

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

ALANA ALVES RODRIGUES

**ESTERIFICAÇÃO DO FURFURAL E CETALIZAÇÃO DO GLICEROL
CATALISADAS PELO ÁCIDO SILICOTÚNGSTICO E SEUS SAIS METÁLICOS**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

ALANA ALVES RODRIGUES

**ESTERIFICAÇÃO DO FURFURAL E CETALIZAÇÃO DO GLICEROL
CATALISADAS PELO ÁCIDO SILICOTÚNGSTICO E SEUS SAIS METÁLICOS**

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

Orientador: Márcio José da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

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

T

R696e
2020
Rodrigues, Alana Alves, 1993-
Esterificação do furfural e cetalização do glicerol
catalisados pelo ácido silicotúngstico e seus sais metálicos /
Alana Alves Rodrigues. – Viçosa, MG, 2020.
116 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Biomassa. 2. Catálise. 3. Heteropolissais.
4. Heteropoliácidos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.395

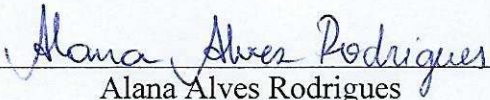
ALANA ALVES RODRIGUES

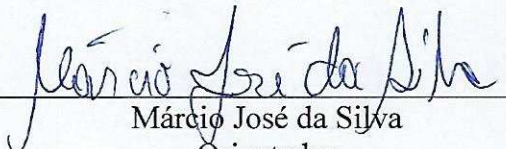
**ESTERIFICAÇÃO DO FURFURAL E CETALIZAÇÃO DO GLICEROL
CATALISADAS PELO ÁCIDO SILICOTÚNGSTICO E SEUS SAIS METÁLICOS**

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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2020.

Assentimento:


Alana Alves Rodrigues
Autora


Márcio José da Silva
Orientador

Dedico este trabalho àqueles que acreditam na ciência e que lutam pela valorização dos cientistas.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me sustentado até aqui.

À minha família por ter me dado apoio. À minha mãe por tanto esforço para que eu estudasse, ao meu pai por me ensinar a ser cientista, à minha irmã por se orgulhar tanto de mim, ao Tigrisco por me receber com tanta alegria, mesmo quando demoro a voltar e pelas muitas sonequinhas, à Tia Cecília pelo carinho e por me buscar depois das viagens cansativas, à Pércia pelo apoio de sempre. Agradeço por se alegrarem com minhas conquistas.

Ao Matheus por ter insistido para que eu fizesse a prova do mestrado, pelas muitas caronas, por toda paciência, pelo cuidado, pelo carinho, por ter sido um companheiro nessa jornada e por ter me ajudado também no processo seletivo do doutorado.

Ao Prof. Márcio José pela orientação, pelos ensinamentos e pela contribuição nesse trabalho e na minha carreira científica.

Aos amigos do laboratório por tudo que me ensinaram, pela companhia, pelas discussões produtivas, por me ouvirem cantar e pelos churrascos. À Milena pela parceria no Prêmio ABRAFATI, pelos auxílios neste texto, pelos bolos deliciosos, pelas palavras-cruzadas e pelo convívio tão agradável. Ao Diego por me enviar arquivos e programas muito úteis e por me ensinar a fazer tratamento de dados. À Paloma pelas conversas, pelos chás em dias de indisposição, pelo apoio cotidiano. Ao Daniel por ter sido o primeiro a me receber, por ter tido paciência sempre que precisei de ajuda com o CG e por nunca trazer Abacatinho de Ubá para mim. Ao Castelo por ser sempre solícito e pela cantoria pelo laboratório. Ao Pedro pelos muitos abraços espontâneos e pelos apelidos carinhosos. Ao Rodrigo por me ajudar a lavar vidrarias e por escutar minha falação. Ao Rafael por partilhar memes e conversar fiado. Ao Lucas por partilhar histórias e por não conseguir fazer o melhor bolo do LabCat. À Rhayssa pelos momentos engraçados e por falar mais que eu, elevando o nível de comparação. Obrigada por tornarem a rotina mais leve.

Aos técnicos Ricardo Natalino e Márcio José pelo auxílio em tantas análises.

Aos professores Renê e Sukarno pelo auxílio com análises de DRX, EDS e MEV, pela disponibilidade e pela paciência.

Aos professores da banca pela disponibilidade em participar, por ceder seu tempo, seus conhecimentos e por contribuírem para melhoria deste trabalho.

Aos professores que participaram da minha formação, por terem me ensinado tanto e partilhado suas experiências.

Aos funcionários do Departamento de Química, por manterem a estrutura funcionando e auxiliarem nas nossas necessidades diárias.

À Capes pela bolsa e pela oportunidade de seguir com meus estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“A parte que ignoramos é muito maior do
que tudo aquilo que sabemos.” (Platão)*

RESUMO

RODRIGUES, Alana Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Esterificação do furfural e cetalização do glicerol catalisadas pelo ácido silicotúngstico e seus sais metálicos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Heteropoliácidos e seus sais têm ganhado visibilidade em reações catalíticas. Neste trabalho, sintetizou-se sais metálicos derivados do ácido silicotúngstico visando sua aplicação como catalisadores em reações de valorização de derivados de biomassa: esterificação do glicerol e condensação do furfural. Os sais foram caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada, análise termogravimétrica, difração de raios-X em pó, fisissorção de nitrogênio, análise de tamanho e volume de poro pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva. Os catalisadores foram testados nas reações sob diferentes condições. Na reação de esterificação do furfural empregou-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Essa reação foi eficiente com a utilização dos catalisadores $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; a 50 °C, com uma proporção de substrato: oxidante de 1:2, alcançou-se conversões de 65 % e 93 %, respectivamente. Além disso, as reações catalisadas por estes sais atingiram uma seletividade de 78 % para a produção do 2-metilfuroato. Foi verificado que a reação se processa à temperatura ambiente, porém, um aumento da temperatura favorece a conversão. Nas reações de cetalização do glicerol todos os sais testados, com exceção do sal de níquel, apresentaram excelentes conversões, acima de 80% e alta seletividade para o solketal, acima de 98 %. O catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ foi selecionado para essa investigação e além de obter 100 % de conversão do glicerol, atingiu 98 % de seletividade para o solketal a temperatura ambiente, em apenas 1 h e sem a necessidade de remoção da água formada na reação. Os testes de reutilização desse catalisador mostraram que após cinco ciclos de reação houve apenas um mínimo decréscimo de conversão, mas sem redução na seletividade. Os resultados mostraram que os processos desenvolvidos, tanto para a produção de solketal quanto para produção do 2-metilfuroato, favorecem a obtenção dos produtos em condições amenas e ambientalmente amigáveis.

Palavras-chave: Biomassa. Catálise. Heteropolissais. Heteropoliácidos.

ABSTRACT

RODRIGUES, Alana Alves, MSc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Furfural esterification and glycerol ketalization catalyzed by silicotungstic acid and its metallic salts.** Adviser: Márcio José da Silva.

Heteropolyacids and their salts have gained visibility in catalytic reactions. In this work, metallic salts derived from silicotungstic acid were synthesized aiming its application as catalysts in reactions of valorization of biomass derivatives: esterification of glycerol and condensation of furfural. The salts were characterized by Attenuated total reflectance/Fourier transform infrared technique, thermogravimetric analysis, X-ray powder diffraction, nitrogen physisorption, pore size and volume analysis by the BET method, scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy. The catalysts were tested in the reactions under different conditions. In the esterification reaction of furfural, hydrogen peroxide was used as an oxidizing agent. This reaction was efficient with the use of $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ and $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts; at 50 °C, with a substrate: oxidant ratio of 1: 2, conversions of 65% and 93% were achieved, respectively. In addition, the reactions catalyzed by these salts reached a selectivity of 78% to produce 2-methylfuroate. It was found that the reaction takes place at room temperature, however, an increase in temperature favors the conversion. In the glycerol ketalization reactions, all salts tested, except for nickel salt, showed excellent conversions, above 80% and high selectivity for solketal, above 98%. The catalyst $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ was selected for this investigation and in addition to obtaining 100% conversion of glycerol, it reached 98% selectivity for solketal at room temperature, in just 1 h and without the need to remove the water formed in the reaction. The reuse tests of this catalyst showed that after five reaction cycles there was only a minimal decrease in conversion, but with no reduction in selectivity. The results showed that the processes developed, both to produce solketal and 2-methylfuroate, favor the production of products in mild and environmentally friendly conditions.

Keywords: Biomass. Catalysis. Heteropolysalts. Heteropolyacids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas de energia genéricos para uma reação exotérmica não catalisada e catalisada, com destaque em verde para esta última.	19
Figura 2 – Reação de transesterificação de triglicerídeo com etanol, produzindo etil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol.	20
Figura 3 – Principais produtos derivados do glicerol.	21
Figura 4 – Esquema de produção do furfural e outros derivados da biomassa até obtenção de ácido levulínico.	22
Figura 5 – Número de publicações que incluem os termos polyoxometalate ou polyanion ou heteropolyacid, na base de dados SCOPUS de 1954 até 2020.	29
Figura 6 – Estruturas dos heteropoliânions de α -Keggin, Lindqvist, Anderson-Evans, Wells-Dawson.	29
Figura 7 – Ânion de Keggin representado com modelo de poliedros e modelo de bola e palito.	30
Figura 8 – Montagem do ânion de Keggin.	31
Figura 9 – Tipos de átomos de oxigênio em polioxometalatos.	31
Figura 10 – Isômeros do ânion de Keggin.	32
Figura 11 – a) estrutura primária de um polioxometalato, com destaque para o grupo M_3O_{13} , b) estrutura secundária mostrando a presença do contra cátion. c) Representação da estrutura terciária.	32
Figura 12 – Amostras dos sais do $H_4SiW_{12}O_{40}$ após troca iônica com cloretos metálicos	40
Figura 13 – Espectros no infravermelho dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido.	41
Figura 14 – Representação do processo de difração em um cristal.	43
Figura 15 – Difratograma dos heteropolissais e seu precursor heteropoliácido.	44
Figura 16 – Análise termogravimétrica do ácido silicotúngstico e seus sais.	46
Figura 17 – Isotermas IUPAC, os algarismos romanos indicam o tipo de isoterma segundo essa classificação.	48
Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para o $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus sais	50
Figura 19 – Perfis de distribuição e volume de poros obtidos por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus sais.	51
Figura 20 – Curvas potenciométricas da titulação dos sais $Cu_2SiW_{12}O_{40}$, $Co_2SiW_{12}O_{40}$, $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$, $Ni_2SiW_{12}O_{40}$ e $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$	53

Figura 21 – Espectros de EDS do $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus sais.....	55
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus sais.....	56
Figura 23 – Fontes de biomassa.	63
Figura 24 – Composição da biomassa celulósica.	64
Figura 25 – Fórmula molecular do furfural.	65
Figura 26 – Esquema da obtenção de produtos com origem na biomassa, com destaque para o Furfural.	65
Figura 27 – Produtos obtidos a partir do furfural.	67
Figura 28 – Esquema de oxidação do furfural a ácido maléico.....	68
Figura 29 – Esquema de reação empregado para condensação oxidativa do furfural com etanol.	68
Figura 30 – Esquema de cetalização do furfural com metanol a temperatura ambiente.	69
Figura 31 – Esterificação oxidativa do furfural com etanol para obtenção do furoato de etila.	70
Figura 32 – Sistema para realização das reações de esterificação do furfural.	72
Figura 33 – Curva de calibração do furfural.....	74
Figura 34 – Mecanismos da reação de esterificação do furfural.....	75
Figura 35 – Reação de esterificação oxidativa do furfural com peróxido de hidrogênio em metanol realizada com diferentes sais metálicos como catalisadores	76
Figura 36 – Cromatograma da última alíquota coletada da reação de esterificação do furfural catalisada pelo $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	77
Figura 37 – Principais produtos da reação de esterificação oxidativa com H_2O_2 do furfural em metanol catalisada por sais do ácido silicotúngstico substituído com metais	78
Figura 38 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa com H_2O_2 do furfural catalisada por sais do ácido silicotúngstico substituído com metais em metanol	78
Figura 39 – Reação de esterificação oxidativa do furfural com peróxido de hidrogênio em metanol realizada com diferentes concentrações do catalisador $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	80
Figura 40 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa do furfural com H_2O_2 e com diferentes concentrações do catalisador $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	81
Figura 41 – Reação de esterificação oxidativa com diferentes proporções furfural: peróxido de hidrogênio em metanol realizada catalisadas por $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	82
Figura 42 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa com diferentes proporções furfural: peróxido de hidrogênio em metanol catalisadas por $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	83

Figura 43 – Reação de esterificação oxidativa com peróxido de hidrogênio do furfural na presença de diferentes álcoois catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	84
Figura 44 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa do furfural com peróxido de hidrogênio em diferentes alquil álcoois catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	84
Figura 45 – Efeito da temperatura na reação de esterificação oxidativa com peróxido de hidrogênio do furfural em metanol catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	85
Figura 46 – Comparação entre refinaria e biorrefinaria.	92
Figura 47 – Transesterificação de triglicerídeos com etanol, para produção de metil ésteres de ácido graxos (biodiesel) e glicerol.....	93
Figura 48 – Principais produtos industrialmente obtidos a partir do glicerol como molécula plataforma.....	95
Figura 49 – Estrutura química dos cetais produzidos a partir do glicerol e propanona	96
Figura 50 – Reação de cetalização do glicerol com formação do solketal e cetal	96
Figura 51 – Mecanismo da cetalização do glicerol com propanona catalisada por ácido de Lewis.	103
Figura 52 – Curvas cinéticas para avaliação de heteropolissais de Cu(II), Fe(II), Co(II), Al(III), Ni(II) como catalisadores na reação de cetalização do glicerol	104
Figura 53 – Cromatograma de uma alíquota da reação de cetalização do glicerol, adquirido em Cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2010 Plus)	105
Figura 54 – Curvas cinéticas e seletividade das reações de cetalização do glicerol com diferentes proporções entre glicerol e propanona	106
Figura 55 – a) Curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol catalisada por $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ em diferentes quantidades de catalisador. b) Conversão e seletividade para as reações	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes para síntese e análise de heteropolissais de diferentes metais.....	36
Tabela 2 – Características dos sais substituídos por metais de transição	39
Tabela 3 – Principais bandas de absorção observadas nos espectros de IV dos heteropolissais do ácido silicotúngstico substituído com metais de transição	42
Tabela 4 – Tamanho de cristalito dos sais e do heteropoliácido calculado a partir do difratograma de raios-x.....	45
Tabela 5 – Dados da análise termogravimétrica dos sais sintetizados e de seu precursor ácido	47
Tabela 6 – Propriedades de textura dos catalisadores sintetizados	48
Tabela 7 – pKas para o ácido silicotúngstico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico em diferentes solventes.....	52
Tabela 8 – Reagentes utilizados nas reações de esterificação do furfural.....	71
Tabela 9 – Conversão final das reações sem catalisador com variação da proporção furfural:peróxido.....	82
Tabela 10 – Conversão e seletividade para reação de esterificação do furfural com peróxido catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ a temperatura ambiente e a 50 °C.....	86
Tabela 11 – Comparação da atividade de diferentes catalisadores para a cetalização do glicerol com propanona	98
Tabela 12 – Reagentes utilizados nos estudos da reação de cetalização do glicerol catalisada por heteropolissais de diferentes metais	100
Tabela 13 – Medidas de pH inicial obtidas com a presença dos catalisadores no meio reacional	105
Tabela 14 – Reuso do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ nas reações de cetalização do glicerol	108

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

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

CG-EM = cromatógrafo a gás acoplado à espectrômetro de massas

CG-DIC = Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama

DRX = difração de raios-x

DI = Diâmetro interno

Ea = energia de ativação

EDS = espectroscopia de raios-x de energia dispersiva

Fur = furfural

HPA = heteropoliácido

IV-TF = Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

m/z = razão massa/ carga

PND = Produtos não detectados

POM = polioxometalato

PTSA = ácido *p*-toluenossulfônico

TG-DTG = Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada

TMSPOM = polioxometalato substituído por metais de transição

ν_{ass} = estiramento assimétrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	18
1.1 Conceitos básicos sobre catálise.....	18
1.2 Aplicação de catalisadores na valorização de derivados de biomassa	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
Capítulo I.....	26
RESUMO	27
1 INTRODUÇÃO.....	28
1.1 Polioxometalatos e heteropolíácidos	28
1.2 Sais de HPAs	34
2 OBJETIVOS.....	35
2.1 Objetivos gerais	35
2.2 Objetivos específicos	35
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Reagentes.....	35
3.2 Síntese dos catalisadores	36
3.2.1 Método Aouissi et al.....	36
3.2.2 Método Rocchiccioli-Deltcheff et al.	36
3.3 Caracterização dos heteropolissais	37
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	37
3.3.2 Difração de Raios-X em pó	37
3.3.3 Análises termogravimétricas	38
3.3.4 Análise das propriedades de textura	38
3.3.5 Titulação Potenciométrica	38

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS).....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Características físicas dos sais.....	39
4.2 Caracterização dos catalisadores	40
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	40
4.2.2 Difração de Raios-X	43
4.2.3 Análise térmica.....	45
4.2.4 Análise das propriedades de texturas	47
4.2.5 Titulação potenciométrica	51
4.2.6 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia e microscopia eletrônica de varredura	54
5 CONCLUSÕES	57
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
Capítulo II.....	61
RESUMO	62
1 INTRODUÇÃO.....	63
1.1 Furfural.....	64
1.2 Reações do furfural.....	66
2 OBJETIVOS.....	70
2.1 Objetivos gerais	70
2.2 Objetivos específicos.....	70
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	71
3.1 Reagentes.....	71
3.2 Procedimento utilizado para a esterificação do furfural com diferentes catalisadores.....	72
3.3 Equipamentos e técnicas utilizados nos testes catalíticos	73

3.3.1 Análises por cromatografia gasosa	73
3.2.3 Análises de Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FT-IR/ ATR)	73
3.4 Análise quantitativa	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 A reação de esterificação do furfural.....	74
4.2 Efeito da natureza do catalisador.....	76
4.3 Efeito da variação da quantidade de catalisador.....	79
4.4 Efeito da variação da proporção substrato:oxidante.....	81
4.5 Efeito da variação do tipo de álcool na esterificação oxidativa do furfural	83
4.6 Efeito da variação da temperatura na esterificação oxidativa do furfural catalisada pelo $Cu_2SiW_{12}O_{40}$	85
5 CONCLUSÕES	86
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
Capítulo III	90
RESUMO	91
1 INTRODUÇÃO.....	92
1.1 Biodiesel.....	92
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	96
2.1 Primeiras reações de cetalização do glicerol para produzir solketal	96
2.2 Catalisadores usados nas reações de cetalização do glicerol para produzir solketal.....	97
3 OBJETIVOS.....	99
3.1 Objetivo Principal.....	99
3.2 Objetivos específicos.....	99
4 METODOLOGIA.....	99
4.1 Reagentes.....	99
4.2 Procedimento geral utilizado nas reações.....	100

4.3 Equipamentos e técnicas utilizados nos testes catalíticos	100
4.3.1 Análises de Cromatografia gasosa.....	100
4.4 Reuso do catalisador.....	101
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
5.1 Mecanismo provável de ação de catalisadores ácidos Lewis ou Brønsted em reações de cetalização do glicerol para produzir solketal	102
5.1 Efeito da natureza do catalisador heteropolissal metálico na reação de cetalização do glicerol com propanona.	103
5.2 Efeito da razão molar dos reagentes na cetalização do glicerol com propanona catalisada pelo $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	106
5.3 Efeito da concentração do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na cetalização do glicerol com propanona	107
5.4 Recuperação e reuso do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na cetalização do glicerol com propanona	108
6 CONCLUSÕES	108
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXOS	114

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Conceitos básicos sobre catálise

A maioria dos processos industriais utiliza catalisadores para a obtenção de produtos desejados. Para que as reações químicas aconteçam as moléculas devem colidir umas com as outras com uma orientação que permita não só a quebra de ligações químicas existentes, como também a formação de novas ligações. Além disso, as moléculas devem colidir com uma energia igual ou maior que a energia de ativação (E_a), isto é, a energia mínima necessária para que se inicie a reação química (BROWN et al, 2016, ATKINS, DE PAULA, 2012).

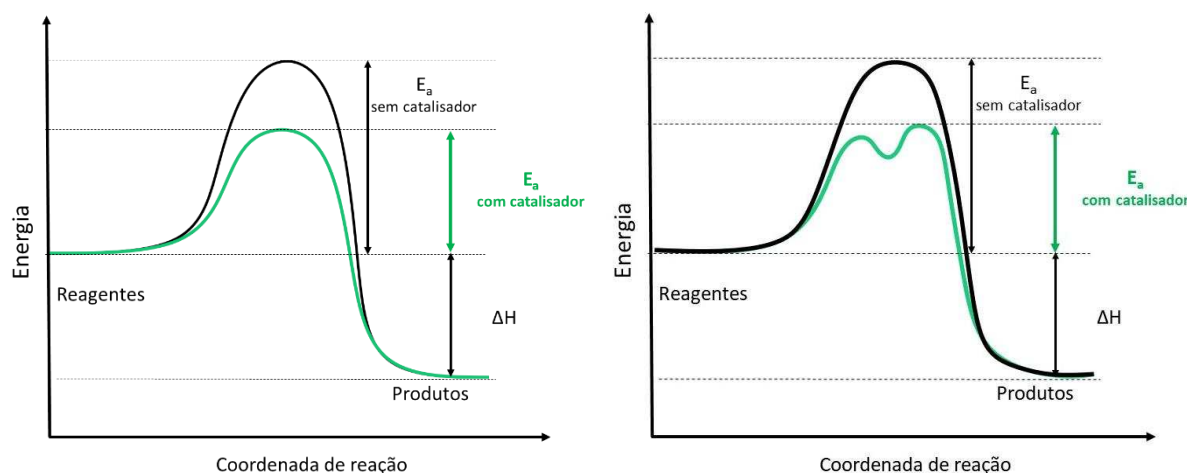
Para que um processo seja economicamente viável é fundamental que haja um mínimo consumo de energia possível e os produtos desejados sejam seletivamente formados com um mínimo de tempo. Por isso, a catálise é de extrema importância para viabilizar reações químicas. Na indústria química, por exemplo, mais de 80 % dos produtos químicos são obtidos com o emprego de pelo menos um processo catalítico (BERNARDO-GUSMÃO, PERGHER, DOS SANTOS, 2017; DUPONT, 2002).

A adição do catalisador a um meio reacional altera o mecanismo da reação, oferecendo um novo estado de transição, geralmente com energia menor do que o da reação não catalisada. Como a energia de ativação é a diferença entre a energia do estado de transição e a energia dos reagentes, ela também é reduzida com a presença do catalisador. Como se pode observar na Figura 1, as energias dos reagentes e produtos são as mesmas para as reações catalisada e não catalisada. Catalisadores afetam a cinética da reação, mas não alteram sua termodinâmica, conservando a variação de entalpia ΔH , por exemplo. A energia total liberada durante a reação é mantida na presença ou ausência de catalisadores, o que mostra que a taxa de reação não está diretamente relacionada com a termodinâmica da reação (BROWN et al, 2016; SCHOBERT, 2013; ATKINS, DE PAULA, 2012).

Os processos catalíticos podem ser classificados, de acordo com a fase em que se encontram os reagentes e o catalisador, em heterogêneos e homogêneos, sendo os primeiros aqueles onde reagentes e catalisadores encontram-se em fases distintas e a reação ocorre na interface. Quando o catalisador e reagentes estão em uma única fase chamamos de catálise homogênea. Apesar da dificuldade de separação entre o catalisador e os produtos, no caso da catálise homogênea, esse tipo de processo tem destaque na produção de compostos de maior valor agregado em vários setores da química fina, com é o caso da produção de fragrâncias,

agroquímicos e no setor farmacêutico (BERNARDO-GUSMÃO, PERGHER, DOS SANTOS, 2017).

Figura 1 – Diagramas de energia genéricos para uma reação exotérmica não catalisada e catalisada, com destaque em verde para esta última.



Fonte: Autoria própria

Existem diversos tipos de catalisadores, com diferentes propriedades e muitas aplicações. No capítulo I deste trabalho tratamos da síntese e da caracterização de uma classe de catalisadores chamados heteropolícompostos. A síntese desses compostos teve seu primeiro relato em 1826, quando Berzelius fez reagir molibdato de amônio e o ácido fosfórico, obtendo, naquela época desconhecido, o molibdofosfato de amônio (DA SILVA, LIBERTO, 2016).

Atualmente uma infinidade de estruturas de heteropolícompostos já é conhecida e tem estudos sobre suas aplicações como catalisadores em diversas reações (DA SILVA, LIBERTO, 2016). Neste trabalho sais derivados do ácido silicotúngstico foram testados em duas diferentes reações, a cetalização do glicerol e a esterificação oxidativa do furfural.

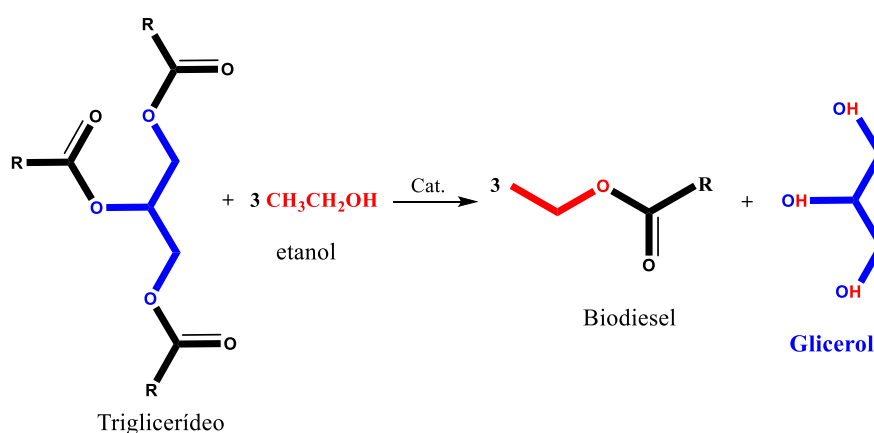
1.2 Aplicação de catalisadores na valorização de derivados de biomassa

Entre as inúmeras aplicações dos catalisadores estão as transformações de derivados de biomassa em produtos de maior valor agregado. A crise do petróleo dos anos 70 mostrou a fragilidade da dependência de combustíveis fósseis, que podem ter suas reservas esgotadas nos próximos 50 anos. Além disso, o crescimento da preocupação ambiental aliado à busca pela redução da utilização de combustíveis fósseis e às propostas de crescimento sustentável fizeram com que houvesse um aumento na utilização da biomassa, como uma alternativa para a

produção de energia elétrica e de biocombustíveis (SCHOBERT, 2013; MAMMAN et al. 2008).

A produção de biocombustíveis traz novas preocupações e oportunidades, como a produção de biodiesel, por exemplo, que gera como resíduo o glicerol, como mostrado na figura 2. Para tornar esse combustível ainda mais sustentável e mais barato é preciso dar uma finalidade ao subproduto de sua produção (KATRYNIOK et al., 2010).

Figura 2 – Reação de transesterificação de triglicerídeo com etanol, produzindo etil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol.



Fonte: Autoria própria.

O glicerol pode ser usado diretamente como aditivo em formulações de cosméticos, produtos de higiene pessoal, produtos de cuidados pessoais, fármacos e alimentos. Onde sua função principal é como agente umectante, ou seja, uma substância que retêm a umidade. Também pode ser utilizado na síntese de resinas alquídicas e poliuretanos. Por outro lado, é possível também agregar valor a esse composto por meio de reações químicas (PAGLIARO, ROSSI, 2008).

Muitas são as reações possíveis para modificar o glicerol, devido a presença dos grupos hidroxila, alguns de seus derivados podem ser visualizados na figura 3. Sua oxidação pode originar, sob diferentes condições, dihidroxiacetona (DHA), o principal ingrediente ativo em produtos de bronzamento artificial sem sol, o ácido cetomalônico (ou mesoxálico) que pode ser modificado para apresentar atividade biológica como agente anti-HIV, além de produzir o glicerato de sódio, ácido glicérico, ácido tartrônico e o ácido cetomalônico. Sua oxidação polimérica produz o policarboxilato um excelente componente para detergentes domésticos. Sua eterificação produz éteres alquílicos que podem ser utilizados como aditivos para o diesel

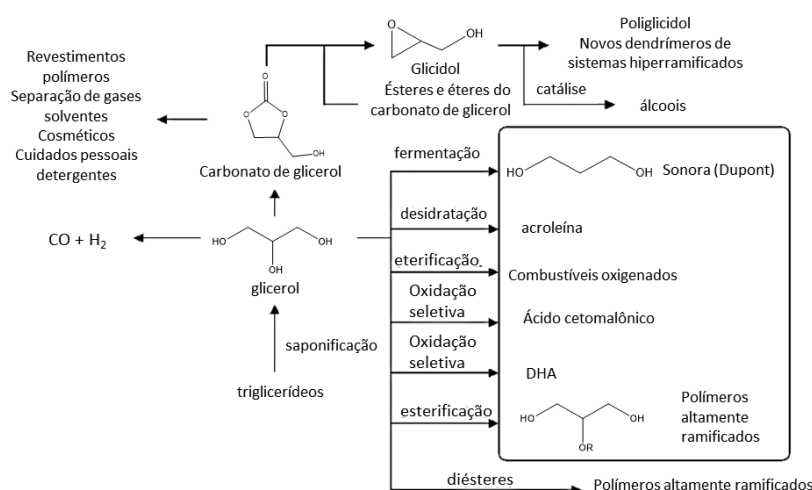
e o biodiesel. Sua esterificação produz polímeros altamente ramificados. O propilenoglicol, um anticongelante, pode ser produzido a partir da hidrogenólise do glicerol (PAGLIARO et al., 2007; CHAMINAND et al. 2004).

O glicerol pode servir como matéria-prima para a produção fermentativa de 1,3-propanodiol, um dos componentes principais do “novo nylon”, um poliéster com características adequadas para uso em têxteis e carpetes (PAGLIARO et al., 2007).

O carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) pode ser preparado a partir de glicerol e dimetilcarbonato em uma reação catalisada por lipases. É um composto utilizado em componentes de membranas de separação de gases, além disso, pode atuar como fonte de novos materiais poliméricos, como o glicidol, um componente para produção de resinas epóxi e poliuretanos (PAGLIARO et al., 2007).

Diante das inúmeras possibilidades apresentadas pelo glicerol, optamos nesse trabalho por investigar sua cetalização com cetonas, catalisada por heteropolissais, derivados do ácido silicotúngstico, visando a obtenção do (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)-metanol, também conhecido como solketal. Esse composto possui propriedades que o levam a ser interessantes para a indústria de tintas e para a indústria de combustíveis (MOTA et al., 2010). Suas propriedades serão discutidas no capítulo III.

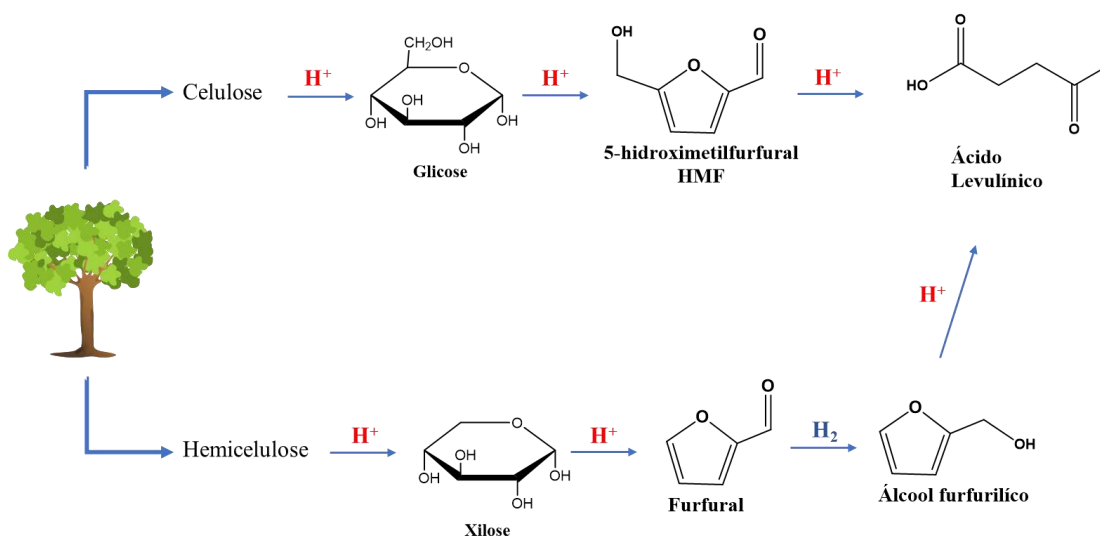
Figura 3 – Principais produtos derivados do glicerol.



Fonte: adaptado de Pagliaro et al., 2007, p. 4436.

Além do potencial para produção de biocombustíveis, a biomassa também fornece moléculas importantes para a química fina, como é o caso do furfural, que é obtido a partir da desidratação de polissacarídeos presentes na hemicelulose. Um esquema da obtenção do furfural e outros compostos relacionados é apresentado na figura 4.

Figura 4 – Esquema de produção do furfural e outros derivados da biomassa até obtenção de ácido levulínico.



Fonte: autoria própria.

O furfural é considerado uma molécula plataforma, o que significa que a partir dele muitas outras moléculas podem ser produzidas por meio de reações químicas. Atualmente mais de 80 produtos químicos podem ser obtidos direta ou indiretamente do furfural. A alta reatividade desse composto é devida ao grupo aldeído e ao anel aromático em sua estrutura (MAMMAN et al. 2008; MARISCAL et al., 2016).

O furfural pode sofrer reações características de aldeídos. A condensação aldol com cetonas permite a produção de cetonas com o aumento da cadeia carbônica, após a etapa de desidratação, como é o caso da 4-(2-furil)3-buten-2-ona e 1,4-pentadien-3-ona-1,5-di-2-furanil que podem ser utilizados como bioquerosene (KIKHTYANIN et al., 2014; FARIA, ALMEIDA, MOTA, 2018).

A hidrogenação do furfural leva a formação do álcool furfurílico, seu derivado mais importante. A partir desse álcool também é possível obter muitos outros derivados, como o ácido levulínico, γ -valerolactona, álcool tetrahydrofurfuril (MARISCAL et al., 2016).

A eterificação reductiva, um processo em duas etapas em que primeiramente tem-se a hidrogenação do furfural gerando álcool furfurílico, que então sofre eterificação gerando o éter

etilfurfúrico. O produto final dessa reação pode ser adicionado à gasolina (WANG et al. 2018). O grupo aldeído também pode sofrer reações de acetalização e reação de Grignard.

Além disso, a molécula pode ser modificada por vários processos, tais como redução, hidro-desoxigenação, aminação redutiva, descarbonilação, e reações de oxidação. O grupo furano também pode ser alquilado, hidrogenado e halogenado (MARISCAL et al., 2016).

O presente trabalho relata, no capítulo II, o estudo de reações de esterificação do furfural com álcoois para obtenção de furoatos de alquila. Esse tipo de éster pode ser empregado como aromatizante e saborizante pela indústria alimentícia, também como fragrâncias para indústria de perfumaria, além de possuírem atividade antibacteriana, antifúngica e repelente (CAICEDO, 2017).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- 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.
- BROWN, T. L. *et al.* *Química: A ciência central*. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.
- CAICEDO, A. M. E. *Materiales basados en heteropoliácidos tipo keggín y su aplicación en reacciones de esterificación para la valorización de derivados de biomasa*. 198 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas) – Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata. 2017.
- CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L.; GALLEZOT, P.; MARION, P.; PINEL, C.; ROSIER, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, v. 6, n. 8, p. 359–361, 2004.
- DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A. Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *Current Organic Chemistry*, v. 2, n. 8, p. 1263–1283, 2016.
- DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. *Quím. Nova*, v. 25, n. supl. 1, p. 12–13, 2002.
- FARIA, V. W.; ALMEIDA, G. C.; MOTA, C. J. A. Condensação aldólica de furfural e acetona catalisada por bases orgânicas nitrogenadas: um estudo preliminar de desempenho catalítico visando a produção de bioquerosene de aviação. *Química Nova*, v. 41, n. 6, p. 601–606, 2018.
- KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, v. 12, n. 12, p. 2079–2098, 2010.
- KIKHTYANIN, O.; KELBICHOVÁ, V.; VITVAROVÁ, D.; KUBU, M.; KUBICKA, D. Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today*, v. 227, p. 154–162, 2014.
- MAMMAN, A. S. *et al.* Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, p. 438–454, 2008.
- MARISCAL, R. *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy and Environmental Science*, v. 9, n. 4, p. 1144–1189, 2016.
- MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; ROSENBAACH JR., J. C.; DA SILVA, F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2733–2736, 2010.
- PAGLIARO, M. *et al.* From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 24, p. 4434–4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. *The Future of Glycerol*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. Disponível em: <<http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847558305>>.

SCHOBERT, H. H. *Chemistry of fossil fuels and biofuels*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.

WANG, Y.; CUI, Q.; GUAN, Y.; WU, P. Facile synthesis of furfuryl ethyl ether in high yield via the reductive etherification of furfural in ethanol over Pd/C under mild conditions. *Green chemistry*, v. 20, n. 9, p. 2110-2117, 2018.

Capítulo I

**Síntese e caracterização dos sais do
heteropoliácido silicotúngstico substituídos
por metais de transição**

RESUMO

RODRIGUES, Alana Alves, M Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Síntese e caracterização dos sais do heteropoliácido silicotúngstico substituídos por metais de transição.** Orientador: Márcio José da Silva.

Neste capítulo, descrevemos a síntese e caracterização de sais metálicos derivados do ácido silicotúngstico. A substituição total dos prótons por Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} se deu por meio da reação do ácido silicotúngstico com cloretos metálicos. O processo obteve alto rendimento para os heteropolissais alvos. As caracterizações foram feitas por análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada, análise termogravimétrica, difração de raios-x em pó, fisissorção de nitrogênio, análise de tamanho e volume de poro pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva. Análises de infravermelho comprovaram que a estrutura do ânion de Keggin foi preservada após o processo de síntese. Análises termogravimétricas demonstraram que os sais têm alta estabilidade térmica, além de fornecer o número de moléculas de água de hidratação. Análises de difração de raios-X em pó mostraram os picos característicos do ânion de Keggin, e permitiram calcular os tamanhos de cristalito, os quais variaram entre 13,5 e 41,7 nm. A isotermas de fisissorção de nitrogênio mostraram um comportamento semelhante entre todos os sais e o ácido precursor, e todas se enquadram em isotermas do tipo III da classificação IUPAC. As análises pelo método BET mostraram que os sais tiveram uma baixa área superficial, embora maiores que as áreas dos precursores ácidos. O volume e o tamanho de poros também foram calculados por esse método, sendo em média da ordem de $0,010 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e 0,3 nm, respectivamente. A titulação potenciométrica com *n*-butilamina permitiu determinar que os sais preservaram uma elevada acidez como a dos precursores. Análises de energia dispersiva de raios-X confirmaram a composição elementar dos sais.

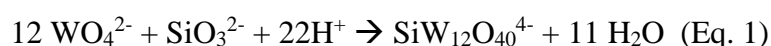
1 INTRODUÇÃO

1.1 Polioxometalatos e heteropoliácidos

Nos últimos anos a pesquisa em catálise tem crescido enormemente no mundo. Uma verificação na base de dados Scopus mostra que o número de publicações que envolvem os termos “*catalysts*” ou “*catalysis*” cresceu cerca de 80 % nos últimos 10 anos (2009 a 2019), o que significa que o número de publicações cresceu significativamente nesse intervalo de tempo. Na área de catálise, os compostos classificados como polioxometalatos (POMs) tem atraído a atenção da comunidade científica devido a sua versatilidade, que permite que eles sejam utilizados como catalisadores em diferentes reações (MIZUNO, MISONO, 1997; SCOPUS, 2020).

Os POMS são oxiânions poliméricos que compreendem duas famílias distintas, os isopoliânions representados pela fórmula geral $[M_xO_y]^{m-}$, e os heteropoliânions, representados pela fórmula geral $[X_zM_xO_y]^{n-}$, onde $z \leq x$ e $M = Mo, W, V, Nb, Ta$, geralmente em seus estados de oxidação mais altos, e X, o heteroátomo, comumente sendo Si, P ou As (KEGGIN, 1934; OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996).

Esses ânions são obtidos a partir da condensação de dois ou mais oxiânions mononucleares diferentes que se auto polimerizam por desidratação em pH ácido, formando poliânions e água, como mostra a Equação 1.

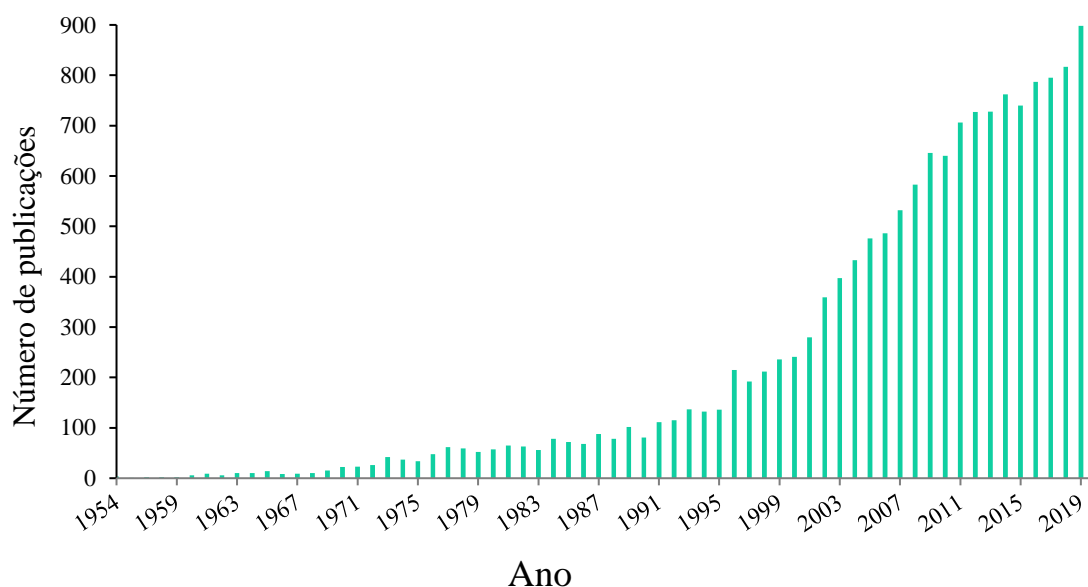


O mecanismo desse processo de polimerização ainda não está totalmente claro. Além dos ânions, há também os heteropoliácidos (HPAs), que são os POMs em sua forma protonada (WANG, YANG, 2015; POPE, MULLER, 1994; ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF et al.,1983, AMMAM, 2013).

Desde sua descoberta por Berzelius, em 1826, até os dias atuais, os POMs têm atraído a atenção dos pesquisadores (POPE, MULLER, 1994). Uma pesquisa pelos termos *Heteropolyacid*, *polyoxometalate* e *polyanion*, na plataforma Scopus mostra que desde 1954, quando se iniciam as informações na base de dados, até 2019, tem-se tido cada vez mais publicações relacionadas a esses compostos, como se pode observar na figura 5. De 1954 a

1960 tem-se uma média de 2,66 publicações por ano, enquanto em 2019 tem-se 848 publicações relacionadas com esses termos (SCOPUS 2020).

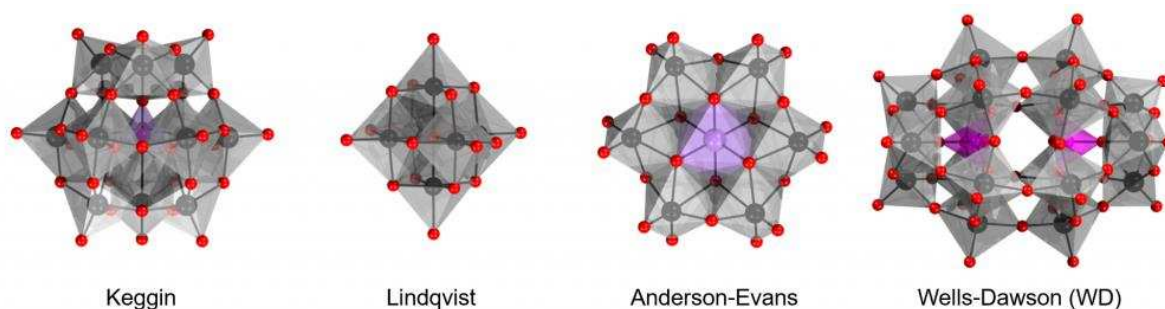
Figura 5 – Número de publicações que incluem os termos polyoxometalate ou polyanion ou heteropolyacid, na base de dados SCOPUS de 1954 até 2020.



Fonte: Scopus, 2020

Existem diferentes tipos de heteropoliânions e são classificados de acordo com a organização dos óxidos metálicos em volta do heteroátomo. Podemos citar os ânions de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$, Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ e Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, entre outros, que estão representados na Figura 6 (LEFEBVRE, 2013).

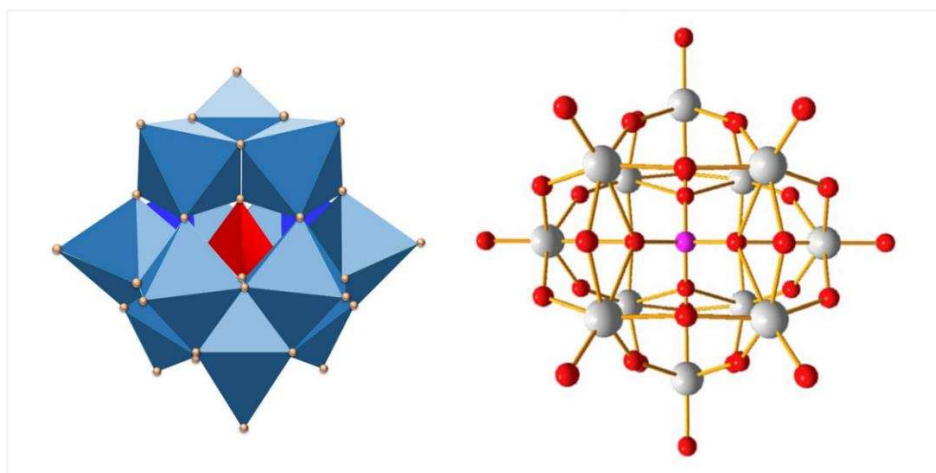
Figura 6 – Estruturas dos heteropoliânions de α -Keggin, Lindqvist, Anderson-Evans, Wells-Dawson.



Fonte: adaptado de Kondinski, 2020.

Os heteropoliânions do tipo Keggin são os mais amplamente investigados como catalisadores, devido à sua facilidade de síntese, à sua estabilidade térmica e baixo custo, e foram utilizados neste trabalho (LEFEBVRE, 2013). A estrutura dos HPAs tipo Keggin pode ser dividida em três: primária, secundária e terciária (MISONO, 2009). A estrutura primária do ânion de Keggin, pode ser observada na figura 7, consiste em um tetraedro central XO_4 (neste trabalho, o SiO_4) rodeado por doze octaedros MO_6 ($M =$ átomo de adenda), neste estudo WO_6 .

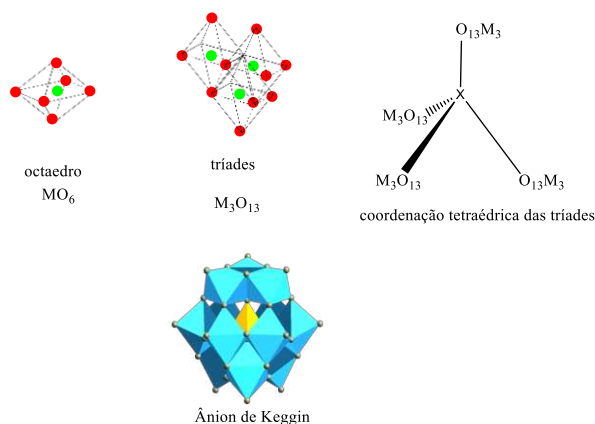
Figura 7 – Ânion de Keggin representado com modelo de poliedros e modelo de bola e palito.



Fonte: adaptado de Pinheiro et al, 2016, p. 1353.

Os doze octaedros MO_6 formam quatro grupos de três octaedros cada, chamados de tríades (M_3O_{13}). Dentro de cada tríade, os grupos MO_6 são conectados pelas arestas e compartilham 8 átomos de oxigênio, os 5 átomos de oxigênio não partilhados são chamados de terminais. O heteroátomo central possui geometria tetraédrica justamente por estar ligado a quatro átomos de oxigênio, um de cada unidade tríade (AMMAM, 2013; LEFEBVRE, 2016). A figura 8 ilustra a construção do ânion de Keggin.

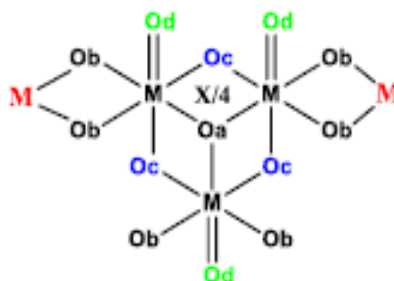
Figura 8 – Montagem do ânion de Keggin.



Fonte: Adaptado de Coronel, Da Silva, 2018, p.198.

A diferença na conectividade e simetria dos oxigênios dá origem à quatro classes de oxigênio, que por sua vez são responsáveis pela presença de diferentes bandas de absorção nos espectros de infravermelho desses HPAs, que podem ser visualizados na figura 9.

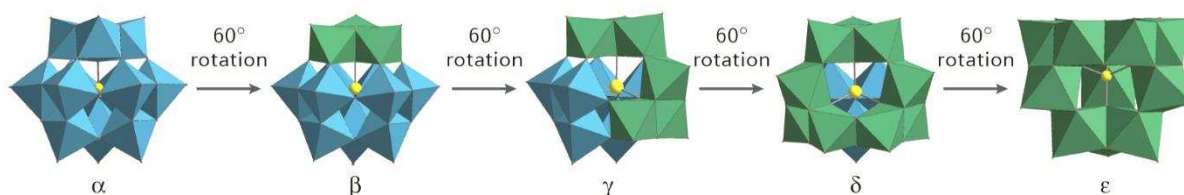
Figura 9 – Tipos de átomos de oxigênio em polioxometalatos.



Fonte: Da Silva, Oliveira, 2018, p. 27.

Cinco isômeros de Keggin são possíveis, teoricamente, mas apenas três deles foram sintetizados, isolados e identificados. O isômero mais estável é chamado de α , representada na figura 10. A rotação de um ângulo 60° , de um dos quatro grupos M_3O_{13} produz o isômero β . Uma rotação, também de 60° , de dois dos quatro grupos M_3O_{13} dá origem ao isômero γ . Uma rotação de três dos quatro grupos M_3O_{13} origina ao isômero δ . E o isômero conhecido como anti-Keggin, ou isômero ϵ , é obtido pela por rotação de todos os grupos M_3O_{13} (AMMAM, 2013; GUMEROVA, ROMPEL, 2018).

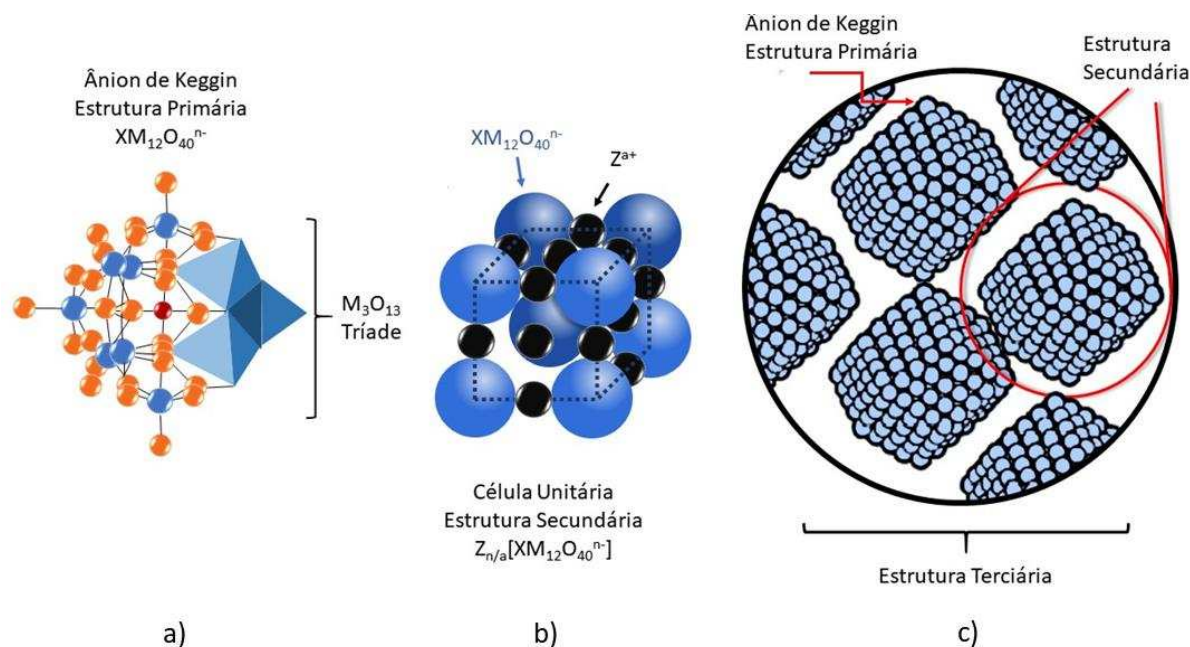
Figura 10 – Isômeros do ânion de Keggin.



Fonte: adaptado de Gumerova, Rompel, 2018, p. 6.

A estrutura secundária é formada pelo agrupamento de várias estruturas primárias e seus respectivos contra-íons, além das águas de hidratação. Esta estrutura propaga-se em três dimensões podendo ter arranjos cúbicos, hexagonais, dentre outros. A estrutura terciária, que representa a partícula sólida do POM/HPAs é resultante de vários arranjos da estrutura secundária. Ela determina os tamanhos das partículas do catalisador, área superficial, estrutura e volume dos poros, distribuição dos prótons ou contra-íons (MIZUNO et al., 1998; ARANTES et al, 2013).

Figura 11 – a) estrutura primária de um polioxometalato, com destaque para o grupo M_3O_{13} , b) estrutura secundária mostrando a presença do contra cátion. c) Representação da estrutura terciária.



Fonte: autoria própria.

Os POMs geralmente possuem elevada estabilidade térmica. Além disso, possuem elevada dimensão iônica e suas massas molares podem ir até ~ 40000 g/mol. Existem estruturas

com até 368 átomos de metal em um único cluster (AMMAM, 2013). Esses compostos são muito versáteis e podem ter suas propriedades ajustadas por modificações em sua estrutura e composição. Podem ser funcionalizados com ligantes, íons metálicos, compostos de coordenação, ligantes orgânicos e outros. Podem gerar compósitos, podem ser suportados com peneiras moleculares ou nanotubos de carbono e também podem ser utilizados em associação a outros catalisadores (KHAN, SWENSON, 2013; KOZHENIKOV, 1998; KOZHENIKOV et al., 1995).

Modificações na estrutura e composição dos heteropoliânions levam a variações em suas propriedades e essa característica é importante para a catálise. Pré-tratamento térmico, tipo de suporte, o átomo de adenda, levam a diferentes números de centros ácidos e variação da extensão de hidratação (OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996; DA SILVA, DE OLIVEIRA, 2018).

Para os HPAs no estado sólido, os prótons desempenham um papel essencial na estrutura cristalina uma vez que ligam os heteropoliânions vizinhos. A perda de água provoca mudanças no empacotamento dos ânions e conseqüentemente levam a mudanças na área superficial e estrutura dos poros, que estão intimamente relacionadas (DA SILVA, LIBERTO, 2016).

Os POMs têm aplicações na medicina como antivirais e antitumorais, também tem aplicações na química de materiais, devido à sua grande capacidade de armazenar elétrons, para produção de materiais condutores, mas seus maiores êxitos têm sido na catálise (POPE, MULLER, 1994). POMs podem ser usados tanto como catalisadores ácidos, de Lewis e também de Bronsted-Lowry, e como catalisadores redox, devido ao fato de serem constituídos por elementos com Mo e W, em geral, no seu estado de oxidação mais elevado.

Os HPAs de tungstênio apresentam maior acidez, maior estabilidade térmica e menor poder de oxidação comparado aos HPAs de molibdênio. São versáteis também quanto às fases em que podem ser empregados. Esses catalisadores podem ser utilizados na catálise homogênea, na catálise de transferência de fase (em sistemas bifásicos) e em combinações líquidas sólidas e gás-sólido etc. Têm sido usados como catalisadores em reações petroquímicas que requerem catálise eletrofílica. Eles têm sido industrialmente usados em reações de oxidação de olefinas, a hidratação de propileno e polimerização de tetra-hidrofurano (OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996; KOZHEVNIKOV, 2009; ARICHI, ETERNOT, LOUIS, 2008; GANAPATHY et al, 2002).

1.2 Sais de HPAs

Uma das propriedades mais importantes dos HPAs, é a capacidade de terem suas propriedades químicas ajustadas por meio de modificações simples em sua estrutura, como a escolha do heteroátomo e do átomo adenda, ou do contra-íon de modo a obter as características desejadas (KOZHENIKOV, 1998; KOURASI et al., 2014).

Uma estratégia relativamente simples para modificar a estrutura dos heteropoliácidos consiste na produção de seus sais metálicos. Existem duas diferentes classes de sais derivados dos ânions de Keggin: na primeira classe apenas os átomos de hidrogênios são removidos, total ou parcialmente, e o ânion de Keggin permanece intacto, ocorre apenas a troca de H^+ por M^{n+} . Para isso, os prótons são trocados por cátions metálicos, por meio de reações entre o HPA e cloretos, sulfatos ou nitratos do metal desejado (KUMAR et al., 2011). A equação 2 exemplifica a reação entre o ácido silicotúngstico e o nitrato de cobre onde todos os prótons são trocados.



A segunda classe de sais são os chamados sais lacunários, onde uma ou mais unidades MO são removidas, gerando lacunas, que podem ou não ser preenchidas por cátions metálicos. A obtenção dos ânions lacunários exige um controle rigoroso do pH durante o processo de síntese para garantir a formação da lacuna (DA SILVA, DE OLIVEIRA, 2018). Neste trabalho utilizamos somente a primeira classe de sais.

O objetivo da produção dos sais metálicos é alterar a estrutura do material, modificando propriedades como a solubilidade, número de sítios ácidos, área superficial, volume de poros, hidrofobicidade e estabilidade térmica (KOZHENIKOV, 1998). A vantagem desse tipo de processo é a simplicidade de sua execução, evitando a morosidade de rotas para obter catalisadores com suporte sólido, por exemplo (CORONEL, DA SILVA, 2018).

A solubilidade dos sais de heteropoliânions é essencialmente determinada pelo contra cátion, uma vez que a energia de solvatação do ânion é baixa e a energia de rede desses sais também é baixa. Em geral, quando os sais de HPA são sintetizados a partir de cátions metálicos que combinam raio iônico pequeno e uma alta carga o resultado são sais solúveis em água e em solventes orgânicos polares. Enquanto os sais sólidos insolúveis são obtidos através das reações de heteropoliânions com cátions grandes (CORONEL, DA SILVA, 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste capítulo foi sintetizar os sais substituídos com metais de transição $M_{4/x}SiW_{12}O_{40}$ onde $M=Co(II)$, $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Ni(II)$ ou $Al(III)$, e x é o número de oxidação do metal, e realizar a caracterização de todos os sais sintetizados.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os sais do $H_4SiW_{12}O_{40}$ substituídos por metais de transição $(M_4^x(SiW_{12}O_{40})_x)$, onde $M^x = Fe^{3+}$, Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .
- Realizar a caracterização dos catalisadores por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-x pelo método do pó (DRX), análise superficial BET (medidas de porosidade, volume dos poros e área superficial) e titulação potenciométrica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os precursores dos catalisadores (heteropoliácido e cloretos metálicos) foram adquiridos de fontes comerciais e são de grau de pureza analítico, sendo utilizados sem tratamento prévio, estão listados na Tabela 1.

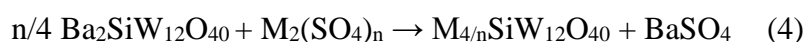
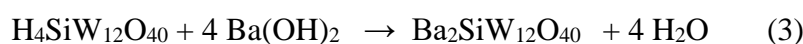
Tabela 1 – Reagentes para síntese e análise de heteropolissais de diferentes metais

Reagente	Marca	Pureza (%)
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	Sigma-Aldrich	≥ 99,9
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Vetec	≥ 97,0
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Vetec	≥ 99,5
CuCl ₂ ·2 H ₂ O	Vetec	≥ 99,0
CoCl ₂ ·6 H ₂ O	Vetec	≥ 98,0
NiCl ₂ ·6 H ₂ O	Vetec	≥ 97,0
Acetonitrila	Dinâmica	≥ 99,8
n-Butilamina	Sigma-Aldrich	≥ 99,8

3.2 Síntese dos catalisadores

3.2.1 Método Aouissi et al.

A primeira tentativa de síntese foi realizada com base no método descrito por Aouissi et al. (2010). O ácido silicotúngstico foi solubilizado em água e foi adicionado hidróxido de bário lentamente, para completa neutralização dos prótons, demonstrado na equação 3. Em seguida foi adicionado sulfato do metal desejado (Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ni²⁺) até a completa precipitação do BaSO₄, como representado na equação 4. A mistura foi então filtrada para retirada do precipitado e em seguida a solução obtida foi colocada sob aquecimento para evaporação da água. O sólido obtido foi mantido em um dessecador para que fosse retirado o restante da água.



Posteriormente, o filtrado obtido foi seco em mufla a 120 °C fornecendo o sal desejado.

3.2.2 Método Rocchiccioli-Deltcheff et al.

Esta rota de síntese dos heteropolissais foi baseada na literatura descrita por Rocchiccioli-Deltcheff et al. (1983). Preparou-se inicialmente uma solução aquosa (10 mL) de

$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ em um béquer de 50 mL. Também foi preparada uma solução aquosa (30 mL) do cloreto de cada metal. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, a solução de cloreto metálico à solução do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sob agitação.

Ao término da adição da solução de cloreto, o sistema foi fechado não hermeticamente e permaneceu a 70 °C sob agitação por 3h. Após 3h de reação, manteve-se o aquecimento e o sistema foi aberto para permitir a evaporação do solvente. O sal formado foi seco em mufla por 110 °C durante 3h. A equação química que descreve essa reação se encontra na equação 5.



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 no infravermelho dos catalisadores sintetizados foram obtidos utilizando-se a técnica de reflectância total atenuada, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , em um equipamento Varian 660-IR, da empresa PIKE. Para a análise de cada catalisador foi utilizado uma massa de 2 mg.

3.3.2 Difração de Raios-X em pó

Os difratogramas de raios X foram obtidos com radiação de Cu e filtro de Ni no aparelho Bruker D8 Discovery. O equipamento possui tubo com potência de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2θ foi variado de 5 a 80° com a velocidade de varredura de 1° / min.

O tamanho do cristalito foi calculado, para cada um dos catalisadores segundo a Equação de Scherrer (6)

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

Onde:

L é o diâmetro médio das partículas

K é a constante de proporcionalidade (considerando partículas esféricas)

λ é comprimento de onda da radiação (em angstroms)

β é a largura do pico à meia altura (em radianos)

Θ é a posição do centro do pico (em radianos)

3.3.3 Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando o equipamento Simultaneous Thermal Analyzer 6000 da Perkin Elmer. As amostras foram previamente pesadas, cada uma contendo entre 10-50 mg, e submetidas a um aquecimento de 30 à 700°C à uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar o número de moléculas de águas de hidratação. Para realizar essa determinação aplica-se a equação 7.

$$n = \frac{\%m \cdot M_{\text{catalisador}}}{1800 - (18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \%m)} \quad (7)$$

Onde:

% m é o percentual de massa perdida

$M_{\text{catalisador}}$ é a massa molar do catalisador desconsiderando a massa de água.

Para este cálculo a massa molar da água foi considerada igual a 18 g/mol.

3.3.4 Análise das propriedades de textura

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas no aparelho NOVA 1200 da Quantachrome, usando o desgaseificador a vácuo na temperatura de 80°C por 5h. A área superficial BET foi determinada a partir de *MultiPoint* BET. A distribuição do tamanho e do volume dos poros foi obtida a partir do modelo matemático BJH.

3.3.5 Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica foi utilizada para determinar a acidez dos catalisadores sintetizados, segundo Pizzio et al. (2003). A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida em um potenciômetro Bel, modelo W3B.

Tipicamente, cerca de 50 mg do heteropolissal foram dissolvidos em acetonitrila. A solução foi mantida sob agitação durante 3 h e em seguida foi titulada com uma solução de n -

butilamina em acetonitrila (0,025 mol. L⁻¹), gotejando-se 0,5 mL/min. As medidas potenciométricas obtidas permitiram avaliar a força ácida dos catalisadores e determinar o número de prótons substituídos (n° de H⁺) no heteropoliácido com base na equação 8:

$$n^{\circ} \text{ de H}^{+} = \frac{[n\text{-butilamina}] * V_{n\text{-butilamina}} * M_{\text{HPA}}}{M_{\text{HPA}}} \quad (8)$$

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS)

A caracterização da superfície dos sais sintetizados foi realizada como o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e da espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS) usando o equipamento JEOL JSM 6010LA SEM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físicas dos sais

Inicialmente, tentou-se sintetizar os sais do ácido silicotúngstico segundo o Método 1. Entretanto, essa rota se mostrou de difícil execução pois nem todo o sulfato de bário produzido é eficientemente retirado na filtração e os catalisadores produzidos parecem não ter sido totalmente solúveis, impossibilitando sua separação.

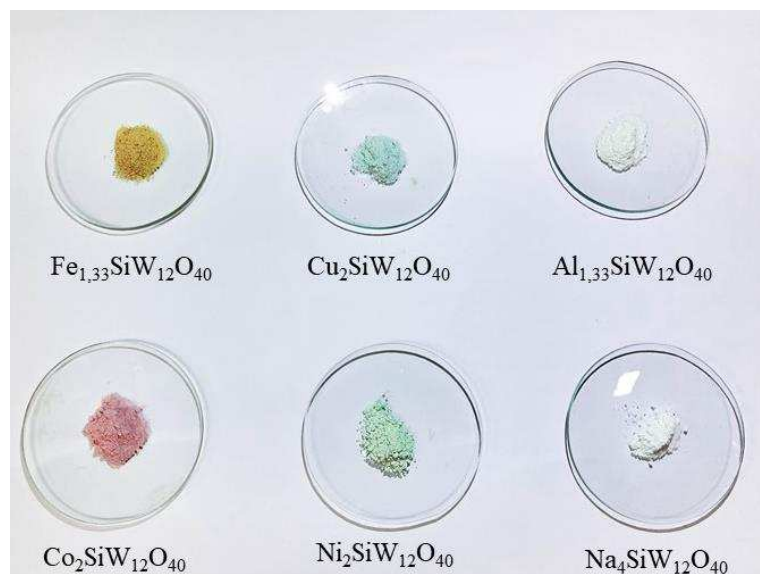
Portanto, o Método 2 foi utilizado o qual mostrou-se altamente eficiente e de simples execução. Os rendimentos mostrados na Tabela 2 confirmam a eficiência do método de síntese.

Tabela 2 – Características dos sais substituídos por metais de transição

Catalisador	Coloração	Rendimento/%
Co ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	Rosa	82
Cu ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	Azul claro	88
Fe ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	Amarelo ocre	85
Ni ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	Verde água	91
Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	Branco	96

Na Figura 12 estão amostras dos sais obtidos com suas respectivas composições.

Figura 12 – Amostras dos sais do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ após troca iônica com cloretos metálicos



Fonte: autoria própria.

A solubilidade dos sais depende do raio dos cátions metálicos. A literatura descreve a ordem crescente de raio iônico dos cátions utilizados para síntese dos sais $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$ (SOUZA, RAILSBACK, 2012). Todos os sais foram solúveis em água e parcialmente solúveis em acetonitrila, uma vez que deram origem a soluções coloridas e apresentaram corpo de fundo para este último solvente.

4.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores é importante para verificar se a troca dos prótons por cátions metálicos afetou a estrutura de heteropoliânions e caso tenha afetado quais mudanças aconteceram.

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

A região do espectro eletromagnético chamada de infravermelho compreende a radiação com números de onda compreendidos entre 12.800 e 10 cm^{-1} . Comumente dividimos o infravermelho em três regiões chamadas de infravermelho próximo, de 12800 a 4000 cm^{-1} ,

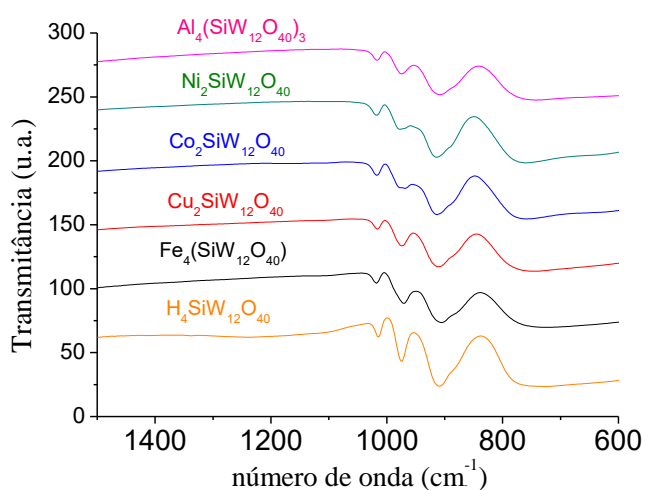
médio, de 4000 a 200 cm^{-1} , e distante, de 200 a 10 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Os espectros de infravermelho são gerados quando as moléculas passam por transições de seus estados vibracionais e rotacionais ao serem submetidas à radiação com comprimentos de onda referentes ao infravermelho. Para que o sinal surja no espectro a radiação incidente deve ter um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais da amostra analisada. A frequência da vibração é característica de ligações químicas e pode ser determinado pela equação 9, onde onde c = velocidade da luz, μ = massa reduzida (referente à massa dos átomos envolvidos na ligação química) e k = constante de força da ligação (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

A espectroscopia de infravermelho nos permite identificar, no caso dos heteropolissais, principalmente a presença do ânion de Keggin. A região de 400-1700 cm^{-1} é onde apresentam-se as bandas de vibração características dos ânions de Keggin (DA SILVA, OLIVEIRA, 2018).

Figura 13 – Espectros no infravermelho dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido.



Em geral, independente do metal presente no heteropolissal, as bandas características do ânion silicotúngstico permaneceram praticamente intactas. Isto indica que a estrutura primária dos sais (i.e., heteropoliânion) permaneceu inalterada após a troca dos prótons. Isto está de acordo com literatura (CORONEL, DA SILVA, 2018).

Devido a isto, os espectros podem ser discutidos conjuntamente. A região compreendida entre 1050 cm^{-1} a 750 cm^{-1} , apresenta as quatro principais bandas características ao ânion de Keggin, que podem ser observadas na figura 13. O modo vibracional de X-O é quase independente dos demais quando $X = \text{P}$, mas se apresenta misturado com outros modos vibracionais quando $X = \text{Si, Ge, B, etc.}$, o que se pode observar nos espectros da figura 13. Por volta de 926 cm^{-1} tem-se a vibração correspondente à ligação entre o heteroátomo e o oxigênio ($\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$), em 980 cm^{-1} tem-se a vibração correspondente à ligação entre o tungstênio e o oxigênio terminal ($\nu_{\text{as}} \text{W-O}_d$) (CORONEL, DA SILVA, 2018).

Em 910 cm^{-1} tem-se a vibração correspondente à pontes entre octaedros ligados pelos vértices ($\nu_{\text{as}} \text{W-O}_b\text{-W}$); já em 762 cm^{-1} tem-se as vibrações correspondentes à pontes entre octaedros ligados pelas arestas, as quais são chamadas de intra-pontes por serem formadas dentro de um grupo M_3O_{13} ($\nu_{\text{as}} \text{W-O}_c\text{-W}$) (CORONEL, DA SILVA, 2018).

O tamanho do cátion influencia as frequências $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_d)$; o valor do número de onda diminui à medida que os raios de van der Waals dos cátions aumentam. Essa tendência, no entanto, não pode ser observada, dada a pequena variação no tamanho dos contra cátions utilizados (TÉAZÉA, HERVÉA, FINKER, 2007; OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996).

Tabela 3 – Principais bandas de absorção observadas nos espectros de IV dos heteropolissais do ácido silicotúngstico substituído com metais de transição

Modos vibracionais para $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	
Banda (cm^{-1})	Modos de vibração
926	$\nu_{\text{as}} (\text{Si-O})$
980	$\nu_{\text{as}} (\text{W=O})$
910	$\nu_{\text{as}} (\text{W-O-W})$
762	$\nu_{\text{as}} (\text{W-O-W})$

Em todos os espectros essas bandas foram visíveis, como pode-se perceber na Figura 13, o que indica que a estrutura primária dos sais (i.e., o heteropoliânion de Keggin) foi preservada na síntese.

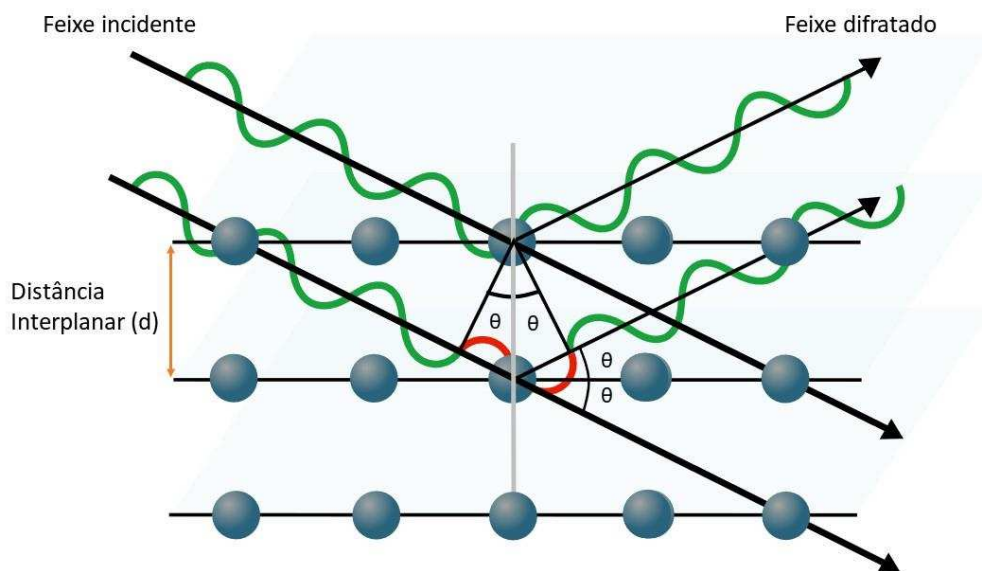
4.2.2 Difração de Raios-X

A espectroscopia de Raios x é baseada na interação entre a radiação monocromática na região de 0,01 a 10 nm com estruturas sólidas. Essa técnica permite a identificação de fases cristalinas nos catalisadores por meio de parâmetros estruturais. Além disso, baseando-se na direção da difração, levando em consideração o espaço, intensidade e largura dos picos obtidos no difratograma é possível calcular o tamanho das partículas (WELLER, 1995).

O comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas dos sólidos. Quando um feixe de raios-X incide em um sólido, ocorre o fenômeno de difração, os raios x são refletidos por cada um dos planos de átomos paralelos. Para que essas reflexões produzam interferências construtivas a diferença de caminho entre os raios deve ser equivalente a um múltiplo inteiro de comprimento de onda. A equação de Bragg, 10, relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (WELLER, 1995).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 10})$$

Figura 14 – Representação do processo de difração em um cristal.



Fonte: autoria própria.

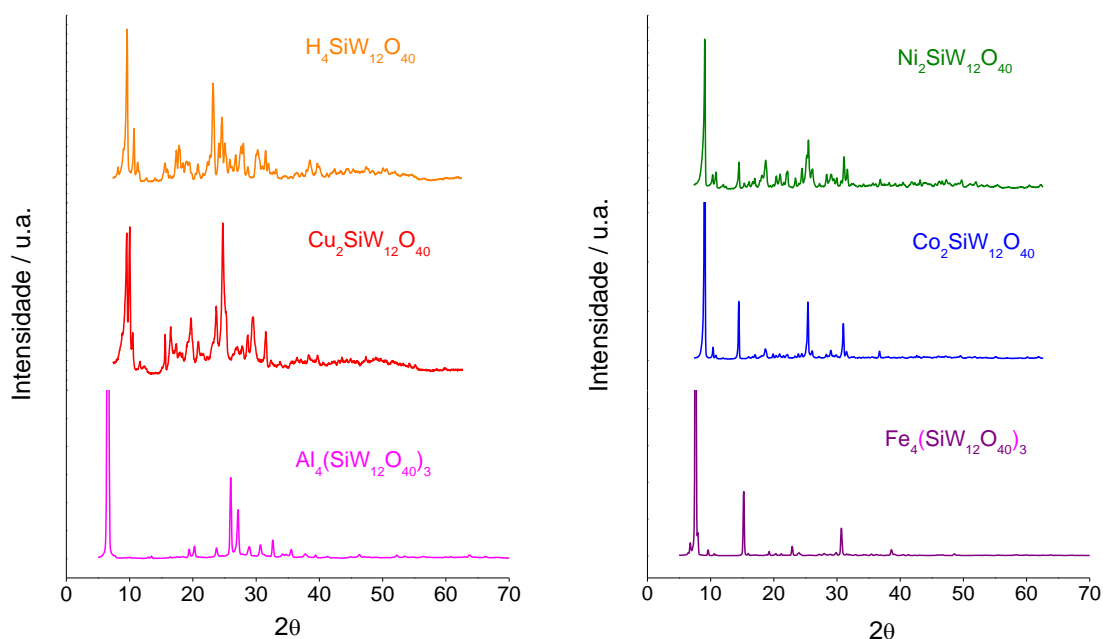
A difração de Raios-X permite, no caso das sínteses dos sais aqui estudados, verificar cristalinidade após a adição dos cátions além de dar evidências da modificação da estrutura secundária. Os picos referentes ao ânion de Keggin encontram-se na região de $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$,

sendo $2\theta = 9^\circ$ uma reflexão característica da estrutura de Keggin. Como pode-se observar na Figura 15, todos os sais analisados possuem picos na região esperada (TAYLOR, McMONAGLE, MOFFAT, 1985).

Outros picos característicos de difração do Íon Keggin são $26,3^\circ$, $27,8^\circ$, $28,8^\circ$ e $33,8^\circ$. E podem ser vistos nos difratogramas do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e do sal de cobre devido à similaridade da intensidade dos maiores picos. Embora os picos característicos do íon de Cu^{2+} sejam muito semelhantes aos do ânion de Keggin pode-se perceber que ocorreram mudanças, principalmente na intensidade dos picos correspondentes ao íon Cu, que aparecem na região entre 18 e 23° (CAI et al., 2018).

Além disso, nesse caso, pode-se observar que $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ possuem estrutura mais cristalina do que os demais sais, já que apresentam picos mais intensos e estreitos no difratograma (TAYLOR, McMONAGLE, MOFFAT, 1985).

Figura 15 – Difratograma dos heteropolissais e seu precursor heteropoliácido.



O tamanho médio de cristalito foi calculado (Equação 6, seção 3.3.2) com base nos difratogramas de Raios-X para todos os sais e estão apresentados na tabela 4. Pode-se observar pouca variação entre os diâmetros encontrados, sendo que o sal de Cu^{2+} possui as partículas menores (13,53 nm) dentre os sais testados e o sal de Fe^{3+} possui maior tamanho de cristalito (41,67 nm).

Tabela 4 – Tamanho de cristalito dos sais e do heteropoliácido calculado a partir do difratograma de raios-x

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	25,7
$\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	30,9
$\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	13,5
$\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	36,3
$\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	26,2
$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	41,7

4.2.3 Análise térmica

Análise térmica pode ser definida como a análise que verifica mudanças em uma ou mais propriedades de uma amostra, que é submetida à uma variação de temperatura. Existem vários equipamentos e técnicas que permitem a análise térmica de amostras, como termogravimetria (TG ou TGA), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), entre outras. A termogravimetria, técnica utilizada neste trabalho, realiza continuamente a medida da massa de uma amostra enquanto essa é submetida à um aquecimento ou resfriamento (BROWN, 2001).

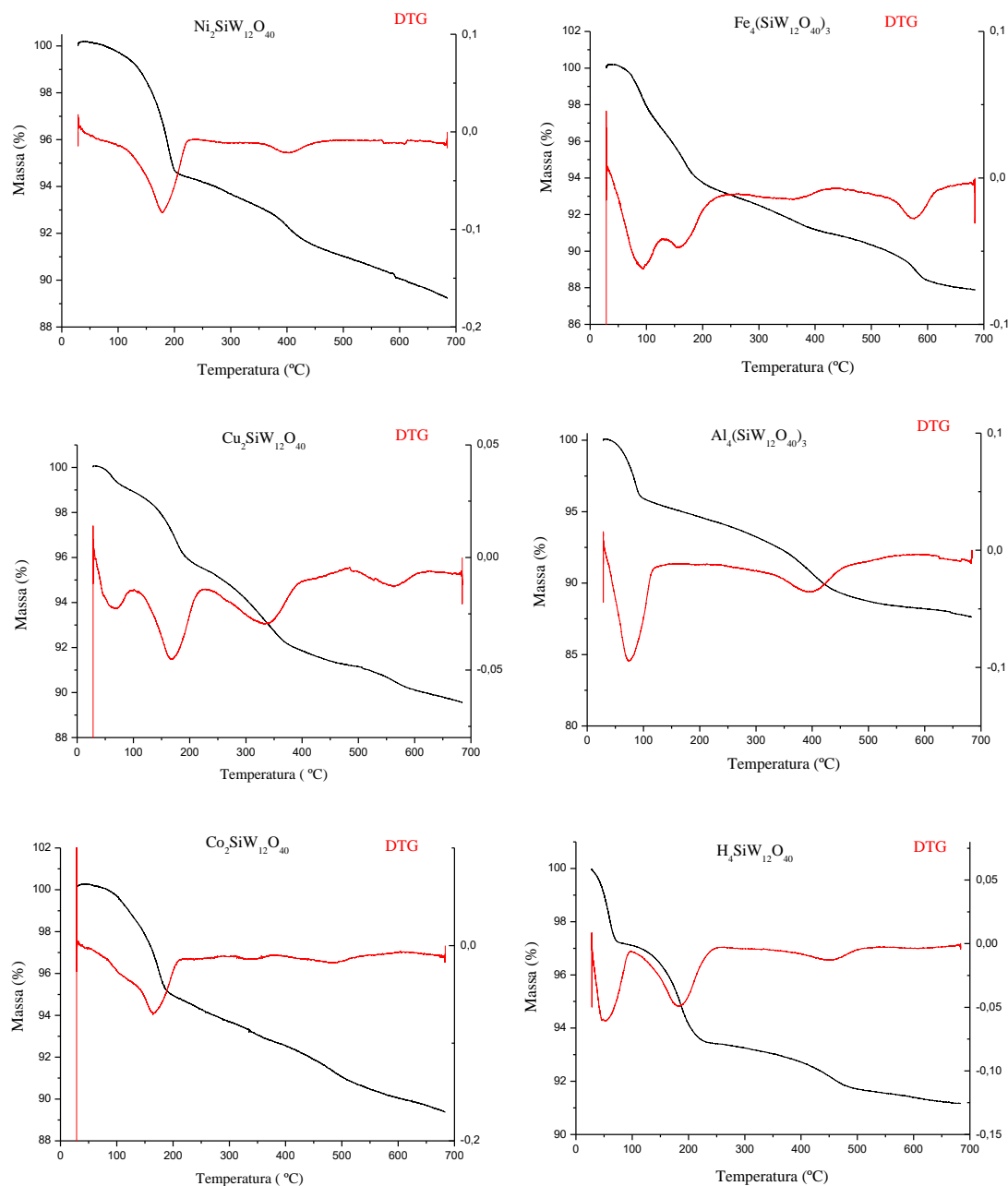
As curvas obtidas por TG permitem avaliar a estabilidade térmica da amostra, além de fornecer informações sobre sua composição. A literatura mostra que os ânions de Keggin, particularmente aqueles que possuem tungstênio em sua composição, tem elevada estabilidade térmica. Os heteroátomos e o átomo de metal influenciam nas temperaturas de decomposição, comparando-se os heteropoliácidos temos a seguinte ordem decrescente para a temperatura de decomposição (T_d): $T_d(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) > T_d(\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) > T_d(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) > T_d(\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$ (KOZHEVNIKOV, 2002, DA SILVA, LIBERTO, 2016).

Para o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, à 445°C ocorre a perda de todos os hidrogênios ácidos e a temperatura de 540° C ocorre a decomposição completa retornando aos seus óxidos de origem (KOZHEVNIKOV, 2002; CLERICI, 2013, IZUMI, URABE, ONAKA, 1992).

O número de moléculas de água de hidratação dos catalisadores sintetizados foi determinado por meio da análise termogravimétrica. A análise consiste no acompanhamento da massa da amostra enquanto esta é submetida a um aquecimento gradual. O cálculo para descobrir o número de moléculas de água de hidratação foi realizado a partir da Equação 7,

descrita na seção 3.3.3. A Figura 16 apresenta as curvas obtidas pela análise termogravimétrica e os resultados para o número de moléculas de água são exibidos na Tabela 5.

Figura 16 – Análise termogravimétrica do ácido silicotúngstico e seus sais.



Geralmente os resultados da análise termogravimétrica indicam a presença de moléculas de água de cristalização, cuja perda ocorre geralmente em temperaturas abaixo de 200 °C. A temperaturas superiores a 300 °C as moléculas de água constitucionais (prótons ácidos ligados ao oxigênio do poliânion) são perdidas (DA SILVA, LIBERTO, 2016).

O ácido silicotúngstico e os sais de Fe^{3+} e Cu^{2+} apresentaram dois eventos de perda de água, sendo o primeiro abaixo de 200 °C e o segundo abaixo de 300 °C, como esperado. Os dois primeiros apresentaram, inclusive, um evento correspondente à degradação do ânion de Keggin, em temperaturas por volta dos 500 °C. Isso indica alta estabilidade térmica dos sais.

Os demais sais apresentaram somente perda de moléculas de água de cristalização. A quantidade desse tipo de molécula de água depende da síntese e do modo de armazenamento dos sais.

Tabela 5 – Dados da análise termogravimétrica dos sais sintetizados e de seu precursor ácido

Catalisador	1º evento		2º evento		3º evento
	Faixa de temp.	n H ₂ O perdidas	Faixa de temp.	n H ₂ O perdidas	Faixa de temp.
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ . 11H ₂ O	30-102 °C	6	102-250 °C	5	406-522 °C
Co ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ .10 H ₂ O	128-233	10	-	-	-
Cu ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ .7 H ₂ O	30-103°C	2	103-227 °C	5	-
Fe ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ . 32 H ₂ O	30-131 °C	18	131-250 °C	18	510-632 °C
Ni ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ . 10 H ₂ O	103-238 °C	10	-	-	-
Al ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃ . 46 H ₂ O	30-133 °C	46	-	-	-

4.2.4 Análise das propriedades de texturas

A partir da análise das propriedades de textura dos catalisadores pode-se determinar propriedades importantes para esse tipo de material, nomeadamente, área superficial, tamanho e volume de poros, apresentados na Tabela 6.

As áreas superficiais dos catalisadores são, de acordo com a literatura (DIAS, OSEGOVIC, DRAGO, 1999) consideradas baixas, mas condizem com o esperado para esses compostos. Os valores são menores que 10 m².g⁻¹, com exceção do Cu₂SiW₁₂O₄₀ que é um pouco superior, no entanto, ainda são maiores que as do heteropoliácido (4 m².g⁻¹). O tamanho dos poros é influenciado pelas rotações e translações do ânion de Keggin na formação da estrutura terciária. O pequeno tamanho de poro, da ordem de 0,3 nm, para todos os catalisadores

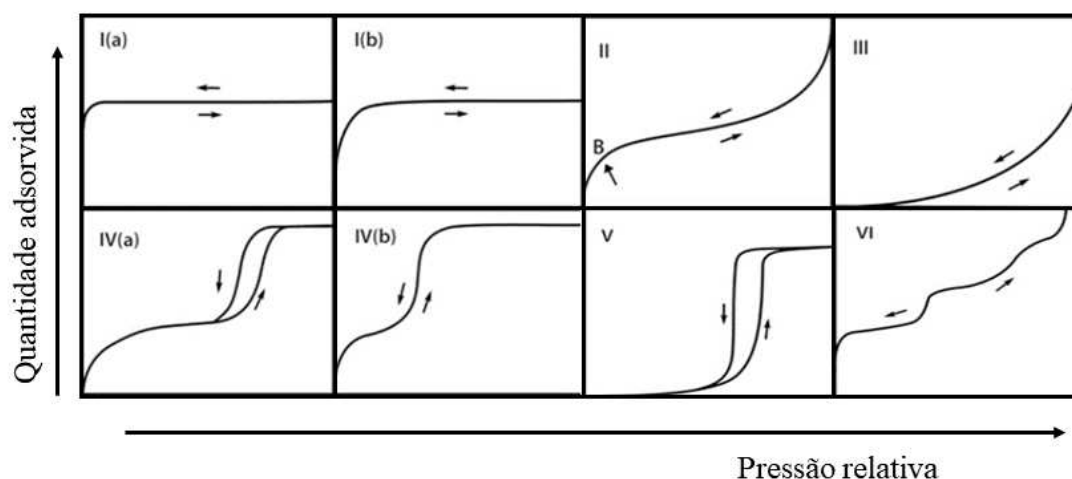
pode estar associado à compactação de compostos POMS (MOFFAT, McMONAGLE, TAYLOR, 1988; MIZUNO, MISONO 1998).

Tabela 6 – Propriedades de textura dos catalisadores sintetizados

Catalisador	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho dos poros (nm)
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	4,1	0,006	3,8
$\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	9,4	0,011	2,9
$\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	10,7	0,016	3,2
$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	5,1	0,008	3,6
$\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	9,5	0,001	2,9
$\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	8,8	0,011	3,2

Para facilitar a compreensão dos fenômenos de fisissorção a IUPAC sugere uma classificação dos tipos de isotermas de acordo com o tipo de adsorvente que as origina. Essa classificação é apresentada na Figura 17.

Figura 17 – Isotermas IUPAC, os algarismos romanos indicam o tipo de isoterma segundo essa classificação.



Fonte: adaptado de THOMMES et al., 2015, p.1058.

As isotermas do Tipo I são divididas em a e b. Enquanto as isotermas do tipo I (a) são obtidas por meio da análise de materiais com microporos estreitos (de largura $<\pm 1$ nm), as isotermas do tipo I (b) são encontradas com materiais com distribuições de tamanho de poros

em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos ($< \pm 2,5$ nm) (THOMMES et al., 2015).

As isotermas reversíveis do tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. O ponto B indica presença de multicamadas e é formado quando se conclui a monocamada (THOMMES et al., 2015).

Os adsorventes que formam interações fracas com os gases e possuem estrutura não porosa ou macroporosa dão origem à isotermas do tipo III. Nesse caso não há formação identificável de monocamada, já que o ponto B não pode ser observado (THOMMES et al., 2015).

Adsorventes mesoporosos, por sua vez, dão origem a isotermas do tipo IV. Essa classificação também está dividida em a e b. No caso de uma isoterma do tipo IV_a, a condensação capilar é acompanhada de histerese, que começa a ocorrer para poros maiores que ~ 4 nm, enquanto IV_b não possui histerese (THOMMES et al., 2015).

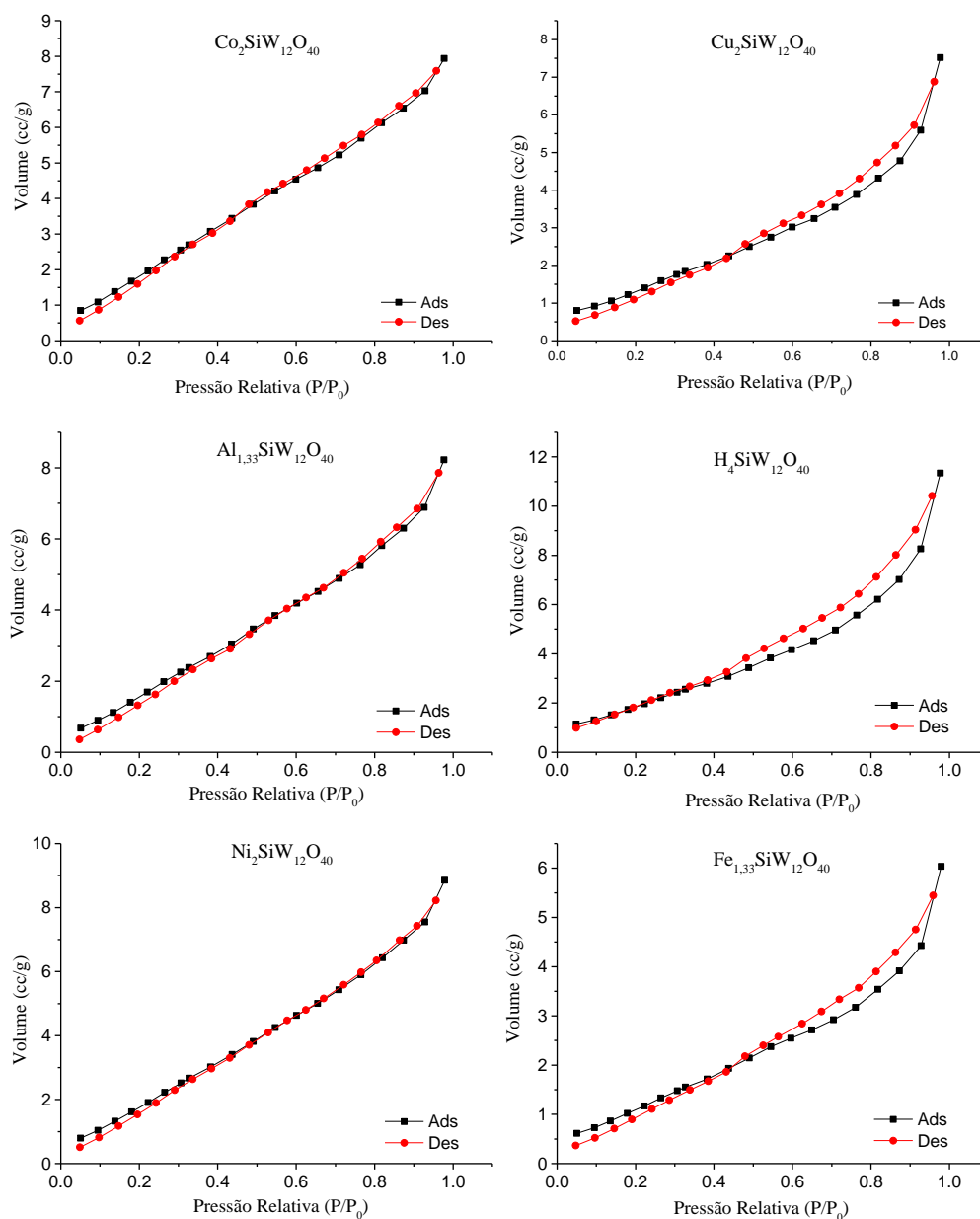
As isotermas do tipo V também são características de adsorventes que formam interações fracas com o adsorvido. A adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos, produz isotermas do tipo V (THOMMES et al., 2015).

A isoterma do tipo VI é encontrada para adsorventes com uma superfície altamente uniforme e não porosa (THOMMES et al., 2015).

Comparando-as com a classificação de isotermas da IUPAC exibida na Figura 17, percebemos a semelhança com as isotermas do tipo III. Esse tipo indica que há formação identificável de monocamada; as interações entre o adsorvente e o gás nitrogênio são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido macroporoso. As isotermas mostram ainda que praticamente não há histereses, ou seja, não há diferença entre as curvas de adsorção e dessorção, indicando a total reversibilidade do sistema (THOMMES et al., 2015).

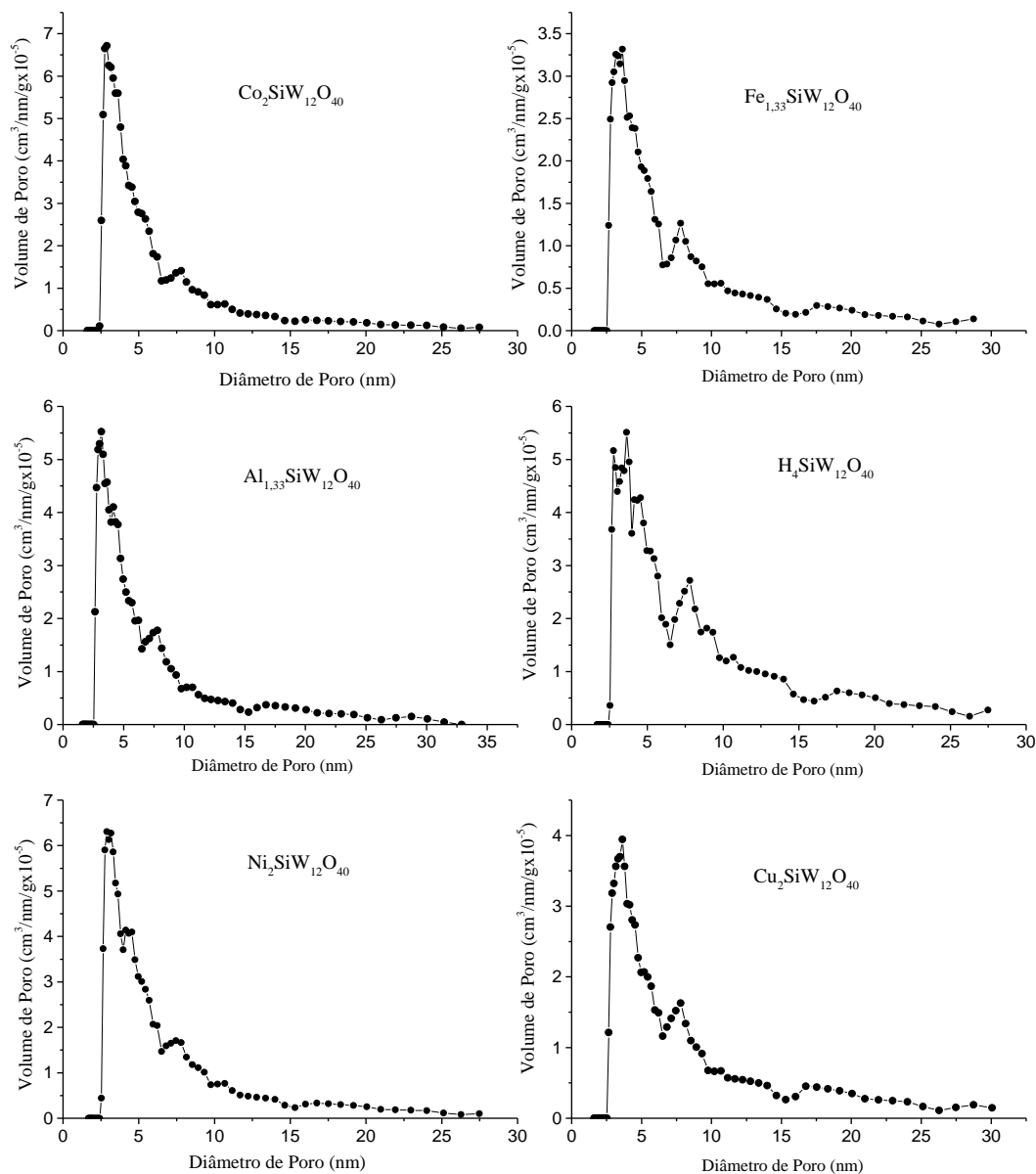
As isotermas de adsorção de N₂ também fornecem a distribuição do diâmetro e tamanho de poros. Os perfis desta distribuição para os sais sintetizados e o ácido que os originou estão mostrados na Figura 19.

Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para o $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus sais



Todos os sais apresentam mesoporos, segundo essa análise, já que os diâmetros de poro estão por volta dos 3 nm, para todos eles. Os volumes de poro apresentam ligeiras variações de $0,003$ a $0,007 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Figura 19 – Perfis de distribuição e volume de poros obtidos por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o $H_4SiW_{12}O_{40}$ e seus sais.



4.2.5 Titulação potenciométrica

A acidez é uma importante propriedade de heteropoliácidos e de seus sais, principalmente devido ao seu uso como catalisadores ácidos. Os HPAs com a estrutura Keggin, como $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$, são ácidos fortes e em solução aquosa seus prótons se dissociam completamente. As constantes de dissociação, pK dos HPAs dependem do solvente, como se pode observar na tabela 7 (OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996).

Tabela 7 – pKas para o ácido silicotúngstico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico em diferentes solventes

Ácido	Acetona			Etanol			Ácido acético
	pK1	pK2	pK3	pK1	pK2	pK3	pK1
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3	2,0	34,0	6,3	5,0
HNO ₃	-	-	-	3,6	-	-	10,1
HCl	4,0						8,4
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	7,0

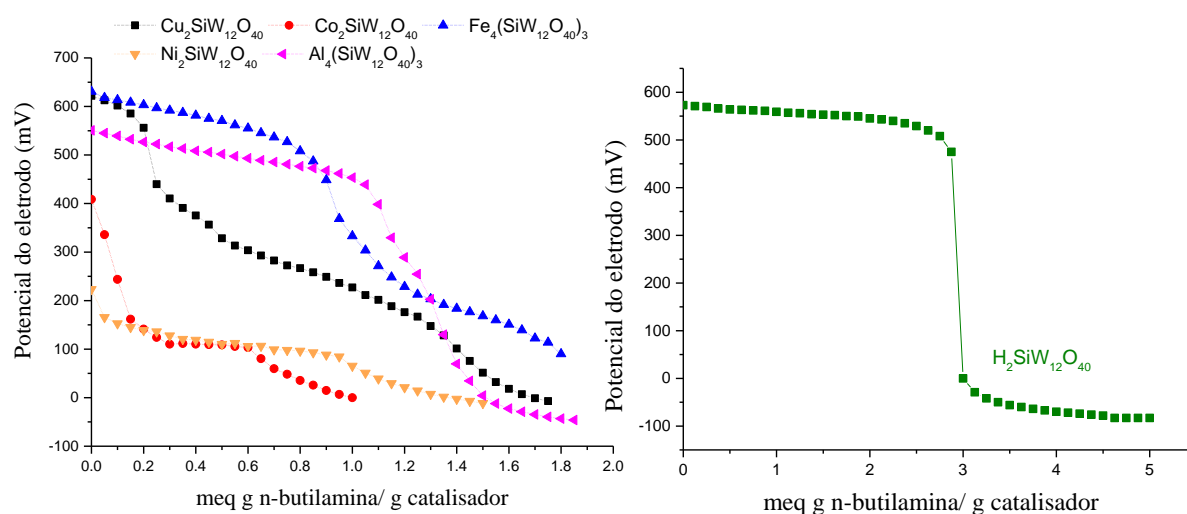
Fonte: adaptado de OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996

Os HPAs, em especial aqui o H₄SiW₁₂O₄₀, são ácidos muito mais fortes que o H₂SO₄, HBr, HCl, HNO₃ e HClO₄ e isso acontece por dois motivos. Primeiro, os heteropoliânions são muito maiores que os ânions de ácidos minerais, sendo assim há um aumento na distância entre as cargas e conseqüentemente há menor interação eletrostática para os heteropoliácidos. Segundo, há uma maior deslocalização da carga do elétron no caso dos heteropoliânions, o que estabiliza o ânion formado pela desprotonação (ARICHI, ETERNOT, LOUIS, 2008; KHAN, SWENSON, 2013).

A titulação potenciométrica nos fornece informações sobre a acidez de sólidos. A força ácida máxima da superfície dos catalisadores é indicada pelo valor inicial do potencial do eletrodo, E_i (mV). Usualmente considera-se que a força ácida de um catalisador pode ser definida como muito forte (E_i > 100 mV), forte (0 < E_i < 100 mV), fraca (-100 < E_i < 0 mV) e muito fraca (E_i < -100 mV) (PIZZIO et al., 2003).

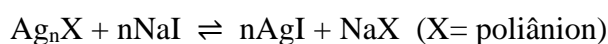
Diferentemente da curva de titulação do ácido, que apresenta apenas uma inflexão porque os prótons são simultaneamente titulados, as curvas de titulação dos sais mostraram duas ou mais inflexões. Isto sugere que além dos prótons, o cátion metálico pode também estar reagindo com o titulante formando um complexo com n-butilamina, o que ocorre em faixas de pH diferentes dependendo do metal. Isto foi verificado anteriormente quando Chaves et al. (2019) sintetizaram os heteropolissais do ácido fosfotúngstico e os usaram como catalisadores na esterificação do glicerol.

Figura 20 – Curvas potenciométricas da titulação dos sais $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$



A titulação dos catalisadores mostrou que os sais sintetizados possuem força ácida forte, pois todos os potenciais medidos estão acima de 200 mV. Organizando os sais em ordem crescente de acidez temos $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} < \text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} < \text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 < \text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} < \text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$

Além da acidez, a maciez do heteropoliânion é uma característica importante relevante na catálise, já que esta é um fator chave na estabilização dos intermediários orgânicos protonados, formados durante as reações. Essa propriedade pode ser estimada fazendo-se reagir um sal de prata do heteropoliânion, por exemplo $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, com iodeto de sódio e encontrando a constante de equilíbrio em solução aquosa desta reação a 298 K.



A ordem de maciez para diferentes ânions de Keggin e para o sulfato é a seguinte: $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{SO}_4^{2-}$

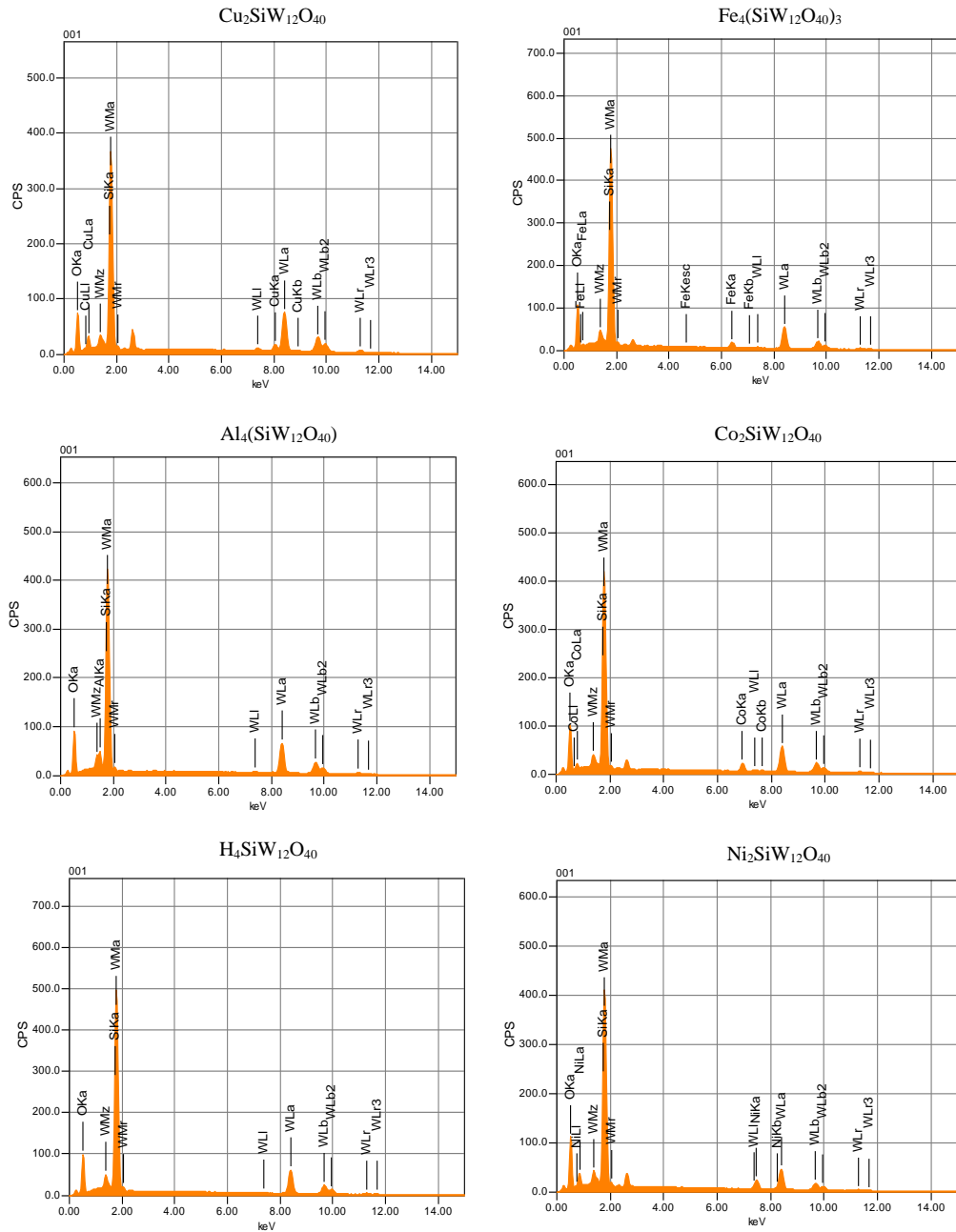
Essa análise não foi realizada neste trabalho, mas através dos dados da literatura sabe-se que o ânion utilizado neste estudo, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, possui maior maciez dentre os estudados, o que pode favorecer sua utilização em algumas reações, principalmente aquelas em que há formação de carbocátions (OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996).

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

A espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia, é uma técnica que permite análise qualitativa e quantitativa. Esta técnica é muito útil para fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. Para realização da análise um microscópio eletrônico, de varredura ou de transmissão, fornece um feixe de elétrons que interagem com a amostra.

Os Raios-X são detectadas por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro, ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. As energias dos raios-X característicos permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto as intensidades dos picos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas.

Figura 21 – Espectros de EDS do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus sais

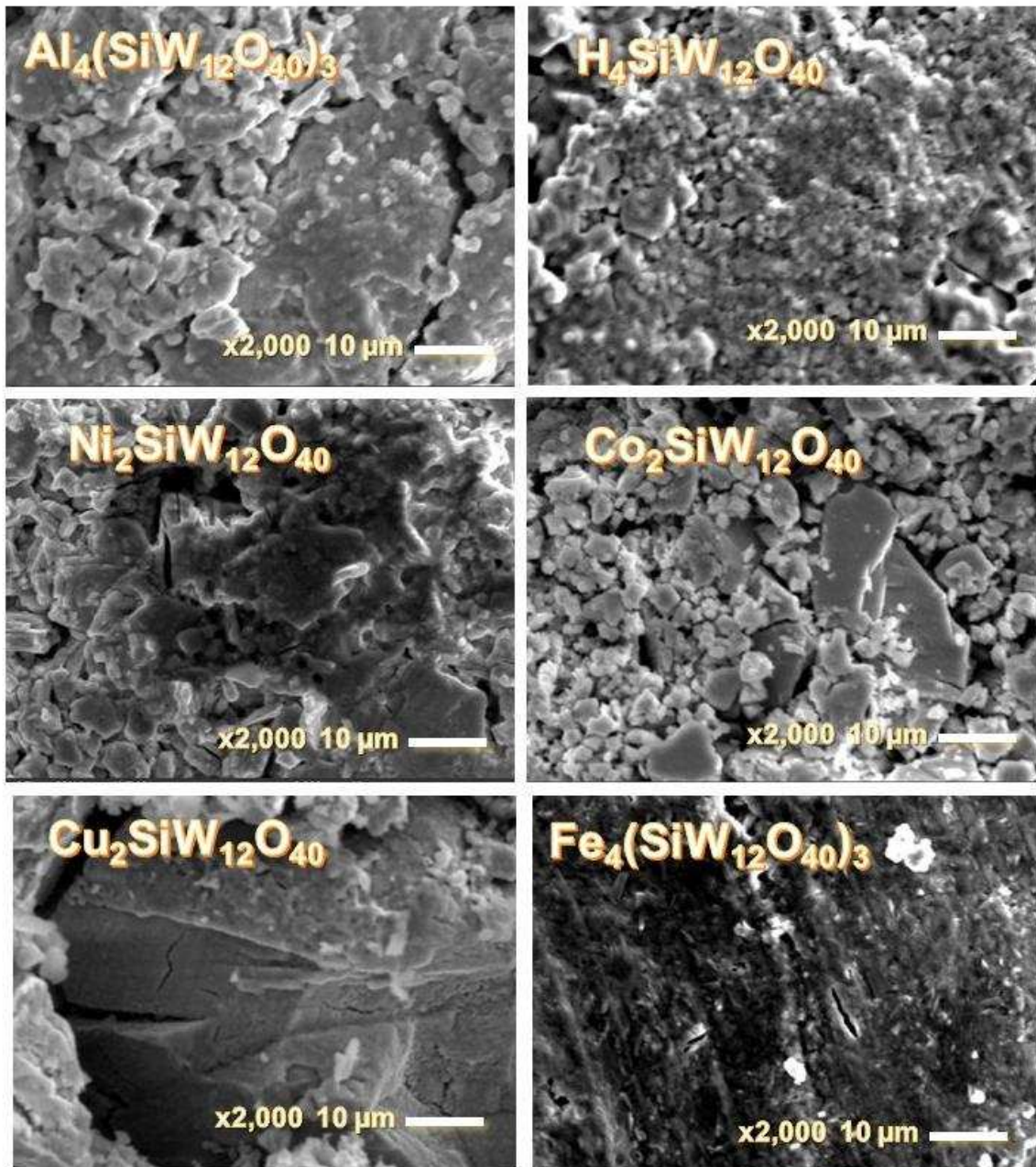


A análise por EDS detectou a presença dos elementos químicos esperados para cada um dos sais e com a porcentagem de massa adequada (Figura 21). Além disso, o cloro não foi detectado, o que evidencia que o processo de secagem do sal foi efetivo para eliminação do ácido clorídrico formado durante a síntese dos sais.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sais de silicotungstato e do ácido silicotúngstico foram ampliadas em 2000 vezes e são mostradas na figura 22. Elas mostraram que há uma diferença morfológica entre as amostras. A literatura relata que a troca

de prótons por cátions metálicos altera a superfície dos catalisadores (ZHANG et al., 2018). O sal de cobre parece ter uma estrutura mais lamelar enquanto os demais sais e o ácido tem a morfologia mais granulada. Os sais apresentam grânulos maiores que o ácido que os originou.

Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus sais.



5 CONCLUSÕES

Os heteropoliácidos do tipo de Keggin e seus sais têm atraído atenção na área da catálise. Com o objetivo de testar a atividade catalítica de sais derivados do ácido silicotúngstico em diferentes reações foram sintetizados sais de diferentes metais. A substituição total dos prótons por Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} se deu por meio da reação do ácido silicotúngstico com cloretos metálicos. O processo obteve alto rendimento para os produtos desejados.

Os sais foram caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada, análise termogravimétrica, difração de raios-X em pó, fisissorção de nitrogênio, análise de tamanho e volume de poro pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva.

A IV-TF comprovou a manutenção da estrutura do ânion de Keggin no processo de síntese. Foram obtidos sais com alta estabilidade térmica, comprovada pela análise termogravimétrica, o número de moléculas de água de hidratação também foi calculado por meio dos dados dessa análise. A difração de raios-X também confirmou sinais característicos do ânion de Keggin nos sais e por meio dela foram calculados os tamanhos de cristalito, que variaram entre 13,53 e 41,67 nm. A isoterma de fisissorção de nitrogênio mostram comportamento semelhante entre todos os sais e o ácido precursor, e todas se enquadram em isotermas do tipo III da classificação IUPAC. O método BET mostrou baixa área superficial, já esperada para esses sais, mas também demonstra o aumento da área superficial em relação ao ácido precursor. O volume e o tamanho de poros também foram calculados por esse método, sendo em média da ordem de $0,010 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e 0,3 nm, respectivamente. A titulação potenciométrica mostrou alta acidez desses catalisadores. O EDS foi utilizado de modo semiquantitativo e mostrou a presença dos elementos esperados em cada sal, além de não detectar a presença de cloro, evidenciando a eficiência do método de síntese empregado.

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. *et al.* Reactivity of heteropolytungstate and heteropolymolybdate metal transition salts in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 11, n. 7, p. 2770–2779, 2010.

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.

BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis, techniques and applications*. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. v. 155.

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.

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.

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.

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

DIAS, J. A.; OSEGOVIC, J. P.; DRAGO, R. S. The solid acidity of 12-tungstophosphoric acid. *Journal of Catalysis*, v. 183, n. 1, p. 83–90, 1999.

GANAPATHY, S. *et al.* Location of protons in anhydrous keggins heteropolyacids H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀ by ¹H{³¹P}/³¹P{¹H} REDOR NMR and DFT quantum chemical calculations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 26, p. 7821–7828, 2002.

GUMEROVA, N. I.; ROMPEL, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nature Reviews Chemistry*, v. 2, n. 2, 2018.

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, mar. 1934. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1934.0035>>.

KHAN, M. I.; SWENSON, L. S. *Open-Framework Hybrid Materials and Composites from Polyoxometalates*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53876-5.00002-7>>.

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

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.]: Wiley, 2002.

KOZHEVNIKOV, I. V. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 305, n. 1–2, p. 104–111, 2009.

KUMAR, C. R. et al. Tin exchanged heteropoly tungstate: An efficient catalyst for benzylation of arenes with benzyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 337, n. 1–2, p. 17–24, 2011.

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

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

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. Heteropolyacid catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 2, n. 1, p. 84–89, 1997.

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

MOFFAT, J.B., MCMONAGLE, J. B.; TAYLOR, D. B. Microporous heteropoly oxometallate heterogeneous catalysis. *Solid State Ionics*, v. 26 n. 2, p.101-108, 1988.

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

PINHEIRO, P. F.; CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. One-pot synthesis of alkyl levulinates from biomass derivative carbohydrates in tin(II) exchanged silicotungstates-catalyzed reactions. *Cellulose*, v. 26, n. 13–14, p. 7953–7969, 2019.

PINHEIRO, P. S. *et al.* Distribution des isomères α des ions de Keggin $[XW_{12-n}V_nO_{40}]^{-(q+n)}$ X = Si, P ($0 \leq n \leq 4$): analyse par DFT de l'énergie libre et des spectres vibrationnels. *Comptes Rendus Chimie*, v. 19, n. 10, p. 1352–1362, 2016.

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

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. *et al.* Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorganic Chemistry*, v. 22, n. 2, p. 207–216, 1983.

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

SOUZA, R. F. DE; RAILSBACK, B. Uma tabela periódica dos elementos e seus íons para cientistas da terra. *Terrae Didatica*, v. 8, n. 2, p. 73, 2012.

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.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

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.

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.

Capítulo II

**ESTERIFICAÇÃO OXIDATIVA DO
FURFURAL EM ÁLCOOL COM
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
CATALISADA POR SAIS DO ÁCIDO
SILICOTÚNGSTICO**

RESUMO

RODRIGUES, Alana Alves, M Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Esterificação oxidativa do furfural em álcool com peróxido de hidrogênio catalisada por sais do ácido silicotúngstico.** Orientador: Márcio José da Silva.

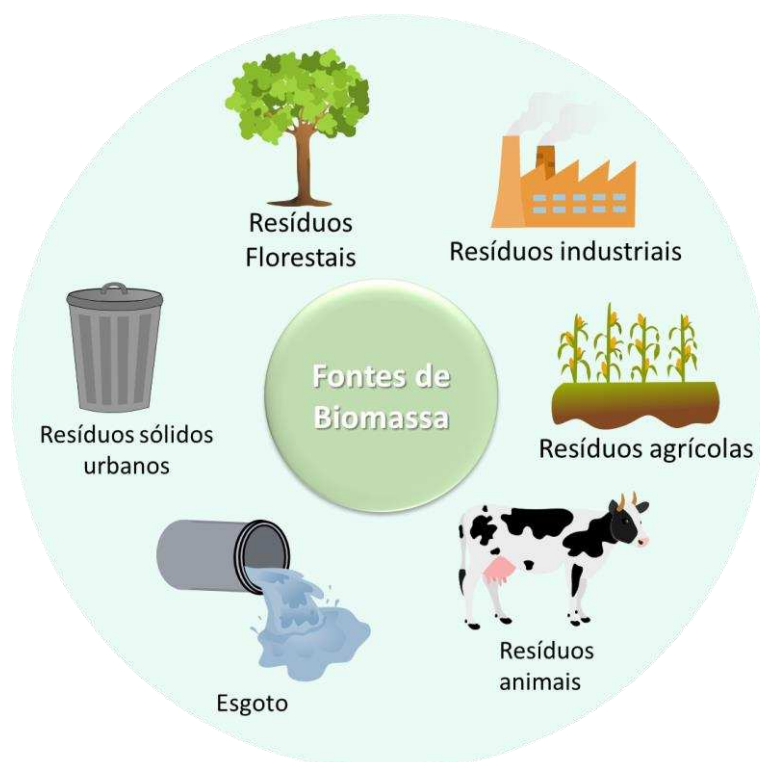
Neste capítulo estudou-se a reação de esterificação oxidativa do furfural em álcool com peróxido de hidrogênio, utilizando como catalisadores sais derivados do ácido silicotúngstico. O furfural presente na biomassa lignocelulósica tem atraído o interesse de pesquisas por ser uma molécula plataforma. Foram testados seis catalisadores na reação de esterificação, sintetizados por meio da troca total dos prótons do ácido silicotúngstico pelos cátions, Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ e Cu^{2+} . Todos os catalisadores foram capazes de converter o furfural em 2-metilfuroato, no entanto, os melhores resultados foram obtidos com $\text{Fe}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Sendo o último escolhido para seguir com a avaliação dos parâmetros de reação. Foram avaliados o efeito da proporção furfural:peróxido de hidrogênio, o efeito do álcool e o efeito da temperatura. Os melhores resultados foram obtidos com a razão molar furfural:peróxido 1:2, temperatura de 50 °C em metanol. Tais condições garantiram 93 % de conversão do furfural e seletividade de 75% para o 2-metilfuroato. Conclui-se que foi desenvolvido um processo de obtenção para o 2-metilfuroato a partir do furfural, em uma única etapa, sem a necessidade da utilização de oxigênio molecular, um oxidante inflamável, sem a necessidade de co-catalisadores, com uma temperatura amena, num curto período de duração e sem o uso de catalisadores com metais nobres como descrito na literatura.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fontes não renováveis para a produção de combustíveis e energia tem sido questionada devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e ao aumento das emissões de gases do efeito estufa. Portanto, o uso de recursos renováveis como substitutos aos combustíveis fósseis é uma alternativa sustentável e importante, o que tem motivado pesquisadores a concentrar sua atenção na exploração de novas fontes de energia para suprir as necessidades futuras da sociedade. Nesse sentido, a biomassa foi identificada como uma excelente fonte renovável, já que em um espaço de tempo relativamente curto ela pode ser recomposta; além disso, sua oferta é essencialmente ilimitada (CLARK, DESWARTE, 2008; MAMMAN et al, 2008).

O termo biomassa é empregado para descrever matéria orgânica, de diversas origens, que pode ser convertida em energia, o que inclui plantas e seus resíduos, algas, resíduos de animais, entre outros (TURSI, 2019, COUTO, 2004). A figura 23 mostra as principais fontes de biomassa.

Figura 23 – Fontes de biomassa.



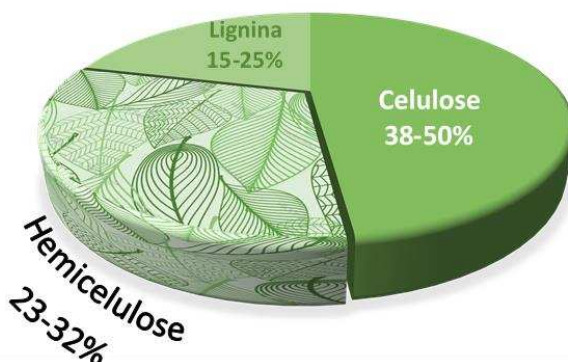
Fonte: autoria própria.

A biomassa se destaca não só como fonte de energia renovável, mas também como uma fonte composta de partida para a produção substâncias orgânicas empregadas como insumos em processos industriais (McKENDRY, 2002).

A composição da biomassa depende de sua origem, mas de modo geral é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A figura 24 ilustra a composição média da biomassa celulósica. Na hemicelulose, encontram-se polissacarídeos que podem ser usados como matéria-prima básica, barata e acessível em escala de toneladas para a síntese de muitos produtos químicos para a indústria química (McKENDRY, 2002; MAMMAN et al., 2008).

Figura 24 – Composição da biomassa celulósica.

COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA CELULÓSICA

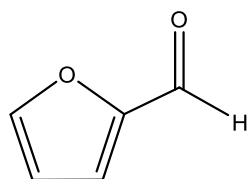


Fonte: autoria própria.

1.1 Furfural

O furfural é considerado um dos principais produtos derivados da biomassa. Sua fórmula molecular é $C_5H_4O_2$ e é classificado como um furano, ou dioxina, devido a presença de um heterociclo de 5 membros. Seu nome IUPAC é furan-2-carbaldeído e alguns de seus sinônimos são: 2-furancarboxaldeído, furaldeído, 2-furanaldeído, 2-furfuraldeído, fural e furfurol. Possui massa molecular $96,08 \text{ g.mol}^{-1}$ e sua fórmula molecular pode ser visualizada na figura 25.

Figura 25 – Fórmula molecular do furfural.

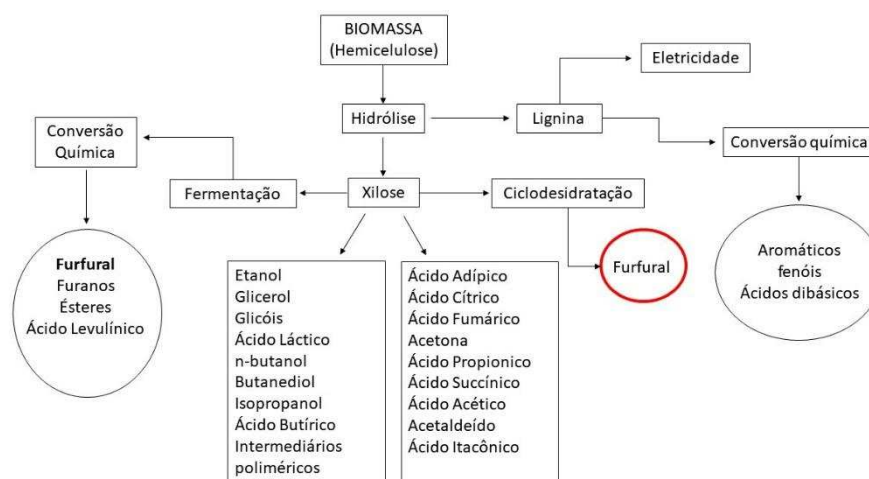


Furfural

Fonte: autoria própria

A obtenção comercial do furfural ocorre via catálise ácida dos xilanos presentes na hemicelulose. Esses compostos são submetidos à hidrólise ácida para formar a xilose, cuja ciclodesidratação dá origem ao furfural. Um esquema da obtenção do furfural e outros compostos a partir da biomassa pode ser visualizado na figura 26. O interessante é que esse composto pode ser obtido de resíduos agrícolas, como cascas das sementes de girassol, e espigas de milho, não competindo com a indústria alimentícia (OGEDA, PETRI, 2010; OVEREND, MILNE E MUDGE, 1985; MAMMAN et al. 2008; BOZELL, PETERSEN, 2010).

Figura 26 – Esquema da obtenção de produtos com origem na biomassa, com destaque para o Furfural.



Fonte: Adaptado de Mamman et al. 2008.

O furfural destaca-se como uma molécula plataforma dentre as mais importantes derivadas da biomassa. O interesse na produção dessa molécula se deve à sua facilidade de obtenção e à sua variada aplicação na síntese de produtos químicos através de processos simples. O furfural pode ser utilizado para produção de compostos importantes industrialmente,

como os álcoois furfurílico e o tetraidrofurfurílico, além disso, seus ésteres são potencialmente aditivos de combustíveis (MAMMAN et al, 2008; BOZELL, PETERSEN, 2010).

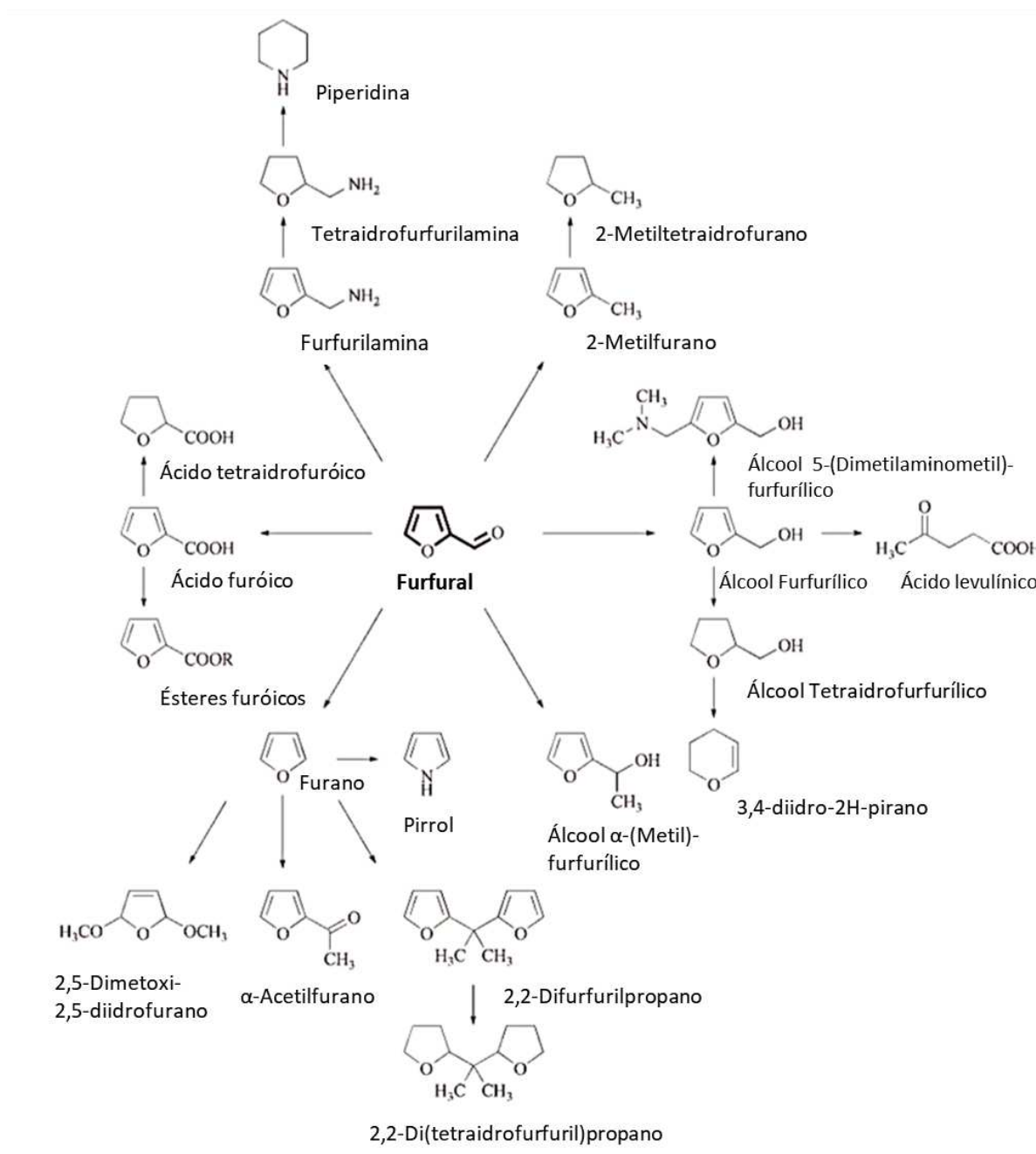
1.2 Reações do furfural

O Furfural sofre reações típicas de aldeídos como acetalização, acilação, condensação aldol, redução por álcoois, aminação redutiva, descarbonilação, oxidação a ácidos carboxílicos e reações de Grignard. O anel furano pode ser sujeito a reações de alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação e nitração (HOYDONCKX et al., 2007).

A grande variedade de reações a que o furfural está sujeito faz com que haja também uma diversidade de compostos obtidos a partir dele, como é o caso do ácido furan-2-carboxílico, da furfuralamina, álcool furfurílico e do metil furano (HOYDONCKX et al., 2007; BOZELL, PETERSEN, 2010, CUI et al., 2019). A Figura 27 mostra um esquema dos compostos derivados do furfural.

Os processos oxidativos do furfural geram uma variedade de produtos. A oxidação do furfural à anidrido maléico catalisada por óxido de vanádio suportados por alumina Al_2O_3 (em fase gasosa) foi estudada por Alonso-Fagúndez e colaboradores (2017). Esta rota tem a desvantagem da deposição de maleatos na superfície do catalisador e sua desativação. Os autores relataram regenerar o catalisador com a queima dos depósitos formados e conseguiram melhorar a conversão com adição de catalisador fresco à reação quando esta já estava com conversão alta.

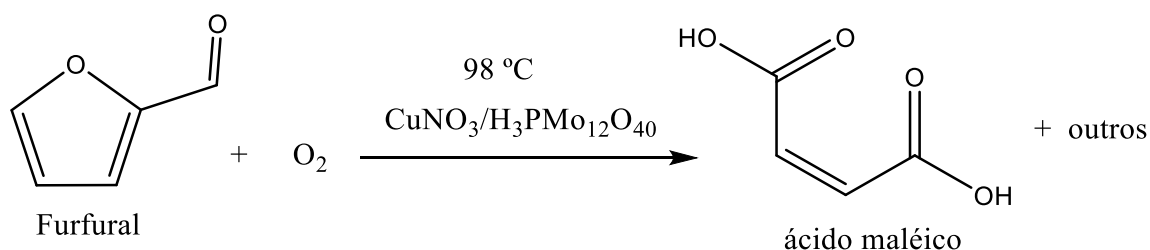
Figura 27 – Produtos obtidos a partir do furfural.



Fonte: adaptado de Hoydonckx et al., 2007.

A oxidação do furfural à ácido maleico foi estudada por Shi, Guo e Yin (2011) utilizando uma mistura de nitrato de cobre com ácido fosfomolibdico. Com a combinação 0,8 mmol de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e 0,4 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0,6 ml de furfural e utilizando oxigênio molecular como oxidante (20 atm), sob a temperatura de 98 °C, após 14h de reação os autores conseguiram atingir 95,3% de conversão do furfural e 51,7% de seletividade para ácido maleico.

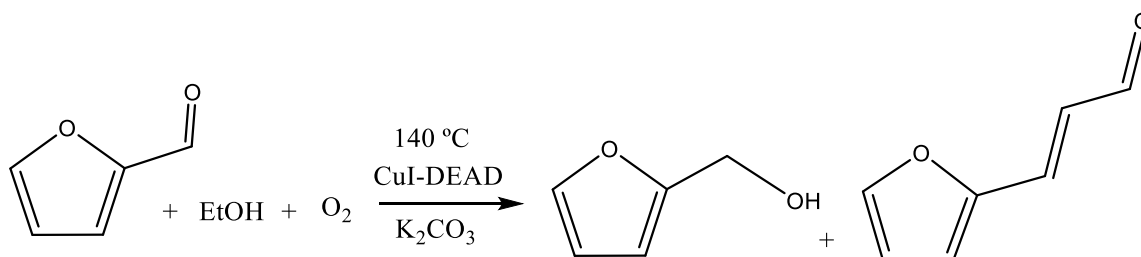
Figura 28 – Esquema de oxidação do furfural a ácido maléico.



Fonte: autoria própria

Cui e colaboradores (2019) investigaram a condensação oxidativa do furfural com etanol e utilizaram na presença de cobre/azodicarboxilato para a produção de álcool furfurílico e furan-2-acroleína. O método utiliza O_2 como oxidante e para melhorar a seletividade para a furan-2-acroleína foi necessária a presença de co-catalisadores, nomeadamente carbonato de potássio, iodeto de cobre e azodicarboxilato, como pode se observar na figura 29. Nas melhores condições os autores conseguiram atingir 82,5% de conversão do furfural e 87,7% de seletividade para furan-2-acroleína. Para isso foram necessárias 4h de reação e a temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$.

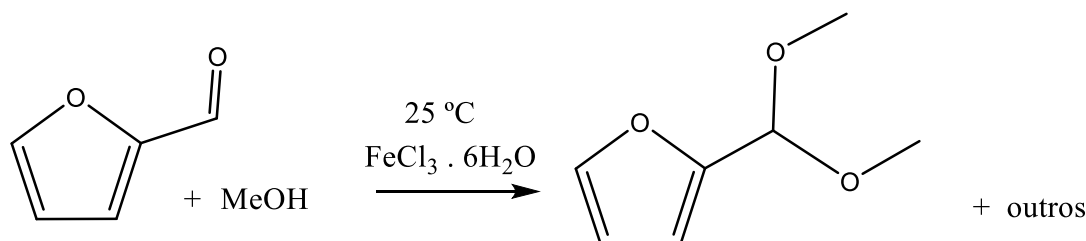
Figura 29 – Esquema de reação empregado para condensação oxidativa do furfural com etanol.



Fonte: autoria própria.

Da Silva e Teixeira (2018) estudaram a produção do 2-dimetil acetal utilizando cloretos metálicos, e conseguiram alta conversão 93% e alta seletividade para o acetal, 97%, utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nesse estudo, os autores fizeram a reação a temperatura ambiente com metanol e usando baixa quantidade de catalisador, 0,05 mol% e alcançaram esses resultados em duas horas de reação. Um esquema desse processo é mostrado na figura 30.

Figura 30 – Esquema de cetalização do furfural com metanol a temperatura ambiente.



Fonte: autoria própria.

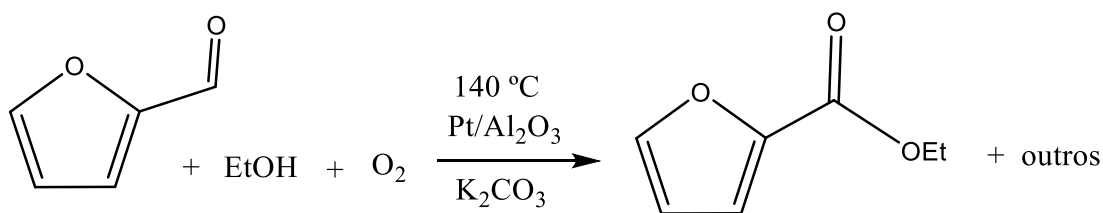
Ésteres aromáticos como os furoatos de alquila, também chamados de ésteres furóicos, podem ser empregados como componentes de fragrâncias e aromas, agentes de extração em muitas plantas industriais diferentes, se produzidos em grandes quantidades e a baixo preço. Os ésteres aromáticos são geralmente preparados por meio de reações como a esterificação de Fischer, Reação de Mitsunobu, rearranjo de Favorskii, oxidação de Baeyer-Villiger e reação de Pinner (KIRAN, LALWANI, SUDALAI, 2013; PINNA et al, 2013).

Geralmente, os ésteres do furfural podem ser obtidos por sua oxidação com permanganato de potássio, empregando opcionalmente propanona como solvente e, em seguida, o ácido furan-2-carboxílico produzido reage com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico (MANZOLI et al., 2016). Entretanto, estes oxidantes são tóxicos ao ambiente.

Manzoli e colaboradores (2016) realizaram um compilado com os dados de pesquisas a respeito da esterificação do furfural, ou de compostos semelhantes como 5-hidroxi metilfurfural e o álcool furfurílico. Em todos os casos o oxidante é o O_2 molecular, que é inflamável e de difícil manipulação. Os catalisadores em sua maioria são metais nobres como o ouro, platina e paládio. As reações ainda exigem bases como co-catalisadores para facilitar a transferência do próton entre o furfural e o álcool, além disso, têm longo tempo de duração.

Liu et al., (2016) realizaram experimentos utilizando catalisadores a base de platina e alta temperatura, $140\text{ }^\circ\text{C}$ e O_2 como oxidante. Em alguns casos conseguiu boas conversões, acima de 90%, mas as seletividades para o furoato de alquila foram baixas, em sua maioria abaixo de 30 %. Como na reação em que utilizou $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, K_2CO_3 como co-catalisador, o etanol como solvente e reagente, e após 4 horas a reação alcançou 97,1% de conversão, mas apenas 31,4% de seletividade para o 2-etilfuroato.

Figura 31 – Esterificação oxidativa do furfural com etanol para obtenção do furoato de etila.



Fonte: autoria própria.

Deng et al. (2014) obtiveram sucesso em algumas de suas reações. Utilizando Co(1,10-fenantrolina)/C conseguiram 100% de conversão do furfural e 95% de seletividade para o éster, a reação, no entanto, é realizada a 70 °C, tem duração de 12h, utiliza O₂ molecular como oxidante e o carbonato de potássio como co-catalisador.

Casanova, Iborra e Corma (2009) conseguiram 100% de conversão e 100% de seletividade para o éster, mas com condições que tornam o processo muito caro. Empregaram como catalisador Au/TiO₂, o álcool foi metanol, utilizaram ainda NaCH₃O como co-catalisador e os resultados foram obtidos numa temperatura de 140 °C, num período de 10 a 12h de reação, além disso, utilizaram O₂ como oxidante.

Os resultados encontrados sugerem que muitos processos oxidativos do furfural são possíveis e que a reação de esterificação do furfural ainda precisa de melhorias para baixar o custo da produção dos ésteres furóicos e tornar o processo mais viável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste capítulo é avaliar a atividade catalítica de heteropolissais derivados do ácido silicotúngstico na reação de esterificação oxidativa do furfural com variados álcoois, para obtenção de ésteres com elevada conversão e seletividade.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito de diferentes catalisadores na reação de esterificação do furfural com metanol;

- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na conversão e seletividade dos produtos formados, como a razão molar furfural:álcool, a variação da quantidade e catalisador e da quantidade de oxidante;
- Avaliar a cinética da reação na presença e na ausência de catalisador;
- Avaliar o efeito do álcool na esterificação oxidativa do furfural e
- Identificar os principais produtos da reação por análises de GC-EM.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes, foram adquiridos de fontes comerciais e são de grau de pureza analítico, estão listados na Tabela 8. Os catalisadores empregados foram sintetizados conforme descrito no capítulo I, seção 3.2.2.

O furfural foi submetido à um tratamento prévio. Devido ao seu processo de auto oxidação durante a armazenagem, mesmo sendo adquirido com grande pureza, foi necessário destilá-lo. Para isso adicionou-se o furfural e carbonato de sódio (7% em massa) em um balão de destilação, a mistura foi mantida sob agitação durante uma hora e à temperatura ambiente. Após esse tempo iniciou-se a destilação com coluna de vigreux. Após a destilação o furfural foi armazenado em frasco âmbar, sob atmosfera de nitrogênio e sob refrigeração.

Tabela 8 – Reagentes utilizados nas reações de esterificação do furfural

Reagente	Marca	Pureza
Furfural	Sigma-Aldrich	99%
Peróxido de hidrogênio	Alphatec	35%
Metanol	Alphatec	99,8
Etanol	Êxodo	99,8
Propanol	Sigma-Aldrich	99,7
Isopropanol	Neon	99,5
Butanol	Sigma-Aldrich	99,8

3.2 Procedimento utilizado para a esterificação do furfural com diferentes catalisadores

As reações foram realizadas em um reator tritubulado, com capacidade em volume de 25 mL, com septo de amostragem, o qual foi mantido em banho de glicerina termostaticado com agitação magnética em uma capela de exaustão e acoplado ao condensador de refluxo (Figura 32).

Num procedimento típico, uma quantidade conhecida de furfural e peróxido (razão molar furfural:peróxido de 1:1 a 1:5) foi adicionada ao reator, totalizando 10 mL com a adição do álcool adequado (i.e., metanol, etanol, propanol, isopropanol ou butanol), sendo a solução magneticamente agitada. Após atingir a temperatura da reação, o catalisador ácido adequado (i.e., $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, e $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; de 0,3 mol% a 0,005 mol %) foi adicionado e a reação conduzida por 1h.

O progresso das reações foi monitorado retirando-se alíquotas, a cada 10 min, durante 1 h de reação, usando-se para isto uma seringa transferindo-as para frascos do tipo vials com capacidade de 1,5 mL. Estas alíquotas foram analisadas em cromatógrafo a gás, como descrito na próxima seção. A reação na ausência de catalisador (branco) foram conduzidas nas mesmas condições descritas para as reações catalíticas.

Figura 32 – Sistema para realização das reações de esterificação do furfural.



Fonte: autoria própria.

3.3 Equipamentos e técnicas utilizados nos testes catalíticos

3.3.1 Análises por cromatografia gasosa

Para realizar as análises quantitativas, alíquotas das reações foram injetadas num Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com auto injetor, detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar RTx-Wax (30m x 0,25mm ID x 0,25µm). As condições do método utilizado foram: temperatura da coluna inicialmente 80 °C mantidos por 3 minutos, taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 230 °C, (total de 18 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂ a 1,2 mL /min. Para identificação de produtos foi empregado um Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu MSQP5050A, equipado com detector de massas (EM), como gás de arraste, foi usado o Hélio (fluxo de 1,6 mL/ min). As condições de análise foram as mesmas utilizadas no CG-DIC. O intervalo de varredura de massas foi de 50 a 600 m/z. O equipamento operou no modo impacto de elétrons à 70 eV.

3.2.3 Análises de Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FT-IR/ ATR)

Os espectros no infravermelho dos catalisadores foram obtidos na faixa espectral de 200 a 4000 cm⁻¹, em um equipamento Varian 660-IR, por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FT-IR/ ATR).

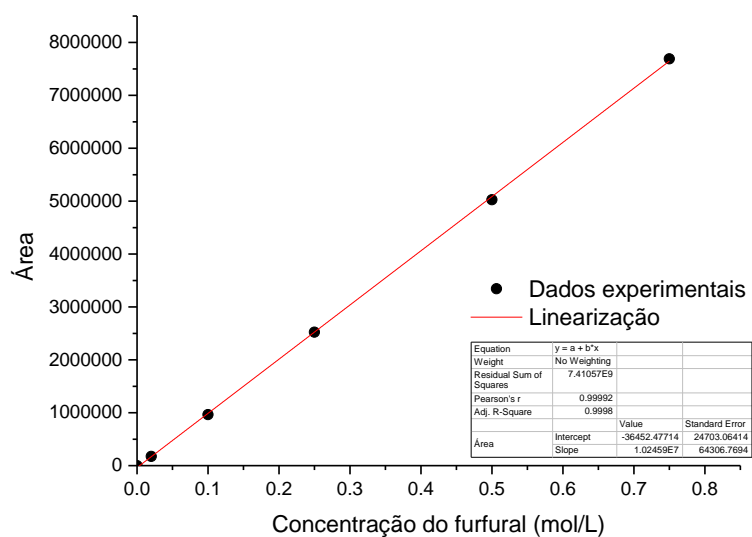
3.4 Análise quantitativa

Para o tratamento dos resultados e produção dos gráficos foram usados os softwares Microsoft Excel[®] 2013 e Origin[®] 8. A conversão do substrato foi calculada através da equação 11. Para isso fez-se uma curva de calibração com o furfural solubilizado em metanol.

$$\% \text{ de conversão} = \left(100 - \frac{A_F}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde **A_F** é a área observada do furfural observada no cromatograma e **A₀** é a área inicial do furfural (obtida por meio da curva de calibração).

Figura 33 – Curva de calibração do furfural.



A seletividade de cada produto foi calculada através da relação entre as áreas observadas dos produtos em relação ao somatório das áreas dos produtos, segundo a Equação 12:

$$\% \text{ de seletividade} = \frac{A_n}{\sum A_p} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde A_n = Área de um produto na alíquota analisada, e A_p = Área dos produtos na alíquota analisada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A reação de esterificação do furfural

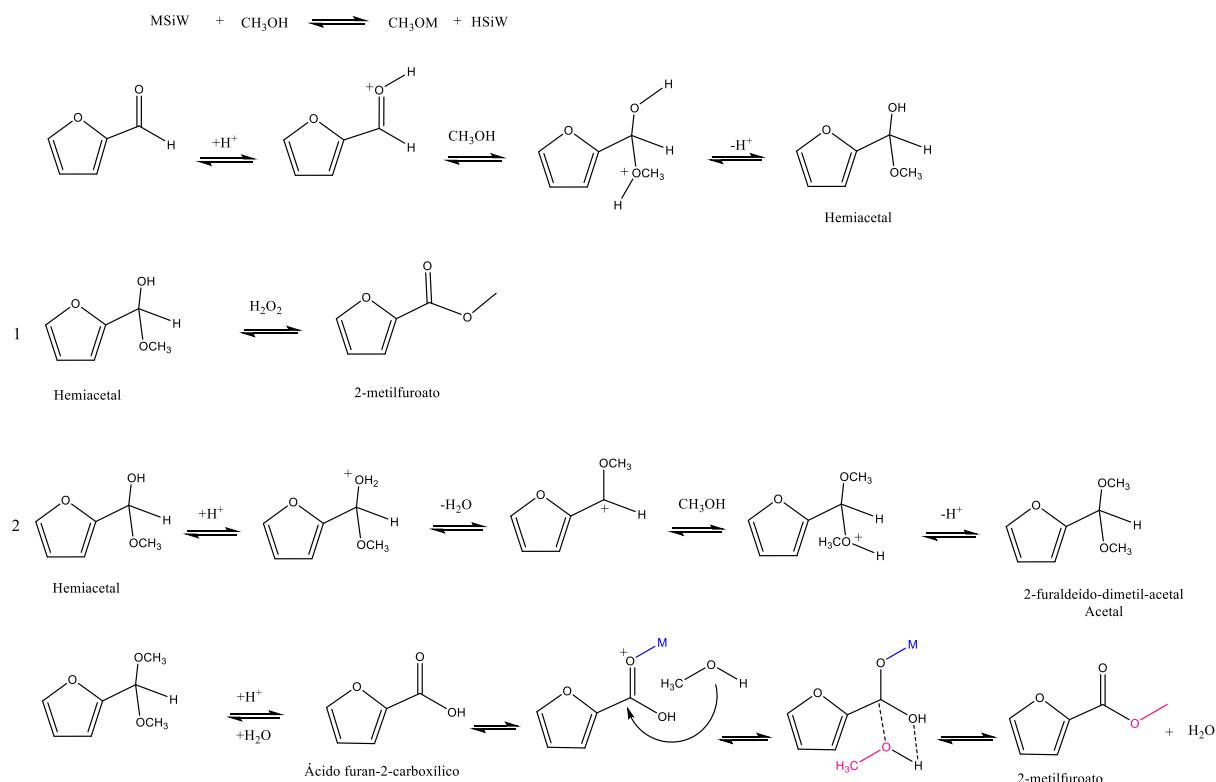
As reações de esterificação são processos que, como o próprio nome indica, produzem ésteres. Geralmente um ácido orgânico ou inorgânico reage com um álcool e há substituição de uma hidroxila do ácido por um grupo OR do álcool com a eliminação de água. Um processo muito comum de esterificação é a esterificação de Fischer, pela qual um ácido carboxílico reage com um álcool, numa etapa de condensação, já que consiste na união dessas duas moléculas (SOLOMONS, FRYHLE, 2012).

A catálise ácida, seja por ácidos de Lewis ou de Brønsted, pode aumentar a velocidade desse tipo de reação, uma vez que a protonação da carbonila torna o carbono mais eletrofílico (SOLOMONS, FRYHLE, 2012)

A síntese do furoato de alquila pode ser explicada mecanisticamente considerando que primeiro, a molécula furfural é convertida num intermediário, um hemiacetal. Na presença de íons H^+ ou de um cátion metálico, a carbonila é protonada ou polarizada, o que a torna mais eletrofílica e facilita o ataque do nucleófilo, o álcool. Há formação de um intermediário tetraédrico, que por sua vez é desprotonado e dá origem ao hemiacetal, uma espécie que possui uma hidroxila e um grupo OR ligados no mesmo carbono (TEIXEIRA, NATALINO, DA SILVA, 2018). O hemiacetal pode ser oxidado diretamente no metil-2-furoato (furoato), rota 1 da figura 34 ou pode ser transformado no 2-furaldeído-dimetil-acetal (acetal), rota 2 da figura 34 (MANZOLI et al. 2016).

A formação do acetal ocorre com a transferência de um próton para a hidroxila, essa se torna um excelente grupo abandonador. Com a retirada da molécula de água a carbonila é restaurada e pode novamente ser atacada por uma molécula de álcool. Forma-se novamente um intermediário tetraédrico que com a perda de um próton leva à formação do acetal. O acetal pode sofrer hidrólise ácida e levar a formação do álcool furfurílico e este pode ser oxidado ao éster (MANZOLI et al. 2016). A figura 34 ilustra o mecanismo.

Figura 34 – Mecanismos da reação de esterificação do furfural

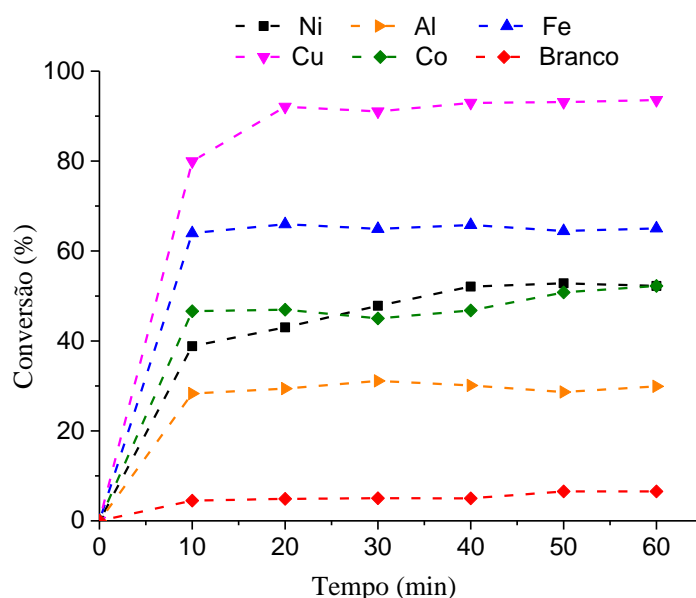


Fonte: autoria própria.

4.2 Efeito da natureza do catalisador

Inicialmente, as reações foram conduzidas em condições já descritas na literatura e utilizadas pelo nosso Grupo em outros trabalhos (TEIXEIRA, NATALINO, DA SILVA, 2018; DA SILVA, TEIXEIRA, 2018). Então, visando determinar qual seria o mais eficiente catalisador as reações foram conduzidas em condições semelhantes e as curvas cinéticas estão mostradas na Figura 30. Por ser mais reativo, metanol foi o álcool selecionado. Por simplificação, vamos nos referir ao catalisador silicotungstato considerando apenas o metal que substituiu os prótons, por exemplo: $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ será referido na Figura 35 como Ni.

Figura 35 – Reação de esterificação oxidativa do furfural com peróxido de hidrogênio em metanol realizada com diferentes sais metálicos como catalisadores^a



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

Pode-se perceber que a reatividade para os sais de metais de transição foi $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$. Para os metais representativos (Grupo A, denominação da antiga IUPAC), $\text{Na}^+ > \text{Al}^{3+}$. Pode se perceber que há uma tendência de maior atividade para os sais de metais de transição, especialmente aqueles que apresentam maior acidez de Lewis. Por outro lado, a maior atividade do sal de sódio pode ser atribuída a sua maior solubilidade.

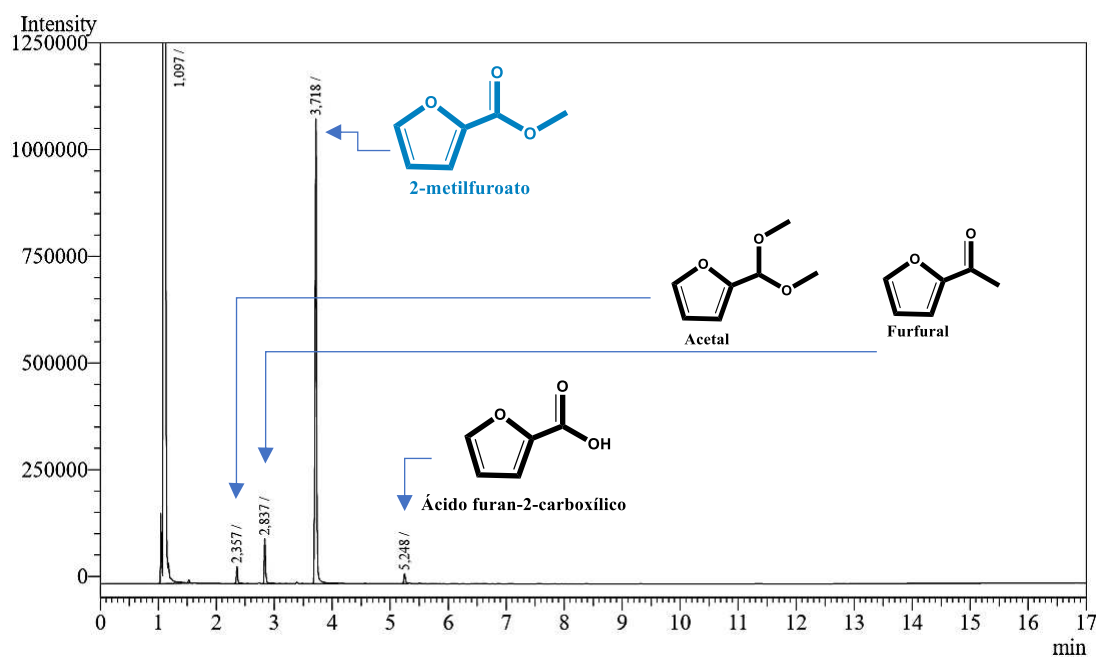
A reação catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou maior conversão do furfural, chegando ao final de uma hora de reação com 93 % conversão. Além disso, essa reação também apresentou maior seletividade para a produção do éster, com 78% de seletividade para esse

produto, e por isso, esse catalisador foi escolhido para dar continuidade ao estudo. O catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, também atingiu um satisfatório resultado, com conversão de 65% e o mesmo valor de seletividade para o éster. Os demais catalisadores apresentaram conversões entre 30 e 52% e baixa seletividade para o éster, entre 6 e 27%.

É importante destacar que os catalisadores sais do ácido silicotúngstico apresentam dois sítios ativos em reações de oxidação: o ânion silicotúngstico (DA SILVA et al. 2018a) e os metais de transição presentes no catalisador (CORONEL et al., 2019; DA SILVA et al., 2018b).

Um outro aspecto fundamental para a seleção do mais eficiente catalisador é a sua seletividade nas reações. Um cromatograma típico de uma alíquota coletada ao final da reação catalisada pelo $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ está mostrado na Figura 36. Na Figura 38, estão descritas as conversões finais e a seletividade para os principais produtos da esterificação oxidativa do furfural.

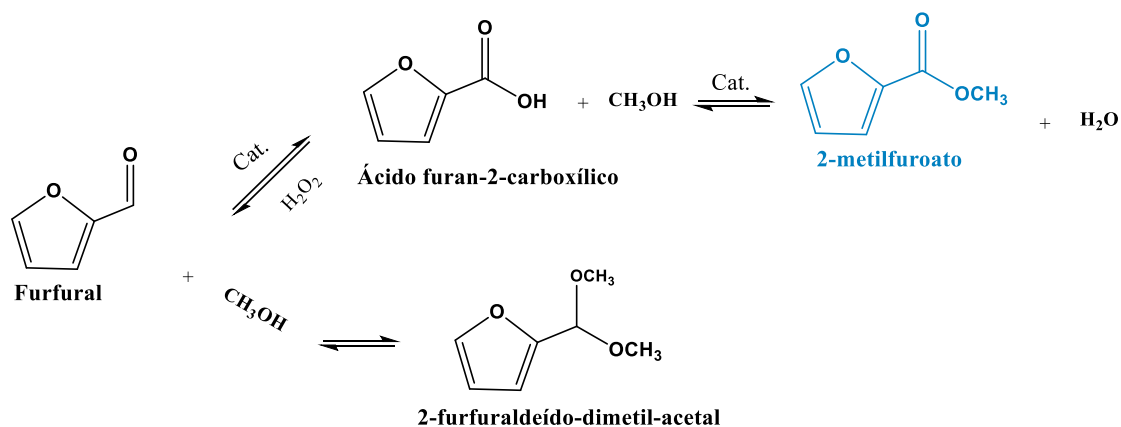
Figura 36 – Cromatograma da última alíquota coletada da reação de esterificação do furfural catalisada pelo $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^a Condições de reação: catalisador (1,0 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), temperatura (50 $^\circ\text{C}$), volume total (10,0 mL)

Após a realização dos primeiros testes percebeu-se a presença de três produtos da reação, o 2-furfuraldeído-dimetil-acetal, o ácido furan-2-carboxílico e o 2-metilfuroato, cuja estrutura pode ser observada na figura 37. A caracterização espectral dos principais produtos está ainda sendo realizada.

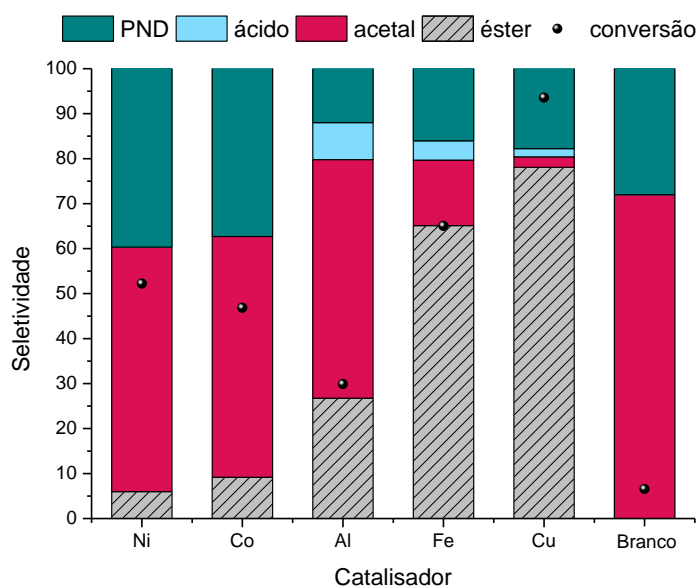
Figura 37 – Principais produtos da reação de esterificação oxidativa com H_2O_2 do furfural em metanol catalisada por sais do ácido silicotúngstico substituído com metais



Fonte: autoria própria.

Pode-se observar na Figura 38 que a seletividade para o produto de esterificação oxidativa aumentou a medida em que um catalisador mais eficiente, ou seja, que atingiu uma maior conversão foi utilizado. Isto demonstra inequivocamente que ambas as reações (i.e, oxidação e esterificação) dependem de uma maior acidez de Lewis do catalisador.

Figura 38 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa com H_2O_2 do furfural catalisada por sais do ácido silicotúngstico substituído com metais em metanol^a



^a Condições de reação: catalisadores (1 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), temperatura (50 $^\circ\text{C}$), volume total (10,0 mL)

Por outro lado, há uma reação concorrente que foi favorecida quando um catalisador menos eficiente foi utilizado; a cetalização. Esta reação de condensação do furfural com o metanol pode gerar o hemiacetal ou acetal. Esta reação pode ser catalisada tanto por metais ácidos de Lewis como ácidos de Brønsted (TEIXEIRA, NATALINO, DA SILVA, 2018). Nas alíquotas finais da reação não catalisada somente o acetal estava presente.

Nas reações de oxidação com peróxido de hidrogênio, normalmente espécies intermediárias como alquil peróxidos são formadas; cabe ao catalisador metálico decompor estas espécies em produtos de oxidação e água (VILANCULO et al. 2019). Estes produtos alquil peróxidos são rapidamente decompostos no injetor do CG, por isto não são detectados. Portanto, para quantificá-los, é necessário avaliar o balanço de massa da reação; deve-se comparar a área do pico de CG do substrato inicial com o somatório das áreas dos picos de CG detectados presentes numa alíquota. Estas duas áreas, após a devida correção pelo fator de resposta adequado, para cada produto, devem ser iguais, a diferença corresponde a produtos não identificados, neste caso, os alquil peróxidos. Como mostrado na equação 13.

$$A_{0s} = \sum f_{ri} A_i + A_{AP} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde:

A_{0s} = Área inicial do substrato

f_{ri} = Fator de resposta do produto i

A_i = área do produto i

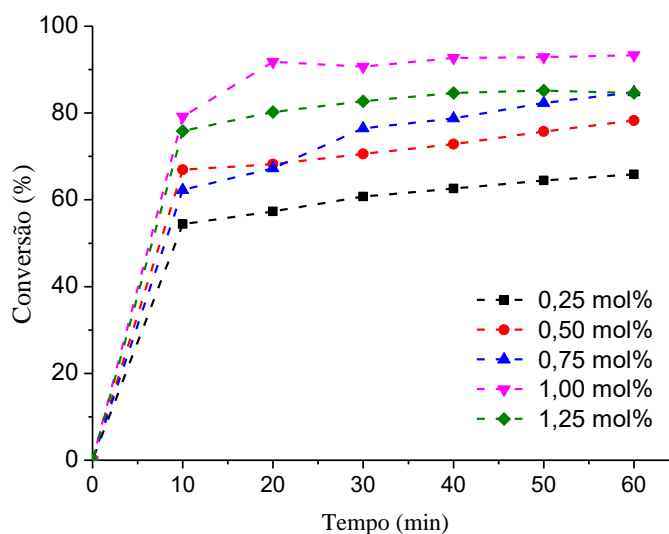
A_{AP} = área dos alquil peróxidos

Analisando-se a Figura 38, percebe-se que nas reações com os catalisadores menos eficientes foram formadas as maiores quantidades de alquil peróxidos (i.e., PND).

4.3 Efeito da variação da quantidade de catalisador

Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador na reação realizou-se a reação com o catalisador selecionado, $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, com 0,25 a 1,25 mol% em relação ao substrato. As demais condições de reação foram semelhantes aquelas usadas anteriormente (Figura 39),

Figura 39 – Reação de esterificação oxidativa do furfural com peróxido de hidrogênio em metanol realizada com diferentes concentrações do catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

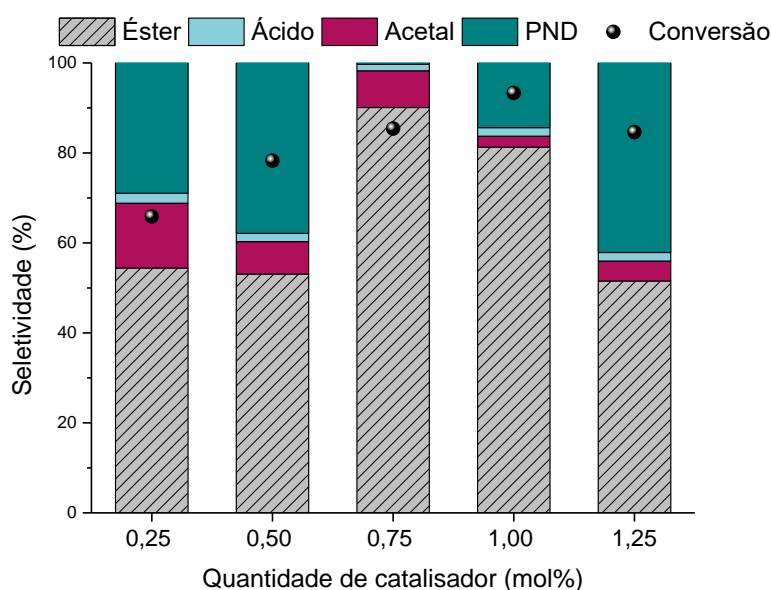


^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), temperatura (50 °C), volume total (10,0 mL)

Em geral um aumento na concentração do catalisador resultou em um aumento na velocidade inicial das reações assim como um aumento na conversão final. Isto indica que nestas condições o equilíbrio não foi atingido, uma vez que a concentração do catalisador não deve afetar as conversões de reações em equilíbrio.

Pode-se observar pela figura 39 que a conversão apresentou uma tendência de crescimento com o aumento da quantidade de catalisador, até que esta alcançasse o valor de 1,00 mol%, atingindo a melhor conversão nessas condições, de 93%. O aumento para 1,25 mol% na quantidade de catalisador não melhorou a conversão. A seletividade para o éster obteve o melhor resultado com o uso de 0,75 mol% de catalisador, alcançando 90% do produto como éster. No entanto a melhor combinação de conversão e seletividade foi encontrada com o uso de 1,00 mol% de catalisador, onde a seletividade para o éster foi de 80%.

Figura 40 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa do furfural com H_2O_2 e com diferentes concentrações do catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



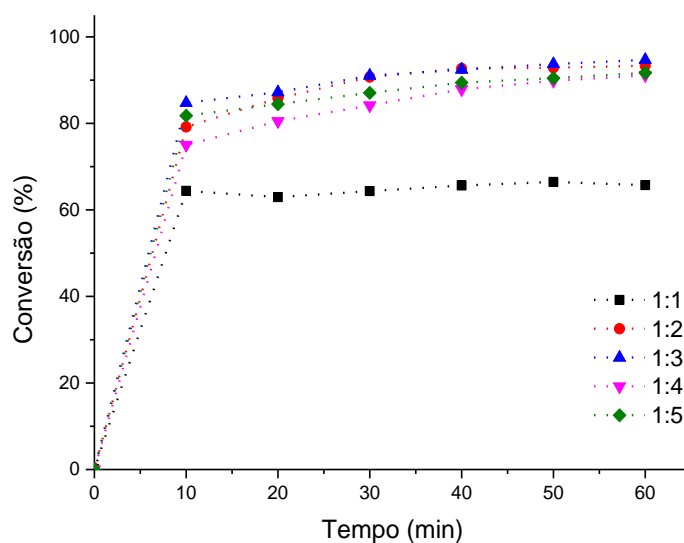
^a Condições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (231 mmol; 9,37 mL), temperatura (50 °C), volume total (10,0 mL)

Com o aumento da quantidade de catalisador há um aumento da seletividade para o éster, efeito observado até a quantidade de catalisador de 0,75 mol%, na figura 40. A seguir a seletividade para o éster começa a diminuir porque o aumento da quantidade de catalisador leva também há um aumento da decomposição do peróxido, diminuindo a capacidade de oxidação do sistema.

4.4 Efeito da variação da proporção substrato:oxidante

A proporção molar substrato:oxidante é um fator importante para essa reação, uma vez que pode afetar tanto a conversão quanto a seletividade desse processo. Para verificar este efeito foram feitas reações com proporções furfural:peróxido de hidrogênio que variaram de 1:1 até 1:5. As curvas cinéticas estão mostradas na figura 41.

Figura 41 – Reação de esterificação oxidativa com diferentes proporções furfural: peróxido de hidrogênio em metanol realizada catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



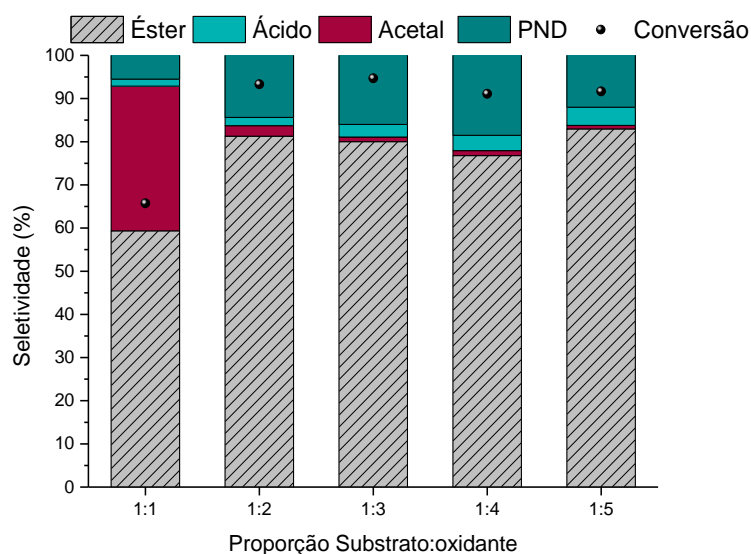
^aCondições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (2,5 a 12,0 mmol), metanol (237 a 215mmol; 9,59 a 8,73 mL), temperatura (50 °C), volume total (10,0 mL).

As reações sem a presença de catalisador apresentaram baixa conversão, principalmente a reação com a proporção furfural:peróxido 1:1. Apesar das reações não catalisadas (de 1:2 a 1:5) apresentarem conversões em torno de 20%, não foi visualizada a formação de produtos, sendo a diminuição da área do furfural nos cromatogramas atribuída quase que exclusivamente à formação de produtos não detectáveis, como se pode observar na tabela 9.

Tabela 9 – Conversão final das reações sem catalisador com variação da proporção furfural:peróxido

Proporção Fur:Peróxido	Conversão final (%)
1:1	5,70
1:2	20,00
1:3	22,00
1:4	25,30
1:5	21,80

Figura 42 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa com diferentes proporções furfural: peróxido de hidrogênio em metanol catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^aCondições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (2,5 a 12,0 mmol), metanol (237 a 215 mmol; 9,59 a 8,73 mL), temperatura (50 °C), volume total (10,0 mL).

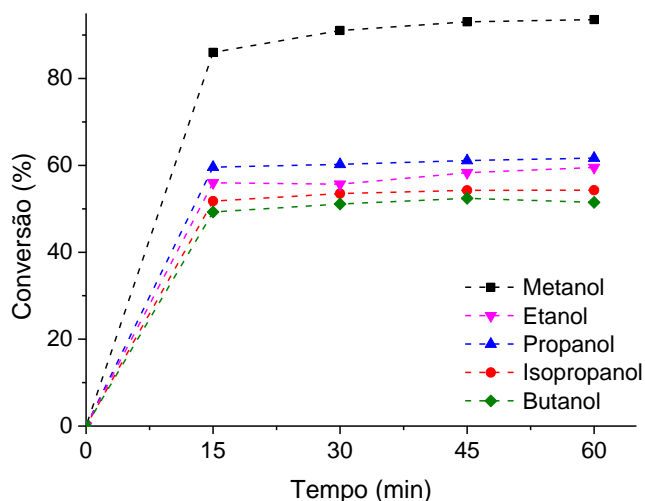
Acima de 1:2 houve uma mínima alteração na seletividade pois a formação do éster é governada também pela quantidade de álcool qual manteve-se constante

Isto sugere que quantidade ideal de peróxido seria 1:2, pois a quantidade máxima de éster foi atingida assim.

4.5 Efeito da variação do tipo de álcool na esterificação oxidativa do furfural

A natureza do álcool pode afetar tanto a conversão quanto a seletividade das reações de esterificação oxidativa. Em princípio, a solubilidade do peróxido no meio reacional depende da polaridade do álcool. Além disso, o impedimento estereoquímico na hidroxila é um outro fator que pode afetar a formação do éster. Para estudar a reação de esterificação com diferentes álcoois escolheu-se o etanol, metanol, butanol, propanol e o isopropanol. As reações ocorreram na temperatura de 50°C, com uma proporção furfural:peróxido de 1:2. As curvas cinéticas são mostradas na figura 43.

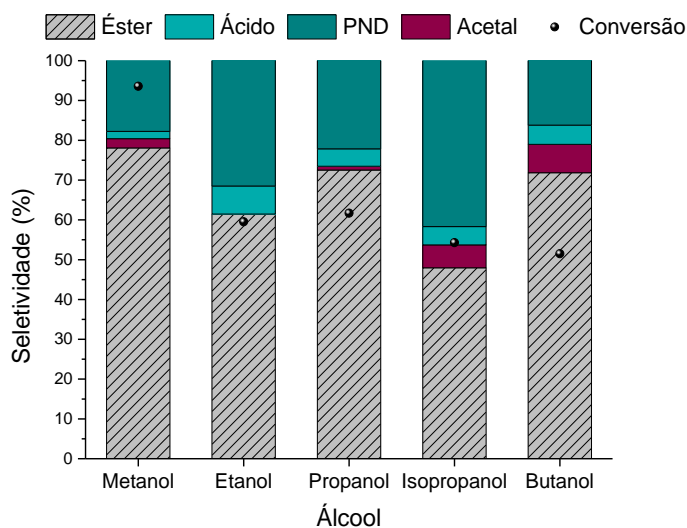
Figura 43 – Reação de esterificação oxidativa com peróxido de hidrogênio do furfural na presença de diferentes álcoois catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^aCondições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), álcoois (9,37 mL), temperatura (50 °C), volume total (10,0 mL).

Era esperado que um aumento no tamanho da cadeia de carbônica resultasse em uma menor reatividade. Isso porque a acidez dos álcoois diminui com o aumento de sua cadeia carbônica e um provável papel do catalisador nessa reação é a desprotonação do álcool, liberando H^+ no meio. O isopropanol, apresenta maior impedimento estereoquímico, que os demais álcoois, o que dificulta algumas etapas da reação que envolvem a aproximação do álcool de intermediários da reação, como é o caso da formação do hemiacetal e do acetal.

Figura 44 – Conversão final e seletividade das reações de esterificação oxidativa do furfural com peróxido de hidrogênio em diferentes álcool álcoois catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

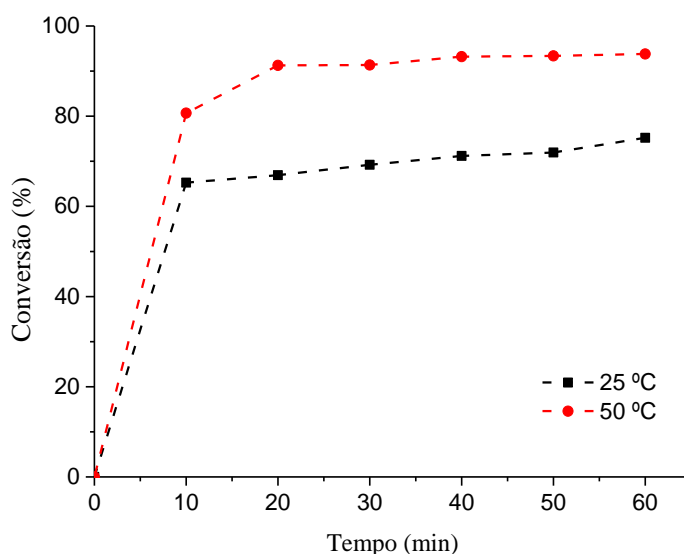


^aCondições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), álcoois (9,37 mL), temperatura (50 °C), volume total (10,0 mL).

4.6 Efeito da variação da temperatura na esterificação oxidativa do furfural catalisada pelo $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

A temperatura é um parâmetro importante para reações, uma vez que está relacionada a velocidade das reações. Para avaliar o efeito da temperatura nessa reação utilizamos dois limites, 25 e 50 °C. O experimento é limitado pela temperatura de ebulição do metanol (64,7 °C) para evitar pressão autogênica no reator.

Figura 45 – Efeito da temperatura na reação de esterificação oxidativa com peróxido de hidrogênio do furfural em metanol catalisadas por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a



^aCondições de reação: catalisador $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%, 25 μmol), furfural (2,5 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), metanol (9,37 mL, 231 mmol), volume total (10,0 mL).

As reações foram realizadas nas temperaturas de 25 e 50°C para verificar se ocorriam a temperatura ambiente. Como pode-se observar na figura 44, o aumento da temperatura melhora a conversão, de 75 para 93%. As velocidades das reações assim como suas conversões são favorecidas por maiores temperaturas. O aumento da temperatura promove o aumento na energia cinética das moléculas, e como consequência a frequência de colisões efetivas também

crece. Assim, se têm uma maior probabilidade de que as moléculas atingiam a energia necessária para superar a energia de ativação

Na tabela 10 são mostrados os valores de conversão e de seletividade para a reação em ambas temperaturas.

Tabela 10 – Conversão e seletividade para reação de esterificação do furfural com peróxido catalisada por $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ a temperatura ambiente e a 50 °C

Temperatura	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		Éster	ácido	Acetal	PND
25 °C	93,8	50,0	1,0	9,0	40,0
50 °C	75,0	75,0	2,2	1,8	20,0

O aumento da temperatura também reduziu a formação de alquil peróxidos, aumentando a seletividade. A separação dos produtos por cromatografia em coluna de sílica não foi possível, uma vez que o éster sofre hidrólise durante sua eluição, devido aos sítios ácidos da coluna, e no final obtêm-se somente o ácido carboxílico. Uma solução é esterificar o ácido furan-2-carboxílico após essa separação.

5 CONCLUSÕES

Um processo catalítico inédito foi desenvolvido para a esterificação oxidativa do furfural. Este processo acontece em uma única etapa e dispensa condições de pressões elevadas, temperaturas muito altas e oxidantes corrosivos. É importante destacar a agregação de valor a matéria prima por nós utilizada, por se tratar de rejeitos proveniente da indústria (i.e., indústria de celulose) e abundantes na biomassa. Foi desenvolvido um método inédito de síntese do 2-metilfuroato usando catalisadores sais de heteropoliácidos sólidos e recicláveis, em reações de esterificação do furfural com álcoois, a temperatura de 50 °C. Transformações no furfural são importantes para valorização dessa molécula. A esterificação do furfural foi eficiente com a utilização dos catalisadores $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, como conversões de 65 % e 93 %, respectivamente, nas melhores condições de reação. Além disso, esses sais também conseguiram a seletividade de 78% para a produção do 2-metilfuroato. Foi estudada a reatividade de diferentes álcoois na esterificação oxidativa do furfural. Fatores estereoquímicos e eletrônicos foram importantes na reatividade dos álcoois estudados. O sistema desenvolvido

funciona melhor para álcoois primários, e apresenta valores de conversão e seletividade moderados para álcoois secundários e primários.

O processo estudado aqui pode ser testado com compostos derivados do furfural, buscando aprimorar as propriedades dos produtos. Com a simplificação e barateamento dos custos de produção novas aplicações podem surgir para furoatos de alquila

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO-FAGÚNDEZ, N. *et al.* Gas phase oxidation of furfural to maleic anhydride on V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalysts: Reaction conditions to slow down the deactivation. *Journal of Catalysis*, v. 348, p. 265–275, 2017.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited. *Green Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 525–728, 2010.
- CASANOVA, O.; IBORRA, S.; CORMA, A. Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria. *Journal of Catalysis*, v. 265, n. 1, p. 109–116, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.019>>.
- CLARK, J. H.; DESWARTE, F. E. I. *Introduction to Chemicals from Biomass*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- COUTO, L. C. *et al.* Vias de valorização energética da biomassa. *Biomassa & Energia*, v. 1, n. 1, p. 71–92, 2004.
- CORONEL, N. C. ; DA SILVA, M.J. ; FERREIRA, S. O. ; SILVA, R. C. ; NATALINO, R. . K₅PW₁₁NiO₃₉-catalyzed oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide. *Chemistry Select*, v. 4, p. 302-310, 2019.
- CUI, H. *et al.* A catalytic oxidative valorization of biomass-derived furfural with ethanol by copper/azodicarboxylate system. *Catalysis Today*, v. 319, n. March, p. 100–104, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.050>>.
- DA SILVA, M. J.; DE ANDRADE LELES, L. C.; *et al.* An Efficient Benzaldehyde Oxidation by Hydrogen Peroxide over Metal Substituted Lacunary Potassium Heteropolyacid Salts. *Catalysis Letters*, v. 148, n. 4, p. 1202–1214, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-018-2326-3>>.
- DA SILVA, M. J.; ANDRADE, P. H. DA S.; *et al.* Monolacunary K₈SiW₁₁O₃₉-Catalyzed Terpenic Alcohols Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Catalysis Letters*, v. 148, n. 8, p. 2516–2527, 2 ago. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-018-2434-0>>.
- DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. *Molecular Catalysis*, v. 461, n. August, p. 40–47, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.002>>.
- DENG, J. *et al.* Aerobic oxidation of hydroxymethylfurfural and furfural by using heterogeneous CoxOy-N@C catalysts. *ChemSusChem*, v. 7, n. 12, p. 3334–3340, 2014.
- HOYDONCKX, H. E. *et al.* Furfural and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, v. 16, p. 285–313, 2007.

KIRAN, I. N. C.; LALWANI, K.; SUDALAI, A. N-Heterocyclic carbene catalyzed esterification of aromatic aldehydes with alcohols under aerobic conditions. *RSC Advances*, v. 3, n. 6, p. 1695–1698, 2013.

LIU, Z. *et al.* A smart catalyst system for the valorization of renewable furfural in aliphatic alcohols. *Catalysis Science and Technology*, v. 6, n. 4, p. 1214–1221, 2016.

MAMMAN, A. S. *et al.* Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, p. 438–454, 2008.

MANZOLI, M. *et al.* Biomass derived chemicals: Furfural oxidative esterification to methyl-2-furoate over gold catalysts. *Catalysts*, v. 6, n. 7, 2016.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. *Química Nova*, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.

OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-4932-4>>.

PINNA, F. *et al.* The effects of gold nanosize for the exploitation of furfural by selective oxidation. *Catalysis Today*, v. 203, p. 196–201, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.033>>.

SHI, S.; GUO, H.; YIN, G. Synthesis of maleic acid from renewable resources: Catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 8, p. 731–733, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.033>>.

SOLOMONS, T.; FRYHLE, C.; JOHNSON, R. *Química Orgânica*. v. 2, 276p. LTC, Rio de Janeiro 2012.

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. *Catalysis Today*, n. November, p. 1–7, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.071>>.

TURSI, A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, v. 6, n. 2, p. 962–979, 2019.

VILANCULO, C. B. *et al.* A rare oxidation of camphene to acid and aldehyde in the presence of Lacunar Keggin heteropoly salts. *Molecular Catalysis*, v. 478, p. 110589, 2019.

Capítulo III

**Cetalização do glicerol com cetonas
catalisada por heteropolissais do ácido
silicotúngstico**

RESUMO

RODRIGUES, Alana Alves, M Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Cetalização do glicerol com cetonas catalisada por heteropolissais**. Orientador: Márcio José da Silva.

Neste capítulo, estudou-se a reação de cetalização do glicerol com cetonas catalisada por heteropolissais derivados do ácido silicotúngstico. O glicerol é subproduto da produção de biodiesel e criar rotas de valorização de subprodutos dos biocombustíveis é essencial para tornar a produção mais lucrativa e atraente. Tendo em vista isso, a cetalização do glicerol atrai interesse por produzir acetais e cetais que podem ser utilizados como aditivos em combustíveis, agentes aromatizantes e ainda podem ser utilizados pelas indústrias farmacêuticas, de alimentos e bebidas. O processo aqui proposto utiliza os heteropolissais como substitutos dos ácidos minerais, tornando a reação mais seguras e viáveis. Para estudar a reação avaliou-se o efeito da natureza do catalisador, da variação da quantidade de catalisador e da variação da razão molar de propanona e glicerol. Os resultados alcançados mostram que com todos os catalisadores investigados, exceto $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, conseguiram sintetizar o solketal, com alta conversão e excelente seletividade. O catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, foi escolhido para realização do estudo das demais variáveis de reação. Além de obter 100 % de conversão do glicerol, a seletividade para o solketal foi de 98 % a temperatura ambiente, em curto período de duração, 1h e sem a necessidade de remoção da água formada na reação. O aumento da proporção de propanona favoreceu a conversão. Os testes de reutilização desse catalisador mostraram que após cinco ciclos de reação não houve perda da sua atividade catalítica, tendo um decréscimo não significativo da conversão e a manutenção da seletividade. Todos esses resultados mostram que o processo desenvolvido torna a produção de solketal mais viável e sustentável.

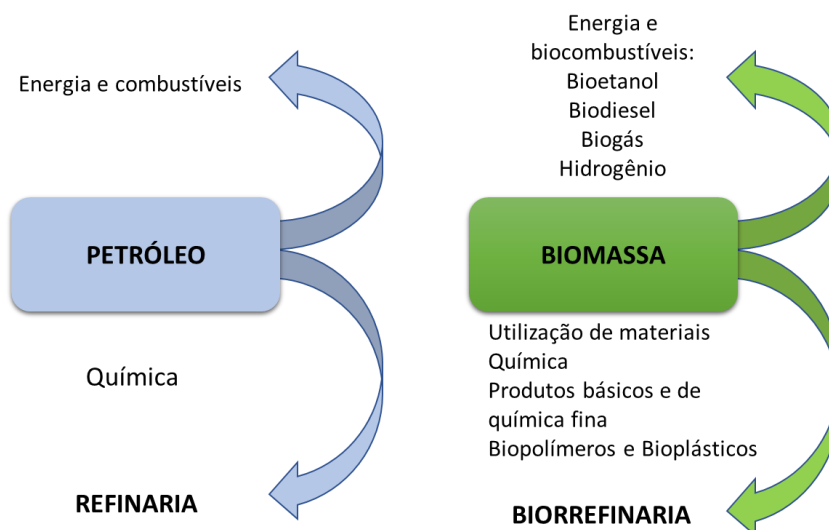
1 INTRODUÇÃO

1.1 Biodiesel

A biomassa oleaginosa pode ser convertida em óleos, os quais por sua vez têm sido convertidos em biodiesel e glicerol, seu subproduto gerado na proporção 10% em volume. Dentro desse contexto, o glicerol se enquadra no conceito de biorrefinaria, onde partindo de uma molécula plataforma gerada num processo de conversão de biomassa pode-se obter diferentes produtos químicos e biocombustíveis (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2012).

Vale ressaltar que a sustentabilidade das biorrefinarias deriva de sua capacidade de explorar cada produto, como de fato ocorre nas refinarias de petróleo. A figura 46 mostra um comparativo entre a refinaria tradicional e a biorrefinaria. Em contraste com uma refinaria de petróleo, uma biorrefinaria utiliza recursos renováveis para a produção de biocombustíveis, bioaditivos e produtos de química fina, evitando os impactos ambientais da produção e uso de derivados fósseis.

Figura 46 – Comparação entre refinaria e biorrefinaria.



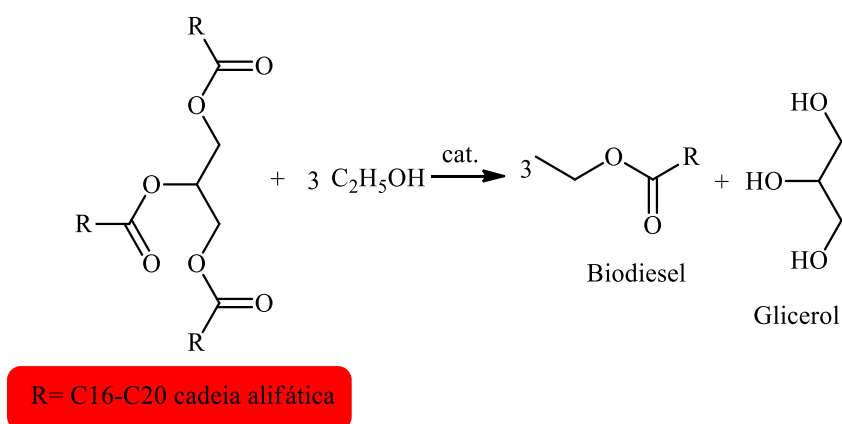
Fonte: adaptado de Fernando et al., 2006.

O desenvolvimento de processos de biorrefinaria é estratégico, entretanto, para sua melhoria em escala industrial é necessário primeiramente estudá-los em escala laboratorial. A investigação de tais processos visa não somente minimizar o consumo de energia, otimizar as variáveis de reação, mas também reduzir a geração de efluentes, melhorar a economia atômica,

permitir a recuperação e reuso dos catalisadores, reduzindo assim seus custos e seu impacto ambiental.

Convencionalmente, o biodiesel é produzido pela transesterificação alcalina de óleos derivados de biomassa oleaginosas vegetais ou gorduras animais, com etanol (figura 47) ou metanol.

Figura 47 – Transesterificação de triglicerídeos com etanol, para produção de metil ésteres de ácido graxos (biodiesel) e glicerol.



Fonte: autoria própria.

Como o diesel de origem fóssil (petróleo) é atualmente consumido tanto industrialmente como pelo setor de transporte, reduzir seu consumo misturando-o ao biodiesel tem se tornado uma opção. Juntamente com o etanol, o biodiesel é um biocombustível ambientalmente benigno e que pode tornar-se economicamente sustentável. Diferentemente do petrodiesel, o biodiesel possui certas vantagens exclusivas, pois é biodegradável, não tóxico, emite menos poluentes no ar/gases de efeito estufa, possui propriedades lubrificantes e de queima que podem ser aprimoradas pelo uso de bioaditivo, sendo compatível com os motores a diesel (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). Atualmente a legislação brasileira, de acordo com a Resolução CNPE nº 16, de 2018, define que o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país deve ser de 11% em volume e fica também estabelecido que em 2023 esse percentual seja de 15%.

Porém, o uso sustentável e economicamente viável do biodiesel, é dificultado por três grandes desvantagens:

(i) dependendo dos ésteres graxos presentes em sua constituição, o biodiesel pode ter sua viscosidade afetada e ser menos apropriado em regiões de baixa temperatura (SMITH et

al., 2010); no Brasil e países tropicais, este ponto não é crítico, porém no hemisfério Norte e Europa isto torna-se altamente impactante.

(ii) a grande quantidade de glicerol gerado como coproduto no processo de transesterificação pode se transformar em um resíduo que deverá ser disposto ou queimado, o que geraria custos extras e afetaria o preço ao consumidor (KATRYNIOK et al., 2010).

(iii) o alto custo da matéria prima oleaginosa, que não deve competir com indústria alimentícia, mas também deve ter uma qualidade aceitável (ter um baixo teor de ácidos graxos livres), o que, em alguns casos, exige um pré-tratamento como a esterificação catalisada por ácidos (ZHANG et al. 2003).

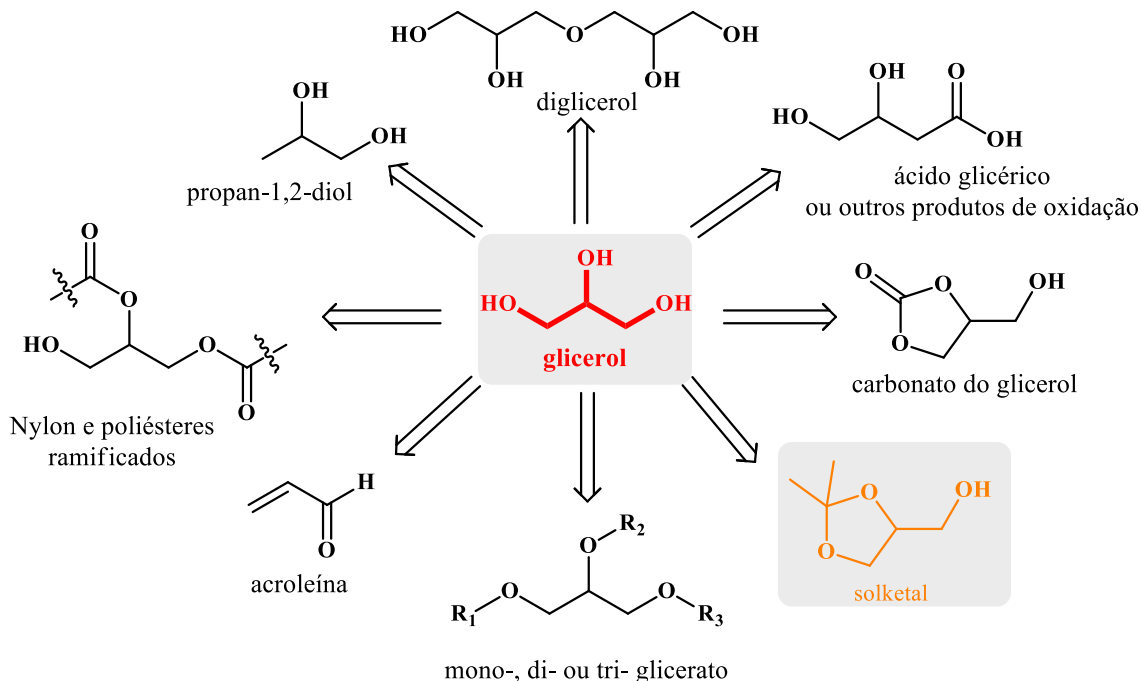
Por isto, desenvolver processos para valorização do glicerol pode contribuir agregar valor coproduto contribuir para tornar o processo de produção do biodiesel mais sustentável economicamente (GONÇALVES et al. 2012).

1.2 Glicerol

Devido à sua disponibilidade e a características estruturais, o glicerol é potencialmente uma molécula plataforma para as biorrefinarias do futuro (FERNANDO et al., 2007). Para esse fim, uma extensa pesquisa tem sido desenvolvida visando desenvolver processos para sua conversão em produtos químicos valiosos.

Diversas estratégias, incluindo esterificação (GONÇALVES et al., 2012), eterificação (DA SILVA et al., 2019), hidrogenólise (WANG et al., 2015; PRIYA et al., 2015), desidratação (KIM; JUNG; PARK, 2010), oxidação (KING et al., 2010) e acetalização (DA SILVA; OLIVEIRA; JÚLIO, 2015; DA SILVA; RODRIGUES; JÚLIO, 2017), tem sido desenvolvidas. Um resumo das principais transformações do glicerol é apresentado na Figura 48.

Figura 48 – Principais produtos industrialmente obtidos a partir do glicerol como molécula plataforma



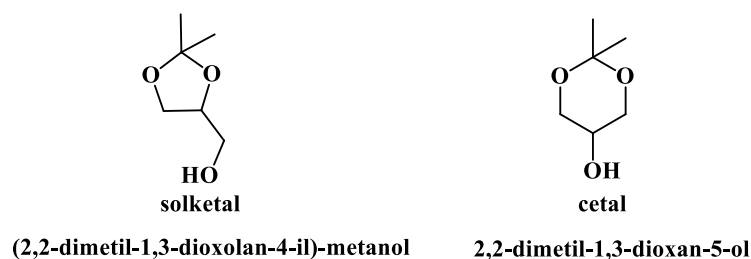
Fonte: autoria própria.

Em todos os processos para geração dos compostos da figura 48, o uso de catalisadores é indispensável (MOTA, PINTO, LIMA, 2017; ZHOU *et al.* 2008). Eles permitem obter produtos com maior seletividade e com menores tempos de reação, e quando sólidos, tais catalisadores facilitam a separação dos produtos e minimizam a geração de resíduos e efluentes.

Recentemente, tem surgido um interesse especial na síntese de acetais e cetais do glicerol, usando reações de condensação do glicerol com aldeídos e cetonas (i.e., (a)cetalização), gerando derivados do glicerol comercialmente importantes, usados como desinfetantes, aditivos, agentes aromatizantes, cosméticos, surfactantes, produtos farmacêuticos, indústrias de alimentos e bebidas (SILVA; RODRIGUES, 2001). Estas reações são frequentemente catalisadas por ácidos de Brønsted ou de Lewis (DA SILVA *et al.*, 2017).

Em particular, a reação do glicerol com propanona fornece principalmente o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)-metanol, ou seu isômero 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol (Figura 49). O solketal tem sido usado como aditivo para combustíveis, surfactantes, desinfetantes, anticongelantes e aromatizante (BEHR *et al.*, 2008). Além disso, o solketal tem sido também agente coalescente na indústria de tintas, solvente para tintas e polímeros, na indústria farmacêutica, intermediário para indústria de química fina, e, como agente de ajuste de ignição para uso em motores a diesel (MOTA *et al.*, 2010; AGHBASHLO *et al.*, 2019).

Figura 49 – Estrutura química dos cetais produzidos a partir do glicerol e propanona



Fonte: autoria própria.

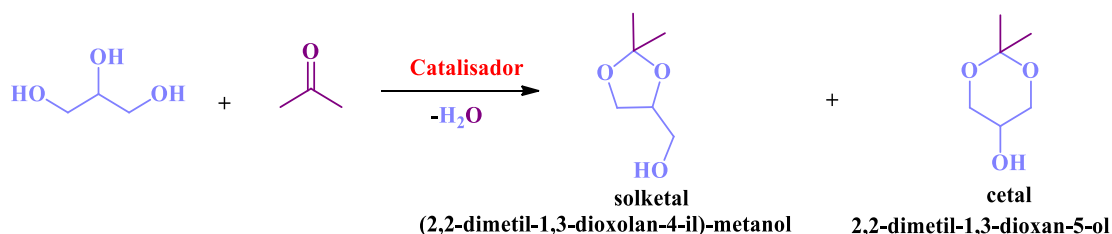
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Primeiras reações de cetalização do glicerol para produzir solketal

A cetalização do glicerol com propanona foi primeiramente estudada por Fischer (1895) que utilizou HCl como catalisador. Renoll e Newmann (1945) sintetizaram solketal (ca. rendimento 87-90 %) usando como catalisador ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA), mas na presença de éter de petróleo como solvente. Porém, a separação foi por destilação sob pressão reduzida por um longo período (21-36 h). Com o expressivo aumento na demanda por biodiesel no final do século XX, houve um significativo avanço na síntese do solketal (NANDA et al., 2016).

A cetalização do glicerol com propanona fornece compostos isoméricos cíclicos de 5 e 6 membros, o (2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il)-metanol (também conhecido como solketal) e o 2,2-dimetil-1,3dioxan-5-ol (cetal), respectivamente (figura 50).

Figura 50 – Reação de cetalização do glicerol com formação do solketal e cetal



Fonte: autoria própria.

2.2 Catalisadores usados nas reações de cetalização do glicerol para produzir solketal

O solketal foi sintetizado sem solvente auxiliar na presença de PTSA a uma temperatura de 373 K por 12h (SURIYAPRAPADILOKA, KITTYANANA, 2011). No entanto, o uso de catalisadores ácidos líquidos homogêneos tem várias desvantagens que reduzem sua utilidade, como dificuldade na separação, corrosão do reator e incapacidade de reutilização.

Uma alternativa é desenvolver catalisadores ácidos sólidos, que devem ser ativos e ambientalmente amigáveis, por razões econômicas e ambientais. Dentre eles, os heteropoliácidos (HPAs) são atrativos não apenas por suas estruturas químicas peculiares, mas também por suas propriedades catalíticas que podem ser facilmente modificadas alterando seu tamanho, forma, carga e composição química (ODYAKOV et al., 2015).

Os HPAs são geralmente resistentes a degradações oxidativas e térmicas e são quimicamente estáveis em uma ampla faixa de pH. Como um tipo de polioxometalatos (POMs), os heteropoliácidos (HPAs) estão emergindo como novos catalisadores ácidos ambientalmente benignos para várias transformações orgânicas (HANA et al., 2014).

Existem diferentes tipos de polioxometalatos, como as estruturas Keggin $H_nXM_{12}O_{40}$ ou Dawson $H_nX_2M_{18}O_{62}$. No entanto, os compostos do tipo Keggin têm sido extensivamente estudados, pois são os mais estáveis e ácidos quando o cátion de compensação é o próton (PARK et al., 2008).

Embora sólidos *in natura*, os HPAs são solúveis em solventes polares. Para serem usados em condições heterogêneas, eles têm sido suportados em matrizes com grandes áreas superficiais (CORONEL, DA SILVA, 2018). Todavia, além de uma laboriosa síntese, o “leaching” da fase ativa devido a água gerada na reação à alta polaridade do meio às vezes comprometem a atividade dos catalisadores suportados e contaminam os produtos.

Uma alternativa é preparar sais de HPA insolúveis, que são altamente ativos para vários tipos de reações catalisadas por ácidos (TRACH et al., 2012; AOUISSI et al., 2010). A substituição parcial ou completa de átomos de hidrogênio nos HPAs por cátions diferentes, sem afetar a estrutura primária de Keggin, é uma forma de melhorar as propriedades de textura dos sólidos, enquanto leva a uma melhora substancial dos desempenhos catalíticos (MIZUNO; YAHIRO, 1998; INUMARU; ITO; MISONO, 1998). A substituição dos prótons por esses cátions pode resultar em alterações no número de sítios ácidos superficiais disponíveis (DA SILVA, OLIVEIRA, 2018).

Para melhorar a eficiência da reação de cetalização do glicerol com propanona, além dos HPAs, vários catalisadores têm sido estudados. A Tabela 11 compila uma revisão de literatura dos catalisadores mais ativos para a produção de solketal. Pode-se notar que diferentes catalisadores sólidos ou suportados em sólidos têm alcançado êxito na síntese do solketal, mesmo a temperatura ambiente.

Tabela 11 – Comparação da atividade de diferentes catalisadores para a cetalização do glicerol com propanona

Catalisador	Razão glic/propanona	Temp. /K	Tempo/ min	Conversão Glicerol/%	Ref.
Cs _{2,5} ^a	1:6	298	60	94	CHEN et al., 2018
Cs _{2,5} ^a /KIT-6 ^b	1:6	298	15	95	CHEN et al., 2018
beta zeólita (H ⁺)	1:2-1:3	298	120	63-86	MANJUNATHAN et al., 2015
Amberlyst-15	1:2	343	60	95	SILVA et al., 2011
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	1:6	343	240	97	FERREIRA et al., 2010
MoPO ^c /SBA-15 ^d	1:3	298	120	100	GADAMSETTI et al., 2015
SnF ₂	1:8	298	120	90	DA SILVA, RODRIGUES, JULIO, 2017
SiO ₂ -SO ₃ H	1:6	343	15-30	80	VICENTE et al., 2010
Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	1:4	323	120	84	RODRIGUES et al., 2016

^a Cs_{2,5}= Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀, ^b suporte de sílica mesoporosa, ^c (MoO₂)₂P₂O₇, ^d tipo de suporte de sílica mesoporosa,

Catalisadores suportados em sólidos, como a maioria mostrada na Tabela 10, são de difícil obtenção e potencialmente instáveis frente a polaridade da reação. Por outro lado, sais HPAs de cério (Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀) foram usados in natura e suportados. O fosfotungstato de cério é de difícil remoção do meio da reação, devido a sua característica coloidal. Por este motivo, mesmo sendo ativo, ele teve que ser suportado para ser reutilizado.

Embora não mostrado neste trabalho, verificamos que sais metais de transição foram extremamente ativos nas reações de síntese do solketal (artigo submetido; anexo). Portanto, buscando uma possível sinergia entre o heteropoliânion e estes metais, neste trabalho, nos

propusemos a investigar a atividade de sais do ácido silicotúngstico substituídos por metais de transição nas reações de síntese do solketal.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Principal

Avaliar a atividade catalítica de uma série de sais ácidos do ácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ substituídos pelos cátions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Al^{3+} em reações de cetalização do glicerol com propanona visando produzir solketal.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito de diferentes catalisadores ($\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) na reação de cetalização do glicerol com propanona visando produzir solketal.
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na conversão e seletividade dos produtos formados, como a razão molar glicerol: propanona, a variação da quantidade e catalisador, temperatura;
 - Avaliar a cinética da reação na presença e na ausência de catalisador.
 - Avaliar o efeito da cetona na reação de cetalização do glicerol
 - Identificar os principais produtos da reação por análises de GC-MS

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os precursores dos catalisadores (heteropoliácido e cloretos metálicos) foram adquiridos de fontes comerciais e são de grau de pureza analítico, sendo utilizados sem tratamento prévio, estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Reagentes utilizados nos estudos da reação de cetalização do glicerol catalisada por heteropolissais de diferentes metais

Reagente	Marca	Pureza (%)
Glicerol	Sigma Aldrich	≥99,5
Propanona	Alphatec	≥99,5
Tolueno	Sigma Aldrich	99,8

4.2 Procedimento geral utilizado nas reações

Os estudos cinéticos foram realizados em reator de vidro tritubulado com capacidade para 25 mL, equipado com septo para amostragem. O reator foi mantido em banho de glicerina termostaticado com agitação magnética em uma capela de exaustão.

As cetalizações catalíticas foram realizadas a temperatura ambiente (25 °C). Num procedimento típico, o catalisador ácido adequado ($\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Al}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; de 0,3 mol% a 0,005 mol %) e uma quantidade conhecida de glicerol e propanona (razão molar glicerol: propanona 1:1 a 1:25) foram adicionados a um reator. Em seguida a mistura reacional foi mantida sob agitação por 1 h.

O progresso das reações foi monitorado retirando-se alíquotas a cada 10 minutos e analisando-as em cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama. As alíquotas de 1 mL foram transferidas para “vials” de vidro de capacidade de 1,5 mL. Reações na ausência de catalisador (reações-branco) foram realizadas nas mesmas condições das catalíticas.

4.3 Equipamentos e técnicas utilizados nos testes catalíticos

4.3.1 Análises de Cromatografia gasosa

Para as analisar quantitativamente as alíquotas das reações, elas foram injetadas num Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar RTX-Wax (30m, x 0,25mmID x 0,25µm). As condições do método utilizado foram: temperatura da coluna inicialmente 80 °C mantidos por 3 minutos, taxa de aquecimento de 10°C/min, até 210°C, (total de 16 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 a 1,2 mL /min.

Devido ao fato de o glicerol não ser totalmente solúvel em algumas condições estudadas a conversão do substrato foi calculada através da formação dos produtos, Solketal e 2,2-

dimethyl-1,3-dioxan-5-ol, para isso, fez-se uma curva de calibração para cada um dos produtos solubilizando-os em propanona.

$$\% \text{ de conversão} = \frac{\sum A_p}{\sum A_t} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

Na Eq. 14, A_p é a área dos produtos observada; A_t é a área dos produtos teórica (considerando 100% de conversão). Para a construção da curva de calibração o solketal foi isolado por meio de cromatografia em coluna de sílica, usando como fase móvel uma mistura de acetato de etila:hexano (1:2). O Solketal foi obtido com 93% de pureza e as alíquotas obtidas foram analisadas por CG-DIC e por CG-EM.

A seletividade de cada produto formado foi calculada através da relação entre as áreas observadas dos produtos em relação ao somatório das áreas dos produtos (Equação 15):

$$\% \text{ de seletividade} = \frac{A_s}{\sum A_p} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde A_s = Área do solketal na alíquota analisada, e A_p = Área dos produtos na alíquota analisada.

4.4 Reuso do catalisador

Para o teste de reuso do catalisador, preparou-se uma reação com 9,2 mmol de glicerol, 184,6 mmol de propanona e 18,5 μmol do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ a temperatura ambiente (25°C) em um balão de fundo redondo de uma via.

Após 1h de reação uma alíquota de 1 mL foi retirada e transferida para um frasco do tipo vial, em seguida foi analisada por CG-DIC para averiguação da conversão do glicerol. A propanona restante na mistura reacional foi evaporada sob pressão reduzida. O resíduo resultante (solketal, glicerol e catalisador) foi submetido a uma extração com acetato de etila (4 x 10 mL). A massa do balão mais o resíduo após as extrações foi aferida. Como a massa do balão era conhecida foi possível calcular a massa de glicerol não convertida, considerando não haver perdas em massa de catalisador. Em seguida, glicerol e propanona foram novamente adicionados ao balão de modo a reestabelecer as quantidades iniciais da reação. O mesmo procedimento descrito acima foi repetido 4 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

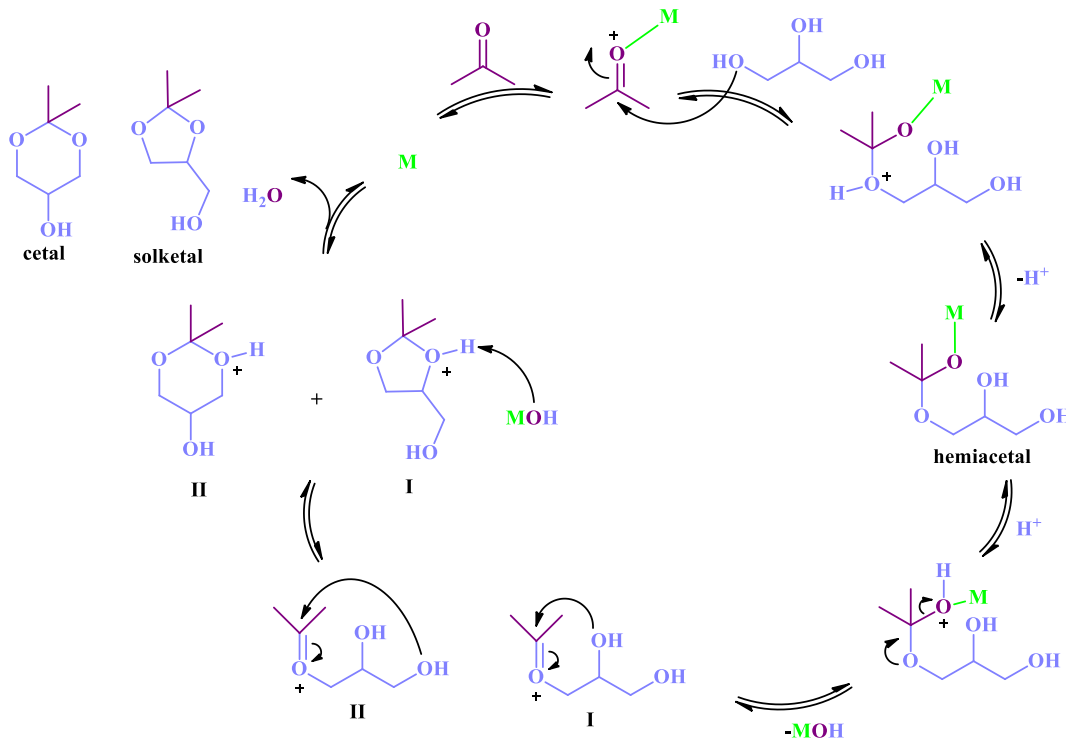
5.1 Mecanismo provável de ação de catalisadores ácidos Lewis ou Brønsted em reações de cetalização do glicerol para produzir solketal

A cetalização do glicerol é realizada através do mecanismo de reação mostrado na figura 51. A formação do cetal é uma reação reversível, como sabemos, e para aumentar a eletrofilicidade do carbono da carbonila no processo de cetalização, são necessários ácidos para promover as reações.

Na etapa 1, na presença de um catalisador ácido de Lewis, o grupo carbonila da propanona é polarizado, levando quase que instantaneamente à formação de um polo positivo no carbono. Na etapa 2, há uma reação entre a cetona polarizada e o glicerol, sendo que o grupo hidroxila primário do glicerol que é o responsável pelo ataque ao carbono da carbonila da propanona. Portanto, a interação ocorre por meio de um dos grupos hidroxila terminal da molécula de glicerol, resultando em um hemiacetal após a perda de um próton. O hemiacetal é novamente polarizado pelo metal e na etapa posterior é formado o íon oxônio.

Finalmente, o íon oxônio de curta duração sofre uma reação de ciclização intramolecular. Na última etapa o ácido de Lewis é regenerado e temos a formação das moléculas de água, cetal e solketal (figura 51).

Figura 51 – Mecanismo da cetalização do glicerol com propanona catalisada por ácido de Lewis.



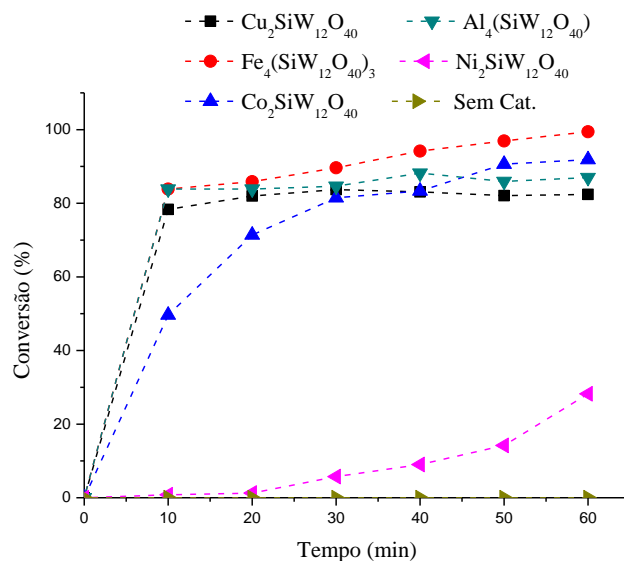
Fonte: adaptado de Da Silva, Teixeira, 2018.

5.1 Efeito da natureza do catalisador heteropolissal metálico na reação de cetalização do glicerol com propanona.

Para investigar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados ($Cu_2SiW_{12}O_{40}$, $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$, $Co_2SiW_{12}O_{40}$, $Al_4(SiW_{12}O_{40})_3$ e $Ni_2SiW_{12}O_{40}$) a cetalização do glicerol com propanona foi escolhida a reação modelo. As condições experimentais foram de acordo a literatura (DA SILVA, JULIO, DORIGETTO, 2015). A figura 52 mostra as curvas cinéticas obtidas.

Como esperado, a reação resultou em dois produtos cíclicos, (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol, conhecido como solketal e 1,3-dioxano-5-metanol (Esquema 3). No experimento sem catalisador não houve conversão considerável. O meio reacional do teste em branco foi separado claramente em duas fases (propanona e glicerol) após 1 h de reação.

Figura 52 – Curvas cinéticas para avaliação de heteropolissais de Cu(II), Fe(II), Co(II), Al(III), Ni(II) como catalisadores na reação de cetalização do glicerol^a



^aCondições da reação: glicerol (9,2 mmol), propanona (184,6 mmol), catalisadores (0,30 mol%, 27,7 μmol), 25 °C, 1 h.

As reações na presença dos catalisadores silicotungstatos substituídos com os cátions metálicos com maior acidez de Lewis atingiram as maiores taxas iniciais. Entretanto, somente a reação catalisada pelo Fe_{4/3}SiW₁₂O₄₀ teve sua conversão continuamente aumentada. Possivelmente os sais de Cu²⁺ e Al³⁺ foram menos tolerantes a água formada em grande quantidade no início da reação. Dentre os metais de transição aquele com menor acidez de Lewis foi o menos ativo (i.e., Ni⁺²).

A correlação entre a conversão e acidez de Lewis pode ser confirmada analisando a Tabela 13. O pH inicial da reação foi medido a fim de estabelecer uma relação entre o pH do meio e a conversão mostrou claramente a relação entre força ácida e atividade catalítica dos sais silicotungstatos. A força ácida dos catalisadores foi estimada medindo-se o potencial de eletrodo inicial em medidas de titulação potenciométrica com n-butilamina em CH₃CN (Cap. 1). Aqui, como as reações foram conduzidas em propanona fizemos as medidas de pH inicial das soluções neste meio; embora seja inadequado referir-se a estas medidas como pH por não ser meio aquoso, os valores obtidos são adequados para servir como referência para comparação da acidez destes sais entre si (Tabela 13).

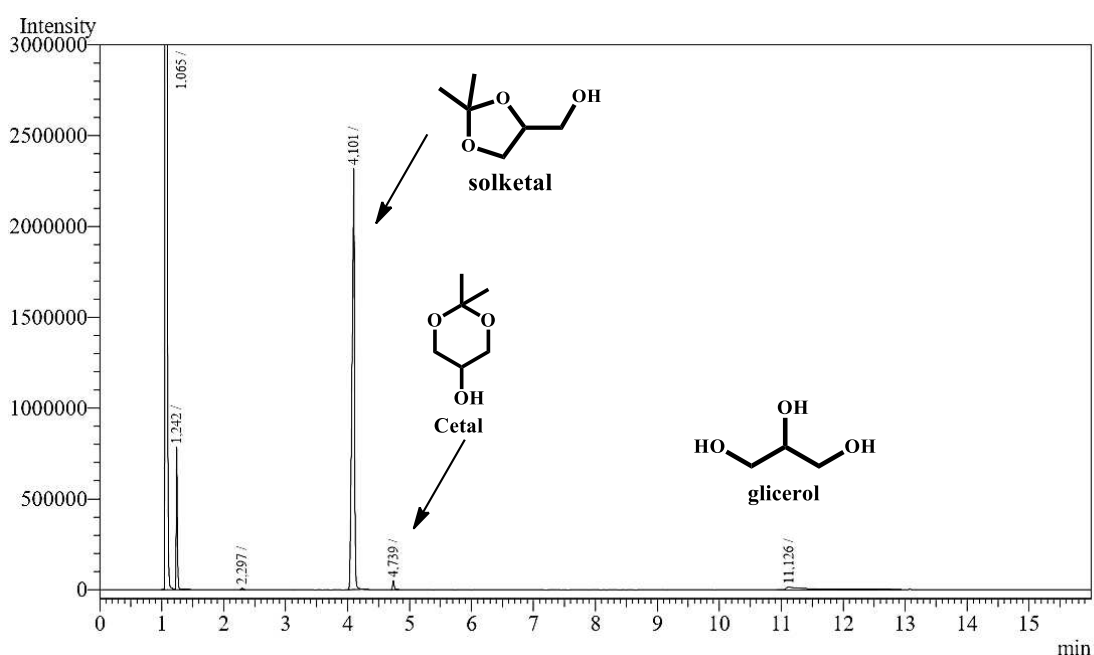
Tabela 13 – Medidas de pH inicial obtidas com a presença dos catalisadores no meio reacional

Catalisador	pH
$\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	-1,67
$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	-1,73
$\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	-0,02
$\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	-0,07
$\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	2,09

A seletividade para o solketal foi entre 95-99 % em todas as reações, exceto para aquela catalisada pelo sal $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, onde o solketal e seu isômero tiveram seletividades de 74 e 26 %, respectivamente.

A Figura 53 mostra um cromatograma típico obtido por meio da reação de cetalização do glicerol com propanona. Os produtos foram identificados por análises de GC-MS.

Figura 53 – Cromatograma de uma alíquota da reação de cetalização do glicerol, adquirido em Cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2010 Plus)^a.



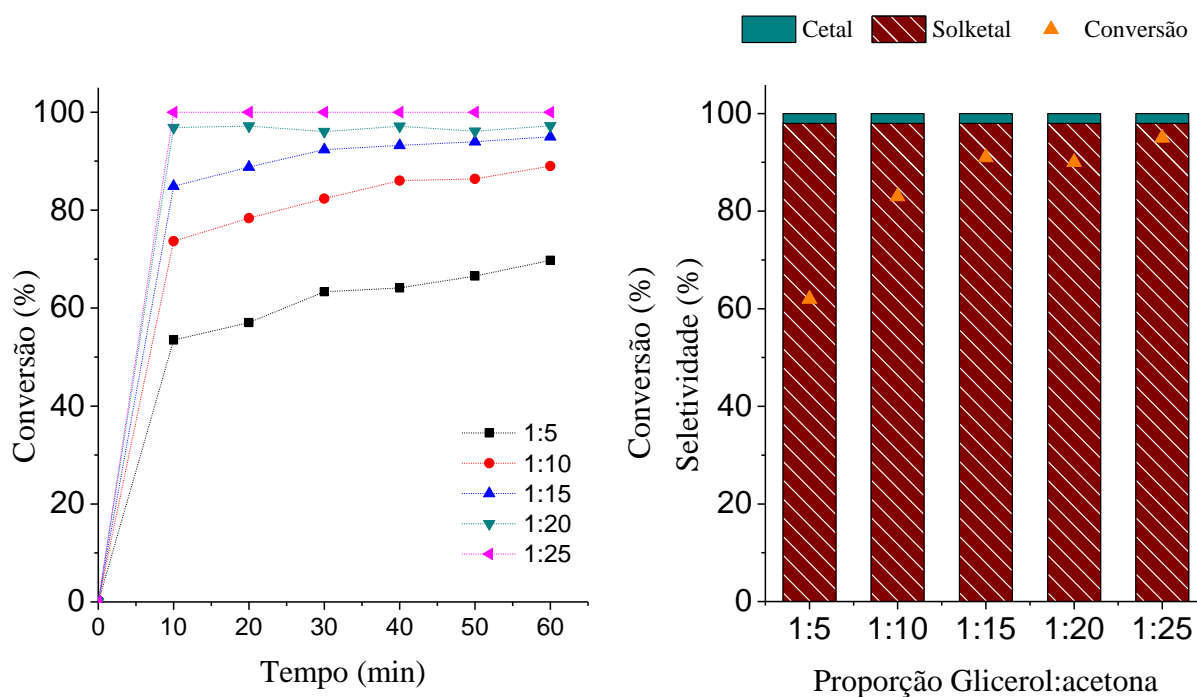
^aCondições de reação: glicerol (9,2 mmol), propanona (184,6 mmol), catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (0,30 mol%, 27,69 μmol), 25 °C, 1 h

Com base nos resultados mostrados, o catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ foi selecionado para se avaliar os efeitos dos outros parâmetros de reação.

5.2 Efeito da razão molar dos reagentes na cetalização do glicerol com propanona catalisada pelo $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$

A razão molar de propanona e glicerol desempenha um papel importante para alcançar uma alta conversão. Para se verificar este efeito, ela foi variada de 1:5 a 1:25, e seus impactos na conversão e seletividade estão mostrados na Figura 49. Torna-se importante destacar, que o volume da reação foi mantido sempre constante (15 mL), ajustando adequadamente as quantidades de glicerol e propanona. Entretanto, para se manter constante a proporção em mol % catalisador para glicerol, as massas do catalisador tiveram que ser também ajustadas.

Figura 54 – Curvas cinéticas e seletividade das reações de cetalização do glicerol com diferentes proporções entre glicerol e propanona ^a



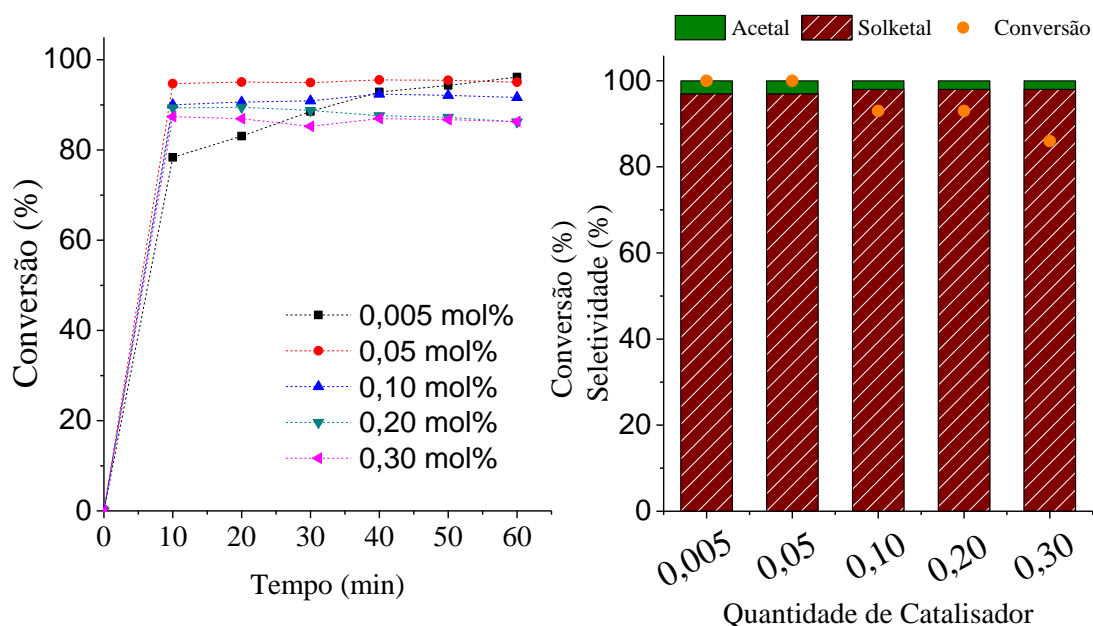
^aCondições de reação: catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (0,3 mol%), 25 °C, 1 h de reação.

Como a reação de cetalização do glicerol é reversível, um aumento na concentração dos reagentes deslocou o equilíbrio no sentido de uma maior conversão. Diferentemente, a seletividade das reações permaneceu praticamente inalterada sendo solketal o principal produto.

5.3 Efeito da concentração do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na cetalização do glicerol com propanona

A Figura 55 mostra os valores de conversão e seletividade final nas reações onde a quantidade de catalisador foi variada. Observa-se a completa conversão do glicerol até mesmo para as menores quantidades de catalisador (0,005 e 0,05 mol%) e alta seletividade para o Solketal (>97%).

Figura 55 – a) Curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol catalisada por $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ em diferentes quantidades de catalisador. b) Conversão e seletividade para as reações^a



^aCondições de reação: glicerol (9,23 mmol), propanona (184,60 mmol), catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (em diferentes proporções em relação ao substrato), 25 °C, 1 h.

A quantidade de catalisador utilizada não influenciou fortemente a conversão ou a seletividade da reação. As reações tendem a ter velocidades iniciais mais altas para maiores quantidades de catalisador, mas após 20 minutos de reação as conversões não apresentam diferenças significativas. O que indica que mesmo pequenas quantidades de catalisador (0,005 mol%, 0,46 μmol) garantem alta conversão e seletividade nessa reação.

A razão molar de solketal/cetal permanece praticamente inalterada (98:2), independentemente das condições da reação. O aumento da acidez causado pelo aumento da quantidade de catalisador favorece a hidrólise dos produtos, diminuindo a conversão. Sabe-se que o anel de seis membros é mais estável que o de cinco membros. Porém, tanto a

termodinâmica quanto a cinética podem afetar a ciclização. De acordo com as "regras para fechamento de anéis" de Baldwin, anéis de cinco membros geralmente são formados mais rapidamente que anéis de seis membros e essa seletividade é afetada tanto pela estabilidade dos produtos quanto por fatores entrópicos (BALDWIN, 1976; CHANDRASEKHAR, 1987).

Os resultados obtidos mostram que a cetalização de glicerol com propanona para a produção de solketal utilizando o $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ como catalisador é vantajosa para aplicação em grande escala, pois pode ser realizada à temperatura ambiente com conversão completa de glicerol em 1h com alta seletividade para o solketal mesmo na temperatura ambiente.

5.4 Recuperação e reuso do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ na cetalização do glicerol com propanona

Os testes com reuso do catalisador mostraram que mesmo após 5 ciclos o catalisador continua ativo e não apresenta diferença significativa em sua capacidade de converter o glicerol, além de manter a seletividade da reação, como visto na Tabela 14.

Tabela 14 – Reuso do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ nas reações de cetalização do glicerol

Ciclo	Conversão (%)	Seletividade (%)	
		Solketal	Cetal
1	90	98	2
2	87	98	2
3	86	98	2
4	86	98	2
5	84	98	2

6 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um método inédito de síntese do solketal, usando catalisadores sais de heteropoliácidos sólidos e recicláveis, em reações de cetalização do bioglicerol, um subproduto do biodiesel, com propanona, sob temperatura ambiente e livre de solventes adicionais. A utilização do glicerol é limitada pelas suas atuais aplicações, que se concentram principalmente na indústria farmacêutica e no mercado de combustíveis. Atualmente, não há mercado suficiente para o glicerol, gerado em grande escala na produção de biodiesel, sendo assim,

encontrar novas finalidades para esse composto incentiva também a indústria do biodiesel. Portanto, uma alternativa é a utilização do solketal (produzido a partir do glicerol) na indústria de tintas. As transformações químicas na molécula do glicerol geralmente são realizadas por meio de processos catalíticos e devido a crescente busca pela conservação do meio ambiente o desenvolvimento de catalisadores sólidos e recicláveis que são mais ambientalmente corretos é almejado. Em tal contexto, o catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ é bastante promissor, já que possibilitou 100% de conversão do substrato (glicerol). Além disso, é altamente seletivo (98% de seletividade para o solketal), estável e de fácil reuso. Nesse trabalho, o método inédito desenvolvido para a produção de solketal se processa com pequenas quantidades de catalisador, sem necessidade de aquecimento e num curto espaço de tempo (1h). A reutilização do catalisador permite a diminuição dos custos de produção e é um dos princípios básicos da química verde. A alta seletividade da reação facilita o processo de separação do Solketal, o que também torna o processo economicamente viável.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHBASHLO, M.; HOSSEINPOUR, S.; TABATABAEI, M.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. Multi-objective exergoeconomic and exergoenvironmental optimization of continuous synthesis of solketal through glycerol ketalization with acetone in the presence of ethanol as co-solvent. *Renewable Energy*, v. 130, p. 735-748, 2019.

AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L. Pore size tuning of functionalized SBA-15 catalysts for the selective production of furfural from xylose. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 115, p. 169-178, 2012.

AOUISSI, A.; AL-DEYAB, S. S.; AL-OWAIS, A.; AL-AMRO, A. Reactivity of heteropolytungstate and heteropolymolybdate metal transition salts in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 11, n. 7, 2770-2779, 2010.

BALDWIN, J. E. Rules for ring closure. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 18, p. 734-736, 1976.

BEHR, A., EILTING, J., IRAWADI, K., LESCHINSKI, J. AND LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, v. 10 n. 1, p.13-30, 2008.

CHANDRASEKHAR, S. Product stability in kinetically-controlled organic reactions. *Chemical Society Reviews*, v. 16, p. 313-338, 1987.

CHEN, L.; BENDAOU, N.; DONGYUAN, Z.; KALIGUINE, S. Highly efficient glycerol acetalization over supported heteropoly acid catalysts. *ChemCatChem*, v. 10, n. 8, p. 1918-1925, 2018.

CLARK, J. H.; DESWARTE, F. *Introduction to Chemicals from Biomass*, Wiley-VCH, 2008.

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.; JULIO, A. A.; DORIGUETO, F. S. C. Solvent-free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature. *RSC Advances*, v. 5, p. 44499-44506, 2015.

DA SILVA, M. J.; JÚLIO, A. A.; FERREIRA, S. O.; SILVA, R. C. da; CHAVES, D. M. Tin(II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol, *Fuel*, v. 254, n. 115607, p. 1-11, 2019.

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

DA SILVA, M. J.; OLIVEIRA, G. M. de; JÚLIO, A. A. A highly regioselective and solvent-free Sn (II)-catalyzed glycerol ketals synthesis at room temperature. *Catalysis Letters*, v. 145, 769-776, 2015.

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

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R. Highly selective synthesis under benign reaction conditions of furfural dialkyl acetal using SnCl₂ as a recyclable catalyst. *New Journal of Chemistry*, v. 43, p. 8606-8612, 2019.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefineries: current status challenges and future direction. *Energy & Fuel*, v. 20, p. 1727-1737, 2006.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, v. 86, p. 2806-2809, 2007.

FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n.1-2, p. 94-99, 2010.

FISCHER, E. Ueber die verbindungen der zucker mit den alkoholen und ketonen. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 28, n. 1, p. 1145-1167, 1895.

GADAMSETTI, S.; RAJAN, N. P.; RAO, G. S.; CHARY, K. V. R. Acetalization of glycerol with acetone to biofuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 410, p. 49-57, 2015.

GONÇALVES, C. E.; LAIER, L. O.; CARDOSO, A. L.; DA SILVA, M. J. Bioadditive synthesis from H₃PW₁₂O₄₀-catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 102, p. 46-52, 2012.

HANA, X.; YANA, W.; CHENA, K.; HUNG, C.-T.; LIUB, L.-L.; WUB, P.-H.; HUANG, S.-J.; LIU, S.-B. Heteropolyacid-based ionic liquids as effective catalysts for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal. *Applied Catalysis A: General*, v. 485, p. 149-156, 2014.

INUMARU, K.; ITO, T.; MISONO, M. Porous aggregates of unidirectionally oriented microcrystallites of heteropoly compounds. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, n. 4-6, p. 629-635, 1998.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, v. 12, p. 2079-2098, 2010.

KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 131, n. 1-3, p. 28-36, 2010.

KING, D. L.; ZHANG, L.; XIA, G.; KARIM, A. M.; HELDEBRANT, D. J.; WANG, X.; PETERSON, T.; WANG, Y. Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 206-213, 2010.

MANJUNATHAN, P.; MARADUR, S. P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of

crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 396, n. 0, p. 47-54, 2015

MIZUNO, N.; YAHIRO, H. Oxidation of isobutane catalyzed by partially salified cesium molybdovanadophosphoric acids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 2, p. 437-443, 1998.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; ROSENBAACH JR., J. C.; DA SILVA, F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2733-2736, 2010.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. *Glycerol: a versatile renewable feedstock for the chemical industry*. Springer, 2017.

NANDA, M. R.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; XU, C. C. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, p. 1022-1031, 2016.

RENOLL, M; NEWMAN, M. S. Improved preparation of isopropylidene glycerol. *Journal of the American Chemical Society*, v. 67, n. 9, p. 1621-1621, 1945.

ODYAKOV, V. F.; ZHIZHINA, E. G.; RODIKOVA, Y. A.; GOGIN, L. L. Mo-V-Phosphoric Heteropoly Acids and Their Salts: Aqueous Solution Preparation—Challenges and Perspectives. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2015, n. 22, p.3618-3631, 2015.

PARK, D. R.; KIM, H.; JUNG, J. C.; LEE, S. H.; SONG, I. K. Reduction potentials of H^{3+} $xPMo_{12-x}V_xO_{40}$ and H^{6+} $xP_2Mo_{18-x}V_xO_{62}$ heteropolyacid (HPA) catalysts and their catalytic activity for the vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 2, p. 293-298, 2008.

PRIYA, S. S.; KUMAR, V. P.; KANTAM, M. L.; BHARGAVA, S. K.; SRIKANTH, A.; CHARY, K. V. R. High efficiency conversion of glycerol to 1,3-propanediol using a novel platinum-tungsten catalyst supported on SBA-15. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 9104-9115, 2015.

RODRIGUES, R.; MANDELLI, D.; GONÇALVES, N. S.; PESCARMONA, P. P.; CARVALHO, W. A. Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol-gel process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 122-130, 2016.

SILVA, C. X. A. da; MOTA, C. J. A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Biomass Bioenergy*, v. 35, n. 8, p. 3547-3551, 2011.

SILVA, V. M. T. M.; RODRIGUES, A. E. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1255-1263, 2001.

SMITH, P. C.; NGOTHAI, Y.; NGUYEN, Q. D.; O'Neill, B. K. Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy*, 35, 1145-1151, 2010.

SURIYAPRAPADILOKA, N.; KITIYANANA, B. Synthesis of solketal from glycerol and its reaction with benzyl alcohol. *Energy Procedia*, v. 9, p. 63-69, 2011.

TRACH, Y.; SYDORCHUK, V.; MAKOTA, O.; KHALAMEIDA, S.; LEBODA, R.; SKUBISZEWSKA-ZIEBA, J.; ZAZHIGALOV, V. S. Synthesis, physical-chemical, and catalytic properties of mixed compositions Ag/H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 107, n. 2, p. 453-461, 2012.

VICENTE, G.; MELERO, J. A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MARTIN, E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chemistry*, v. 12, p. 899-907, 2010.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. *Fuel*, v. 89, n. 1, p. 1-9, 2010.

WANG, Y.; ZHOU, J.; GUO, X. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review. *RSC Advances*, v. 5, n. 91, p. 74611-74628, 2015.

ZHANG, W.; POTTER, K. J. H.; PLANTZ, B. A.; SCHLEGEL, V. L.; SMITH, L. A.; MEAGHER, M. M. *Pichia pastoris* fermentation with mixed-feeds of glycerol and methanol: growth kinetics and production improvement. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 30, n. 4, p. 210-215, 2003.

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

ANEXOS

Elsevier Editorial System(tm) for Fuel
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Solketal synthesis from glycerol and ketone in the presence of metal salts: A Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction?

Article Type: Research Paper

Keywords: metal transition salt catalysts, bioadditives, glycerol, solketal.

Corresponding Author: Dr. Marcio Jose da Silva, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Federal University of Viçosa

First Author: Marcio Jose da Silva, Ph.D

Order of Authors: Marcio Jose da Silva, Ph.D; Alana A Rodrigues, undergraduate; Patricia F Pinheiro, Ds

Abstract: In this paper, several commercial transition metal salts were tested in acetalization reactions of glycerol with propanone to produce solketal (i.e. 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol). Among the salts assessed, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ exhibited the highest catalytic activity, virtually converting all the glycerol to solketal, with 95 % selectivity in short reaction time (ca. 30 min). Ferric nitrate is inexpensive, commercially available, non-corrosive and water tolerant Lewis acid catalyst. Although soluble, it was easily recovered and reused without loss activity or selectivity. The performance of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was compared to other Lewis and Brønsted acid catalysts. Insights on the reaction mechanism were performed aiming to verify the effect of H^+ ions generated by hydrolysis of metal catalysts along the reactions. This process described herein is an attractive option to the Brønsted acid-catalyzed routes because it is non-corrosive, avoids products neutralization steps and allow an easy recovery and reuse of catalyst.

Suggested Reviewers: Chumbao Chu PhD
Professor, Chemistry, WesternUniversity,
cxu6@uwo.ca
Professor Chu has large expertise on glycerol chemistry

Ancuta Roxana Trifoi PhD
Professor, Chemistry, Babes-Bolyai University
ancuta_trifoi@yahoo.com
Professor Trifoi is a recognized researcher on glycerol chemistry

Francesco Ruffo PhD
Professor, Chemistry, Università di Napoli Federico II
francesco.ruffo@unina.it
Professor Ruffo has large expertise on catalysis field

Iyade Karameh PhD
Professor, Chemistry, Lebanese University
iyad.karameh@ul.edu.lb

Professor Karamah has great expertise on homogeneous and heterogeneous catalysis

Vadim Samoilov
Professor, Chemistry, Institute of Petrochemical Synthesis RAS
samoilov@ips.ac.ru
Professor Samoilov has large expertise on glycerol chemistry and biofuels



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

Alana Alves Rodrigues

a láurea de 2º Colocado no
20º Prêmio ABRAFATI de Ciência em Tintas

São Paulo, 10 de dezembro de 2019

Freddy Carrillo
Presidente do Conselho Diretivo



Antonio Carlos de Oliveira
Presidente-executivo