

ARMANDA APARECIDA JÚLIO

ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL CATALISADA POR HETEROPOLISSAIS DE Sn(II) E Fe(III) E ESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS CATALISADA POR SULFATO DE FERRO(III)

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

J94e
2019
Júlio, Armanda Aparecida, 1986-
Eterificação do glicerol catalisada por heteropolissais de Sn(II) e Fe(III) e esterificação de álcoois terpênicos catalisada por sulfato de ferro(III) / Armanda Aparecida Júlio. – Viçosa, MG, 2019.
xvi, 115 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Catálise heterogênea. 2. Estanho. 3. Eterificação.
4. Glicerol. 5. Esterificação. 6. Terpenos. 7. Ferro.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós- Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.395

ARMANDA APARECIDA JÚLIO

**ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL CATALISADA POR HETEROPOLISSAIS DE
Sn(II) E Fe(III) E ESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS
CATALISADA POR SULFATO DE FERRO(III)**

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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2019.



Patrícia Fontes Pinheiro



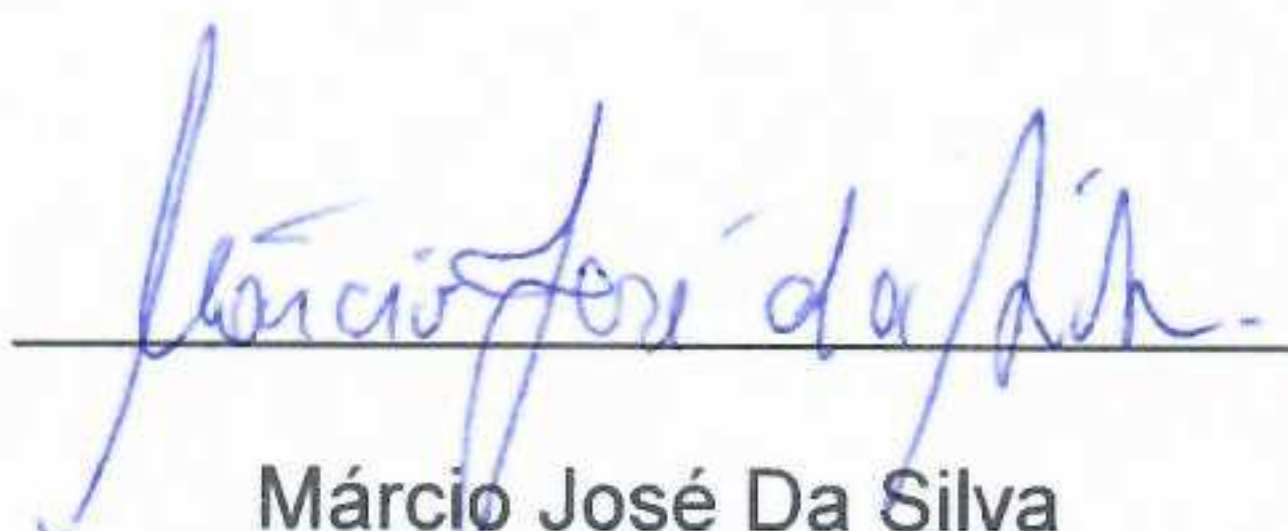
Fábio de Ávila Rodrigues



Vânia Maria Teixeira Carneiro



Renata Pereira Lopes Moreira



Márcio José Da Silva
(Orientador)

Dedico este trabalho à minha família e
ao meu marido, pela confiança, pelo
incentivo, pela paciência e pelo
carinho em todos os momentos..

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha fortaleza, me guiar e me iluminar em todos os momentos de dificuldade e fraquezas.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Márcio José da Silva pela orientação, dedicação, pelos ensinamentos e por acreditar em mim.

A minha família, pela oportunidade de chegar até aqui e por nunca me desamparar.

Ao meu marido, Cleidimar, pelo companheirismo, pelo amor, pelo incentivo e por se fazer presente em todos os momentos.

Aos amigos do LabCat, pela convivência durante a minha pós-graduação, pelas amizades e pelos momentos descontraídos, com certeza a jornada ficou mais leve com vocês. Em especial, a Letícia Miranda, a Milena e ao Diêgo Morais pelas contribuições neste trabalho.

Ao professor Sukarno e ao Departamento de Física, pela disponibilidade e pela aquisição dos espectros de Raios - X e de EDS.

Ao técnico Márcio, pela aquisição dos espectros no infravermelho.

Aos técnicos José Luiz e Ricardo pela disponibilidade e amizade.

A todos que torceram por mim, muito obrigada pelo carinho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ESQUEMAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvi
Capítulo I: Eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por heteropolissais de Sn(II).....	1
RESUMO.....	2
ABSTRACT	3
1. Introdução	4
1.1. Aspectos gerais.....	4
1.2. Reações de formação de éteres	6
1.3. A importância da catálise	9
1.3.1. A diversidade dos heteropoliácidos	11
2. Objetivos	14
2.1. Objetivos gerais	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. Parte experimental	15
3.1. Reagentes.....	15
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol	15
3.3. Síntese dos catalisadores	15
3.4. Processo de simulação para determinação do equilíbrio de fases do álcool terc-butílico.....	15
3.5. Técnicas utilizadas.....	16
3.5.1. Cromatografia gasosa com detector FID	16
3.5.2. Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas.....	16
3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada	16
3.5.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	17
3.5.5. Titulação potenciométrica.....	17
3.5.6. Difração de Raios – X.....	17
3.5.7. Propriedade estrutural	17

3.5.8.	Análise termogravimétrica	17
3.6.	Separação dos produtos obtidos da reação	18
3.7.	Quantificação dos produtos.....	18
3.8.	Cálculo da porcentagem de conversão do glicerol, da seletividade e do rendimento dos produtos.....	19
3.9.	Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	19
4.	Resultados e discussão	20
4.1.	Caracterização dos sais sintetizados	20
4.1.1.	Medidas de FTIR/ ATR	20
4.1.2.	Análise termogravimétrica	22
4.1.3.	Difração de Raios-X.....	27
4.1.4.	Titulação potenciométrica	29
4.1.5.	Propriedades texturais dos catalisadores	30
4.2.	Ensaio catalítico.....	35
4.2.1.	Avaliação da eficiência dos diferentes heteropolissais de Sn(II) e de seus precursores	35
4.2.2.	Efeito da variação da concentração do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ na reação de esterificação do glicerol álcool terc-butílico	36
4.2.3.	Estudo da estequiometria dos reagentes na reação de esterificação do glicerol álcool terc-butílico catalisada por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	37
4.2.4.	Influência do tempo reacional	39
4.2.5.	Estudo da temperatura reacional.....	40
4.2.6.	Equilíbrio de fases do álcool terc-butílico	42
4.2.7.	Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	43
4.2.8.	Caracterização dos produtos obtidos na esterificação do glicerol	44
5.	Conclusão	53
6.	Referências	54
Capítulo II: Heteropolissais de Fe(III) como catalisadores em reações de esterificação do glicerol.....		65
RESUMO.....		66
ABSTRACT		67
1.	Introdução	68
2.	Objetivos	69
2.1.	Objetivos gerais	69
2.2.	Objetivos específicos	69

3.	Parte experimental	69
3.1.	Reagentes.....	69
3.2.	Procedimento reacional e síntese dos catalisadores	69
3.3.	Técnicas utilizadas.....	70
3.3.1.	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia	70
3.4.	Quantificação dos produtos da reação.....	70
4.	Resultados e Discussão.....	71
4.1.	Caracterização dos sais sintetizados	71
4.1.1.	Medidas espectroscópicas obtidas na região do infravermelho com Transformada de Fourier.....	71
4.1.2.	Análise termogravimétrica	72
4.1.3.	Difração de raios-X.....	74
4.1.4.	Titulação potenciométrica.....	76
4.1.5.	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva.....	77
4.1.6.	Análise das propriedades texturais.....	80
4.2.	Ensaio catalítico.....	83
4.2.1.	Estudo de diferentes heteropolissais de Fe(III) na reação de esterificação do glicerol.....	83
4.2.2.	Estudo da quantidade do catalisador FeSiW na reação de esterificação do glicerol	84
4.2.3.	Estudo da razão molar glicerol : álcool terc-butílico.....	85
4.2.4.	Efeito da temperatura na reação de esterificação do glicerol.....	85
5.	Conclusão	86
6.	Referências.....	87
Capítulo III: Esterificação de álcoois terpênicos com ácido acético catalisada por sulfato férrico.....		90
RESUMO.....		91
ABSTRACT		92
1.	Introdução	93
1.1.	Aspectos gerais.....	93
1.2.	Reações de formação de ésteres	93
1.3.	Catalisadores de metais de transição	95
2.	Objetivos	96
2.1.	Objetivos gerais	96
2.2.	Objetivos específicos	96

3. Parte experimental	96
3.1. Reagentes.....	96
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do β -citronelol ..	96
3.3. Técnicas utilizadas	97
3.4. Identificação dos produtos da reação, cálculo da conversão do substrato e da seletividade dos produtos.....	97
3.5. Recuperação e reutilização do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	97
4. Resultados e discussão	97
4.1. Aspectos gerais.....	97
4.2. Efeito da temperatura da reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	98
4.3. Efeito da proporção dos reagentes sobre a esterificação do β -citronelol com HOAc catalisado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	99
4.4. Efeito da quantidade do catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sobre a esterificação do β -citronelol com HOAc.....	101
4.5. Recuperação e reuso do catalisador.....	102
4.6. Efeitos de diferentes substratos terpênicos sobre as reações de esterificação com HOAc catalisadas por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	103
5. Conclusão	108
6. Referências	109
7. Conclusão geral	112
ANEXO	113

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

- Figura 1.** Estrutura do ânion de Keggin com a representação em bolas (à esquerda) e a representação poliédrica (à direita), onde os cátions são representados em azul e verde e os íons oxo representados em vermelho..... 12
- Figura 2.** Formação de um ânion tipo Keggin em meio ácido aquoso levando a obtenção do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. W = azul, O = vermelho e P = roxo. 13
- Figura 3.** Estrutura do HPA de Keggin: estrutura primária, secundária e terciária. ..13
- Figura 4.** Curva analítica do glicerol construída via análise de cromatografia gasosa. 18
- Figura 5.** Espectros adquiridos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos sais derivados do $H_3PW_{12}O_{40}$ (a), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (b) e $H_3PMo_{12}O_{40}$ (c).21
- Figura 6.** Curvas TG/DTG e curvas DSC dos diferentes sais Sn-heteropoliácidos. .24
- Figura 7.** Difractogramas dos sais $Sn_3(PW_{12}O_{40})_2$ (a), $Sn_4(SiW_{12}O_{40})_2$ (b) e $Sn_3(Mo_{12}O_{40})_2$ (c).27
- Figura 8.** Projeção da estrutura $SnSO_4$ mostrando a coordenação piramidal de um átomo de Sn a três átomos de O de três grupos sulfato diferentes.....29
- Figura 9.** Curvas potenciométricas da titulação dos sais SnPAs com n-butilamina..29
- Figura 10.** Diferentes tipos de isotermas de fisissorção segundo classificação da IUPAC.32
- Figura 11.** Isotermas de adsorção/Dessorção dos sais heteropolissais do tipo A (derivados do sulfato de estanho (II)).33
- Figura 12.** Isotherma de adsorção/Dessorção dos heteropolissais do tipo B (derivados do cloreto de estanho (II)).34
- Figura 13.** Estudo comparativo da eficiência catalítica dos precursores utilizados para a síntese dos sais derivados dos HPAs (a) e estudo com os diferentes heteropolissais (b).^a.....35
- Figura 14.** Efeito da quantidade do catalisador na conversão e seletividade (a) e no rendimento (b) das reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a37
- Figura 15.** Efeito da estequiometria dos reagentes na conversão e na seletividade (a) e do rendimento dos produtos (b) da reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a.....38

Figura 16. Influência do tempo na conversão e seletividade (a) e no rendimento (b) da reação de esterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisado por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$. ^a	40
Figura 17. Efeito da temperatura na conversão e seletividade (a) e no rendimento (b) da reação esterificação do glicerol com álcool terc-butílico. ^a	41
Figura 18. Fração molar no equilíbrio entre as fases líquida/vapor do álcool terc-butílico na reação de esterificação do glicerol.....	42
Figura 19. Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ na reação de esterificação do glicerol. ^a	43
Figura 20. Cromatograma obtido a partir da reação de esterificação do glicerol com álcool terc-butílico na presença do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	44
Figura 21. Produto monoeterificado (MTBG) obtido a partir da funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico.	45
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H do MTBG (CD_3OD , 300 MHz).....	46
Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C do MTBG (CD_3OD , 75,0 MHz).	47
Figura 24. Espectro de massas (IE, 70 eV) do MTBG.....	47
Figura 25. Proposta mecanística de fragmentação da molécula MTBG.....	48
Figura 26. Espectro de FTIR do MTBG.	49
Figura 27. Produto dieterificado (DTBG) obtido a partir da funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico.....	50
Figura 28. Produto trieterificado (TTBG) obtido a partir da funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico.....	50
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H do TTBG (CD_3OD , 300 MHz).	51
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C do TTBG (CD_3OD , 75,0 MHz).	52
Figura 31. Espectro de massas (IE, 70 eV) do TTBG.	52
Figura 32. Espectro de FTIR do TTBG.....	53

Capítulo II

Figura 1. Curva analítica do glicerol construída via análise por cromatografia gasosa.	71
Figura 2. Espectros dos heteropolicompostos de Fe(III) adquiridos por FTIR.....	72
Figura 3. Curvas de TG/DTG e curvas DSC dos heteropolicompostos de Fe(III). ...	73

Figura 4. Difractogramas dos heteropolicompostos de Fe(III) e seus precursores, tratados a 150°C.	75
Figura 5. Curvas potenciométricas da titulação dos heteropolissais de Fe(III) com n-butilamina.....	76
Figura 6. Espectro da análise de EDS do catalisador $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	77
Figura 7. Espectro da análise de EDS do catalisador $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	78
Figura 8. Espectro da análise de EDS do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	79
Figura 9. Isotermas de adsorção/dessorção dos heteropolissais FePW, FeSiW e FePMo.....	82
Figura 10. Estudo de diferentes sais de Fe(III) na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. ^a	83
Figura 11. Efeito da quantidade de catalisador nas reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. ^a	84
Figura 12. Efeito da razão molar dos reagentes na reação de eterificação do glicerol. ^a	85
Figura 13. Efeito da temperatura reacional na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. ^a	86

Capítulo III

Figura 1. Estrutura geral dos ésteres.	93
Figure 2. Efeito da temperatura na esterificação de β -citronelol catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com HOAc.	99
Figura 3. Efeito da razão molar dos reagentes nas curvas cinéticas da reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisadas por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	100
Figura 4. Efeito da carga do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sobre as curvas cinéticas da esterificação de β -citronelol com HOAc.	101
Figura 5. Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ antes e após sua recuperação.....	102
Figura 6. Espectro de raios-X do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ obtido antes e após sua recuperação.	103
Figura 7. Conversões dos substratos e seletividade dos acetatos das reações de esterificação de álcoois terpenos catalisados por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. ^a	108

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1. Exemplos de processos catalíticos usando sólidos ácidos.	10
Tabela 2. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas termogravimétricas para os HPAs e seus heteropolissais.	25
Tabela 3. Diferentes estruturas cristalinas a partir do ânion com diferentes graus de hidratação (ALMEIDA, 2012).	26
Tabela 4. Número de sítios ácidos totais determinados experimentalmente por titulação potenciométrica de n-butilamina.	30
Tabela 5. Propriedades de textura dos catalisadores tipo A obtidos a partir de diferentes HPAs com prótons substituídos por cátions Sn^{2+}	31
Tabela 6. Propriedades de textura dos catalisadores tipo B obtidos a partir de diferentes HPAs com prótons substituídos por cátions Sn^{2+}	31
Tabela 7. Resultados dos estudos da estequiometria dos reagentes na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	39

Capítulo II

Tabela 1. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas termogravimétricas para os heteropolissais de Fe(III).	74
Tabela 2. Resultado da análise dos componentes do sal $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	77
Tabela 3. Resultado da análise dos componentes do sal $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	78
Tabela 4. Resultado da análise dos componentes do sal $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	79
Tabela 5. Propriedades de textura dos catalisadores tipo (A) obtidos a partir de diferentes HPAs com prótons substituídos por cátions Fe^{3+}	80

LISTA DE ESQUEMAS

Capítulo I

Esquema 1. Equação geral da reação de transesterificação de triacilglicerídeo para a formação de ésteres alquílicos (biodiesel).	4
--	---

Esquema 2. Evolução/previsão do mercado de biodiesel no Brasil nos anos de 2014 a 2019.	5
Esquema 3. Glicerol como substrato para obtenção de diversos produtos químicos por diferentes rotas reacionais.	6
Esquema 4. Formação de éter a partir da síntese de Williamson.	7
Esquema 5. Formação de éteres a partir de álcoois	7
Esquema 6. Possíveis produtos obtidos na eterificação do glicerol com isobutileno ou álcool terc-butílico na presença de um catalisador.....	8
Esquema 7. Reação de formação dos éteres de glicerol a partir do álcool terc-butílico.	9

Capítulo III

Esquema 1. Reação genérica de esterificação (a) e transesterificação (b) de álcoois.	94
Esquema 2. Esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada por sulfato férrico..	98
Esquema 3. Principais produtos da esterificação de geraniol com HOAc catalisado $Fe_2(SO_4)_3$	104
Esquema 4. Produtos de isomerização na presença de complexos $(RO)_3VO$	105
Esquema 5. Principais produtos da esterificação do nerol com HOAc catalisado $Fe_2(SO_4)_3$	105
Esquema 6. Principais produtos da esterificação do linalol com HOAc catalisado $Fe_2(SO_4)_3$	106
Esquema 7. Esterificação do borneol (a) e do α -terpineol (b) com HOAc catalisado por $Fe_2(SO_4)_3$	107
Esquema 8. Ordem de reatividade dos álcoois terpênicos esterificados com HOAc e catalisados por $Fe_2(SO_4)_3$	107

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emer and Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CC	cromatografia líquida em coluna de sílica
CG - EM	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CG	cromatógrafo a gás
d	duplete
DTBG	di-terc-butil-glicerol éter
DFT	Teoria da Densidade Funcional
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva
Ei	potencial inicial do eletrodo
FID	detector de ionização por chama
FTIR	espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
HPA	heteropoliácido
HPMo	ácido fosfomolíbldico
HPW	ácido fosfotungstico
HSiW	ácido silicotungstico
Hz	Hertz
HOAC	ácido acético
IE	impacto de elétrons
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	constante de acoplamento
m	multiplete
m/m	massa/massa

m/z	razão massa carga
MTBG	mono-terc-butil-glicerol éter
PI	padrão interno
PND	produtos não detectados
POMs	polioxometalatos
quint	quinteto
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	simpleto
t	triplete
TTBG	tri-terc-butil-glicerol éter
TG	Termogravimetria
δ	deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano

RESUMO

JÚLIO, Armanda Aparecida, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Eterificação do glicerol catalisada por heteropolissais de Sn(II) e Fe(III) e esterificação de álcoois terpênicos catalisada por sulfato de ferro(III)**. Orientador: Márcio José da Silva.

Catalisadores heterogêneos são utilizados em muitos processos industriais, desempenhando um papel chave em diversas transformações químicas. Neste trabalho, catalisadores sólidos ácidos foram avaliados em dois tipos de reação: eterificação do glicerol com álcool terc-butílico (1) e esterificação de álcoois terpênicos com ácido acético (2). Para a reação (1), heteropolissais de Sn(II) e Fe(III) foram sintetizados partindo de precursores comerciais, isto é, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $SnCl_2$, $SnSO_4$ e $Fe(NO_3)_3$. Heteropolissais de estanho e de Fe(III) foram sintetizados por precipitação, caracterizados por técnicas espectroscópicas (espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios-X), análises térmicas, de porosimetria por adsorção/dessorção de N_2 e titulação potenciométrica dos sítios ácidos. As reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisadas pelos heteropolissais resultaram na formação seletiva do monoéter do glicerol (cerca de 75 %). Di e tri éteres do glicerol foram os produtos secundários. Conversões de 70 % foram alcançadas. Foram estudados os efeitos das variáveis de reação na conversão do glicerol e na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação. Dentre os sais e heteropoliácidos avaliados, os catalisadores mais ativos foram o $Sn_3(PW_{12}O_{40})_2$ e o $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$. As condições otimizadas foram concentração do catalisador 10 % m/m; razão molar glicerol: álcool terc-butílico de 1:8; temperatura 90 °C e tempo de reação 4h. Na reação (2), foi usado o catalisador comercial sulfato férrico. Na reação (2), onde β -citronelol foi o substrato-modelo e o catalisador foi $Fe_2(SO_4)_3$, um máximo de 90 % de conversão e seletividade de acetato foi obtido. Após avaliar o efeito das principais variáveis de reação, outros álcoois terpênicos foram também esterificados (geraniol, nerol, linalol, α -terpineol e borneol). Álcoois terciários (linalol e o α -terpineol), não foram esterificados diretamente, mas sofreram isomerização e seus isômeros foram convertidos em ésteres. A reatividade foi maior para os álcoois terpênicos alílicos, como o geraniol e o nerol. A reutilização dos catalisadores foi também avaliada nas reações 1 e 2

ABSTRACT

JÚLIO, Armanda Aparecida, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Etherification of glycerol catalyzed by heteropoly salts of Sn (II) and Fe (III) and esterification of terpene alcohols catalyzed by iron (III) sulphate.** Adviser: Márcio José da Silva.

Heterogeneous catalysts are used in many industrial processes, playing a key role in various chemical transformations. In this work, acidic solid catalysts were evaluated in two types of reaction: etherification of glycerol with tert-butyl alcohol (1) and esterification of terpene alcohols (2). For the reaction (1), heteropoly salts of Sn (II) and Fe (III) were synthesized starting from commercial precursors (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMO_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $SnCl_2$, $SnSO_4$ and $Fe(NO_3)_3$). Tin(II)-heteropolyacid and Fe(III)-heteropolyacid were synthesized by precipitation and characterized by spectroscopic techniques (i.e., infrared spectroscopy, X-ray diffraction), thermal analysis, porosimetry by N_2 absorption/ desorption and potentiometric titration. The glycerol etherification reactions with tert-butyl alcohol heteropoly salts-catalyzed resulted in the selective formation of glycerol monoether (ca. 75%). Di e tri ethers were the secondary products. Conversions up to 70 % were achieved. The effects of reaction variables on glycerol conversion and selectivity of products in the etherification reaction were studied. It was found that the most active catalysts were $Sn_3(PW_{12}O_{40})_2$ and $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$. The conditions that provided the best results were as follow: catalyst concentration (10 wt. %), molar ratio of glycerol to tert-butyl alcohol (1: 8), temperature (90 °C) and reaction time (4 h).

In reaction (2), the commercial ferric sulfate was the catalyst used and β -citronellol the substrate-model. The $Fe_2(SO_4)_3$ -catalyzed reaction achieved 90 % conversion. The main reaction variables were studied. The effect of the nature of different terpene alcohols (i.e, geraniol, nerol, linalool, α -terpineol and borneol). In general, tertiary alcohols, such as linalool and α -terpineol, were not directly esterified, but they underwent isomerization and their isomers were converted to esters. Reactivity was higher for allyl terpene alcohols, such as geraniol and nerol. The reuse and recycle of catalysts were assessed.

CAPÍTULO I

**Eterificação do glicerol com álcool terc-butílico
catalisada por heteropolissais de Sn(II)**

RESUMO

A produção de biodiesel, apesar de ser benéfica em substituição aos combustíveis fósseis, uma vez que reduz a emissão de poluentes atmosféricos, produz um grande volume de glicerol. Nesse sentido, a transformação do glicerol em éteres é bem atrativa. Éteres do glicerol com álcool terc-butílico são úteis como bioaditivos de combustíveis, porque possuem características similares aos tradicionais aditivos de gasolina. As reações de esterificação do glicerol são geralmente catalisadas por ácidos, portanto, neste capítulo sais de heteropoliácidos com os prótons substituídos por estanho (II) foram sintetizados e avaliados nestas reações. Tanto os prótons dos heteropoliácidos quanto os cátions Sn(II) podem ser sítios ativos do catalisador. O efeito do heteropoliácido precursor foi estudado, sintetizando-se sais de Sn(II) dos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$. O catalisador mais ativo foi o $Sn_3(PW_{12}O_{40})_2$. As condições ótimas foram 10 % m/m de catalisador, uma estequiometria glicerol: álcool terc-butílico igual a 1:8, e 4 horas de reação. Conversões de 65 % e seletividade para éteres de 90 %, com formação majoritária do mono éter foram obtidas. Variáveis da reação como quantidade de catalisador, estequiometria dos reagentes e temperatura também foram avaliadas. Os principais produtos da reação de esterificação do glicerol foram isolados por cromatografia em coluna, identificados por espectrometria de massas e caracterizados por técnicas espectroscópicas de infravermelho com transformada de Fourier e por ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C .

ABSTRACT

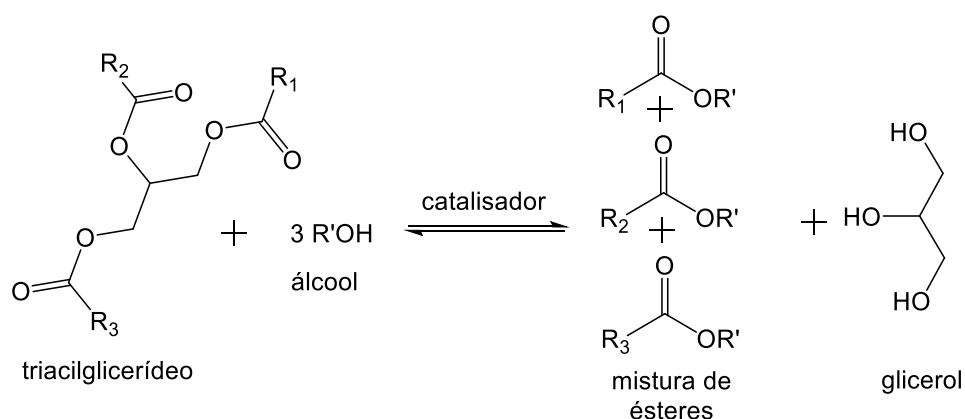
The production of biodiesel, although beneficial to replace fossil fuels, because it reduces the emission of atmospheric pollutants, produces a large volume of glycerol every year. In this sense, the conversion of glycerol into ethers is quite attractive. Glycerol ethers with tert-butyl alcohol are useful as bioadditive fuels because they have similar characteristics to traditional gasoline additives. The glycerol etherification reactions are catalyzed by acidic solids, therefore, heteropolyacids salts with partially substituted protons by tin(II) are potentially active in these reactions. Both the protons of the heteropolyacids and Sn (II) cations may be active sites of the catalyst. Thus, heteropoly salts of Sn(II) were synthesized, characterized and their catalytic activity was evaluated in glycerol etherification. The effect of the heteropolyacid precursor was investigated; Sn(II) salts of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ were obtained. The most active salt was $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$. The optimum conditions were 10 wt % catalyst, a glycerol: alcohol tert-butílico stoichiometry equal to 1: 8, and 4 hours of reaction. Conversions of 60 – 65% and selectivity to 90% ethers, with majority formation of monoether were obtained. Reaction variables such as amount of catalyst, reagent stoichiometry and temperature were also evaluated. The main products of glycerol etherification reaction were isolated by column chromatography, identified by mass spectrometry and characterized by infrared spectroscopic techniques with Fourier transform and by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance.

1. Introdução

1.1. Aspectos gerais

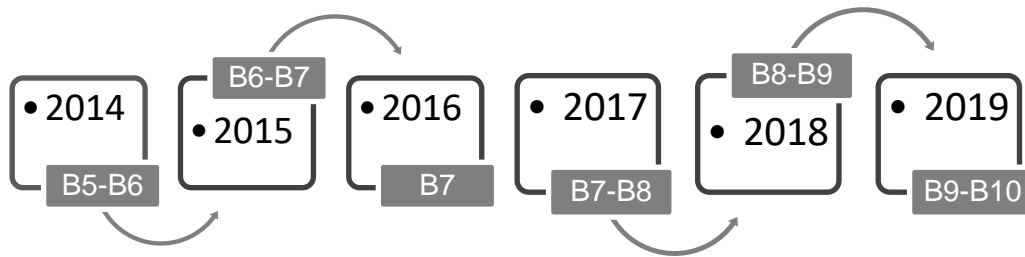
No Brasil, um país com grande extensão territorial e agricultura muito desenvolvida, a possibilidade de usar biomassa como fonte alternativa de energia tem crescido notavelmente. Neste sentido, o biodiesel surgiu como alternativa para diminuir a dependência de recursos energéticos de origens fósseis (i.e. petróleo, carvão mineral e gás natural) (AGHBASHLO e DEMIRBAS, 2016; MOHSIN et al., 2014; CUSICK, 2013).

A produção de biodiesel (mistura de ésteres alquílicos) ocorre, principalmente, a partir da (trans)esterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol ou etanol na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, gerando ésteres alquílicos semelhantes ao diesel (El-Araby et al., 2017; LOTTI et al., 2015; MARTINÉZ, et al., 2014; ALI et al., 2013; DABDOUB et al., 2009).



Esquema 1. Equação geral da reação de transesterificação de triacilglicerídeo para a formação de ésteres alquílicos (biodiesel).

A cada tonelada de biodiesel obtida são gerados 100 kg (10 % em massa) de glicerol, principal subproduto desta cadeia produtiva. Só em 2015 foram gerados mais de 2 milhões de m³ de glicerol a partir do maior mercado produtor de biodiesel, os Estados Unidos (SCHWENGBER et al., 2016). Com a tendência do aumento da adição de biodiesel ao diesel, que foi para 8 % (B8) no Brasil em 2017, a geração de glicerol será cada vez maior. Segundo projeções da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), até 2019 a adição de biodiesel ao diesel será de 9-10% (v/v), como pode ser notado no Esquema 2, que mostra que a previsão tem se confirmado.

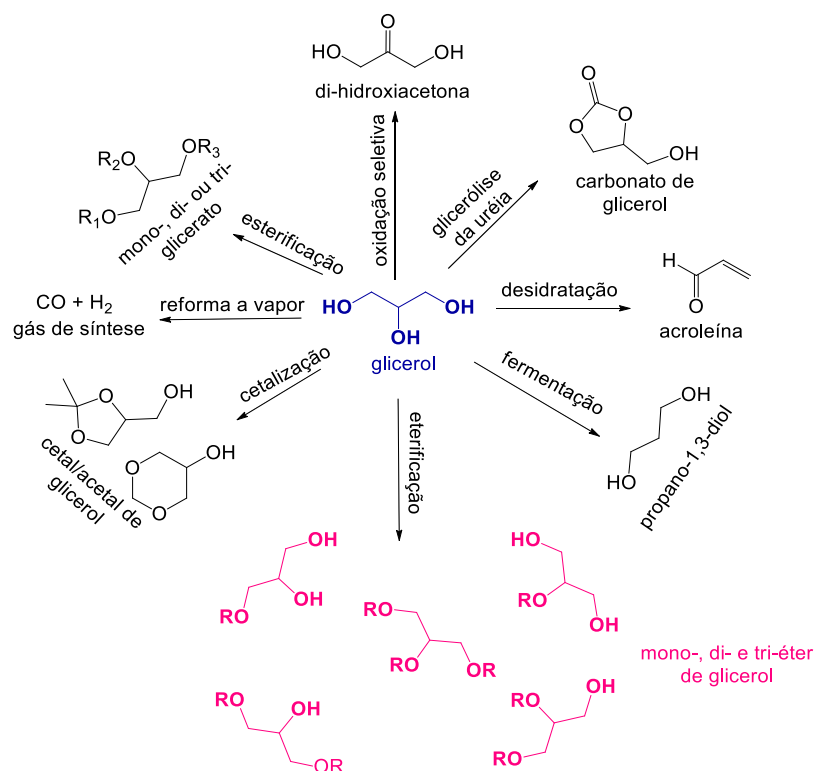


(Fonte: Adaptado de biodieselbr, 2016)

Esquema 2. Evolução/previsão do mercado de biodiesel no Brasil nos anos de 2014 a 2019.

O glicerol, propan-1,2,3-triol, é um líquido viscoso, inodoro, incolor, higroscópico, de baixo custo, não tóxico e de fácil manipulação, porém, pode se tornar um passivo ambiental, já que seu consumo pelas indústrias têxtil, alimentícia, bebidas, cosméticos, plásticos, ração, resinas, filmes celulósicos pode não ser suficiente para absorver a produção gerada nas indústrias de biodiesel (KONG et al., 2016; SCHWENGBER et al., 2016; UMPIERRE E MACHADO, 2010; PAGLIARO et al., 2007).

Portanto, há uma preocupação crescente referente à utilização do excesso de glicerol, visando minimizar o impacto de sua queima no meio ambiente. Porém, apesar de ser uma molécula já funcionalizada, ela pode ser convertida em diferentes derivados e pode ser considerada como plataforma para produção de diversos produtos com maior valor de mercado (Esquema 3).



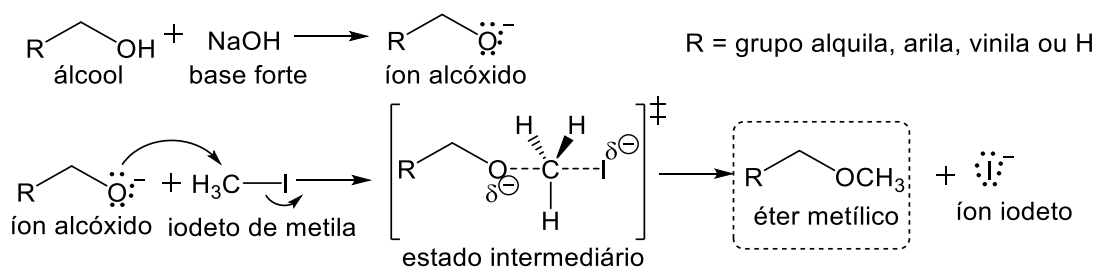
Esquema 3. Glicerol como substrato para obtenção de diversos produtos químicos por diferentes rotas reacionais.

Dentre os diferentes produtos, os éteres de glicerol serão o foco deste trabalho. Serão utilizados catalisadores sólidos ácidos no processo de formação destes produtos na reação do glicerol com álcool terc-butílico.

1.2. Reações de formação de éteres

As reações clássicas de formação de éteres ocorrem via síntese de Williamson, desenvolvida em 1850 (CORMA e RENZ, 2007). Nessa síntese, o preparo dos éteres ocorre via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$) entre um alcóxido e um haleto de alquila, que ocorre em duas etapas (Esquema 4).

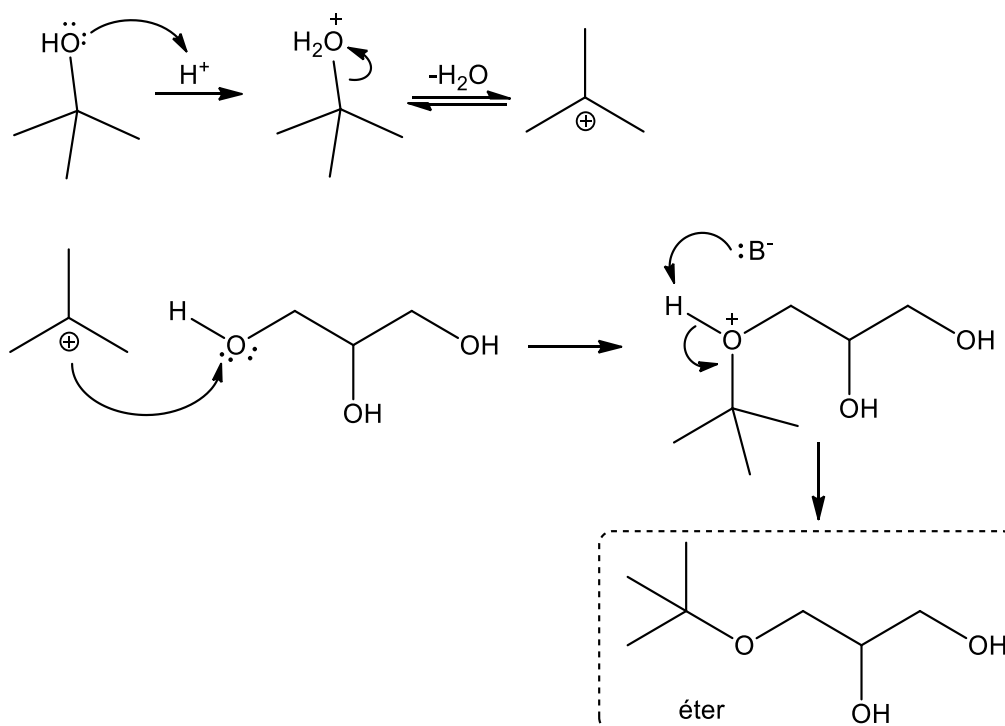
Na primeira etapa, a formação do íon alcóxido ocorre na presença de uma base forte e, na segunda etapa, o íon alcóxido (nucleófilo) substitui o haleto para a formação do éter. No estado de transição o carbono está parcialmente ligado ao grupo de saída e ao nucleófilo, portanto, no mesmo instante que a ligação carbono – nucleófilo é formada também é desfeita a ligação carbono – grupo de saída (I^-) (Esquema 4) (SUTTER et al., 2015; CLAYDEN et al., 2000).



(Fonte: Adaptado de Clayden et al., 2000)

Esquema 4. Formação de éter a partir da síntese de Williamson.

A catálise ácida também contribui para a síntese de éteres. No Esquema 5, na primeira etapa observa-se que o grupo hidroxila do álcool terc-butílico é ativado pelo catalisador ácido e um carbocátion terciário (mais estável) é formado. Na segunda etapa, o carbocátion faz um ataque a hidroxila terminal do glicerol e o hidrogênio da hidroxila terminal é substituído, a partir de um mecanismo de substituição nucleofílica unimolecular e, em seguida, a desprotonação do produto ocorre a partir da base conjugada do ácido, formando o éter de glicerol.

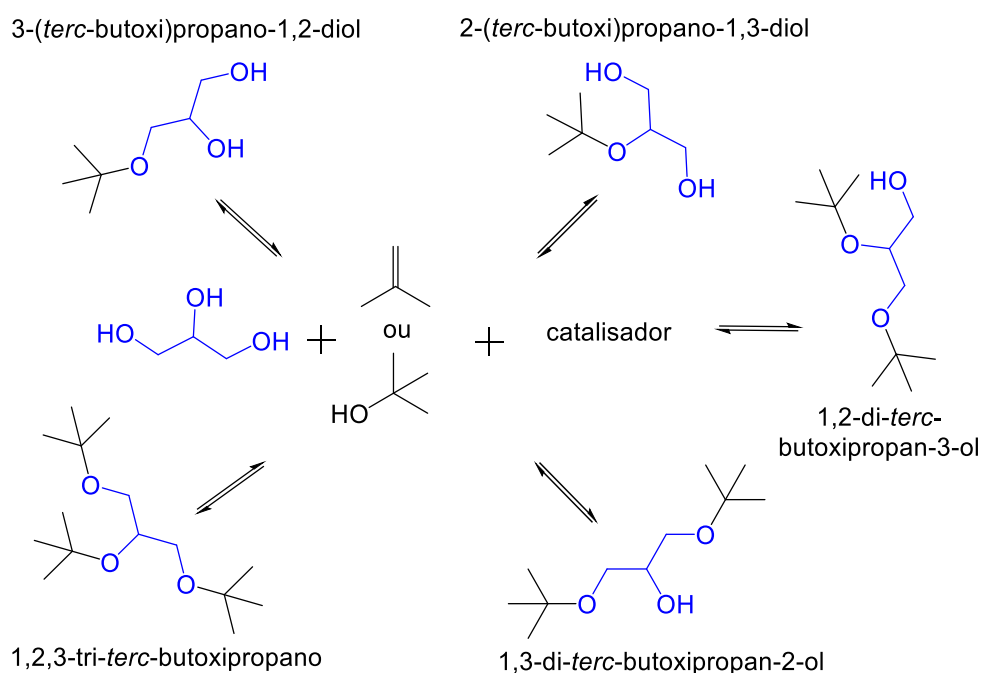


Esquema 5. Formação de éteres a partir de álcoois terciários (Adaptado de Celdeira et al., 2014).

Sintetizar éteres a partir do glicerol é de grande interesse, pois éteres derivados do glicerol têm baixa viscosidade, menor polaridade e maior volatilidade que o glicerol

(Mota et al. 2009). Isto os torna aptos a serem utilizados como bioaditivos para combustíveis. Éteres do glicerol têm sido obtidos por meio da reação entre o glicerol e o isobutileno (um derivado fóssil) via catálise ácida (LIU et al., 2013).

A reação de esterificação do glicerol com isobutileno ou com álcool *tert*-butílico tem como produtos finais os éteres mostrados no Esquema 6. Dentre os três éteres, o MTBG (mono-*tert*-butil-glicerol éter) é o único que não pode ser adicionado aos combustíveis por ter maior caráter polar, que implica na sua não miscibilidade no meio e provoca uma separação de fases. Porém ele pode ser utilizado como surfactante. O DTBG (di-*tert*-butil-glicerol éter) e o TTBG (tri-*tert*-butil-glicerol éter) são solúveis em combustíveis apolares e possuem características semelhantes ao diesel/biodiesel. Além disso, podem melhorar o desempenho a baixas temperaturas (no inverno), e contribuir para a redução da emissão de materiais particulados poluentes na atmosfera (LIU et al., 2013; BEATRICE et al., 2013; KARINEN e KRAUSE, 2006).



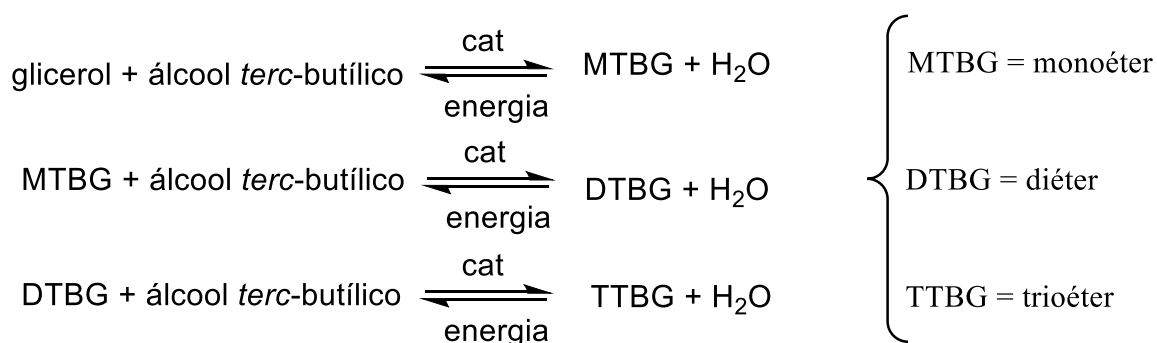
Esquema 6. Possíveis produtos obtidos na esterificação do glicerol com isobutileno ou álcool *tert*-butílico na presença de um catalisador.

A literatura descreve que dentre os catalisadores sólidos ácidos comumente usados na esterificação do glicerol, destacam-se a resina ácida Amberlyst, zeólitas e heteropoliácidos impregnados em diferentes suportes sólidos (BOZKURT et al., 2015; GONZÁLEZ et al., 2013; PICO et al., 2013). Entretanto, além de requererem condições drásticas de temperatura e/ou pressão, esses catalisadores têm limitações

tais como a baixa estabilidade térmica (resinas), dificuldade na transferência de massa (zeólitas), ou perdas de sítios ativos ácidos devido à alta solubilidade em um meio polar (heteropoliácidos) (BOZKURT et al., 2015; GONZÁLEZ et al., 2013; PICO et al., 2013).

Quando a eterificação ocorre entre o glicerol e o isobutileno é preciso contornar o fato dos dois reagentes terem polaridades diferentes, motivo esse que não ocorre quando o álcool terc-butílico é utilizado, pois a miscibilidade entre os reagentes é melhorada devido ao caráter mais polar do álcool terc-butílico.

A formação dos terc-butil éteres de glicerol a partir da eterificação do glicerol com álcool terc-butílico está demonstrada esquematicamente a seguir.



Esquema 7. Reação de formação dos éteres de glicerol a partir do álcool terc-butílico.

De acordo com Cannilla et al. (2014), a reação de eterificação pode ter seu equilíbrio deslocado pela água gerada no meio reacional, a qual pode favorecer a hidrólise dos éteres. A água também pode competir pelos sítios ácidos dos catalisadores, levando-os a desativação e causando um efeito negativo no deslocamento de equilíbrio da reação.

1.3. A importância da catálise

No século XIX (1835 - 1836), John Jacobs Berzelius reconheceu uma característica comum entre cinco transformações químicas diferentes que foram iniciadas por outra substância recuperada inalterada ao final e que aumentava a velocidade da reação. Tal substância foi denominada de catalisador e muitos estudiosos creditam a Berzelius a alcunha da palavra “catálise” (VEDEJS, 2016; GATES, 1992).

Hoje se sabe que os catalisadores também têm outros papéis relevantes, pois possibilitam melhorar a seletividade dos produtos de interesse e diminuem a formação

de sub-produtos em reações secundárias. Catalisadores alteram a energia de ativação de uma reação fornecendo um caminho alternativo e, desse modo aceleram a formação dos produtos (SCHMAL, 2011; DIAS e MENINI, 2010). Além disso, a catálise é uma das principais forças que impulsionam o desenvolvimento industrial, sendo os processos catalíticos responsáveis pela formação da maioria dos produtos químicos obtidos neste setor.

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos (i.e., catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase) ou heterogêneos (i.e., catalisador e os reagentes encontram-se em fases distintas) (SCHMAL, 2011). Os processos catalíticos heterogêneos têm como principais vantagens industriais a possibilidade dos catalisadores serem facilmente separados e reutilizados, gerarem menos resíduos e efluentes e serem compatíveis com processos contínuos (COPÉRET et al., 2016). A Tabela 1 expõe exemplos de reações catalisadas por sólidos ácidos.

Tabela 1. Exemplos de processos catalíticos usando sólidos ácidos.

Tipo de Reação	Catalisador	Autor
condensação de Biginelli	Resina troca catiônica (Ion 130)	Pansuryia et al., 2009
alquilação / hidrólise	Óxido Nb-W mesoporoso	Tagusagawa et al., 2010
alquilação	nanotubo de titanato protonado	Kitano et al., 2010
desidratação	Ácido nióbico tratado com ácido fosfórico e calcinado	Yang et al., 2011
acetilação	Resinas de troca iônica (Amberlyst 15, Ambertlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4, Dowex 50Wx8)	Dosuna-Rodríguez e Gaigneux, 2012
esterificação / eterificação / desidratação	sílica mesoporosa funcionalizada com ácido sulfônico (SBA-Pr-SO ₃ H)	Ziarani et al., 2015
eterificação	Heteropoliácido substituído com Cs ⁺ suportado em SnO ₂	Srinivas et al. 2015

acetilação	heteropoliácidos substituídos (Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ e Co ²⁺)	Da silva et al., 2016
transesterificação	heteropoliácidos substituído (Sn ²⁺)	Da Silva et al., 2017
eterificação	Catalisadores sulfônicos modificados	Melero et al., 2012
eterificação	Zeólitas (H-Beta, H-Y, H-MOR)	Mravec et al., 2017
eterificação	Argila KSF/O	Magar et al., 2017
Esterificação	Heteropoliácido suportado em zircônia	Alcañiz-Monge et al., 2018

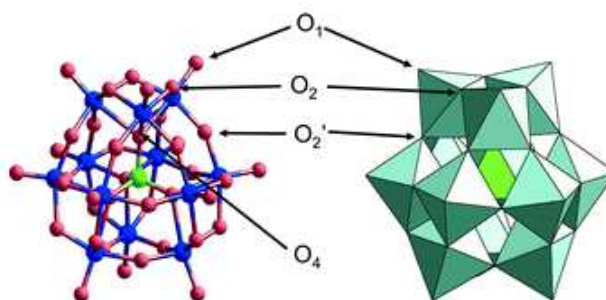
Pode-se constatar a importância que os catalisadores sólidos ácidos têm em diferentes transformações químicas e, neste contexto, os heteropoliácidos parcialmente substituídos são ainda pouco explorados.

1.3.1. A diversidade dos heteropoliácidos

Os heteropoliácidos (HPAs) pertencem a uma classe de compostos denominada polioxometalatos (POMs), que são formas protonadas tipo clusters de óxidos de metais do grupo 5 e 6 (M_mO_x)_b, que contém um ânion oxigenado (X_xO_y)_a. A fórmula geral dos POMs é dada por [(X_xO_y)_aM_mO_y]_b^{s-}, onde o cluster óxido (M_mO_y)_b é usualmente formado por molibdênio (Mo⁶⁺) ou tungstênio (W⁶⁺), pois a combinação do raio iônico, da carga e da habilidade de receber elétrons π (pi) do oxigênio favorecem a formação dos POMs. Também podem ser utilizados V^{4+,5+}, Nb⁵⁺, Ti⁴⁺, Sb⁵⁺, etc, embora são menos comuns.

A estrutura central, oxoânion, (XO_y)_a, é composta pelo heteroátomo X, geralmente elementos do grupo 4A e 5A (i.e. P⁵⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, As⁵⁺). Por fim, s = 8 – n, onde n é a valência do heteroátomo X. Para manter a sua neutralidade, os POMs se associam a diferentes cátions (i.e., prótons, cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, dentre outros) (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2018; CAR e PATZKE, 2015; NINOMIYA et al., 2009).

Os HPAs são diferenciados pelas estruturas categorizadas pela razão X / M do polioxoânion: Keggin ($[X_1M_{12}O_{40}]^{5-}$), Wells-Dawson ($[X_2M_{18}O_{62}]^{5-}$), Preyssler ($[NaX_5M_{30}O_{110}]^{5-}$) e Anderson ($[X_1M_6O_{24}]^{5-}$), sendo o HPA do tipo Keggin (Figura 1) o mais utilizado em diversos processos catalíticos devido a suas propriedades ácida e redox (NIMONIYA et al., 2009; POBLET et al., 2003).



(Fonte: Poblet et al., 2003)

Figura 1. Estrutura do ânion de Keggin com a representação em bolas (à esquerda) e a representação poliédrica (à direita), onde os cátions são representados em azul e verde e os íons oxo representados em vermelho.

O ânion de Keggin é formado por doze octaedros MO_6 que compartilham suas arestas com o tetraedro central. Os octaedros estão arranjados em tríades (M_3O_{13}), três grupos MO_6 ligados pelas arestas, compartilhando 8 átomos de oxigênio e deixando 5 oxigênios terminais (Figura 1). Quatro oxigênios, um de cada tríade, ficam coordenados ao heteroátomo central (P ou Si, por exemplo). A ligação metal – oxigênio pode ser dividida em três conjuntos de acordo com os átomos de oxigênio: terminal (O_1), ponte (O_2 e O_2') e tetraedral (O_4).

Segundo Streb (2012), os POMs podem ser formados a partir da reação de oligo - condensação de um precursor oxometalato menor, como SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ou SiO_4^{4-} (Figura 2). Durante a formação dos clusters é necessário controlar parâmetros reacionais como pH, temperatura e pressão; os agentes redox ou contra – íons permitem os ajustes finos na estrutura final dos clusters.

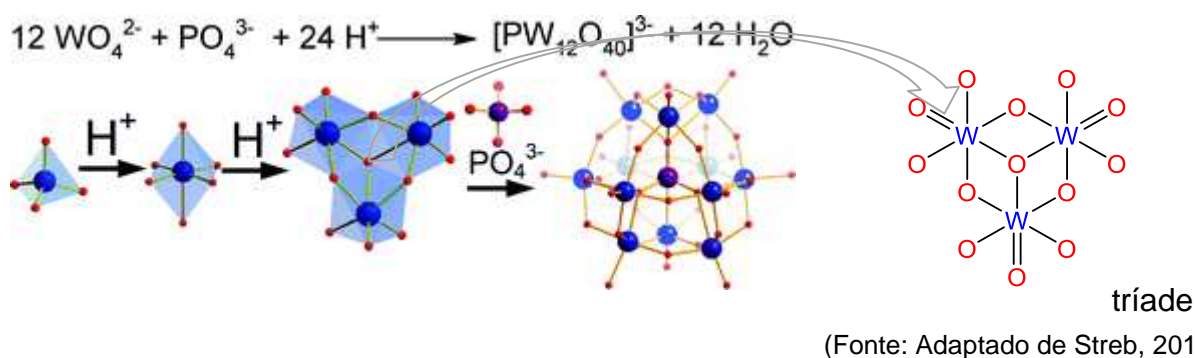
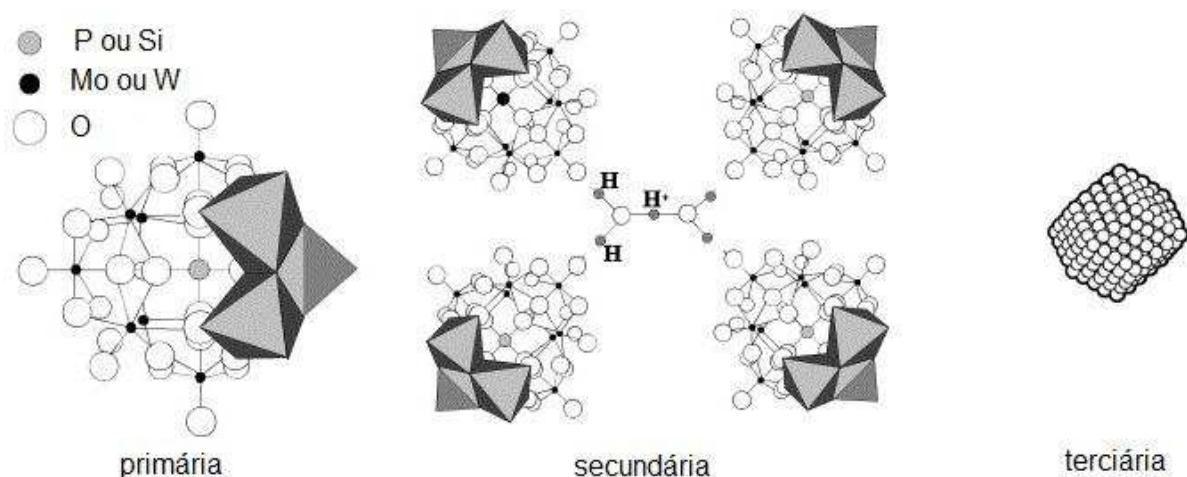


Figura 2. Formação de um ânion tipo Keggin em meio ácido aquoso levando a obtenção do ânion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. W = azul, O = vermelho e P = roxo.

Na Figura 2, primeiro ocorre a expansão induzida por próton na esfera de coordenação, que resulta na transformação do fragmento tetraédrico no fragmento octaédrico. Na segunda etapa, ocorre a formação da tríade pelo rearranjo dos octaedros e, na terceira etapa, há formação dos modelos baseados em aglomerados atômicos, os clusters, uma estrutura que depende da geometria do modelo.

Os HPAs possuem três estruturas distintas: (a) a estrutura primária, que é o próprio heteropoliânion, (b) a estrutura secundária, que é o arranjo tridimensional em uma rede cristalina cúbica de corpo centrado e flexível dependendo da estrutura do poliânion, do contra-íon e do grau de hidratação da molécula e a (c) estrutura terciária, que representa o modo pela qual a estrutura secundária se rearranja em partículas sólidas e referem-se às propriedades tais como tamanho de partícula, área de superfície e a estrutura do poro (Figura 3).



(Fonte: Adaptado de Kim et al. (2003) e Misono (2001))

Figura 3. Estrutura do HPA de Keggin: estrutura primária, secundária e terciária.

Os HPAs são sólidos ácidos solúveis em solventes orgânicos e em água, mas permitem que sejam manipulados de modo a se transformarem em catalisadores heterogêneos. Diversos processos de modificação de HPAs já são encontrados na literatura a fim de torná-los materiais heterogêneos, como impregnação em diferentes suportes como zeólita (VISWANADHAM et al., 2018; FREITAS et al., 2017), zircônia (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2018), sílica – alumina (MATTOS et al., 2017), argila (SELVAKUMAR et al., 2017), óxido de estanho (SRINIVAS et al., 2015), entre outros; substituição parcial dos prótons dos HPAs por Cs⁺, Rb⁺ e K⁺ (HAMID et al., 2016) ou por Sn²⁺ (DA SILVA et al., 2017; KUMAR et al., 2011).

HPAs com os prótons substituídos com diferentes cátions metálicos vêm sendo estudado em diferentes tipos de reações orgânicas, porém os HPAs com os prótons substituídos por estanho foram pouco explorados até o momento, por isso será alvo dos estudos de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Sintetizar heteropolissais de Keggin de estanho(II) e avaliar sua atividade catalítica em reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico visando obter éteres de glicerol com alta seletividade.

2.2. Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar os heteropolissais de estanho por diferentes técnicas: potenciometria, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X, termogravimetria e análise de adsorção/dessorção de N₂;
- ❖ Avaliar o progresso da reação na presença e na ausência do catalisador;
- ❖ Avaliar o efeito dos principais parâmetros reacionais tais como quantidade de catalisador, estequiometria dos reagentes, atividade catalítica dos precursores utilizados na síntese dos sais, bem como o efeito do ânion dos heteropoliácidos e temperatura reacional;
- ❖ Avaliar o reuso e reciclo do catalisador.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram adquiridos de fontes comerciais e não passaram por nenhum tratamento prévio.

O glicerol (99,5 %) e o dodecano (99%) foram adquiridos junto à Vetec. O álcool terc-butílico (99,5%), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%), SnSO_4 (95%), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido fosfotungstico, 99,9%), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido silicotungstico, 99,9%) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido fosfomolibdico, 99,9%) foram adquiridos junto à Sigma Aldrich.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol

As reações de eterificação ocorreram em reator de tubo de vidro selado, em banho de glicerina termostatizado e com agitação magnética. Tipicamente, as reações foram preparadas adicionando ao reator quantidades pré-determinadas dos reagentes (glicerol e álcool terc-butílico) e do catalisador, também foi utilizado adição de padrão interno (dodecano) no meio reacional.

3.3. Síntese dos catalisadores

Para sintetizar os sais catalisadores, uma solução aquosa (10 mL) do HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 0,65 mmol; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 0,62 mmol ou $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, 0,98 mmol) foi preparada em béquer com agitação magnética e aquecimento de 60 °C foi misturada gota a gota com outra solução aquosa (80 mL) do precursor de estanho (II) (i.e., SnSO_4 , 1,04 mmol ou $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,98 mmol). Ao término da adição, o sistema foi fechado e agitado com aquecimento por 3h. Após este tempo, o solvente foi evaporado lentamente. O sal formado foi seco na mufla por 80 °C, durante 4h.

Os heteropolissais oriundos do SnSO_4 foram diferenciados pela letra A e os heteropolissais oriundos do SnCl_2 pela letra B ao final da fórmula do sal.

3.4. Processo de simulação para determinação do equilíbrio de fases do álcool terc-butílico

O processo de simulação foi realizado no software Aspen Plus v.10 e utilizou-se o modelo termodinâmico UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients

(UNIFAC) a fim de determinar o equilíbrio de fases do álcool terc-butílico, em diferentes temperaturas na qual a reação de eterificação foi submetida.

3.5. Técnicas utilizadas

3.5.1. Cromatografia gasosa com detector FID

As reações catalíticas foram monitoradas por análises em um cromatógrafo a gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar RTX® WAX 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), com detector de ionização por chama (FID). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 210 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂, volume de injeção de 0,4 µL e razão de Split 1/30.

3.5.2. Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas

Os produtos formados durante as reações foram previamente identificados por análises de CG-EM em um espectrômetro MS-QP 2010 Ultra/Cromatógrafo Shimadzu 2010 GC acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A. As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises por CG. Hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL.min⁻¹). As temperaturas da interface CG - EM e do detector de massas foram 260 °C e 270 °C respectivamente, o qual operou no modo de imp acto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi realizada no intervalo de 50-400m/z.

3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada

Os espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) dos produtos da eterificação do glicerol com álcool terc-butílico e dos catalisadores sintetizados foram adquiridos na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ no equipamento Varian 660-IR.

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

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) dos produtos eterificados foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. A solução foi preparada em metanol deuterado (CD_3OD) adquirido junto a Sigma - Aldrich.

3.5.5. Titulação potenciométrica

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

Tipicamente, uma solução contendo 50 mg do catalisador (HPA ou SnPA) foi dissolvido em acetonitrila, sob agitação durante 3 h e foi titulada com uma solução de n-butilamina em acetonitrila ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$), gotejando $0,10 \text{ mL min}^{-1}$. As medidas potenciométricas permitiram avaliar a força ácida e determinar o número de sítios ácidos dos catalisadores.

3.5.6. Difração de Raios – X

Os Difractogramas foram obtidos no aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni. A potência do tubo foi de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2θ variou de 5 a 80 com a velocidade de varredura de $1^\circ / \text{min}$.

3.5.7. Propriedade estrutural

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram medidas no aparelho NOVA 1200 da Quantachrome, usando o degaseificador a vácuo a 80°C por 5h. A área superficial BET foi determinada a partir de MultiPoint BET. A distribuição do tamanho de poro e do volume de poro foi obtida a partir da Teoria da Densidade Funcional – DFT – que é baseada na modelagem molecular e leva em consideração a interação direta do adsorbato com a superfície adsorvente.

3.5.8. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 da Perkin Elmer. As massas das amostras utilizadas ficaram entre 5 - 10 mg, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio. As temperaturas dos termogramas foram registradas a cada variação de $0,1^\circ\text{C}$, numa

faixa de 30°C a 700°C. Essa técnica permite verificar a perda de massa em diferentes temperaturas e verificar o grau de hidratação dos catalisadores.

3.6. Separação dos produtos obtidos da reação

Os produtos obtidos da reação foram separados por cromatografia em coluna (CC) de sílica gel 60 da Merck, cuja granulometria era de 70-320 mesh. O eluente empregado na coluna cromatográfica foi hexano: acetato de etila: NH₄OH na proporção 2 / 1 / 0,01 (v/v). Após obter os produtos isolados, utilizou-se de técnicas espectroscópicas (RMN de ¹H e ¹³C e FT-IR) e espectrometria de massas (CG-EM) para confirmar suas estruturas.

3.7. Quantificação dos produtos

As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa acoplada ao detector FID de alíquotas retiradas ao final de cada reação. O percentual de conversão foi estimado com base na área do pico cromatográfico do glicerol residual e foi comparado com as áreas obtidas na curva analítica construída com soluções preparadas de glicerol em álcool terc-butílico em diferentes concentrações. A equação linear da curva analítica obtida correlaciona a área do pico do glicerol no CG com sua concentração (Figura 4).

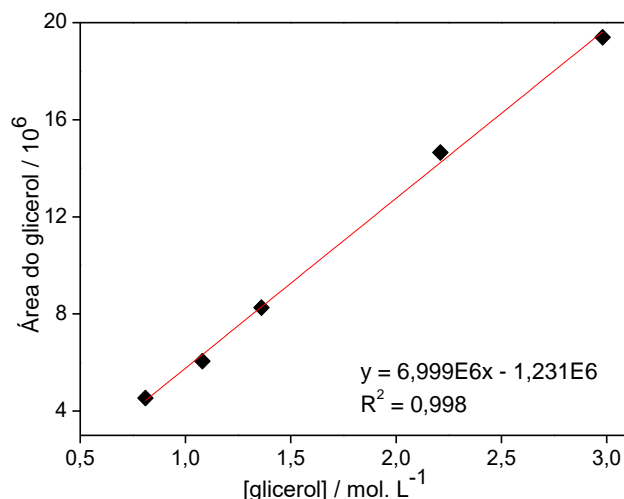


Figura 4. Curva analítica do glicerol construída via análise de cromatografia gasosa.

3.8. Cálculo da porcentagem de conversão do glicerol, da seletividade e do rendimento dos produtos

A conversão do glicerol foi calculada utilizando a curva analítica, que leva em consideração a área remanescente do substrato em cada cromatograma e a área total dos produtos formados, segundo a equação seguinte:

$$\% \text{ Conversão total} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: C_f = concentração final de glicerol obtida a partir da curva analítica

C_o = concentração inicial de glicerol na reação

A seletividade para os produtos formados foi determinada pela seguinte equação:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{px}}{AS_o - AS_f} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

A_{px} = área corrigida do pico do produto "x"

AS_o = área do pico do substrato inicial fornecida pela curva analítica

AS_o = área do pico do substrato remanescente na alíquota analisada

Para obter a área corrigida do produto, foram injetadas soluções de mesma concentração do glicerol e do produto a fim de encontrar qual a resposta do éter em relação ao glicerol, uma vez que o éter possui maior número de carbonos que o glicerol, logo a resposta do éter é maior. Para os éteres formados na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico, os fatores de resposta encontrados para o monoéter, o diéter e o triéter de glicerol foram 3, 5 e 7, respectivamente.

E para calcular o rendimento dos produtos da reação foi utilizada a Equação 3:

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{\text{conversão} \times \text{seletividade}}{100\%} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

3.9. Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$

A reação de eterificação do glicerol foi conduzida em um tubo selado por 4 horas. Foram utilizados para o primeiro ciclo do catalisador quantidades

estequiométricas de glicerol e álcool terc-butílico (1:8), 10 % (m/m) de $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, 0,1 mL de padrão interno (dodecano) e temperatura de 90°C. Ao término do tempo de reação, o tubo com a reação foi resfriado a temperatura ambiente. O catalisador foi lavado por 3 vezes com metanol para retirada do glicerol e dos produtos da reação e foi seco. Por diferença de massa do tubo antes e após a reação, determinou-se a quantidade de catalisador recuperada. As quantidades dos reagentes foram adequadas para manter a mesma estequiometria usada no primeiro ciclo do catalisador.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos sais sintetizados

Após a síntese dos heteropolissais de estanho (II), os mesmos foram caracterizados sem nenhum tratamento térmico adicional, isto é, foram caracterizados tais quais foram utilizados nos testes catalíticos, apenas secos a 80°C.

4.1.1. Medidas de FTIR/ ATR

Os espectros de FTIR/ ATR dos HPAs e seus sais SnPAs são mostrados na Figura 5. A designação de A e B ao final da fórmula indica de qual fonte de estanho (II) o sal foi obtido, sendo A usado para os sais derivados de SnSO_4 e B para os sais derivados de SnCl_2 . Essa técnica foi utilizada a fim de determinar se a inserção do cátion Sn^{2+} modifica ou não a estrutura primária do ânion de Keggin.

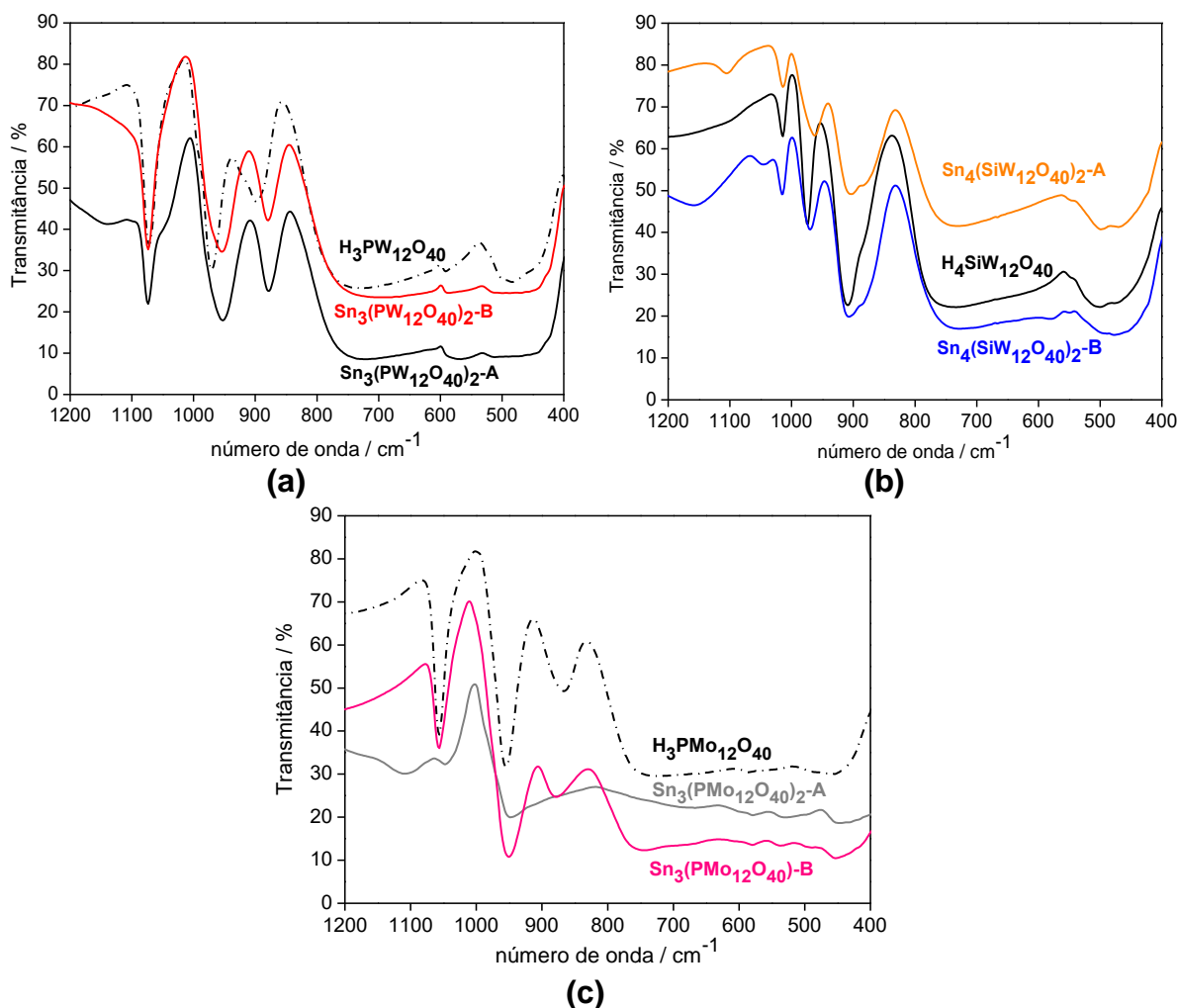


Figura 5. Espectros adquiridos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos sais derivados do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (b) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (c).

O espectro adquirido na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi expandido na faixa de $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$, região onde as bandas referentes ao ânion de Keggin estão fortemente presentes (KUMAR et al., 2011).

Todos os catalisadores sintetizados apresentaram as bandas características da região de “impressão digital” do ânion de Keggin, confirmando que a estrutura do ânion não foi alterada com a troca dos prótons por Sn(II). Um exceção observada na Figura 5, o sal $\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$, pode ter tido a estrutura do ânion de Keggin alterada após a troca dos prótons por Sn(II), pois seu espectro não tem as bandas do ânion de Keggin bem definidas como os demais heteropolissais de Sn(II) obtidos.

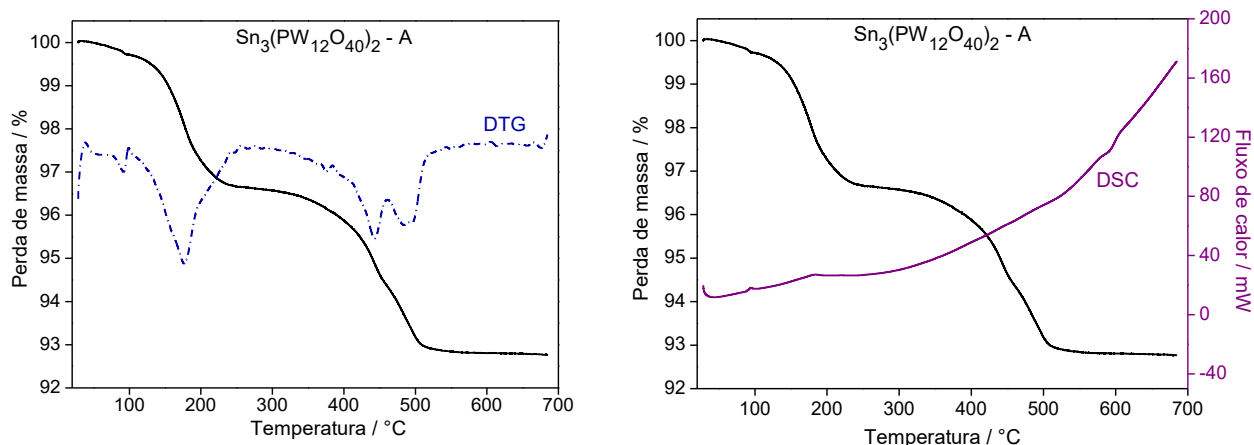
As bandas em 1075 cm^{-1} (a) e 1056 cm^{-1} (c) foram atribuídas ao estiramento da ligação P-O, enquanto a banda em 913 cm^{-1} (b) foi atribuída ao estiramento da ligação Si-O. As bandas de absorção em números de onda 972 cm^{-1} (a), 974 cm^{-1} (b) e 955 cm^{-1} (c) foram atribuídas ao estiramento das ligações $\text{M}=\text{O}_t$ (O_t = oxigênio

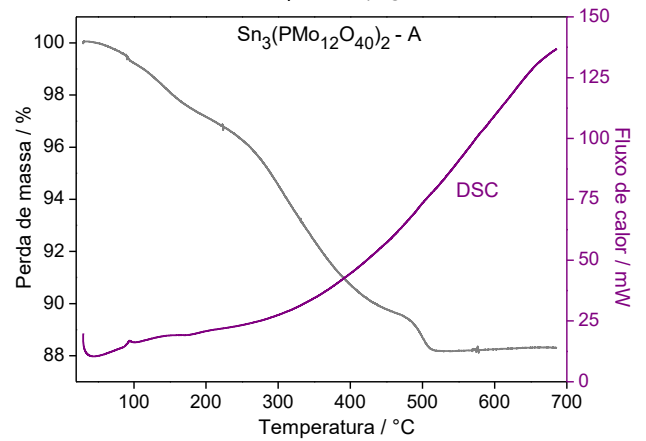
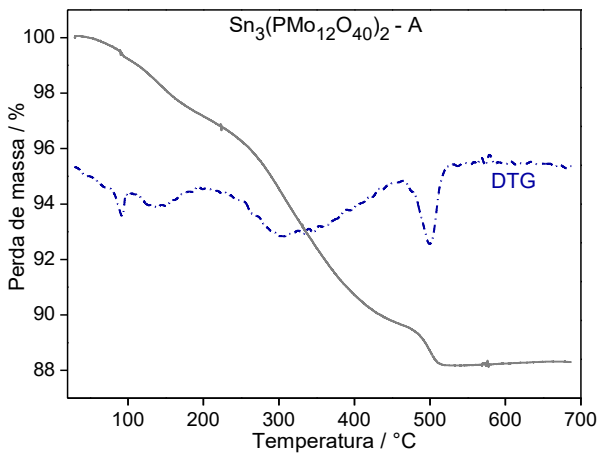
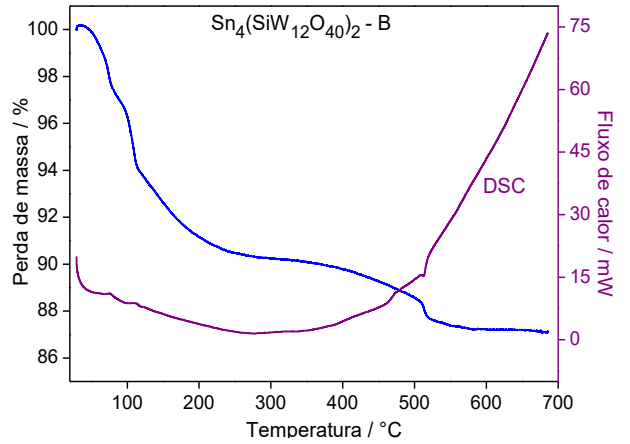
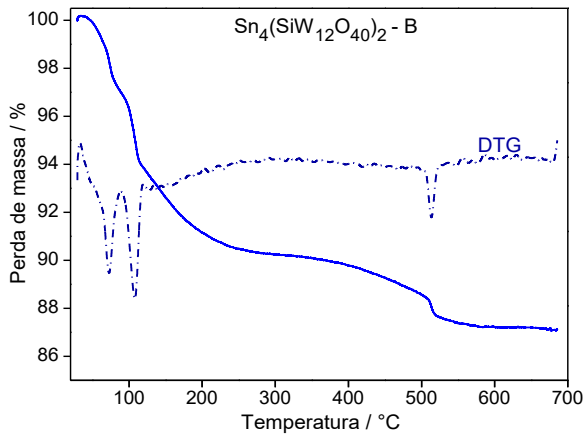
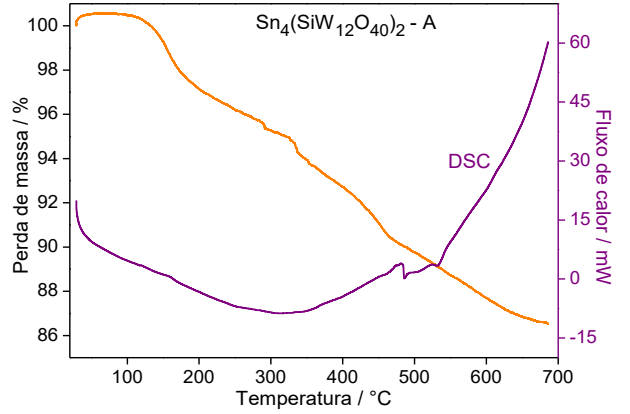
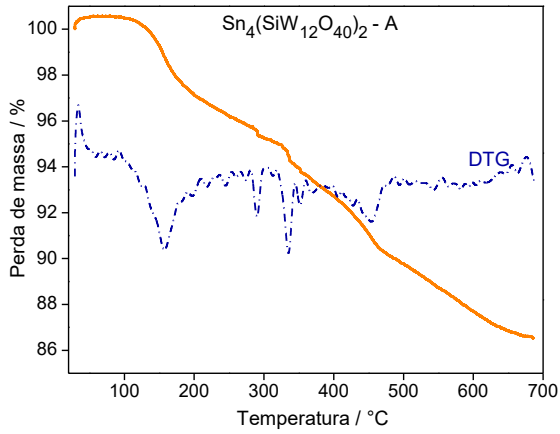
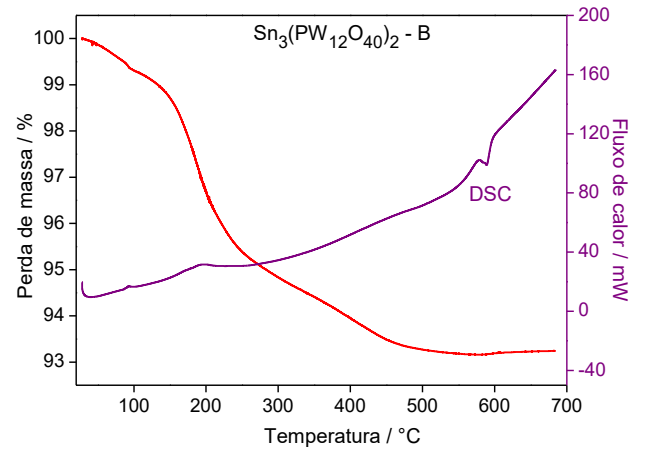
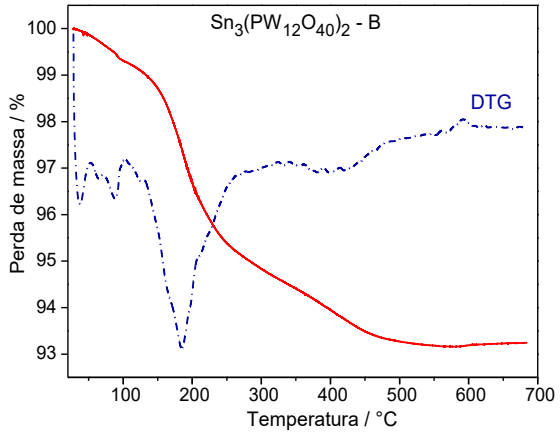
terminal). As bandas observadas nas frequências de 899 cm^{-1} (a), 912 cm^{-1} (b) e 865 cm^{-1} (c) foram atribuídas ao estiramento das ligações M-O_v-M (O_v = oxigênio do vértice). As bandas em 743 cm^{-1} (a), 740 cm^{-1} (b) e 753 cm^{-1} (c) foram atribuídas aos estiramentos referentes às ligações M-O_a-M (O_a = oxigênio das arestas), sendo M = W ou Mo. Já os deslocamentos das bandas dos heteropolissais, quando comparados aos respectivos heteropoliácidos, para menores números de ondas, é atribuído a inserção do metal na estrutura de Keggin.

Todas as bandas presentes nos heteropolissais estão de acordo com os valores de estiramentos das ligações típicas dos heteropoliácidos do tipo Keggin, corroborando com dados descritos na literatura (POPA et al., 2016; KUMAR et al., 2011; ALIZADEH et al., 2008).

4.1.2. Análise termogravimétrica

A interpretação das curvas termogravimétricas dos HPAs e seus sais derivados permitiu que fossem feitas análises a respeito da perda de massas dos compostos, uma vez que os materiais foram expostos a uma variação controlada de temperatura. Na Figura 12 são apresentados os termogramas obtidos para os heteropolissais de Sn(II), onde estão expostas as curvas de perda de massa (TG), fluxo de calor (DSC) e a derivada da curva da perda de massa (DTG).





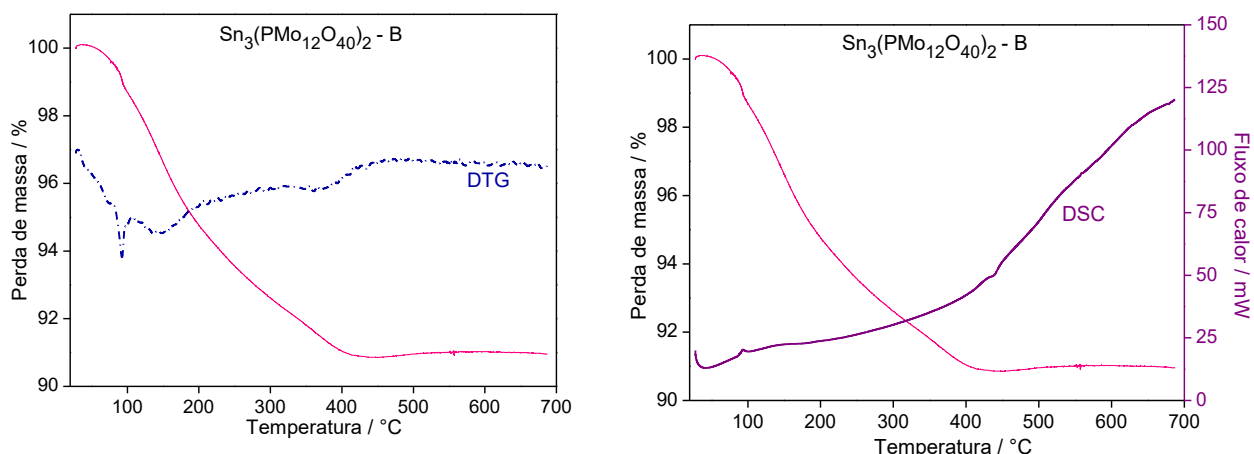


Figura 6. Curvas TG/DTG e curvas DSC dos diferentes sais Sn-heteropoliácidos.

A determinação direta do teor de água é obtida a partir das curvas de TG/DTG, além disso, esta análise permite diferenciar os tipos de água (por exemplo, águas de adsorção e de coordenação) bem como o comportamento térmico do material. Ao observar os termogramas da Figura 12, nota-se que a decomposição do ânion de Keggin, após 500 °C, foi observada em todos os sólidos analisados.

Os eventos de perda de massa dos heteropolissais de Sn(II) foram calculados usando a derivada da curva de termogravimetria (DTG). Nos heteropolissais, a perda de massa de água máxima foi de 3,85 % para os sais $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, de 6,35 % para os sais $\text{Sn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ e de 5,22 % para os sais $\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$. Para os HPAs, a perda de água foi de 16 moléculas para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 7 para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e 19 moléculas para o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Anexo, Figura 3, página 115). A existência um maior número de mols de água desses superácidos é devido à sua natureza altamente higroscópica.

Através dos termogramas foi determinado o número de mols de água presente nos compostos (Tabela 4). Considerando a massa inicial como 100 %, levando em consideração a perda de massa ocorrida para estimar a quantidade de água e, considerando a massa molar de cada composto como $\text{MM} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$, conseguimos estimar a quantidade de mols de água presente em cada material. Usando como exemplo o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pode-se considerar:

$$\begin{array}{rcl} (2880,05 + 18 \cdot n) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} & \text{-----} & 100 \% \\ 18 \cdot n \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} & \text{-----} & 6,9 \% \end{array}$$

Portanto,

$$1800 \cdot n = 19872,34 + 124,2 \cdot n$$

$$1675,8.n = 19872,34, \text{ logo, } n = 11,8 \approx 12$$

Deste modo, pode-se inferir que o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ perdeu 12 mols de água em sua estrutura no primeiro evento. Os cálculos foram realizados de modo análogo para todos os eventos de perda de massa dos compostos estudados, assim, para os cálculos do segundo evento da curva termogravimétrica do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi encontrado $n \approx 4$, que implica que esse heteropoliácido perdeu um total 16 mols de água, logo, sua formula inicial deve ser dada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}.16\text{H}_2\text{O}$.

Observa-se, na Tabela 4, que o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ perdeu 19 mols de água enquanto $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ perdeu 7 mols de água da sua estrutura. Em relação aos heteropolissais, a perda total variou de 1 - 23 mols de água, confirmando que todos os sais obtidos são hidratados.

Saber o grau de hidratação de um composto é de extrema importância na catálise, pois a quantidade de água presente no material pode influenciar os resultados dos testes catalíticos, favorecendo ou não a ocorrência da reação. Além disso, Mickek-Ilnicka (2009) disse que a água pode influenciar nas estruturas primárias e secundárias dos HPAs, as quais são investigadas nas análises de IR e DRX, respectivamente. Os eventos térmicos ocorridos após 375 °C não foram colocados na Tabela 4, pois são eventos que fazem parte da decomposição do ânion de Keggin em óxidos.

Tabela 2. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas termogravimétricas para os HPAs e seus heteropolissais.

Catalisadores	T (°C)	-H ₂ O	T (°C)	-H ₂ O	-H ₂ O total
	1º evento		2º evento		
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	30 - 83	12	109 - 224	4	16
Sn ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂ -A	30 - 100	1	100 - 255	11	12
Sn ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂ -B	30 - 128	3	128 - 313	10	13
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	30 - 140	17	140 - 235	2	19
Sn ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂ -A	91 - 209	11	248 - 360	12	23
Sn ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂ -B	30 - 92	11	92 - 126	11	22
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	30-96	4	96-163	3	7
Sn ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ -A	30 - 103	2	103 - 215	5	7
Sn ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂ -B	30 - 111	4	111 - 199	8	12

É importante lembrar que os heteropolissais de Sn(II) presentes na Tabela 2 foram caracterizados após serem secos a 80°C e os HPAs não passaram por nenhum tratamento térmico. A estrutura da fase cristalina dos heteropoliácidos varia de acordo com o grau de hidratação, podendo ser classificada como cúbica, triclínica ou tetragonal (Tabela 3), o que vai determinar é a quantidade de moléculas de água presentes na composição do sal (ALMEIDA, 2012; MICKEK-ILNICKA, 2009).

Tabela 3. Diferentes estruturas cristalinas a partir do ânion com diferentes graus de hidratação (ALMEIDA, 2012).

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

Alsalmé et al. (2010) descreve que a temperatura na qual ocorre a perda dos prótons ácidos (na forma de H₂O) dos HPAs de Keggin é a partir de 375 °C, seguindo a ordem de menor para maior temperatura H₃PMo₁₂O₄₀ (375 °C) < H₄SiW₁₂O₄₀ (445

°C) < $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (465 °C); por outro lado, a decomposição dos ânions de Keggin em óxidos tem início em 495 °C, na sequência $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ < $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ < $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, o que indica que o ânion fosfotungstato é o que possui maior estabilidade térmica.

Nas curvas de DSC, pode-se observar a presença de eventos endotérmicos na análise de todos os heteropolissais sintetizados, visto que as curvas de DSC apresentam concavidades voltadas para cima. Dentre os eventos endotérmicos que podem ocorrer em uma amostra, pode-se destacar a presença de eventos de fusão, perda de massa (por exemplo: vaporização da água, produtos voláteis ou decomposição), dessorção e reações de oxidação (SHARMA et al., 2013; KITTUR et al., 2002).

4.1.3. Difração de Raios-X

Os resultados da análise de difração de Raios-X dos heteropolissais de Sn(II) são mostrados na Figura 7.

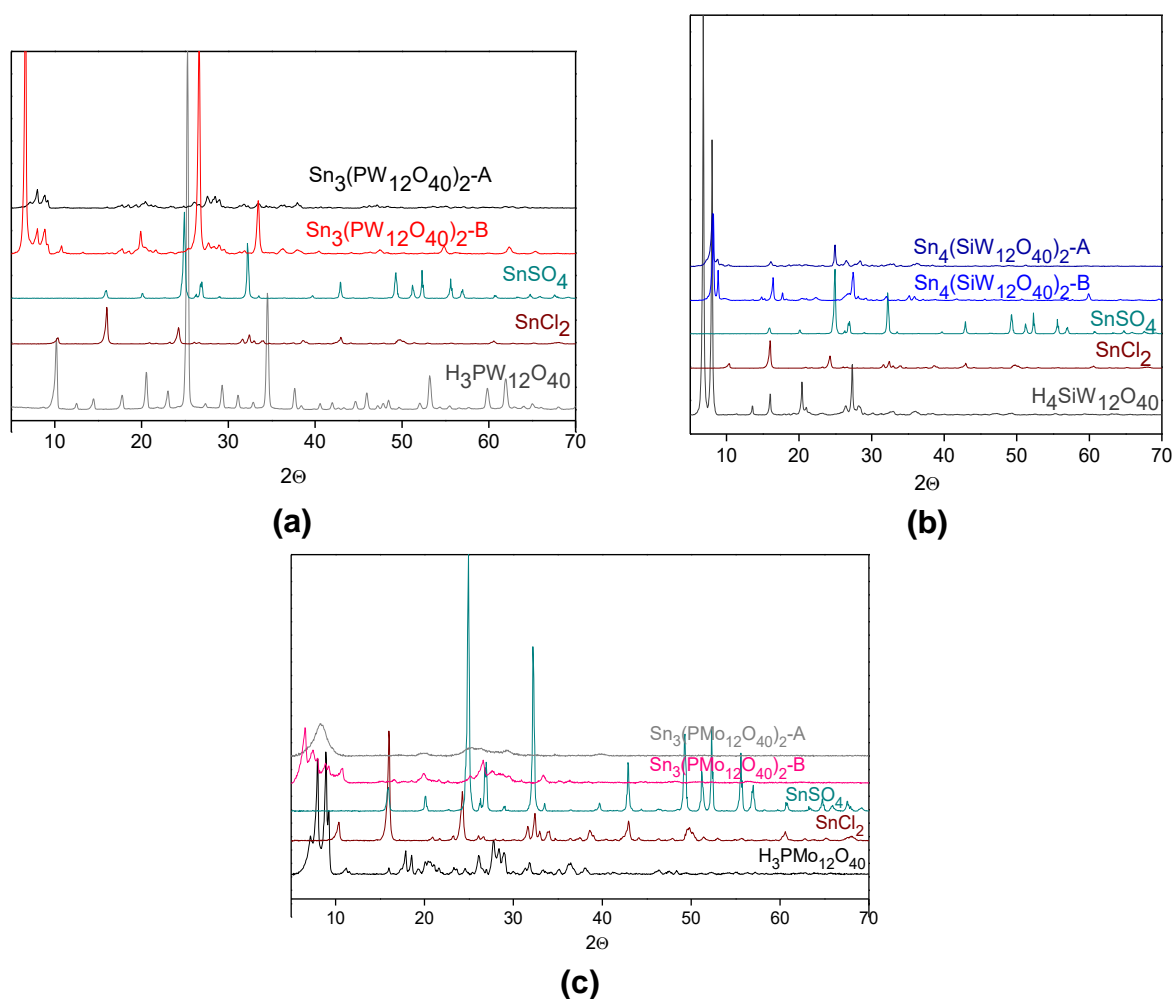


Figura 7. Difratoogramas dos sais $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ (a), $\text{Sn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ (b) e $\text{Sn}_3(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_2$ (c).

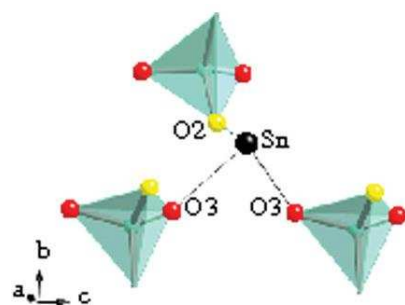
A análise de difração de raios-X dos catalisadores sintetizados indicam que os heteropolissais de Sn(II) mantiveram a cristalinidade após a troca dos prótons dos HPAs por Sn(II), com exceção dos sais derivados do ânion fosfomolibdico. Os sais $\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ foram menos cristalinos, apresentando apenas uma ordem a longo alcance.

Segundo a literatura, quanto maior a presença de picos de difração estreitos e definidos, maior a cristalinidade do material, sendo o grau de cristalinidade reduzido quando há distorções da rede cristalina, pois estas induzem ao alargamento dos picos de difração (JENKINS, 2000). Além disso, o efeito do tamanho da partícula e a orientação da amostra durante a aquisição dos espectros de raios-X é arbitrário e pode afetar a resposta a respeito da cristalinidade do composto.

Os HPAs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ possuem sistema cristalino cúbico de corpo centrado (MICEK-LLNICKA, 2009; VIEIRA, 2005; MIZUNO e MISONO, 1998). Mas, o número de moléculas de águas presentes na rede cristalina e as temperaturas nas quais os HPAs foram termicamente tratados alteram o seu arranjo espacial e, conseqüentemente, a sua classificação (i.e. cúbica, triclinica ou tetragonal) pode ser alterada (ALMEIDA, 2012; MICEK-LLNICKA, 2009).

A quantidade de moléculas de água presente em cada catalisador também influencia no espectro de raios-X, pois quanto mais mols de água presentes na estrutura do catalisador, maior interferência nos picos de difração dos sais são observadas. E pelas análises termogravimétricas foi constatado que os sais derivados do ânion fosfomolibdico e do ânios fosfotungstico possuem de 7 a 13 mols de água na suas estruturas, enquanto os sais derivados do ânion silicotugstico possuem maior grau de hidratação, cerca de 22 mols de água.

Os precursores utilizados como fontes de estanho (II) são de sistemas cristalinos diferentes, o SnSO_4 cristaliza no sistema ortorrômbico (DONALDSON e PUXLEY, 1972) e o SnCl_2 cristaliza no sistema monoclinico (HARRISON et al., 1983). Segundo a literatura (ANTAO, 2012), o par de elétrons livres dos orbitais hibridizados sp^3 do Sn(II) explica o grau de distorção no sulfato de estanho (II), uma vez que o estanho (II) está coordenado a três átomos de oxigênio dos sulfatos e o quarto orbital é ocupado pelo par de elétrons livres (Figura 8).



(Fonte: Antao, 2012)

Figura 8. Projeção da estrutura SnSO₄ mostrando a coordenação piramidal de um átomo de Sn a três átomos de O de três grupos sulfato diferentes.

A inserção de cátions Sn²⁺ nos HPAs pode ter provocado alteração na sua estrutura secundária, uma vez que o raio iônico do estanho(II) é maior que o raio iônico do próton, portanto o tamanho da ligação cátion-oxigênio foi modificado, mas não o suficiente para provocar mudança na estrutura primária do ânion de Keggin, como visto nos espectros de infravermelho.

4.1.4. Titulação potenciométrica

As curvas potenciométricas obtidas a partir da titulação dos sais SnPAs são mostradas na Figura 9.

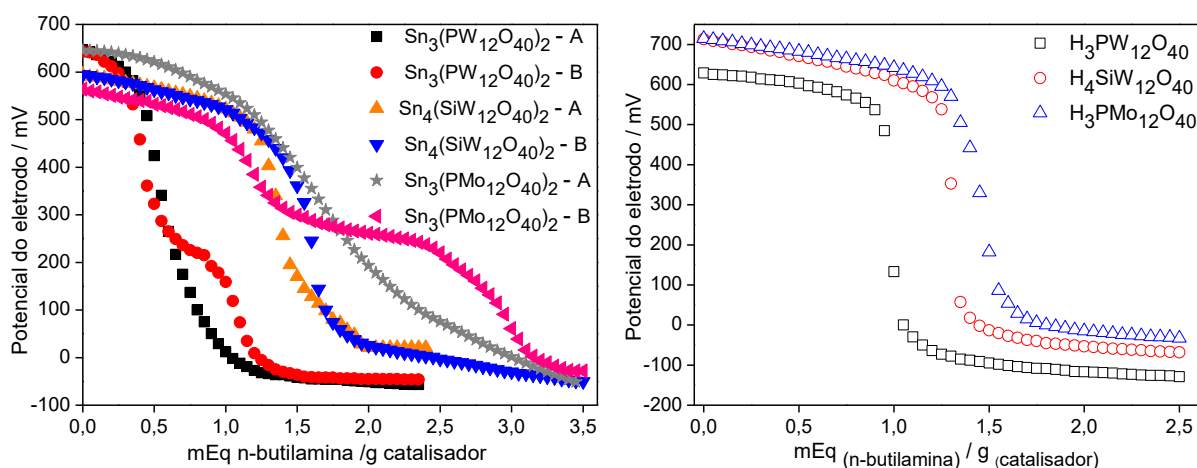


Figura 9. Curvas potenciométricas da titulação dos sais SnPAs com n-butilamina.

A partir das curvas adquiridas da titulação dos sais Sn-heteropolissais com n-butilamina foi possível determinar a força ácida e o número de sítios ácidos dos heteropolissais. De acordo com Pizzio et al. (2003), a força ácida dos sítios ativos dos catalisadores pode ser mensurada utilizando as seguintes faixas de potencial inicial: 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. Portanto, todos os sais sintetizados apresentaram sítios ácidos muito fortes, porém a força ácida foi um pouco menor do que os respectivos HPAs.

Essa técnica também possibilita determinar o número de sítios ácidos dos catalisadores pela inflexão das curvas de titulação para cada catalisador sintetizado, sendo o valor da inflexão da curva de titulação obtido a partir do mínimo da derivada primeira de cada curva (Tabela 4).

Tabela 4. Número de sítios ácidos totais determinados experimentalmente por titulação potenciométrica de n-butilamina.

Catalisador	Número de sítios ácidos (mEq/g)
$\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	0,50
$\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-B}$	1,07
$\text{Sn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	1,35
$\text{Sn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-B}$	1,60
$\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$	1,61
$\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-B}$	2,95

É esperado que quanto maior o número de sítios ácidos de um catalisador, maior sua atividade frente uma reação. Portanto, pela Tabela 5 supõe-se que os sólidos derivados do ânion fosfomolibdico apresentem maior atividade catalítica frente as reações.

4.1.5. Propriedades texturais dos catalisadores

A determinação das propriedades de texturas de um material catalítico é essencial para o conhecimento de suas características. Nas Tabelas 6 e 7 são mostrados os valores encontrados para a área superficial, volume e tamanho de poro dos catalisadores sintetizados, bem como as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figuras 11 e 12).

Tabela 5. Propriedades de textura dos catalisadores tipo A obtidos a partir de diferentes HPAs com prótons substituídos por cátions Sn²⁺.

Catalisador - A	Área superficial MultiPoint S _{BET} (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)*	Tamanho de poro (nm)*
Sn ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	8,219	0,013	3,170
Sn ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂	7,195	0,007	3,170
Sn ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	35,752	0,011	1,846

*Método DFT

Tabela 6. Propriedades de textura dos catalisadores tipo B obtidos a partir de diferentes HPAs com prótons substituídos por cátions Sn²⁺.

Catalisador - B	Área superficial MultiPoint S _{BET} (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)*	Tamanho de poro (nm)*
Sn ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	20,392	0,019	2,648
Sn ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₂	10,980	0,016	3,170
Sn ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	13,350	0,017	2,770

*Método DFT

Todas as informações contidas nas Tabelas 5 e 6 relacionam-se com a estrutura terciária dos heteropolícompostos de Keggin (MISONO, 2001). De acordo com a literatura (THOMMES et al., 2015; SING et al., 1985), se o tamanho do poro (medido em diâmetro) exceder 50 nm será característico de um sólido macroporoso, se o tamanho do poro estiver entre 2 e 50 nm será característico de um sólido mesoporo, e se o tamanho for inferior a 2 nm, será característico um sólido microporoso. Analisando as propriedades de textura dos catalisadores dispostas nas Tabelas 6 e 7, nota-se que todos os heteropolíssais, exceto Sn₃(PMo₁₂O₄₀)₂-A, podem ser classificados como mesoporosos.

Em relação aos sais dos cátions Sn²⁺, observa-se que a troca dos prótons favoreceu o aumento da área superficial dos catalisadores, visto que a área superficial dos HPAs é inferior a 4,0 m².g⁻¹ (KOZHEVNIKOV, 1998). Se compararmos o tamanho dos raios iônicos do próton (0,35 Å) e do cátion Sn²⁺ (1,18 Å) percebe-se que a diferença de tamanho contribuiu para o aumento da área superficial dos sais sintetizados, sendo o aumento da área superficial mais pronunciado nos sais derivados da fonte de cloreto de estanho (II) e do ânion fosfomolibdico.

De acordo com IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 possuem seis classificações distintas (Figura 10).

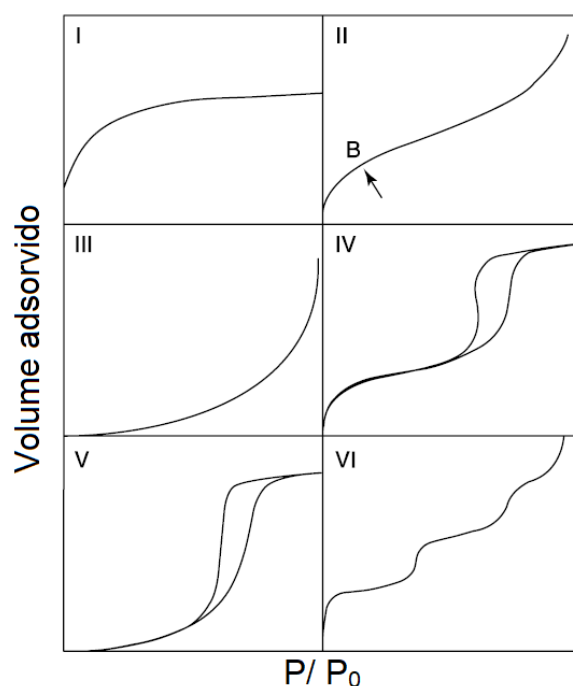


Figura 10. Diferentes tipos de isotermas de fisissorção segundo classificação da IUPAC.

O modelo BET considera que a superfície do sólido é homogênea, logo os sítios de adsorção são energeticamente idênticos. Cada isoterma caracteriza um tipo de sólido em função do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Segundo Thommas et al. (2015), as isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos; tipos II e IV são características de sólidos não porosos e de sólidos macroporosos, respectivamente. As isotermas dos tipos III e V são típicas de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si, do que com o sólido; finalmente, isotermas do tipo VI ocorrem com a adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície uniforme, sendo este um fenômeno mais raro.

As isotermas que apresentam histereses (IV(a) e V) indicam que a pressão de saturação não é igual para a condensação e para evaporação do gás no interior dos poros, por isso as isotermas de adsorção e de dessorção não coincidem (THOMMES et al., 2015).

As isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 dos catalisadores obtidos neste trabalho são mostradas nas Figuras 11 e 12.

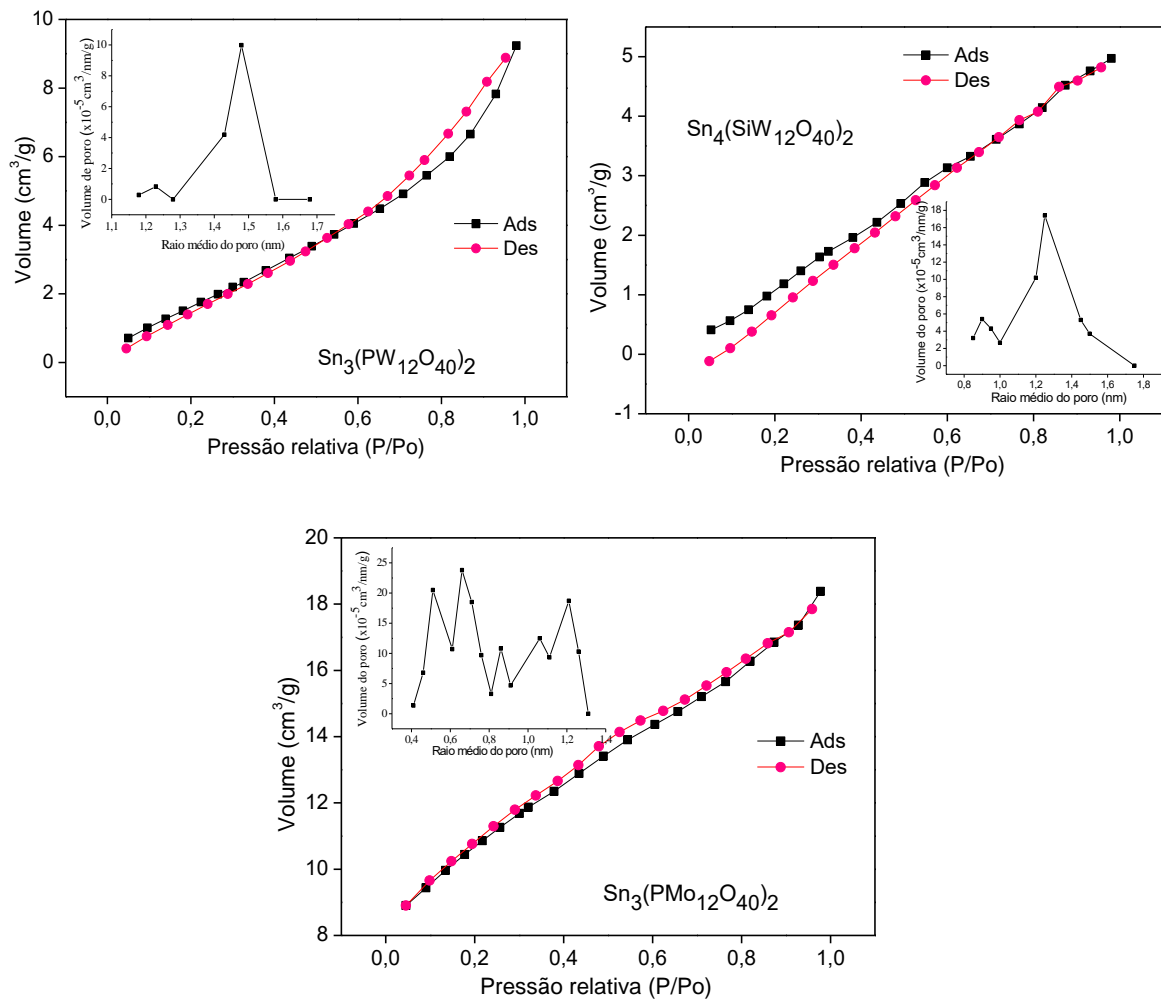


Figura 11. Isothermas de adsorção/Dessorção dos sais heteropolissais do tipo A (derivados do sulfato de estanho (II)).

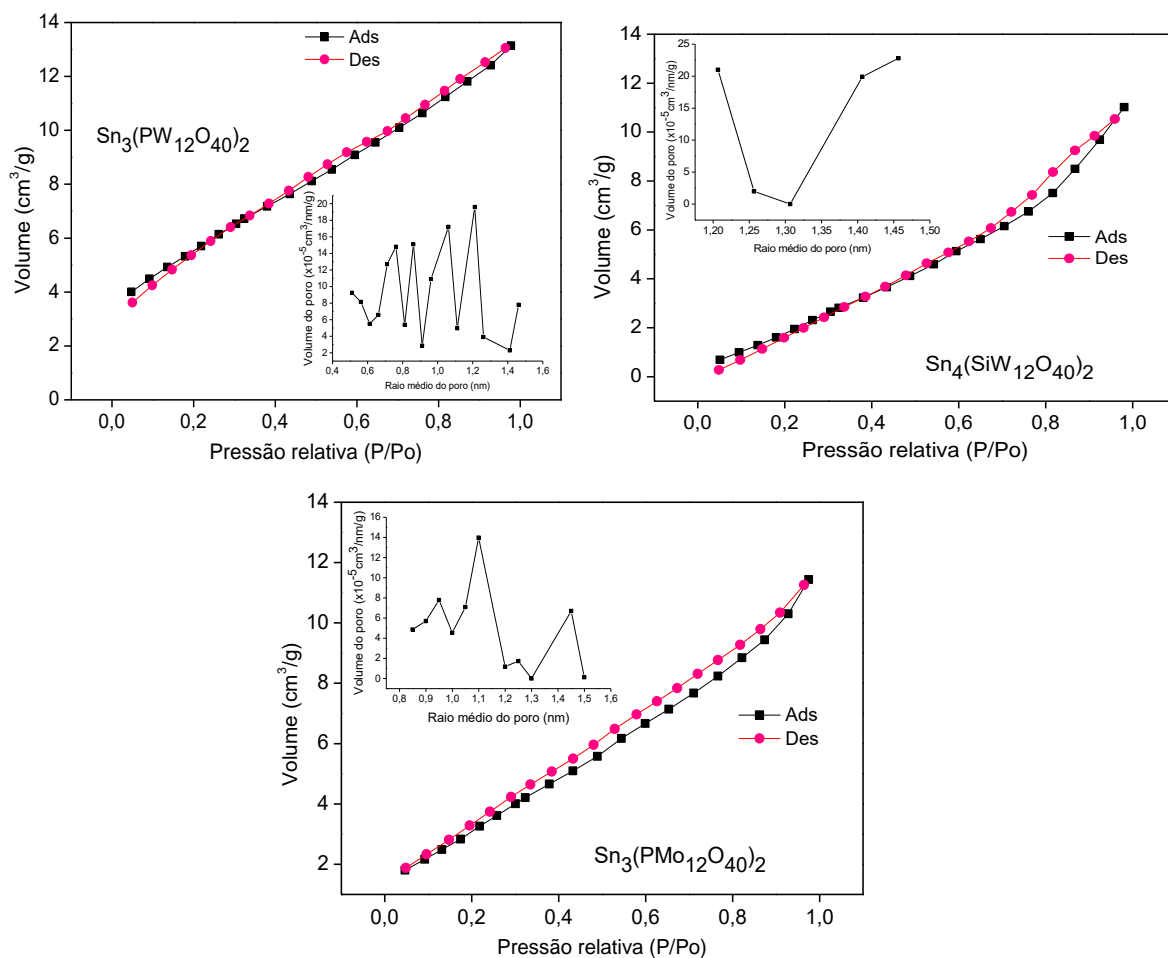


Figura 12. Isotherma de adsorção/Dessorção dos heteropolissais do tipo B (derivados do cloreto de estanho (II)).

As isothermas de adsorção/dessorção dos catalisadores do tipo (A) e do tipo (B), Figuras 11 e 12, mostram, basicamente, que os catalisadores sintetizados possuem comportamentos similares. Devido à forma das isothermas obtidas para os materiais aqui estudados, pode-se supor que as isothermas possuem características da isoterma tipo IV, segundo a classificação da IUPAC de 1985. Além disso, isothermas que apresentam histereses são características de sólidos mesoporosos. Porém, o modelo de BET considera um sólido ideal, sem imperfeições e ausentes de impurezas ou defeitos, ou seja, um sólido com superfície homogênea (TEIXEIRA et al., 2001, porém os heteropolissais não são sólidos ideais, com superfície regular, como pode ser observado na Figura 1 da página 113 (Anexo).

Em relação às curvas de volume em função de diâmetro dos poros, o valor de tais parâmetros é definido pelos valores máximos definidos nas curvas e todos os

valores de diâmetro de poro foram superiores a 2 nm, indicando que são sólidos mesoporosos.

4.2. Ensaios catalíticos

4.2.1. Avaliação da eficiência dos diferentes heteropolissais de Sn(II) e de seus precursores

Na Figura 13 estão apresentadas as taxas de conversão e seletividade dos ensaios catalíticos utilizando diferentes catalisadores. As fórmulas dos heteropoliácidos foram abreviadas de acordo com tipo de ânion de Keggin precursor; as abreviações para os heteropoliácidos foram $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW) e $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo).

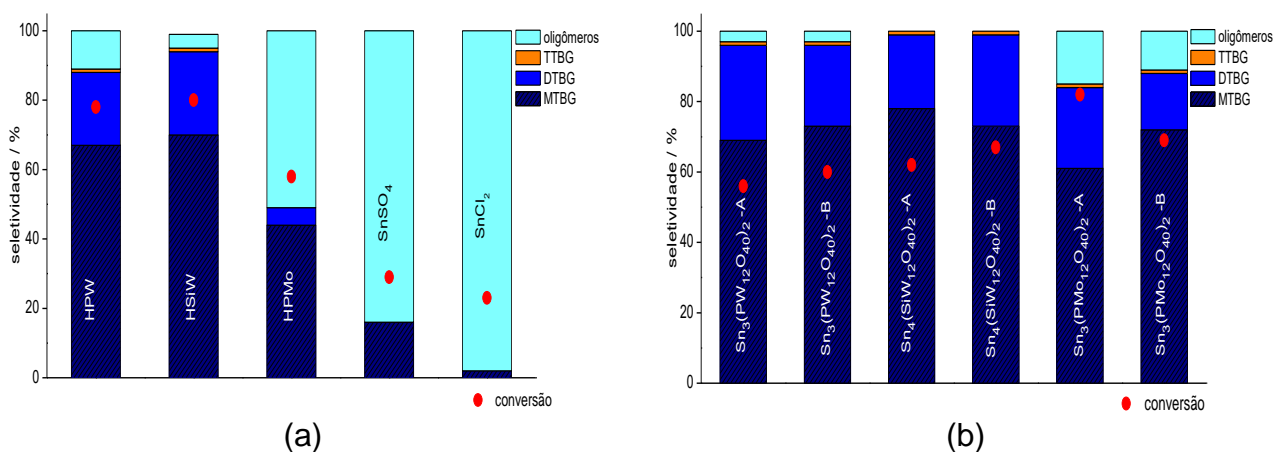


Figura 13. Estudo comparativo da eficiência catalítica dos precursores utilizados para a síntese dos sais derivados dos HPAs (a) e estudo com os diferentes heteropolissais (b).^a

^aCondições reacionais: glicerol (4,84 mmol), álcool terc-butílico (38,72 mmol), catalisador (10 % m/m), PI (dodecano), 4h, 90°C.

Os estudos catalíticos utilizando os precursores usados na síntese dos sais e os diferentes sais de Sn(II) trazem algumas considerações importantes. Fazendo um comparativo apenas entre os precursores dos sais sintetizados (Figura 13a), nota-se que as reações catalisadas pelos heteropoliácidos (i.e. HPW, HSiW e HPMo) atingiram conversões próximas a 80 %, exceto o HPMo, enquanto que as reações catalisadas pelo $SnSO_4$ e $SnCl_2$ atingiram baixas conversões do glicerol (< 20 %).

Na Figura 13b, observa-se que a conversão do glicerol na presença do $Sn_3(PW_{12}O_{40})_2$ e $Sn_4(SiW_{12}O_{40})_2$ foram menores, porém, há observações interessantes. As reações catalisadas pelos heteropoliácidos são homogêneas,

entretanto, como os sais sintetizados são insolúveis, as reações se tornam heterogêneas. As exceções foram os sais derivados do ânion fosfomolibdico, que foram solúveis. Apesar da solubilidade dos sais $\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$, eles favoreceram a conversão do glicerol e foram mais seletivos para os terc-butil éteres que o respectivo heteropoliácidos, o HPMo.

Outro fato relevante diz respeito às seletividades dos produtos de interesse. Na presença dos sais, a seletividade para os éteres de terc-butil-glicerol foi superior a 85 %. Portanto, a substituição dos prótons dos HPAs por cátions Sn^{2+} favoreceu o aumento da seletividade dos éteres de glicerol, o que é um fator positivo, além de facilitar a separação do catalisador do meio reacional.

Além do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$, o $\text{Sn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ também é promissor para catalisar a reação de eterificação do glicerol, pois a reação na presença do $\text{Sn}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_2$ converteu 77 % do glicerol, com 100 % seletividade para os terc-butil-glicerol éteres.

Uma questão que não pode ser esquecida é o fato da água ser um sub-produto. Segundo Cannilla et al. (2014), a água pode afetar a cinética da reação, o que implica na desativação do catalisador, uma vez que ela pode competir pelos sítios ácidos dos catalisadores. Este fator pode ter contribuído para diminuir conversão do glicerol. Além disso, o catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ também possui um grau de hidratação correspondente a 12 moléculas de água, fato esse que pode ter influenciado na formação dos éteres de glicerol.

Para estudar diferentes parâmetros na conversão e seletividade das reações, o catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ foi selecionado por ativo e seletivo na formação dos terc-butil-glicerol éteres.

4.2.2. Efeito da variação da concentração do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ na reação de eterificação do glicerol álcool terc-butílico

O alvo aqui foi determinar qual a menor quantidade do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ que resulta na maior conversão do glicerol e maior seletividade dos éteres.

As taxas de conversão do glicerol, da seletividade e dos rendimentos dos produtos obtidos nas reações de eterificação na presença e na ausência do catalisador estão representadas a seguir:

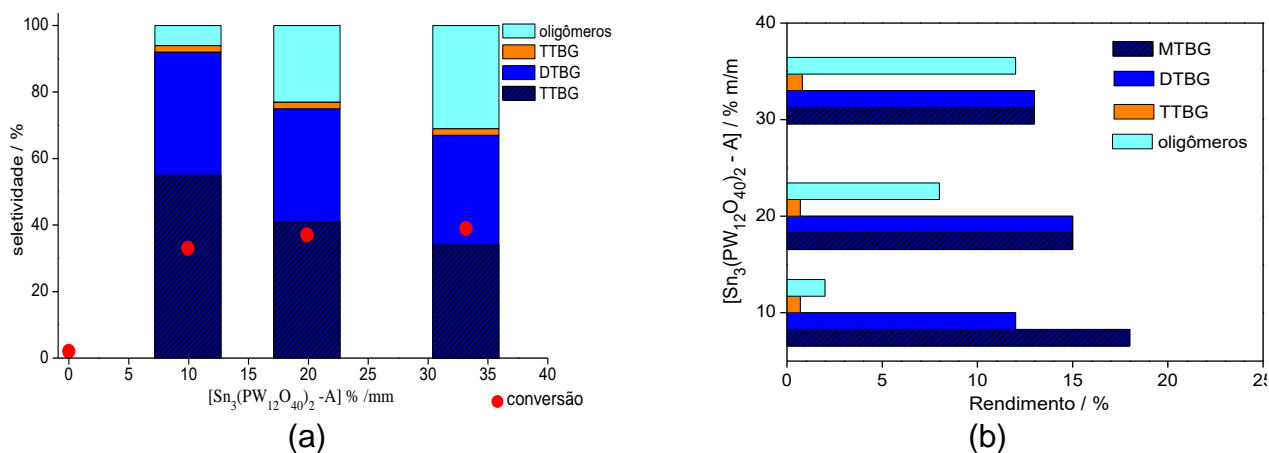


Figura 14. Efeito da quantidade do catalisador na conversão e seletividade (a) e no rendimento (b) das reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a

^aCondições reacionais: glicerol (2,21 mmol), álcool terc-butílico (8,84 mmol), $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ (variável), PI (dodecano), 4h, 90°C.

Pode-se inferir, pela Figura 14, que a menor quantidade de catalisador (ca. 10 % m/m) favoreceu maior seletividade (ca. 94 %) e maior rendimento (ca. 30 %) para os éteres, obtendo como principais produtos o mono-terc-butyl-glicerol éter (MTBG) e o di-terc-butyl-glicerol éter (DTBG). Acima de 10 % m/m, nenhum ganho significativo em termos de conversão foi atingido e a seletividade para os éteres foi diminuída. Possivelmente, problemas de difusão devem comprometer a eficiência do catalisador em maiores concentrações. Além disso, na ausência de catalisador não houve conversão do substrato.

Os oligômeros foram quantificados pelo balanço de massas da reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. A diferença entre a área do pico de CG do glicerol consumida e o somatório das áreas corrigidas dos produtos foi atribuída aos oligômeros, os quais são não detectáveis por CG, de acordo com Da Silva e Chaves (2017). Devemos destacar que nosso objetivo foi minimizar a formação de oligômeros e maximizar a formação de éteres. Então, a quantidade de 10 mol % m/m de $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ foi utilizada nos estudos seguintes.

4.2.3. Estudo da estequiometria dos reagentes na reação de eterificação do glicerol álcool terc-butílico catalisada por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$

A estequiometria dos reagentes em uma reação é extremamente importante do ponto de vista econômico, pois determina a menor proporção dos reagentes a serem utilizados para se obter maior quantidade dos produtos desejáveis, bem como maior

conversão do substrato. Na Figura 15 são representadas as taxas de conversão e seletividade das reações usando diferentes estequiometrias glicerol/ álcool terc-butílico.

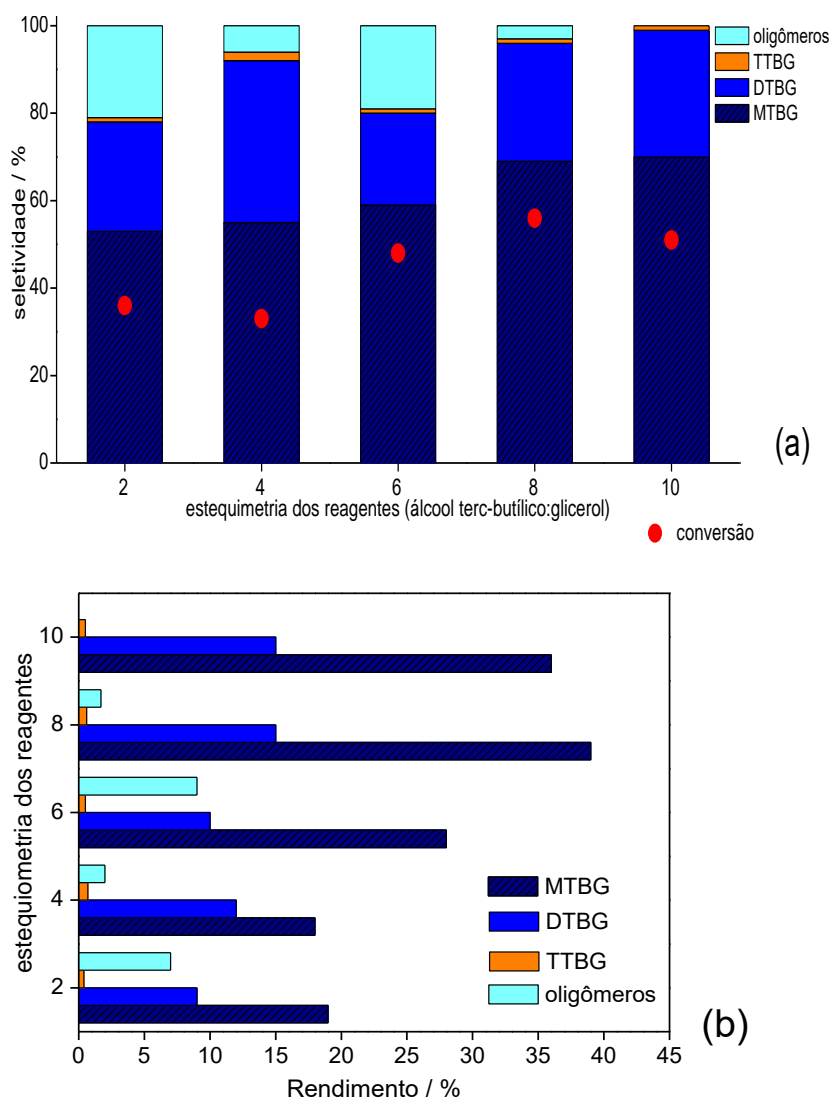


Figura 15. Efeito da estequiometria dos reagentes na conversão e na seletividade (a) e do rendimento dos produtos (b) da reação de esterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a

^aCondições reacionais: álcool terc-butílico : glicerol (variável), $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ (10 % m/m), PI (dodecano), 4h, 90°C.

Ao investigar a estequiometria dos reagentes, nota-se que o excesso de álcool terc-butílico e glicerol de 8:1 e 10:1 promoveu melhor conversão do substrato e satisfatória seletividade para os éteres de glicerol. Esses resultados estão demonstrados numericamente na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados dos estudos da estequiometria dos reagentes na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$.

álcool terc- butílico: glicerol	Conversão glicerol (%)	Seletividade dos produtos formados			
		MTBG	DTBG	TTBG	oligômeros
2:1	36	53	25	1	21
4:1	33	55	37	2	6
6:1	48	59	21	1	19
8:1	56	69	27	1	3
10:1	51	70	29	1	0

De acordo com os dados Tabela 7, observa-se que o aumento da razão molar álcool terc-butílico : glicerol tende a favorecer o aumento da formação do produto monoeterificado (MTBG), contribuir para a redução da formação de oligômeros no meio reacional e melhor a conversão do glicerol. A estequiometria dos reagentes na proporção 8:1 álcool terc-butílico e glicerol e forneceu rendimentos para os éteres de glicerol em cerca de 55% (Figura 15b), essa razão foi utilizada nos estudos seguintes e são condizentes com os estudos de Huang e Kim (2015).

4.2.4. Influência do tempo reacional

Este estudo na reação de eterificação do glicerol foi realizado na intenção de monitorar a conversão do glicerol, bem como ver se havia progressão ou não na formação dos produtos com o tempo. O resultado desse ensaio está representado na Figura 16.

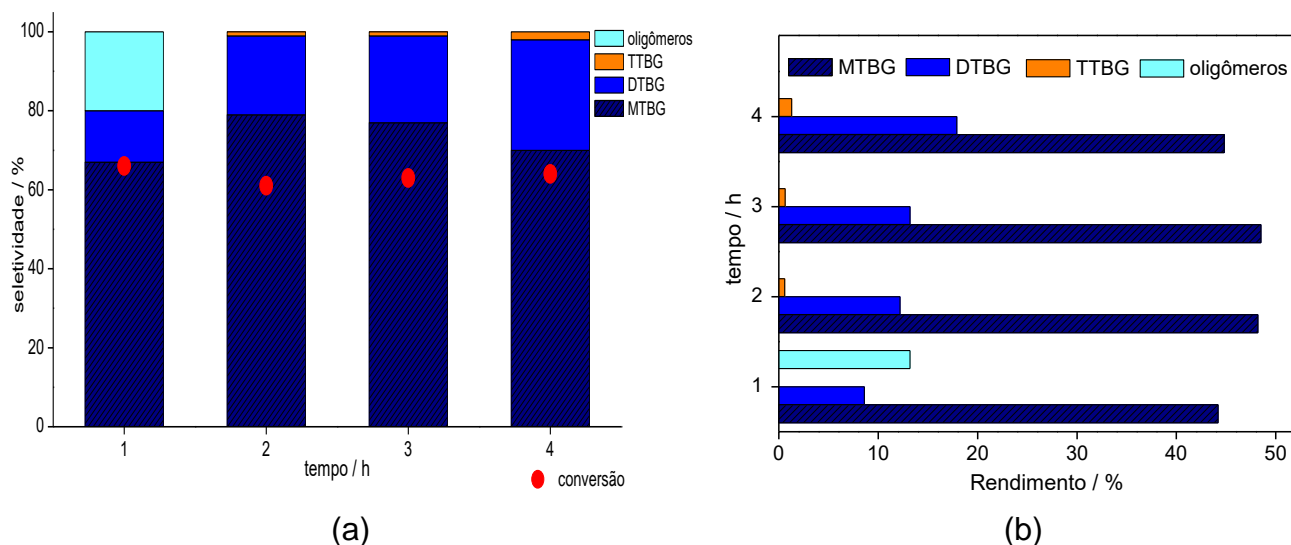


Figura 16. Influência do tempo na conversão e seletividade (a) e no rendimento (b) da reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisado por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$.^a

^aCondições reacionais: glicerol (4,84 mmol), álcool terc-butílico (38,72 mmol), $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ (10 % m/m), PI (dodecano), 4h, 100°C. *Como as reações foram realizadas em tubo selado, foram utilizados 4 tubos, foram adicionados a cada um a mesma quantidade de reagentes e catalisador, a cada hora retirou-se amostra de um tudo para análise por cromatografia gasosa.

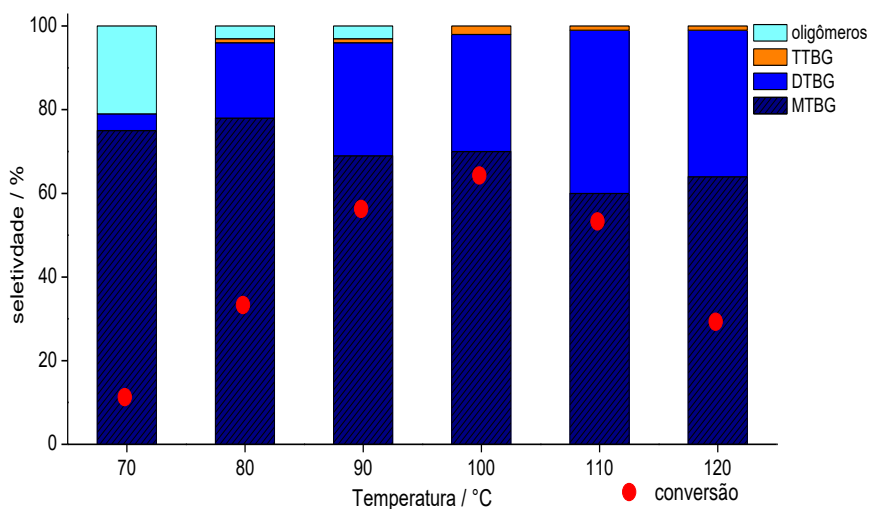
Os resultados demonstram que a conversão do substrato praticamente não se altera no decorrer do tempo, mas a seletividade dos éteres de glicerol é máxima após a primeira hora de reação. A reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico poderia ser reduzida para o período de 2h sem afetar a seletividade dos produtos formados.

Para verificar como a temperatura está afetando a eterificação do glicerol catalisada pelo sal $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$, a reação foi estudada em diferentes temperaturas.

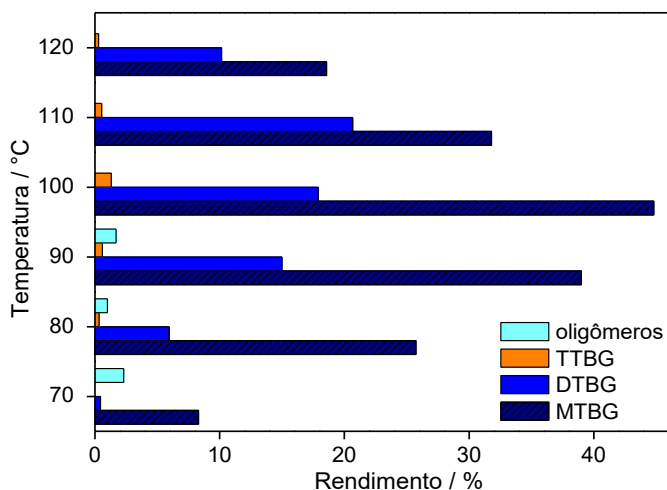
4.2.5. Estudo da temperatura reacional

A temperatura do meio reacional é outro fator de grande importância, pois geralmente um aumento da temperatura reacional favorece o aumento das taxas de conversão do substrato, uma vez que o grau de agitação das moléculas reagentes é maior e aumenta a probabilidade destas moléculas de transpor a energia de ativação que separa os reagentes e os produtos (BROWN et al., 2005). O efeito da temperatura

reacional na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico com $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ foi avaliado na faixa de 70 a 120 °C .



(a)



(b)

Figura 17. Efeito da temperatura na conversão e seletividade (a) e no rendimento (b) da reação eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a

^aCondições reacionais: glicerol (4,84 mmol), álcool terc-butílico (38,72 mmol), $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ (10 % m/m), PI (dodecano), 4h, temperatura (variável).

Nota-se que a conversão do glicerol aumenta com o aumento da temperatura até 100°C e é acima dessa temperatura que houve formação dos éteres de glicerol com seletividade máxima (Figura 17a). A conversão da reação e rendimento dos éteres foi máximo em 100 °C (Figura 17b), mas acima de 100 °C a conversão da

reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ diminuiu.

A temperatura de ebulição do álcool terc-butílico é próxima a 82°C , logo o aumento de temperatura faz com que tenham mais moléculas do álcool em fase vapor do que na fase líquida, o que pode ter desfavorecido a conversão da reação em temperaturas superiores a 100°C . Para tentar explicar a redução da conversão do glicerol com álcool terc-butílico foi realizado um estudo de simulação para observar o comportamento das fases do álcool terc-butílico em diferentes temperaturas.

4.2.6. Equilíbrio de fases do álcool terc-butílico

O estudo do equilíbrio de fases do álcool terc-butílico foi importante para estudar o comportamento do sistema em diferentes temperaturas em que a reação ocorreu. O gráfico do equilíbrio entre a fração molar líquida/vapor do álcool terc-butílico foi obtido através de um processo de simulação (Figura 18).

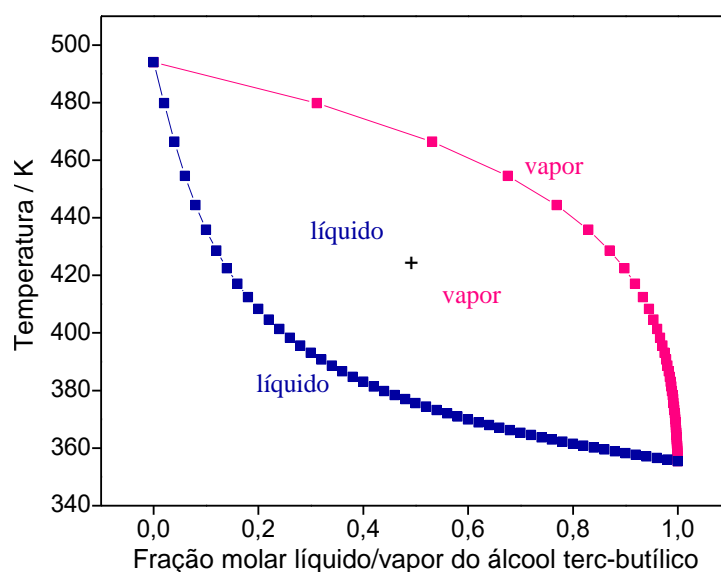


Figura 18. Fração molar no equilíbrio entre as fases líquida/vapor do álcool terc-butílico na reação de eterificação do glicerol.

Observa-se que em temperaturas acima de 363K (90°C), a composição de fase do álcool terc-butílico é alterada, uma vez que a maior parte do álcool terc-butílico usado na reação está na fase vapor. A diminuição na conversão do glicerol é, supostamente, devido à menor disponibilidade de moléculas de álcool terc-butílico na fase líquida, o que pode ter contribuído para um menor número de colisões efetivas entre as moléculas reagentes e reduzido as chances do glicerol ser convertido em produtos. O fato de existir menor quantidade de álcool terc-butílico na fase líquida

quando a reação foi estudada em temperaturas superiores a 90°C indica que a reação deve estar ocorrendo com maior eficácia quando os reagentes estão na mesma fase, ou seja, na fase líquida. Isso explica a redução da conversão do glicerol da Figura 17, quando esta condição deixa de ser satisfeita.

Além disso, a Figura 18 indica que a melhor temperatura para trabalhar com o álcool terc-butílico na reação de esterificação do glicerol é entre 80-90°C, quando este álcool encontra-se, em maior parte, na fase líquida.

O processo proposto para esterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisado por heteropolissais de estanho (II) é inédito e possui vantagens frente a estudos descritos na literatura, que utilizam condições reacionais mais drásticas de temperatura (GONÇALVES et al., 2015; GHOLAMI et al., 2013) e pressão (PICO et al., 2013; CHANG et al., 2011; FRUSTERI et al., 2009), além da maioria desses estudos utilizar atmosfera inerte e tempo reacional mínimo de oito horas. A proposta feita neste trabalho utiliza um processo onde a pressão do sistema é autógena, as temperaturas que forneceram melhores resultados estão na faixa de 80 - 100 °C e o período de reação pode ser reduzido a 2 horas sem comprometer a seletividade para os produtos de interesse.

4.2.7. Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$

O fato do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ ser insolúvel no meio reacional possibilitou que a sua recuperação e reutilização fossem avaliadas (Figura 19).

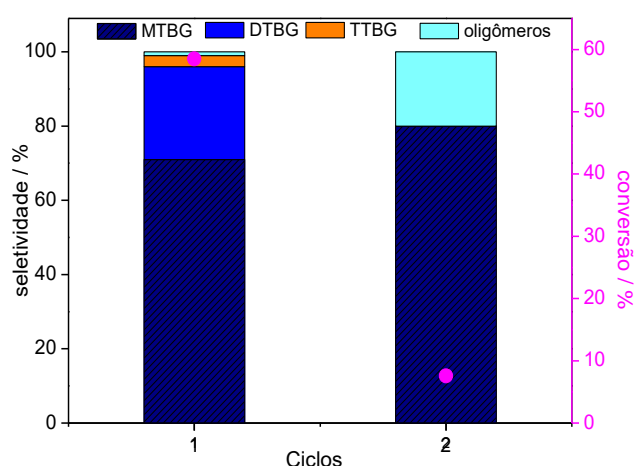


Figura 19. Recuperação e reuso do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ na reação de esterificação do glicerol.^a

^aCondições reacionais: glicerol (4,84 mmol), álcool terc-butílico (38,72 mmol), $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ (10 % m/m), PI (dodecano), 4h, 90°C.

A taxa de recuperação do catalisador foi de 70%, porém, ao ser reutilizado na reação de esterificação do glicerol, a sua atividade foi nitidamente reduzida, uma vez que a conversão da reação catalisada por $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ caiu de 60 para 12%. A seletividade dos éteres de glicerol também foi afetada, pois após o reuso do catalisador, apenas o mono-terc-butil-glicerol éter foi formado.

Os resultados do reuso do $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$ mostram que durante o primeiro ciclo o catalisador sofreu desativação, motivo esse que pode justificar a conversão do glicerol nestas reações não superarem 70 %.

4.2.8. Caracterização dos produtos obtidos na esterificação do glicerol

A funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico na presença do heteropolissal de Sn(II) forneceu os diferentes éteres do glicerol: o 3-(terc-butoxi)propano-1,2-diol e o 2-(terc-butoxi)propano-1,2-diol (ou mono-terc-butil-glicerol éter ou MTBG), o 1,3-di-terc-butoxiopropan-2-ol e o 1,2-di-terc-butoxiopropan-3-ol (ou di-terc-butil-glicerol éter ou DTBG) e o 1,2,3-tri-terc-butoxiopropano (ou tri-terc-butil-glicerol éter ou TTBG). A atribuição dos éteres que não foram isolados ocorreu a partir da comparação com trabalhos descritos na literatura (VEIGA et al., 2018; JAMRÓZ et al., 2007). Um típico cromatograma duma alíquota coletada desta reação encontra-se na Figura 20.

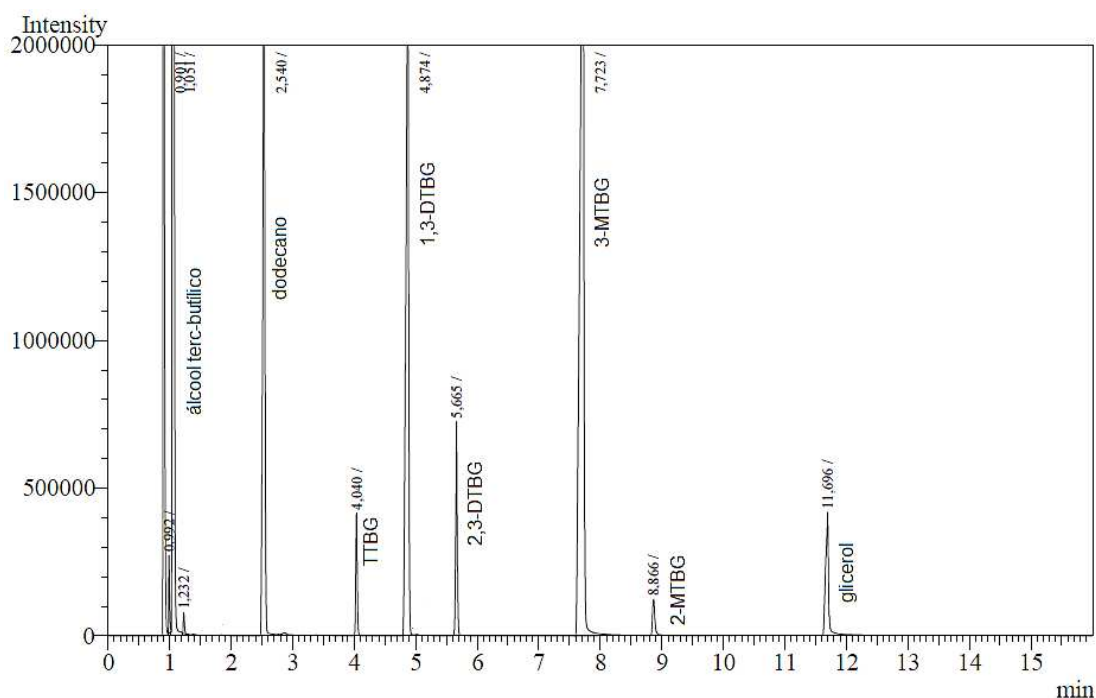


Figura 20. Cromatograma obtido a partir da reação de esterificação do glicerol com álcool terc-butílico na presença do catalisador $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2\text{-A}$.

O MTBG e o TTBG foram isolados por cromatografia em coluna (CC), foram caracterizados por FTIR-ATR, por RMN de ^1H e ^{13}C e por CG-EM, já o DTBG foi identificado por CG-EM e seu espectro de massas foi comparado a um espectro já existente na literatura.

Os dados espectroscópicos dos produtos isolados e caracterizados são descritos abaixo.

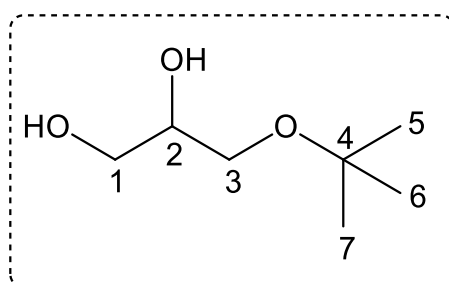


Figura 21. Produto monoeterificado (MTBG) obtido a partir da funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD): δ (atribuição, integral, multiplicidade, constante de acoplamento) 1,20 (H5, H6 e H7, 9H, s), 3,34-3,43 (H3, 2H, m), 3,45-3,59 (H1, 2H, m), 3,36-3,71 (H2, 1H, m).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): δ (atribuição) 27,7 (C5, C6 e C7), 64,3 (C1), 64,7 (C3), 72,7 (C2) e 74,1 (C4).

CG-EM/IE (m/z/ int. rel.): 57/ 100, 59 /18, 41/ 15, 100/ 13, 56/ 7, 58/ 6.

FTIR/ATR (filme líquido – $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3373, 2976, 2928, 2871, 1362, 1193, 1068, 1016, 881.

O espectro de RMN ^1H para o MTBG (Figura 22) confirma o número de hidrogênios presentes na molécula.

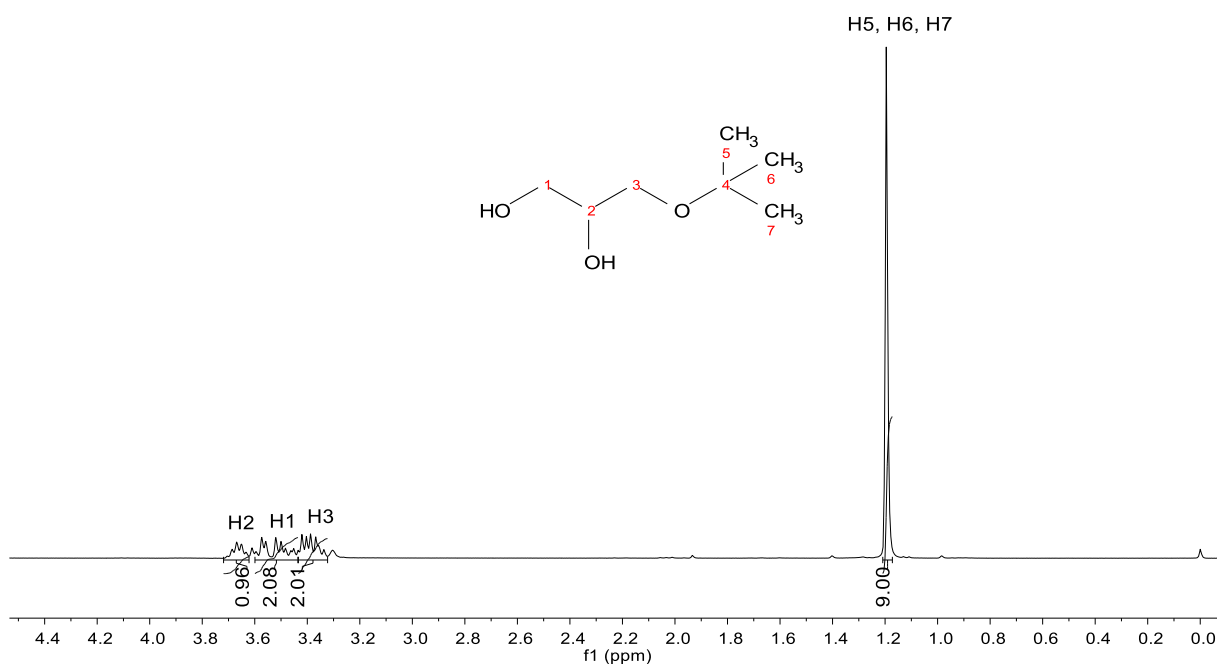


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H do MTBG (CD_3OD , 300 MHz).

No espectro acima, os sinais de ressonância dos hidrogênios H5, H6 e H7 estão presentes em 1,20 ppm na forma de um simpleto, compatível com a região de deslocamento químico típico de metilas.

O multiplete na região de 3,45-3,59 ppm foi integrado para 2 hidrogênios e foi atribuído aos hidrogênios H1, enquanto o multiplete na região de 3,34-3,43 ppm também integrado para 2 hidrogênios foi atribuído aos hidrogênios H3.

O multiplete na região de 3,36 - 3,71 ppm integra para 1 hidrogênio, sendo este sinal atribuído ao hidrogênio H2 da molécula, além disso, ele está mais desblindado que os demais. Os hidrogênios das hidroxilas estão ausentes no espectro de RMN de ^1H do MTBG, provavelmente, devido à troca destes hidrogênios com os deutérios do solvente utilizado na análise.

A análise do espectro de RMN de ^{13}C do MTBG (Figura 23) permitiu confirmar o número de carbonos presentes na molécula. As atribuições foram feitas de acordo com os deslocamentos químicos característicos de cada carbono.

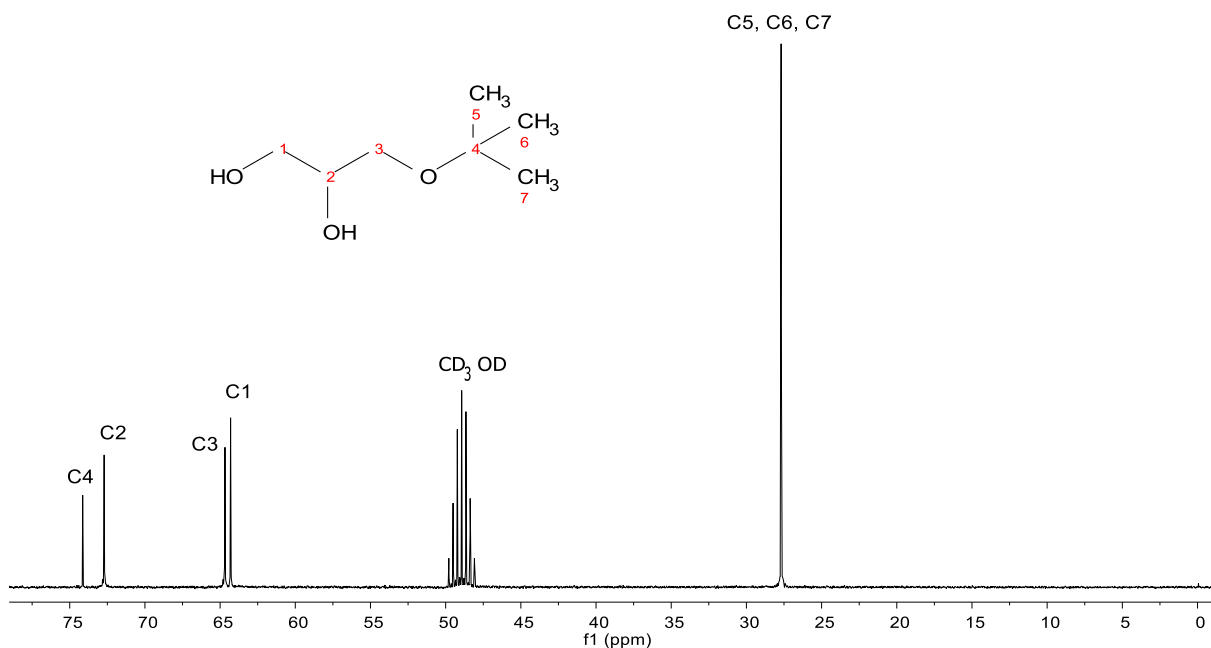


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C do MTBG (CD_3OD , 75,0 MHz).

O simpleto em δ 27,7 ppm é típico de metilas e foi atribuído aos carbonos metílicos C5, C6 e C7, uma vez que são carbonos equivalentes. Os carbonos C1 e C3 estão presentes em δ 64,3 e 64,7 ppm, respectivamente, pois o fato de estarem ligados a átomos de oxigênio faz com que os seus deslocamentos químicos sejam maiores que o esperado, por estarem mais desblindados. O δ 72,7 ppm foi atribuído ao carbono C2. O carbono C4 (δ 74,1 ppm) é o que possui maior deslocamento químico, sendo o carbono mais fortemente desblindado.

O espectro de massas do MTBG (Figura 24) foi obtido por CG - EM por impacto eletrônico, mas há ausência do pico do íon molecular.

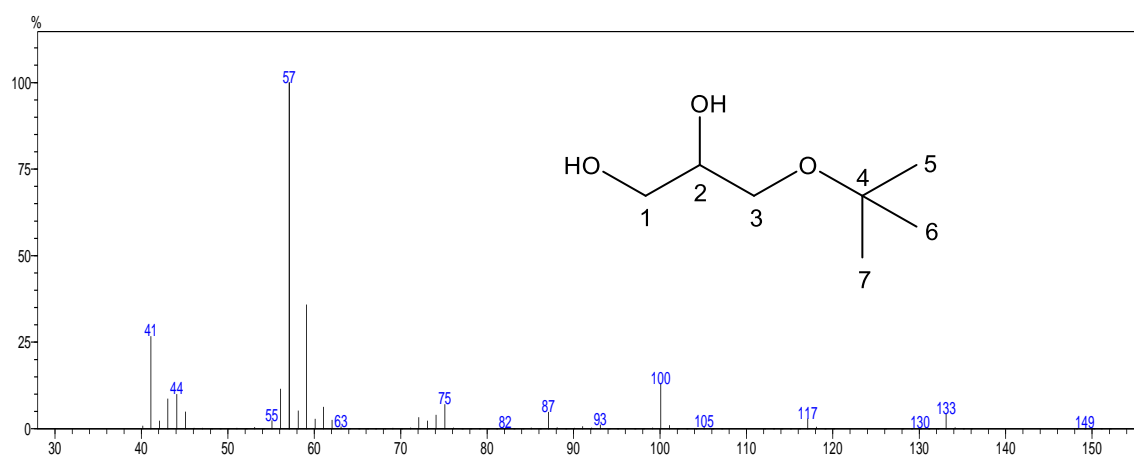


Figura 24. Espectro de massas (IE, 70 eV) do MTBG.

As propostas para as fragmentações da molécula de MTBG são observadas na Figura 25.

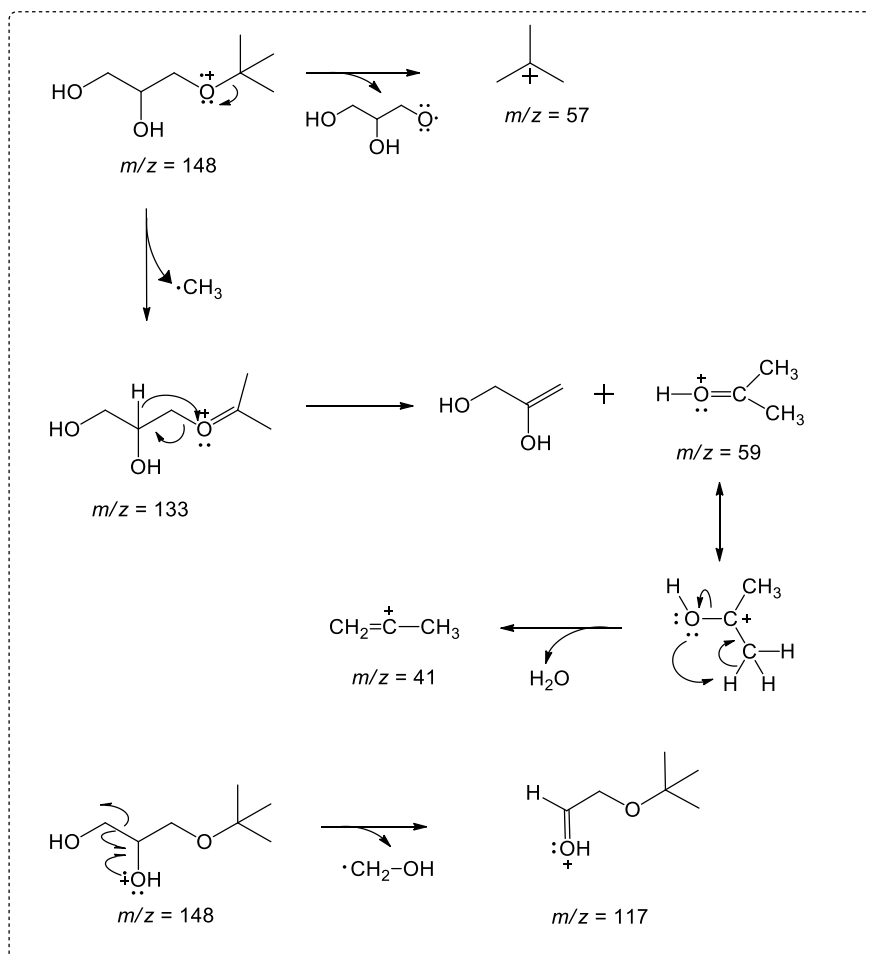


Figura 25. Proposta mecanística de fragmentação da molécula MTBG.

As fragmentações representadas acima explicam os principais picos presentes no espectro de massas para o mono- terc-butil éter de glicerol.

A interpretação do espectro experimental de FTIR (Figura 26) auxiliou na confirmação da estrutura do éter formado. A banda presente em 3371 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação O-H, que é intensa, visto que no composto estão presentes duas hidroxilas.

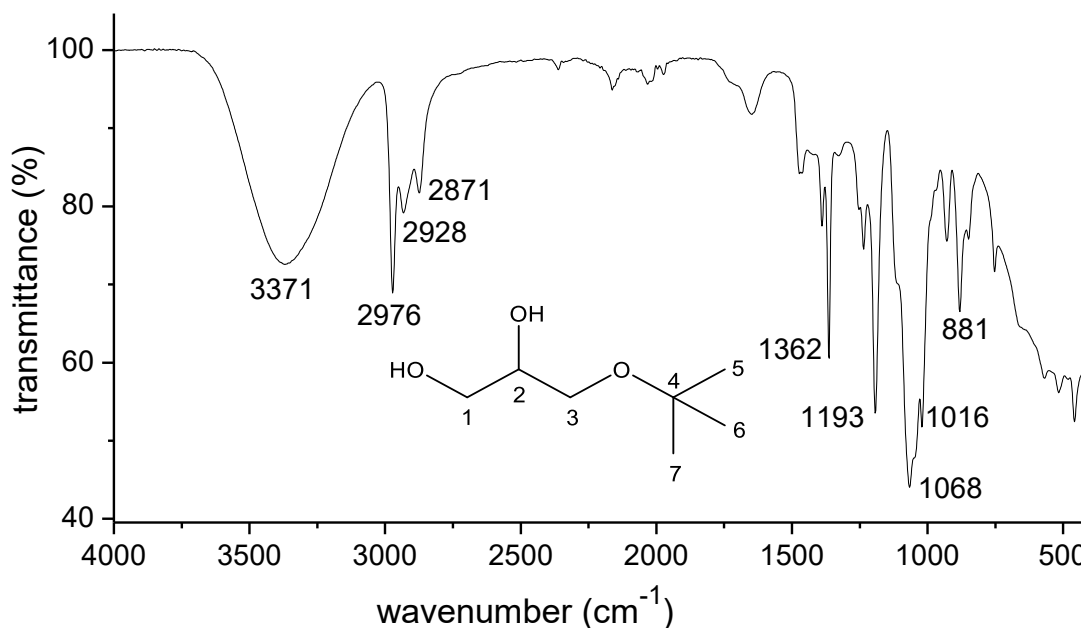


Figura 26. Espectro de FTIR do MTBG.

Bandas presentes nas regiões de 1976, 1928 e 2871 cm^{-1} referem-se aos estiramentos das ligações C-H de carbonos com hibridização sp^3 (CH_3 , CH_2 e CH, respectivamente). A banda presente em 1362 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular de carbonos alifáticos. A banda presente em 1068 cm^{-1} é característica de estiramento da ligação C-O de éter, evidenciando a ocorrência na reação de eterificação do glicerol. Já a banda em 881 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico $\nu(\text{C-O})$ com contribuição da ligação C-C do grupo terc-butil.

O DTBG foi identificado por CG-EM, onde os dados espectrais forneceram os seguintes valores de m/z / int. rel.: 57/ 100, 59/ 36, 41/ 27, 133/ 10, 75/ 9, 117/ 8, 129/ 7 (Figura 27). Esses dados experimentais estão condizentes com dados descritos por JAMRÓZ et al. (2007), que também possui picos similares aos dos produtos MTBG e TTBG, o que nos permite supor que se trata do produto dieterificado, o DTBG. O espectro de massas obtido para o DDTG está mostrado na Figura 27.

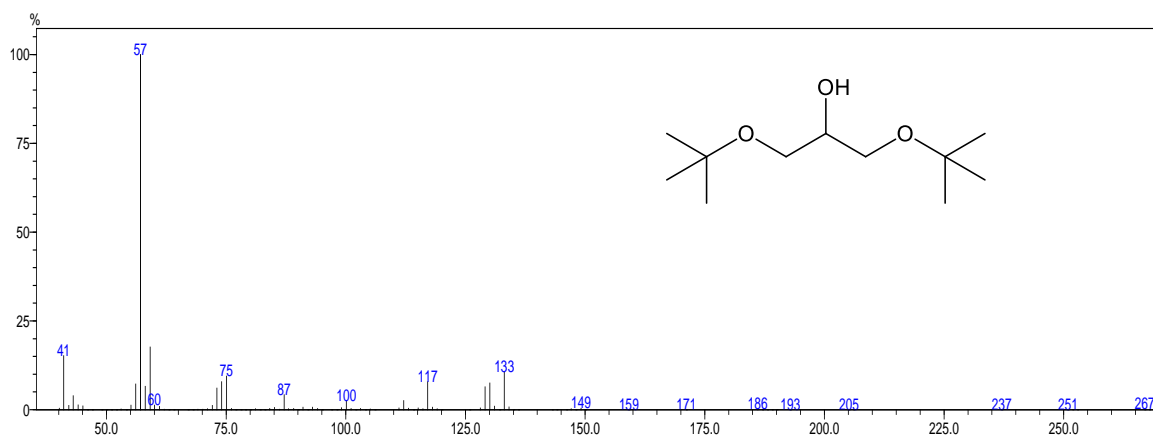


Figura 27. Produto dieterificado (DTBG) obtido a partir da funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico.

A seguir, são mostrados os dados espectroscópicos obtidos para o produto trieterificado, cuja estrutura está na Figura 28.

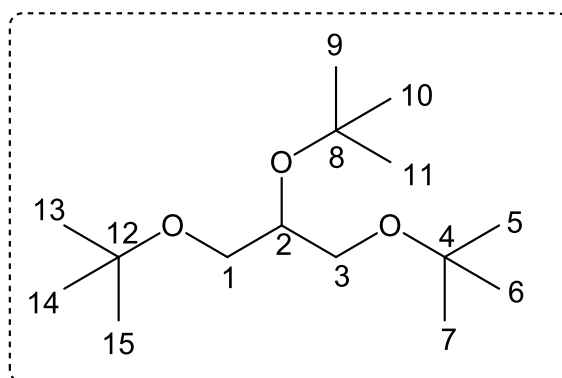


Figura 28. Produto trieterificado (TTBG) obtido a partir da funcionalização do glicerol com álcool terc-butílico.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD): δ (atribuição, integral, multiplicidade, constante de acoplamento) 1,18 (H9, H10, H11), 1,19 (H5, H6, H7, H13, H14, H15, 27H, s), 3,34-3,37 (H3, 2H, m), 3,40-3,44 (H1, 2H, m), 3,64-3,72 (H2, 1H, m).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): δ (atribuição): 26,4 (C5, C6, C7, C13, C14, C15), 27,4 (C9, C10, C11), 63,0 (C1, C3), 70,4 (C2), 72,7 (C4, C12), 73,8 (C8).

CG-EM/IE (m/z/ int. rel.): 57/ 100, 117/ 14, 41/ 12, 100/ 9, 56/4, 133/ 3.

FTIR/ATR (filme líquido – $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2967, 2924, 2855, 1743, 1362, 1255, 1193, 1080, 1024, 1024, 799.

O espectro de RMN de ^1H do TTBG (Figura 29) confirma o número de hidrogênios presentes na molécula.

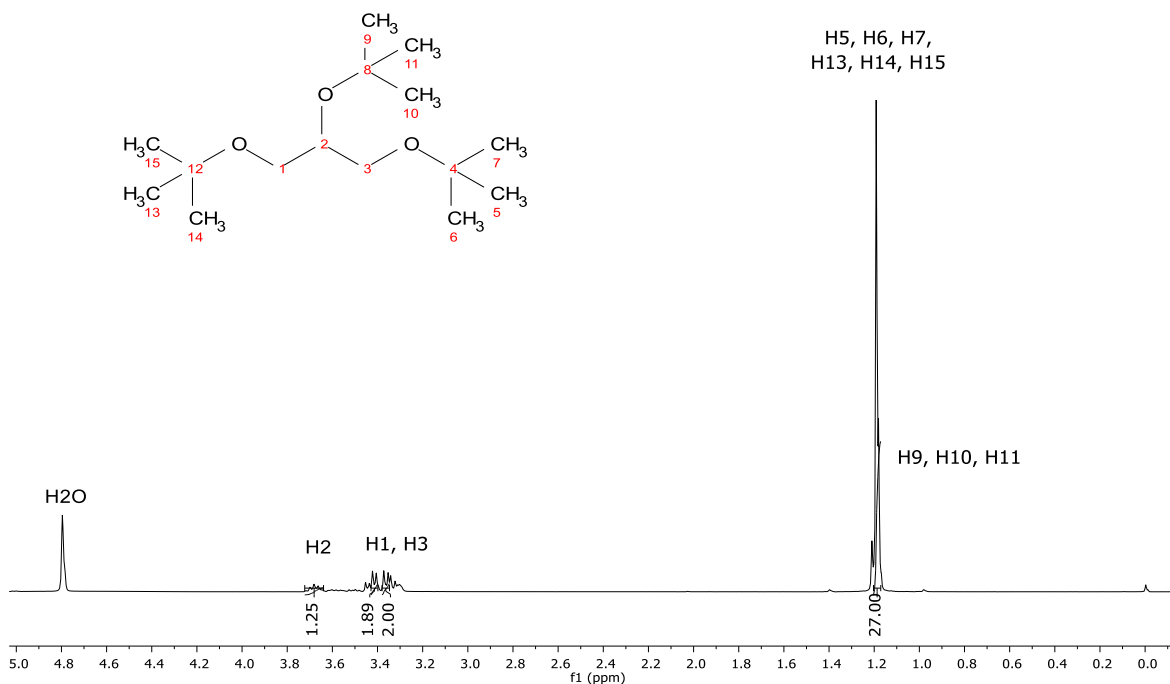


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H do TTBG (CD_3OD , 300 MHz).

O sinal presente em 4,8 é de água residual presente no metanol. Os sinais de ressonância dos hidrogênios H5, H6, H7, H9, H10, H11, H13, H14 e H15 estão presentes em 1,20 ppm na forma de simpletos, compatível com a região de deslocamento químico típico de metilas.

Há presença de multipletos na região de 3,35 – 3,43 ppm foi integrado para 2 hidrogênios cada foi atribuído aos hidrogênios H1 e H3 respectivamente. O multipletos, na região de 3,64 – 3,72 ppm, que integra para 1 hidrogênio, foi atribuído ao hidrogênio H2.

No espectro de RMN de ^{13}C do TTBG (Figura 30) foi possível confirmar o número de carbonos presentes na molécula. As atribuições foram feitas de acordo com os deslocamentos químicos característicos de cada carbono.

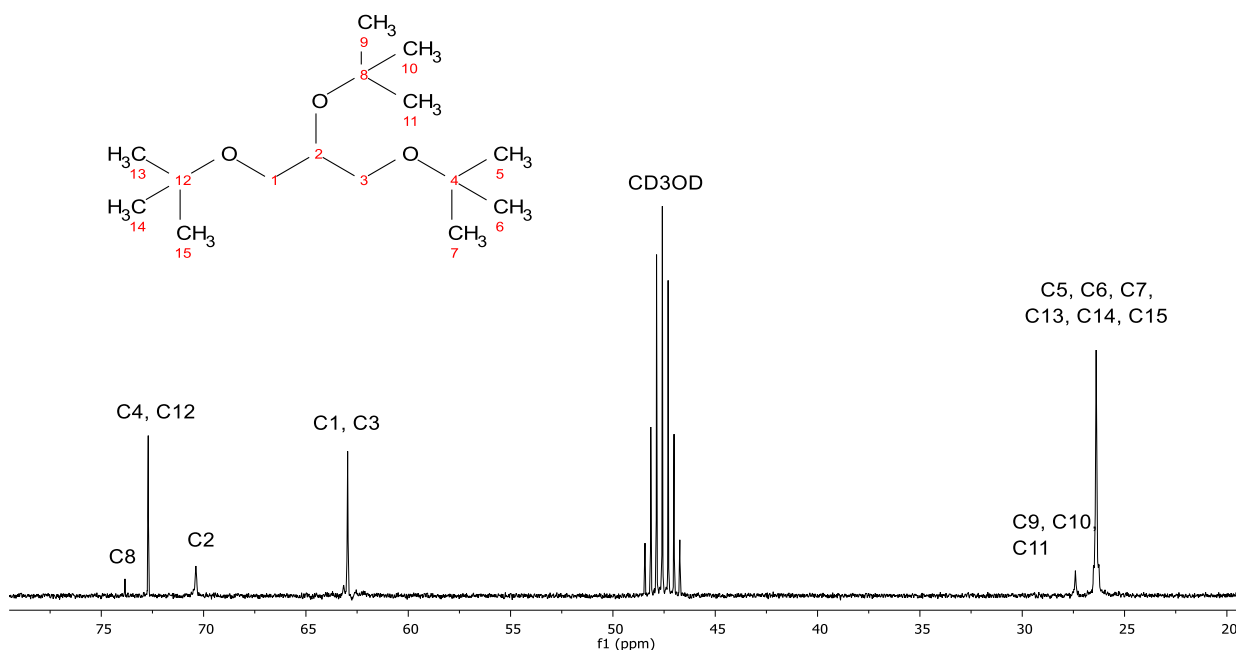


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C do TTBG (CD_3OD , 75,0 MHz).

Os sinais na região de 26,4 ppm são típicos de metilas e foi atribuído aos carbonos metílicos C5, C6, C7, C9, C10, C11, C13, C14 e C15. Os carbonos C1 e C3 são equivalentes e estão presentes em δ 62,96. O δ 70,3 foram atribuídos ao carbono C2, o carbono C4 e C12 estão presentes em δ 72,7 e o carbono mais fortemente desblindado, o C8 possui maior deslocamento químico (73,8 ppm).

A partir do espectro de massas (Figura 31), não foi observado o pico do íon molecular. Os principais fragmentos da molécula são similares aos do produto oxigenado MTBG. Ao comparar o espectro de massas do TTBG com dados da literatura, o espectro obtido é similar ao obtido por JAMRÓZ et al. (2007).

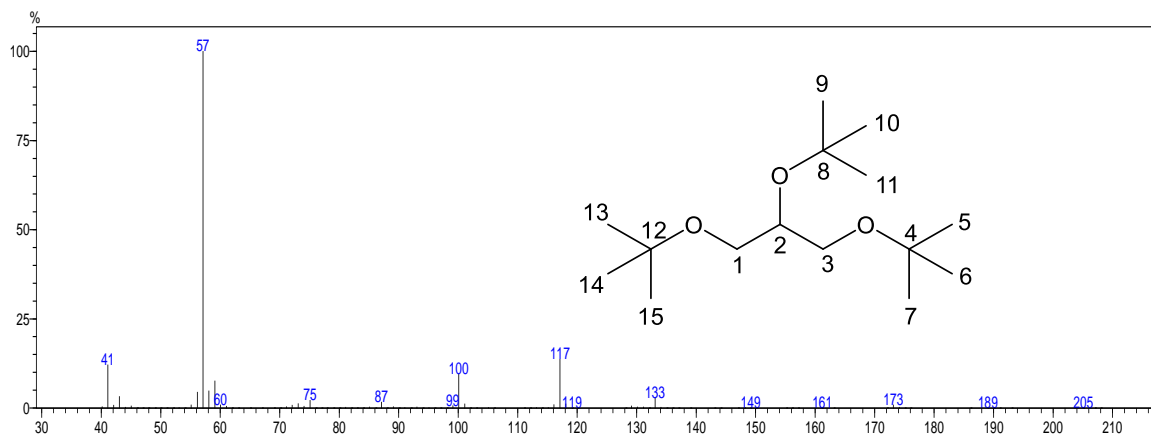


Figura 31. Espectro de massas (IE, 70 eV) do TTBG.

No espectro de FTIR obtido do TTBG (Figura 31), não há presença de nenhuma banda na região de 3400 cm^{-1} (característica de grupo hidroxila) evidenciando a formação do tri éter do glicerol.

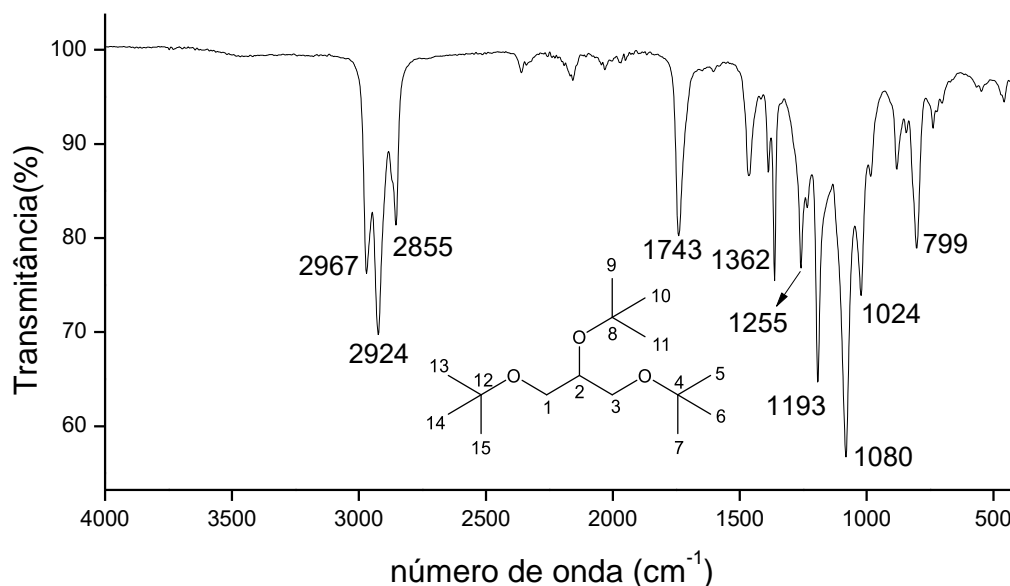


Figura 32. Espectro de FTIR do TTBG.

As bandas presentes em 2967 , 2924 e 2855 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações C-H de carbonos alifáticos (CH_3 , CH_2 e CH , respectivamente). A banda em 1743 cm^{-1} é supostamente atribuída ao acetato de etila, uma vez que o eluente usando na coluna cromatográfica de sílica continha este solvente. A banda presente em 1362 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular de carbono sp^3 . A banda presente em 1080 cm^{-1} é característica de estiramento da ligação C-O de éter, evidenciando a ocorrência na reação de eterificação do glicerol. Já a banda em 799 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico $\nu(\text{C-O})$ com contribuição da ligação C-C do grupo terc-butil.

5. Conclusão

A eficiência catalítica de seis diferentes heteropolissais de Sn(II) foi avaliada na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico pela primeira vez e a conversão do glicerol em terc-butil-glicerol éteres ocorreu com alta seletividade (acima de 90%) e rendimentos de cerca de 65 % quando a reação foi realizada a 100°C , com formação predominante do monoéter. Os resultados apontam que os heteropolicompostos de Sn(II) são promissores catalisadores ácidos para esta reação.

Além disso, estes sólidos possibilitaram a transformação de um material desvalorizado, o glicerol, em produtos com potenciais usos no mercado de surfactantes e de combustíveis a partir de um processo relativamente simples.

Os heteropolissais sintetizados foram mais seletivos na conversão do glicerol em éteres que os respectivos heteropoliácidos, mas a troca dos prótons por Sn(II) possibilitou que estes catalisadores ficassem insolúveis no meio reacional – exceto o $\text{Sn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$, que foi solúvel – motivo esse que facilita sua separação dos produtos da reação.

6. Referências

AGHBASHLO M.; DEMIRBAS A. Biodiesel: hopes and dreads. *Biofuel Research Journal*. V.10, p.379, 2016.

ALCAÑIZ-MONGE, J.; BAKKALI, B. E.; TRAUTWEIN, G.; REINOSO, S. Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 224, p. 194 – 203, 2018.

ALI, M. H.; MASHUD, M.; RUBEL, Md. R.; AHMAD, R. H. Biodiesel from Neem oils as an alternative fuel for diesel engine. *Procedia Engineering*. V. 56, p. 625 – 630, 2013.

ALIZADEH, M. H.; TAYEBEE, R.; MIRZAEI, M. Synthesis and characterization of tetraprotonium silicotungstic acid tetra-hydrate, a new organic-inorganic hybrid based on polyoxometallates. *Crystal Research Technology*. V. 43, p. 214 – 217, 2008.

ALMEIDA, L. S.; Síntese e caracterização do ácido 12-tungstofosfórico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, suportado em carvão ativado. Dissertação de Mestrado da Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

ALSALME, A. M.; WIPER, P. V.; KHIMYAK Y. Z.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. Solid acid catalysts based on $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface. *Journal of Catalysis*. V. 276, p. 181 – 189, 2010.

ANTAO, S. M. The crystal structure of tin sulphate, SnSO_4 , and comparison with isostructural SrSO_4 , PbSO_4 , and BaSO_4 . *Powder Diffraction*. V. 27, p. 179 – 183, 2012.

BARBOSA, L. C. A. Introdução à Química Orgânica. Ed. UFV, Viçosa, 2004.

BASAHHEL, S. N.; AHMED, N. S.; NARASIMHARAO, K.; MOKHTAR, M. Simple and efficient protocol for synthesis of pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-one derivatives over solid heteropolyacid catalysts. *RSC Advances*. V. 6, p. 11921 – 11932, 2016.

BEATRICE, C.; DI BLASIO, G.; LAZZARO, M.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; ASDRUBALI, F.; BALDINELLI, G.; PRESCIUTTI, A.; FANTOZZI, F.; BIDINI, G.; BARTOCCI, P. Technologies for energetic exploitation of biodiesel chain derived glycerol: Oxy-fuels production by catalytic conversion. *Applied Energy*. V. 102, p. 63 – 71, 2013.

BROWN, T. L.; LEMAY, E.; BURTON, J. B. *Química, a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, L.; FRUSTERI, F. Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. *Central European Journal of Chemistry*. V. 12, p. 1248 – 1254, 2014.

CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, L.; FRUSTERI, F. Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. *Central European Journal of Chemistry*. V.12, p. 1248 – 1254, 2014.

CAR, P-E.; PATZKE, G. R. The fascination of polyoxometalate chemistry. *Inorganics*. V. 3, p. 511 – 515, 2015.

CELDEIRA, P. A.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; BOSCO, S. M. D.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. *Applied Catalysis A: General*. V. 478, p. 90 - 106, 2014.

CHANG, J-S.; CHEN, D-H. Optimization on the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 42, p. 760 – 767, 2011.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley, Weinheim, 2003.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic Chemistry*. 2 ed. Oxford: University Press, 2000.

COPÉRET, C.; COMAS-VIVES, A.; CONLEY, M. P.; ESTES, D. P.; FEDOROV, A.; MOLGEL, V.; NAGAE, H.; NUÑEZ-ZARUR, F.; ZHIZHKO, P. A. Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward SingleSite Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities. *Chemical Reviews*. V. 116, p. 323 – 421, 2016.

CORMA, A.; RENZ, M. A General Method for the Preparation of Ethers Using WaterResistant Solid Lewis Acids. *Angewandte Chemie*. V.119, p. 302 – 304, 2007.

CUSICK, D. Fossil Fuel Use Continues to Rise. *Scientific American*, 2013. Disponível em: <<https://www.scientificamerican.com/article/fossil-fuel-use-continues-to-rise>>. Acesso em 06 jan. 2018.

DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A.; LELES, L. C. A.; PEREIRA, U. A. Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃ - catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 422, p. 69 – 83, 2016

DA SILVA, M. J.; CHAVES, D. M. SnCl₂-catalyzed synthesis of carbamates from renewable origin alcohols. *Chemical Papers*. V. X, p. 1 – 12, 2017.

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

DABDOUB, M.J., BRONZEL, J.L., RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*. V. 32, n.3, p.776 – 792, 2009.

DALE, B. E.; ANDERSON, J. E.; BROWN, R.; CSONKA, S.; DALE, V. H.; HERWICH, G.; JACKSON, R. D.; JORDAN, N.; KAFFKA, S.; KLINE, K. L.; LYND, L. R.; MALMSTROM, C.; ONG, R. G.; RICHARD, T. L.; TAYLON, C.; WANG, M. Q. Take a close look: Biofuels can support Environmental, economic and social goals. *Environmental Science e Technology*. V. 48, n.13, p.7200 – 7203, 2014.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*. V.49, p. 125 – 130, 2008.

DIAS, H. P.; MENINI, L. Oxidação catalítica de substratos orgânicos de origem natural na síntese de produtos de Química Fina. V Jornada de Iniciação Científica, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2010.

DONALDSON, J. D.; PUXLEY, D. C. The Crystal Structure of Tin(II) Sulphate. *Acta Crystallographica Section B*. V. 28, p. 864, 1972.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. *Catalysis Today*. V. 195, p. 14 – 21, 2012.

EL-ARABY, R.; AMIN, A.; EL MORSI, A. K.; EL-IBIARI, N. N.; EL-DIWANI. Study on the characteristics os palm oil-biodiesel-diesel fuel blend. *Egyptian Journal os Petroleum*. V.x, p.xxx – xxx, 2017.

FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification. *Catalysis Today*. V. 289, p. 70 – 77, 2017.

FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; DI BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by terc-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Appllied Catalysis A: General*. V. 367, p. 77 – 83, 2009.

FUHRMANN, E.; TALBIERSKY, J. Synthesis of alkyl aryl ethers by catalytic Williamson ether synthesis with weak alkylation agents. *Organic Process Research & Development* . V. 9, p. 206 – 211, 2005.

GATES, B. *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.

GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Selective Etherification of Glycerol over Heterogeneous Mixed Oxide Catalyst: Optimization of Reaction Parameters. *Chemical Engineering and Science*. V. 1, p. 79 – 86, 2013.

GONÇALVES, M.; SOLER, F. C.; ISODA, N.; CARVALHO, W. A.; MANDELLI, D.; SEPÚLVEDA, J. Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtainedfrom coffee ground wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 60, p. 294 – 301, 2016.

GONZÁLEZ, M. D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with alcohol terc-butílico by modifying zeolites. *Applied Catalysis A: General*. V. 450, p. 178 – 188, 2013.

HAMID, S. B. A.; DAUD, N. A.; SUPPIAH, D. D.; YEHYA, W. A.; SUDARSANAM, P.; BHARGAVA, S. K. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over $M^{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (M = Cs, Rb and K) phosphotungstic acids: Effect of substituted alkali metals. *Polyhedron*. V. 120, p. 154 – 162, 2016.

HARRISON, P. G.; HAYLETT, B. J.; KING, T. J. The Crystal and Molecular Structure of Dichloro(thiourea)tin(II). *Inorganica Chimica Acta*. V. 75, p. 259-264, 1983.

Huang, R.; Kim, E. Y. Catalytic synthesis of glycerol terc-butyl ethers as fuel additives from the biodiesel by-product glycerol. *Journal of Chemistry*. V. 2015, p. 1 – 6, 2015.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 31, p. 446 – 471, 2014.

JAMRÓZ, M. E.; JAROSZ, M.; WITOWSKA-JAROSZ, J.; BEDNAREK, E.; TECZA, W.; JAMRÓZ, M. H.; CZ. DOBROWOLSKI, J.; KIJÉNSKI, J. Mono-, di-, and tri-terc-butyl ethers of glycerol: A molecular spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*. V. 67, p. 980 – 988, 2007.

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

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*. V. 306, p. 128 – 133, 2006.

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

KITANO, M.; NAKAJIMA, K.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M. Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst. *Journal of the American Chemical Society*. V. 132, p. 6622 – 6623, 2010.

KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, M.; BAJUS, M.; Chemical Paper. V. 60, n. 3, p. 224 – 230, 2006.

KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, M.; HAJÉCOVÁ, E.; BAJUS, M. Etherification of glycerol. Petroleum and Coal. V. 15, p. 54 – 57, 2003.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. Chemical Review. V. 98, p. 171 – 198, 1998.

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

LI, L.; LIU, B.; WU, Z.; YUAN, X.; LUO, H. Preparation of Keggin-type mono-lacunary phosphotungstic-ammonium salt and its catalytic performance in ammoximation of cyclohexanone. Chemical Engineering Journal. V. 280, p. 670 – 676, 2015.

LIU, F.; VIGIER, K. O.; PERA-TITUS, M.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J.-M.; DECAMPO, F.; JÉRÔMO, F. Catalytic etherification of glycerol with short chain alkyl alcohols in the presence of Lewis acids. Green Chemistry. V. 15, p. 901 – 909, 2013.

LIU, J.; YANG, B.; YI, C. Kinetic study of glycerol etherification with isobutene. Industrial & Engineering Chemistry Research. V. 52, p. 3742 – 3751, 2013.

LOTTI, M.; PLEISS, J.; FERRER, P. Effects of methanol on lipases: molecular, kinetic and process issues in the production of biodiesel. Biotechnology Journal. V. 10, p. 22 – 30, 2015.

MAGAR, S.; KAMBLE, S.; MOHANRAJ, G. T.; JANA, S. K.; RODE, C. Solid acid catalyzed etherification of glycerol to potential fuel additives. Energy and Fuel. V. 31, p. 12272 – 12277, 2017.

MARTÍNEZ, G.; SÁNCHEZ, N.; ENCIMAR, J. M.; GONZALÉZ, J. F. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. Biomass and Bioenergy. V. 63, p. 22 – 32, 2014.

MATTOS, F. C. G.; CARVALHO, E. N. C. B.; FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Acidity and Characterization of 12-

Tungstophosphoric Acid Supported on Silica-Alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 28, n. 2, p. 336 – 347, 2017.

MELERO, J. A.; VICENTE, G.; PANIAGA, M.; MORALES, G.; MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Technology*. V. 103, p. 142 – 151, 2012.

Melhora o cenário para a produção de biodiesel no Brasil, 2016. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/melhora-cenario-producao-biodiesel-brasil-131216.htm>>. Acesso em: 03 jan. 2018.

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

MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino e óleo vegetal. *Enciclopédia Biosfera*. V.7, n.12, p.1 – 26, 2011.

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

MISONO, M.; ONO, I.; KOYANO, G.; AOSHIMA, A. Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media. *Pure and Applied Chemistry*. V. 72, n. 7, p. 1305 – 1311, 2000.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review*. V. 98, p. 199 – 217, 1998.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. V. 32, n. 3, p. 639 – 648, 2009.

MRAVEC, D.; TURAN, A.; FILKOVÁ, A.; MIKESKOVÁ, N.; VOLKOVICSOVÁ, E.; ONYESTYÁK, G.; HARNOS S.; LÓNYI, F.; VALYON, J.; KASZONYI, A. Catalytic etherification of bioglycerol with bioethanol over H-Beta, H-Y and H-MOR zeolites. *Fuel Processing Technology*. V. 159, p. 111 – 117, 2017.

NIMONIYA, W.; SADAKANE, M.; MATSUOKA, S.; KANAMURA, H.; NAITOU, H.; UEDA, W. An efficient synthesis of α -acyloxyacrylate esters as candidate monomers

for bio-based polymers by heteropolyacid-catalyzed acylation of pyruvate esters. *Green Chemistry*. V. 11, 1666 – 1674, 2009.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C. D. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*. V. 46, p. 4434 – 4440, 2007.

PANSURIYA, M. A.; SAVANT, M. M.; BHUVA, C. V.; KAPURIYA, N.; SINGH, J.; NALIAPARA, J. Y. Cation Exchange Resin (Indion 130): An Efficient, Environment Friendly and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Biginelli Condensation. *Letters in Organic Chemistry*. V. 6, p. 619 – 623, 2009.

PATEL, A.; NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATHAN, S. Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress. *Catalysis Reviews*. V. 58, p. 1 – 35, 2016.

PICO, M. P.; ROSAS, J. M.; RODRIGUÉZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Glycerol etherification over acid exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *Journal of Chemical Technology and biotechnology*. V. 88, p. 2027 – 2038, 2013.

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

POBLET, J. P.; LÓPEZ, X.; BO, C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. *Chemical Society Reviews*. V. 32, p. 297 – 308, 2003.

POPA, A.; SASCA, V.; BAJUK-BOGDANOVI, D.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I. Synthesis, characterization and thermal stability of cobalt salts of Keggin-type heteropolyacids supported on mesoporous sílica. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 126, p. 1567–1577, 2016.

SAMPAIO, R. M.; BONACELLI, M. B. M. Energia, tecnologia e instituições: a produção de biodiesel no Brasil. In: Congresso Latino-Iberoamericano de Gestão da Tecnologia. XVI, 2016, Porto Alegre. Disponível em: <<http://altec2015.nitec.co/altec/papers/456.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2018.

SANTOS, J. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; GARCIA, F. A. C.; MACEDO, J. L. Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization. *Applied Catalysis A: General*. V. 394, p. 138 - 148, 2011.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.

SCHWENGBER, C. A.; ALVES, H. J.; SCHAFFNER, R. A.; SILVA, F. A.; SEQUINEL, F.; BACH, V. R.; FERRACIN, R. J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 58, p. 259 - 266, 2016.

SELVAKUMAR, K.; Shanmugaprabha, T.; Annapoorani, R.; Sami, P. One-Pot Three-Component Synthesis of Bis(Indolyl)methanes Under Solvent-Free Condition Using Heteropoly-11-Tungsto-1- Vanadophosphoric Acid Supported on Natural Clay as Catalyst. *Synthetic Communications*. V. 47, p. 1 - 35, 2017.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*. V. 38, n.3, p. 843 - 851, 2008.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R. A.; ROUQUEROL J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. V. 57, p. 603 - 619, 1985.

Soja em Números, 2017. <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acessado em: 03 jan. 2018.

SRINIVAS, M.; RAVEENDRA, G.; PARAMESWARAM, G.; PRASSAD, P.S. S.; LINGAIAH, N. Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with álcool terc-butílico to synthesize biofuel additives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 413, p. 7 - 14, 2016.

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

SUTTER, M.; SILVA, E.; DUGUET, N.; RAOUL, Y.; METÁY, E.; LEMAIRE, M. Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies. *Chemical Reviews*. V. 16, n.115, p. 8609 - 8651, 2015.

TAGUSAGAWA, C.; TAKAGAKI, A.; IGUCHI, A.; TAKANABE, K.; KONDO, J. N.; EBITANI, K.; HAYASHI, S.; TATSUMI, T.; DOMEN, K. Highly Active Mesoporous Nb–W Oxide Solid-Acid Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*. V. 122, p. 1146 – 1150, 2010.

TANABE, K.; HOLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 181, p. 399 – 434, 1999.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*. V. 24, p. 808 - 818, 2001.

THOMMES M.; KANEKO K.; NEIMARK A. V.; OLIVIER J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO F.; ROUQUEROL J.; SING K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. V. 87, p. 1051 - 1070, 2015.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Valorização do glicerol, 2010. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/020/direto-do-laboratorio-20.htm>>. Acessado em: 06 jan. 2018.

VEDEJS, E. *Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, EUA, 2016.

VEIGA, P. M.; VELOSO, C. O.; DIAS, A. G.; HENRIQUES, C. A. Identification of ethyl and t-butyl glyceryl ethers using gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 29, p. 1328 - 1238, 2018.

VIEIRA, I. C. M. S. S.; *Novos compostos com polioxometalatos: síntese, caracterização e aplicações em catálise oxidativa*. Dissertação de Mestrado da Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.

VISWANADHAM, B.; NAGARAJU, N.; ROHITHA, C. N.; VISWANADHAM, V.; CHARY, K. V. R. Synthesis, Characterization and Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein Over Phosphotungstic Acid Supported Y-Zeolite Catalysts. *Catalysis Letters*. V. 148, p. 397 - 408, 2018.

YANG, F.; LIU, Q.; BAI, X.; DU, Y. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology*. V. 102, p. 3424 - 3429, 2011.

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

ZIARANI, G. M.; LASHGARI, N.; BADIEI, A. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) as solid acid catalyst in organic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 397, p. 166 -191, 2015.

ZMOHSIN, R.; MAJID, Z. A.; SHIHANAN, A. H.; NASRI, N. S.; SHARER, Z. Effect of biodiesel blends on engine performance and exhaust emission for diesel dual fuel engine. *Energy Conversion and Management*. V. 88, p. 821 - 828, 2014.

Capítulo II

Heteropolissais de Fe(III) como catalisadores em reações de eterificação do glicerol

RESUMO

No Capítulo I deste trabalho, estudou-se a eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por heteropolissais de Sn(II), um metal representativo. Aqui, a eterificação do glicerol foi catalisada por heteropolissais de Fe(III), um metal de transição. Foram sintetizados, caracterizados e avaliadas a atividade de três heteropolissais de Fe(III) ($\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$). O $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ destacou-se nos ensaios catalíticos preliminares e foi selecionado para o estudo do efeito dos principais parâmetros de reação na conversão, na seletividade e no rendimento dos produtos da reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico, tais como a quantidade de catalisador, a razão molar dos reagentes e a temperatura. A maior conversão do glicerol foi conseguida a 90 °C, com 10 % m/m de $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e com uma razão molar glicerol: álcool terc-butílico de 1:8. Nestas condições a seletividade de 90 % para os éteres de glicerol foi obtida, formando majoritariamente o monoéter de glicerol. Diferentemente dos estudos realizados com os heteropolissais de Sn(II), os heteropolissais de Fe(II) foram tratados termicamente a 150°C e foram solúveis no meio reacional. Os produtos obtidos na reação de eterificação do glicerol catalisada por Fe-heteropoliácidos foram os mesmos obtidos quando a reação foi catalisada por Sn-heteropoliácidos. Os catalisadores foram devidamente caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X, titulação potenciométrica, termogravimetria e adsorção/dessorção de N_2 .

ABSTRACT

In Chapter I of this work, the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalyzed by Sn (II) heteropolysalts, a representative metal, was studied. Here, the etherification of glycerol was catalyzed by heteropolysaccharides of Fe (III), a transition metal. The activity of three heteropolyacid salts of Fe (III) ($\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$, $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ and $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$) were synthesized, characterized and evaluated. $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ was highlighted in the preliminary catalytic assays and was selected for the study of the effect of the main reaction parameters on the conversion, selectivity and yield of the products of the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol, such as the amount of catalyst, the molar ratio of the reactants and the temperature. Further conversion of the glycerol was achieved at 90 °C with 10% w / w $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ and with a molar ratio glycerol: tert-butyl alcohol of 1: 8. Under these conditions the selectivity of 90% for the glycerol ethers was obtained, forming the glycerol monoether. Unlike the studies carried out with Sn(II) heteropolysalts, Fe(II) heteropolysalts were heat treated at 150 °C and were soluble in the reaction medium. The products obtained in the etherification reaction of glycerol Fe-heteropolyacids catalyzed were the same ones obtained when the reaction was carried out in the presence of Sn-heteropolyacids. The catalysts were properly characterized by the techniques of infrared spectroscopy in the infrared region, X-ray diffraction, potentiometric titration, thermogravimetry and adsorption/desorption of N_2 .

1. Introdução

Os catalisadores são extremamente importantes e fundamentais na maioria dos processos industriais existentes. No setor energético, os catalisadores exercem papel chave e estão presentes em diferentes procedimentos, por exemplo, nas etapas de craqueamento e refino do petróleo (JUNIOR, 2003), no processo Fischer-Tropsch (DRY e MARK, 2002), na produção de biodiesel (MARDHIAH et al., 2017) e na obtenção do gás de síntese (AGRAFIOTIS et al., 2014).

Os processos catalíticos são atrativos tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista econômico, pois os catalisadores contribuem com a redução de subprodutos/efluentes de uma reação, permitem que os produtos de interesse sejam formados seletivamente e com menor gasto de energia e possibilitam o aumento do rendimento de uma reação (SCHMAL, 2011).

Algumas reações geram subprodutos que têm aplicação em outros setores industriais, é o caso da produção de biodiesel, que tem o glicerol como principal coproduto e este utilizado em indústrias de cosméticos e alimentos, por exemplo. Como a demanda por biodiesel é crescente, a geração de glicerol vem saturando o mercado e tem se tornado um grande problema ambiental. Devido à fartura de glicerol no mercado, as rotas de valorização para este produto químico representam grandes desafios aos pesquisadores, bem como o uso de catalisadores para transformá-lo em produtos de maior valor de mercado que seja interessante tanto para o setor industrial quanto para o meio ambiente.

Desse modo, a funcionalização do glicerol em éteres torna-se uma alternativa que estimula a pesquisa, pois estes produtos têm aplicação nos setores de combustíveis (diéter e triéter) e de surfactantes (monoéter).

A modificação do glicerol em éteres ocorre na presença de catalisadores sólidos ácidos. Neste contexto, os heteropoliácidos (HPAs) e seus derivados, superácidos notáveis de elevada acidez e elevada estabilidade térmica, estão presentes em diferentes processos catalíticos destacados na literatura, por exemplo, em reações de acetilação do glicerol (DA SILVA et al., 2016), esterificação do n-butanol (FREITAS et al., 2016) e oxidação de álcoois terpênicos (DA SILVA et al., 2018).

É conhecida a atividade dos HPAs que têm seus prótons trocados por cátions metálicos em vários processos catalíticos, mas não foram encontrados relatos

bibliográficos sobre o uso de heteropolissais de Sn(II) e Fe(III) em reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. Portanto, foram exploradas as atividades catalíticas dos heteropolissais de Sn(II) no Capítulo I e dos heteropolissais de Fe(III) no Capítulo II desta tese.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Sintetizar e avaliar a atividade catalítica de heteropolissais de Fe(III) em reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico visando obter éteres de glicerol com alta seletividade.

2.2. Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar os sais FePW, FeSiW e FePMo usando as diferentes técnicas: espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X, titulação potenciométrica, termogravimetria, dessorção/adsorção de N₂ e por análise de raios-X por energia dispersiva;
- ❖ Avaliar o efeito do ânion de Keggin, a quantidade de catalisador, a razão molar dos reagentes e o efeito da temperatura na reação de eterificação do glicerol na presença de heteropolissais de Fe(III).

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram adquiridos de fontes comerciais e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

O glicerol (99,5 %) e o dodecano (99 %) foram adquiridos junto à Vetec. O álcool terc-butílico (99,5 %), Fe(NO₃)₃.9H₂O (98 %), H₃PW₁₂O₄₀.nH₂O (99,9 %), H₄SiW₁₂O₄₀.nH₂O (99,9 %) e H₃PMo₁₂O₄₀.nH₂O (99,9 %) foram adquiridos junto à Sigma Aldrich.

3.2. Procedimento reacional e síntese dos catalisadores

O procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico e a síntese dos catalisadores foram realizados de modo análogo ao do Capítulo I (item 3.2 e 3.3, página 15). Porém, neste Capítulo, os heteropolissais foram tratados termicamente a 150°C.

3.3. Técnicas utilizadas

As técnicas utilizadas para o monitoramento das reações bem como para a caracterização dos éteres do glicerol e caracterização dos catalisadores foram as mesmas utilizadas no Capítulo I (itens 3.5.1 - 3.5.8, páginas 16 - 17).

3.3.1. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

A análise elementar dos heteropolissais de Fe(III) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do departamento de Física da UFV. As análises foram realizadas em um espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDS) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) usando um JEOL JSM 6010LA SEM. Todas as imagens e espectros EDS foram adquiridos usando uma tensão de aceleração de 20kV e 10 mm de distância de trabalho. A janela do detector (EDS) é de Berílio.

3.4. Quantificação dos produtos da reação

O monitoramento das reações foi realizado através de análises por cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização de chama (FID) de alíquotas retiradas ao final de cada reação. O percentual de conversão foi estimado com base na área do pico cromatográfico do glicerol residual e foi comparado com as áreas obtidas na curva analítica construída com soluções preparadas de glicerol em álcool terc-butílico em diferentes concentrações. A equação linear da curva analítica obtida correlaciona a área do pico do glicerol no CG com sua concentração (Figura 1).

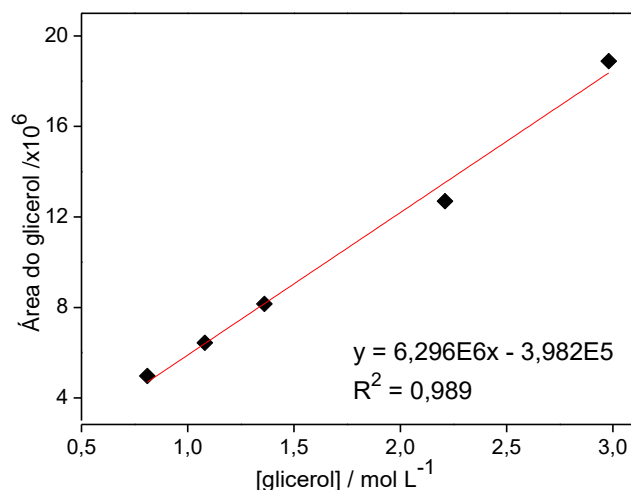


Figura 1. Curva analítica do glicerol construída via análise por cromatografia gasosa.

O cálculo da porcentagem de conversão do glicerol e os cálculos da porcentagem de seletividade e do rendimento dos produtos formados na reação de eterificação do glicerol foram feitos da mesma maneira descrita no Capítulo I (item 3.8, página 19).

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos sais sintetizados

Após realizar a síntese dos heteropolissais, $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (FePW), $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ (FeSiW) e $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ (FePMo), tratá-los termicamente a 150 °C, os mesmos foram caracterizados por diferentes técnicas e tiveram sua atividade catalítica avaliada.

4.1.1. Medidas espectroscópicas obtidas na região do infravermelho com Transformada de Fourier

A fim de saber se o cátion Fe^{3+} influencia na estrutura primária do ânion de Keggin quando o próton é trocado por ele, foi realizada a análise espectroscópica na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

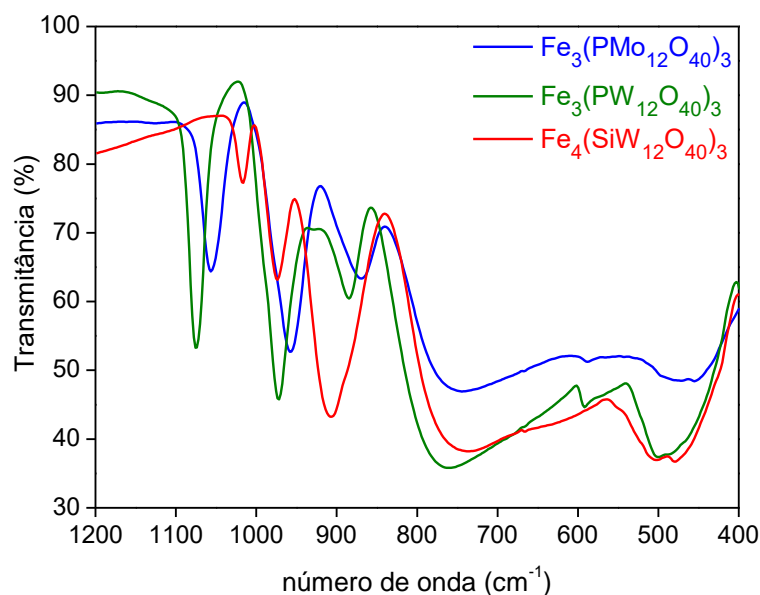


Figura 2. Espectros dos heteropolícompostos de Fe(III) adquiridos por FTIR.

Todos os catalisadores sintetizados apresentaram as bandas correspondentes às vibrações características das principais ligações exibidas na estrutura do ânion de Keggin, sendo estas vibrações fortemente presentes na região de 1200 - 400 cm^{-1} . Portanto, a inserção do cátion Fe^{3+} no lugar dos prótons não alterou a estrutura do ânion de Keggin.

As bandas presentes na região de 1075, 1057 e 1016 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações P-O dos sais $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ e à ligação Si-O do sal $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$. Bandas de absorção em números de onda de 972 e 958 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos das ligações M=Ot (Ot = oxigênio terminal), já as bandas observadas nas frequências de 907, 884 e 871 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos das ligações M-Ov-M (Ov = oxigênio do vértice). Bandas presentes na região de 761, 746 e 734 cm^{-1} foram atribuídas às ligações M-Oa-M (Oa = oxigênio das arestas), sendo M = W ou Mo. Todas as bandas presentes nos heteropolissais de Fe(III) são condizentes com dados encontrados na literatura (SRIKANTH et al., 2016; MU et al., 2015; BORDOLOI et al., 2008).

4.1.2. Análise termogravimétrica

A partir das curvas presentes na Figura 5 determinou-se o número de moléculas de água presente em cada heteropolícomposto de Fe(III).

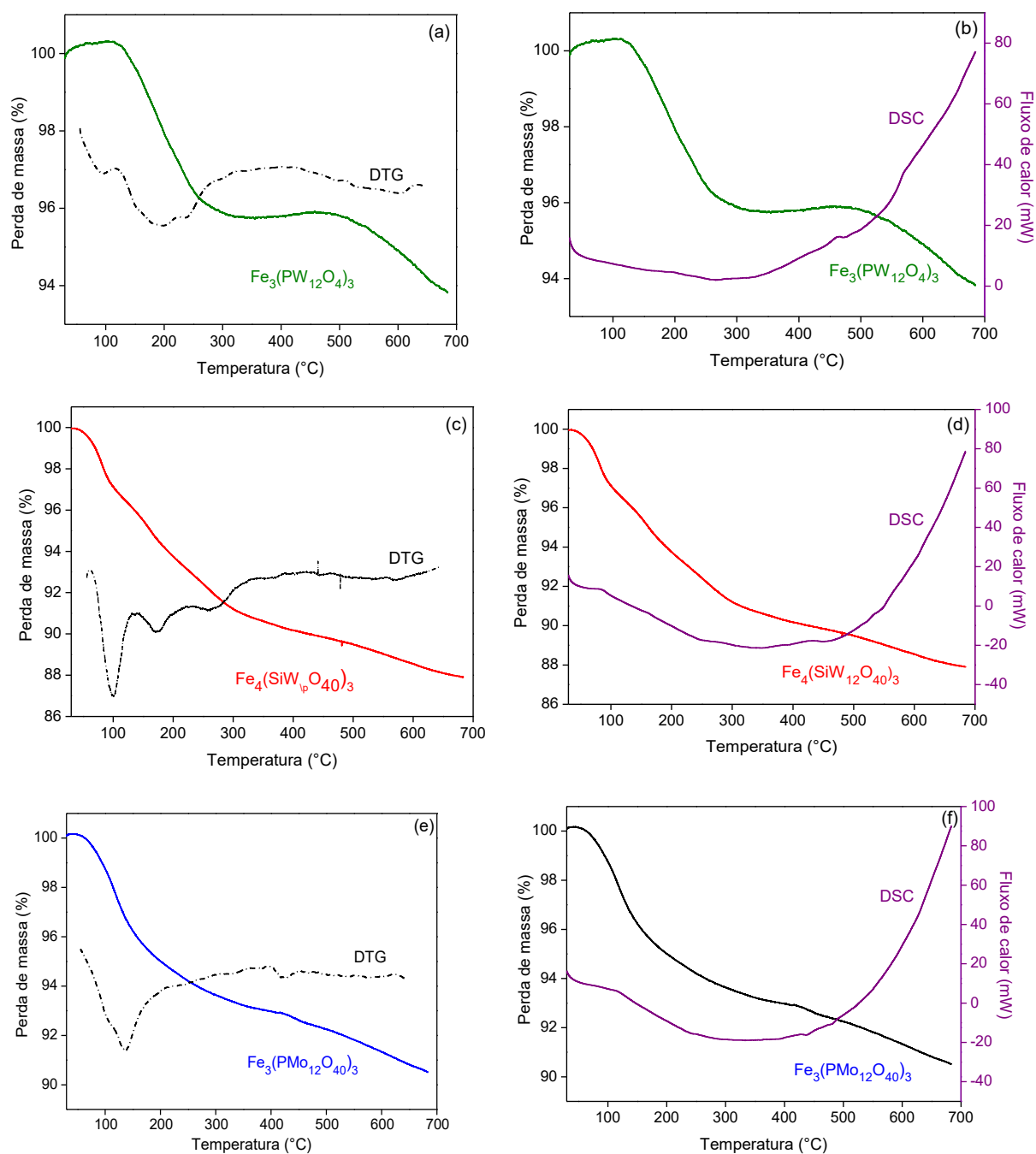


Figura 3. Curvas de TG/DTG e curvas DSC dos heteropolissais de Fe(III).

A partir das curvas TG/DTG (a, c, e) nota-se que os heteropolissais de Fe(III) perderam massa até à temperatura de 336 °C e estas perdas foram atribuídas às moléculas de águas. As faixas de temperatura de 30 - 150 °C corresponde a perda de moléculas de águas fisissorvidas na superfície do material e eventos após esta faixa até 340°C corresponde a perda de águas de coordenação, que pode estar associada à rede cristalina da estrutura secundária do heteropolissais (MATTOS et al., 2017). Após 375 °C inicia-se a decomposição do ânion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$,

seguido do $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ e do $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, que com a alta temperatura degradam-se em óxidos (Alsalmé et al., 2010).

O cálculo da quantidade de água perdida para cada catalisador foi realizado através das curvas TG e foram realizados da mesma maneira que foram feitos no Capítulo I (item 4.1.2, página 24). Os valores encontrados foram apresentados na Tabela 1 e os eventos de perda de água foram definidos a partir das curvas da derivada primeira da curva de perda de massa (DTG).

Tabela 1. Faixas de temperatura e o número de perdas de molécula de água medidas a partir de curvas termogravimétricas para os heteropolissais de Fe(III).

Catalisadores	T (°C)	-H ₂ O	T (°C)	-H ₂ O	H ₂ O total
	1º evento		2º evento		
Fe ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₃	30-100	0	100-320	7	7
Fe ₄ (SiW ₁₂ O ₄₀) ₃	30-117	6	120-336	9	15
Fe ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₃	30-220	6	-	-	6

A Tabela 1 mostra que o Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃ perdeu maior quantidade de massa na forma de H₂O, totalizando 15 moléculas de água, enquanto os heteropolissais Fe₃(PW₁₂O₄₀)₃ e Fe₃(PMo₁₂O₄₀)₃ apresentaram perdas de águas muito próximas, o que indica que o heteropolissal Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃ tem maior facilidade em absorver/reter água na sua estrutura, ou seja, é mais hidrocópico.

Observando as curvas de DSC (b, d, f) nota-se que todos os eventos que ocorrem são endotérmicos e referem-se às perdas de massa dos heteropolissais sintetizados.

4.1.3. Difração de raios-X

A Figura 3 mostra os padrões de difração de raios-X dos heteropolicompostos de Fe(III) sintetizados e tratados termicamente a 150 °C. A análise de difração de raios-X não fornece informações do ânion de Keggin (estrutura primária), mas diz respeito à estrutura secundária dos heteropolicompostos, que é também afetada pelo número de moléculas de água presentes na estrutura. A partir da análise da Figura seguinte será possível notar se a troca de prótons por Fe(III) afetou ou não o arranjo espacial dos heteropolicompostos de Fe(III) obtidos quando comparados aos heteropoliácidos de origem (espectros (a), (b) ou (c)). Tanto os heteropolissais de Fe(III) quanto os HPAs foram tratados a 150 °C .

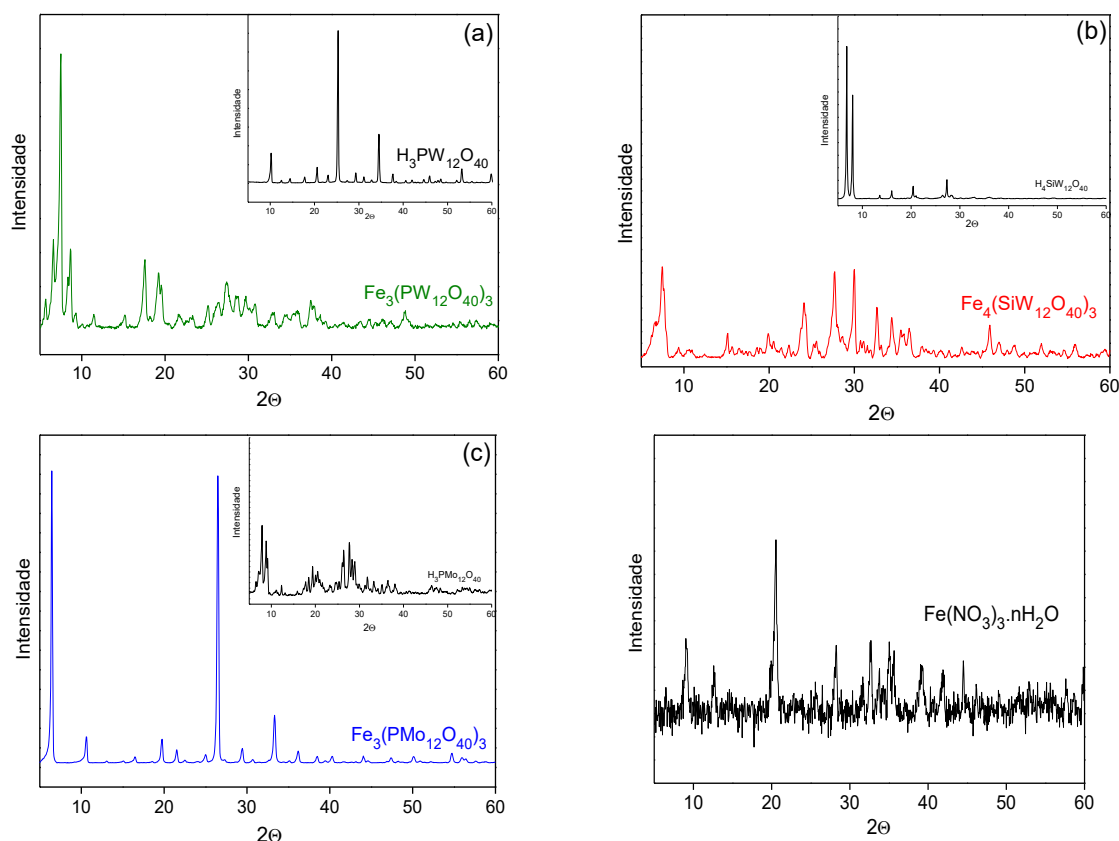


Figura 4. Difratomogramas dos heteropolicompostos de Fe(III) e seus precursores, tratados a 150°C.

Observando os difratogramas da Figura 4 para os heteropolissais de Fe(III), nota-se a presença de picos de difração característicos dos heteropolicompostos de Keggin (HPW, HPMo, HSiW) na região compreendida entre 5° e 40° (KUMAR et al., 2014; SHARMA et al., 2013, AOUISSI et al., 2010).

Observando os difratogramas 4a e 4b é possível notar que a intensidade dos picos de difração é maior no HPW e no HSiW do que nos seus sais de Fe(III) derivados. A cristalinidade dos heteropolissais $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ foi reduzida com a inserção de cátions Fe^{3+} no lugar dos prótons, sugerindo que houve uma distorção da rede cristalina destes compostos. Em contrapartida, no difratograma 4c os picos de difração do sal $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ são mais pronunciados que no HPMo de origem e apresentam alta cristalinidade. Portanto, a análise dos difratogramas dos sais derivados do HPAs indicam alterações na fase cristalina do material ocasionadas pela reorganização estrutural do ânion de Keggin quando na presença do Fe(III).

A presença de moléculas de água presentes na estrutura dos HPAs e seus sais de Fe(III) derivados também influenciam no resultados dos difratogramas, que mesmo após terem passado por um tratamento térmico a 150 °C, ainda possuem águas na

sua composição, fato confirmado pelas análises termogravimétrica dos heteropolissais de Fe(III) (Figura 3). As águas presentes nos heteropolissais podem ser atribuídas às águas de adsorção (podem ter sido adquiridas através da umidade do ar) e também às águas de coordenação.

4.1.4. Titulação potenciométrica

A partir das curvas de titulação potenciométrica (Figura 5) foram determinadas as medidas de força ácida e o número de sítios ácidos dos heteropolicompostos de Fe(III).

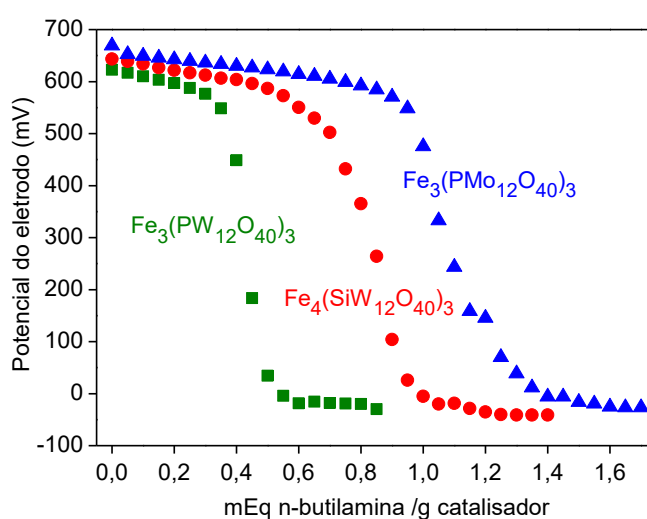


Figura 5. Curvas potenciométricas da titulação dos heteropolissais de Fe(III) com n-butilamina.

A medida da força ácida de todos os sais de Fe(III) sintetizados é muito forte e está de acordo com Pizzio et al. (2003), pois a medida do potencial inicial do eletrodo é superior a 100 mV para todos os catalisadores.

A determinação do número de sítios ácidos de cada catalisador foi feita pela inflexão das curvas de titulação para cada catalisador sintetizado. Para definir o ponto exato da inflexão da curva foi feita a derivada primeira de cada curva potenciométrica, onde o número de sítios ácidos foi definido pelo mínimo dessa função. O número de sítios ácidos encontrados, em unidades de $\text{mEq}_{\text{base}} / \text{g}_{\text{catalisador}}$, foi de 0,45 para $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ < 0,85 para o $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ < 1,05 para $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$. Dentre os heteropolissais sintetizados, o $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$ é o possui maior número de sítios ácidos e é seguido pelo $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$.

A força ácida dos heteropolissais apresentou a seguinte ordem decrescente: FePMo (669 mV) > FeSiW (643 mV) > FePW (622 mV), sendo esta ordem coerente com o número de sítios ácidos dos catalisadores.

4.1.5. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

A técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) fornece informações sobre a composição química dos elementos de uma amostra. Neste Capítulo, esta análise foi utilizada para determinar qualitativamente os elementos de heteropolissais de Fe(III).

Nas Figuras 6 - 8 estão representados os espectros relativos às análises de EDS para os heteropolissais de Fe(III) sintetizados e avaliados neste Capítulo e os dados obtidos nas análises encontram-se nas Tabelas 2 - 4.

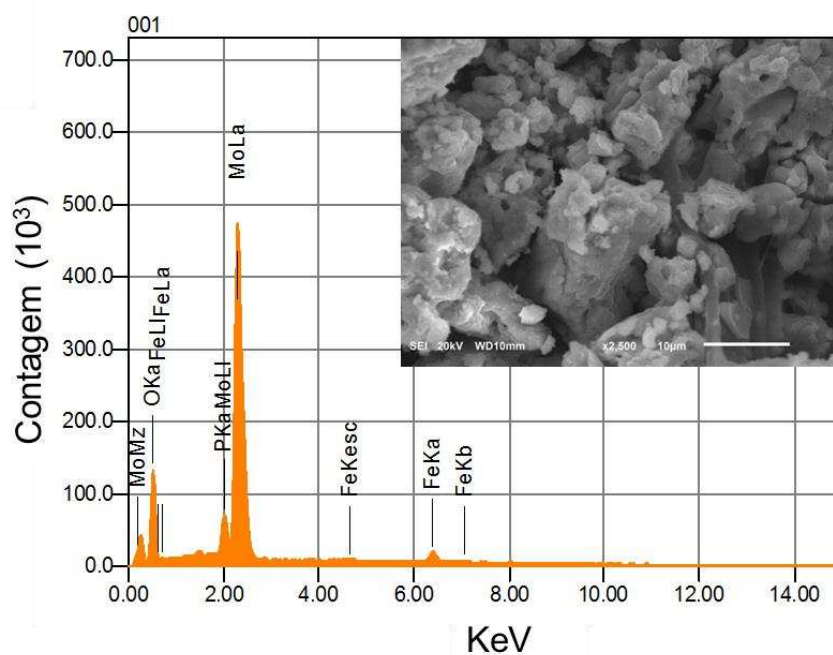


Figura 6. Espectro da análise de EDS e imagem de MEV do catalisador $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2. Resultado da análise dos componentes do sal $\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$.

Elementos	% teórica	% determinada por EDS
Fe	2,92	3,09
P	1,62	2,06
Mo	60,15	60,54

O	35,10	34,31
H	0,21	-

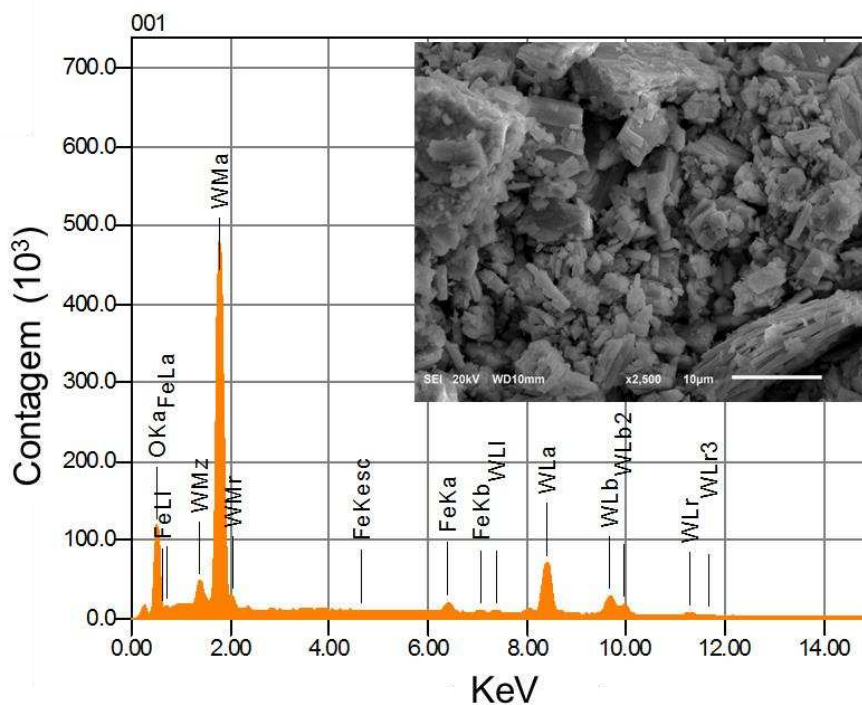


Figura 7. Espectro da análise de EDS e imagem de MEV do catalisador $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3. Resultado da análise dos componentes do sal $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Elementos	% teórica	% determinada por EDS
Fe	1,88	3,09
P	1,04	-
W	74,16	76,63
O	22,77	20,29
H	1,15	-

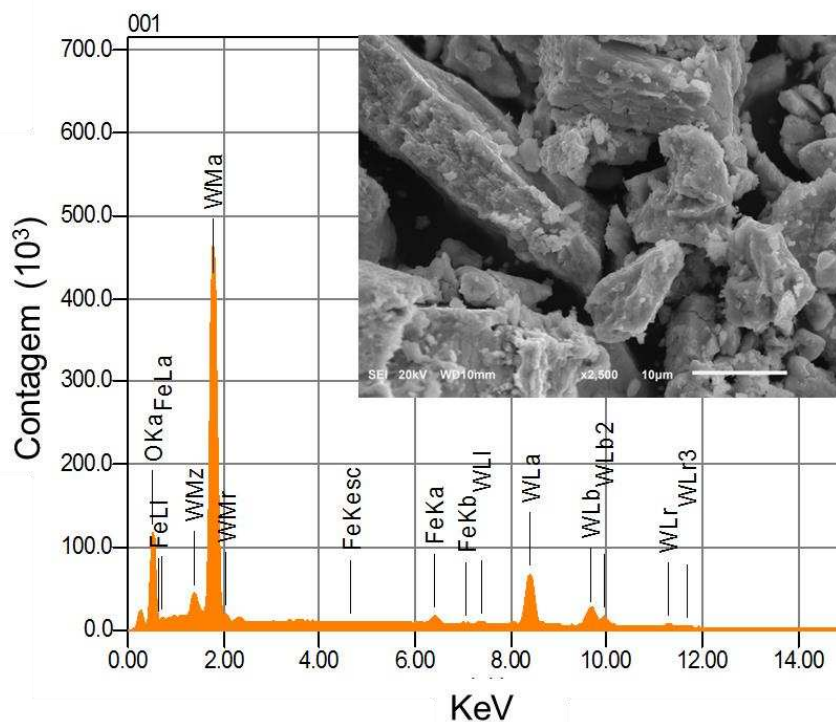


Figura 8. Espectro da análise de EDS e imagem de MEV do catalisador $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4. Resultado da análise dos componentes do sal $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Elementos	% teórica	% determinada por EDS
Fe	2,45	2,38
Si	0,92	-
W	72,60	76,45
O	23,70	21,17
H	0,33	-

Esta análise permitiu a análise dos elementos constituintes dos sais sintetizados. Os picos no espectro de EDS são referentes aos sinais de cada elemento de acordo com suas energias. Nas análises realizadas, os sais $\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$ e $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, os picos dos elementos P (2,015 keV) e Si (1,740 keV) coincidem com os picos do W, portanto a quantificação não é confiável e, às vezes, o sinal não aparece, como no caso destes dois sais. Por esse motivo houve uma diferença maior dos valores de % (m/m) entre os valores teóricos e os valores obtidos por EDS, pois as porcentagens dos elementos não detectados foram redistribuídos aos elementos que possuem maior intensidade de sinais. Além disso, elementos com números

atômicos menores não são detectados por possuírem menor intensidade de sinais devido a sua menor concentração, já o hidrogênio não é detectado pelo fato da janela do detector ser de berílio, logo elementos com menor número atômico ($Z < 3$) não são detectados.

Analisando as Tabelas 2 - 4, observa-se que os valores teóricos de % (m/m) dos elementos constituintes dos sais estão muito próximos dos valores obtidos experimentalmente, o que indica que o grau de substituição dos prótons por cátions Fe^{3+} é próximo a 100%. Portanto, foi considerado que a substituição dos prótons foi completa pelo método de síntese utilizado para os heteropolissais de Fe(III).

Outra observação que pode ser feita diz respeito a superfície dos catalisadores que são mostradas nas imagens de obtidas, que mostra que os heteropolissais possuem mais de uma fase cristalina, isto é, não são homogêneos.

4.1.6. Análise das propriedades texturais

As propriedades de texturas de um material sólido são relevantes para o entendimento das características de um catalisador, uma vez que a área superficial, o volume e o tamanho de poro de um catalisador podem auxiliar no entendimento da sua atividade em uma reação química. Na Tabela 5 são mostrados os resultados das propriedades de texturas dos heteropolicompostos de Fe(III).

Tabela 5. Propriedades de textura dos catalisadores tipo (A) obtidos a partir de diferentes HPAs com prótons substituídos por cátions Fe^{3+} .

Catalisador	Área superficial MultiPoint S_{BET} (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)*	Tamanho de poro (nm)*
$\text{Fe}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_3$	2,857	0,0126	2,896
$\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$	1,967	0,009	2,770
$\text{Fe}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_3$	3,204	0,0143	2,770

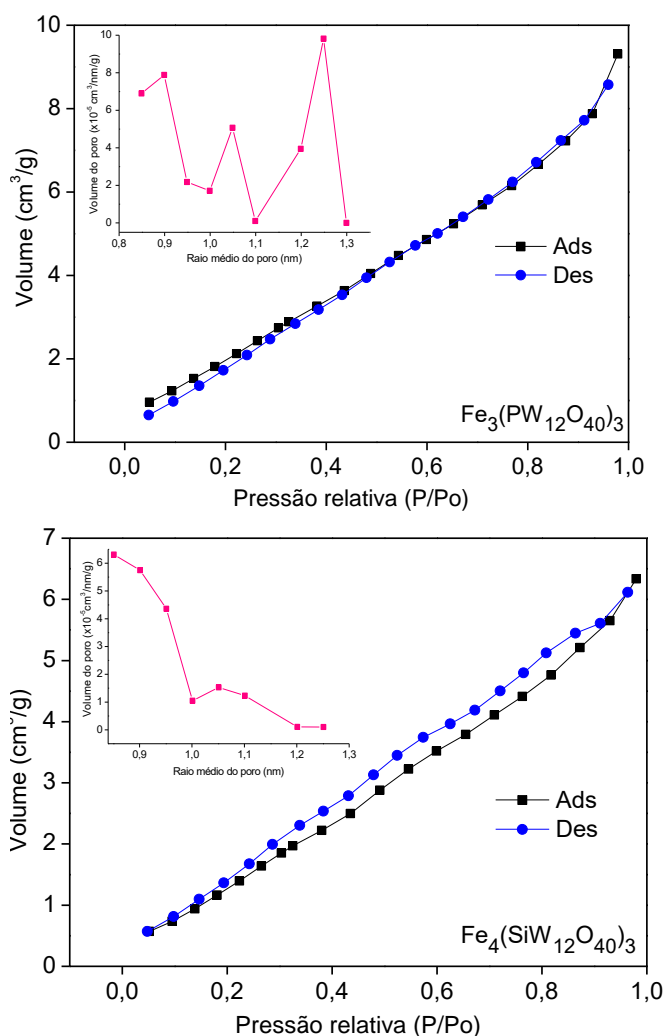
*Método DFT

Ao observar a área superficial específica dos heteropolissais de Fe(III) é nítido que a área superficial foi reduzida, mesmo que pouca, com a troca dos prótons por cátions Fe^{3+} (raio iônico = 64 Å) quando comparado ao valor da área superficial dos HPAs, que é cerca de 4 m^2/g . A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos, portanto, espera-se que quanto maior a área superficial de um catalisador maior sua atividade, porém este fator aqui não é relevante, uma vez

que os heteropolissais de Fe(III) foram solúveis na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.

Com relação ao tamanho de poro dos catalisadores, todos são superiores a 2 nm e classificam-se como sólidos mesoporosos de acordo com THOMES et al. (2015), logo, o tamanho dos poros dos heteropolissais de Fe(III) são próximos e não tem um composto que influencie mais que o outro em relação ao poder de adsorção dos adsorventes.

Outra maneira de conhecer sobre a porosidade de um sólido é através da interpretação das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ pelo método de BET, que descreve a adsorção física de moléculas de um gás sobre a superfície de um sólido. As isotermas para os heteropolissais de Fe(III) encontram-se na Figura 9.



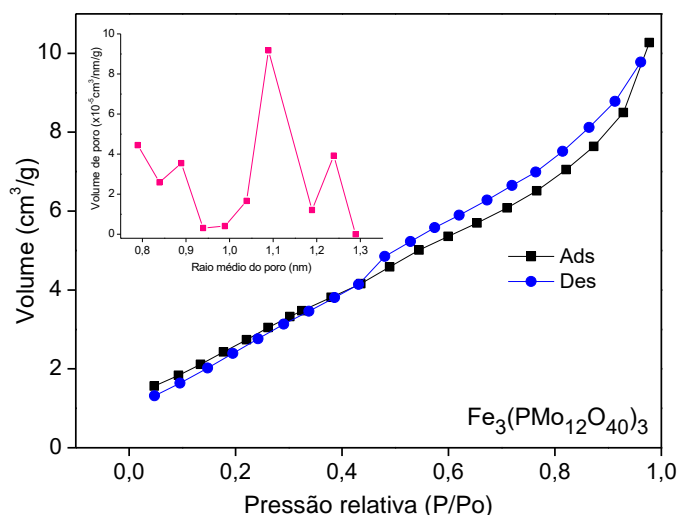


Figura 9. Isothermas de adsorção/dessorção dos heteropolissais FePW, FeSiW e FePMo.

Analisando as isothermas da Figura 9, nota-se que o comportamento dos heteropolicompostos FePW e FePMo são semelhantes. As curvas de adsorção e dessorção apresentam curvas quase lineares entre os pontos inicial e final e as isothermas para os heteropolicompostos sintetizados são muito próximas. Ao comparar estas isothermas com as isothermas de fisissorção classificadas pela IUPAC (Capítulo I, Figura 10, p. 32), pode-se dizer que as isothermas da Figura 9 assemelham-se às isothermas do tipo IV da IUPAC e a presença de histerese é típica de compostos mesoporosos. Entretanto, segundo a literatura, o modelo de BET possui algumas considerações a respeito da superfície do sólido e não considera imperfeições/ impurezas/ defeitos do material analisado, fatores que causam imperfeições no potencial da superfície do sólido (TEIXEIRA et al., 2001). Os catalisadores heteropolissais de Fe(III) não possuem superfície homogênea, como pode ser observado nas imagens de MEV (Figuras 6, 7 e 8, páginas 77 - 79) e esse fato pode interferir quando as isothermas de adsorção/dessorção dos sais de Fe(III) com as isothermas de adsorção/dessorção definidas pela IUPAC.

Já as curvas de volume em função do diâmetro dos poros têm seus parâmetros definidos pelos valores máximos de cada curva. Desse modo, é notável que para todos os heteropolissais de Fe(III) os valores de diâmetro de poro foram maiores que 2 nm, indicando que estes sólidos são mesoporosos e estes dados corroboram os dados apresentados na Tabela 1 deste Capítulo.

4.2. Ensaios catalíticos

4.2.1. Estudo de diferentes heteropolissais de Fe(III) na reação de eterificação do glicerol

Para começar a explorar uma reação faz-se necessário selecionar um catalisador e, a partir desse ponto, estudar parâmetros para aperfeiçoar a reação. Na Figura 10 foram avaliadas as atividades de diferentes sais de Fe(III) na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.

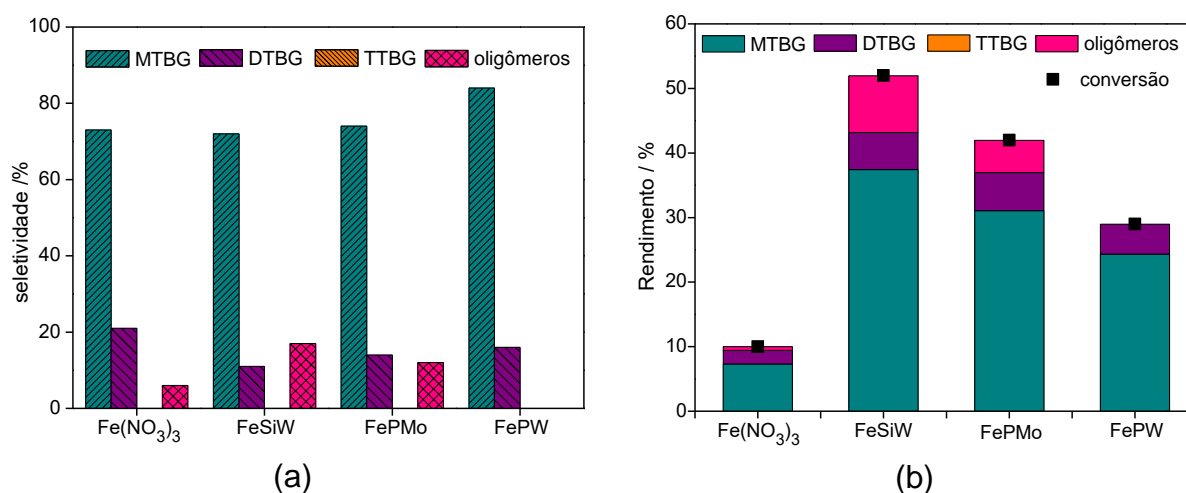


Figura 10. Estudo de diferentes sais de Fe(III) na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a

^aCondições reacionais: Glicerol (4,84 mol), álcool terc-butílico (38,72 mol), catalisador (10 % m/m, 150°C), 0,10 mL PI (dodecano), 4h, 90 °C.

Ao analisar os resultados do teste catalítico com os heteropolissais de Fe(III) e com o Fe(NO₃)₃, nota-se que a reação catalisada por nitrato férrico teve menor conversão, mas foi seletiva para dois produtos, o monoéter e o diéter de glicerol, sendo a seletividade para estes compostos próximas a 90%.

Quando se analisa os heteropolissais de Fe(III), é nítido que as reações catalisadas por FePMo e FeSiW apresentaram melhores conversão que o FePW, bem como melhores rendimentos dos produtos (Figura 10b). Isso pode ser atribuído ao maior número de sítios ácidos presentes nestes catalisadores quando comparado ao número de sítios ácidos presentes no FePW, que foi menor.

Baseado na conversão e no rendimento da reação, o catalisador FeSiW foi utilizado nos testes catalíticos seguintes.

4.2.2. Estudo da quantidade do catalisador FeSiW na reação de eterificação do glicerol

É sabido que quanto menor a quantidade de catalisador utilizado em um processo, menores serão os custos, mas é necessário e desejável que a concentração de catalisador no meio reacional seja capaz de promover maior seletividade e rendimento dos produtos da reação. O estudo da quantidade de catalisador na reação de eterificação do glicerol estão na Figura 11.

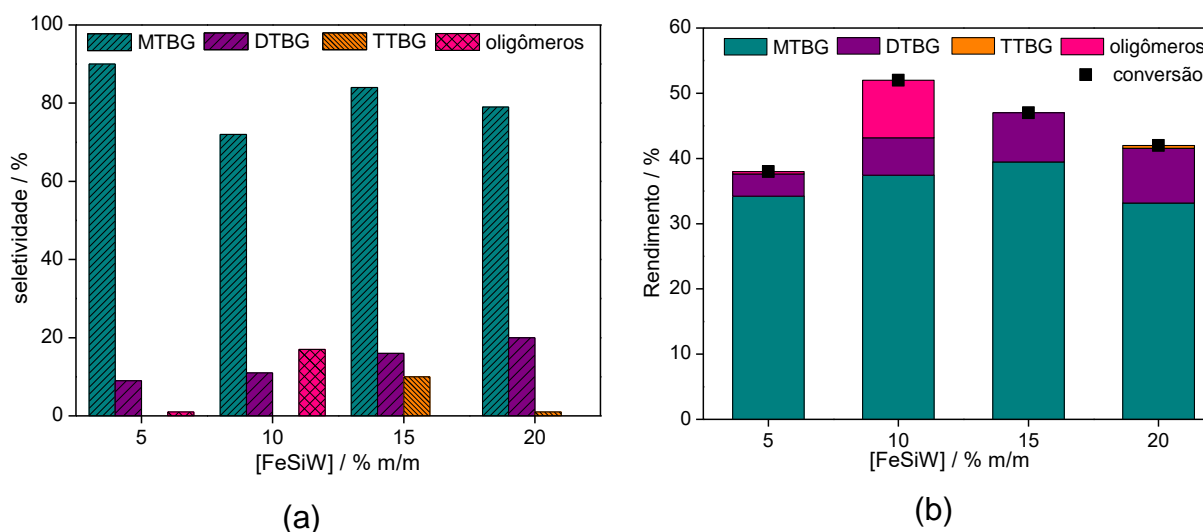


Figura 11. Efeito da quantidade de catalisador nas reações de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a

^aCondições reacionais: Glicerol (4,84 mol), álcool terc-butílico (38,72 mol), FeSiW (variável), 0,1 mL PI (dodecano), 4h, 90 °C.

A seletividade do monoéter de glicerol aumentou quando a reação foi catalisada por 5 % m/m de FeSiW, porém, houve uma queda de aproximadamente 10 % na conversão do glicerol. As reações realizadas na presença de 15 e 20 % m/m de FeSiW também favoreceram a seletividade dos éteres de glicerol (Figura 11a).

Logo, realizar a reação na presença de 15 % m/m de FeSiW traria ótimos benefícios para os estudos, uma vez que não houve formação de oligômeros no meio reacional e o rendimento dos éteres de glicerol foi máximo (aproximadamente 50%).

Uma observação importante no que diz respeito aos heteropolissais de Fe(III) é que estes catalisadores foram homogêneos na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico, mesmo tratados termicamente a 150 °C. Isto abre perspectiva para que estes catalisadores possam ser futuramente estudados na forma suportada.

4.2.3. Estudo da razão molar glicerol : álcool terc-butílico

O estudo da razão molar dos reagentes foi realizado a fim de encontrar uma fração de reagentes que proporcione melhor seletividade (a), melhores conversões e rendimentos da reação (b) (Figura 12).

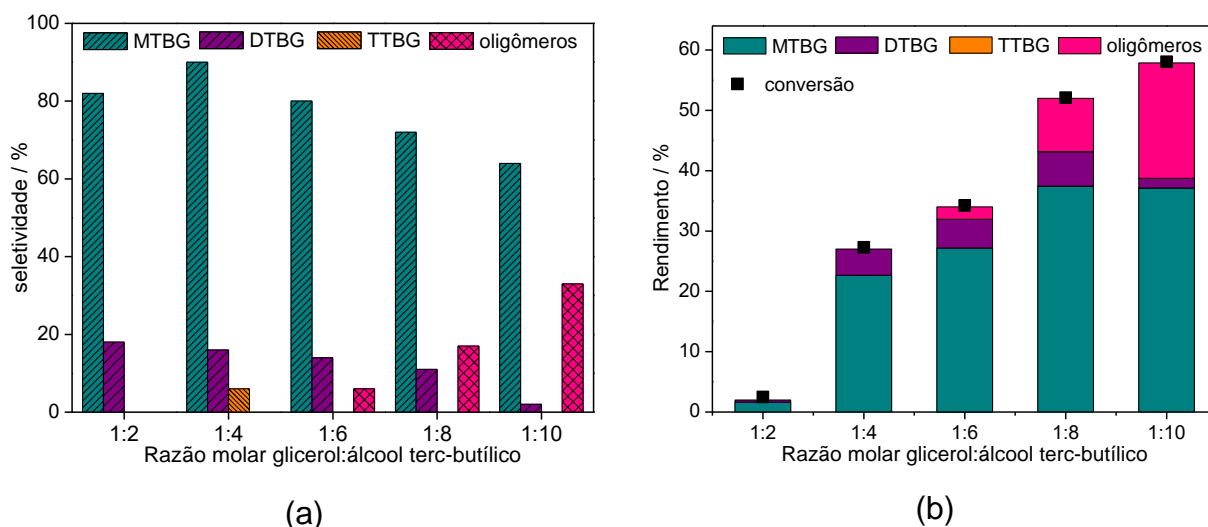


Figura 12. Efeito da razão molar dos reagentes na reação de eterificação do glicerol.^a

^aCondições reacionais: Glicerol: álcool terc-butílico (variável), FeSiW (10 % m/m), 0,1 mL PI (dodecano), 4h, 90 °C .

Pode-se notar que a variação da fração molar de 1:4 até 1:10 de glicerol e álcool terc-butílico desfavoreceu a seletividade de éteres de glicerol e favoreceu o aumento de oligômeros, produtos formados a partir de reações secundárias. Porém, a conversão do glicerol melhorou com o aumento da razão molar dos reagentes, sendo a razão molar 1:8 glicerol:álcool terc-butílico que forneceu maior rendimento da reação em éteres mono e dieterificados (cerca de 45%). Vale a pena explorar as reações com menores frações molares, já que são mais seletivas para os éteres de glicerol.

4.2.4. Efeito da temperatura na reação de eterificação do glicerol

Ao estudar o efeito da temperatura em uma reação, espera-se que o aumento da temperatura favoreça o aumento da taxa de velocidade da reação para reações. O aumento da temperatura reacional favorece o número de colisões efetivas entre as moléculas reagentes e torna possível que estas moléculas consigam transpor a barreira energética que separa as moléculas reagentes dos produtos, portanto é esperado que a conversão do substrato seja melhorada com o aumento da

temperatura. A Figura 13 mostra a análise do estudo da variação da temperatura na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.

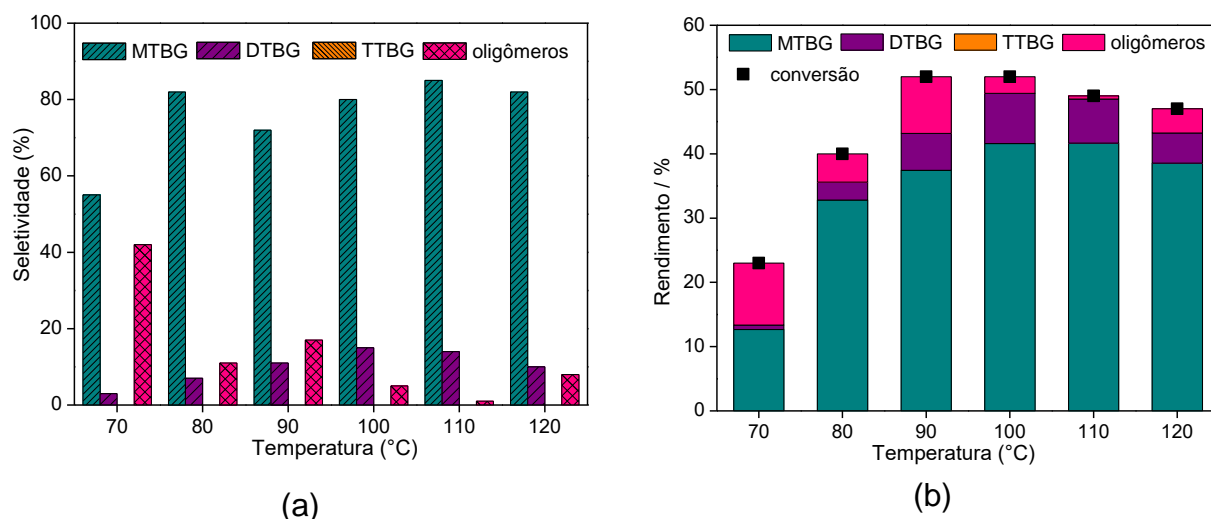


Figura 13. Efeito da temperatura reacional na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.^a

^aCondições: Glicerol (4,84 mol), álcool terc-butílico (38,72 mol), FeSiW (10 % m/m), 0,1 mL PI (dodecano), 4h, temperatura (variável).

O aumento da temperatura de 70 a 90 °C favoreceu a conversão do glicerol, sendo a conversão praticamente inalterada nas temperaturas de 90°C a 100 °C, mas a 100°C a formação de oligômeros foi menor que a 90°C. Ao observar o gráfico (13a), nota-se que a seletividade do monoéter de glicerol (MTBG) ficou em torno de 80 %, houve redução da formação de oligômeros e maior rendimento (50 %) deste produto com a reação conduzida a 100°C. Esses resultados deixam margem para que esta reação possa ser melhorada com estudos mais aprofundados dos parâmetros reacionais.

5. Conclusão

Reações de eterificação do glicerol catalisadas por heteropolissais de Fe(III) foram estudadas de modo inédito neste Capítulo e foram obtidos éteres de glicerol com seletividades próximas a 90 %, com formação majoritária do monoéter do glicerol (MTBG). Dentre os heteropolissais avaliados, o $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ foi mais ativo e teve sua atividade analisada em diversos parâmetros da reação.

Alguns parâmetros devem ser mais explorados a fim de melhorar a conversão do glicerol bem como para aumentar o rendimento dos éteres di- e tri-substituídos,

como por exemplo, estudar a reação utilizando 15 % m/m do catalisador FePW em temperaturas acima de 90 °C.

6. Referências

AGRAFIOTIS, C.; STORCH, H. V.; ROEB, M.; SATTLER, C. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 29, p. 656 – 682. 2014.

ALSALME, A. M.; WIPER, P. V.; KHIMYAK Y. Z.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. Solid acid catalysts based on H₃PW₁₂O₄₀ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface. *Journal of Catalysis*. V. 276, p. 181 - 189, 2010.

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, p. 2770 -2779, 2010.

BORDOLOI, A.; SAHOO, S.; LEFEBVRE, F.; HALLIGUDI, S. B. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols. *Journal of Catalysis*. V. 259, p. 232 - 239, 2008.

DRY E MARK. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 77, p. 43-50, 2002.

FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; SÍLVIA C.L. DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification. *Catalysis Today*. V. 289. p.70 - 77, 2016.

JUNIOR, T. F. D. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. *Journal of Catalysis*. V. 216, p. 32 - 46, 2003.

KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; SANKAR, K. U.; THARANATHAN, R. N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*. V. 49, 185 - 193, 2002.

KUMAR, C. R.; RAMBABU, N.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K.; LINGAIAH, N. Iron exchanged tungstophosphoric acid supported on activated carbon derived from pinecone biomass: Evaluation of catalysts efficiency for liquid phase benzylation of anisole with benzyl alcohol. *Applied Catalysis A: General*. V. 485, p. 74 - 83, 2014.

Mardhiah, H. H.; Hwai Chyuan Ong, H. C.; Masjuki, H.H, Lim, S.; Lee, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 67, p. 1225 - 1236, 2017.

MATTOS, F. C. G.; CARVALHO, E. N. C. B.; FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Acidity and Characterization of 12-Tungstophosphoric Acid Supported on Silica-Alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 28, p. 336 - 347, 2017.

MISONO, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications*. V. 0, p. 1141 - 1152, 2001.

MU, M.; FANG, W.; LIU, Y.; CHEN, L-G. Iron(III) modified tungstophosphoric acid supported on titania catalyst: Synthesis, characterization and Friedel-Craft acylation of m-xylene. *Industrial Engineering Chemistry Research*. V.54, p. 8893 - 8899, 2015.

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

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.

SHARMA, P.; PARK, S. D.; PARK, K. T.; PARK, J. H.; JANG, C. Y.; NAM, S. C.; BAEK, I. H. Mesoporous cellular foams supported $\text{Fe}_{2.0}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$: Synthesis, characterization and application to CO_2 sorption. *Powder Technology*. V. 233, p. 161 - 168, 2013.

SRIKANTH, A.; VISWANADHAM, B.; KUMAR, V. P.; ANIPINDI, N. R.; CHARY, K. V. R. Synthesis and characterization of Cs-exchanged heteropolyacid catalysts functionalized with Sn for carbonolysis of glycerol to glycerol carbonate. *Applied Petrochemical Research*. V. 6, p. 145 - 153, 2016.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. Química Nova. V. 24, p. 808 - 818, 2001.

THOMES, M.; KANEKO K.; NEIMARK A. V.; OLIVIER J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO F.; ROUQUEROL J.; SING K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. V. 87, p. 1051 – 1070, 2015.

Capítulo III

Esterificação de álcoois terpênicos com ácido acético catalisada por sulfato férrico

RESUMO

A síntese de ésteres terpênicos é uma reação de interesse para indústrias de química fina e fragrância devido às propriedades organolépticas atrativas destes compostos. Aqui, a esterificação de álcoois terpênicos (isto é, β -citronelol, geraniol, nerol, linalol, α -terpineol e borneol) com ácido acético na presença de sulfato férrico, proporcionou alta conversão dos substratos e alta seletividade para os acetatos (cerca de 90%), exceto para os álcoois α -terpineol e borneol. O processo utilizado é atraente por se tratar de catalisador sólido, econômico, heterogêneo, disponível comercialmente, alternativo ao uso de catalisadores enzimáticos e ácidos homogêneos comumente usados nas reações de esterificação e que evita a formação de resíduos indesejáveis. As principais variáveis da reação (isto é, estequiometria dos reagentes, temperatura e concentração do catalisador) foram estudadas na esterificação do β -citronelol com ácido acético. A eficiência do catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, foi testada na esterificação de outros álcoois terpênicos. Finalmente, a reutilização do catalisador, que foi heterogêneo no meio reacional, também foi avaliada, houve recuperação e a sua utilização não acarretou em perda de atividade.

ABSTRACT

The terpene esters synthesis is an interest reaction for fine chemicals and fragrances industries because of their attractive organoleptic properties. Here, the terpene alcohols esterification (i.e. β -citronellol, geraniol, nerol, linalool, α -terpineol and borneol) with acetic acid in the presence of ferric sulfate provided high conversion of the substrates and high selectivity to the acetates (ca. 90%), except for α -terpineol and borneol alcohols. The process used is so attractive because it is a solid, economical, heterogeneous, commercially available catalyst, alternative to the use of enzymatic catalysts and homogeneous acids commonly used in the esterification reactions and which avoids the formation of undesirable residues. The main reaction parameters (i.e., reagent stoichiometry, temperature and catalyst concentration) were studied in the esterification of β -citronellol with acetic acid. The efficiency of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst, which was heterogeneous in the reaction medium, was tested in the esterification of other terpene alcohols. Finally, the reuse of the catalyst was also evaluated, there was recovery and its use did not lead to loss of activity.

1. Introdução

1.1. Aspectos gerais

A presença de aromas e fragrâncias incorporadas em alimento, perfumes e cosméticos proporciona um aumento no valor de mercado dos produtos (BIER et al., 2011). Neste contexto, os óleos essenciais têm grande destaque, uma vez que há na sua composição uma gama diversificada de compostos orgânicos voláteis, especialmente os terpenos.

Os terpenos são compostos originados de metabólitos secundários de diferentes plantas e, em sua maioria, possuem aromas diferenciados (SINGH e SHARMA, 2015). Dentre os compostos terpênicos, os álcoois monoterpênicos (estrutura com dez átomos de carbono) são interessantes matérias-primas utilizadas na obtenção de ésteres, produtos de maior valor comercial e atrativo para várias indústrias (YOU et al., 2011; SURBURG e PANTEN, 2006).

Os ésteres são a classe de compostos orgânicos de ocorrência natural mais comum, encontrado em diversas flores, frutas e frutos e identificado pelo cheiro característico, bem como estão presentes em gorduras de origem animal e fosfolipídios (OLIVEIRA et al., 2014)

Apesar dos ésteres serem encontrados em diferentes fontes naturais, a sua extração dessas fontes é laboriosa e requer alto custo, tornando o processo desvantajoso economicamente (KHAN e RATHOD, 2015; YOU et al., 2011). Portanto, necessita-se de processos catalíticos que sejam simples e eficientes para obtenção destes produtos.

1.2. Reações de formação de ésteres

Ésteres são compostos orgânicos oxigenados cuja fórmula geral é representada a seguir:

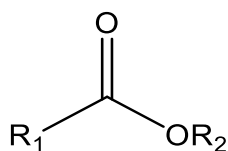
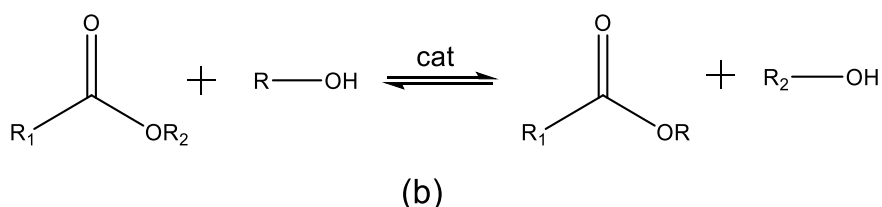
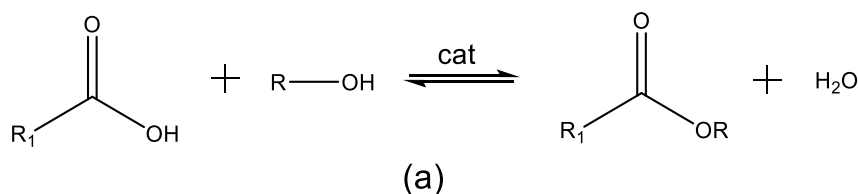


Figura 1. Estrutura geral dos ésteres.

Onde R₁ e R₂ são grupos alquilas, arilas ou vinilas.

A obtenção de ésteres pode ocorrer de várias formas, dentre elas, podem ser obtidos a partir de reações de esterificação e/ou transesterificação (RAMOS et al., 2015). Na esterificação a reação ocorre entre um ácido e um álcool, enquanto na transesterificação ocorre a reação entre um éster e um álcool (Esquema 1).



Esquema 1. Reação genérica de esterificação (a) e transesterificação (b) de álcoois.

O álcool é um nucleófilo fraco, portanto para que a reação de esterificação e/ou transesterificação ocorra é necessária a utilização de artifícios que sejam capazes de vencer a barreira energética no processo de transformação dos reagentes em produtos (BRUICE, 2006).

O método mais utilizado para obtenção de ésteres é conhecido como esterificação de Fischer, tanto no meio industrial quanto a nível laboratorial. Essa reação é reversível e ocorre lentamente, mas é facilitada com aquecimento e presença de um catalisador.

Os catalisadores ácidos de Brønsted em fase homogênea (i.e. H₂SO₄, HCl, BF₃, H₃PO₄) e os catalisadores enzimáticos estão entre os mais utilizados nas reações de esterificação. Porém existem alguns inconvenientes, pois os ácidos, em fase homogênea, geram efluentes e resíduos na etapa de purificação, são corrosivos e não são recuperáveis (ZHENG et al., 2017; VAFAEEZADEH e HASHEMI, 2014; LOTERO et al., 2005). Por outro lado, os catalisadores enzimáticos, chamados biocatalisadores, tem como principal desvantagem a sensibilidade a determinados solventes, a temperatura, variação de pH e o alto custo (GULDHE et al., 2015; WANG et al., 2014).

Portanto, os catalisadores de metais de transição, em especial Fe, Co e Ni, são alternativas inteligentes, uma vez que são capazes de ativar ligações químicas (i.e., ligações C – H, C – O e C – C), bem como ter baixo custo por serem abundantes, e não apresentar toxicidade (SU, CAO e SHI, 2015).

1.3. Catalisadores de metais de transição

Os metais de transição representam os elementos químicos que possuem orbitais d parcial ou totalmente disponíveis. São considerados ótimos catalisadores de Lewis, pois formam complexos com os reagentes e permitem que os metais presentes nestes complexos sofram reações de oxidação ou de redução de acordo com a necessidade eletrônica que o estado de transição da reação exija (FLINT, 2017), tornando-os atrativos para diversos processos sintéticos.

Catalisadores ácidos de Lewis têm sido muito relatado recentemente em diversas transformações químicas, como na eterificação do glicerol catalisada SnF₂ (DA SILVA et al., 2016), em reações de oxidação e de acoplamento de C-C catalisadas por Fe, Ni e Co (HAN et al., 2016; SU et al., 2015); em reações de hidrogenação catalisada por complexo de Fe (MORRIS, 2015) e na esterificação de álcoois terpênicos catalisada por nitratos metálicos (DA SILVA E AYALA, 2015), mostrando que tem vasta aplicação na obtenção de diferentes produtos.

Catalisadores sólidos ácidos são bem conhecidos e usados na síntese de muitos produtos químicos. Por exemplo, o sulfato férrico, um sólido ácido de Lewis, mostrou-se eficiente e seletivo na esterificação ácidos graxos livres, tendo solubilidade desprezível em óleo, motivo no qual pode ser recuperado (GAN et al, 2010; WANG et al., 2006).

Porém, vários autores tiveram dificuldades em separar o catalisador dos produtos, pois pequenas partículas de sulfato férrico aderem ao éster graxo, o que complica sua reutilização (MENGYU et al., 2009). Uma alternativa para contornar esse problema é a utilização de suportes sólidos de alta área superficial, como carbono mesoporoso (WANG et al., 2014), sílica gel (ĐOKIC et al., 2012) ou carbono ativado (MENGYU et al., 2009).

Neste Capítulo, o sulfato férrico hidratado será o catalisador alvo na reação de esterificação de álcoois terpênicos e os principais parâmetros reacionais serão avaliados.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Avaliar o desempenho do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas reações de esterificação de álcoois terpênicos com ácido acético em fase heterogênea.

2.2. Objetivos específicos

- ❖ Esterificar diferentes álcoois terpênicos (i.e. β -citronelol, geraniol, nerol, linalol, α -terpineol e borneol) com ácido acético na presença e na ausência de sulfato férrico hidratado;
- ❖ Avaliar os efeitos das variáveis da reação (i.e. estequiometria dos reagentes, temperatura e concentração do catalisador);
- ❖ Fazer o reciclo e o reuso do catalisador a fim de verificar seu tempo de vida útil.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram adquiridos de fontes comerciais e não passaram por nenhum tratamento prévio.

O catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 %) foi adquirido junto a Vetec, enquanto o β -citronelol (99 %), geraniol (98 %), linalol (99 %), nerol (98 %) e o ácido acético (99,8 %) foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do β -citronelol

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro tritubulado (50 mL) equipado com uma barra de agitação magnética e um septo de amostragem. Tipicamente, o β -citronelol (33,2 mmol) foi dissolvido em ácido acético (HOAc, 66,4 mmol) num volume reacional pré-estabelecido (10 mL), aquecidos a uma temperatura de 65 °C e, em seguida, foi adicionado o catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,32 mmol) para iniciar a reação. Alíquotas foram retiradas periodicamente, diluídas cinco vezes e foram analisadas por CG para estimar a conversão do substrato e seletividade dos produtos formados.

3.3. Técnicas utilizadas

As técnicas utilizadas para o monitoramento das reações bem como para a caracterização dos éteres do glicerol e caracterização dos catalisadores foram as mesmas utilizadas no Capítulo I (itens 3.5.1 - 3.5.3, página 16 e item 3.5.6, página 17).

3.4. Identificação dos produtos da reação, cálculo da conversão do substrato e da seletividade dos produtos

Os produtos obtidos a partir da esterificação do β -citronelol (e demais álcoois terpênicos) com HOAc foram identificados e confirmados por espectrometria de massas através da injeção de amostras padrão previamente caracterizadas.

O cálculo da conversão do substrato e da porcentagem da seletividade dos produtos formados nas reações de esterificação de álcoois terpênicos foram análogos aos cálculos realizados no Capítulo I (3.8, página 19).

3.5. Recuperação e reutilização do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

A reação de esterificação do β -citronelol foi conduzida por 3 horas de acordo com o item 3.2. Após este período, a reação foi interrompida, uma amostra foi retirada e diluída para ser analisada por CG. O sistema foi deixado em repouso para que o catalisador ficasse depositado no fundo do reator e o sobrenadante fosse retirado. Em seguida, o catalisador foi lavado e centrifugado quatro vezes com acetonitrila, sendo o sobrenadante retirado em cada etapa de lavagem. O catalisador sólido remanescente foi seco ao ar durante a noite e aquecido no forno a 65 °C durante quatro horas, arrefecido, pesado e reutilizado sob as mesmas condições reacionais utilizadas anteriormente. Em cada reuso foi reajustado os valores dos reagentes e volume da reação de acordo com a quantidade do catalisador.

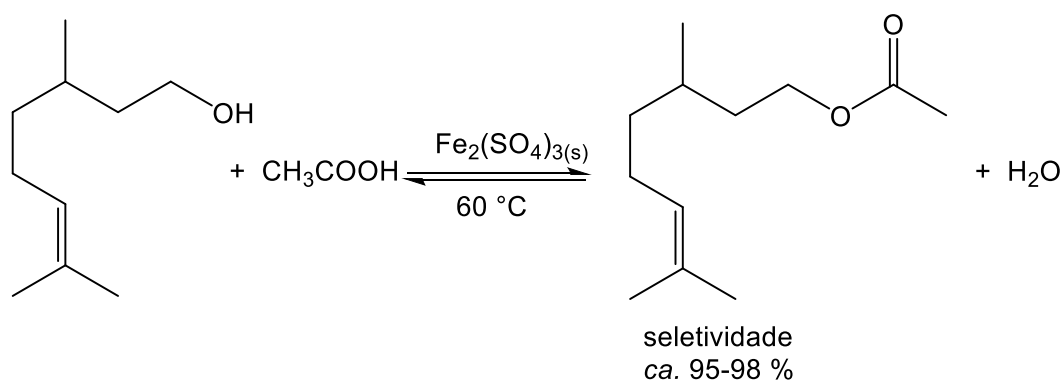
4. Resultados e discussão

4.1. Aspectos gerais

Em um trabalho anterior do Grupo de Catálise Homogênea e Heterogênea do Departamento de Química da UFV, foi estudado o efeito de diferentes sais metálicos, tendo o nitrato de ferro (III) destacado por ser o mais ativo e o mais seletivo na reação de esterificação de álcoois terpênicos conduzidos em fase homogênea na ausência e na presença de acetonitrila (DA SILVA E AYALA, 2016).

No entanto, alguns estudos mostraram que o sulfato férrico é ativo em reações de esterificação de ácidos graxos com álcool, o que sugere seu potencial uso também na esterificação de álcoois terpênicos com HOAc (WANG et al., 2014; MAHESHIKA et al., 2014; ĐOKIĆ et al., 2012).

Motivados por estes resultados, iniciamos o estudo da atividade do catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na esterificação do β -citronelol com HOAc (Esquema 2).



Esquema 2. Esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada por sulfato férrico.

Os testes iniciais com o sulfato férrico hidratado foram surpreendentes, uma vez que a seletividade para o acetato de β -citronila foi superior a 90 %, formando uma pequena parcela de produtos de adição nucleofílica que foi detectada pelo espectrômetro de massas. Portanto, o β -citronelol foi utilizado como substrato para otimizar o processo reacional proposto.

4.2. Efeito da temperatura da reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

A Figura 2 representa os resultados obtidos para a reação de esterificação do β -citronelol submetida a temperaturas na faixa de 25 a $65\text{ }^\circ\text{C}$.

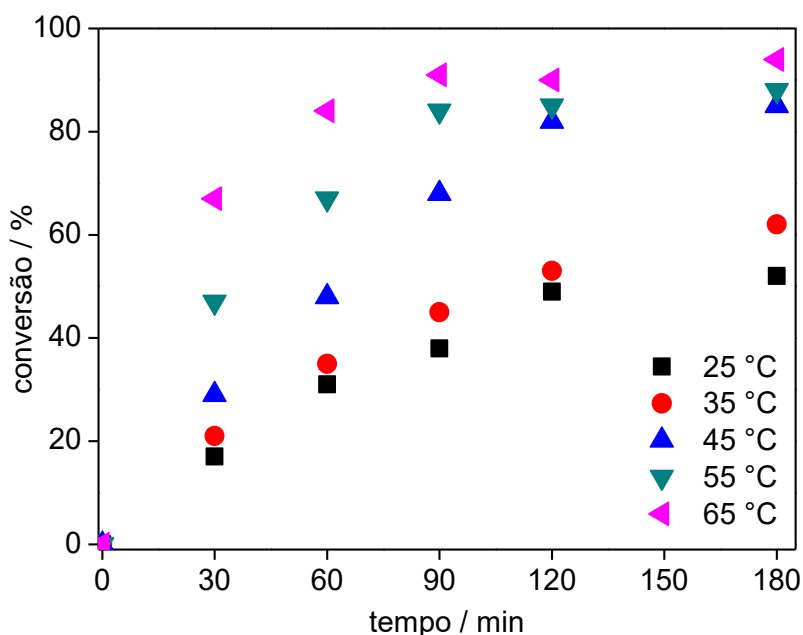


Figura 2. Efeito da temperatura na esterificação de β -citronelol catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com HOAc.

Condições reacionais: razão molar HOAc : β -citronelol (2:1); volume (10 mL); tempo de reação (3 h); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 mol %).

Na Figura 2 é observado que o aumento da temperatura afetou a conversão do substrato, contribuindo para o aumento da formação de produtos da reação. O aumento da temperatura possibilita o número de colisões entre as moléculas reagentes de uma reação e facilita o número de choques efetivos entre elas, logo, espera-se que o aumento da temperatura de uma reação melhore a conversão. Conseqüentemente, a temperatura de 65 °C foi escolhida para os testes posteriores.

4.3. Efeito da proporção dos reagentes sobre a esterificação do β -citronelol com HOAc catalisado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

O efeito da razão molar dos reagentes na conversão e seletividade da reação foi avaliado na proporção de 1: 2 a 1: 10 de β -citronelol para HOAc na presença de catalisador de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Figura 3).

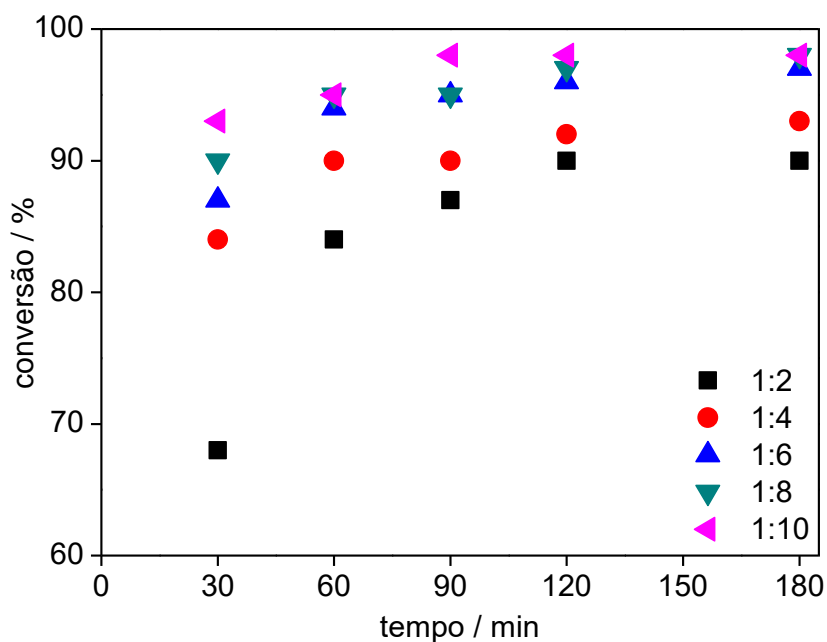


Figura 3. Efeito da razão molar dos reagentes nas curvas cinéticas da reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisadas por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Condições reacionais: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 mol %); volume (10 mL); temperatura (65 °C); tempo de reação (3 h).

Do ponto de vista estequiométrico, a reação só necessita de um mol de álcool terpênico para um mol de ácido acético, porém não se sabe das demais condições de reação para esse feito. No entanto, Da Silva e Ayala (2016) relataram em seus estudos na esterificação do β -citronelol com HOAc catalisado por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em fase homogênea, que foi necessária uma proporção molar β -citronelol : ácido acético mais alta, de 1: 16. Similarmente, Da Silva, Júlio e Dos Santos (2015) verificaram que a proporção álcool : ácido deveria ser superior a 1:6 para conduzir a reação de forma a obter mais acetato de citronila utilizando o cloreto de estanho(II) como catalisador.

Na Figura 3, levando em conta a quantidade de 10 mol % de catalisador que foi utilizada, a reação atingiu altas conversões mesmo com a menor proporção molar estudada (isto é, 1: 2 de álcool: ácido). Observa-se que a taxa inicial da reação foi afetada pela variação na proporção de reagentes. Da mesma forma, a conversão também aumentou. Essa tendência pode ser explicada usando o Princípio de Le Chatelier.

Embora a quantidade de produtos secundários resultantes da adição de água ou ácido acético à ligação dupla tenha sido ligeiramente maior, não excedeu a 10%. De fato, quando a concentração de HOAc aumenta, a quantidade de água também é

aumentada e a tendência de equilíbrio para os produtos laterais nucleofílicos também aumentam

4.4. Efeito da quantidade do catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sobre a esterificação do β -citronelol com HOAc

Com base na Figura 4, na ausência de catalisador, uma conversão de β -citronelol mínima (8%) foi observada. Isto poderia ter surgido como resultado da autocatálise, pois o HOAc tem prótons parcialmente dissociados no meio e isso pode ter promovido a conversão do substrato.

Um aumento da quantidade de catalisador de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ aumentou consideravelmente a conversão de β -citronelol, que atingiu taxas superiores a 80 % para cargas acima de 0,10 mol % após 3h de reação. A seletividade do acetato de citronila mantém-se dentro do intervalo de 90 - 95%.

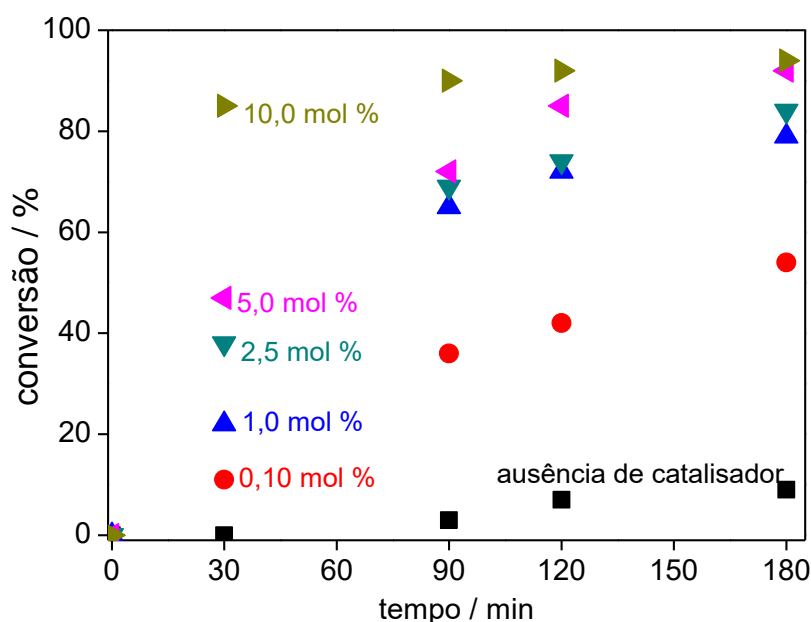


Figura 4. Efeito da carga do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sobre as curvas cinéticas da esterificação de β -citronelol com HOAc.

Condições reacionais: razão molar β -citronelol : HOAc (1: 2); volume (10 mL); temperatura (65 °C); tempo de reação (3 h).

Quantidades de catalisador superiores a 2,5 mol % promoveram maiores conversões do substrato (acima de 80%), sendo que as quantidades de 5 e 10 mol % de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ forneceram praticamente a mesma conversão final do β -citronelol (cerca de 90 %).

4.5. Recuperação e reuso do catalisador

A recuperação e reutilização do catalisador foram realizadas como descrito na seção 3.7 e os principais resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Conversões de reação e taxa de recuperação do catalisador de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na esterificação de β -citronelol com HOAc.

Entrada	Conversão (%)	Seletividade do acetato de citronila (%)	Taxa de recuperação do catalisador (%)
1	92	94	95
2	87	93	94
3	85	93	92

*Condições reacionais: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (10% molar); razão molar β -citronelol : HOAc (1: 2); volume (10 mL); temperatura (65 °C); tempo de reação (3 h).

Embora o catalisador seja minimamente solúvel no meio de reação, altas taxas de recuperação foram alcançadas (cerca de 90%). A fim de verificar se o catalisador teve sua estrutura alterada após ser recuperado, análises de FTIR (Figura 5) e de difração de raios-X (Figura 6) dos catalisadores frescos e reutilizados foram realizadas e não foram observadas diferenças estruturais significativas.

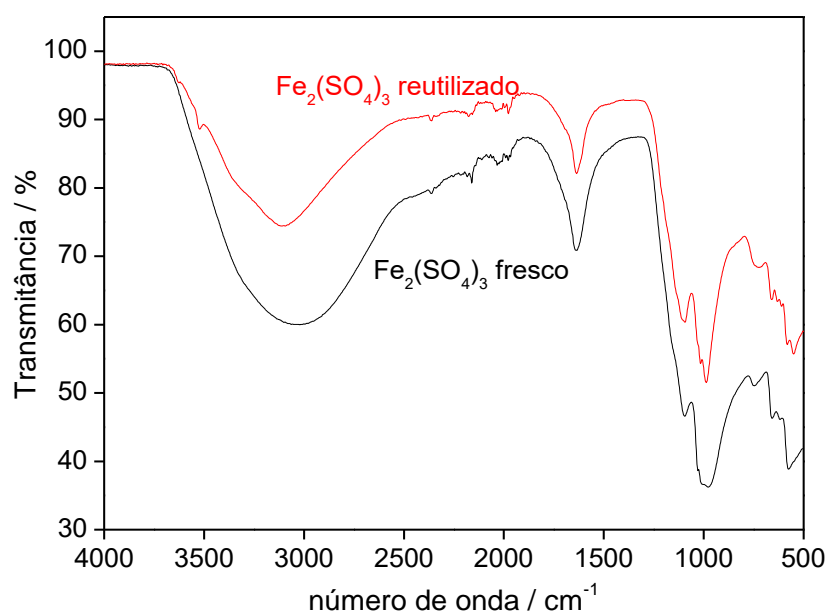


Figura 5. Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ antes e após sua recuperação.

Os espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de sulfato férrico antes e após a recuperação são similares, as mesmas bandas vibracionais estão presentes nas duas amostras. As bandas na região de 3070 cm^{-1} referem-se ao estiramento da ligação O-H da água, uma vez que as amostras estão hidratadas. A região de $1100 - 973\text{ cm}^{-1}$ é típica da vibração do sulfato, bem como a banda secundária em 657 cm^{-1} . Estes valores estão condizentes com dados da literatura (JINGLIANG E JIAJU, 1983; BISHOP E MURAD, 2005) e corroboram para o fato do catalisador não ter tido alteração na sua estrutura após ser recuperado.

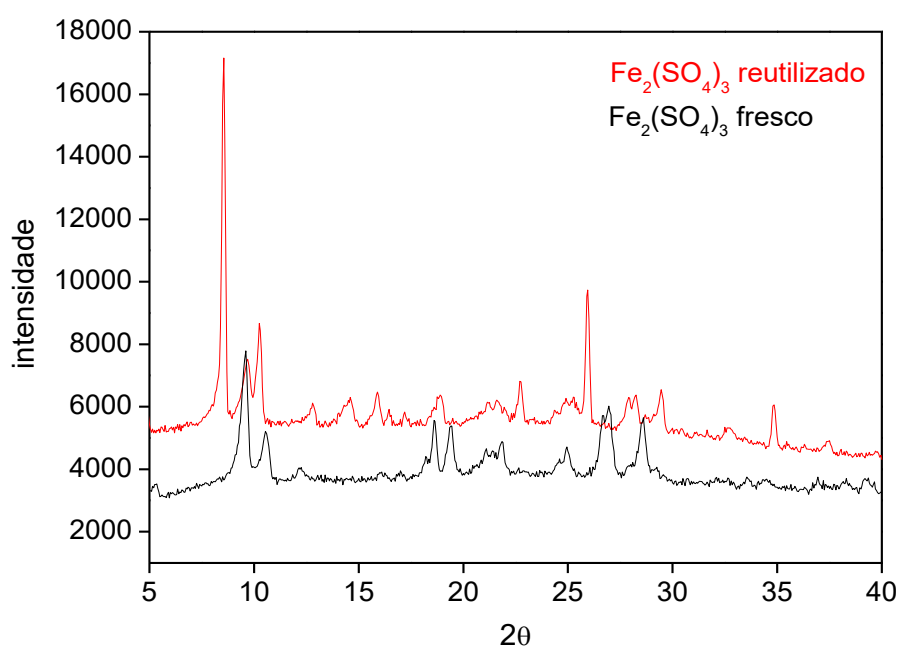


Figura 6. Espectro de raios-X do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ obtido antes e após sua recuperação.

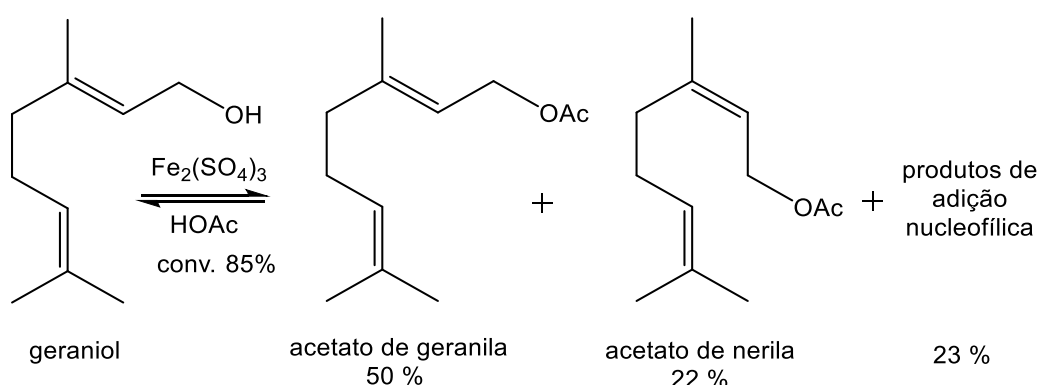
Quando comparamos os dois espectros obtidos para o sulfato férrico, nota-se a presença de mais picos de difração para o sulfato férrico recuperado, que pode ser atribuído a moléculas de água adsorvidas na estrutura do catalisador, visto que este material é altamente higroscópico. Portanto, a análise de difração de raios-X confirmou que o sulfato férrico recuperado não apresentou alterações significativas na sua estrutura.

4.6. Efeitos de diferentes substratos terpênicos sobre as reações de esterificação com HOAc catalisadas por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

A seletividade das reações de esterificação dos álcoois terpênicos pode ser fortemente afetada pelas reações concorrentes, como a isomerização. Quando se

avaliou a esterificação catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de outros álcoois terpênicos, verificou-se que diferentes ésteres podem ser obtidos devido à isomerização dos substratos.

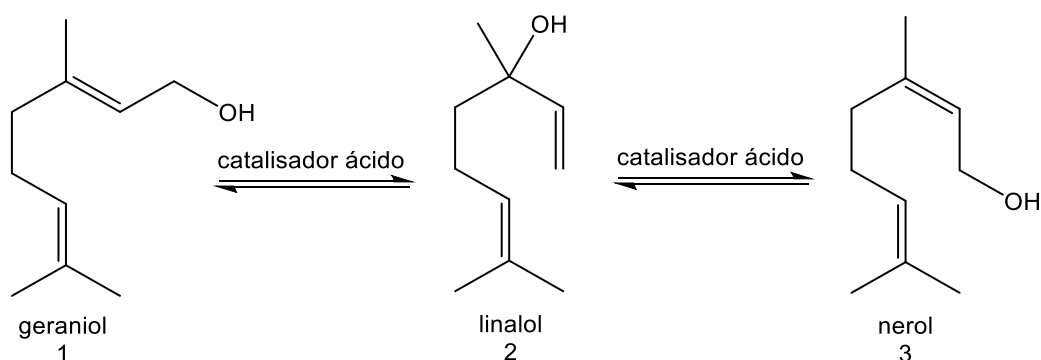
De fato, a isomerização de álcoois terpênicos é uma reação que tem sido objetivo de vários trabalhos na literatura (SRIVASTAVA et al. 2010; MONTEIRO E VELOSO, 2004; BRICOUT et al., 1998). Um exemplo comum é a isomerização entre geraniol e nerol, que são isômeros geométricos (isto é, isômeros E e Z), respectivamente). Conseqüentemente, quando avaliamos a esterificação de geraniol, tanto o acetato de geranila como o de nerila foram os principais produtos (Esquema 3).



Esquema 3. Principais produtos da esterificação de geraniol com HOAc catalisado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

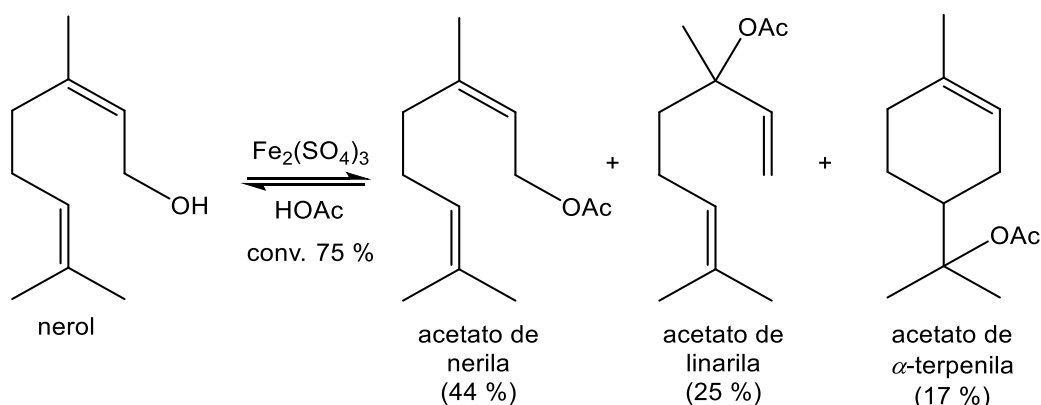
Por outro lado, o geraniol tem uma ligação dupla que mostrou ser mais reativa quando comparada à ligação dupla de β -citronelol. Assim, sofreu reações de adição de nucleófilos de HOAc e ou geradores de água, produtos de hidroxilação ou acetilação (23% de seletividade, Esquema 3).

Outro processo de isomerização descrito na literatura é a conversão de linalol em geraniol e ou nerol (Esquema 4) (SEMIKOLENOV et al., 2003).



Esquema 4. Produtos de isomerização na presença de complexos $(RO)_3VO$.

No presente estudo realizado com álcoois terpênicos descobriu-se que a esterificação de nerol catalisada com $Fe_2(SO_4)_3$ resultou em uma mistura de três diferentes acetatos; nerila, linalila e α -terpinila (Esquema 5).

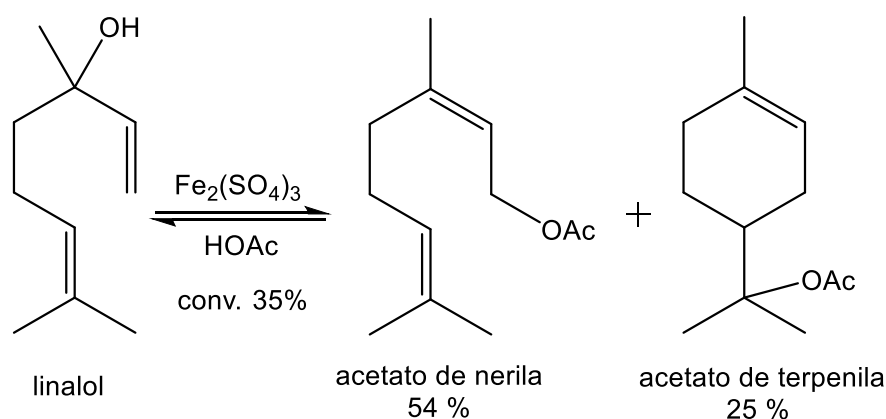


Esquema 5. Principais produtos da esterificação do nerol com HOAc catalisado $Fe_2(SO_4)_3$.

Ramishvili et al. (2003) relataram que o acetato de linalila (isto é, um dos produtos da reação) sofreu um rearranjo esquelético na presença de um catalisador ácido que resultou no acetato de α -terpinila (MONTEIRO E VELOSO, 2004). Provavelmente, o mesmo ocorreu na presença de catalisador de $Fe_2(SO_4)_3$.

Linalol e α -terpineol são álcoois terciários, conseqüentemente são menos reativos nas reações de esterificação devido ao impedimento estérico no grupo hidroxilo. No entanto, como pode ser visto no Esquema 6, os seus acetatos foram obtidos através de reações que tiveram nerol como substrato. Assim, quando o linalol e o α -terpineol foram esterificados na presença de catalisador de $Fe_2(SO_4)_3$, poderíamos esperar que, no mínimo, seja obtida uma pequena quantidade de acetato de linalila ou de α -terpinila.

A conversão das reações de esterificação do linalol foi menor do que os seus isômeros geraniol e nerol, como esperado. No entanto, a seletividade em relação ao éster manteve-se elevada (ca. 79%). No entanto, nenhum acetato de linalila foi detectado em quantidades significativas.

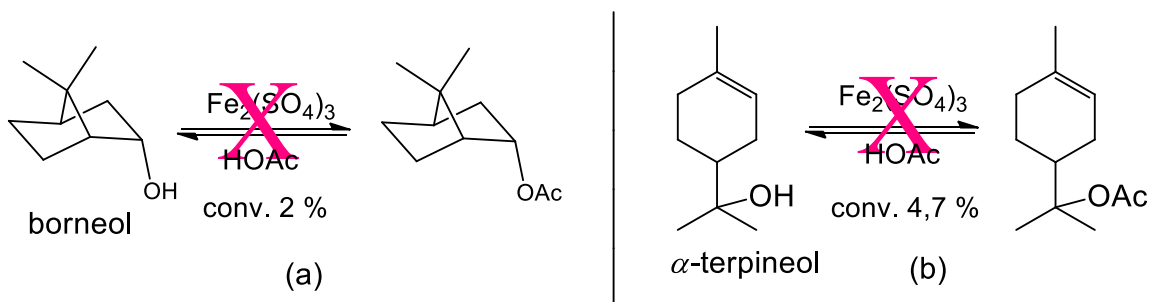


Esquema 6. Principais produtos da esterificação do linalol com HOAc catalisado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Da mesma forma que o linalol, nenhum produto de esterificação direta de α -terpineol foi detectado (Figura 7). Este fato pode ser atribuído ao bloqueio elevado do grupo hidroxila pertencente ao α -terpineol e ao linalol. Apenas uma conversão fraca de α -terpineol foi obtida (ca. de 4%), mas não foi detectado acetato (Figura 9).

Quando comparamos a esterificação do nerol com as reações de esterificação de linalol e α -terpineol, percebe-se que esses substratos não estão diretamente esterificados em reações catalisadas por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Assim, podemos assumir que os ésteres foram obtidos indiretamente através da isomerização do acetato dos outros álcoois, como o nerol. Um processo similar de isomerização de acetato terpênico foi avaliado por Ramishvili et al. (2004), que estudaram a conversão de linalol e acetato de linalila sobre zeólitas de poros grandes e MCM-41 mesoporosa.

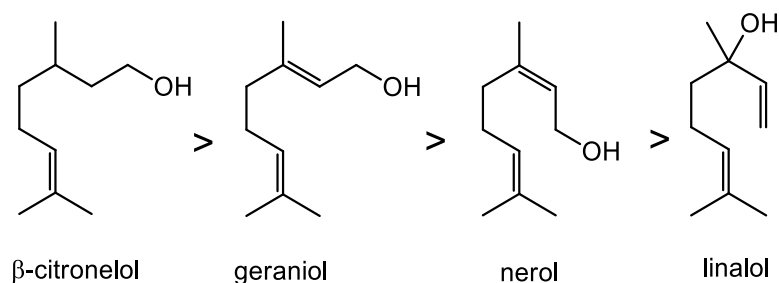
Finalmente, avaliou-se a eficiência do catalisador de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na esterificação do borneol e do α -terpineol. No entanto, ambos álcoois foram quase inertes e não se encontrou conversão significativa de produto éster ou substrato (Esquema 7).



Esquema 7. Esterificação do borneol (a) e do α -terpineol (b) com HOAc catalisado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

No intervalo de tempo em que a reação ocorreu, a mínima conversão do borneol, um álcool secundário bicíclico saturado, pode ser justificada pela rigidez provocada pelos dois ciclos presentes na sua estrutura bem como pelo impedimento estereoquímico do grupo hidroxila, que a torna menos disponível para a reação. Já o α -terpineol, um álcool terciário insaturado, que tende a ser menos reativo, supostamente, por ter sua hidroxila mais impedida.

Portanto, a sequência de reatividade para os substratos terpênicos esterificados com HOAc na presença do sulfato férrico é representada na Esquema 8.



Esquema 8. Ordem de reatividade dos álcoois terpênicos esterificados com HOAc e catalisados por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

A conversão dos diferentes álcoois terpênicos e a seletividade para os respectivos acetatos quando se utilizou o sulfato férrico hidratado como catalisador está disposto na Figura 7.

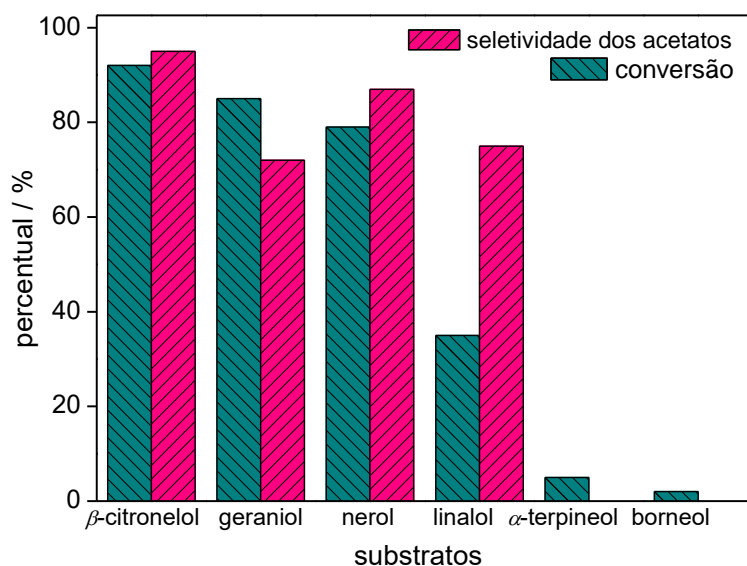


Figura 7. Conversões dos substratos e seletividade dos acetatos das reações de esterificação de álcoois terpenos catalisados por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

^aCondições reacionais: razão molar de álcool terpênico: HOAc (1:2); volume (10 mL); temperatura (65 °C); tempo de reação (3 h).

A Figura 7 mostra a conversão e a seletividade de acetato de todas as reações de esterificação de álcoois terpenos catalisados por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ catalisados. Pode-se concluir que a estrutura dos álcoois terpênicos tem um papel importantíssimo tanto para a conversão dos álcoois quanto para a seletividade dos produtos da reações.

5. Conclusão

O $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi utilizado com êxito para esterificar diferentes álcoois terpênicos com HOAc. Os principais parâmetros estudados para aperfeiçoar a reação foram avaliados na esterificação do β-citronelol, que obteve melhores conversões em acetato de β-citronila com o aumento da fração de HOAc e com o aumento da temperatura. Na concentração de catalisador de 5 mol % foram alcançadas conversão de β-citronelol de 92% e seletividade para o acetato de 94%, demonstrando que o catalisador sólido desempenha um aspecto fundamental nessas reações. Os álcoois primários foram os mais reativos e seletivamente convertidos em acetatos (β-citronelol, geraniol, nerol). Embora menos reativo, o linalol que é um álcool terciário foi convertido em acetatos terpênicos (acetatos de nerilo, α-terpínico). No entanto, não se obteve acetato de linalila utilizando linalol como substrato. Por fim, o catalisador sólido $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pode ser facilmente separado da mistura reacional por filtração e pode ser reutilizado sem perda significativa de seletividade.

6. Referências

- BIER, M. C. J.; POLLETO, S.; SOCCOL, V. T.; SOCCOL, C. R.; MEDEIROS, A. B. P. Isolation and Screening of Microorganisms with Potential for Biotransformation of Terpenic Substrates. *Brazilian Achieves of Biology and Techonoly*. V. 54, n. 5, p. 1019 – 1026, 2011.
- BISHOP, J. L.; MURAD, E. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. *American Mineralogist*, V. 90, 1100–1107, 2005
- BRICOUT, H.; MONFLIER, E.; CARPENTIER, J.-F.; Mortreux, A. Homogeneous and Biphasic Nickel-Catalyzed Isomerization of Allylic Alcohols. *European Journal Inorganic Chemistry*. V. 11, p. 11, 1739 – 1744, 1998.
- BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4 ed. São Paulo: Person Prentice Hall, 2006.
- DA SILVA, M. J.; AYALA, D. A. M. Unrevealing transition metal-catalyzed terpenic alcohols esterification: a straightforward process for synthesis of fragrances. *Catalysis Science and Technology*. V. 6, p. 3197 – 3207, 2016.
- DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; DOS SANTOS, K. T. Sn(II)-catalyzed β -citronellol esterification: a Brønsted acid-free process for synthesis of fragrances at room temperature. *Catalysis Science and Technology*. V. 5, p. 1261 – 1266, 2015.
- ĐOKIĆ, M.; KESIĆ, Z.; KRSTIĆ, J.; JOVANOVIĆ, D.; SKALA, D. Decrease of free fatty acid content in vegetable oil using silica supported ferric sulfate catalyst. *Fuel*. V. 97, p. 595 – 602, 2012.
- FLINT, D. Why are transition metals good catalysts? 2017. Disponível em: <<https://sciencing.com/why-are-transition-metals-good-catalysts-12342816.html>>. Acesso em 14 fev. 2018.
- GAN, S.; NG, H. K.; OOI, C. W.; MOTALA, N. O.; ISMAIL, M. A. F. Ferric sulphate catalised esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology*. V. 101, p. 7338 – 7343, 2010.
- GULDHE, A.; SINGH, B.; MUTANDA, T.; PERMAUL, K.; BUX, F. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 41, p. 1447 – 1464, 2015.

H. SURBURG, J. PANTEN, in *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

HAN, L.; DONG, S.; WANG, E. Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction. *Advanced Materials*. V. 28, p. 9266 – 9291, 2016.

JINGLIANG, Z.; JIAJU, L. Xitieshanite – A New Ferric Sulphate Mineral. *Geochemistry*. V. 2, n.3, 261 – 266, 1983.

KHAN, N. R.; RATHOD, V. K. Enzyme catalyzed synthesis of cosmetic esters and its intensification: a review. *Process Biochemistry*, v. 50, n. 11, p. 1793-1806, 2015.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* .V. 44, 5353 – 5363, 2005.

MAHESHIKA, G. N.; WIJERATHNA, J. A. R. H.; GUNAWARDENA S. H. Ferric Sulphate Catalyzed Esterification of High Free Fatty Acids Content Waste Coconut Oil for Biodiesel Synthesis. *International Journal of Science and Research*. V. 3, n. 10, p. 2068 – 2072, 2014.

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

MORRIS, R. H. Exploiting Metal–Ligand Bifunctional Reactions in the Design of Iron Asymmetric Hydrogenation Catalysts. *Accounts of Chemical Research*. V. 48, n. 5, p. 1494 – 1502, 2015.

OLIVEIRA, C. A.; SOUZA, A. C. J.; SANTOS, A. P. B.; SILVA, B. V.; LACHTER, E. R.; PINTO, A. C. Síntese de Ésteres de Aromas de Frutas: Um Experimento para Cursos de Graduação dentro de um dos Princípios da Química Verde. *Revista Virtual de Química*. V. 6, n. 1, p. 152 – 157, 2014.

RAMISHVILI, TS. M.; YUSHCHENKO, V. V.; CHARKVIANI, M. K. Catalytic Conversions of Linalool and Linalyl Acetate over Large-Pore Zeolites and Mesoporous MCM-41. *Moscow University Chemistry Bulletin*. V. 62, n. 4, p. 180 – 186, 2007.

REVELL, L. E.; WILLIAMSON, B. E. Why Are Some Reactions Slower at Higher Temperatures? *Journal of Chemical Education*. V. 90, p. 1024 – 1027, 2013.

SEMIKOLENOV, V. A.; ILYNA, I.I.; MAKSIMOVSKAYA, R.I. Linalool to geraniol/nerol isomerization catalyzed by $(RO)_3VO$ complexes: studies of kinetics and mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 204 – 205, p. 201 – 210, 2003.

SINGH, B.; SHARMA, R. A. Plant terpenes: defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications. *Biotchnology*. V. 5, p. 129 – 151, 2015.

SRIVASTAVA, P.; WAGH, R. S.; NAIK, D. G. γ -irradiation: a simple route for isomerization of Geraniol into nerol and linalool. *Radiochem*. V. 52, p. 561 – 564, 2010.

SU, B.; CAO, Z-C.; SHI, Z-J. Exploration of Earth-Abundant Transition Metals (Fe, Co, and Ni) as Catalysts in Unreactive Chemical Bond Activations. *Accounts of Chemical Research*. V. 48, n. 3, p. 886 – 896, 2015.

VAFAEEZADEH, M.; HASHEMI, M. M., Efficient fatty acid esterification using silica supported Brønsted acidic ionic liquid catalyst: Experimental study and DFT modeling. *Chemical Engineering Journal*. V. 250, p. 35 – 41, 2014.

WANG, H.; LI, S.; SI, Y.; SUN, Z.; LI, S.; LIN, Y. Recyclable Mimic Enzyme of Cubic Fe_3O_4 Nanoparticles Loaded on Graphene Oxide-Dispersed Carbon Nanotubes with Enhanced Peroxidase-Like Catalysis and Electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry B*. V. 2, p. 4442 – 4448, 2014.

WANG, L.; DONG, X.; JIANG, H.; LI, G.; ZHANG, M. Ordered mesoporous carbon supported ferric sulfate: A novel catalyst for the esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*. V. 128, p. 10 – 16, 2014.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 252, p. 107 – 112, 2006.

YOU, P.; SU, E.; YANG, X.; MAO, D.; WEI, D. Carica papaya lipase-catalyzed synthesis of terpene esters. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. V. 71, p. 152 – 157, 2011.

ZHENG, Y.; ZHENG, Y.; YANG, S.; GUO, Z.; ZHANG, T.; SONG, H.; SHAO, Q. Esterification synthesis of ethyl oleate catalyzed by Brønsted acid–surfactant-combined ionic liquid. *Green Chemistry Letters and Reviews*. V. 10, p. 202 – 209, 2017.

7. Conclusão geral

Os catalisadores sólidos ácidos utilizados neste trabalho, isto é, os heteropolissais de Sn(II) e de Fe(III) e o sulfato férrico, foram ativos na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico e na esterificação de álcoois terpênicos primários, respectivamente, provendo a formação dos produtos de interesse com seletividades superiores a 90 %.

Os heteropolissais de Sn(II) e de Fe(III) foram avaliados na reação de eterificação do glicerol, sendo os sais $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ e o $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$ selecionados para estudar diferentes parâmetros da reação nos Capítulos I e II, respectivamente. Os sais de Sn(II) foram insolúveis (exceto os sais derivado do ânion fosfomolibdico) enquanto os sais de Fe(III) foram solúveis no meio reacional, mas ambos promoveram a formação de éteres de glicerol com alta seletividade (acima de 90%). O fato do sal $\text{Sn}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ ser insolúvel no meio reacional facilita sua separação dos produtos, que pode ocorrer por um simples processo de decantação do sólido, diferentemente do que ocorre com o $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3$, que está na mesma fase dos produtos e tem a separação do meio reacional dificultada.

As reações de esterificação de do β -citronelol com ácido acético catalisadas por sulfato férrico, um sólido insolúvel no meio reacional, alcançaram alta conversão (cerca de 90 %) e alta seletividade para o acetato de citronela (cerca de 94 %) em apenas 3 horas usando apenas 5 % de catalisador. O sulfato férrico foi facilmente recuperado e reutilizado sem perda de atividade por 2 ciclos, mostrando-se um catalisador heterogêneo em potencial para estas reações. Ao estudar o efeito de diferentes álcoois terpênicos, a tendência de que álcoois primários são mais reativos que álcoois secundários e terciários confirmou-se, mas nem todos os substratos terpênicos foram diretamente esterificados, como é o caso do linalol e do α -terpineol.

ANEXO



Figura 1. Imagem da superfície dos sais de heteropoliácidos de Sn(II) tipo A obtidas por MEV.

Tabela 1. Propriedades de textura dos heteropoliácidos.

Heteropoliácido	Área superficial MultiPoint S_{BET} (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)*	Tamanho de poro (nm)*
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	3,931	0,018	2,77
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	3,319	0,015	3,63
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	3,854	0,016	3,79

*Método DFT

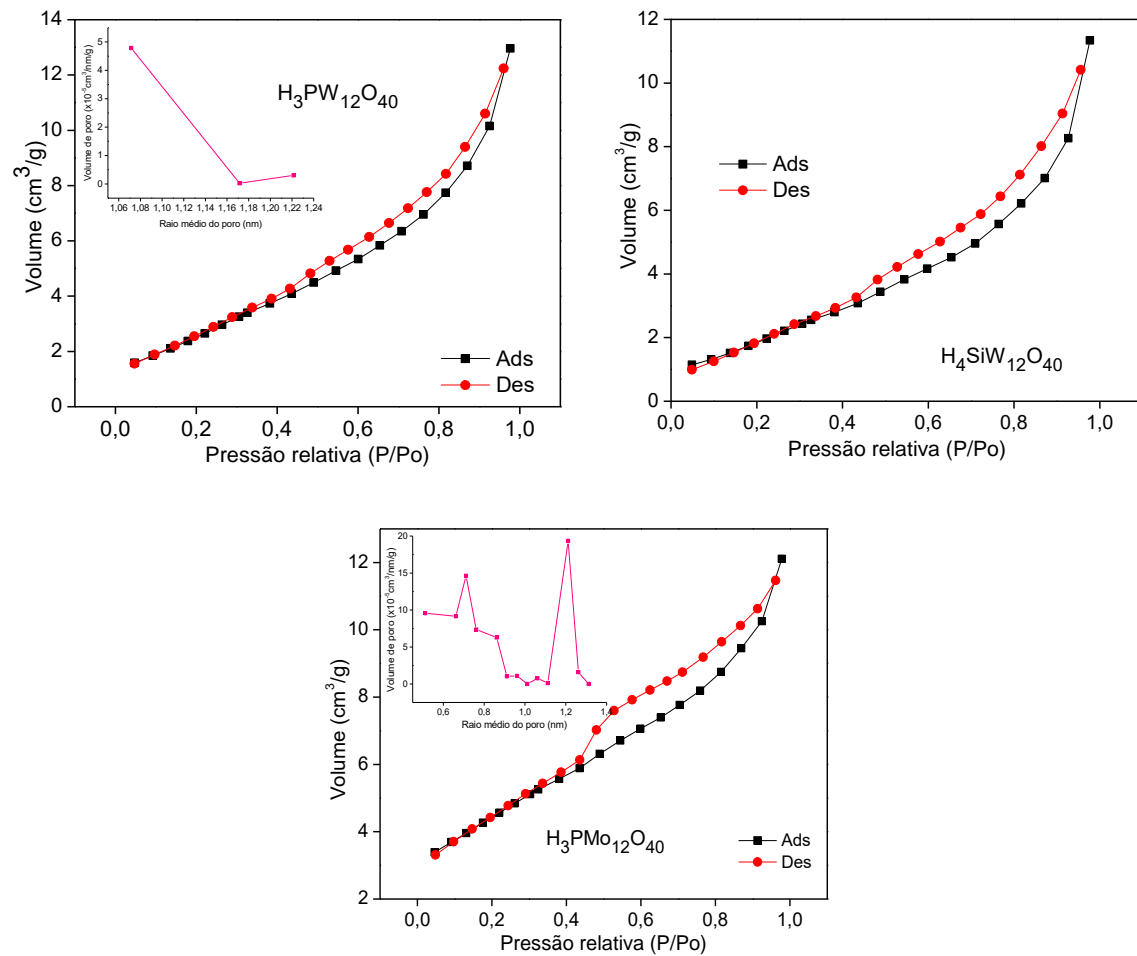


Figura 2. Isothermas de dessorção/adsorção dos HPAs.

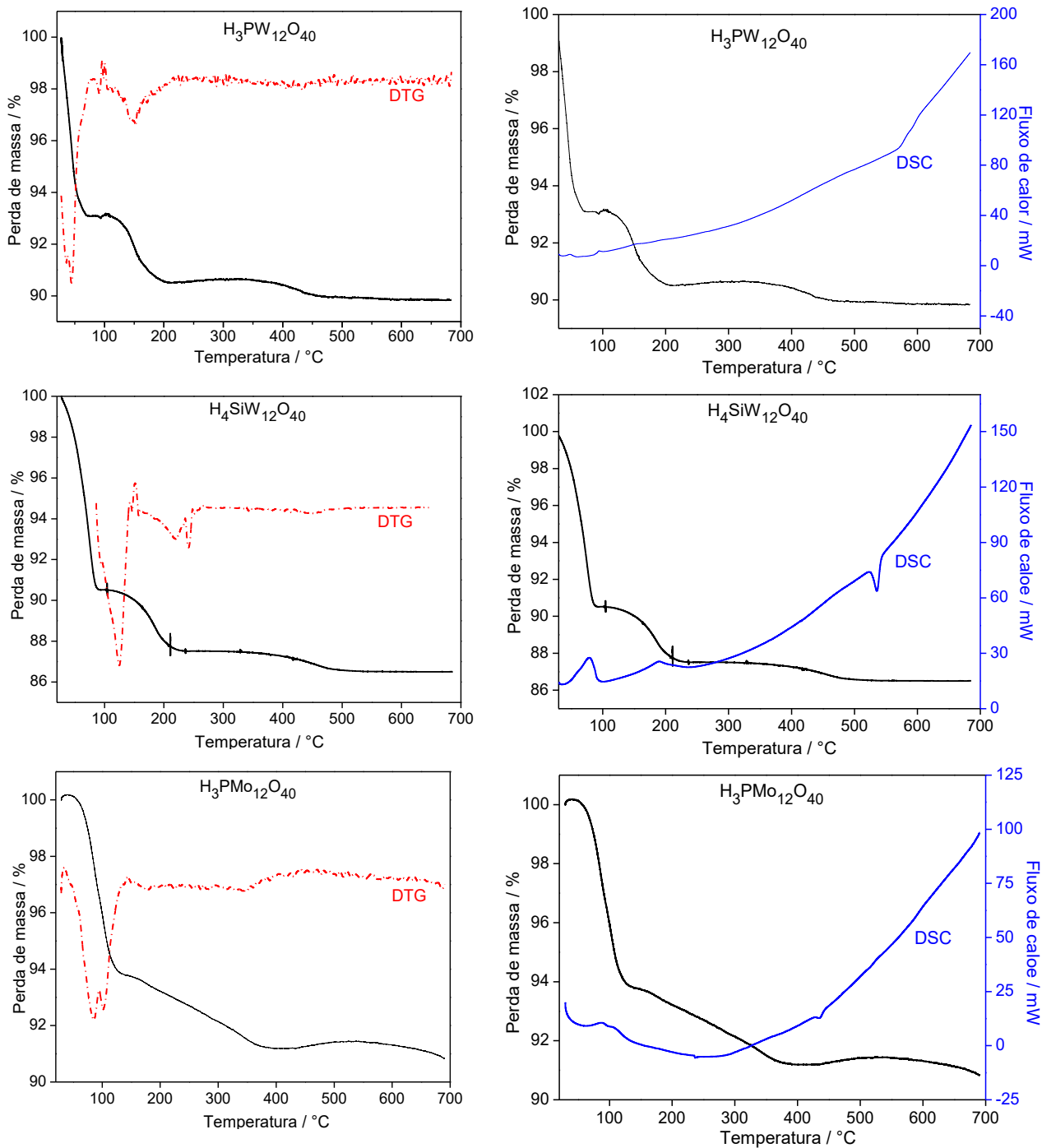


Figura 3. Curvas TG/DTG e curvas DSC dos heteropoliácidos do tipo Keggin.