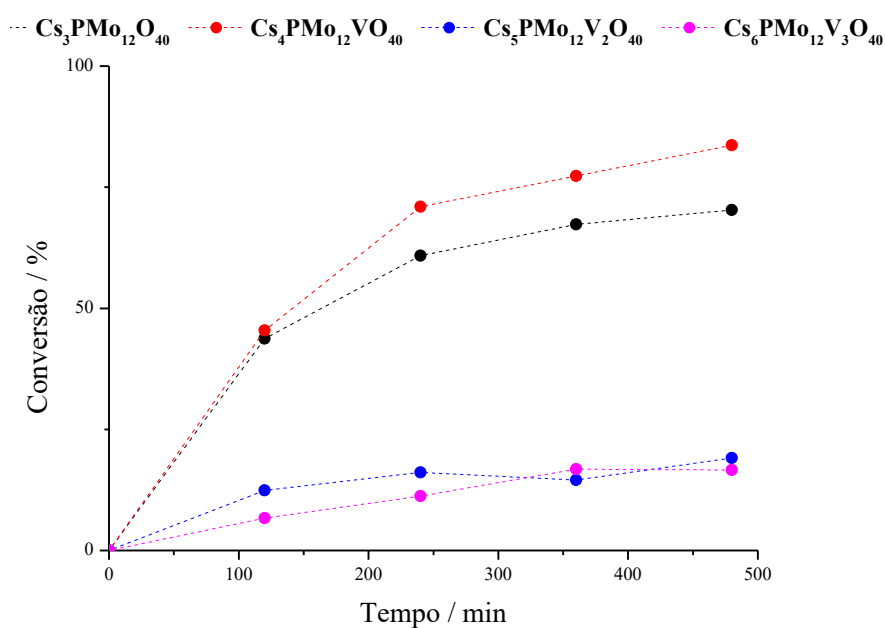
Tabela 11 – Propriedades de textura dos catalisadores $Cs_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$

Catalisador	Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume de poros ($m^3 \cdot g^{-1}$) $\times 10^{-3}$	Diâmetro de poros (Å)
$Cs_3PMo_{12}O_{40}$	104.1	37.3	2.0
$Cs_4PMo_{11}VO_{40}$	55.6	17.4	3.5
$Cs_5PMo_{10}V_2O_{40}$	4.1	1.0	3.1
$Cs_6PMo_9V_3O_{40}$	3.0	0.5	3.1

Fonte: Da Silva e Ribeiro, 2024.

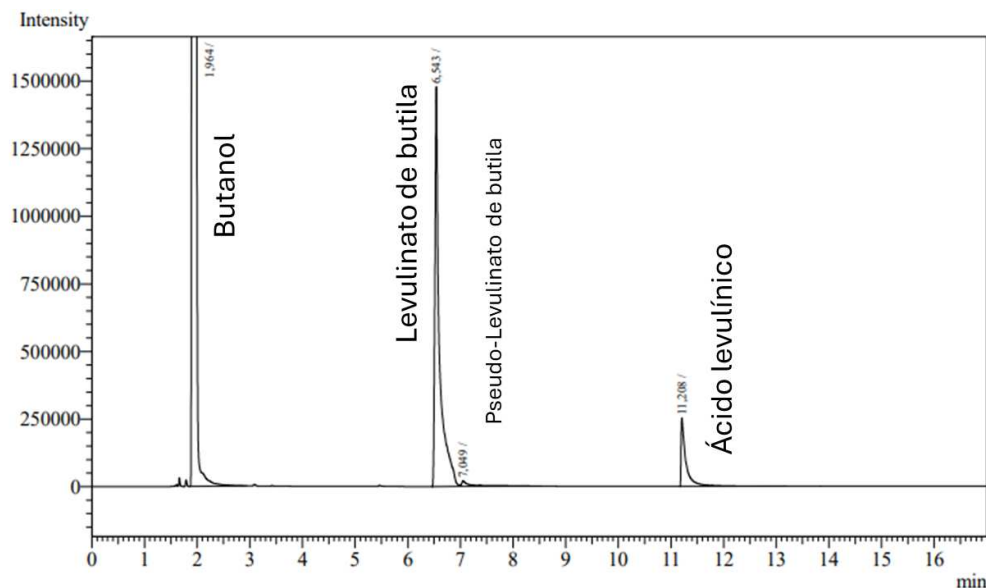
Apesar do $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ possuir a maior área superficial dentre os catalisadores testados, o catalisador $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$ apresentou a melhor conversão (80 %) como visto na figura 75. Os dados indicam que a presença do vanádio na estrutura melhora a conversão, mas a formação de duas ou três lacunas para inserção do vanádio passa a prejudicar a conversão. Além disso também houve menor seletividade para o levulinato de butila.

Figura 75 - Efeito da variação da quantidade de vanádio na reação de esterificação do ácido levulínico



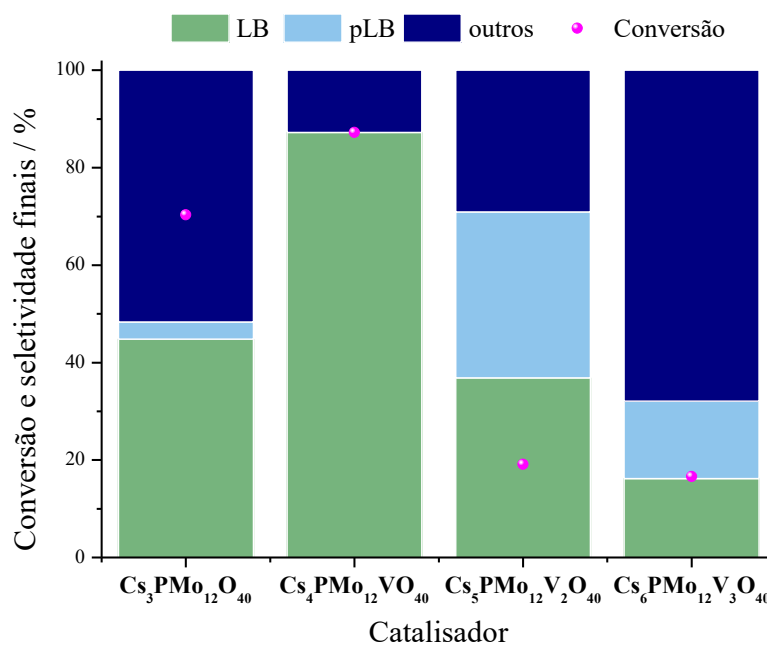
Condições de reação: ácido levulínico (2,0 mmol). catalisadores (1,0 mol%), solvente: butanol (9,57 mL), temperatura de 80°C.

Figura 76 – Principais produtos obtidos na esterificação do ácido levulínico com butanol catalisada por $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$



Condições de reação: ácido levulínico (2,0 mmol). Catalisador $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (1,0 mol%), solvente: butanol (4,79 mL), temperatura de 80°C.

Figura 77 – Seletividade e conversão finais para a reação de esterificação do ácido levulínico com catalisadores $\text{Cs}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$



Condições de reação: ácido levulínico (1,0 mmol). catalisadores (1,0 mol%), solvente: butanol (4,79 mL), temperatura de 80°C.

5.2 Variação da quantidade de catalisador

O catalisador $C_4PMo_{11}VO_{40}$ foi escolhido para os estudos da influência dos demais parâmetros de reação. Ao avaliarmos o efeito da quantidade de catalisador foi possível perceber que o aumento da quantidade de catalisador leva ao aumento da conversão, porém a diferença passa a ser cada vez menos significativa. Esse é um comportamento esperado, uma vez que maiores quantidades de catalisador fornecem também mais sítios ativos disponíveis para o contato com os reagentes. A seletividade para o levulinato de butila não foi influenciada pela quantidade de catalisador, uma vez que se manteve com pequena variação entre as diferentes quantidades de catalisador avaliadas. As reações não catalisadas não produziram o levulinato de butila.

Tabela 12 – Efeito da quantidade de catalisador na conversão de ácido levulínico a levulinato de butila.

Quantidade de catalisador	Conversão (%)	Seletividade butil-levulinato (%)
Branco (4h)	1,8	0
Branco (8h)	3,6	0
0,5 mol%	62,4	97,3
1,0 mol%	84,7	94,1
2,0 mol%	94,5	97,9
3,0 mol%	97,8	97,1

Condições de reação: Ácido Levulínico (2,0 mmol), catalisador: $C_4PMo_{11}VO_{40}$, solvente: butanol (4,79 mL), volume total: 5,0 mL, tempo de reação: 8h e temperatura: 80 °C

5.3 Efeito da temperatura

Os testes de variação da temperatura foram realizados com apenas duas horas de duração, pois o objetivo é avaliar a conversão inicial da reação. Foi possível perceber que a temperatura exerce um papel fundamental na velocidade da reação. Esse comportamento é esperado, uma vez que o aumento de temperatura leva ao aumento da energia cinética e dos choques efetivos entre as moléculas. Ao variarmos de 50 °C para 90 °C, a conversão passou de 22,8 para 65,3%.

Tabela 13 – Conversão e seletividade de levulinato de butila de acordo com a variação de temperatura.

Temperatura	Conversão (%)	Seletividade butil-levulinato (%)
50 °C	22,8	46,7
60 °C	34,0	47,0
70 °C	46,9	54,4
80 °C	65,5	65,1
90 °C	65,3	58,2

Condições de reação: Ácido Levulínico (2,0 mmol), catalisador: $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, solvente: butanol (4,79 mL), volume total: 5,0 mL, tempo de reação: 8h e temperatura: 50 - 90 °C.

5.4 Efeito da variação do álcool

Outros levulinatos de alquila são de interesse industrial. Para estender essa reação a outros álcoois, é preciso entender qual a conversão e seletividades destes. Neste caso foram avaliados cinco álcoois primários; metanol, etanol, propanol, butanol e isobutanol, além de um álcool secundário; isopropanol e um álcool terciário, terc-butanol. Foi utilizado $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, na proporção de 1 mol% em relação ao ácido levulínico e temperatura de 80 °C.

Tabela 14 – Efeito da variação do álcool na conversão do ácido levulínico a levulinato de butila

Álcool	Conversão (%)	Seletividade para alquil levulinato (%)
Metanol	100	96,0
Metanol (sem catalisador)	49,0	4,0
Etanol	79,6	90,7
Etanol (sem catalisador)	30,9	4,1
Propanol	82,2	100,0
Propanol (sem catalisador)	18,2	51,8
Butanol	83,6	87,2
Butanol (sem catalisador)	20	0
Isopropanol	32,6	52,5
Isopropanol (sem catalisador)	22,3	1,7
Isobutanol	41,8	50,2

Álcool	Conversão (%)	Seletividade para alquil levulinato (%)
Isobutanol (sem catalisador)	8,3	52,5
Terc-butanol	20,8	0,6
Terc-butanol (sem catalisador)	10,2	0

Condições de reação: Ácido Levulínico (2,0 mmol), catalisador: Cs₄PMo₁₁VO₄₀, solvente: variável (4,79 mL), volume total: 5,0 mL, tempo de reação: 8h e temperatura: 80 °C

Os resultados presentes na tabela 14 mostram efeito semelhante ao encontrado na primeira parte desta seção, com maior conversão obtida com metanol, seguida de um comportamento de conversão crescente do etanol ao butanol, seguida por uma menor conversão do isobutanol, neste caso, esse resultado é esperado, por ser tratar de um álcool ramificado. Um comportamento semelhante foi obtido para as reações não catalisadas. O álcool terciário não foi capaz de produzir o terc-levulinato, além de ter apresentado baixa conversão do substrato.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELEYE, A. T. *et al.* A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals. *Aims Energy*, v. 7, n. 2, p. 165-185, 2019.

APPATURI, J. N. *et al.* Recent advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of alkyl levulinate biofuel additives from renewable levulinic acid: A comprehensive review. *Fuel*, v. 323, p. 124362, 2022.

BART, H. J. *et al.* Kinetics of Esterification of Levulinic Acid with N-Butanol by Homogeneous Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 1, p. 21–25, 1994.

DA SILVA, M. J.; RIBEIRO, C. J. Cs₄PMo₁₁VO₄₀-Catalyzed Glycerol Ketalization to Produce Solketal: An Efficient Bioadditives Synthesis Method. *Processes*, v. 12, n. 5, p. 854, 2024.

DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. A.; BATALHA, D. C. Furfural and Levulinic Acid: Synthesis of Platform Molecules from Keggin Heteropolyacid-Catalyzed Biomass Conversion Reactions. *Reactions*, v. 5, n. 2, p. 361-378, 2024.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and applications of alkyl levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, n. 6, p. 1338-1352, 2014.

DE SANTI, V. *et al.* Novel Brønsted Acidic Deep Eutectic Solvent as Reaction Media for Esterification of Carboxylic Acid with Alcohols. *Tetrahedron Letters*, v. 53, n. 38, p. 5151–5155, 2012

GAIKWAD, R. P. *et al.* Photocatalytic one-pot conversion of aldehydes to esters and degradation of rhodamine B dye using mesoporous graphitic carbon nitride. *ACS Applied Nano Materials*, v. 6, n. 3, p. 1859-1869, 2023.

GIRISUTA, B., HEERES, H. J. Levulinic Acid from Biomass: Synthesis and Applications. In: Fang, Z., Smith, Jr., R., Qi, X. (eds) *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources. Biofuels and Biorefineries*. Singapore: Springer, 2017.

GUZMÁN, I. *et al.* Levulinic Acid Production Using Solid-Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 55, p. 5139–5144, 2016.

KHAN, M. A. *et al.* Comprehensive review on effective conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-16, 2023.

LI, X. *et al.* Efficient catalytic production of biomass-derived levulinic acid over phosphotungstic acid in a deep eutectic solvent. *Ind. Crops Prod.* v. 145, p. 112154, 2020.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of Free Fatty Acids Using Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 9, p. 892–895, 2008.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 2, p. 198-214, 2011.

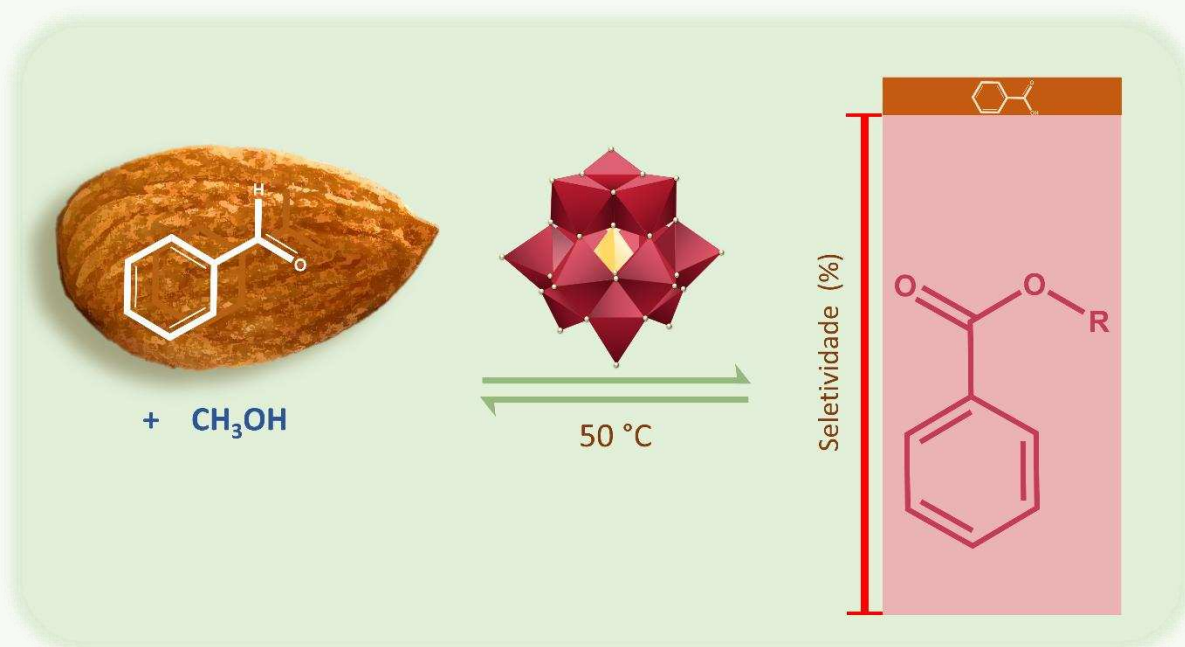
SERT, M. Catalytic effect of acidic deep eutectic solvents for the conversion of levulinic acid to ethyl levulinate. *Renewable energy*, v. 153, p. 1155-1162, 2020.

YI, X.; AL-SHAAL, M. G.; CIPTONUGROHO, W.; DELIDOVICH, I.; WANG, X.; PALKOVITS, R. Synthesis of butyl levulinate based on α -angelica lactone in the presence of easily separable heteropoly acid catalysts. *ChemSusChem*. V. 10, n° 7, p. 1494-500, 2017.

ZAI, Y.; FENG, Y.; ZENG, X.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L. Synthesis of 5-Aminolevulinic Acid with Nontoxic Regents and Renewable Methyl Levulinate. *RSC Advances*. v. 9, p. 10091, 2019

Seção IV

Esterificação do benzaldeído catalisada por silicotungstatos metálicos

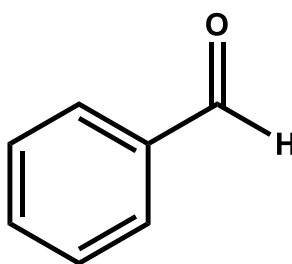


1 INTRODUÇÃO

1.1 Benzaldeído

O benzaldeído é um composto orgânico que possui fórmula química C_7H_6O e apresenta odor característico de amêndoas. Sua estrutura, representada na figura 78, contendo um anel benzeno ligado a um grupo aldeído.

Figura 78 – Fórmula estrutural do benzaldeído



Benzaldeído

Fonte: autoria própria

O benzaldeído de origem natural é encontrado principalmente em amêndoas, mas também pode ser extraído da semente de damasco, da ameixa e do pêssego (Verma *et al.*, 2017). Industrialmente, ele pode ser produzido a partir da oxidação do tolueno com ar, processo com rendimento baixo, e pela hidrólise do cloreto de benzila (Opgrande *et al.*, 2000; Satrio, Doraiswamy, 2001).

O benzaldeído é uma das moléculas mais importantes da indústria de aromas (Verma *et al.*, 2017). Suas principais características incluem a solubilidade em solventes orgânicos e sua tendência a reagir com compostos nucleofílicos. Esse composto é utilizado como intermediário na síntese de diversos produtos, como perfumes, corantes e aromatizantes (Opgrande *et al.*, 2000; Satrio, Doraiswamy, 2001).

Derivados do benzaldeído podem atuar como inibidores de aldose redutase, enzima catalisa a produção de sorbitol e pode causar retinopatia, neuropatia e nefropatia. Os testes em bovinos mostram o efeito inibidor do 4-fenilbenzaldeído e do 2-bromobenzaldeído (SENGUL, 2023).

1.2 Esterificação do benzaldeído

Os ésteres em geral possuem sabor e aroma frutados ou florais, isso faz com que sejam muito utilizados como agentes aromatizantes e flavorizantes, além disso possuem um grande potencial para criação de produtos químicos como lubrificantes e biocombustíveis renováveis. Esses compostos são formados principalmente por reações entre ácido carboxílicos e álcoois, processo catalisado por ácidos. Muitas vezes é utilizado o ácido sulfúrico, um ácido inorgânico líquido, que gera problemas como o resíduo a ser neutralizado, problemas com segurança no transporte e manuseio desse ácido (Stratford, Eklund, 2003; Opong *et al.*, 2022).

Outra metodologia possível para a síntese de ésteres utiliza aldeídos como reagentes de partida, no entanto a esterificação ocorre em duas etapas, primeiro é formado o ácido benzoico, que é extraído e purificado e em seguida é esterificado. Esse tipo de metodologia torna o processo moroso, com geração de grande quantidade de resíduos, subprodutos e uso de reagentes tóxicos (Zheng, et al, 2023).

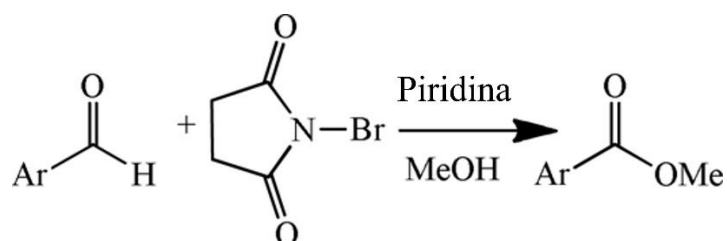
Além da metodologia, a escolha do oxidante é fundamental para garantir bons rendimentos de éster. O oxigênio molecular, muito embora não gere produtos tóxicos, tem uso complicado devido as condições reacionais exigidas, como a necessidade de estrutura adequada para armazenagem segura, uso de altas pressões de gás no meio reacional e a necessidade de radiação UV ou outros iniciadores radicalares (Liu *et al.*, 2020). Outros oxidantes comuns são os permanganatos e cromatos, além de tóxicos, geram efluentes que precisam ter destinação correta (Qian; Shao; Huang, 2002). O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante barato, brando (em baixas concentrações) e ambientalmente benigno por gerar apenas água como subproduto, requerendo o uso de catalisadores para realização das transformações (Qian; Shao; Huang, 2002).

O foco deste estudo é o benzoato de metila, um composto com odor floral adocicado que faz com que seja utilizado atualmente em fragrâncias e como saborizante em produtos alimentícios, como gomas de mascar. Além disso, é encontrando como conservante em cosméticos e produtos de cuidados pessoais, como xampus, sabonetes líquidos, enxaguantes bucais, perfumes, tinturas de cabelo e cosméticos (Bickers *et al.*, 2003; Mostafiz, Hassan, Lee, 2022). É encontrado em muitas plantas e seguem em andamento, pesquisas sobre seu potencial inseticida, sendo caracterizado como um biopesticida (Mostafiz, Hassan, Lee, 2022; Feng, Zhang, 2017).

O benzoato de metila pode ser produzido pela esterificação do benzaldeído. Vários sistemas catalíticos foram explorados para facilitar esta reação sob condições amenas e verdes. O trabalho de Gaikward e colaboradores (2023) envolve o uso de fotocatalisadores isentos de metal, como nitreto de carbono grafítico mesoporoso (mpg-C₃N₄) para a esterificação de benzaldeído substituído sob irradiação de luz visível em temperatura ambiente. Além disso, nanopartículas de ouro suportadas foram investigadas para a conversão fotocatalítica direta de aldeídos em ésteres, incluindo benzaldeído, sob irradiação de luz visível (Zhang, *et al.*, 2014). Estes estudos destacam o potencial dos métodos fotocatalíticos para processos eficientes de esterificação.

O estudo de Agrawal, Adimurthy e Ghosh (2012) foi utilizado um sistema de oxidação de aldeídos aromáticos com uso de N-bromosuccinimida e piridina, conforme figura 79. Nesse estudo, foi possível obter conversão de 83%, com 100 % de seletividade para o benzoato de metila. Apesar dos autores considerarem o processo como “bromo verde”, o uso de piridina é bastante problemático do ponto de vista de saúde humana. A inalação da piridina pode causar vertigem, irritação nas vias aéreas e nos olhos e em casos de contato prolongado, pode ocorrer vômito, náusea e até perda de consciência.

Figura 79 – Sistema de produção de ésteres derivados de aldeídos aromáticos proposto por de Agrawal, Adimurthy e Ghosh.



Fonte: adaptado de Agrawal, Adimurthy e Ghosh (2012)

Patel, Pathan e Prakashan (2016) utilizaram o catalisador de Cs suportado em ZrO₂ de fosfotungstato substituído com níquel (CsPW₁₁Ni), para realizar esse processo, obtendo uma conversão de 63% e seletividade de 79% depois de 6 horas. Além disso, o catalisador foi recuperado e reutilizado até três ciclos sem perda significativa de conversão e seletividade do produto desejado. Nanopartículas de Au suportadas por CeO₂ mesoporosas têm sido utilizadas como catalisadores para a esterificação oxidativa de benzaldeído para produzir ésteres aromáticos de alto valor agregado sob condições de reação suaves (Zhang, 2023). Da mesma forma, catalisadores de ácido fosfomolibdico dopado com vanádio mostraram alta atividade e

seletividade na esterificação oxidativa *one-pot* de benzaldeído com peróxido de hidrogênio (Silva *et al.*, 2022).

O uso de catalisadores sólidos, tais como catalisadores heteropoliácidos dopados com nióbio ou vanádio, tem sido explorado para as reações de oxidação e acetalização de aldeídos, incluindo benzaldeído, em meio alcoólico (Silva *et al.*, 2022). Estas rotas alternativas de síntese visam abordar preocupações económicas e ambientais associadas aos métodos tradicionais. Em resumo, a esterificação do benzaldeído tem sido investigada utilizando vários sistemas catalíticos, incluindo fotocatalisadores, nanopartículas metálicas e catalisadores sólidos, para alcançar uma conversão eficiente e seletiva em ésteres. Para além da via de produção química, o benzoato de metila pode ser produzido por processos biológicos, como por meio de fermentação, como *Saccharomyces cerevisiae* (Sun, *et al.*, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo desta seção foi avaliar a atividade catalítica dos sais fosfomolibdatos de metais $M_{4/x}SW_{12}O_{40}$ (onde $M = Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ou Zn^{2+} e x é o número de oxidação do metal) na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído;
- Avaliar o efeito dos parâmetros de reação na conversão e na seletividade dos produtos formados nessa reação, como a variação da quantidade de catalisador e de oxidante, variação da temperatura;
- Comparar o comportamento cinético da reação conduzida com e sem a adição de catalisador;
- Determinar e caracterizar os principais produtos formados na reação por meio de análises de GC-MS.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

A tabela 15 apresentada todos os reagentes utilizados. Foram obtidos de fontes comerciais com alto grau de pureza, foram utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 15 – Lista de reagentes utilizados nas reações de esterificação do benzaldeído

Reagente	Marca	Pureza mínima (%)
Benzaldeído	Sigma-Aldrich	99,0
Peróxido de Hidrogênio	Êxodo científica	34,0
Metanol	Alphatec	98,0
Etanol	Neon	99,0
Propanol	Dinâmica	99,5
Isopropanol	Êxodo científica	99,5
Butanol	Êxodo científica	99,4
Isobutanol	Vetec	99,5
Tercbutil álcool	Vetec	99,5

3.2 Procedimento utilizado para esterificação oxidativa do benzaldeído

As reações foram realizadas no mesmo sistema descrito no capítulo II, seção 3.4, mas nesse caso foram usadas quantidades conhecidas de benzaldeído e peróxido (razão molar BZA:peróxido de 1:1 a 1:3) foram adicionadas ao reator e o volume foi completado com o álcool escolhido. A solução foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 50 °C. Então, o catalisador ácido adequado (i.e., $Al_{1.33}SiW_{12}O_{40}$, $Mn_2SiW_{12}O_{40}$, $Fe_{1.33}SiW_{12}O_{40}$, $Co_2SiW_{12}O_{40}$,

$\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (de 0,05 mol% a 1,0 mol %) foi adicionado e a reação foi conduzida por 2 h.

O progresso das reações também foi monitorado por retirada de alíquotas que foram analisadas por cromatografia gasosa, conforme descrito no capítulo IV, seção 3.4. A análise quantitativa também seguiu a metodologia apresentada anteriormente.

4 RESULTADOS

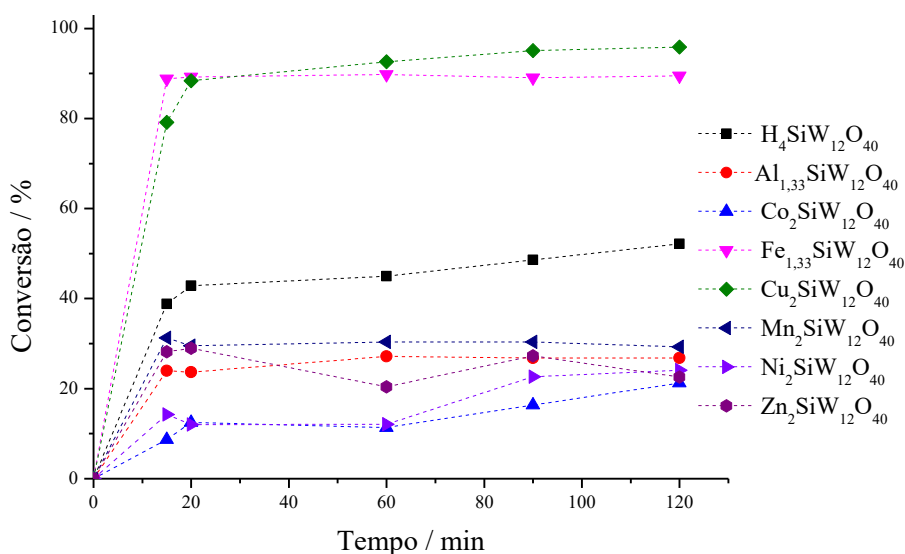
4.1 Efeito da natureza do catalisador

As condições reacionais iniciais foram escolhidas com base na literatura (Da Silva, Rodrigues, 2020). Visando determinar qual seria o catalisador mais adequado para realizar a conversão do benzaldeído, foram inicialmente conduzidas as reações nas mesmas condições para todos os catalisadores sintetizados no capítulo I, no entanto, a baixa conversão obtida nos levou a investigar os silicotungstos e as curvas cinéticas estão mostradas na Figura 80.

É possível notar que $\text{Fe}_{1,33}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentaram as maiores conversões do substrato, 89,46 e 96,81% respectivamente. O catalisador comercial, ácido silicotúngstico, apresentou 52,12% de conversão do benzaldeído. Os demais catalisadores apresentaram conversões inferiores a 30 %. O que nos mostra que apesar da acidez ser importante no mecanismo reacional, a ativação do peróxido de hidrogênio por meio dos metais também é preponderante na reação.

Em contato com um álcool e em um meio ácido o benzaldeído pode reagir para formar três principais produtos, o benzoato de alquila, produto de interesse nesse trabalho, o ácido benzoico e um dialcoialquilbenzeno (Acetal). Esses produtos foram representados na figura 81.

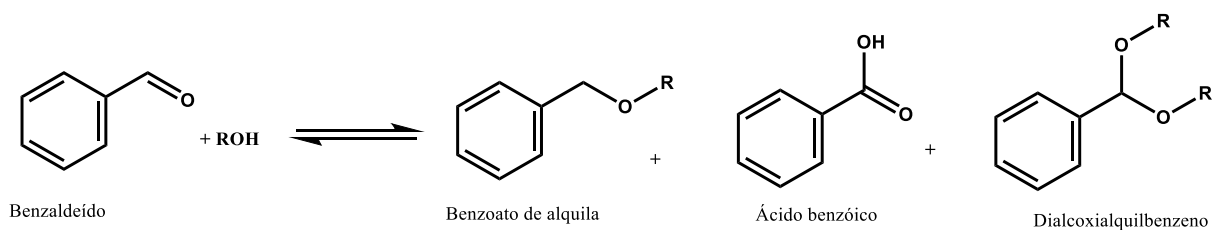
Figura 80 – Reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio realizada com diferentes silicotungstatos metálicos como catalisadores^a



^aCondições de reação: benzaldeído (2,5 mmol), H₂O₂ (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), catalisador (1 mol %, 25,0 μmol), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

Após a realização dos primeiros testes percebeu-se, com auxílio do GC-MS, a presença dos principais produtos de reação, suas estruturas podem ser observadas na figura 81.

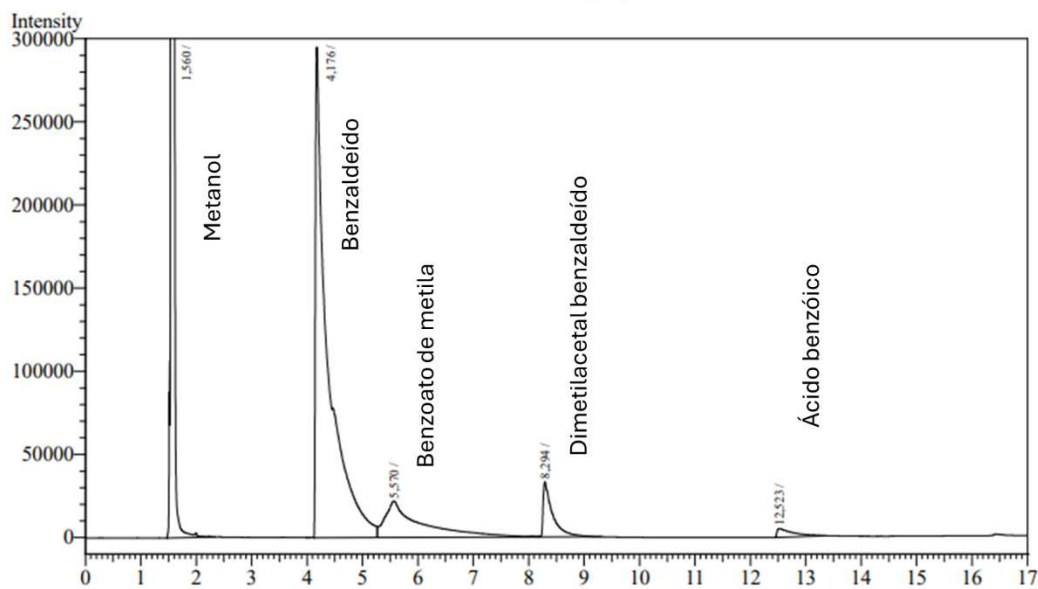
Figura 81 – Principais produtos da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com H₂O₂ catalisada por silicotungstos.



Fonte: autoria própria.

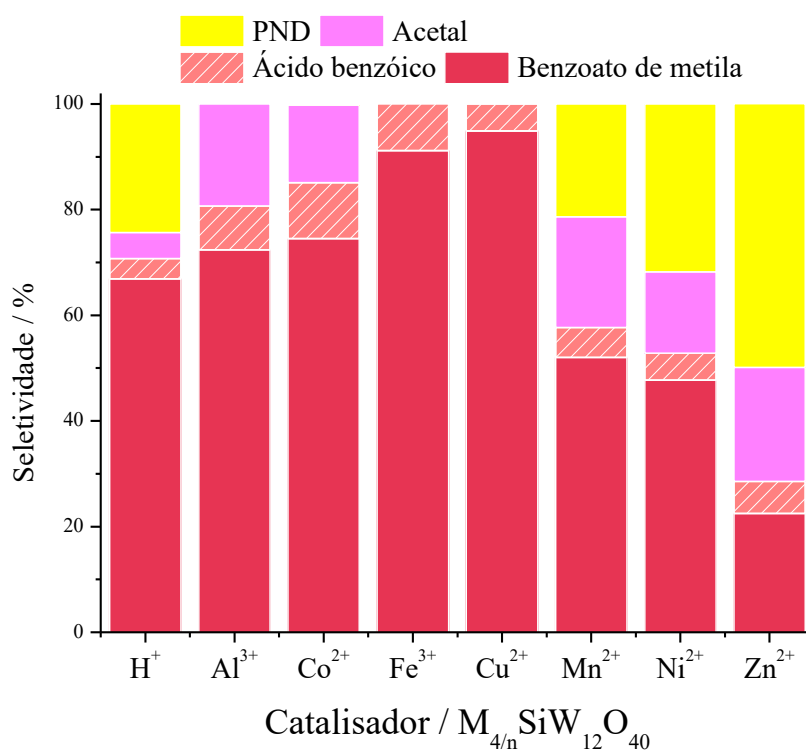
Um cromatograma típico de uma alíquota coletada durante a reação catalisada por Mn₂SiW₁₂O₄₀ está mostrado na Figura 82. A possibilidade de formação de três produtos indica para a preocupação com a seletividade do processo desenvolvido.

Figura 82 – Cromatograma de alíquota coletada da reação de esterificação do benzaldeído catalisada por $Mn_2SiW_{12}O_{40}$ ^a



^aCondições de reação: benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), catalisador $Mn_2SiW_{12}O_{40}$ (1 mol %, 25,0 μ mol), volume total (10,0 mL), temperatura (50 $^{\circ}C$) e tempo 120 min.

Figura 83 – Seletividade final para a reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por silicotungstatos metálicos e o ácido silicotúngstico



^aCondições de reação: benzaldeído (2,5 mmol), H₂O₂ (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), catalisador (1 mol %, 25,0 μmol), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

A análise da seletividade da reação mostrou que foi possível obter boa seletividade (> 60 %) para o benzoato de metila com o uso do ácido silicotúngstico e seus sais de Al, Co, Fe e Cu. Os demais sais apresentaram seletividade inferiores.

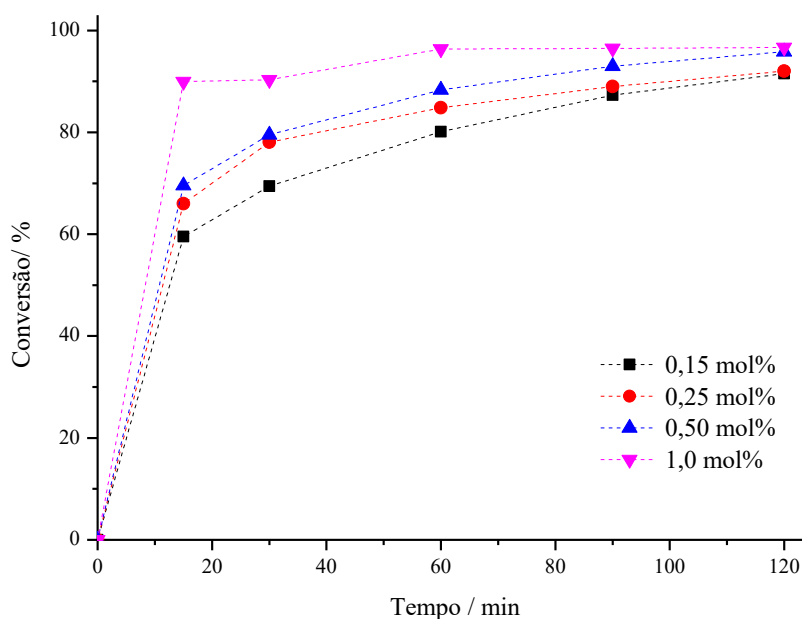
Os catalisadores Cu₂SiW₁₂O₄₀ e Fe₂SiW₁₂O₄₀ foram os mais ativos e seletivos. Optamos por avaliar os efeitos dos principais parâmetros de reação utilizando somente Cu₂SiW₁₂O₄₀.

4.2 Efeito da variação da quantidade de catalisador

O Cu₂SiW₁₂O₄₀ selecionado anteriormente teve sua quantidade variada de de 0,05 a 1,00 mol% em relação ao substrato, para estudarmos o efeito da quantidade de catalisador. As demais condições de reação foram semelhantes àquelas usadas anteriormente.

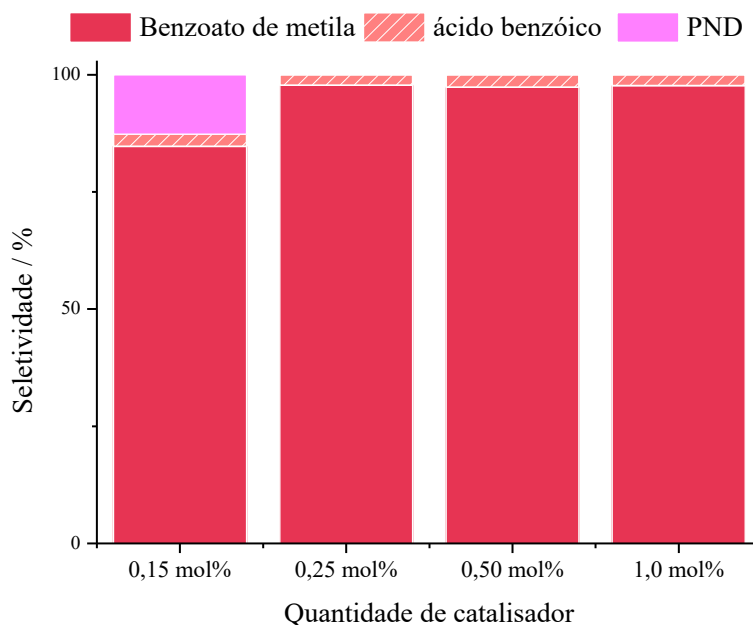
Podemos observar que um aumento da quantidade de catalisador promoveu um aumento na velocidade inicial das reações. A conversão final, no entanto, variou muito pouco (figura 84).

Figura 84 – Reação de esterificação oxidativa do benzaldeído realizada com diferentes concentrações do catalisador Cu₂SiW₁₂O₄₀^a



^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,15 mol% a 1,0 mol%), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

Figura 85 – Seletividade final para a reação de esterificação oxidativa do benzaldeído realizada com diferentes concentrações do catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,15 mol% a 1,0 mol%), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

A seletividade praticamente não foi afetada pelo aumento da concentração de catalisador, apenas com a menor quantidade de catalisador testada (0,15 mol%) foi observada a formação de produtos não detectados pelo cromatógrafo. Isso pode indicar que não houve catalisador suficiente para converter os produtos peroxidados formados como intermediários da reação.

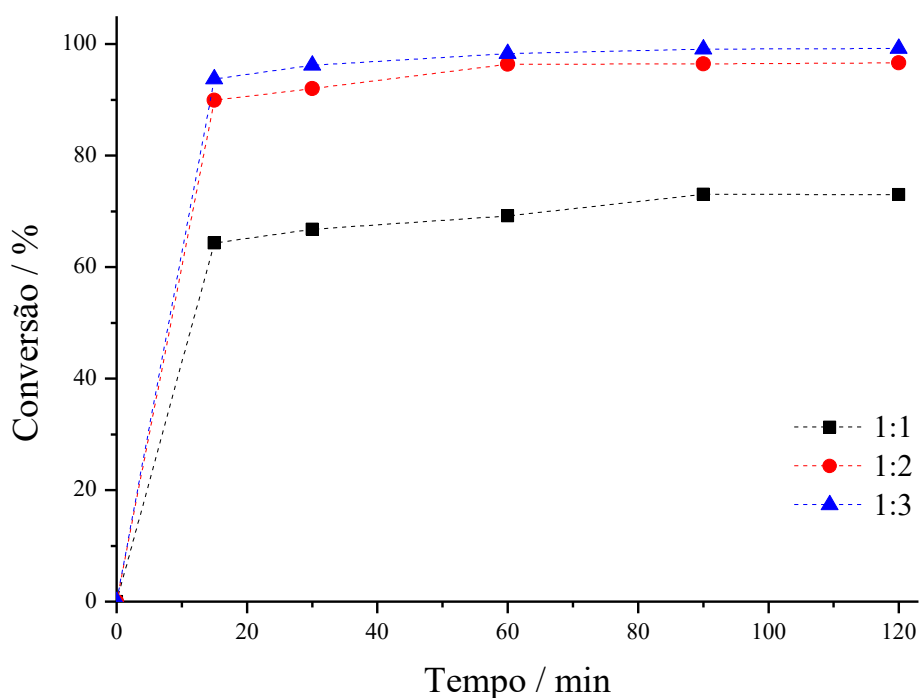
4.3 Efeito da variação da proporção substrato:oxidante

A quantidade de peróxido de hidrogênio afeta a reação de duas maneiras opostas, isso porque, sua maior disponibilidade aumenta a quantidade de choques efetivos mas ao mesmo tempo o aumento da quantidade desse reagente também leva a um aumento da quantidade de

água no meio reacional. Por ser tratar de um produto da reação, o aumento da quantidade de água tende a deslocar a reação no sentido dos reagentes.

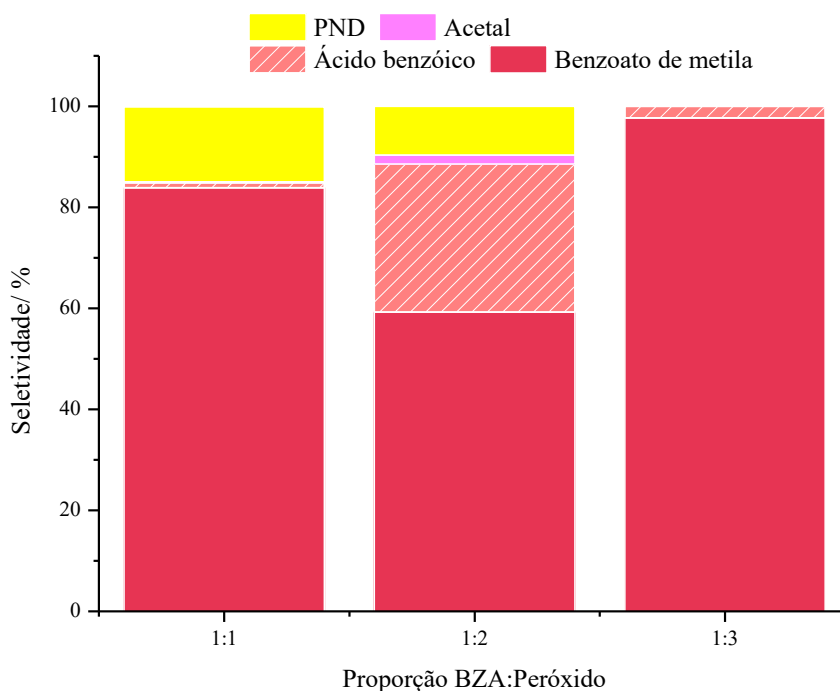
Para verificar o efeito da proporção entre benzaldeído e peróxido de hidrogênio foram feitas reações com proporções que variaram de 1:1 até 1:3. As curvas cinéticas estão mostradas na figura 86. É possível notar que a diminuição da proporção de BZA:peróxido para 1:1 levou ao abaixamento significativo da conversão de 99,20 % usando a proporção 1:3 para 73 % usando a proporção 1:1.

Figura 86 – Reação de esterificação oxidativa do benzaldeído com diferentes proporções BZA: peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol %), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (2,5 a 7,5 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

Figura 87 – Seletividade final para esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a com diferentes proporções de peróxido de hidrogênio.

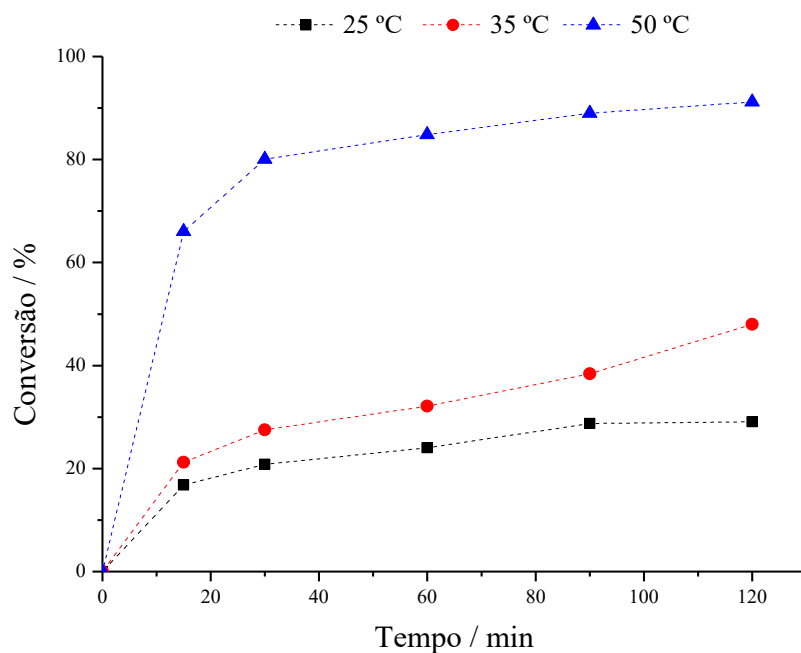


^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol %), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (2,5 a 7,5 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

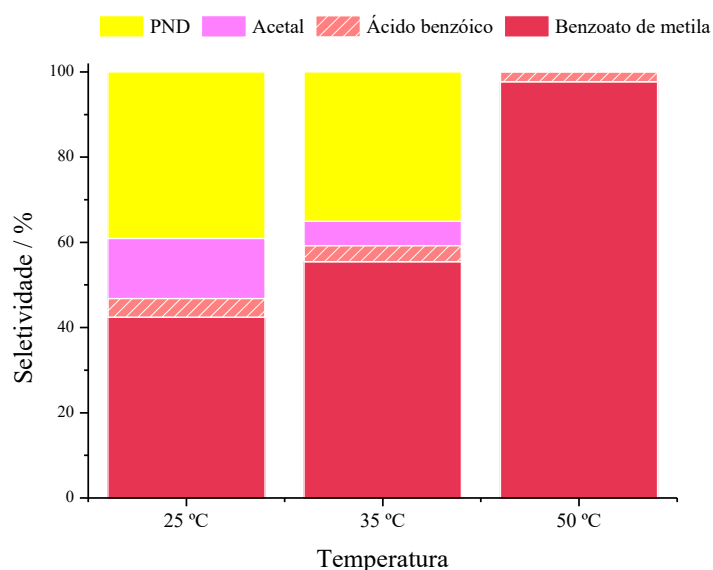
4.4 Efeito da variação da temperatura

A temperatura influencia a velocidade inicial das reações, por isso é importante avaliar o efeito desse parâmetro. Nesse caso avaliamos a reação a 25 °C, 35 °C e 50°C e uma concentração baixa de catalisador (0,15 mol%). A pequena quantidade de catalisador foi escolhida para garantir que se fosse possível perceber a diferença entre as temperaturas.

Como pode-se observar na figura 88 o aumento da temperatura promove o aumento da conversão e da cinética da reação. Com o aumento da energia térmica no sistema, ocorre um aumento na frequência de colisões efetivas das moléculas, assim como um aumento na energia cinética média no sistema. Portanto aumenta a probabilidade de as moléculas possuírem energia maior que a energia de ativação necessária para a reação.

Figura 88 – Efeito da temperatura na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,15 mol %), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (2,5 a 7,5 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (25, 35 e 50 °C).

Figura 89 – Seletividade final para reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a diferentes temperaturas

^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,15 mol %), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (2,5 a 7,5 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (25, 35 e 50 °C).

O aumento da temperatura também levou ao aumento da seletividade para o benzoato de metila, que pode ser justificado pelo aumento da reatividade dos produtos peroxidados.

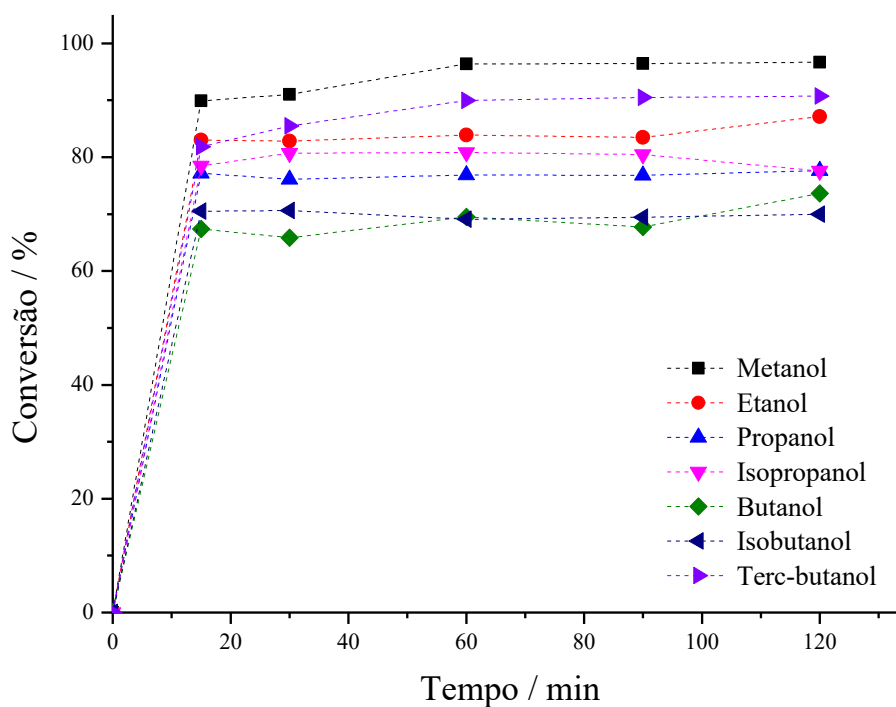
4.5 Efeito da variação do álcool

O comprimento da cadeia carbônica do álcool pode ocasionar efeitos eletrônicos e estéricos na seletividade da reação. Sendo assim, selecionamos o metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol e terc-butanol para serem avaliados sob as mesmas condições. O conjunto dessas reações é apresentado na figura 90.

Foi possível notar, diferenças pequenas entre as conversões dos diferentes álcoois. Para que o efeito pudesse ser mais bem estudado, o ideal seria a utilização de condições mais brandas, como menor temperatura e/ou menor quantidade de catalisador.

Assim como esperado, o metanol, apresentou a melhor conversão e mais alto rendimento para o benzoato de metila. No entanto, surpreendentemente, terc-butanol apresentou a segunda melhor conversão. Cabe ressaltar, que no caso desse álcool houve praticamente somente a formação do ácido benzoico, indicando que não houve a etapa de condensação do álcool.

Figura 90 – Efeito do solvente na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$



^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1,0 mol %), benzaldeído (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (9,51 mL), volume total (10,0 mL) e temperatura (50 °C).

No caso do butanol e isobutanol, os picos referentes ao éster e ao acetal não apresentaram resolução suficiente para serem distinguidos. Uma análise mais detalhada da seletividade desse estudo segue em andamento.

A caracterização dos produtos obtidos segue em andamento, por meio da espectroscopia de massas foi possível detectar os diferentes ésteres, seus espectros foram identificados utilizando a biblioteca NIST-11, e estão presentes nas figuras 91 a 98. Em todos eles são possíveis perceber a presença do pico de $m/z = 105$, característico do cátion benzoíla, além do pico de $m/z = 77$, característico do cátion fenil. No espectro 91, é possível encontrar um pico de $m/z = 122$, que corresponde ao íon molecular do ácido benzoico. O íon molecular dos demais compostos também foi detectado em cada espectro, sendo $m/z = 136$ para o benzoato de metila (fig. 92), $m/z = 150$ para o benzoato de etila (fig. 93), $m/z = 164$ para o benzoato de propila (fig. 94), $m/z = 178$ para o benzoato de butila (fig. 95), $m/z = 164$ para o benzoato de isopropila (fig. 96), para o benzoato de isobutila não foi possível visualizar o pico do íon molecular (fig. 97), $m/z = 178$ para o benzoato de tercbutila (fig. 98)

Figura 91 – Espectro de massas do ácido benzoico

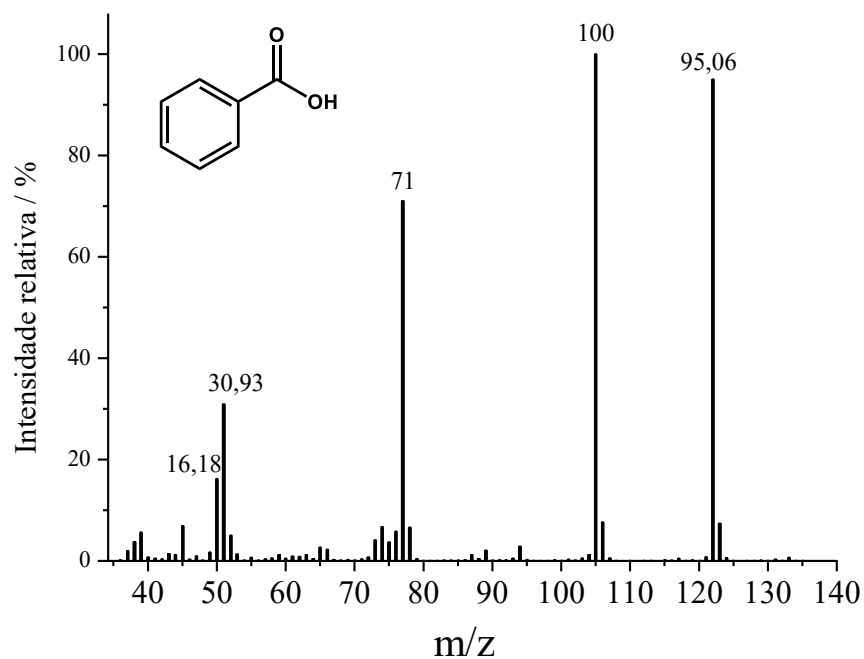


Figura 92 – Espectro de massas do benzoato de metila

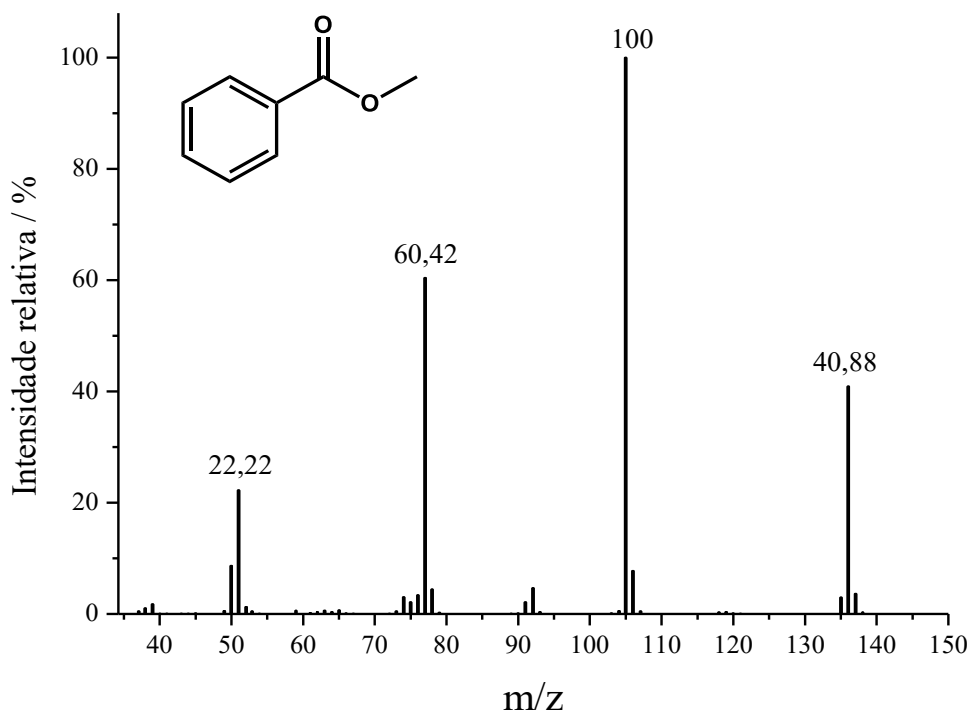


Figura 93 – Espectro de massa do benzoato de etila

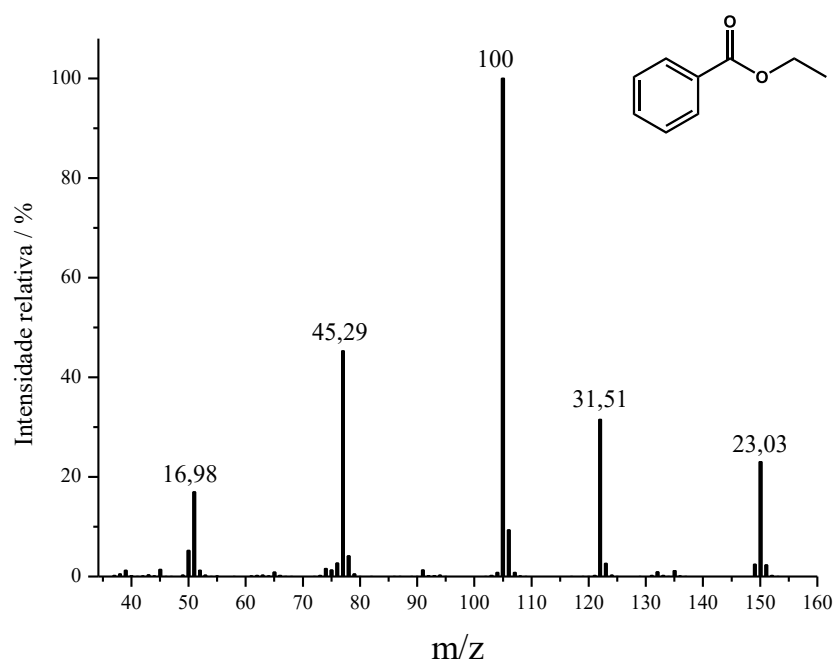


Figura 94 – Espectro de massas do benzoato de propila

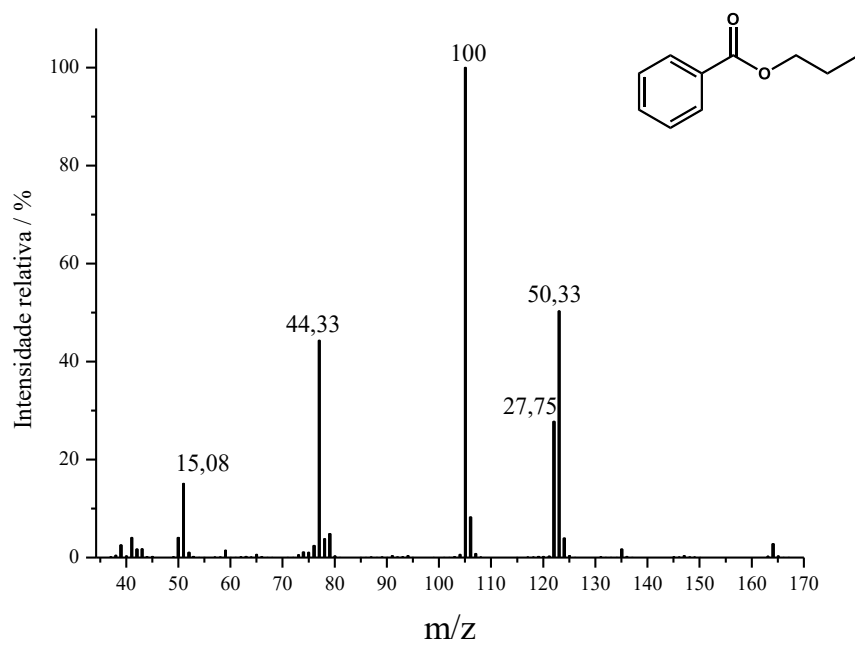


Figura 95 – Espectro de massa do benzoato de butila

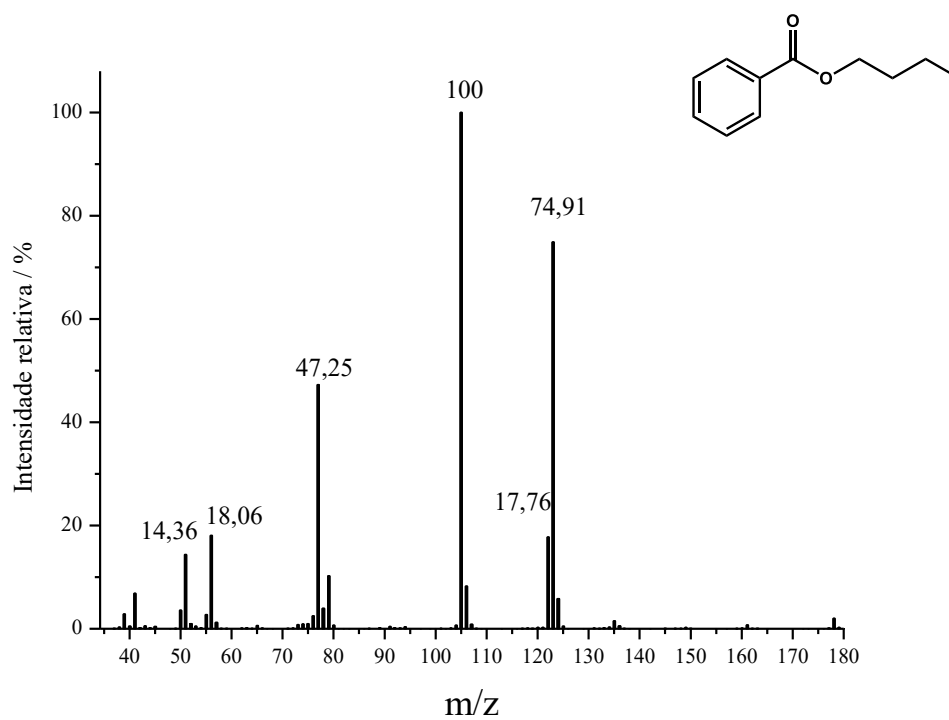


Figura 96 – Espectro de massa do benzoato de isopropila

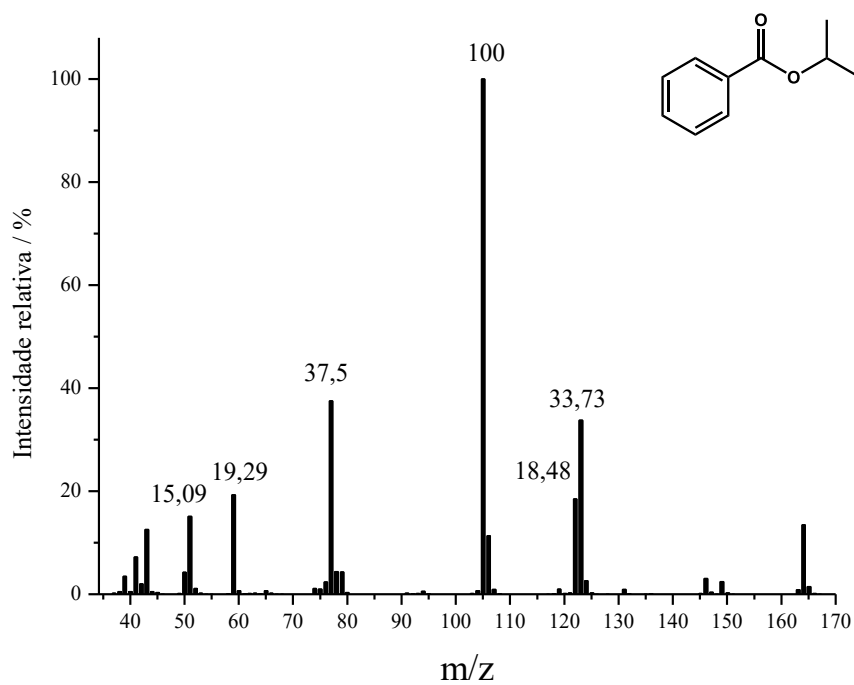


Figura 97 – Espectro de massa do benzoato de isobutila

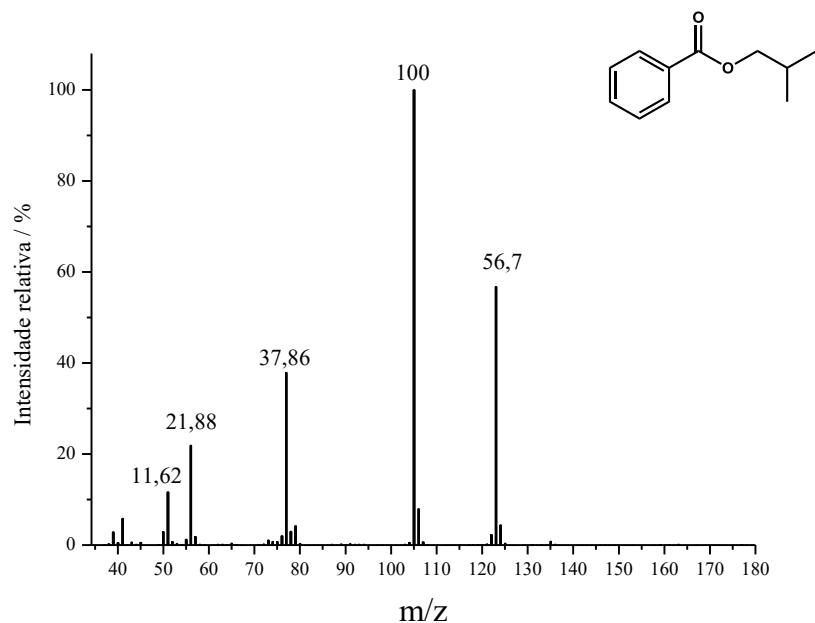
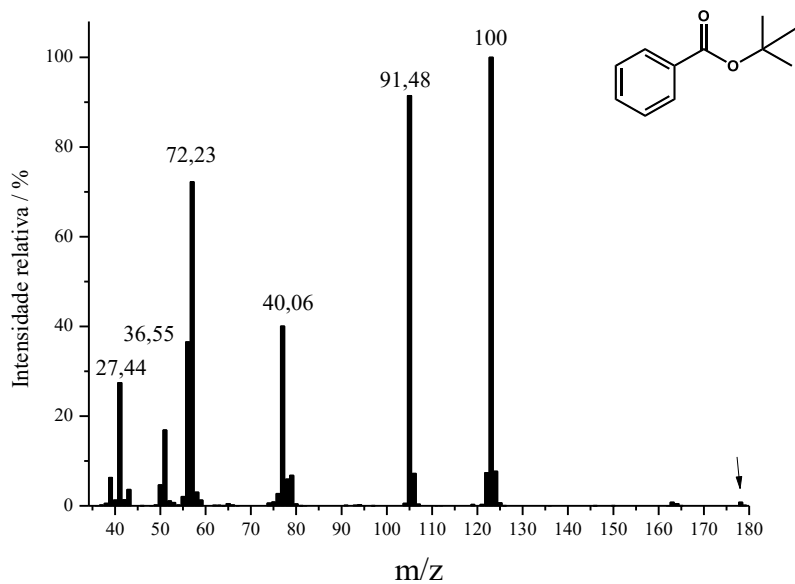


Figura 98 – Espectro de massas do benzoato de tercbutila



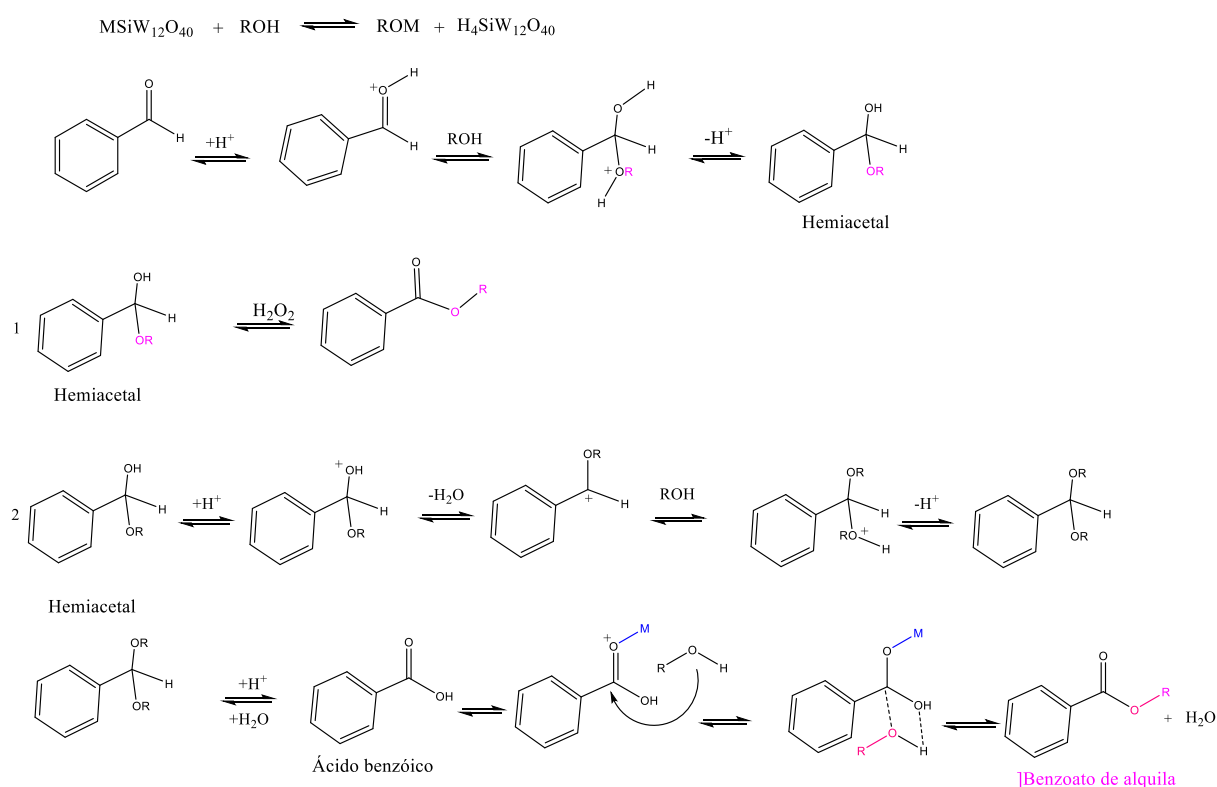
4.6 Mecanismo da reação

A síntese de benzoatos de alquila a partir de aldeídos aromáticos como o benzaldeído envolve múltiplas etapas, representadas na figura 99. Em meio ácido, o oxigênio carbonílico do benzaldeído é protonado, aumentando sua eletrofilicidade e favorecendo o ataque dos álcoois.

Essa etapa origina um intermediário tetraédrico que, após desprotonação, gera um hemiacetal. Este intermediário apresenta um grupo hidroxila e um grupo alcoxi (-OR) no mesmo carbono, representando o produto de adição nucleofílica ao grupo carbonila (Teixeira, Natalino, Da Silva, 2018). O hemiacetal pode seguir duas rotas principais; oxidação direta em éster, rota 1 da figura 99; formação de acetal, rota 2 da mesma figura (Manzoli *et al.* 2016).

Na rota 2, a transferência de um próton para a hidroxila leva à formação do acetal, o que permite a eliminação de água (bom grupo abandonador). Ocorre a formação de um carbocátion, que pode ser estabilizado pelo ânion de Keggin, que é subsequentemente atacado por uma segunda molécula de álcool. Após desprotonação, esse processo gera um acetal. É formado um novo intermediário tetraédrico, que após a perda de um próton leva à formação do acetal. A hidrólise ácida converte o acetal em ácido benzílico, que, por sua vez, pode ser oxidado ao benzoato correspondente (Manzoli *et al.* 2016).

Figura 99 – Mecanismo de esterificação oxidativa do benzaldeído



Fonte: adaptado de Da Silva, De Oliveira, 2021.

5 CONCLUSÕES

Foi possível criar um método *one pot* para produção de benzoato de metila, importante componente industrial, por meio dos estudos desenvolvidos neste trabalho. É possível observar que mesmo quantidades pequenas do catalisador (0,15 mol%) ainda oferecem conversão satisfatória (91,5 %) com boa seletividade para o benzoato de metila. O aumento da temperatura melhora a conversão do substrato, tendo a melhor conversão a 50 ° C. Quantidades pequenas de peróxido de hidrogênio dificultam o andamento da reação, ou seja, espera-se que quantidades maiores de peróxido sejam capazes de produzir melhores rendimentos para o éster. No entanto, a água presente nesse reagente dificulta a reação, uma vez que ela produto da etapa de condensação. Por isso, o uso de proporções maiores que 1:2 não trazem benefícios significativos para a reação.

6 REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, M. K.; ADIMURTHY, S.; GHOSH, P. K. Oxidative esterification of benzaldehyde and deactivated aromatic aldehydes with N-bromosuccinimide-pyridine. *Synthetic Communications*, v. 42, n. 19, p. 2931-2936, 2012.
- BICKERS, D. R. *et al.* The safety assessment of fragrance materials. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 37, n. 2, p. 218-273, 2003.
- CASTRO, L. F.; BRAGA, R. M. Benzaldehyde: An Overview of Its Chemistry and Applications. *Current Organic Synthesis*, v. 16, p. 363-378, 2019.
- GAIKWAD, R. P. *et al.* Photocatalytic one-pot conversion of aldehydes to esters and degradation of rhodamine B dye using mesoporous graphitic carbon nitride. *ACS Applied Nano Materials*, v. 6, n. 3, p. 1859-1869, 2023.
- DA SILVA, M. J.; TORRES, J. A. V.; VILANCULO, C. B. Vanadium-doped phosphomolybdic acids as catalysts for geraniol oxidation with hydrogen peroxide. *RSC advances*, v. 12, n. 19, p. 11796-11806, 2022.
- FENG, Y.; ZHANG, A. A floral fragrance, methyl benzoate, is an efficient green pesticide. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 42168, 2017.
- GAO, Z.; ZHANG, D.; JUN, Young-S. Does tert-butyl alcohol really terminate the oxidative activity of •OH in inorganic redox chemistry? *Environmental Science & Technology*, v. 55, n. 15, p. 10442-10450, 2021.

VERMA, R. S. *et al.* Natural benzaldehyde from *Prunus persica* (L.) Batsch. *International journal of food properties*, v. 20, n. sup2, p. 1259-1263, 2017.

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

MOSTAFIZ, M. M.; HASSAN, E.; LEE, K-Y. Methyl benzoate as a promising, environmentally safe insecticide: current status and future perspectives. *Agriculture*, v. 12, n. 3, p. 378, 2022.

OPPONG, F. *et al.* Esters as a potential renewable fuel: A review of the combustion characteristics. *Fuel Processing Technology*, v. 229, p. 107185, 2022.

ŞENGÜL, Bülent. Evaluation of benzaldehyde derivatives as being bovine kidney aldose reductase inhibitors. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, v. 12, n. 2, p. 61-67, 2023.

SILVA, A. M.; SANTOS, J. L. Synthesis of Benzaldehyde via Oxidation of Toluene: A Review. *Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 45-52, 2018.

SMITH, J. R.; JONES, P. A. Methods for the Esterification of Benzaldehyde. *Journal of Organic Chemistry*, v. 14, p. 102-115, 2017.

STRATFORD, M., EKLUND, T. (2003). Organic acids and esters. In: Russell, N.J., Gould, G.W. (eds) *Food Preservatives*. Springer, Boston, MA.

SUN, S. Y. *et al.* Evaluation of Different *Saccharomyces Cerevisiae* Strains on the Profile of Volatile Compounds and Polyphenols in Cherry Wines. *Food Chemistry*, v. 127, n. 2, p. 547–555, 2011.

PATEL, A. *et al.* One Pot Oxidative Esterification of Benzaldehyde over a Supported Cs-Salt of Mono Nickel Substituted Phosphotungstate. *RSC Advances*, v. 6, n. 56, p. 51394–51402, 2016.

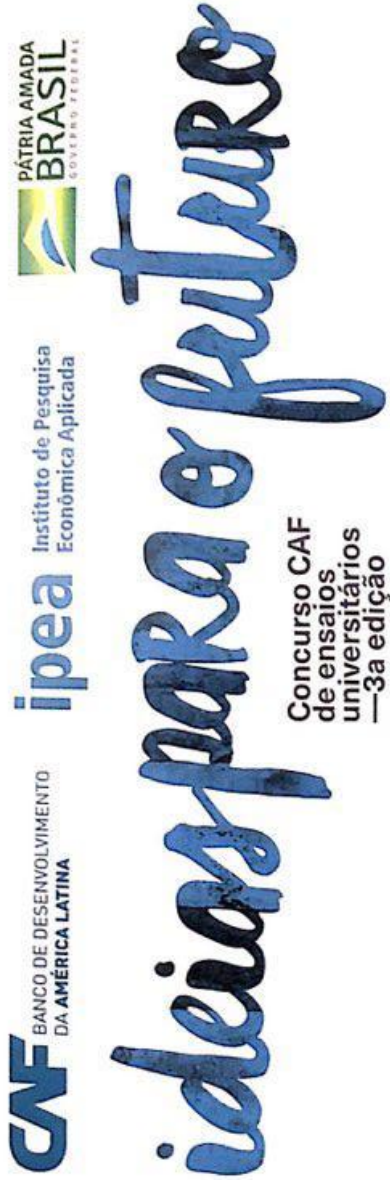
ZHANG, C. *et al.* A COF template-derived mesoporous CeO₂-supported Au nanoparticles catalyst for the oxidative esterification of benzaldehydes and benzyl alcohols. *Dalton Transactions*, v. 52, n. 43, p. 15907-15917, 2023.

ZHANG, Y. *et al.* Direct photocatalytic conversion of aldehydes to esters using supported gold nanoparticles under visible light irradiation at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 33, p. 19062-19069, 2014.

ZHENG, Y. *et al.* Review on Performance and Preparation of Catalysts for Oxidative Esterification of Aldehydes or Alcohols to Esters. *ChemCatChem*, v. 16, n. 4, 2023.

ANEXOS

Premiações obtidas ao longo do curso do doutorado



O CAF -banco de desenvolvimento da América Latina- e o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada outorgam uma **menção especial** a

Alana Alves Rodrigues

pela sua destacada participação a nível nacional do concurso de ensaios universitários "Ideias para o Futuro"

Brasília, Brasil — Julho de 2021

Renny Alberto López
Presidente-Executivo Interino do
CAF -banco de desenvolvimento
da América Latina-

Carlos von Doelling
Presidente do Instituto
de Pesquisa Econômica
Aplicada (IPEA)



A Abrafati - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
outorga por este diploma a

Alana Alves Rodrigues

a láurea de 2º Colocado no
21º Prêmio Abrafati de Ciência em Tintas

São Paulo, 08 de dezembro de 2020

Marcos Allemann
Presidente do Conselho Diretivo



Luiz Cornacchioni
Presidente-executivo

Review

Furfural and Levulinic Acid: Synthesis of Platform Molecules from Keggin Heteropolyacid-Catalyzed Biomass Conversion Reactions

 Marcio Jose da Silva [†], Alana Alves Rodrigues [†] and Daniel Carreira Batalha [†]

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa 36590-000, Brazil; alana.rodrigues@ufv.br (A.A.R.); daniel.batalha@ufv.br (D.C.B.)

* Correspondence: silvamj2003@ufv.br

Abstract: Among the different polyoxometalate compounds, Keggin heteropolyacids have been extensively used as catalysts in several acid-catalyzed reactions, due to their strong strength of Bronsted acidity. These metal–oxygen clusters have a highly versatile structure that allows their conversion to derivatives, which are catalysts that are much more efficient than their precursors, with a greater catalytic activity in a plethora of reactions of industrial interest. Particularly, due to the inevitable exhaustion of fossil sources, reactions to valorize biomass have attracted significant attention, since it is a precious renewable raw material that can provide fine chemicals or fuels, minimizing our dependence on petroproducts. Biorefinery processes can produce platform molecules to achieve this goal. In this review, the recent advances achieved in the development of routes to converting biomass feedstocks to levulinic acid and furfural, which are valuable ingredients in biorefinery processes, using Keggin heteropolyacid catalysts were assessed.

Keywords: biomass; Keggin heteropolyacids; furfural; levulinic acid



Citation: da Silva, M.J.; Rodrigues, A.A.; Batalha, D.C. Furfural and Levulinic Acid: Synthesis of Platform Molecules from Keggin Heteropolyacid-Catalyzed Biomass Conversion Reactions. *Reactions* **2024**, *5*, 361–378. <https://doi.org/10.3390/reactions5020019>

Academic Editor: Diego M.P. Santos

Received: 8 May 2024

Revised: 3 June 2024

Accepted: 7 June 2024

Published: 9 June 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Platform molecules are compounds derived from biomass that can be used as raw materials to produce various high-value-added products, such as solvents, plastics, pharmaceuticals, and biofuels, among others. They have been considered a sustainable and renewable alternative source of products that can replace petroleum derivatives [1].

Among the various platform molecules, furfural, 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural), and levulinic acid (LA) stand out because they are valuable feedstocks (Figure 1) [2].

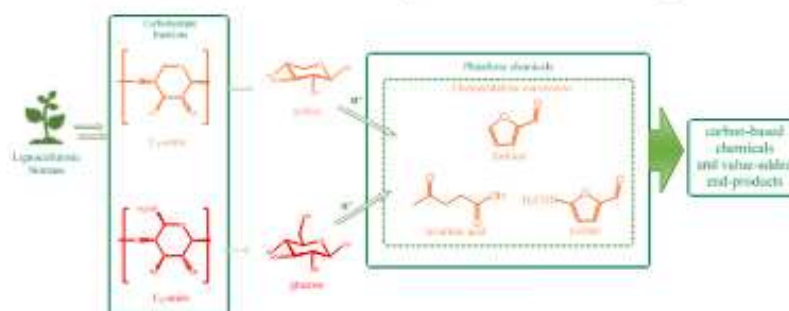


Figure 1. Transformations of lignocellulosic biomass [2].

Furfural is a five-membered ring aromatic heterocycle aldehyde that has only one furanic group. Its IUPAC name is furan-2-carbaldehyde and can be obtained from the



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.journals.elsevier.com/molecular-catalysis

Assessment of the metal exchanged phosphomolybdic acid salt-catalyzed nerol oxidation reactions with hydrogen peroxide

Alana Alves Rodrigues^{a,b}, Márcio J. da Silva^{a,b,*}, Sukarno Olavo Ferreira^b,
Rene Chagas da Silva^b, Tiago Almeida Silva^{a,b}, Eduardo Nery Duarte de Araújo^b

^a Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Zip Code 36570-000, Minas Gerais State, Brazil

^b Physics Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Zip Code 36570-000, Minas Gerais State, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Lewis acid metals
Keggin phosphomolybdate salts
Terpene alcohols
Hydrogen hydrogen peroxide

ABSTRACT

In this work, phosphomolybdate salts were synthesized by exchanging the protons of the phosphomolybdic acid with metal cations (i.e., Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} cations) and evaluated as catalysts in oxidation reactions of terpene alcohols with hydrogen peroxide. All the catalysts were characterized by Raman, UV-Vis, and infrared spectroscopies, powder X-rays diffraction, energy dispersive spectroscopy, scanning electronic microscopy, and thermal analyses. The strength of the acid sites was determined by potentiometric titration curves. Among the catalysts tested in nerol oxidation (i.e., model molecule selected), $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ was the most active and selective catalyst toward nerol epoxide, the main product. Main reaction variables such as the H_2O_2 : substrate molar ratio, time, temperature, type, and catalyst load were assessed. The focus was to correlate the physicochemical properties of the catalysts with their performance. The reaction scope was extended to other terpene alcohols. Allylic alcohols (nerol and geraniol) were mainly converted to epoxides, while the oxidation of secondary (borneol) and tertiary (linalool) alcohols gave carbonylic products (camphor), or cyclization products (furan and pyrane rings), respectively.

1. Introduction

Terpene alcohols are renewable origin feedstock whose oxygenates derived have been widely used in pharmaceuticals, food, agrochemical, and fragrance industries [1]. Particularly, the oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide can provide epoxides that are important building blocks and intermediates synthesis, besides carbonylic products that are very important as fine chemicals [2].

Industrial processes of oxidation use toxic metal salt oxidants in stoichiometric amounts, which led to the formation of residues highly toxic to the environment and have low atomic efficiency, motivating the search for greener oxidants [3]. In this sense, hydrogen peroxide is an atom-efficient oxidant, non-flammable, inexpensive, and that produces only water as an only by-product [4]. However, hydrogen peroxide requires a metal oxidant to be activated [5,6].

Among the several transition metal catalysts able to activate hydrogen peroxide, Keggin heteropolyacids (HPAs) deserves highlight due to their high structural diversity, and ability to work either as homogeneous or heterogeneous catalyst [7–9]. In addition, Keggin HPAs

have a composition easily tailorable, with modifications that convert them to different types of salts such as lacunar or transition metal-doped salts [10,11].

Keggin HPAs are recognized for their strong Brønsted acidity and their potential redox that allows they can be used in acid-catalyzed reactions or oxidative processes [12,13]. A lot of attention has been devoted to developing oxidation processes of the terpene alcohols using Keggin heteropoly salts, using them as solid catalysts (i.e., where the protons were exchanged with large radium metal cations), or as soluble lacunar salts [14–19]. Moreover, lacunar heteropoly salts can be doped with transition metal cation resulting in effective catalysts in oxidations with hydrogen peroxide of aromatic compounds [20–25], or terpene alcohols [26,27]. Vanadium-molybdenum heteropoly acids and their sodium salts were also successfully used as catalysts in oxidation reactions of terpene alcohols [28,29].

Another modification performed in Keggin HPAs is to replace their protons with transition metal cations [30,31], or belonging to the periodic table main group such as Sn^{2+} cations [32–35], which are also active catalysts. These heteropoly salts have been effective in

* Corresponding author at: Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Avenida Peter Henry Rolfs, s/n, Viçosa, Minas Gerais, MG, Brazil.
E-mail address: silvanj2003@ufv.br (M.J. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113221>

Received 9 January 2023; Received in revised form 12 April 2023; Accepted 2 May 2023

Available online 6 May 2023

2468-8231/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.



$H_4PMo_{11}VO_{40}$ -Catalyzed β -Citronellal Condensation Reactions

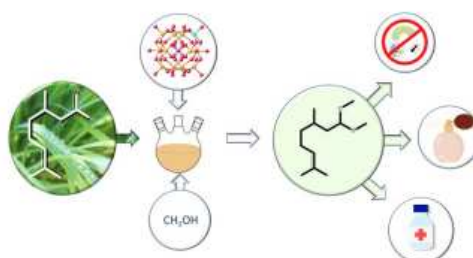
Márcio José da Silva¹ · Cláudio Junior Andrade Ribeiro² · Alana Alves Rodrigues¹

Received: 15 November 2022 / Accepted: 2 January 2023 / Published online: 18 January 2023
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

Abstract

In this work, vanadium replaced molybdenum atoms generating catalysts with general formulae $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ ($n = 0, 1, 2$ and 3), which were used in the acetalization of alkyl alcohols with terpene aldehyde (β -citronellal and methyl alcohol were model substrates). The initial focus was evaluating how the vanadium load impact the catalytic activity of phosphomolybdc acids and trying to link this effect with their structural properties. A comparison of performance achieved by the catalysts revealed that among phosphomolybdc acids (i.e., with V_1 , V_2 , and V_3 atoms/per anion), the vanadium monosubstituted phosphomolybdc acid was the most active and selective toward the formation of β -citronellyl acetal. The effects of main reaction variables such as time, temperature, catalyst load, type of alcohol, and vanadium load on conversion and selectivity of the reactions were investigated. Remarkably, while in methyl alcohol, only acetal was formed, in the presence of other alkyl alcohols terpene ethers (geranyl and β -citronellyl) were also obtained. Their highest activity of $H_4PMo_{11}VO_{40}$ was attributed to the greatest Brønsted acidity strength, as demonstrated by the acidity measurements and infrared spectroscopy analysis. This catalyst has advantages over traditional liquid mineral acid catalysts and provides an alternative route to synthesize acetal and terpene ethers.

Graphical Abstract



Keywords Vanadium-doped phosphomolybdc acids · β -Citronellal · Acetals · Terpenes aldehydes

1 Introduction

β -Citronellal is a renewable raw material that has been extensively used to produce isomers of isopulegol and menthol through hydrogenation and cyclization reactions [1, 2]. The β -citronellal derived compounds are key in organic synthesis and are starting material to produce fine chemicals such as fragrance ingredients, pharmacies, building blocks in the synthesis of drugs, and agrochemicals [3–5].

✉ Márcio José da Silva
 silvamj2003@ufv.br

¹ Chemistry Department, Federal University of Viçosa, University Campus, Avenue P.H. Rolfs, Vicosa, Minas Gerais 36570-000, Brazil

² Chemistry Department, Federal Institute of Education, Science and Technology of Minas Gerais, São João Evangelista, Minas Gerais 39705-000, Brazil

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



Citation: da Silva, M.J.; Lopes, N.P.G.; Rodrigues, A.A. Biodiesel Additives Synthesis Using Solid Heteropolyacid Catalysts. *Energies* **2023**, *16*, 1332. <https://doi.org/10.3390/en16031332>

Academic Editor: Mohammad Yunus Khan Tatagar

Received: 30 December 2022

Revised: 20 January 2023

Accepted: 24 January 2023

Published: 27 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Biodiesel is a renewable and biodegradable origin fuel that is less pollutant than fossil diesel and can be produced from esterification or transesterification of non-edible or edible vegetal oils or animal fats [1]. Since it has similar properties to diesel, it can be blended within the range of 20% in volume without compromising the properties of diesel [2]. Despite its advantages, the production of biodiesel generates as a by-product, glycerol, at 10 wt.% [3]. This surplus of glycerol has motivated the development of processes to convert glycerol into products with higher value added [4]. Among the several glycerol-derived products, those that can be used as bioadditives have raised a lot of attention. Undeniably, to develop sustainable and clean pathways to upgrade glycerol into value-added chemicals and fuels would boost the biodiesel industry [5].

The use of glycerol crude in combustion engines is not possible due to the combustion properties (i.e., lower calorific value, higher viscosity, and/or auto-ignition temperature); therefore, it should be converted into products with more adequate properties to be used as bioadditives [6]. There is a plethora of bioadditives that can be obtained from glycerol; ethers, esters, ketals, acetals, and carbonates are the main examples [7]. These glycerol derivatives can enhance the cold-flow properties of biodiesel or diesel because they diminish their viscosity and reduce particulate emission and gum formation [8]. They may be used as anti-knock additives and octane boosters in spark-ignition (SI) engines [7]. These bioadditives may replace commercial fuel additives, such as methyl *tert*-butyl ether (MTBE) [9].

In general, these syntheses are carried out in the presence of a mineral acid catalyst under homogeneous conditions [10,11]. Nonetheless, these corrosive processes lead to

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 Brønsted 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



Citation: da Silva, M.J.; Rodrigues, A.A.; Lopes, N.P.G. Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review. *Inorganics* **2023**, *11*, 162. <https://doi.org/10.3390/inorganics11040162>

Academic Editor: Kirill Grzhegorzhevskii

Received: 12 February 2023

Revised: 25 March 2023

Accepted: 27 March 2023

Published: 11 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The development of bifunctional catalysts has attracted attention for economic and environmental reasons [1]. Many bifunctional catalysts have either Lewis or Brønsted acidity functionality, which can promote either acidic or oxidative transformations [2]. Another possible use of the term “bifunctional” is concerning catalysts that can promote hydrogenation and dehydrogenation [3]. Catalysts that can promote reactions for which the main steps require Lewis or Brønsted acid sites are still scarce. Although it is expected that these two types of active sites catalyze different elementary steps within an overall reaction, it is also possible that they participate in the same step.

There are various types of bifunctional catalysts, such as bimetallic catalysts [4]. Normally, these catalysts comprise noble metals as nanoparticles, solid-supported catalysts, and metal oxides [5]. In general, these catalysts have active hydrogenation or oxidation sites [6]. Perovskite oxides are bifunctional catalysts with the general formula ABO_3 or A_2BO_4 , where A sites normally represent rare-earth, alkaline-earth, or other large metal cations, while the B sites are transition metal cations. These compounds have been demonstrated to be a class of effective bifunctional catalysts due to their plentiful stoichiometries and crystal structures, as well as multimetal active centers [7]. Bifunctional catalysts frequently combine active metal sites for hydrogenation/dehydrogenation and active acidic sites for protonation/deprotonation steps [8]. Salts containing different counterions can also be used as bifunctional catalysts [9,10].

Keggin heteropolyacids are compounds belonging to the polyoxometalate class that can also be used as bifunctional catalysts [11,12]. Their strong acidity and their structural

Cite this: *RSC Adv.*, 2021, **11**, 24072

Vanadium-doped sodium phosphomolybdate salts as catalysts in the terpene alcohols oxidation with hydrogen peroxide†

Castelo Bandane Vilanculo,^a Márcio José da Silva,^a Alana Alves Rodrigues,^a Sukarno Olavo Ferreira^b and Rene Chagas da Silva^b

In this work, we have explored the catalytic activity of Keggin-type heteropolyanions $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ ($n = 0, 1, 2, \text{ or } 3$) in the form of sodium salts in green oxidation routes of terpene alcohols with hydrogen peroxide. Nerol was the model molecule selected to assess the impacts of the main reaction parameters, such as temperature, catalyst load, and stoichiometry of reactants. The impacts of the presence of vanadium at different proportions (*i.e.*, V_1 , V_2 , and V_3 loads/per anion) in the structure of phosphomolybdate catalysts were assessed. All the catalysts were characterized by various techniques such as powder X-ray diffraction, attenuated diffuse reflectance infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, thermogravimetric analysis, isotherms of adsorption-desorption of N_2 measurements of surface area, scanning electronic microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and *n*-butylamine potentiometric titration. Among the catalysts assessed, $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ was the most active and selective toward epoxides. The efficiency of this catalyst in the epoxidation of different terpene alcohols was investigated. Special attention was dedicated to correlating the composition and properties of the vanadium-doped phosphomolybdate catalysts with their catalytic activity.

Received 30th May 2021
Accepted 28th June 2021

DOI: 10.1039/d1ra04191f

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

The development of catalysts that can achieve more selective and environmentally friendly oxidation routes of terpenic compounds has received attention due to economic and environmental reasons.^{1,2} Terpenic alcohols are an abundant natural origin feedstock and occur in many plants; they are relevant platform molecules to produce key intermediates for the perfumery, flavoring, fine chemicals, and pharmaceutical industries, being also used as ingredients for the formulation of cosmetics and household products.^{3,4} The oxidation of terpenic alcohol is a synthetic route of interest, leading to the formation of valuable compounds such as epoxides, through epoxidation of the olefinic double bond, or carbonylic compounds, after the oxidation of hydroxyl groups.^{5,6} However, most of the oxidative processes that are industrially used still consume hazardous metal stoichiometric oxidants, which should be disposed of into the environment after use.

To address this demand and make the oxidation reactions more benign environmentally, the green and inexpensive oxidants molecular oxygen or hydrogen peroxide have been used in many catalytic processes to oxidize terpenic alcohols, generating water as the only by-product.⁷⁻⁹ Nonetheless, the presence of a metal catalyst is always required to activate these oxidants.⁹ Although molecular oxygen is the most abundant and cheapest oxidant, it is flammable, and difficult to handle if compared to hydrogen peroxide.¹⁰ In addition, in certain cases, high pressures of molecular oxygen are sometimes needed for an efficient oxidation.¹⁰ On the contrary, hydrogen peroxide is a liquid, non-flammable, and an efficient oxidant at room pressure.¹¹

Besides the green oxidant, in an oxidative process it is also desirable that the catalyst should be active, selective, and preferentially, easily recoverable.¹² Different solid catalysts have been widely developed to be used in oxidation reactions of terpenic alcohols.^{13,14} Niobium,¹⁵ tungsten,¹⁶ titanium,¹⁷ and various metal oxides^{18,19} are only some examples of catalysts used in epoxidation reactions of terpenic alcohols with hydrogen peroxide.

Among the different catalysts, Keggin heteropolyacids (HPAs) belonging to the class of polyoxometalates (POMs) have been widely used.^{20,21} These POMs are well-defined metal-oxygen clusters, composed of oxygen atom bridges linking transition metal atoms with high oxidation states, such as vanadium, molybdenum, or tungsten.^{22,23} These versatile

^aChemistry Department, Pedagogic University of Mozambique, FENM, Campus of Lhanguene, Av. de Moçambique, Km 1, Maputo, Zipcode: 4040, Mozambique. E-mail: castelovilanculo@gmail.com; Tel: +258 825573337

^bChemistry Department, Federal University of Viçosa, Minas Gerais State, 36590-000, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1ra04191f





Review

Cesium Heteropolyacid Salts: Synthesis, Characterization and Activity of the Solid and Versatile Heterogeneous Catalysts

Marcio Jose da Silva *¹, Alana Alves Rodrigues ¹ 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 Heteropolyacid Salts: Synthesis, Characterization and Activity of the Solid and Versatile Heterogeneous Catalysts. *Chemistry* **2023**, *5*, 662–690. <https://doi.org/10.3390/chemistry5010047>

Academic Editors: José Antonio Odrizola and Hermenegildo Garcia

Received: 3 February 2023

Revised: 7 March 2023

Accepted: 13 March 2023

Published: 21 March 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The development of heterogeneous catalysts has attracted widespread attention due to economic and environmental reasons [1,2]. Important characteristics such as simple synthesis routes, uniform pore size distribution, large specific surface area, and high strength of acidity are essential to an efficient solid acid catalyst. Ideally, a heterogeneous catalyst should be stable under reaction conditions, operate for long periods without the necessity of activation steps, achieve high conversions and selectivity toward the goal product, and allow an easy recovery and reuse without loss activity [3,4]. Nonetheless, understanding the reaction mechanisms involved in the conversion of different substrates over heterogeneous catalysts to fine chemicals or fuels is still a challenge [5–7].

Zeolites, clays, molecular sieves, sulfonated carbon, sulfonic resins, nano-, meso-, or microstructures solids are the most common choices for acid-catalyzed reactions, however, sometimes some drawbacks hamper the use of these catalysts at the industrial scale [8–10]. The high cost of these heterogeneous catalysts besides the laborious syntheses and the requirements of more drastic reaction conditions comprises some challenges to be overcome [11].

Keggin heteropolyacids (HPAs) are acid solids with a high strength of Brønsted acidity [12]. They are a cluster of metal-oxygen compounds belonging to the class of polyoxometalate (POMs) and have been used in several fields in materials and catalysis science, such as energy store, photocatalyst, electrocatalysis, and as homogeneous or

UFV
E redes associadas



SisNANO

CERTIFICADO

A Comissão Organizadora certifica que **ALANA ALVES RODRIGUES** apresentou, no formato apresentação oral, o trabalho "FOSFOMOLIDATOS METÁLICOS DE KEGGIN: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E SEU USO NA EPOXIDAÇÃO DO NEROL", de autoria de A. A. Rodrigues e M. J. da Silva, no evento **I SisNANO UFV e Redes Associadas**, realizado nos dias 17 e 18 de agosto de 2023 no Campus Viçosa da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

CLODOALDO IRINEU LEVARTOSKI DE ARAUJO

Coordenador do SisNANO – UFV e
Presidente da Comissão Organizadora

Viçosa/MG, 01 de setembro de 2023

CERTIFICADO

Certificamos que ALANA ALVES RODRIGUES participou do evento de extensão "XII SIMPÓSIO de Atividades de Extensão, RAEX, sob o nº EVE-2929/2023, no período de 25/05/2023 à 27/05/2023, como Palestrante do tema: "CATÁLISE POR HETEROPOLIÁCIDOS". Carga horária total: 60 minutos.

Viçosa, 19 de junho de 2024.


José Ambrósio Feneira Neto
Pró Reitor de Extensão e Cultura

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://siadoc.ufv.br/validar-documento> com o registro: LREA.KB1P.LOH9

