

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Sais fosfotúngsticos de Keggin como catalisadores bifuncionais nas reações de acetalização do furfural e na oxidação de álcoois terpênicos

Rafael Luiz Temoteo
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

RAFAEL LUIZ TEMOTEO

Sais fosfotúngsticos de Keggin como catalisadores bifuncionais nas reações de acetalização do furfural e na oxidação de álcoois terpênicos

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

Orientador: Marcio Jose da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

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

T

Temóteo, Rafael Luiz, 1992-
T281s Sais fosfotúngsticos de Keggin como catalisadores
2025 bifuncionais nas reações de acetalização do furfural e na oxidação
de álcoois terpênicos / Rafael Luiz Temóteo. – Viçosa, MG,
2025.
1 tese eletrônica (110 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2025.

Referências bibliográficas: f.96-107.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.008>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Química verde. 2. Sustentabilidade. 3. Biomassa. I. Silva,
Márcio José da, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 577.14

RAFAEL LUIZ TEMOTEO

Sais fosfotúngsticos de Keggin como catalisadores bifuncionais nas reações de acetalização do furfural e na oxidação de álcoois terpênicos

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

APROVADA: 12 de novembro de 2025.

Assentimento:

Rafael Luiz Temoteo
Autor

Marcio Jose da Silva
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 12/01/2026 às 20:58:15 e pelo orientador em 13/01/2026 às 08:36:33. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **79BJ.XEYA.J3KT** e clique no botão 'Validar documento'.

A Deus por ter me sustentado até aqui.
A minha família Cleuza, João, Angélica e Elisa por me apoiarem incondicionalmente,
por se alegrarem com minhas conquistas e por estarem sempre presentes.
Ao Prof. Dr. Márcio José pela amizade e por todas as contribuições com o
planejamento dos experimentos e discussões acerca dos resultados.
Aos amigos do LabCat pela companhia até aqui, pela amizade e toda zoação.
Ao técnico Ricardo Natalino pelo auxílio em tantas análises.
Aos professores Renê e Sukarno pela solicitude ao realizar as análises de DRX,
EDS e MEV, pela disponibilidade e pela discussão de resultados.
Aos professores da banca pela disponibilidade em participar, por ceder seu tempo,
seus conhecimentos e por contribuírem para melhoria deste trabalho.
Aos funcionários do Departamento de Química, por manterem a estrutura
funcionando e auxiliarem nas demandas do dia a dia.
A Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar toda minha Pós-
Graduação e pela excelente infraestrutura.
À Capes pela bolsa e pela oportunidade de seguir com meus estudos.

AGRADECIMENTOS

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

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”

Augusto Cury

RESUMO

TEMOTEO, Rafael Luiz, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2025. **Sais fosfotúngsticos de Keggin como catalisadores bifuncionais nas reações de acetalização do furfural e na oxidação de álcoois terpênicos.** Orientador: Marcio Jose da Silva.

O furfural é uma importante molécula-plataforma derivada de biomassa usada na síntese de solventes, bioaditivos e biocombustíveis. Já os álcoois terpênicos: geraniol, nerol, borneol, citronelol e linalol são matéria-prima renovável de interesse para indústrias de química fina, fármacos e fragrâncias. Neste trabalho, o objetivo foi desenvolver catalisadores ativos e seletivos para reações de conversão destes substratos em produtos de maior valor agregado interessantes para as indústrias de fármacos, cosméticos e alimentícias. Os compostos conhecidos como polioxometalatos do tipo Keggin, têm como importante característica a possibilidade de serem facilmente modificados estruturalmente, tornando-se catalisadores versáteis compatíveis com diferentes reações químicas. Heteropolissais fosfotungstatos metálicos trivalentes de Keggin de fórmula geral $MPW_{12}O_{40}$ ($M = Al^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}$ e Ga^{3+}) foram sintetizados e caracterizados. Os catalisadores foram caracterizados por análises FTIR, UV-VIS, DRX, MEV/EDS, TGA/DSC e titulação potenciométrica. A partir dos resultados de caracterização obtidos foi possível comprovar que o ânion de Keggin permaneceu intacto em todos os catalisadores após a conversão do ácido fosfotúngstico em sais. Estes sais foram avaliados como catalisadores em reações de oxidação com peróxido de hidrogênio de álcoois terpênicos e acetalização do furfural com álcool em fase homogênea. Dentre os sais testados, o $FePW_{12}O_{40}$ foi o mais ativo para a reação de acetalização do furfural, atingindo 80 % de conversão e fornecendo exclusivamente furfural dimetilacetal como produto-alvo nesta reação. Nas reações de oxidação do geraniol, o $FePW_{12}O_{40}$ também apresentou o melhor desempenho, atingindo conversões próximas de 100 % com seletividade superior a 75 % para o 2,3-epoxigeraniol, produto-alvo nesta reação, nas condições reacionais otimizadas. Os resultados da caracterização estrutural dos heteropolissais estudados, bem como os testes catalíticos avaliados neste trabalho são um marco inicial de estudos que podem levar ao desenvolvimento de materiais cada vez mais eficientes em diferentes reações, além de abrir uma nova abordagem para melhorar sua atividade em tais processos.

Palavras-chave: Química verde, substratos renováveis, sustentabilidade, plataformas químicas.

ABSTRACT

TEMOTEO, Rafael Luiz, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2025. ***Keggin phosphotungstic salts as bifunctional catalysts in the acetalization reactions of furfural and the oxidation of terpenic alcohols.*** Adviser: Marcio Jose da Silva.

Furfural is an important biomass-derived platform molecule used in the synthesis of solvents, bio-additives, and biofuels. Terpenic alcohols such as geraniol, nerol, borneol, citronellol, and linalool are renewable feedstocks of interest to the fine-chemicals, pharmaceutical, and fragrance industries. In this work, the objective was to develop active and selective catalysts for the conversion of these substrates into higher value-added products of interest to the pharmaceutical, cosmetic, and food industries. Compounds known as Keggin-type polyoxometalates have, as an important feature, the ability to be easily structurally modified, making them versatile catalysts compatible with different chemical reactions. Trivalent metallic Keggin phosphotungstate heteropoly salts with the general formula $MPW_{12}O_{40}$ ($M = Al^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+},$ and Ga^{3+}) were synthesized and characterized. The catalysts were characterized by FTIR, UV-Vis, XRD, SEM/EDS, TGA/DSC analyses, and potentiometric titration. Based on the characterization results, it was possible to confirm that the Keggin anion remained intact in all catalysts after converting phosphotungstic acid into salts. These salts were evaluated as catalysts in oxidation reactions with hydrogen peroxide of terpenic alcohols and in the acetalization of furfural with alkyl alcohols in homogeneous phase. Among the salts tested, $FePW_{12}O_{40}$ was the most active for the acetalization of furfural, reaching 80% conversion and producing exclusively furfural dimethyl acetal as the target product in this reaction. In the oxidation reactions of geraniol, $FePW_{12}O_{40}$ also showed the best performance, achieving conversions close to 100% with selectivity higher than 75% for 2,3-epoxygeraniol, the target product in this reaction, under optimized reaction conditions. The structural characterization results of the heteropoly salts studied, as well as the catalytic tests evaluated in this work, represent an initial milestone for studies that may lead to the development of increasingly efficient materials for different reactions, in addition to opening a new approach to improving their activity in such processes.

Keywords: Green chemistry, renewable substrates, sustainability, chemical platforms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito do catalisador na energia de ativação de uma reação	19
Figura 2 – Número de publicações que incluem os termos <i>polyoxometalate</i> ou <i>polyanion</i> ou <i>heteropolyacid</i> , na base de dados SCOPUS de 1954 até 2025.....	20
Figura 3 – Diferentes tipos de estruturas primárias de ânions polioxometalatos..	21
Figura 4 – Estrutura Keggin em sua representação atômica (a) e poliédrica (b).....	22
Figura 5 – Destaque para os quatro tipos de oxigênios presentes no ânion de Keggin: O ^a (ligado ao heteroátomo); O ^b (terminal); O ^c (entre dois vértices); O ^d (compartilhando aresta).....	23
Figura 6 – Possível forma de agregação entre ânions polioxometalatos no estado sólido	23
Figura 7 – Fórmula estrutural do furfural	25
Figura 8 – Substrato álcoois terpênicos; a) borneol, b) geraniol, c) nerol, d) citronelol e e) linalol	30
Figura 9 – Representação dos três níveis estruturais do ânion de keggin; (a) primária, (b) secundária e (c) terciária.....	33
Figura 10 – Amostras dos heteropolissais e do precursor ácido.....	40
Figura 11 – Tipos de átomos de oxigênio em POMs.	41
Figura 12 – Espectros no infravermelho dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido	42
Figura 13 – (a) espectros no UV-Vis das soluções diluídas de todos os sais sintetizados e do precursor H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (comparação); (b) espectros no UV-Vis de soluções concentradas dos catalisadores sintetizados.....	44
Figura 14 – Análise termogravimétrica (TG e DTG) do ácido fosfotúngstico e seus sais.....	45
Figura 15 – Calorimetria exploratória diferencial do ácido fosfotúngstico e de seus sais	47
Figura 16 – Difrátogramas de raios-X dos heteropolissais e do seu precursor ácido.....	48
Figura 17 – Espectros de EDS do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ e seus sais.....	50
Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ e seus sais.....	52
Figura 19 – Curvas potenciométricas da titulação do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ e de seus sais.....	53
Figura 20 – Esquema de montagem das reações catalíticas	59
Figura 21 – Ilustração das etapas do processo de recuperação e recondicionamento do catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ após as reações de acetalização do furfural	60
Figura 22 – Cromatógrafo a gás utilizado nas identificações dos produtos	61

Figura 23 – Reação de acetalização do furfural em metanol realizada com diferentes sais metálicos como catalisadores ^a	63
Figura 24 – Cromatograma de alíquota coletada da reação de acetalização do furfural catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a no t=0 e t=2h	63
Figura 25 – Cromatogramas do substrato e do furfural dimetil acetal	64
Figura 26 – Reação de acetalização do furfural com metanol realizada com diferentes concentrações do catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	66
Figura 27 – Área do furfural dimetil acetal ao longo das duas horas de reação.....	67
Figura 28 – Reação de acetalização do furfural realizada com diferentes proporções do substrato em metanol catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	68
Figura 29 – Efeito da temperatura na reação de acetalização do furfural em metanol catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	69
Figura 30 – Gráficos do ln([fur]/[fur] _{inicial}) em função do tempo para cada temperatura de reação avaliada.....	70
Figura 31 – Curva de Arrhenius das reações de acetalização do furfural catalisada pelo FePW ₁₂ O ₄₀	72
Figura 32 – Efeito do álcool na reação de acetalização do furfural catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	68
Figura 33 – Conversão do furfural após 3 ciclos de reutilização do catalisador.....	70
Figura 34 – Alguns produtos formados a partir de um epóxido genérico	73
Figura 35 – Reação de oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila realizada com diferentes sais metálicos como catalisadores ^a	75
Figura 36 – Cromatograma de alíquota coletada da reação de oxidação do geraniol catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	78
Figura 37 – Espectros de massas dos produtos da oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio.....	82
Figura 38 – Conversão final e seletividade das reações de oxidação do geraniol com H ₂ O ₂ catalisada por sais do ácido fosfotúngstico substituído com metais em acetonitrila ^a	83
Figura 39 – Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do geraniol com H ₂ O ₂ em acetonitrila realizada com diferentes concentrações do catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	84
Figura 40 – Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do geraniol com diferentes proporções geraniol:H ₂ O ₂ em acetonitrila catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	85

Figura 41 – Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do geraniol com H ₂ O ₂ em acetonitrila catalisada por FePW ₁₂ O ₄₀ variando a temperatura ^a	87
Figura 42 – Cinética das reações de oxidação com H ₂ O ₂ na presença de diferentes álcoois catalisadas por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	88
Figura 43 – Conversão final e seletividade das reações de oxidação com H ₂ O ₂ na presença de diferentes álcoois catalisadas por FePW ₁₂ O ₄₀ ^a	89
Figura 44 – Conversão e seletividade dos 3 ciclos de reutilização do catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ na reação de oxidação do geraniol com H ₂ O ₂	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre os valores de pKa de diferentes ácidos em acetona, a 25 °C.	24
Tabela 2 – Reagentes, seus respectivos fabricantes e purezas utilizados na síntese dos caralísadores e nos testes reacionais.	35
Tabela 3 – Caraterísticas dos sais substituídos por metais de transição.	40
Tabela 4 – Principais bandas dos espectros no infravermelho e suas atribuições.	43
Tabela 5 – Faixas de temperaturas em que ocorreram perdas de águas de hidratação observadas nas curvas termogravimétricas.	46
Tabela 6 – Tamanho de cristalito dos sais e do ácido fosfotúngstico calculado a partir do difratograma de raios-X.	49
Tabela 7 – Comparação da composição elementar teórica e experimental obtida por espectroscopia de EDS dos sais polioxometalatos.	51
Tabela 8 – Valores de potencial elétrico inicial de cada catalisador bem como a classificação dos seus sítios ácidos.	54
Tabela 9 – Reagentes utilizados nos estudos da reação de acetalização do furfural catalisada por heteropolissais de diferentes metais.	58
Tabela 10 – Constantes de taxa e coeficientes de correlação linear.	71
Tabela 11 – Comparação de energias de ativação da reação de acetalização do furfural utilizando o catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ e heteropoliácidos comerciais.	73
Tabela 12 – Percentuais de recuperação do catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ após cada reação de acetalização do furfural.	74
Tabela 13 – Reagentes utilizados nos estudos da reação de oxidação do geraniol catalisada por heteropolissais de diferentes metais.	80
Tabela 14 – Percentuais de recuperação do catalisador FePW ₁₂ O ₄₀ após cada reação de oxidação do geraniol.	92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ACN - Acetonitrila

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria diferencial exploratória (diferencial scanning calorimetry)

DTG – Termogravimetria derivada (diferencial thermogravimetry)

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (energy-dispersive X-ray spectroscopy)

FID – Detector por ionização por chama (flame ionization detector)

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

GC – Cromatografia a gás (gas chromatography)

HPA – Heteropoliácido

HPW – Ácido fosfotúngstico

MeOH – Metanol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MS – Espectrometria de massas (mass spectrometric)

PND – Produto não detectado

POMs – Polioxometalatos

RMN – Ressonância magnética nuclear

TGA – Termogravimetria

UV-Vis – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Conceitos básicos sobre catálise	18
1.2 Polioxometalatos (POMs)	20
1.3 Valorização de derivados da biomassa	24
1.3.1 Furfural	25
1.3.2 Álcoois terpênicos	29
CAPÍTULO I - Síntese e caracterização dos catalisadores polioxometalatos de Keggin	29.
1 INTRODUÇÃO	33
2 OBJETIVO	34
2.1 Objetivo geral	34
2.2 Objetivos específicos	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Reagentes e solventes	35
3.2 Síntese dos heteropolissais	35
3.3 Caracterização dos heteropolissais	36
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	36
3.3.2 Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-VIS)	36
3.3.3 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)	37
3.3.4 Difração de raios-X (DRX)	37
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS)	39
3.3.6 Titulação Potenciométrica	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

<i>4.1 Características físicas dos sais</i>	40
<i>4.2 Caracterização dos catalisadores</i>	41
<i>4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)</i>	41
<i>4.2.2 Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-VIS)</i>	43
<i>4.2.3 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)</i>	45
<i>4.2.4 Difração de raios-X (DRX)</i>	48
<i>4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS)</i>	49
<i>4.2.6 Titulação potenciométrica</i>	52
5 CONCLUSÃO	54
CAPÍTULO II - Avaliação da atividade catalítica dos heteropolissais de Keggin frente as reações de acetalização do furfural	52
1 INTRODUÇÃO	57
2 OBJETIVO	57
2.1 Objetivos gerais	57
2.1 Objetivos específicos	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 Reagentes	58
3.2 Reação de acetalização do furfural	59
3.3 Recuperação e reuso	60
3.4 Cálculos de conversão e seletividade	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Efeito da natureza do catalisador	62
4.2 Efeito da variação da quantidade de catalisador	65
4.3 Efeito da variação da quantidade do substrato	67

<i>4.4 Efeito da variação da temperatura</i>	68
<i>4.4.1 Ordem da reação</i>	69
<i>4.5 Efeito da variação do álcool na reação de acetalização do furfural</i>	73
<i>4.6 Estudo da recuperação e reuso do catalisador $FePW_{12}O_{40}$ na reação de acetalização do furfural</i>	74
5 CONCLUSÃO	75
CAPÍTULO III - Avaliação da atividade catalítica dos heteropolissais de Keggin frente as reações de oxidação de álcoois terpênicos	74
1 INTRODUÇÃO	78
2 OBJETIVOS	79
<i>2.1 Objetivos gerais</i>	79
<i>2.2 Objetivos específicos</i>	79
3 MATERIAIS E MÉTODOS	80
<i>3.1 Reagentes</i>	80
<i>3.2 Reação de oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio</i>	80
<i>3.3 Recuperação e reuso</i>	81
<i>3.4 Cálculos de conversão e seletividade</i>	81
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
<i>4.1 Efeitos da natureza do catalisador</i>	82
<i>4.2 Efeito da variação da quantidade de catalisador</i>	87
<i>4.3 Efeito da variação da proporção substrato:oxidante</i>	88
<i>4.4 Efeito da variação da temperatura</i>	89
<i>4.5 Efeito da variação do substrato</i>	90
<i>4.5 Recuperação e reuso</i>	92
5 CONCLUSÃO	93
6 CONCLUSÕES GERAIS	94
REFERENCIAS	96

ANEXOS	108
---------------------	------------

1. INTRODUÇÃO

1.1. Conceitos básicos sobre catálise

Em 1835, Jöns Jacob Berzelius foi o criador do termo “catálise”, sendo o primeiro a estudar experimentalmente estes processos e documentar seus resultados. O termo catálise deriva das palavras gregas *katalyein* (em tradução literal, kata = baixo e lyein = soltar) e, segundo ele, “a catálise seria uma propriedade de uma determinada substância exercer sobre outros corpos uma ação muito diferente da afinidade química, produzindo através dessa ação, a decomposição desses corpos e formação de outros compostos na composição dos quais eles não entram” (Wisniak, 2010).

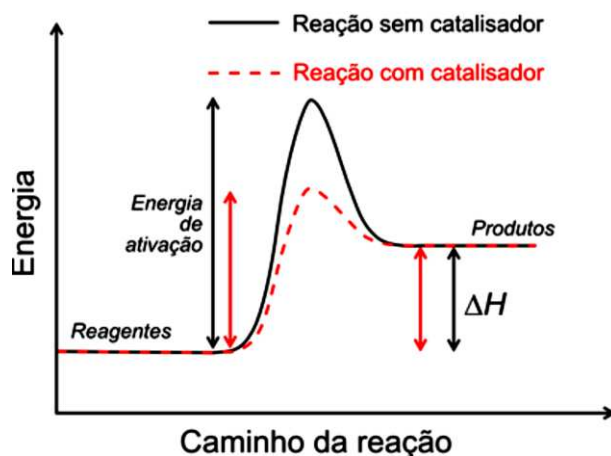
Os primeiros estudos sobre catálise iniciaram no século XIX, sendo que no Brasil, pesquisas sobre o tema começaram apenas na década de 1970, tendo como principal foco a catálise heterogênea aplicada à indústria do petróleo, característica que se mantém até os dias de hoje (Dupont, 2002; Hassan *et al.*, 2021).

Diferente da explicação dada por Berzelius, de que catalisador é uma substância que “acelera” uma reação química, atualmente um catalisador é definido como compostos capazes de acelerar as reações termodinamicamente possíveis, mas cineticamente desfavoráveis. Além disso, podem também controlar a seletividade dos processos (Thomas, 2014). Adicionalmente, os catalisadores permitem que reagentes se convertam em produtos passando por caminhos onde a energia de ativação (E_a) é menor (Brown *et al.*, 2016, Atkins, 2012).

Para que um processo seja economicamente viável, é fundamental que haja um mínimo consumo de energia e que os produtos desejados sejam seletivamente formados com um mínimo de tempo. Por isso, a catálise é de extrema importância para viabilizar reações químicas. Na indústria química, por exemplo, mais de 90% dos produtos são obtidos com o emprego de pelo menos um processo catalítico (Ertl, 2008; Anu *et al.*, 2020).

A presença do catalisador no meio reacional modifica o mecanismo da reação, oferecendo um novo estado de transição com energia menor do que o da reação não catalisada. A Figura 1 ilustra o efeito de diminuição energética desempenhado pelo catalisador, onde a energia dos reagentes e dos produtos é a mesma para as reações catalisadas e não catalisadas. Os catalisadores afetam a cinética da reação, mas não alteram sua termodinâmica, conservando assim a variação de entalpia (ΔH). A energia total liberada ou absorvida durante a reação é mantida tanto na presença quanto na ausência dos catalisadores (Brown *et al.*, 2016; Atkins, 2012).

Figura 1 – Efeito do catalisador na energia de ativação de uma reação.



Fonte: Somorjai, 2010 [Adaptado].

Os processos catalíticos podem ser classificados de acordo com a fase em que se encontram os reagentes e o catalisador, podendo ser heterogêneos ou homogêneos, se eles estão em fases distintas, ou na mesma fase, respectivamente (Bernardo-Gusmão, Pergher e Dos Santos, 2017).

Atualmente, a busca por processos catalíticos vem aumentando devido à escassez de matérias-primas, pela alta demanda da população por produtos manufaturados e pela busca por processos de produção mais viáveis economicamente. De fato, mais de 90% de todos os produtos industrializados utilizam a catálise em alguma parte de seu processo de fabricação. Isso torna a catálise e, conseqüentemente, os catalisadores, fatores importantes para o mercado nacional e internacional (Armor, 2011; Catlow *et al.*, 2016).

Além de vantagem econômica, a utilização de catalisadores torna o processo ambientalmente favorável, uma vez que seu uso resulta em maiores conversões e seletividade do produto desejado, necessitando de menos etapas de síntese. Nos processos catalíticos heterogêneos, o catalisador é facilmente recuperado, logo esse é o meio mais desejável pela indústria em geral. Já para a catálise homogênea, embora a recuperação do catalisador seja mais difícil e envolva pelo menos uma etapa a mais, há algumas vantagens como maior seletividade e condições reacionais mais brandas (Falbe e Bahrmann, 1984; Okolie *et al.*, 2021).

Existe uma grande variedade de catalisadores com diferentes estruturas, propriedades e aplicações industriais. Atualmente, polioxometalatos (POMs) têm atraído atenção significativa devido à sua versatilidade, propriedades ácidas e redox, e facilidade na síntese. Uma infinidade de estruturas de heteropolicompostos já é conhecida e têm-se estudos sobre suas aplicações

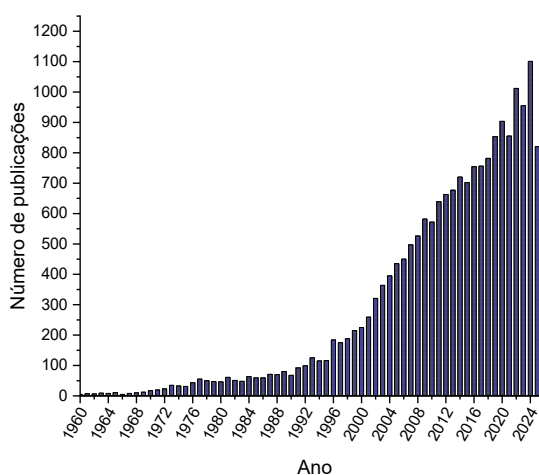
como catalisadores em diversas reações (Da Silva e Liberto, 2016), atuando tanto em fases homogêneas quanto nas heterogêneas.

1.2 Polioxometalatos (POMs)

A descoberta dessas estruturas foi feita por Berzelius, em 1826 (Pope e Muller, 1994; Hasenknopf, 2005). Os ânions polioxometalatos (POMs) constituem uma classe de compostos inorgânicos formados por arranjos de átomos de metais de transição (geralmente tungstênio, molibdênio ou vanádio) ligados a oxigênio, formando estruturas altamente simétricas e carregadas negativamente. Nas décadas seguintes à síntese dos primeiros polioxometalatos, mais de 60 heteropoliânions já eram conhecidos, embora a determinação da sua fórmula química e estrutural ainda fosse desconhecida. Estas foram elucidadas em 1933, pelo químico James Fargher Keggin, que por sua vez determinou a estrutura química cristalográfica do ácido 12-fosfotúngstico utilizando difrações de raios-X (Pope, 1983; Keggin, 1933; Han *et al.*, 2017).

Uma pesquisa pelos termos *Heteropolyacid*, *polyoxometalate* e *polyanion*, na plataforma “Scopus” mostra que desde 1954, quando se iniciaram as informações na base de dados, até 2024, há cada vez mais publicações relacionadas a esses compostos, como se pode observar na Figura 2. De 1954 a 1960 tem-se uma média de 2,66 publicações por ano, enquanto em 2024 tem-se 1101 publicações relacionadas com esses termos (SCOPUS, 2025).

Figura 2 - Número de publicações que incluem os termos *polyoxometalate* ou *polyanion* ou *heteropolyacid*, na base de dados SCOPUS de 1954 até 2025.



Fonte: Scopus, 2025.

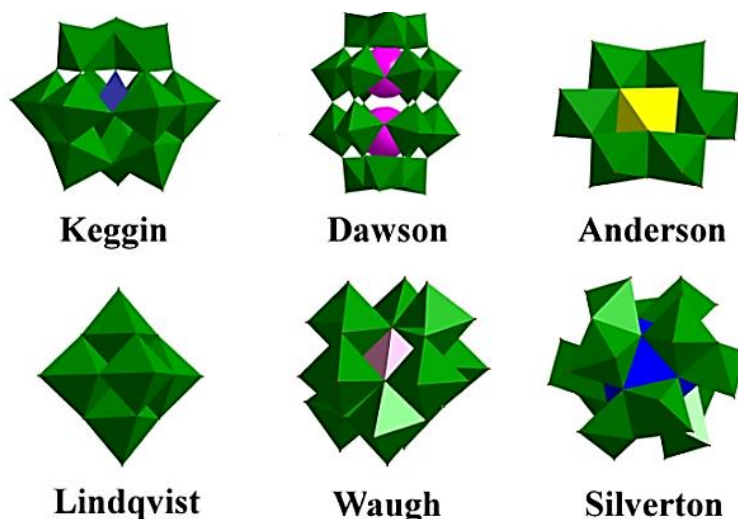
Os POMs são uma extensa classe de compostos inorgânicos que possuem características variáveis como estrutura química e propriedades eletrônicas, além de alta estabilidade química

frente a meios reacionais com elevadas temperaturas e na presença de agentes oxidantes fortes (Borrás-Almenar *et al.*, 2003; Han *et al.*, 2017), o que os tornam atraentes para diversas aplicações em catálise.

Esses compostos são constituídos pelos isopoliânions formados de *clusters* de óxidos de metais de transição representados de forma genérica como $[M_xO_y]^{p-}$, sendo M um metal de transição como Mo, W, ou V em seus estados de oxidação mais altos. Geralmente, estes óxidos estão presentes na estrutura circundando um ou mais heteroátomos, que podem ser átomos de silício, arsênio ou fósforo, por exemplo, e são genericamente representados como $[X_wM_xO_y]^{q-}$. A estrutura contendo o heteroátomo denomina-se heteropoliânion (Pope, 1983; Arantes e Bianchi, 2013; Wang e Yang, 2015).

A conexão dos oxianions de metais, geralmente, em elevados estados de oxidação (d^0 , d^1), origina grandes estruturas de aglomerados atômicos (*clusters*). Existem diferentes tipos de heteropoliânions e são classificados de acordo com a organização dos óxidos metálicos em volta do heteroátomo. Podemos citar os ânions de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$, Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ e Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, entre outros, que estão representados na Figura 3 (Lefebvre, 2013).

Figura 3 - Diferentes tipos de estruturas primárias de ânions polioxometalatos.



Fonte: Omwoma *et al.*, 2015.

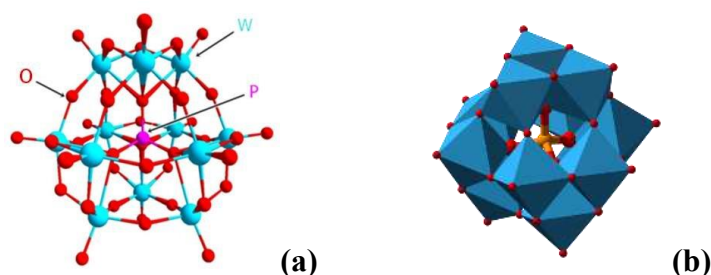
Aqueles com os ânions tipo Keggin, nome do pesquisador que elucidou a estrutura destes compostos em 1933, apresentam alta estabilidade térmica e química, propriedades redox variáveis e têm sua solubilidade em água modificada de acordo com os cátions substituintes. Possuem também uma vasta versatilidade estrutural, permitindo várias modificações, podendo

atuar como catalisador homogêneo ou heterogêneo. Logo, este será o único tipo de POM estudado neste trabalho.

Os heteropoliânions de Keggin são constituídos geralmente de um tetraedro central (XO_4), rodeado por octaedros (MO_6). A estrutura mais comum dos heteropoliânions são do tipo Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$ onde $X = B, Si, Ge, P, As$ e $M = W$ ou Mo). Essas estruturas são capazes de aceitar e doar reversivelmente um número de elétrons sem que ocorra alteração estrutural. A carga do ânion pode ser contrabalançada por cátions metálicos ou por íons H^+ , gerando heteropolissais ou heteropoliácidos (HPAs), respectivamente (da Silva e de Oliveira, 2018; Wilke e Casati, 2021).

A estrutura do tipo α -Keggin no modelo atômico e poliédrico primária do ânion está mostrada na Figura 4. Ela consiste em um tetraedro central XO_4 rodeado por doze octaedros MO_6 ($M =$ átomo periférico ou adenda). Os HPAs comerciais como os ácidos fosfomolibídico ($H_3PMo_{12}O_{40}$), fosfotúngstico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) e silicotúngstico ($H_3SiMo_{12}O_{40}$) apresentam uma estrutura do tipo Keggin. Esta estrutura pode ser descrita como quatro tríades M_3O_{13} coordenadas tetraedricamente pelos átomos de oxigênio ao heteroátomo (P ou Si). Dentro da unidade tríade, três grupos MO_6 são conectados pelas arestas compartilhando oito átomos de oxigênio e deixando cinco oxigênios terminais. Quatro oxigênios, um de cada unidade tríade, coordenam-se ao heteroátomo central X (P e Si).

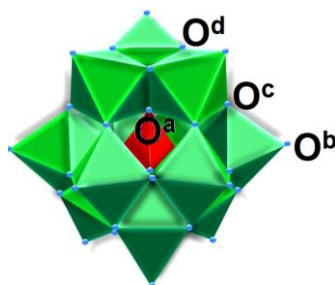
Figura 4 - Estrutura Keggin em sua representação atômica (a) e poliédrica (b).



Fonte: Adaptado de Fernândes, 2003.

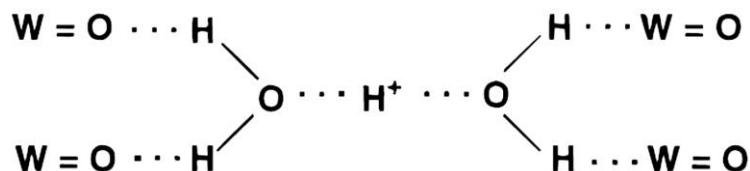
Do ponto de vista estrutural, os HPAs possuem três sítios específicos de protonação que são justamente os oxigênios presente no esqueleto do ânion. Embora haja quatro posições diferentes para os átomos de oxigênio, uma destas está totalmente blindada no interior da estrutura nas ligações $X-O-M$ (O^a). Portanto, apenas os átomos de oxigênio terminais (O^b) e de borda (O^c e O^d) são passíveis de serem protonados (Figura 5).

Figura 5 – Destaque para os quatro tipos de oxigênios presentes no ânion de Keggin: O^a (ligado ao heteroátomo); O^b (terminal); O^c (entre dois vértices); O^d (compartilhando aresta).



Estudos de RMN de O (Brown *et al.*, 1977) sugerem que, em solução aquosa, os átomos de oxigênio de borda (O^c e O^d) possuem maior densidade eletrônica, logo são os sítios mais prováveis de protonação (Kozhevnikov, 1987). Já em fase sólida, estudos de difração de raios-X de monocristal e difração de nêutrons demonstraram que a estrutura cristalina do HPA H₃PW₁₂O_{40.6} H₂O é formada pelo empacotamento de ânions numa estrutura cúbica de face centrada. Esse arranjo possui vacâncias que são os prováveis sítios de protonação, nas quais os prótons estão presentes na forma de íons di-aquahidrônio (H₅O₂⁺).

Figura 6 - Possível forma de agregação entre ânions polioxometalatos no estado sólido.



Fonte: Adaptado de Kozhevnikov, 1987.

Esses íons são estabilizados pela interação de quatro heteropoliânions vizinhos realizando ligações de hidrogênio com duas moléculas de água através dos oxigênios terminais (O^d) e essas águas de hidratação formam ligações de hidrogênio com o próton (Figura 6) (Kozhevnikov, 1987).

Os HPAs apresentam algumas vantagens em catálise ácida quando comparados a outros ácidos minerais, uma vez que são sólidos a temperatura ambiente, causando menos danos em equipamentos de plantas industriais. São capazes de atuar tanto como ácidos de Brønsted quanto de Lewis e possuem acidez de Brønsted superior em relação à ácidos inorgânicos comuns (clorídrico, nítrico, sulfúrico) (tabela 1) (Timofeeva, 2003).

Tabela 1 - Comparação entre os valores de pKa de diferentes ácidos em acetona, a 25 °C

Ácido	pK ₁	pK ₂	pK ₃
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1,6	3,0	4,0
H ₃ PW ₁₁ VO ₄₀	1,8	3,2	4,4
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2,1	3,9	5,9
H ₂ SO ₄	6,6	-	-
HCl	4,3	-	-
HNO ₃	9,4	-	-

Fonte: adaptado de Kozhevnikov, 1987.

Na literatura há diversos trabalhos envolvendo o uso de HPAs, desde catalisadores a degradantes de poluentes em águas (Heravi, Fard e Fghihi, 2013; Nikoonahad *et al.*, 2018), o que corrobora com a grande versatilidade desses compostos.

1.3 Valorização de derivados da biomassa

A biomassa é composta principalmente por três componentes estruturais: celulose, hemicelulose e lignina. Esses componentes podem ser convertidos em uma ampla gama de produtos intermediários, como furfural, hidroximetilfurfural (HMF), ácidos orgânicos, álcoois e compostos aromáticos (Alonso *et al.*, 2010).

A valorização de derivados de biomassa refere-se à transformação de recursos renováveis, como resíduos lignocelulósicos, açúcares, lipídeos e óleos vegetais, em produtos químicos, combustíveis e materiais de alto valor agregado. A eficiência desses processos depende muito da utilização de catalisadores apropriados, pois eles desempenham um papel crucial nesse processo, aumentando a eficiência e a seletividade das reações químicas em rotas de síntese mais sustentáveis (Bridgwater, 2012).

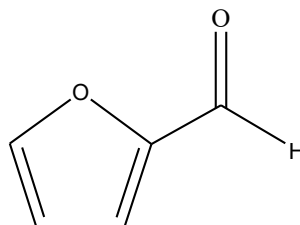
Este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores para converter derivados de biomassa em produtos de maior valor agregado, tornando-os matérias-primas valiosas e interessantes para a indústria de química fina.

1.3.1 Furfural

A busca por fontes de energia renováveis vem se intensificando a cada ano devido a políticas ambientais de vários países com o objetivo de reduzir as emissões de carbono. Uma delas é o Acordo de Paris 2030, em que várias nações, inclusive o Brasil, se comprometeram a reduzir consideravelmente as emissões de gases do efeito estufa em um intervalo de 15 anos. Outro motivo de grande relevância é a inevitável escassez de fontes de energia fósseis como o petróleo, que, além da alta demanda global, é muito sensível à situação política dos países produtores. Nesse contexto, a pesquisa por biocombustíveis se torna cada vez mais relevante (Bridgwater, 2012).

Entre vários produtos que podem ser obtidos da biomassa lignocelulósica, destaca-se o furfural (Figura 7), uma molécula plataforma que pode ser usado como reagente de partida para produzir uma gama de produtos de alto valor agregado, diminuindo assim, um pouco da demanda do petróleo. O furfural (ou 2-furaldeído) é um composto aromático heterocíclico, sendo uma substância oleosa, incolor e que pode ser oxidada pelo oxigênio do ar quando exposta por longos períodos, assumindo uma cor alaranjada (Zang *et al.*, 2020; Bao *et al.*, 2024).

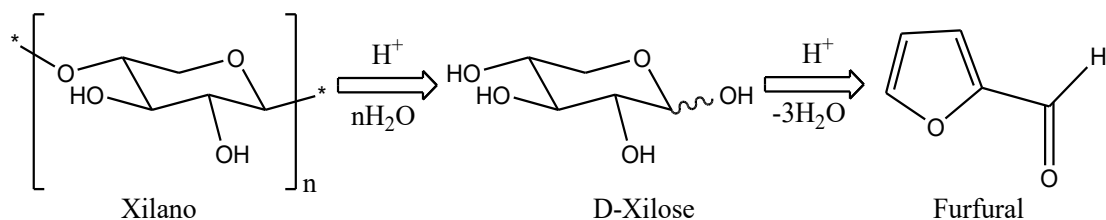
Figura 7 - Fórmula estrutural do furfural.



Fonte: Autoria própria.

A principal rota para a produção do furfural consiste na hidrólise ácida de hemiceluloses (xilano) presentes na biomassa lignocelulósica para obter xilose, pela reação de desidratação (Esquema 1) (Win, 2005; Mamman *et al.*, 2008). Devido à presença da função química aldeído e um sistema aromático, o furfural pode sofrer por várias reações gerando diferentes produtos (Khounani *et al.*, 2023).

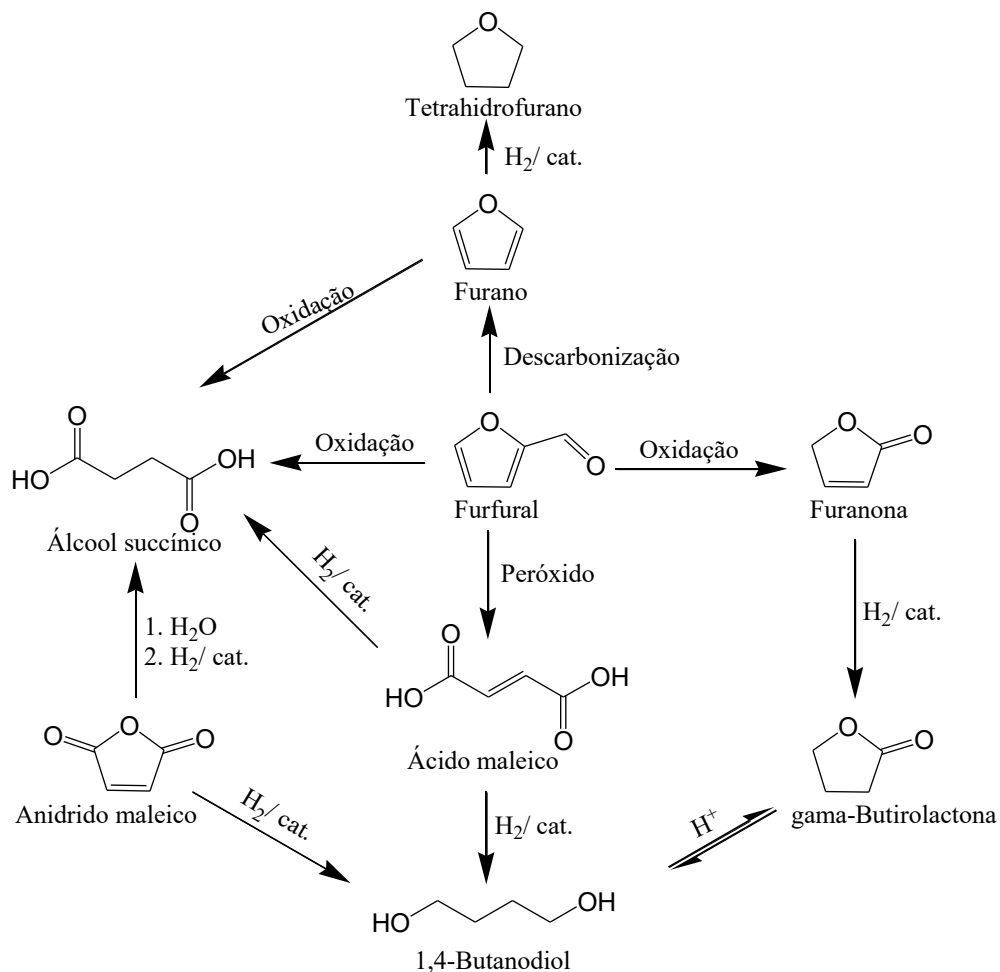
Esquema 1 - Obtenção do furfural a partir da hidrólise ácida do xilano.



Fonte: Adaptado de Mariscal *et al.*, 2016.

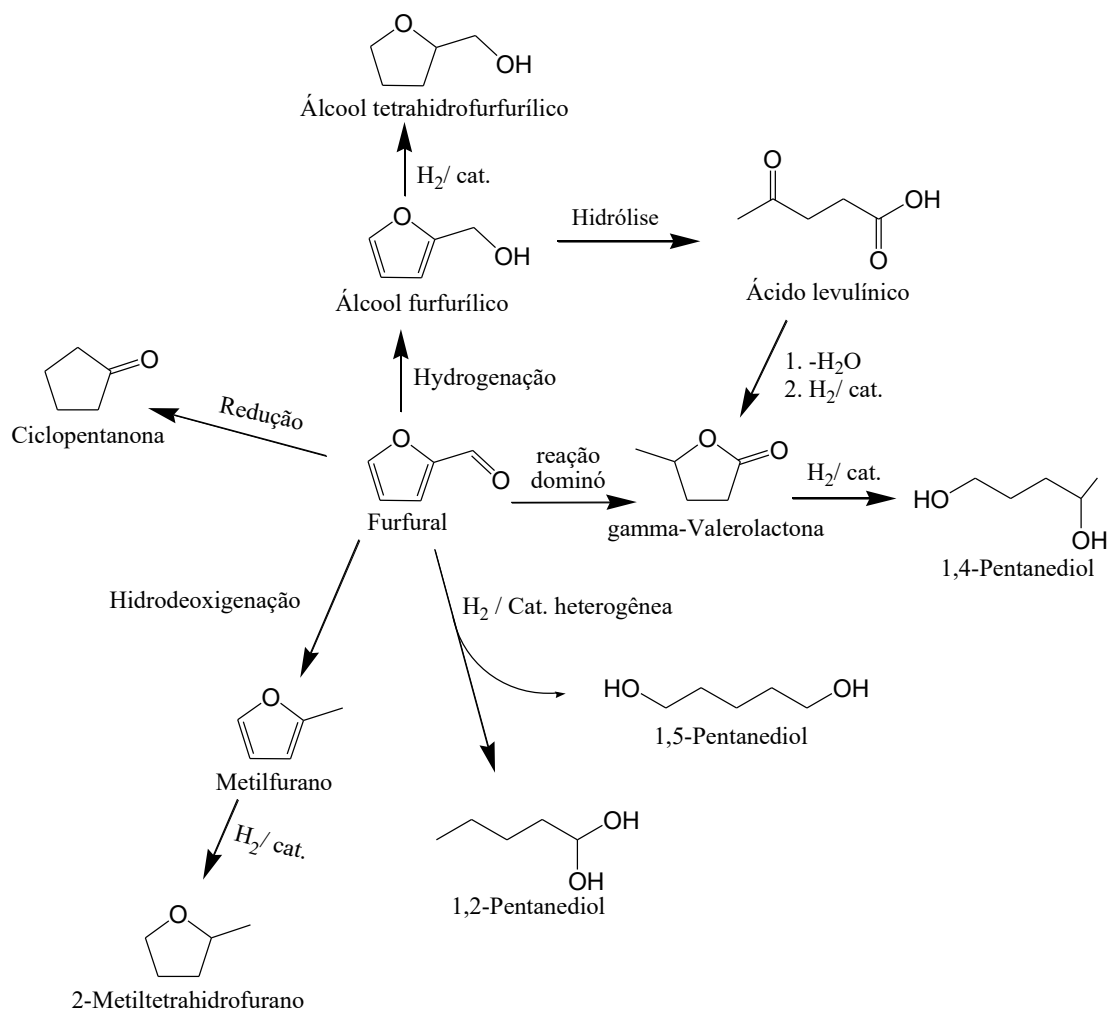
O furfural é usado na síntese de biocombustíveis, produzidos por reações de oxidação, hidredesoxigenação, hidrodesscarbonilação, hidrogenólise ou rearranjo (Lange *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016; Long *et al.*, 2018). As vias para conversão de furfural são ilustradas no Esquema 2 para produtos químicos C4 e Esquema 3 produtos químicos C5. Essa gama de possibilidades mostra que o furfural é uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis.

Esquema 2 – Diferentes rotas para a conversão de furfural em produtos químicos C4.



Fonte: Adaptado de Khemthong *et al.*, 2021.

Esquema 3 – Diferentes rotas sintéticas para a conversão de furfural em produtos químicos C5.

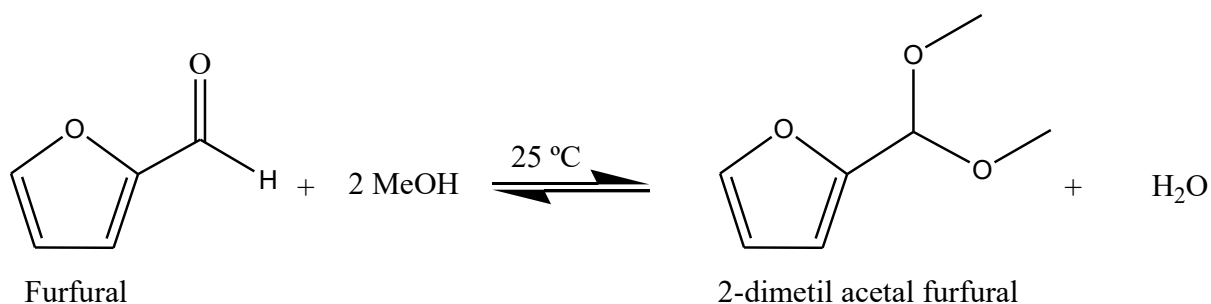


Fonte: Adaptado de Khemthong *et al.*, 2021.

Um dos vários produtos de alto valor agregado que podem ser obtidos do furfural é furfural 2-dimetilacetal, composto derivado da acetalização do furfural com metanol (Esquema 4). Trata-se de um produto promissor como aditivo em combustíveis, capaz de melhorar a eficiência da combustão e reduzir a emissão de monóxido de carbono.

Em rotas mais avançadas, sua hidrogenação leva à formação de produtos como 2-metoximetilfurano e 2-dimetoximetiltetrahydrofurano, aplicáveis na formulação de solventes funcionais e polímeros biodegradáveis (Pundir *et al.*, 2024). Por ser obtido de fonte renovável, e sua versatilidade química, o furfural 2-dimetilacetal merece destaque como uma molécula-plataforma estratégica em processos integrados de biorefinaria, alinhando-se aos princípios da química verde (Jaswal *et al.*, 2022).

Esquema 4 – Rota para a acetalização do furfural.



Fonte: Autoria própria.

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

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

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

A reação de acetalização requer uma determinada acidez do meio reacional e, portanto, necessita da utilização de catalisadores ácidos (Fernández *et al.*, 1998). Encontra-se na literatura a utilização de ácidos de Brønsted-Lowry em reações de acetalização como o *p*toluenossulfonato de piridínio, catalisadores suportados em resinas ácidas e ligantes doadores de prótons (Fernández *et al.*, 1998; Jin *et al.*, 2013)

De maneira geral, a síntese de acetais ocorre via catálise ácida (H_2SO_4 , HCl e H_3PO_4) de reações entre compostos carbonílicos, principalmente, aldeídos e cetonas, e álcoois (Yusuf; Sitepu, 2017). No entanto, esses catalisadores apresentam dificuldade de manuseio, de armazenamento, de transporte, possibilidade de corrosão do reator e geração de resíduo ácido dificilmente recuperável e reutilizável. Assim, tais características representam muitos desafios a serem superados industrialmente para tornar a produção desses compostos viável (Bao *et al.*, 2009).

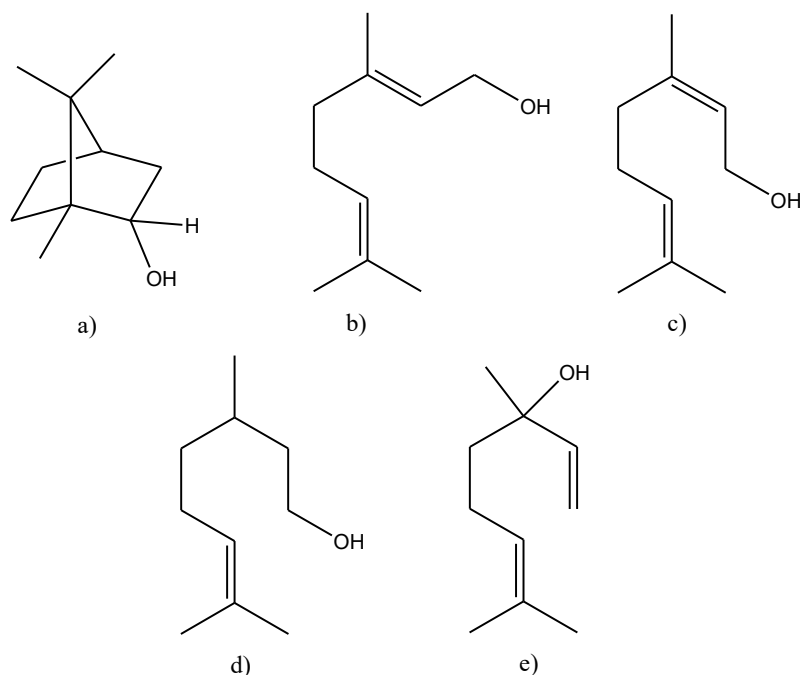
Tradicionalmente, catalisadores ácidos de Brønsted, como os ácidos minerais líquidos, são utilizados nas reações de acetalização do furfural (Kang; Fu; Zhang, 2018). Como já mencionado, eles possuem baixo custo, porém, apresentam inconvenientes que dificultam/impossibilitam seu emprego em escala industrial.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

1.3.2 Álcoois terpênicos

Os álcoois terpênicos são uma classe de compostos orgânicos pertencentes aos terpenos, caracterizados pela presença de grupos hidroxila (-OH) em sua estrutura. Esses compostos são amplamente distribuídos na natureza, sendo encontrados em óleos essenciais de plantas, resinas e em diversas matérias-primas naturais (Degenhardt *et al.*, 2009). O número de carbonos que constituem um determinado terpeno irá classificá-lo como monoterpene (C_{10}), sesquiterpeno (C_{15}), diterpeno (C_{20}) ou triterpeno (C_{30}) (Degenhardt *et al.*, 2009).

Quando uma molécula de terpeno é funcionalizada com oxigênio, temos uma subclasse denominada terpenóide. Algumas das várias substâncias que a integram são os álcoois terpênicos, como por exemplo o borneol, geraniol e nerol (Figura 8), sendo todos compostos importantes para diversos setores da indústria como farmacêutica, alimentícia, cosmetológica e agroquímica (Schubert *et al.*, 2017).

Figura 8 – Substratos álcoois terpênicos; a) borneol, b) geraniol, c) nerol, d) citronelol e e) linalol.



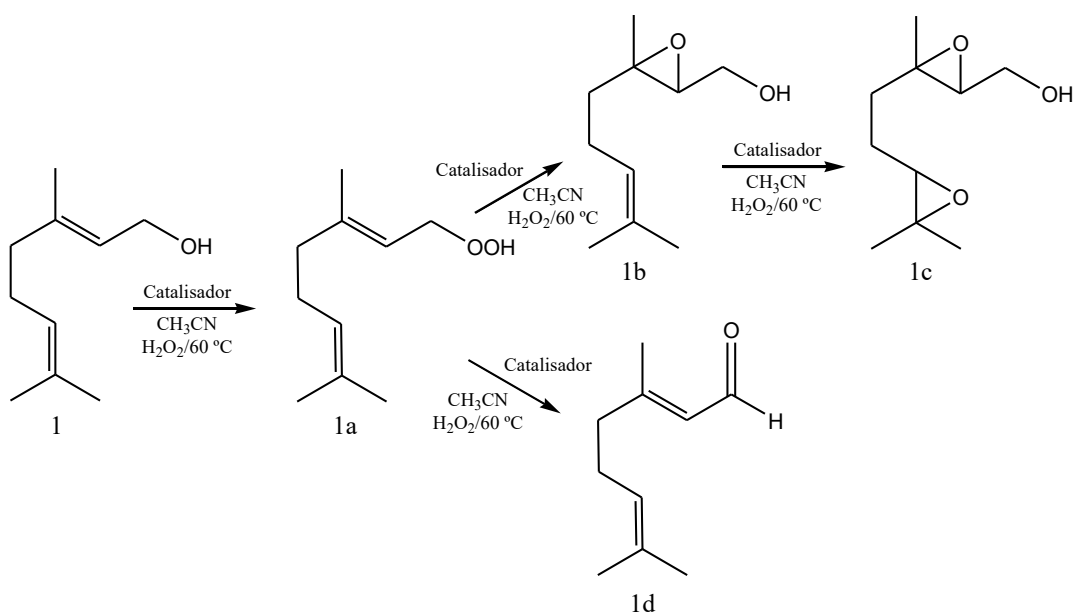
Fonte: Autoria própria.

Devido à alta complexidade estrutural das moléculas de monoterpenos e seus derivados, o principal meio de obtenção é através da extração de óleos essenciais de plantas aromáticas, mais especificamente de suas folhas e cascas. E dentro dessas matérias-primas provenientes da biomassa, destaca-se o geraniol.

O geraniol, ou 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol, substrato modelo utilizado neste trabalho, possui fórmula molecular $C_{10}H_{18}O$, é um álcool primário amplamente encontrado em óleos essenciais de diversas plantas, como rosas, citronela e gerânio, conta com cadeia linear com duas duplas ligações, sendo uma *trans* (Figura 8b).

Seu valor industrial está na modificação estrutural para introduzir novas funcionalidades, ampliando seu uso em fragrâncias, medicamentos e química fina (Schwab, Fuchs e Huang, 2013). Diferentes produtos podem ser obtidos pela reação de oxidação do geraniol (Esquema 5). No entanto, independentemente da natureza catalítica, o epóxido de geraniol (1b) sempre foi o principal produto, sendo os produtos secundários o diepóxido de geraniol (1c) e o aldeído (citral 1d). A literatura descreve que o peróxido geraniol (1a) é o intermediário mais provável nessas reações, que são produtos não detectados pela análise de CG-FID, mas foram quantificados através do balanço de massa das reações (Mahamat Ahmat *et al.*, 2021; Vilanculo e Da Silva, 2021).

Esquema 5 - Esquema dos principais produtos da oxidação do geraniol com H₂O₂ na presença de catalisadores em soluções de CH₃CN.



Fonte: A autoria própria.

Diferentes catalisadores têm sido avaliados em reações de oxidação de álcoois terpênicos, tais como complexos de metais de transição, polioxometalatos, óxidos e zeólitas (De Oliveira *et al.*, 2009). O tipo de agente oxidante é fundamental nesses processos, sendo os mais usados o ácido peracético, hidroperóxido de terc-butila, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio.

O uso de peróxido de hidrogênio, torna este processo ambientalmente favorável, por ter como coproduto apenas água. Além disso, diferentemente do oxigênio molecular, ele é utilizado no estado líquido, não é inflamável e é eficiente à pressão ambiente (Vilanculo *et al.*, 2021).

Capítulo I

Síntese e caracterização dos catalisadores polioxometalatos de Keggin

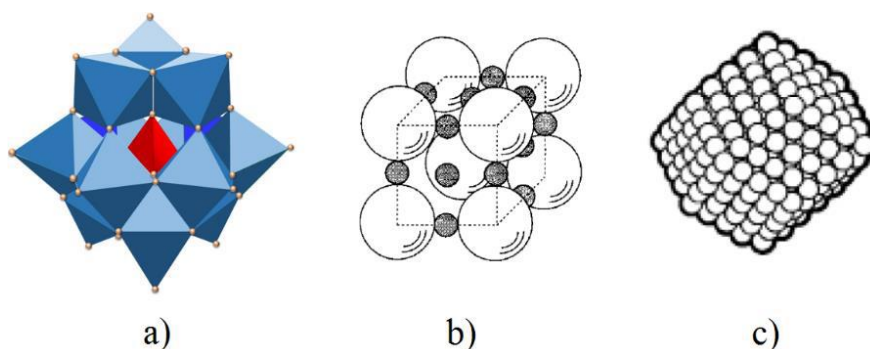
1 INTRODUÇÃO

Devido à alta complexidade da formação de um heteropoliânion de Keggin, essa espécie é dividida em três níveis estruturais: primária, secundária e terciária (Figura 9). A estrutura primária é aquela compreendida apenas pelo heteroátomo e pelas unidades octaédricas que o circundam. A partir dela é possível extrair informações importantes na caracterização estrutural através de técnicas como espectroscopia no infravermelho (Kim et al., 2003).

A estrutura secundária é formada a partir da propagação em três dimensões das estruturas primárias, levando em conta a presença dos contra-íons e das moléculas de água de hidratação. Desse nível estrutural são obtidos parâmetros de célula unitária. A técnica de difração de raios-X, por exemplo, fornece informações sobre esta estrutura e o tamanho do cristalito (Okuhara et al., 1996).

Por fim, temos a estrutura terciária, que nada mais é do que a maneira como as estruturas secundárias se agrupam, formando as partículas sólidas, e está diretamente relacionada às propriedades morfológicas como tamanho e volume médio dos poros, área superficial entre outras características físicas (Arantes e Bianchi, 2013), fatores estes, que podem afetar a atividade catalítica principalmente em processos heterogêneos (Mizuno *et al.*, 1998; Arantes *et al.*, 2013).

Figura 9 - Representação dos três níveis estruturais do ânion de keggin; (a) primária, (b) secundária e (c) terciária.

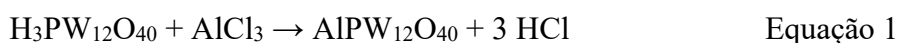


Fonte: Adaptado de Arantes e Bianchi, 2013.

Os HPAs de tungstênio possuem maior acidez e maior estabilidade térmica se comparados aos HPAs de molibdênio. São versáteis também quanto às fases (homogêneo e heterogêneo) em que podem ser empregados. Esses catalisadores podem ser utilizados na catálise homogênea, na catálise de transferência de fase (em sistemas bifásicos) e em sistemas

líquido-sólido e gás-sólido. Eles têm sido industrialmente usados em reações de oxidação de olefinas, hidratação de propileno e polimerização de tetrahidrofurano (Okuhara *et al.*, 1996; Arichi *et al.*, 2008).

Os sais POMs de Keggin têm a versatilidade de poderem sofrer alterações estruturais que modificam suas propriedades redox, garantindo diferentes características e, conseqüentemente, diferentes atividades catalíticas. Existem duas diferentes classes de sais derivados dos ânions de Keggin: na primeira, apenas os átomos de hidrogênio são removidos, total ou parcialmente, e o ânion de Keggin permanece intacto, ocorrendo apenas a troca de H⁺ por Mⁿ⁺. Para isso, os hidrogênios são trocados por cátions metálicos, por meio de reações de metátese entre o HPA e cloretos, sulfatos ou nitratos do metal desejado (Kumar *et al.*, 2011). A equação 1 exemplifica a reação entre o ácido fosfotúngstico e o cloreto de alumínio, onde ocorre a troca completa dos hidrogênios pelo cátion Al³⁺.



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

O objetivo da produção dos sais metálicos é alterar as características do material, modificando propriedades como a solubilidade, o número de sítios ácidos e a estabilidade térmica. A vantagem desse tipo de processo é a simplicidade de sua execução, evitando a morosidade de rotas para obter catalisadores com suporte sólido, por exemplo.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Realizar a síntese e caracterização dos sais POMs de Keggin;

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os sais do H₃PW₁₂O₄₀ substituídos por metais de transição ou representativos (MPW₁₂ O₄₀), onde M= Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ga³⁺ ou In³⁺;

- Realizar a caracterização dos sais sintetizados através das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por dispersão em energia (MEV/EDS) e titulação potenciométrica;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos catalisadores e nos testes de caracterização (tabela 2) foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

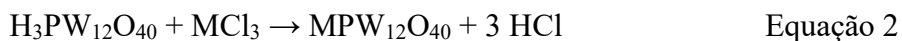
Tabela 2 - Reagentes, seus respectivos fabricantes e purezas utilizados na síntese dos catalisadores e nos testes reacionais.

Reagente/Solvente	Marca	Pureza/%
Ácido fosfotúngstico	Sigma-Aldrich	99,9
Cloreto de ferro (III)	Vetec	99,0
Cloreto de alumínio (III)	Vetec	99,5
Cloreto de gálio (III)	Sigma-Aldrich	99,9
Nitrato de cromo (III)	Sigma-Aldrich	99,7
Nitrato de índio (III)	Sigma-Aldrich	99,0
<i>n</i> -butilamina	Vetec	99,0

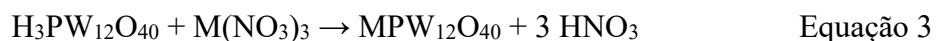
3.2 Síntese dos heteropolissais

A rota de síntese dos heteropolissais foi baseada na metodologia descrita por Zhang e colaboradores (2019). Inicialmente, dissolveu-se aproximadamente 2g do ácido fosfotúngstico em 30 mL de água. Foi preparada uma solução aquosa (30 mL) contendo aproximadamente 0,2g do cloreto/nitrato de cada metal. Posteriormente, adicionou-se gota a gota a solução de cloreto/nitrato metálico à solução do $H_3PW_{12}O_{40}$ sob agitação constante e temperatura ambiente. Ao término da adição da solução, o sistema foi fechado hermeticamente e permaneceu a 70 °C sob agitação por 3 h. Após o aquecimento, o sistema foi aberto para a evaporação do solvente. O sal formado foi levado a mufla a 110 °C no caso dos cloretos, e 130

°C no caso dos nitratos, para a remoção da água residual durante 3 h. As equações 2 e 3 descrevem o processo.



ou



3.3 Caracterização dos heteropolissais

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

A região do espectro eletromagnético chamada de infravermelho compreende a radiação com números de onda compreendidos entre 12.800 e 10 cm^{-1} . Comumente dividimos o infravermelho em três regiões chamadas de infravermelho próximo, de 12800 a 4000 cm^{-1} , médio, de 4000 a 200 cm^{-1} , e distante, de 200 a 10 cm^{-1} (Skoog, Holler e Nieman, 2002). Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio.

Os espectros de infravermelho são gerados quando as moléculas passam por transições de seus estados vibracionais e rotacionais ao serem submetidas à radiação com comprimentos de onda referentes ao infravermelho. Para que o sinal surja no espectro, a radiação incidente deve ter um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais da amostra analisada (Skoog, Holler e Nieman, 2002).

A análise de espectroscopia de infravermelho nos permite identificar, no caso dos heteropolissais, principalmente a presença do ânion de Keggin. A região entre 400-1700 cm^{-1} é a região característica dos ânions de Keggin (da Silva e Oliveira, 2018).

Os espectros no infravermelho dos materiais sintetizados foram obtidos utilizando a técnica de reflectância total atenuada, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , em um equipamento Varian 660-IR, da empresa PIKE (Núcleo de Análises Químicas de Amostras Ambientais e Agroindustriais do Departamento de Química – NAQAA/DEQ). Para a análise de cada catalisador foi utilizado uma massa de 2 mg.

3.3.2 Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-VIS)

As análises de espectroscopia no ultravioleta-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe da MICRONAL, modelo AJX-6100PC. Para as análises,

foram preparadas soluções em duas concentrações de cada catalisador sintetizado, uma de $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e a outra $5,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹. Os espectros foram obtidos em um intervalo de comprimento de onda que variou de 190-700 nm.

3.3.3 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)

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

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

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar o número de mols de águas por mol do catalisador. Para realizar essa determinação aplicou-se a Equação 4.

$$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{cat.}}} = \frac{(\%m \times M_{\text{cat}}^{\text{anidro}})}{M_{\text{água}}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

$\%m$ corresponde ao percentual de massa perdido até a temperatura onde houve o primeiro pico de temperatura nas curvas de DTG;

$M_{\text{cat}}^{\text{anidro}}$ é a massa molar do catalisador anidro;

$M_{\text{água}}$ é a massa molar da água.

3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é baseada na interação entre a radiação na região de 0,01 a 10 nm com estruturas sólidas. Essa técnica permite a identificação de fases cristalinas nos catalisadores

por meio de parâmetros estruturais. Além disso, baseando-se na direção da difração, levando em consideração o espaço, intensidade e largura dos picos obtidos nos difratogramas, é possível calcular o tamanho das partículas (Weller, 1995).

A difração ocorre devido à interação dos raios-X com os planos atômicos do cristal. Quando as condições certas são satisfeitas, conhecidas como a lei de Bragg (equação 5), há uma intensificação da dispersão em ângulos específicos.

A Lei de Bragg é dada por:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

n é o número inteiro (ordem da difração);

λ é o comprimento de onda dos raios-X;

d é a distância entre os planos atômicos do cristal,

θ é o ângulo de incidência.

A difração de raios-X permite, no caso das sínteses dos sais aqui estudados, verificar cristalinidade após a adição dos cátions trivalentes, além de dar evidências da modificação da estrutura secundária. Os picos referentes ao ânion de Keggin encontram-se na região de $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$, sendo $2\theta = 9^\circ$ uma reflexão característica da estrutura de Keggin.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com radiação de Cu e filtro de Ni no aparelho Bruker D8 Discovery. O equipamento possui tubo com potência de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2θ foi variado de $0,04^\circ$ em uma faixa de $5-70^\circ$ com a velocidade de varredura de $1^\circ / \text{min}$.

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

$$L = \frac{0,93.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad \text{Equação 6}$$

onde,

L é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada na análise (igual à $0,154060 \text{ nm}$);

β é a largura a meia altura da linha de difração mais intensa (em radianos);

$\cos\theta$ é o cosseno do ângulo da linha de difração mais intensa.

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

A espectroscopia de raios-X por energia dispersiva é uma técnica que permite a análise qualitativa e quantitativa do material. Esta técnica é muito útil para fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. Esta técnica de caracterização necessita da interação dos raios-X proveniente do microscópio eletrônico com a amostra e se baseia no princípio de que cada elemento possui uma estrutura eletrônica característica, resultando em picos que irão compor um espectro único para um determinado material (Wang, 2016).

Os raios-X são detectados por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro, ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. As energias dos raios-X característicos permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto as intensidades dos picos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas (De Groot e Kotani, 2008).

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

3.3.6 Titulação Potenciométrica

A acidez é uma importante propriedade de heteropoliácidos e de seus sais, principalmente devido ao seu uso como catalisadores ácidos. Os HPAs com a estrutura Keggin, como $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, são ácidos fortes e em solução aquosa seus prótons se dissociam completamente (Okuhara *et al.*, 1996).

Os HPAs são ácidos muito mais fortes que o H_2SO_4 , HBr , HCl , HNO_3 e HClO_4 e isso acontece por dois motivos. Primeiro, os heteropoliânions são muito maiores que os ânions de ácidos minerais, portanto, há um aumento na distância entre as cargas e conseqüentemente há menor interação eletrostática para os heteropoliácidos. Segundo, há uma maior deslocalização da carga nos heteropoliânions, o que estabiliza o ânion formado pela desprotonação (Arichi *et al.*, 2008).

A titulação potenciométrica foi utilizada para determinar a acidez dos catalisadores sintetizados, e utilizou-se a metodologia descrita por Pizzio *et al.*, (2003). Cerca de 50 mg dos heteropolissais foram dissolvidos em acetonitrila, a solução foi mantida sob agitação durante 3 h em temperatura ambiente e em seguida foi titulada com uma solução de *n*-butilamina em acetonitrila (0,025 mol.L⁻¹), gotejando-se 0,5 mL.min⁻¹. A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida em um potenciômetro Bel, modelo W3B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físicas dos sais

O método de síntese utilizado mostrou-se altamente eficiente e de simples execução. Os rendimentos mostrados na tabela 3 confirmam rendimentos satisfatórios do processo de síntese, sendo também informado a coloração predominante dos heteropolissais sintetizados.

Tabela 3 - Características dos sais substituídos por metais de transição e representativos

POM	Rótulos	Cor	Rendimento (% mássica)
FePW ₁₂ O ₄₀ ,	FePW	Amarelo	88,3
CrPW ₁₂ O ₄₀	CrPW	Verde	86,9
AlPW ₁₂ O ₄₀ ,	AlPW	Branco	87,5
InPW ₁₂ O ₄₀	InPW	Branco	86,0
GaPW ₁₂ O ₄₀	GaPW	Branco	92,2

Na Figura 10 estão amostras dos sais obtidos com seus respectivos rótulos.

Figura 10 – Amostras dos heteropolissais e do precursor ácido.



Fonte: Autoria própria.

A solubilidade dos sais depende do raio dos cátions metálicos. Todos os sais foram solúveis em água e parcialmente solúveis em acetonitrila e metanol, uma vez que deram origem a soluções coloridas e apresentaram corpo de fundo para estes dois últimos solventes.

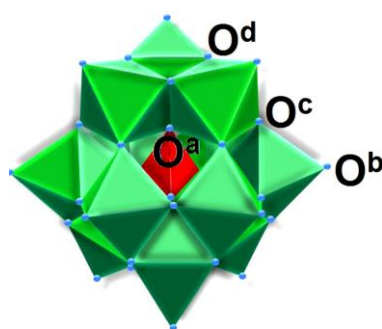
4.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores é importante para verificar se a troca dos hidrogênios por cátions metálicos afetou a estrutura do heteropoliânion. Além disso, permite correlacionar a atividade dos heteropolissais com suas propriedades estruturais e físico-químicas.

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

Na região de $600-1700\text{ cm}^{-1}$ estão as bandas de vibração características dos ânions de Keggin (da Silva e Oliveira, 2018). A diferença na conectividade e simetria dos oxigênios dá origem a quatro classes de oxigênio, como já explicado no item 1.2 do capítulo anterior e pode ser lembrado na Figura 11.

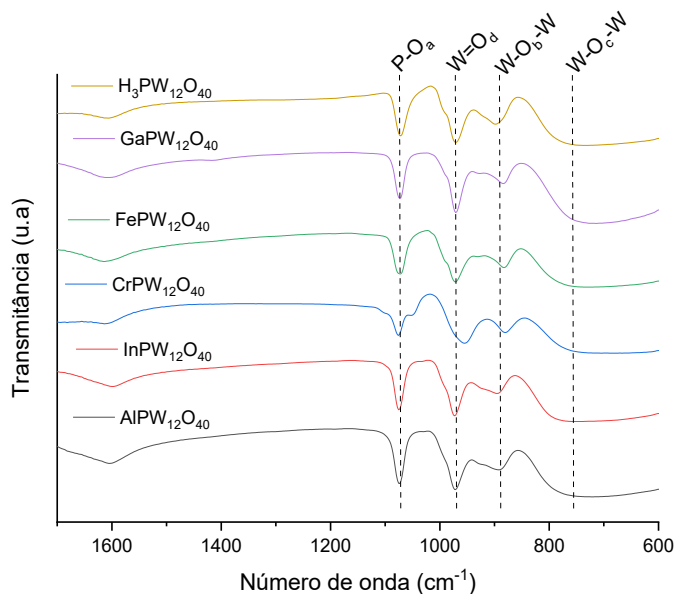
Figura 11 - Tipos de átomos de oxigênio em POMs.



Fonte: Adaptado da Silva e de Oliveira, 2018.

Esses oxigênios são responsáveis pela presença de diferentes bandas de absorção nos espectros no infravermelho desses HPAs. Nos espectros de todos os sais sintetizados essas bandas estão presentes, como podemos observar na Figura 12.

Figura 12 - Espectros no infravermelho (IV-TF) dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido.



Os resultados indicam que a estrutura de Keggin nos heteropolissais permaneceram intactas durante a preparação. Isto indica que a estrutura primária dos sais (heteropoliânion) não foi alterada após a troca dos hidrogênios, dados que estão de acordo com a literatura (Coronel e Da Silva, 2018; Zhang *et al.*, 2019).

Na região compreendida entre 1080 cm^{-1} a 750 cm^{-1} , foram observadas quatro principais bandas de estiramento das ligações características ao ânion de Keggin (Figura 12). O modo vibracional de P-O_a independentemente do tipo de cátion, resultou em uma banda em 1072 cm^{-1} . No comprimento de onda de 970 cm^{-1} tem-se a banda correspondente à vibração da ligação entre W e oxigênio terminal ($\nu_{\text{as}}\text{ W-O}_d$) (Nowińska *et al.*, 2004; Coronel e da Silva, 2018).

A banda em 890 cm^{-1} foi atribuída à vibração das ligações W-O correspondente às pontes entre octaedros ligados pelos vértices ($\nu_{\text{as}}\text{ W-O}_b\text{-W}$). Já em 754 cm^{-1} têm-se as bandas de vibrações correspondentes às pontes entre octaedros ligados pelas arestas, chamadas de intra-pontes ($\nu_{\text{as}}\text{ W-O}_c\text{-W}$) (Shringarpure *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2019). Em todos os espectros essas bandas foram visíveis.

Na tabela 4 estão mostradas as principais bandas dos espectros no infravermelho do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ comercial.

Tabela 4 - Principais bandas dos espectros no infravermelho e suas atribuições.

Modos vibracionais para os sais e o H₃PW₁₂O₄₀	
Atribuições / cm⁻¹	Modos de vibração
1070	ν_{as} (P-O _a)
969	ν_{as} (W=O _d)
890	ν_{as} (W-O _b -W)
754	ν_{as} (W-O _c -W)

O_a corresponde ao oxigênio ligado ao heteroátomo.

O_b corresponde ao oxigênio terminal.

O_c corresponde ao oxigênio entre dois vértices.

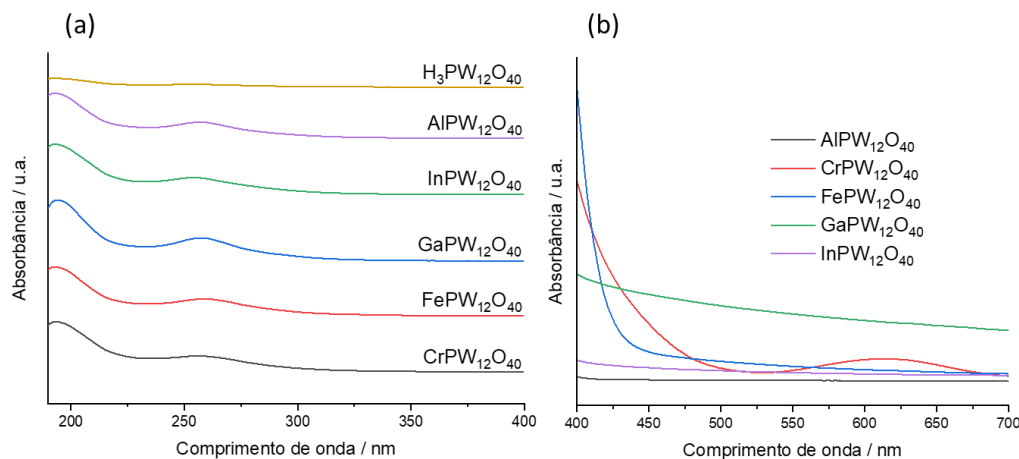
O_d corresponde ao oxigênio que compartilha uma aresta com outro.

Uma outra banda de absorção comum a todos os ânions de Keggin foi observada na região próxima a 1600 cm⁻¹. Ela é atribuída aos estiramentos assimétricos dos íons di-aquahidrônio (H₅O₂⁺). Era esperado que essa banda estivesse presente uma vez que sua existência corresponde à interação entre um ânion e outro através de ligações de hidrogênio intercaladas pelo íon di-aquahidrônio e os oxigênios terminais (O_a) do ânion de Keggin. Para que essa banda não apareça, e conseqüentemente, o íon H₅O₂⁺ não esteja presente nas estruturas dos heteropolissais, estes devem ser submetidos a tratamentos térmicos em condições estritamente controladas para que, então, o sal anidro e anidrido sejam obtidos (Kozhevnikov, 1987).

4.2.2 Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-VIS)

A espectroscopia no ultravioleta também é uma técnica capaz de fornecer informações a respeito da estrutura primária dos catalisadores polioxometalatos. Para o ânion de Keggin, as principais bandas esperadas ocorrem entre 190-200 nm, referente à transferência de carga entre o oxigênio terminal e o tungstênio (W=O, $d\pi - p\pi$) e em aproximadamente 260 nm, também referente à transferência de carga, porém do oxigênio em ponte com dois tungstênios (W-O-W, $d\pi - p\pi - d\pi$) (da Silva *et al.*, 2022). Nos espectros de todos os sais diluídos (Figura 13a) foi possível observar as bandas características, com exceção do H₃PW₁₂O₄₀ comercial.

Figura 13 - (a) Espectros no UV-Vis das soluções diluídas de todos os sais sintetizados e do precursor $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (comparação); (b) espectros no UV-Vis de soluções concentradas dos catalisadores sintetizados



A análise dos espectros, independentemente do sal metálico, foi observado duas bandas de absorção características, atribuídas à transferência de carga dos átomos de oxigênio para o tungstênio, visto que o W possui configuração eletrônica “d0”. A primeira, na região de 190 a 215 nm, foi atribuída à transferência de carga do oxigênio terminal para o tungstênio (ou seja, $d\pi$ - π das ligações $\text{W}=\text{O}_t$). Por outro lado, uma segunda banda de absorção foi observada em torno de 260 nm, que foi atribuída à transferência de carga dos átomos de oxigênio das pontes para os átomos de W (ou seja, $d\pi$ - π - $d\pi$ da ponte $\text{W}-\text{O}-\text{W}$).

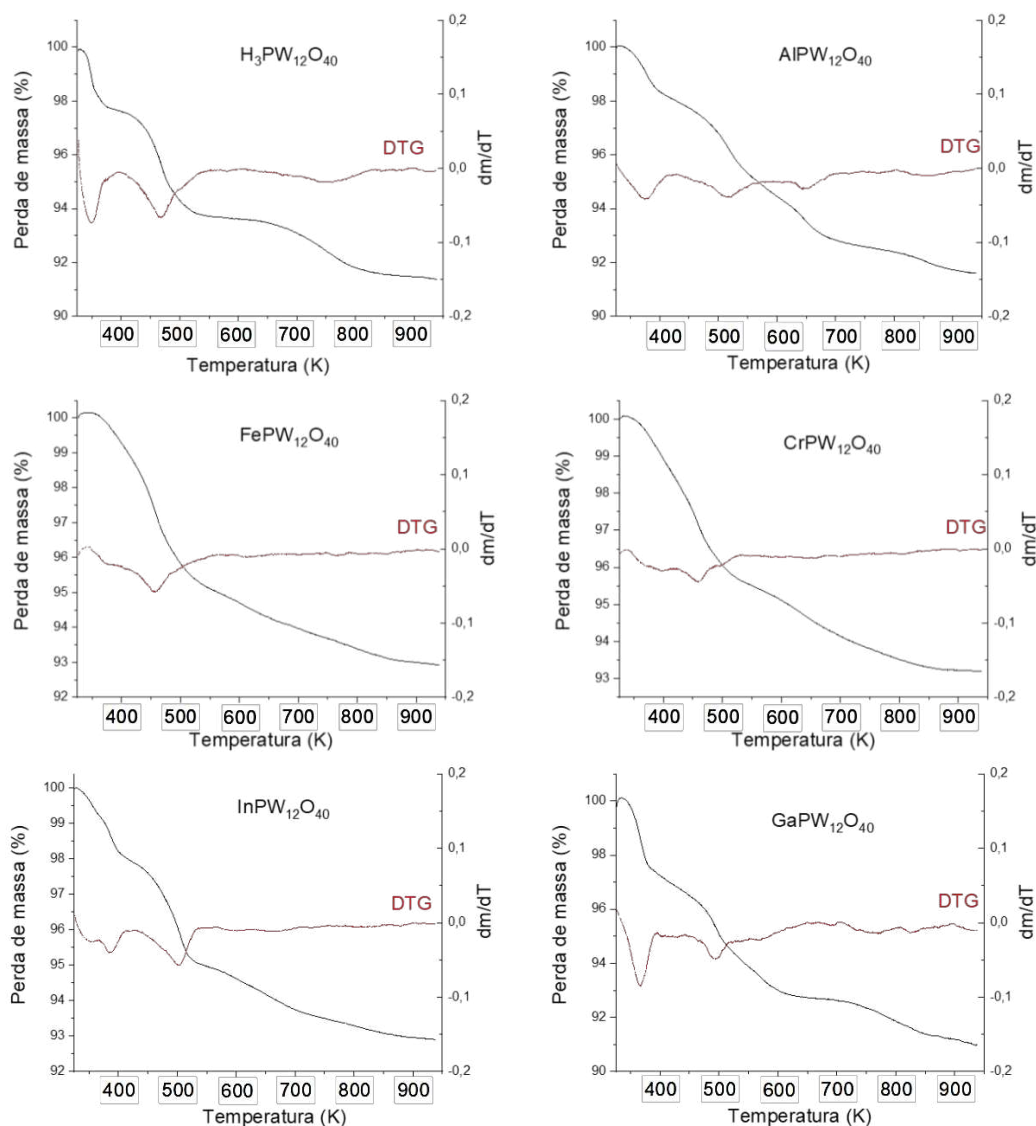
Entretanto, as bandas de absorção das transições “d-d”, típicas quando os cátions de metais de transição estão presentes, são fracas e normalmente observadas em um comprimento de onda mais alto, na região do espectro visível (da Silva *et al.*, 2022). Portanto, com o objetivo de tornar essas bandas mais intensas, soluções altamente concentradas foram preparadas, e os espectros visíveis foram registrados (Figura 13b).

A partir dos espectros registrados na região do visível (Figura 18b) foi possível observar que os sais de fosfotungstato de alumínio, gálio e índio não obteve bandas de absorção, justificadas pela ausência de elétrons “d-d” na camada de valência desses átomos. Entretanto, quando cátions de Fe^{+3} e principalmente de Cr^{+3} estão presentes nos heteropolissais, as bandas de absorção atribuídas às transições “d-d” podem aparecer em diferentes comprimentos de onda. Para o $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$ é possível observar uma banda com absorção máxima em 620 nm, o mesmo comprimento de onda em que é possível observar uma forte banda de absorção para o CrCl_3 , indicando que é típico de compostos com cátions Cr^{3+} livres.

4.2.3 Análise termogravimétrica com termogravimetria derivada (TG-DTG) e calorimetria diferencial (TG-DSC)

As curvas obtidas por TG permitem avaliar a estabilidade térmica da amostra, além de fornecer informações sobre sua composição. De acordo com a literatura os ânions de Keggin têm elevada estabilidade térmica (Kozhevnikov, 2002; da Silva e Liberto, 2016). Na Figura 14 foi possível observar as curvas de perda de massa obtidas pela análise termogravimétrica.

Figura 14 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) do ácido fosfotúngstico e seus sais.



Geralmente os resultados da análise termogravimétrica indicam a presença de moléculas de água de cristalização, cuja perda ocorre em temperaturas abaixo de 200 °C. Em temperaturas superiores a 300 °C as moléculas de água constitucionais (hidrogênios ácidos ligados ao

oxigênio do poliânion) são perdidas, e acima de 500 °C ocorre a decomposição completa retornando aos seus óxidos de origem (da Silva e Liberto, 2016).

Nos espectros obtidos na região do infravermelho, foi observada uma banda em 1600 cm^{-1} , a qual foi atribuída aos estiramentos assimétricos das ligações H-O nos íons H_5O_2^+ . Com isso, era esperado a perda de água resultante da desidratação desses íons, mesmo após terem sido submetidos à etapa de tratamento térmico na última etapa da síntese.

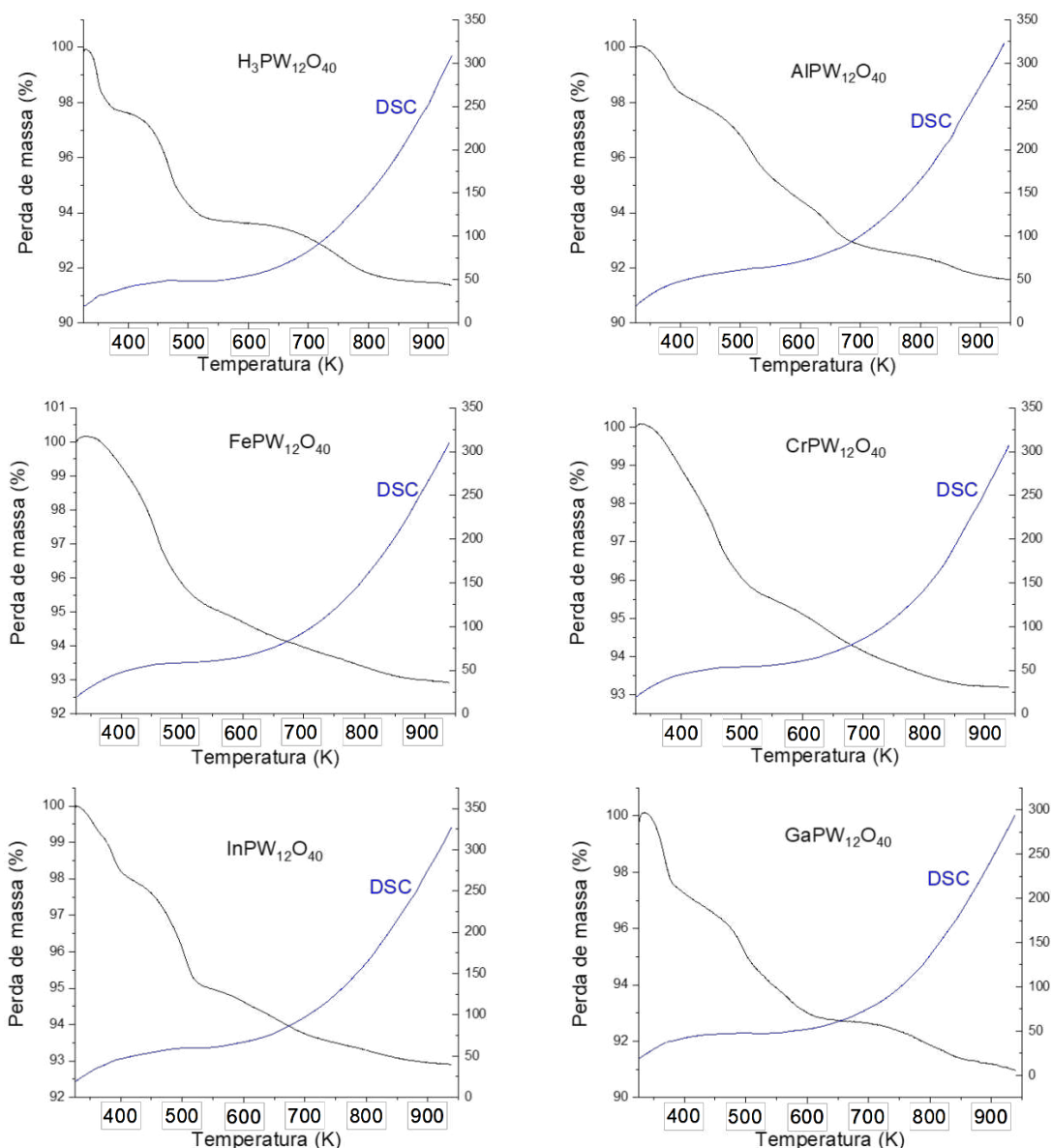
A quantidade de moléculas de água e sua natureza (águas de hidratação, de cristalização etc.) depende do processo de síntese e do armazenamento dos sais. Nas curvas de TG-DTG uma perda de massa correspondente a perda de moléculas de água foi observada. A largura do primeiro pico é uma indicação do intervalo de temperatura em que ocorreu diminuição da massa decorrente da remoção de moléculas de água de hidratação. Com base nesses picos, foram calculados os números de moléculas de água por mol de catalisador utilizando a equação 4, apresentada no tópico 3.3.3, e estão sendo mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Faixas de temperaturas em que ocorreram perdas de moléculas de água de hidratação observadas nas curvas termogravimétricas.

Catalisador	Temperatura/°C	n_{água}/n_{catalisador}
$\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$	215	6,0
$\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	155	4,0
$\text{InPW}_{12}\text{O}_{40}$	202	6,6
$\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$	160	4,4
$\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$	194	7,5
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	165	6,7

As análises de TG-DSC (Figura 15) permitiram identificar a temperatura em que ocorre a decomposição completa do ânion de Keggin a partir da presença de picos exotérmicos (Micek-Ilnicka, 2009).

Figura 15 - Calorimetria exploratória diferencial do ácido fosfotúngstico e de seus sais.



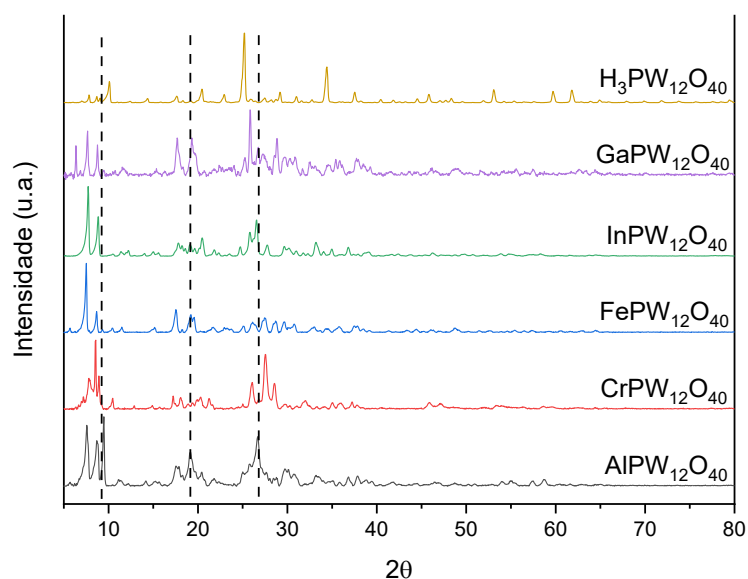
Geralmente, os dados obtidos por DSC permitem concluir em qual temperatura as estruturas dos HPAs se colapsam (Kozhevnikov, 2002; Clerici, 2013). Neste caso, a partir das curvas de DSC não foi possível identificar o pico endotérmico nas temperaturas mais elevadas, para nenhuma amostra. A ausência desses picos nas curvas de calorimetria exploratória diferencial indica que o ânion de Keggin não se decompôs por completo, sendo necessárias temperaturas superiores à utilizada nas análises. Isso corrobora com uma das principais vantagens desses compostos, que é a sua estabilidade térmica.

4.2.4 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios X é importante para avaliar a estrutura secundária do heteropoliânion de Keggin, pois a presença de moléculas de água de hidratação ou cátions metálicos pode afetar a estrutura por meio de modificações na simetria e no arranjo da célula unitária dos HPAs. Os difratogramas dos sais metálicos de ácido fosfotúngstico com troca catiônica têm alguns picos de difração típicos característicos, onde os picos principais aparecem em ângulos baixos de 2θ , ou seja, próximos a 10° , 20° e 30° (Cai *et al.*, 2018).

A partir da Figura 16 observou-se os padrões de DRX do ácido fosfotúngstico e seus cátions trocados com metal. Em particular, os difratogramas de sais de cátions metálicos trivalentes têm picos de difração melhor definidos e mais intensos em relação ao ácido.

Figura 16 - Difratogramas de raios-X dos heteropolissais e do seu precursor ácido.



Inicialmente, pode-se notar em todos os sais sintetizados picos de intensidade ligeiramente menor em suas linhas de difração, bem como o alargamento delas, indicando que os catalisadores possuem menor grau de cristalinidade quando comparados ao material de partida (da Silva *et al.*, 2022). Quando os hidrogênios são trocados por cátions metálicos, espera-se que alguns picos sejam deslocados e/ou novas linhas de difração possam ocorrer devido à possível contração da célula unitária (Katsoulis e Pope 1984). As diferenças podem estar relacionadas com os diferentes níveis de hidratação, bem como os diferentes tamanhos de raio iônico de cátions metálicos. Tais picos presentes nas amostras do ácido fosfotúngstico e

dos heteropolissais estão de acordo com dados da literatura (da Silva e Liberto, 2016; Zhang *et al.*, 2019; Tang *et al.*, 2020).

O tamanho médio de cristalito foi calculado (equação 6) com base nos picos do difratogramas de raios-X mais intenso, para todos os sais e para o heteropoliácido precursor. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6. Pode-se observar pouca variação entre os diâmetros encontrados, o material de partida possui o maior tamanho de cristalito (41,5), e dentre os sais testados, o sal de In^{3+} apresentou partículas maiores (37,8 nm) enquanto as menores foram observadas no sal de Ga^{3+} (29,4 nm).

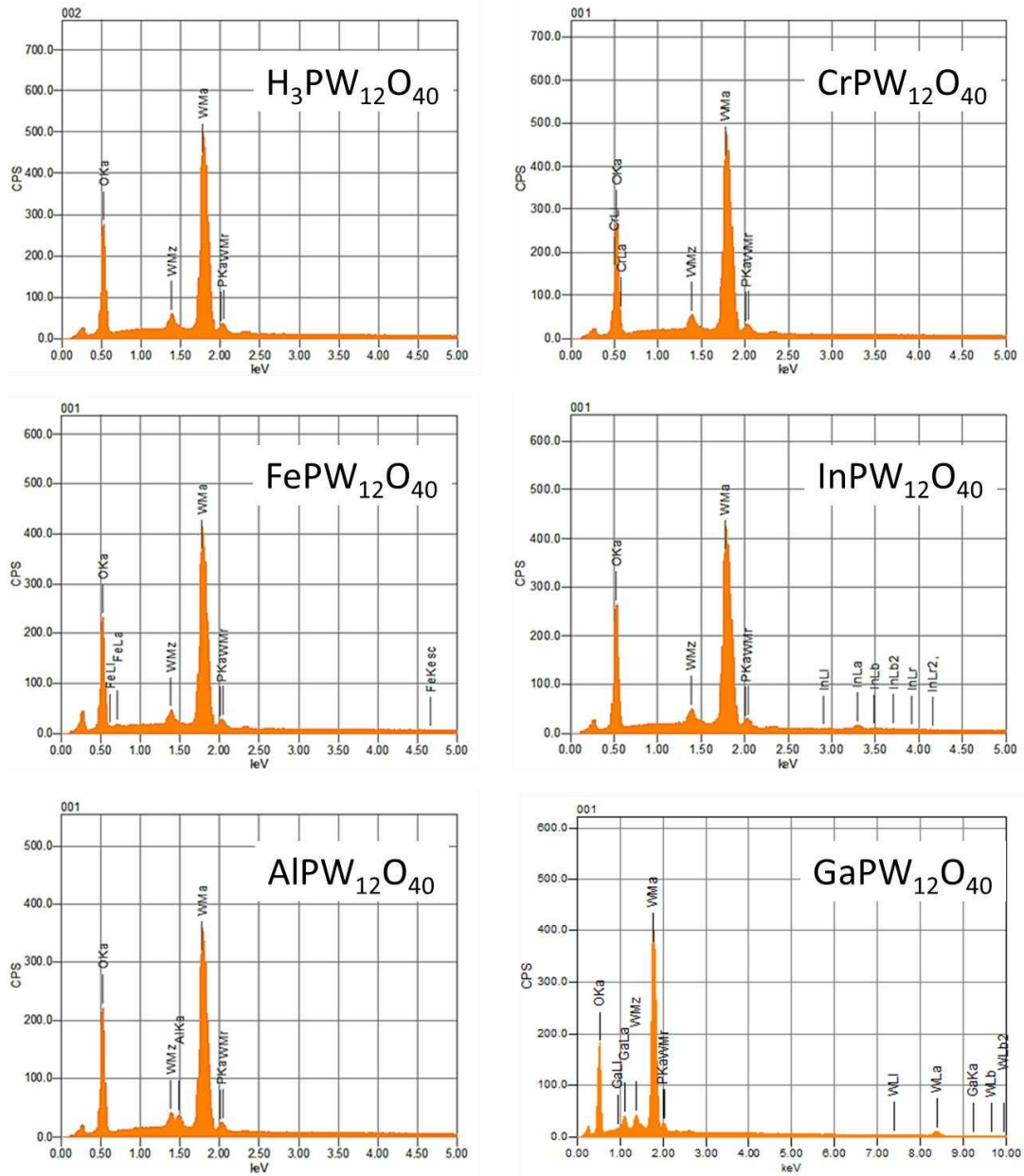
Tabela 6 – Tamanho de cristalito dos sais e do ácido fosfotúngstico calculado a partir do difratograma de raios-X.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	41,5
$\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$	32,3
$\text{InPW}_{12}\text{O}_{40}$	37,8
$\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	33,9
$\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$	32,6
$\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$	29,4

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

Através da análise dos espectros de EDS mostrados na Figura 17, foi possível comprovar a composição química dos sais através da composição elementar de cada um deles. Não foram detectados nos espectros a presença de elementos como cloro e nitrogênio, significando que os reagentes precursores não estavam presentes nas amostras de heteropolissais evidenciando assim, que durante o processo de secagem para obtenção dos sais a eliminação do cloro e do nitrogênio foram efetivas, através da evaporação do HCl e do HNO_3 , respectivamente.

Figura 17 - Espectros de EDS do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus sais.



Foi realizado os cálculos para determinar os percentuais da composição elementar das amostras sintetizadas, onde foi possível observar valores próximos entre os percentuais dos elementos experimentais e dos teóricos. Os dados referentes aos percentuais de massa de cada elemento (teórico e experimental) estão disponibilizados na tabela 7.

Tabela 7 - Comparação da composição elementar teórica e experimental obtida por espectroscopia de EDS dos sais polioxometalatos

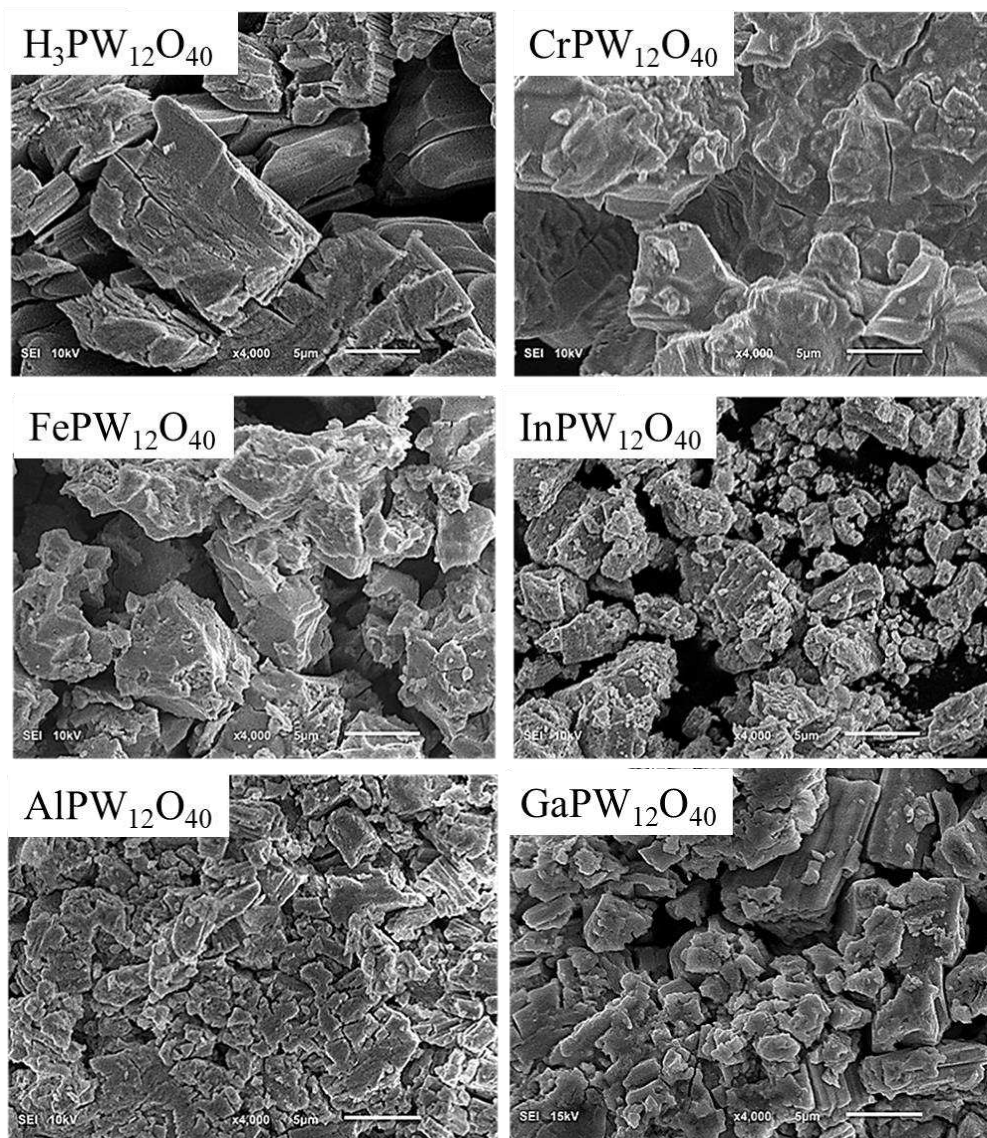
Catalisador	% massa teórico				% massa experimental			
	Metal	P	W	O	Metal	P	W	O
AIPW₁₂O₄₀	1	1	76	22	2	2	73	23
InPW₁₂O₄₀	4	1	74	21	2	2	73	23
CrPW₁₂O₄₀	2	1	75	21	2	2	70	26
FePW₁₂O₄₀	2	1	75	21	2	2	74	22
GaPW₁₂O₄₀	2	1	75	21	1	2	77	20

Já as análises realizadas através das imagens obtidas pelo MEV (Figura 18) foi possível observar que todos os sais possuem uma alta compactação, o que contribui para a formação de um material de baixa área superficial. Além disso, podemos observar que os catalisadores diferem entre si em relação às suas características morfológicas, onde nota-se que os sais formados possuem grau de cristalinidade menor que o precursor.

O ácido H₃PW₁₂O₄₀ consiste em partículas semelhantes a tijolos com o maior tamanho de partícula. O AIPW₁₂O₄₀ e GaPW₁₂O₄₀ são caracterizados por cristalitos em forma de coluna e são os materiais que apresentaram maior compactação, enquanto o InPW₁₂O₄₀ é composto por cristalitos quase esféricos. Já o CrPW₁₂O₄₀ e o FePW₁₂O₄₀ como agregados compostos de partículas irregulares.

Já foi reportado na literatura que a troca de átomos de hidrogênio por cátions metálicos altera a superfície dos catalisadores (Zhang *et al.*, 2018). O ácido parece ter uma estrutura mais lamelar enquanto os demais têm a morfologia mais granulada, tendo os sais grânulos menores do que o ácido que os originaram. Isso está condizente tanto com os difratogramas de raios-X, quanto com o tamanho dos cristalitos calculados, onde é possível observar a diferença de cristalinidade entre os picos característicos dos sais e do material precursor.

Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e seus sais.

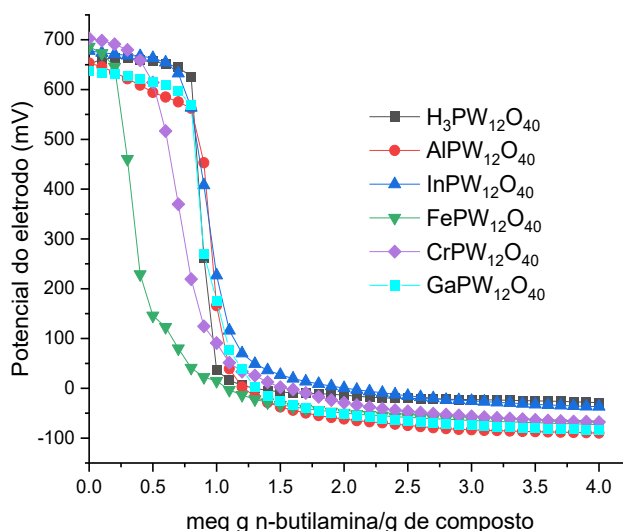


4.2.6 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica tem como finalidade avaliar a força ácida dos sítios ativos dos catalisadores e determinar o número total de sítios ácidos que cada sal contém (da Silva *et al.*, 2020).

Substâncias que possuem valor de potencial do eletrodo inicial menor que 0 mV são consideradas sítios fracos, entre 0 e 100 mV são ditos fortes e maiores que 100 mV são considerados muito fortes (Kuzminska *et al.*, 2014). Na Figura 19 observa-se que as curvas de titulação de todos os heteropolissais e do heteropoliácido precursor.

Figura 19 - Curvas potenciométricas da titulação do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e de seus sais.



Através da titulação potenciométrica foi possível constatar que os catalisadores sintetizados possuem força ácida muito forte, pois todos os potenciais estão acima de 600 mV. Organizando os sais em ordem decrescente de acidez temos $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40} < \text{AIPW}_{12}\text{O}_{40} < \text{InPW}_{12}\text{O}_{40} < \text{FePW}_{12}\text{O}_{40} < \text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$.

A titulação potenciométrica foi realizada empregando a butilamina uma base fraca, que reage com sítios de Brønsted (íons H^+ , H_3O^+ , H_5O_2^+), e também com cátions livres que possuem subníveis *d* aptos a receberem pares de elétrons (Fe^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} e Cr^{+3}).

De todos os sais avaliados o único que possui acidez menor que o material precursor foi o contendo o átomo de gálio, com potencial de eletrodo inicial acima de 630 mV. Para todas as curvas de titulação dos heteropolissais foi observado uma diminuição brusca no potencial de eletrodo após a adição de pequenos volumes de butilamina, indicando que o número de sítios ácidos totais é pequeno. Tratando-se de sais polioxometalatos de Keggin, esse resultado era esperado uma vez que no estado sólido, os únicos hidrogênios presentes seriam aqueles na forma de H_5O_2^+ , como observados empregando a espectroscopia no infravermelho e na análise térmica. Por outro lado, apenas a titulação potenciométrica dos sais não é o suficiente para distinguir entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Na tabela 8 estão reunidos os valores de potenciais de eletrodo iniciais e o caráter dos sítios ácidos de todos os heteropolissais sintetizados.

Tabela 8 - Valores de potencial elétrico inicial de cada catalisador bem como a classificação dos seus sítios ácidos.

Catalisador	Potencial do eletrodo inicial / mV	Força dos sítios ácidos
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	650,3	Muito forte
AlPW ₁₂ O ₄₀	653,1	Muito forte
InPW ₁₂ O ₄₀	678	Muito forte
FePW ₁₂ O ₄₀	686	Muito forte
CrPW ₁₂ O ₄₀	703	Muito forte
GaPW ₁₂ O ₄₀	636,9	Muito forte

5 CONCLUSÃO

A substituição total dos hidrogênios por Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, In³⁺, Ga³⁺ do ácido fosfotúngstico se deu com alto rendimento: 87,5; 88,3; 86,9; 86 e 92,2% em massa, respectivamente, e após a síntese, diversas técnicas foram empregadas para caracterização dos heteropolissais, sendo elas: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia no ultravioleta-visível, difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia de energia por dispersão de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e titulação potenciométrica.

Apartir das técnicas espectroscópicas (FTIR e UV-Vis) foi possível observar as principais bandas características do ânion de Keggin, comprovando que a estrutura do ânion de Keggin no processo de síntese foi mantida a mesma do ácido precursor. Nos espectros no ultravioleta-visível observa-se as e bandas referentes à transferência de carga entre tungstênio e oxigênio, bem como as bandas referentes às transições *d-d* dos metais trivalentes.

As análises da estrutura secundária do ânion de Keggin foram realizadas através das técnicas termogravimetria e difração de raios-X. A primeira forneceu resultados que comprovaram a alta estabilidade térmica dos sais polioxometalatos e foi possível determinar o número de águas de hidratação por mol de catalisador. Já a segunda análise mostrou que os sais apresentaram as principais linhas de difração características para o ânion de Keggin. A partir dos difratogramas e utilizando a equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho dos cristalitos, que variaram entre 29,4 e 37,8 nm.

A partir das imagens obtidas pelo MEV, constatou-se que as amostras sintetizadas apresentaram alta compactação. O EDS foi utilizado de modo semiquantitativo e mostrou a presença dos elementos esperados em cada sal, além de não detectar a presença de cloro/nitrogênio, evidenciando a eficiência do método de síntese empregado.

E por último, através da titulação potenciométrica, foi possível determinar a força dos sítios ácidos de todos os catalisadores. De forma similar, as curvas de titulação confirmaram a alta acidez desses catalisadores, visto que os potenciais medidos ficaram acima de 630 mV.

A partir dos resultados obtidos dessas técnicas de caracterização, foi possível comprovar a troca do cátion de compensação no ânion de Keggin em todos os catalisadores sintetizados e provar a presença dos íons metálicos trivalentes em todas as amostras.

Capítulo II

Avaliação da atividade catalítica dos heteropolissais de Keggin frente as reações de acetalização do furfural

1 INTRODUÇÃO

O furfural é considerado um dos principais produtos derivados da biomassa. Possui massa molecular $96,08 \text{ g.mol}^{-1}$, sua fórmula molecular é $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ e é classificado como um furano, ou dioxina, devido a presença de um heterociclo de 5 membros. Seu nome IUPAC é furan-2-carbaldeído e alguns de seus sinônimos são: 2-furancarboxaldeído, furaldeído, 2-furanaldeído, 2-furfuraldeído, fural e furfurool.

O furfural é uma substância muito estudada quando se trata de síntese orgânica devido à grande variedade de produtos possíveis de se obter tendo-o como substrato, principalmente quando se trata de substâncias com potencial para serem usadas de forma direta como biocombustíveis ou indireta, na forma de bioaditivos (Mariscal *et al.*, 2016; Rachamontree *et al.*, 2020). Além disso, trata-se de uma substância facilmente obtida, uma vez que está presente em rejeitos de biomassa de culturas como madeira e bagaço de cana de açúcar, cascas de cereais, dentre outros (Win, 2005; Mamman *et al.*, 2008).

Um dos vários produtos de alto valor agregado obtidos através da transformação do furfural são os seus acetais (Hu *et al.*, 2016). No geral, acetais derivados do furfural têm grande aplicação na indústria de química fina (da Silva *et al.*, 2022). Entretanto, devido à atual necessidade da população mundial de reduzir as emissões de carbono, vale destacar sua capacidade de ser usada como aditivo para combustíveis.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a atividade catalítica dos sais polioxometalatos de Keggin contendo metais trivalentes na reação de acetalização do furfural com álcool.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a atividades catalíticas dos heteropolissais $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{InPW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de acetalização do furfural com metanol.
- Comparar as atividades dos sais com o heteropoliácido de tungstênio;

- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na conversão e seletividade dos produtos formados do catalisador mais ativo, como a temperatura, quantidade de catalisador, variação do solvente e razão molar;
- Avaliar a recuperação e reuso do catalisador mais ativo da reação de acetalização do furfural.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os precursores dos catalisadores (heteropoliácido e cloretos/nitratos metálicos) foram adquiridos de fontes comerciais e são de grau de pureza analítico, sendo utilizados sem tratamento prévio, estão listados na tabela 9.

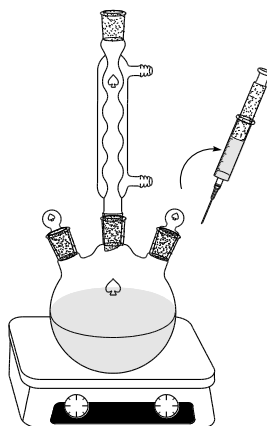
Tabela 9 – Reagentes utilizados nos estudos da reação de acetalização do furfural catalisada por heteropolissais de diferentes metais.

Reagente/Solvente	Marca	Pureza/%
Ácido fosfotúngstico	Sigma-Aldrich	99,9
Metanol	Êxodo Científica	99,9
Etanol	Êxodo Científica	99,8
Propanol	Sigma-Aldrich	99,7
Isopropanol	Neon	99,5
Butanol	Sigma-Aldrich	99,8
2-butanol	Êxodo Científica	99,0
Terc-butanol	Êxodo Científica	99,0

3.2 Reação de acetalização do furfural

Para realizar as reações de acetalização, quantidades conhecidas de furfural (2,7 mmol) e de metanol (231 mmol; 9,77 mL) foram adicionadas ao balão de reação de 25 mL de três vias, como ilustrado na Figura 20, completando a reação com metanol até totalizar 10 mL. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e temperatura de 25 °C e em seguida 1,0 mol % do catalisador ácido (AIPW₁₂O₄₀, FePW₁₂O₄₀, CrPW₁₂O₄₀, InPW₁₂O₄₀ e GaPW₁₂O₄₀) foi adicionado ao meio e a reação foi conduzida por 2 h. Para comparar a eficiência catalítica dos sais preparados neste trabalho foi preparado uma reação nas mesmas condições contendo o ácido fosfotúngstico material de partida para os heteropolissais sintetizados.

Figura 20 - Esquema de montagem das reações catalíticas



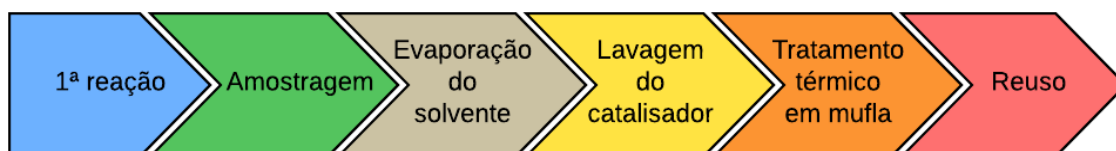
Fonte: Autoria própria.

O progresso da reação foi monitorado retirando-se alíquotas de 1,0 mL com o auxílio de uma seringa durante períodos de tempo de 30, 60, 90 e 120 min. Para avaliação do parâmetro de temperatura (25, 35, 45 e 55 °C) foram coletadas amostras em intervalos de tempo (5, 10, 15, 20, 25, 30, e 35 minutos) para avaliar a energia de ativação da reação. Após a coleta das frações, as mesmas foram transferidas para *vials* e em seguida foram analisadas em cromatógrafo a gás (Shimadzu 2010) acoplado a um Detector de Ionização de Chamas (FID), com coluna capilar RTx-Wax (30m x 0,25mm DI x 0,25µm), sem a necessidade de diluição. As reações na ausência de catalisador (branco) foram conduzidas nas mesmas condições descritas acima para efeito comparativo.

3.3 Recuperação e reuso do catalisador

Para o catalisador ($\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$) mais eficiente na conversão do furfural em acetal, foi avaliado a recuperação e reuso. Um estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a recuperação e o reuso do catalisador. Nesse caso, uma reação similar aos testes catalíticos foi preparada, com exceção da quantidade de catalisador usada, que para fins práticos, foi usado em excesso. As etapas de recuperação e reuso estão ilustradas no Figura 21.

Figura 21 – Ilustração das etapas do processo de recuperação e acondicionamento do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ após as reações de acetalização do furfural.



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,500 g do catalisador, 2,7 mmol de furfural e 9,77 mL de metanol. A reação foi conduzida por duas horas, sendo coletada apenas uma alíquota ao final. Em seguida, o solvente foi deixado evaporar a temperatura ambiente. O catalisador recuperado foi lavado três vezes utilizando 5 mL de cicloexano em cada lavagem e submetido a um tratamento térmico de 150 °C por 24 horas. Após recuperar o catalisador, furfural e metanol foram novamente adicionados ao balão de modo a reestabelecer as quantidades iniciais da reação. O mesmo procedimento descrito acima foi repetido por mais duas vezes.

3.4 Cálculos de conversão e seletividade

A análise quantitativa e cálculos de conversão e seletividade foram realizadas com auxílio do cromatógrafo a gás (CG) modelo Shimadzu GC-2010 Plus (Figura 22), equipado com auto injetor, detector de ionização em chama (FID).

Figura 22 - Cromatógrafo a gás utilizado nas identificações dos produtos.



Fonte: Autoria própria

Para este fim também foi injetado 0,4 μL de cada alíquota no modo Split na razão de 1:30, utilizando nitrogênio como gás de arraste com um fluxo de 2,41 mL min^{-1} . A temperatura do injetor e do detector foi ajustada para 250 $^{\circ}\text{C}$, a temperatura inicial da coluna foi de 80 $^{\circ}\text{C}$, sendo aquecida à uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 230 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por dois minutos, totalizando 17 minutos de análise.

A identificação dos produtos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010 *plus*, coluna Carbowax 20M (30 m, 0,25 mm d.i., 0,25 μm de espessura de filme), acoplado a um espectrômetro de massa modelo MS-QP 2010 *Plus*, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV.

Os cálculos de conversão foram realizados com base nas áreas dos picos cromatográficos dos substratos em amostras de controle contendo apenas o substrato e solvente (A_0) e nas áreas dos picos de cromatografia do substrato remanescente no momento de retirada da alíquota ($A_{\text{momentânea}}$). Esses valores, foram substituídos na equação 7.

$$\% \text{conversão} = \frac{(A_0 - A_{\text{momentânea}})}{A_0} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde,

A_0 é a área do pico cromatográficos referente ao substrato da amostra de controle;

$A_{\text{momentânea}}$ é a área do pico cromatográficos do substrato remanescente no momento da retirada da alíquota da reação.

A seletividade foi calculada baseando-se nas áreas do produto principal em relação a soma das áreas dos picos cromatográficos de todos os produtos formados, obtido através da equação 8:

$$\%seletividade = \frac{A_{\text{produto principal}}}{\Sigma A_{\text{produtos}}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

onde,

$A_{\text{produto principal}}$ área do pico cromatográficos do produto em que se deseja calcular a seletividade;

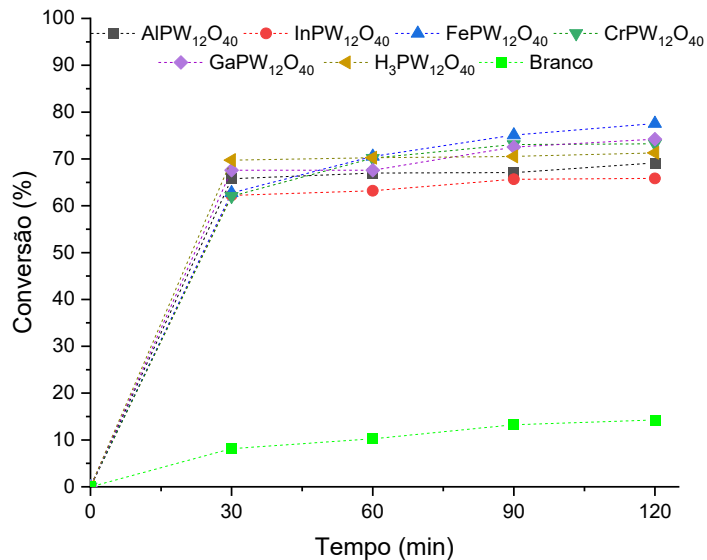
$\Sigma A_{\text{produtos}}$ é o somatório das áreas de todos os produtos detectados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito da natureza do catalisador

Inicialmente, as reações de acetalização do furfural foram conduzidas em condições já descritas na literatura e utilizadas pelo nosso grupo em outros trabalhos (Teixeira *et al.*, 2020). O primeiro parâmetro avaliado foi o efeito da natureza do catalisador frente às reações de acetalização do furfural. Esse estudo teve como objetivo comparar as atividades dos catalisadores a partir de seus valores de conversão e seletividade visando determinar qual seria o catalisador mais eficiente. As reações preliminares foram conduzidas em condições semelhantes as descritas no item 3.2, pag. 56 pelo fato de ser mais reativo, o metanol foi o álcool selecionado. As curvas cinéticas obtidas das reações catalisadas e sem o catalisador (branco) estão apresentadas na Figura 23.

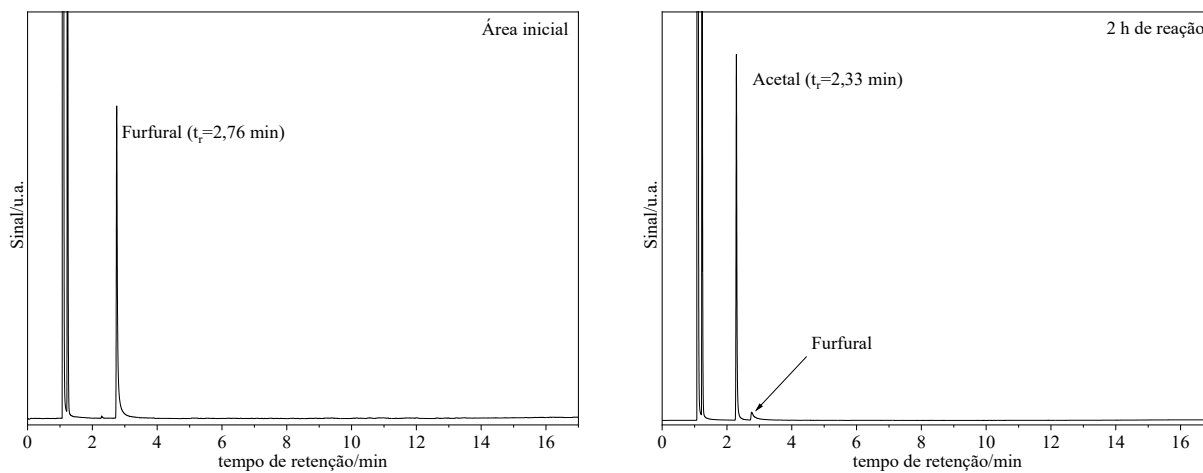
Figura 23 - Reação de acetalização do furfural em metanol realizada com diferentes sais metálicos como catalisadores^a.



^aCondições de reação: furfural (2,7 mmol), metanol (241 mmol; 9,77 mL), catalisador (1 mol %), temperatura (25 °C), volume total (10,0 mL).

A reação sem catalisador (branco) não atingiu conversões significativas após 2 horas (<20%), indicando que a atividade dos heteropolissais foi responsável por promover a reação.

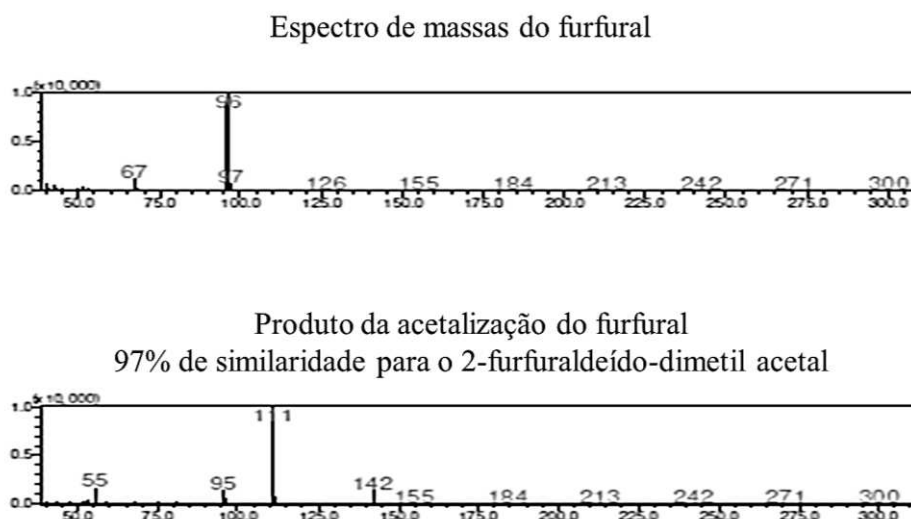
Figura 24 - Cromatograma de alíquota coletada da reação de acetalização do furfural catalisada por FePW₁₂O₄₀^a no t=0 e t=2h.



^aCondições de reação: catalisador FePW₁₂O₄₀ (1,0 mol%), furfural (2,7 mmol), metanol (9,77 mL), temperatura (25 °C), alíquota em t=0 e t=2h.

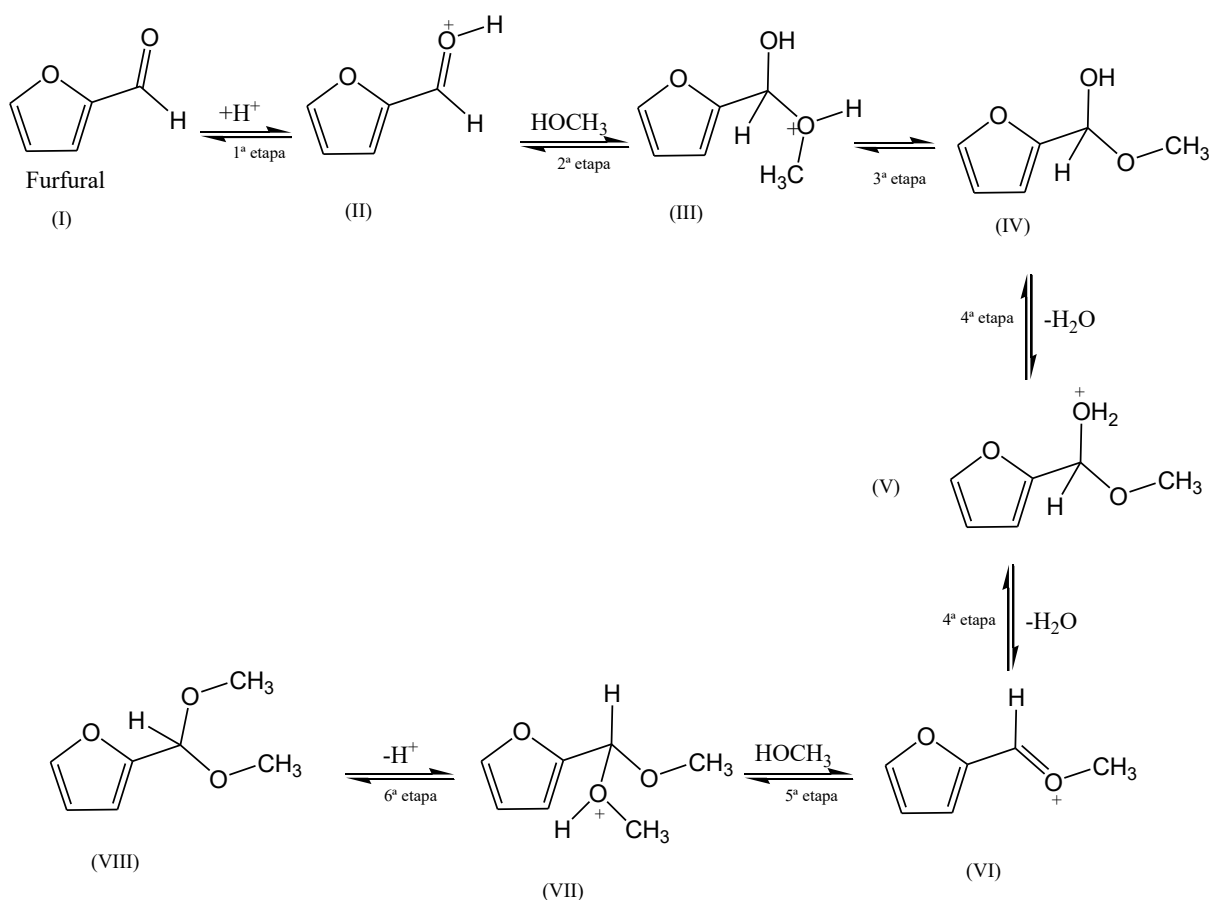
Além de ter alcançado uma alta conversão, a reação na presença do heteropolissal foi totalmente seletiva para o furfural dimetilacetal (Figura 24), assim como a reação conduzida na presença do ácido fosfotúngstico. Uma vez que em trabalhos anteriores, nosso grupo de pesquisa já havia isolado e caracterizado o furfural dimetilacetal (da Silva e Teixeira, 2018), o produto dessa e das reações seguintes foram analisadas apenas via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e os cromatogramas do substrato e do produto da reação podem ser observados na Figura 25.

Figura 25 – Cromatogramas do substrato e do furfural dimetil acetal.



Conforme pode ser observado no Esquema 6, o meio reacional ácido implica que o oxigênio do grupo carbonila do furfural (I) é protonado fornecendo à molécula o aumento da eletrofilicidade da carbonila levando à formação de um intermediário (II). A molécula de álcool realiza, então, o ataque nucleofílico ao intermediário (II) culminando na formação de um intermediário tetraédrico (III). Posteriormente, ocorre um prototropismo seguido por perda de água para formar o hemiacetal (IV) que é protonado (V) e, após etapa de desidratação, gera o carbocátion (VI). Por fim, a reação entre o intermediário (VI) e outra molécula de álcool resulta no intermediário (VII) que sofre desprotonação para formar o acetal (VIII) e regenerar o próton (Rubio-Caballero *et al.*, 2014; Teixeira *et al.*, 2018).

Esquema 6 - Mecanismo proposto para a formação do furfural dimetilacetil catalisada por cátions H^+ a partir de furfural e metanol.



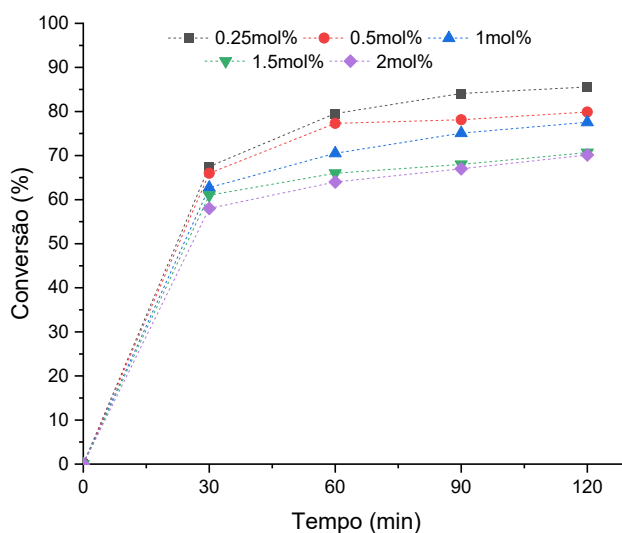
Fonte: adaptado de Rubio-Caballero *et al.*, 2014.

4.2 Efeito da variação da quantidade de catalisador

Como o catalisador $FePW_{12}O_{40}$ obteve o melhor desempenho em comparação com os demais sais no intervalo de duas h de reação, o mesmo foi selecionado para seguir com as condições de otimização da reação. Para avaliar a influência da quantidade ideal de catalisador nas conversões finais, mais quatro reações foram realizadas utilizando concentrações que variaram de 0,25 a 2,00 mol% em relação ao substrato (Figura 26). As demais condições de reação foram mantidas.

O que se observa na Figura 26 é que um aumento na concentração do catalisador resultou em uma diminuição na velocidade das reações, e para a menor quantidade de catalisador (0,25 mol%) a conversão final foi a de melhor rendimento, obtendo ao final das duas h uma conversão de 86%.

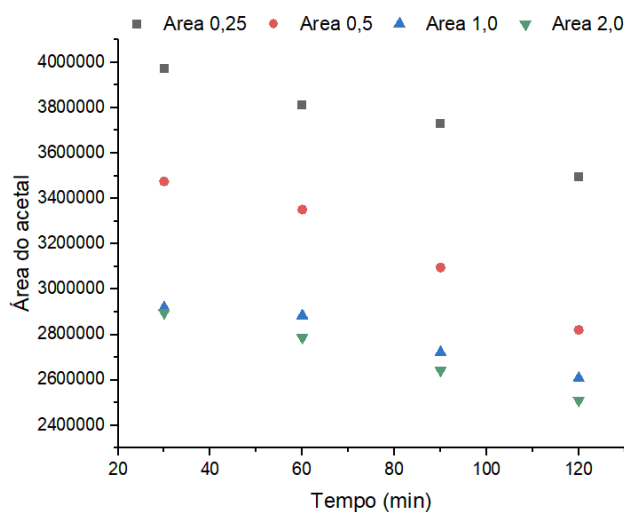
Figura 26 - Reação de acetalização do furfural com metanol realizada com diferentes concentrações do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.



^a Condições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (variável), furfural (2,7 mmol), metanol (9,77 mL), temperatura (25 °C), volume total (10,0 mL).

Era esperado um resultado inverso ao encontrado, em que, com uma maior quantidade de catalisador, maior seria a conversão do furfural em furfural dimetil acetal. Uma possível explicação é que, apesar do furfural ter sido consumido mais rapidamente com maior carga do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, a maior quantidade de sítios ácidos disponíveis no meio favorece a reação inversa, decompondo o furfural dimetil acetal na presença da água formada, regenerando o furfural novamente. Diminuindo assim, a conversão de furfural ao final das duas horas de reação, como podemos observar na Figura 27, a seguir.

Figura 27 – Área do furfural dimetil acetal ao longo das duas horas de reação.

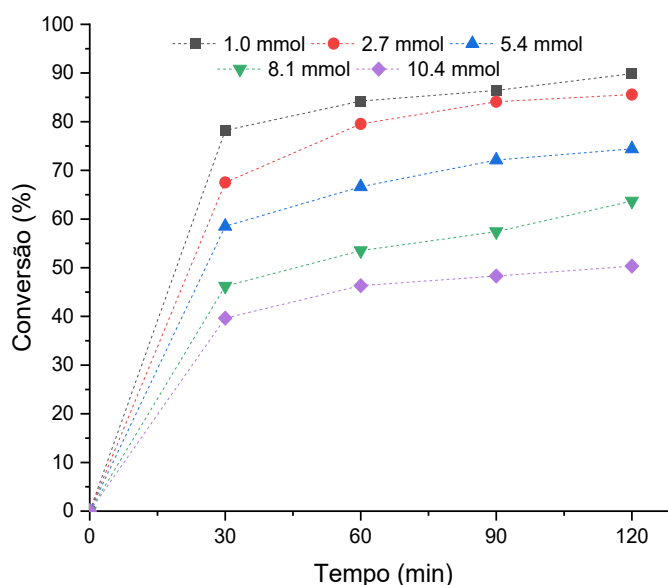


Este efeito foi relatado anteriormente por Song *et al.*, (2021) que em seus experimentos utilizando o catalisador ácido na reação de acetalização do furfural verificaram que quando a carga do catalisador aumentou a conversão de furfural diminuiu, e justificaram esse comportamento como o possível equilíbrio na reação ser alcançado mais rapidamente com mais sítios ácidos, conseqüentemente promovendo também reações colaterais, como a hidrólise do furfural dimetil acetal.

4.3 Efeito da variação da quantidade do substrato

A proporção molar do substrato e do álcool pode ser um fator importante para essa reação, uma vez que a disponibilidade de metanol afeta a quantidade de choques efetivos. Para verificar este efeito, foram feitas reações com proporções de furfural que variaram de 1,0 mmol a 10,4 mmol. As curvas cinéticas estão mostradas na Figura 28.

Figura 28 - Reação de acetalização do furfural realizada com diferentes proporções do substrato em metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.



^a Condições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 mol%), furfural, metanol ($\approx 9,00$ mL), temperatura (25 °C), volume total (10,0 mL).

Pode-se observar que, quanto menor a quantidade de substrato, maior é a velocidade com que a reação ocorre, no caso da proporção 1,0 mmol de furfural, a reação atingiu aproximadamente 80% de conversão após 30 minutos de reação e teve variação pequena nos tempos seguintes.

Da Silva e colaboradores (2021) estudaram a mesma reação utilizando heteropolissais dopados com céσιο ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) e também relataram o favorecimento da conversão quando se utiliza maior excesso de álcool na reação.

4.4 Efeito da variação da temperatura

Devido ao fato de tanto as proporções de 1,0 e 2,7 mmol terem chegado à uma conversão satisfatória, iremos prosseguir com a proporção de 5,4 mmol de furfural, pois existe a possibilidade iminente de adequar as condições para que uma maior quantidade de substrato seja convertida durante a reação.

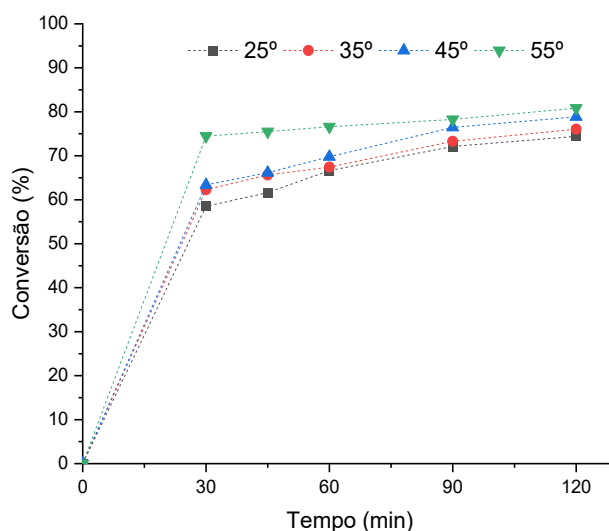
Para avaliar o efeito da temperatura na reação de acetalização do furfural utilizando o $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, variamos esse parâmetro de 25 a 55 °C com intervalos de 10 °C. Como a

concentração de 5,4 mmol foi capaz de atingir acima de 75% de conversão a temperatura ambiente, utilizou-se essa quantidade para avaliação da reação em temperaturas maiores.

Como pode-se observar na Figura 29, em temperaturas mais elevadas houve maior conversão do furfural. As velocidades das reações, assim como suas conversões, são favorecidas com o aumento da temperatura. Esse comportamento da conversão relacionada com o aumento da temperatura sugere um caráter endotérmico para esta reação.

O aumento da temperatura promove o aumento na energia cinética das moléculas, e como consequência, a frequência de colisões efetivas também cresce. Assim, há uma maior probabilidade de que as moléculas atinjam a energia necessária para superar a barreira da energia de ativação.

Figura 29 - Efeito da temperatura na reação de acetalização do furfural em metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 mol%), furfural (5,4 mmol), metanol (9,54 mL), volume total (10,0 mL).

4.4.1 Determinação dos parâmetros cinéticos

A temperatura se mostrou uma importante variável nas reações de acetalização do furfural, uma vez que a 55 °C a reação atingiu o melhor desempenho em um menor intervalo de tempo.

Os dados obtidos para avaliação da ordem de reação foram obtidos em intervalos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos após o início de reação, onde a curva cinética estava na fase de evolução. Após obter os dados, ajustou-se as conversões à equação linearizada de primeira ordem em relação a concentração de furfural, equação 9.

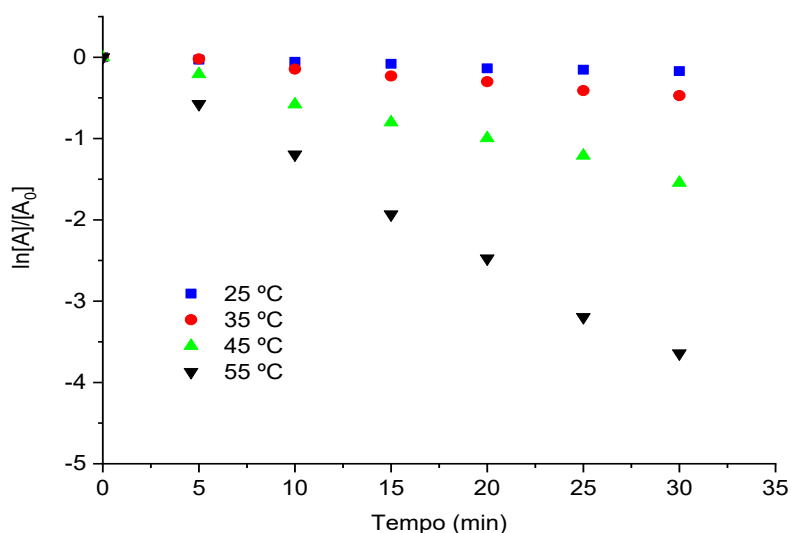
$$\ln [A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad \text{Equação 9}$$

Onde $[A]_t$ representa a área de furfural no instante que a alíquota foi retirada e $[A]_0$ representa a área inicial de furfural dado pelo cromatograma.

Como pode ser visto na Tabela 10, as equações lineares resultantes tiveram coeficientes de correlação lineares (R^2) elevados para a equação de primeira ordem, como o metanol está presente em excesso, pode-se considerar que sua concentração não varia e, portanto, o comportamento da reação seria de pseudo-primeira ordem.

A partir das curvas cinéticas de temperatura, foi possível determinar a ordem de reação e, posteriormente, a energia de ativação. Para obter a velocidade específica (k), foi construído um gráfico $\ln([furfural]/ [furfural]_{inicial})$ vs. tempo (Figura 30).

Figura 30 - Gráficos do $\ln([fur]/[fur]_{inicial})$ em função do tempo para cada temperatura de reação avaliada



Posteriormente, a partir dos coeficientes angulares das curvas apresentadas na Figura 30 calculou-se a constante de velocidade (k) para cada temperatura, usando a lei de taxa de primeira ordem. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Velocidade específica e coeficientes de correlação linear.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	R ²	1/T	lnk
298	0,038	0,987	0,0033	-3,270
308	0,065	0,992	0,0032	-2,733
318	0,092	0,997	0,0031	-2,385
328	0,133	0,977	0,0030	-2,017

Do coeficiente angular (E_a/R) obtido por plotar $\ln k \times 1/T$ (ou seja, equação linear de Arrhenius e os valores de k determinados a diferentes temperaturas), o valor de energia de ativação (E_a) da acetalização do furfural com metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ foi possível de ser determinada (Figura 31).

Utilizando os valores da constante de reação, é possível determinar a energia de ativação da reação a partir da equação de Arrhenius (Equação 10):

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde,

k é a constante de reação;

A é chamado de fator de frequência;

E_a é a energia de ativação da reação;

R é a constante dos gases ideais (igual a $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$);

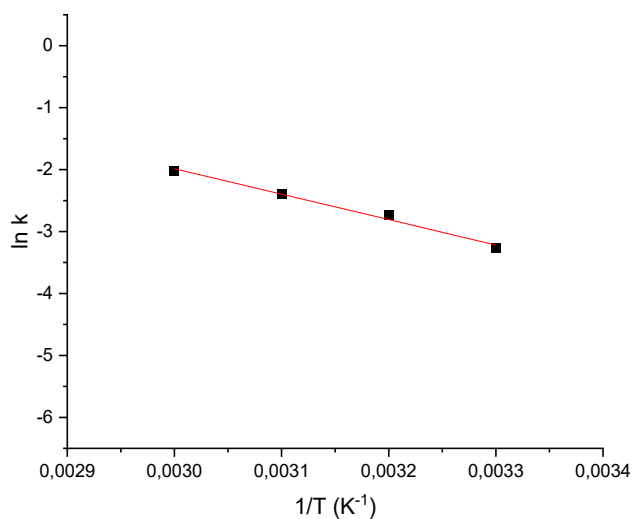
T é a temperatura (em Kelvin).

Aplicando o logaritmo natural na Equação 10, teremos

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 11}$$

Como o esboço do gráfico $\ln k$ vs. $1/T$ (Figura 34) é uma reta, logo, a partir da equação 9, temos que $-E_a/R$ será o coeficiente angular.

Figura 31 - Curva de Arrhenius das reações de acetalização do furfural catalisada pelo $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



A equação da reta da Figura 31 é:

$$y = -4107x + 10,336 \quad R^2 = 0,989 \quad \text{Equação 12}$$

Fazendo,

$$\frac{Ea}{R} = 4107 \quad \therefore \quad Ea = 34,2 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{Equação 13}$$

Comparando com valores da literatura, o catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ foi capaz de diminuir a energia de ativação da reação de acetalização do furfural, quando comparados aos heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Teixeira *et al.*, 2020) (Tabela 11), que são ácidos de Brønsted muito fortes. Já da Silva e colaboradores (2022) encontraram energia de ativação igual a 56 KJ.mol^{-1} utilizando como catalisador da reação $\text{K}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$. Resultados esses que evidenciam a eficiência do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ e estão resumidos na tabela 11.

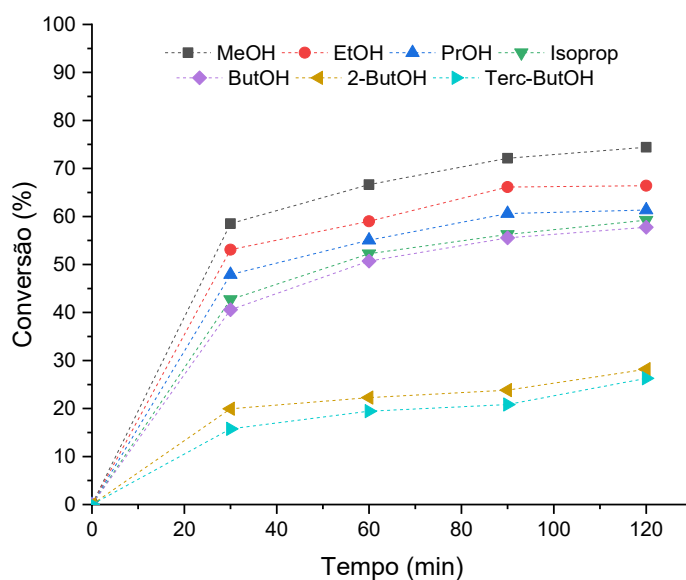
Tabela 11 - Comparação de energias de ativação da reação de acetalização do furfural utilizando o catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ e heteropoliácidos comerciais.

Catalisadores	Energia de ativação (KJ.mol^{-1})	Referências
$\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$	34,2	Este trabalho
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	95	Teixeira <i>et al.</i> , 2020
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	97	Teixeira <i>et al.</i> , 2020
$\text{K}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$	56	da Silva <i>et al.</i> , 2022

4.5 Efeito da variação do álcool na reação de acetalização do furfural

Para estudar a influência da cadeia alquílica na reação de acetalização do furfural, selecionou-se os álcoois metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, butan-2-ol e o terc-butanol. As reações ocorreram à temperatura de 25 °C e com proporção de furfural de 5,4 mmol. Os dados cinéticos obtidos são mostrados na Figura 32.

Figura 32 - Efeito do álcool na reação de acetalização do furfural catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 mol%), furfural (5,4 mmol), álcool (9,54 mL), temperatura (25 °C), volume total (10,0 mL).

Os resultados indicam que o aumento do tamanho da cadeia carbônica do álcool resultou em uma menor reatividade do substrato, como esperado. Isso porque quanto maior a cadeia carbônica, maior o impedimento espacial dificultando o ataque do álcool à carbonila protonada em relação aos álcoois de cadeias menores estudados. Isto poderia dificultar algumas etapas da reação que envolvem a aproximação do álcool de intermediários da reação, como é o caso da formação do hemiacetal e do acetal.

4.6 Estudo da recuperação e reuso do catalisador FePW₁₂O₄₀ na reação de acetalização do furfural

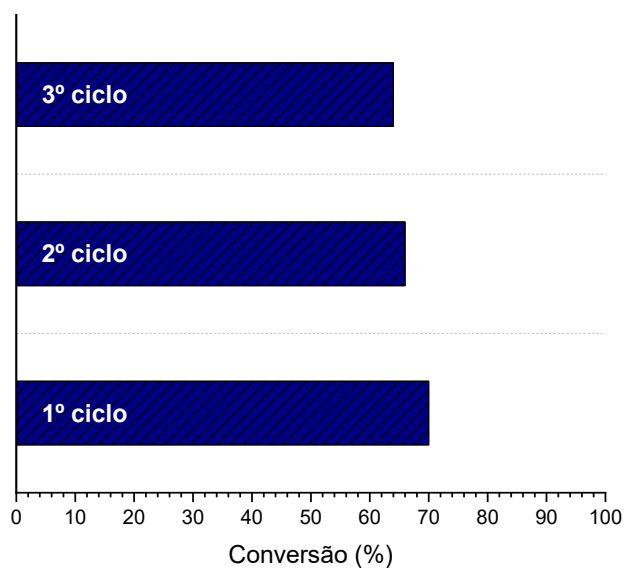
Uma vez que o catalisador FePW₁₂O₄₀ obteve o melhor desempenho na reação de acetalização do furfural em fase homogênea, torna-se imprescindível a avaliação de sua recuperação e reuso após reações sucessivas. A massa de catalisador usada nesse teste é consideravelmente maior do que o necessário, pois uma massa muito diminuta dificultaria o processo de recuperação. Os percentuais de recuperação em cada reação se encontram na tabela 12.

Tabela 12 - Percentuais de recuperação do catalisador FePW₁₂O₄₀ após cada reação de acetalização do furfural.

Massa de catalisador (g)	Percentual de catalisador recuperado (%)
0,500	87
0,435	84
0,365	85

Os testes com reuso do catalisador mostraram que mesmo após três ciclos o catalisador continua ativo e não apresenta diferença significativa em sua capacidade de converter o furfural, como pode ser visto na Figura 33, além disso, a seletividade à furfural dimetil acetal manteve-se 100%. A reutilização do catalisador permite a diminuição dos custos de produção consideravelmente e é um dos princípios básicos da química verde.

Figura 33 – Conversão do furfural após três ciclos de reutilização do catalisador.



5 CONCLUSÃO

A atividade de sais de heteropoliácidos de Keggin (HPAs) trocados com sais trivalentes foi avaliada em reações de acetalização de furfural com metanol. Cinco sais contendo Al^{+3} , Fe^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} e Cr^{+3} , sendo o fosfotungstato de ferro ($FePW_{12}O_{40}$) o catalisador de melhor desempenho na síntese de furfural dimetil acetal.

Apartir da quantidade de catalisador utilizada observou-se uma relação inversa com a conversão, que por sua vez teve como valor máximo 86% utilizando 0,25 mol% em relação ao furfural. Com carga de catalisadores mais elevada a esta resultou em menores conversões. Pelo efeito da razão molar, pode-se constatar que quanto menor a quantidade de furfural, maior foi a conversão.

A temperatura foi outro parâmetro que apresentou uma relação direta com a conversão, ou seja, quanto maior a temperatura utilizada, maior a quantidade de substrato consumido. A partir desse parâmetro foi possível calcular a energia de ativação da reação, onde encontramos $E_a = 34,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. O uso do $FePW_{12}O_{40}$ como catalisador resultou em uma menor energia de ativação quando comparado com valores da literatura para heteropoliácidos comerciais.

A natureza do álcool teve um papel fundamental no sistema catalítico, os melhores resultados foram obtidos com o uso de álcoois de cadeia menor. Em outros álcoois usados (álcoois de cadeia ramificada) foi possível constatar que a conversão foi drasticamente

reduzida. O $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou uma fácil recuperação, embora ele tenha diminuído ligeiramente a atividade catalítica após três ciclos de reuso.

Capítulo III

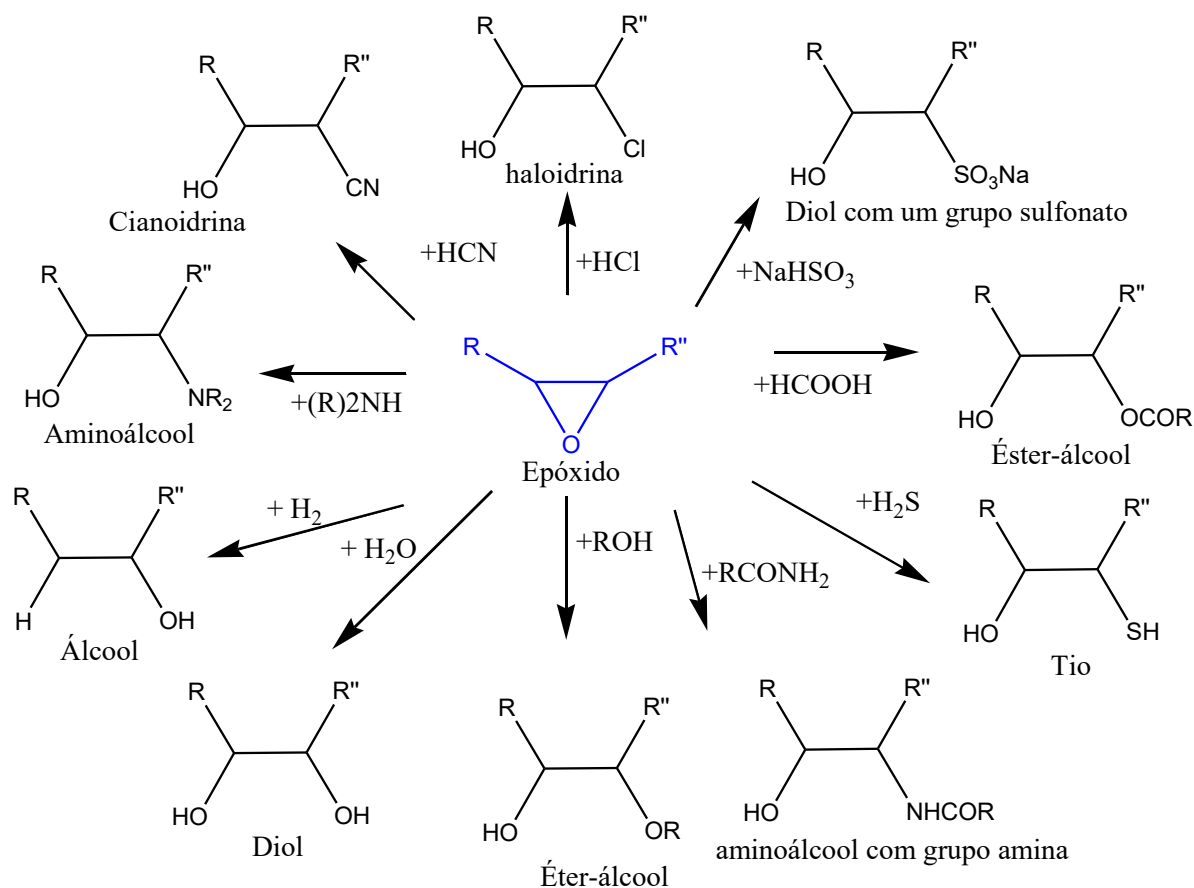
Avaliação da atividade catalítica dos heteropolissais de Keggin frente as reações de de oxidação de álcoois terpênicos

1 INTRODUÇÃO

Os álcoois terpênicos são compostos abundantes e de origem natural (Tsolakis *et al.*, 2019). Os epóxidos, produtos alvo da oxidação dos álcoois terpênicos, constituem uma classe de compostos orgânicos cíclicos caracterizados pela presença de um anel de três membros contendo um átomo de oxigênio. Essa conformação estrutural, altamente tensionada, confere-lhes significativa reatividade química, tornando-os intermediários de grande relevância em diferentes processos sintéticos e industriais (March, 1977).

Esse tipo de estrutura é bastante reativa e dá origem a uma infinidade de produtos, como se pode observar na Figura 34.

Figura 34 – Alguns produtos formados a partir de um epóxido genérico.



Fonte: Autoria própria

A abertura do anel do epóxido por hidrólise ácida ou básica conduz à formação de diois, resultando em derivados di-hidroxilados com aplicações na formulação de cosméticos, agentes umectantes e precursores de polímeros biodegradáveis. Alternativamente, a reação com aminas

produz β -aminoálcoois, importantes intermediários na síntese de fármacos e compostos biologicamente ativos. Quando se utiliza álcoois gera éteres, frequentemente empregados na indústria de fragrâncias e como solventes ecológicos. Além disso, o epóxido de geraniol pode participar de reações de polimerização ou esterificação, levando à formação de poliésteres alifáticos e resinas epoxídicas de interesse em revestimentos sustentáveis.

Do ponto de vista industrial, epóxidos desempenham papel estratégico na produção de uma ampla gama de produtos. O exemplo mais notório é o óxido de etileno, empregado como intermediário na fabricação de polióis, etilenoglicóis e poliésteres, com aplicações que vão desde fluidos anticongelantes até a síntese de polímeros de engenharia (Smith, 2025).

De acordo com os princípios de Química Verde, a epoxidação de olefinas usando oxidantes verdes como o peróxido de hidrogênio, é uma rota seletiva e ambientalmente favorável para a obtenção de produtos oxigenados. Nesse contexto, a epoxidação de terpenos, como o geraniol, constitui etapa estratégica para a geração de epóxidos funcionais que, posteriormente, podem ser convertidos em compostos com elevada aplicabilidade (Clark e Macquarrie, 2008).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a atividade catalítica dos sais polioxometalatos de Keggin contendo metais trivalentes frente a reações de oxidação de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a atividades catalíticas dos heteropolissais $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{InPW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio;
- Comparar as atividades dos sais com o ácido fosfotúngstico;
- Avaliar o efeito das principais variáveis de reação na conversão e seletividade dos produtos formados do catalisador mais ativo, como a temperatura, quantidade de catalisador, variação do solvente e razão molar substrato – oxidante;
- Avaliar a recuperação e reuso do catalisador mais ativo e seletivo da reação de oxidação do geraniol;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os precursores dos catalisadores (heteropoliácido e cloretos/nitratos metálicos) foram adquiridos de fontes comerciais e são de grau de pureza analítico, sendo utilizados sem tratamento prévio, estão listados na tabela 13.

Tabela 13 – Reagentes utilizados nos estudos da reação de oxidação do geraniol catalisada por heteropolissais de diferentes metais.

Reagente/Solvente	Marca	Pureza/%
Ácido fosfotúngstico	Sigma-Aldrich	99,9
Acetonitrila	Vetec	99,9
Geraniol	Sigma-Aldrich	99,0
Nerol	Sigma-Aldrich	99,0
Linalol	Sigma-Aldrich	97,0
β -Citronelol	Acros organic	95,0
Borneol	Sigma-Aldrich	97,0
Peróxido de hidrogênio	Êxodo Científica	30% 100v.

3.2 Reação de oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio

As reações catalíticas foram realizadas em um balão de vidro de três vias de 25 mL equipado com condensador de refluxo e sistema de amostragem. Esse sistema foi aquecido em banho-maria em chapa de aquecimento com agitação magnética constante. A temperatura foi monitorada com auxílio de um termômetro digital.

Para realizar as reações de oxidação, uma quantidade 181 μ L de geraniol e 309 μ L peróxido de hidrogênio (razão molar geraniol:peróxido de 1:3) foi adicionada ao balão, e em seguiu foi adicionado 10 mL de acetonitrila. A solução foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 60 °C. Posteriormente, 1,0 mol % do catalisador ácido (AlPW₁₂O₄₀, FePW₁₂O₄₀,

CrPW₁₂O₄₀, InPW₁₂O₄₀ e GaPW₁₂O₄₀) foi adicionado e a reação foi conduzida por 8 h. Também foi preparado uma reação nas mesmas condições contendo o ácido fosfotúngstico para modo de comparação com os heteropolissais sintetizados.

O progresso das reações foi monitorado retirando-se alíquotas de 1,0 mL, durante o tempo de reação (60, 120, 240, 360 e 480 min), e analisando em cromatógrafo a gás (Shimadzu 2010) acoplado a um detector de ionização de chamas (FID) sem a necessidade de diluição, como descrito na seção 3.2. As reações na ausência de catalisador (branco) foram conduzidas nas mesmas condições descritas para as reações catalíticas.

3.3 Recuperação e reuso

O estudo de recuperação e reutilização do catalisador foi realizado conforme descrito no item 3.3 (pag. 57) do capítulo II, utilizando o Figura 21.

3.4 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão e seletividade foram realizados conforme descrito no item 3.4 (pág. 58) do capítulo II, utilizando as equações 7 e 8.

A quantificação dos analitos por cromatografia gasosa (CG-FID) levou em conta o fator de resposta (FR) de cada composto. O FR foi determinado a partir da razão entre a área do pico cromatográfico e a massa (ou concentração conhecida) do analito, conforme a equação 14.

$$FR = \frac{A}{M} \quad \text{Equação 14}$$

em que A representa a área do pico cromatográfico e m a massa (ou concentração) do composto injetado. Dessa forma, foi possível corrigir diferenças de sensibilidade do detector frente aos diversos analitos, garantindo maior confiabilidade nos resultados quantitativos (Snyder, Kirkland e Dolan, 2012; Poole, 2012).

O fator de correção foi determinado anteriormente por outros membros do grupo, onde encontraram FR=1,10 para o epóxido geraniol e FR=1,30 para o diepóxido geraniol.

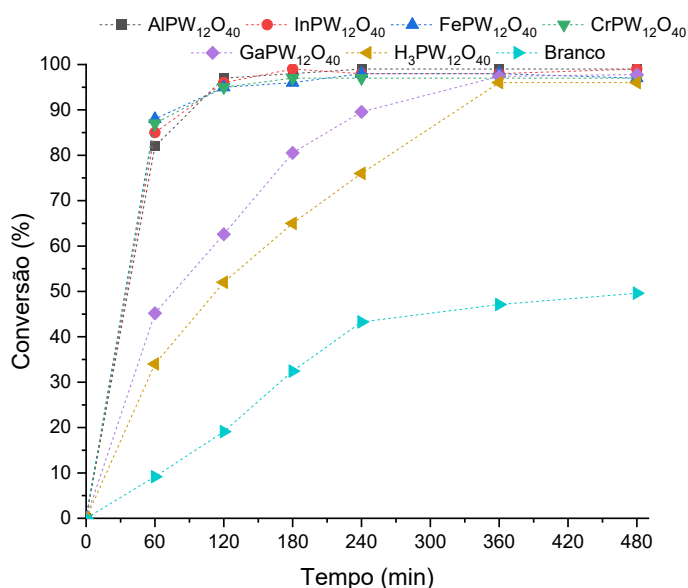
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeitos da natureza do catalisador

Inicialmente, as reações foram conduzidas em condições já descritas na literatura (Vilanculo *et al.*, 2021). Visando determinar qual seria o catalisador mais adequado para realizar a conversão do geraniol, foram conduzidas as reações nas mesmas condições para todos os catalisadores estudados neste trabalho e as curvas cinéticas estão mostradas na Figura 35.

Pode-se observar que as reações atingiram uma conversão do geraniol acima de 90 % para todos os catalisadores após 6h de reação. Particularmente, após 8h de reação, todas as reações atingiram uma conversão praticamente completa, tendendo a 100 %, com exceção para a reação sem catalisador (branco).

Figura 35 - Reação de oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio em acetonitrila realizada com diferentes sais metálicos como catalisadores^a.

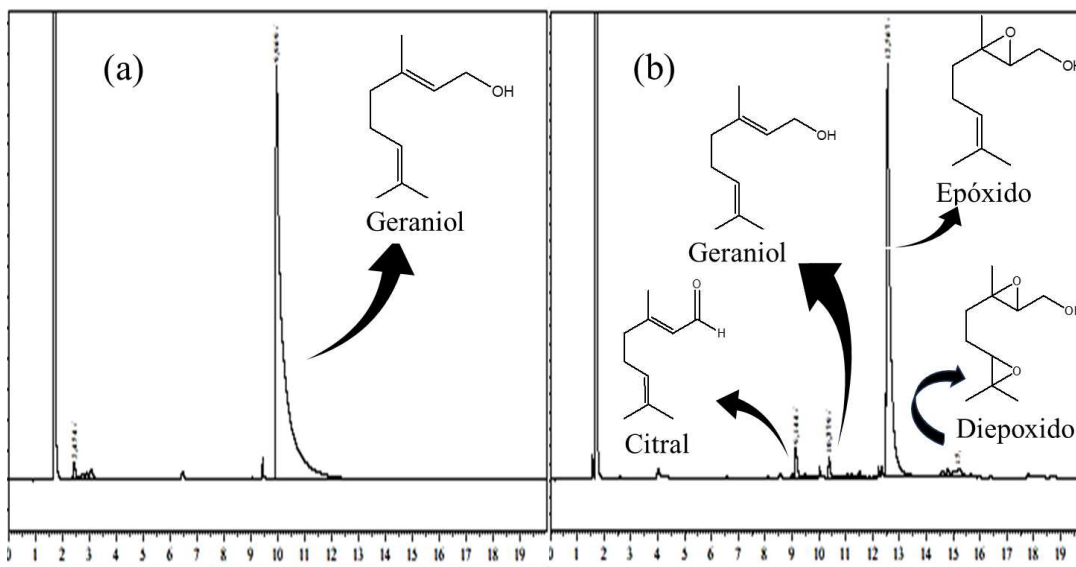


^aCondições de reação: geraniol (3,0 mmol), H₂O₂ (9,0 mmol), acetonitrila (até completar 10 mL; 8,53 mL), temperatura (60 °C).

A conversão do geraniol não implica necessariamente no surgimento de produtos de interesse, isso porque é comum a formação de alquilperóxidos em reações de oxidação que utilizam peróxido de hidrogênio como oxidante. Um cromatograma típico de uma alíquota coletada ao início da reação e ao final da reação catalisada pelo FePW₁₂O₄₀ está mostrado nas

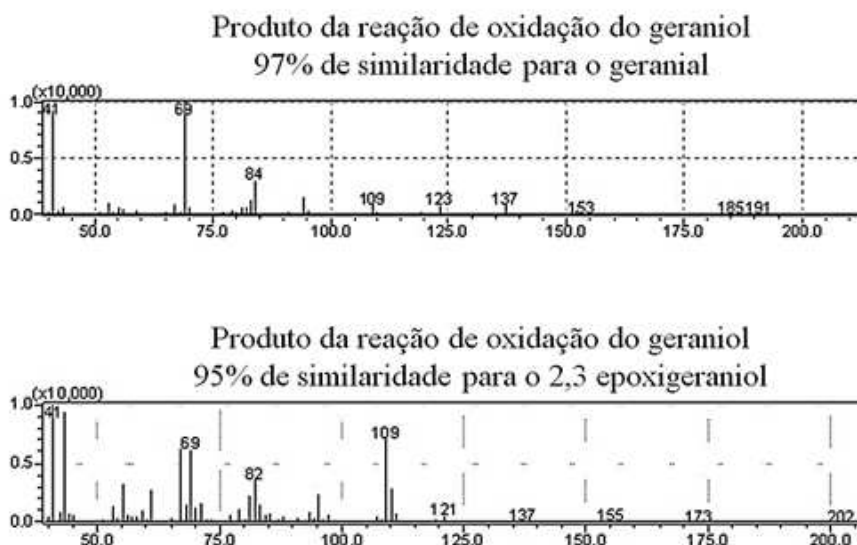
Figuras 36a e 36b, respectivamente. A formação de produtos variados, mas sem seletividade significativa para algum deles, também torna o processo de menor interesse industrial, por isso, é importante avaliar a conversão juntamente com a seletividade da reação.

Figura 36 - Cromatograma de alíquota coletada da reação de oxidação do geraniol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.



Após a realização dos primeiros testes, percebeu-se, com auxílio do CG-EM a presença de três produtos de reação, de acordo com a ordem crescente de tempo de retenção: o geraniol (citral), epoxigeraniol e o diepoxigeraniol, e dois picos atribuídos a isômeros do nerol, além do geraniol não convertido (Figura 36b). Os produtos foram identificados por comparações dos espectros de massas com amostras autênticas, previamente isoladas, os espectros referentes aos produtos da reação podem ser observados na Figura 36 a seguir.

Figura 37 – Espectros de massas dos produtos da oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio.



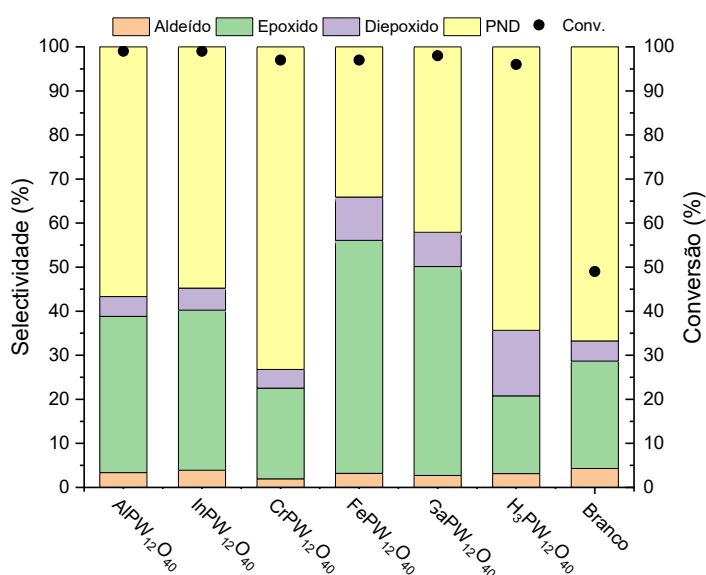
Nas reações de oxidação com peróxido de hidrogênio, normalmente espécies intermediárias como alquil peróxidos são formadas, cabe ao catalisador metálico decompor estas espécies em produtos de oxidação e água (Vilanculo *et al.*, 2020). Por este motivo, a seletividade da reação é um aspecto crucial para a seleção do catalisador mais eficiente

Observou-se que a reação catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ obteve maiores conversões do geraniol, chegando ao final de uma hora de reação com 84 % conversão. Além disso, essa reação também obteve maior seletividade para a produção do epóxigeraniol, com 57 %, como se observa na Figura 38.

É importante destacar que os catalisadores sais do ácido fosfotúngstico apresentam dois sítios ativos em reações de oxidação: o ânion fosfotúngstico e os metais presentes no catalisador (Da Silva *et al.*, 2018; Coronel *et al.*, 2019).

Uma vez que o $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ foi um dos catalisadores mais ativo e obteve maior seletividade ao nosso produto de interesse, o epóxigeraniol, ele foi selecionado para avaliar os efeitos dos principais parâmetros de reação.

Figura 38 - Conversão final e seletividade das reações de oxidação do geraniol com H₂O₂ catalisada por sais do ácido fosfotúngstico substituído com metais em acetonitrila^a.

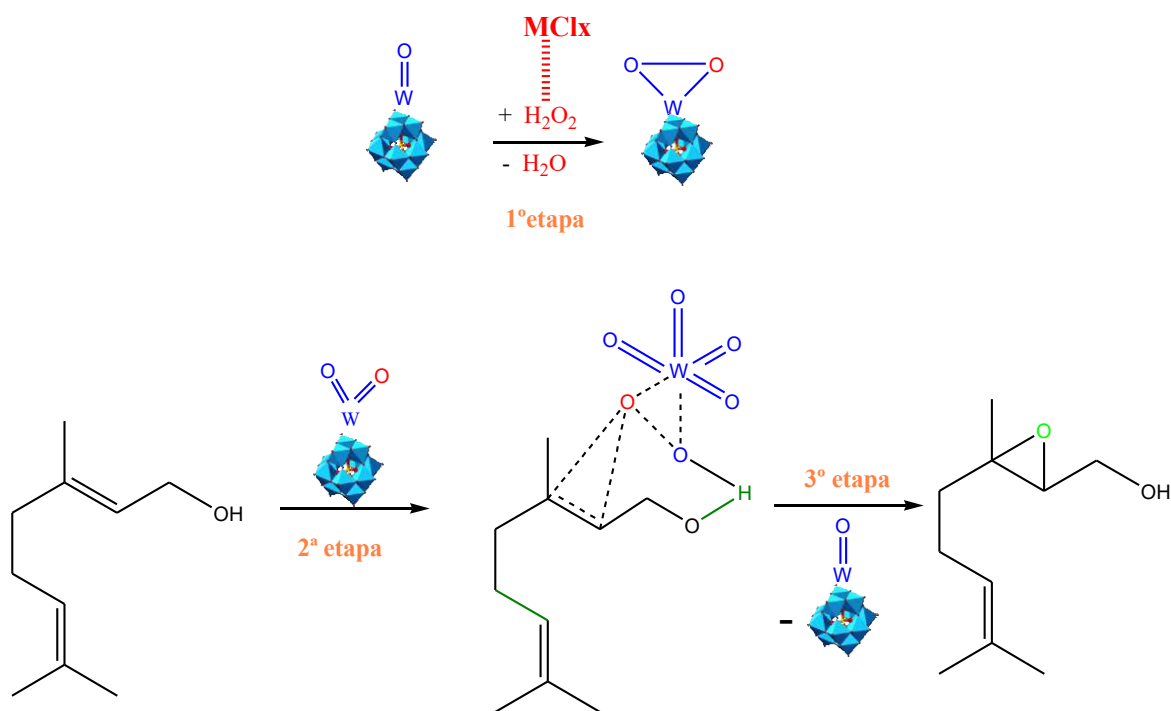


^a Condições de reação: catalisador (1,0 mol%), geraniol (3,0 mmol), H₂O₂ (9,0 mmol), acetonitrila (8,53 mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

A incorporação do ferro como cátion pode introduzir sítios de acidez de Lewis, o que contribui para uma catálise bifuncional (oxidação + protonação) mais eficiente em determinadas reações, como por exemplo, nas duas reações aqui estudadas, acetalização e oxidação. Em síntese, o FePW₁₂O₄₀ é um catalisador atrativo para uso industrial em virtude de suas propriedades combinadas de acidez forte, redox eficaz, seletividade elevada, e capacidade de ser facilmente reutilizado.

Assim, com base na literatura e nos resultados experimentais, uma provável via de reação foi descrita na Esquema 7.

Esquema 7 – Reação de epoxidação de geraniol catalisada por fosfotungstênio com peróxido de hidrogênio.



A provável via de reação da epoxidação da ligação dupla catalisada por fosfotungstênio em álcoois terpênicos é ilustrada no Esquema 7. A peroxidação do catalisador de tungstênio (etapa I) libera água, favorecendo a transferência do átomo de oxigênio da ligação dupla peróxido para a olefina através do intermediário I (etapa II). Este se decompõe em álcool epóxido e regenera o catalisador (etapa III).

Embora esta proposta esteja de acordo com os mecanismos de reação de epoxidação catalisada por tungstênio, ela evidenciou como o cátion metálico pode participar da forma a acelerar esse processo. De fato, na ausência de um sal metálico, a reação ocorre na presença de ácido fosfotúngstico como catalisador (Figura 39).

A presença de heteropoliânion melhora o rendimento do epóxido. Ambos os componentes desempenham um papel essencial no ciclo catalítico. Inicialmente, cátions metálicos (Fe^{3+}) ativam o peróxido de hidrogênio, favorecendo sua coordenação com o átomo de tungstênio do heteropoliânion. Posteriormente, esse intermediário peroxidado em tungstênio transfere o átomo de oxigênio para a ligação dupla de olefina, resultando na formação de epóxido.

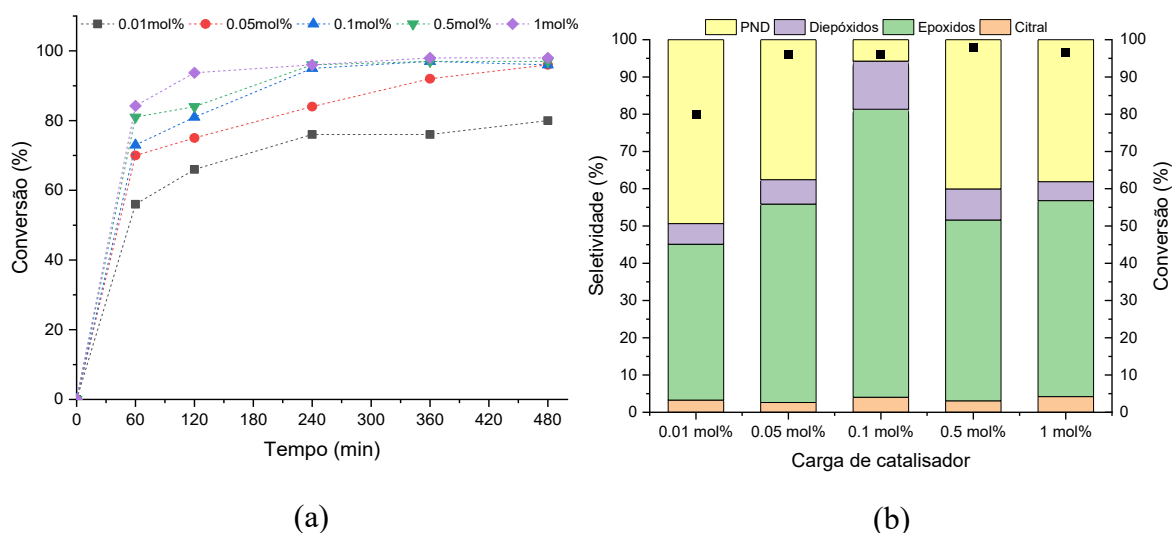
O comportamento da reação contendo fosfotungstato de Fe^{3+} pode ser atribuído à alta acidez de Lewis, que favorece a ativação do peróxido de hidrogênio, tornando sua coordenação com o átomo de tungstênio e a ligação dupla da olefina mais favorável.

4.2 Efeito da variação da quantidade de catalisador

Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador na reação realizou-se a reação com o catalisador selecionado, $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, variando a quantidade de 0,1 a 1,00 mol% em relação ao substrato. As demais condições de reação foram semelhantes àsquelas usadas anteriormente.

Observa-se (Figura 40) que em geral um aumento na concentração do catalisador resultou em um aumento na velocidade inicial das reações. Para as cargas de catalisador de 0,1, 0,5 e 1,0 mol% a conversão final foi praticamente a mesma. Notavelmente, com exceção da reação quando catalisada por 0,01 mol % de $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, todas as demais reações atingiram conversão próxima de 100% no final das 8h.

Figura 40 - Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do geraniol com H_2O_2 em acetonitrila realizada com diferentes concentrações do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, geraniol (3,0 mmol), H_2O_2 (9,0 mmol), acetonitrila (8,53 mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

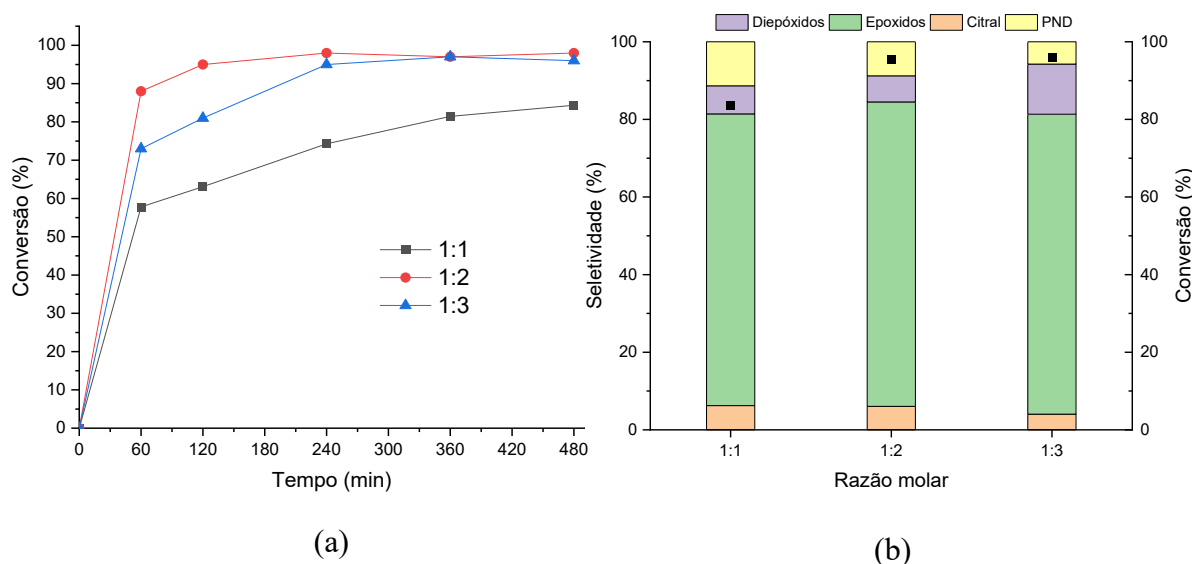
O efeito da carga de catalisador na seletividade da reação foi monitorado durante a reação. No entanto, para simplificar, apenas a composição final dos produtos é mostrada na

Figura 40b. A seletividade também foi afetada pela variação da concentração de catalisador, sendo que para a quantidade de 0,1 mol% de catalisador houve menor porcentagem de alquil peróxidos (produtos não identificados) e maior seletividade para o produto de interesse, epoxigeraniol.

4.3 Efeito da variação da proporção substrato:oxidante

Em reações de oxidação, a proporção molar entre substrato e oxidante é sempre um fator essencial, uma vez que a quantidade de peróxido de hidrogênio afeta a quantidade de choques efetivos e o aumento da quantidade desse reagente leva a um aumento da quantidade de água no meio reacional. Para avaliar este efeito foram feitas reações com proporções geraniol:peróxido de hidrogênio que variaram de 1:1 até 1:3. As curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações estão mostradas na Figura 41.

Figura 41 - Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do geraniol com diferentes proporções geraniol:H₂O₂ em acetonitrila catalisada por FePW₁₂O₄₀^a.



^a Condições de reação: catalisador FePW₁₂O₄₀ (0,1 mol%), geraniol (3,0 mmol), H₂O₂, acetonitrila (≈9,00 mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

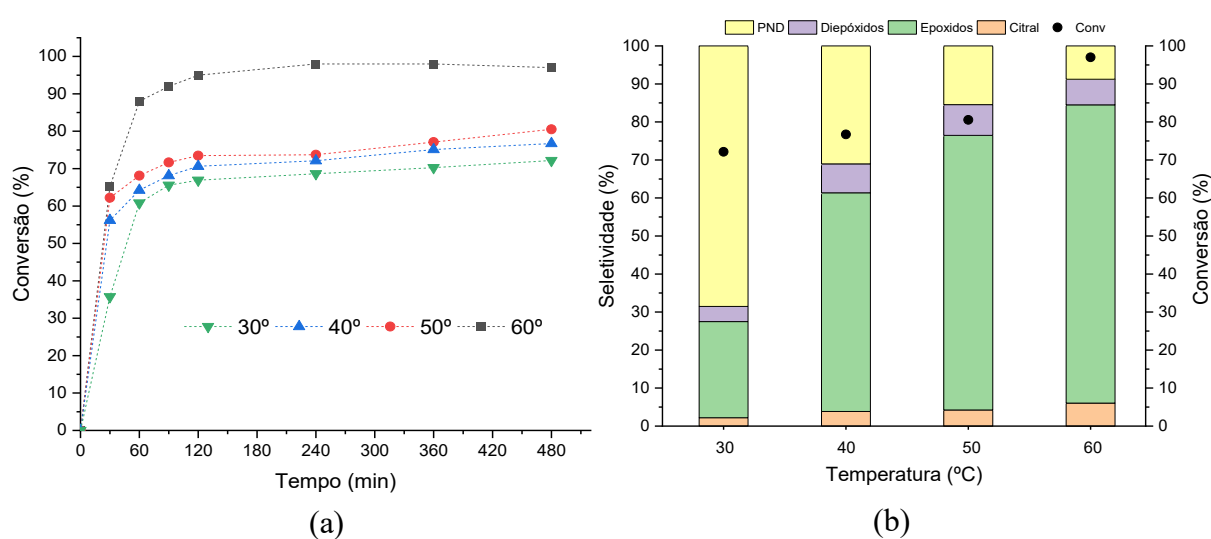
A curvas de conversão das reações com 1:2 e 1:3 são bastante similares e se tornam indiscerníveis após 4 h de reação, no entanto, a seletividade dessas reações se diferem pelo fato

da razão molar 1:2 produzir mais do produto de interesse, como se pode observar na Figura 42b. Isso sugere que um grande excesso de peróxido compromete a formação de espécies ativas a partir do catalisador peroxidado e do substrato. A proporção ideal entre geraniol:peróxido de hidrogênio seria 1:2, pois a quantidade máxima de epoxingerol foi atingida com essa quantidade de peróxido.

4.4 Efeito da variação da temperatura

Para avaliar o desempenho catalítico do $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ nessa reação variamos a temperatura do meio reacional de 30 a 60 °C com intervalos de 10 °C e os resultados obtidos são mostrados na Figura 42.

Figura 42 - Curvas de conversão e seletividades alcançadas nas reações de oxidação do geraniol com H_2O_2 em acetonitrila catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ variando a temperatura ^a.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,1 mol%), geraniol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (8,839 mL), volume total (10,0 mL).

Como pode-se observar na Figura 42b, o aumento da temperatura melhora a conversão e a seletividade para o epoxigeraniol. As velocidades das reações assim como suas conversões e seletividade foram favorecidas quando aumentou a temperatura. Temperaturas maiores promovem o aumento do número de colisões efetivas, bem como da energia cinética das moléculas, resultando em uma taxa de conversão mais rápida.

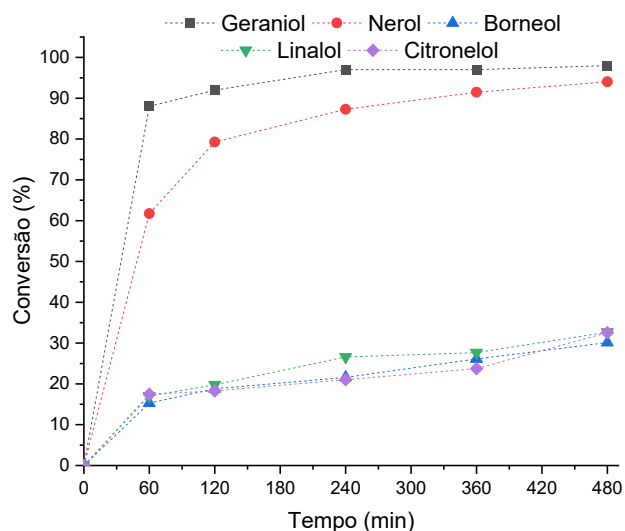
4.5 Efeito da variação do substrato

Para verificar os possíveis efeitos eletrônicos e estéricos na seletividade da reação, selecionamos alguns álcoois terpênicos com diferentes estruturas: nerol, um isômero geométrico do geraniol, linalol, um álcool alílico terciário, β -citronelol e um álcool cíclico, o borneol. As conversões de cada álcool terpênico (Figura 43), tais como suas seletividades finais (Figura 4) foram testados nas condições anteriormente estabelecidas.

O escopo da reação foi estendido aos outros álcoois terpênicos. Para isso, foram selecionados álcoois alílico, nerol, um isômero geométrico do geraniol, linalol, um álcool alílico terciário, β -citronelol e um álcool cíclico, o borneol. Todos esses álcoois possuem ligações duplas, que podem ser funcionalizadas (por exemplo, por meio de reações de epoxidação ou adição nucleofílica).

A estrutura do substrato terpeno é crucial para o sucesso do catalisador. Ela afeta a reatividade das ligações duplas em reações de oxidação ou epoxidação. Pode comprometer tanto as taxas de reação quanto as conversões.

Figura 43 - Cinética das reações de oxidação com H_2O_2 na presença de diferentes álcoois catalisadas por $FePW_{12}O_{40}$ ^a.



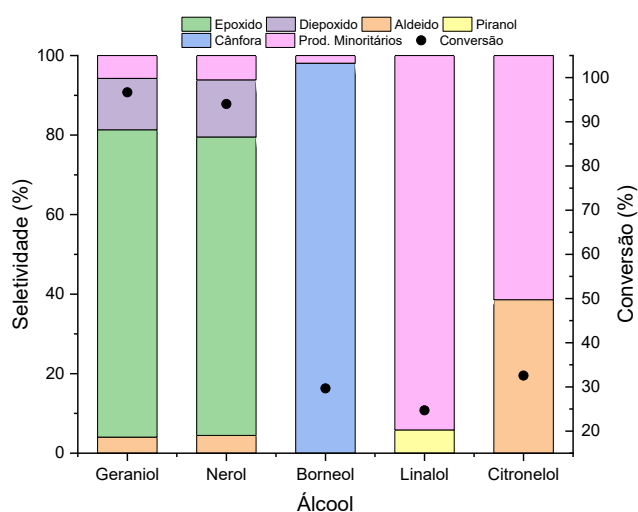
^aCondições de reação: catalisador $FePW_{12}O_{40}$ (0,25 mol%), substrato (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila ($\approx 8,90$ mL), volume total (10,0 mL).

O geraniol e nerol são isômeros geométricos (isto é, isômeros trans e cis, respectivamente), e mostraram comportamento cinético semelhante, tanto em termos de

conversão, quanto em termos de seletividade. Ambos produzem maior proporção do seu epóxido e diepóxido correspondente.

Esses resultados concordam com a literatura (Cubillos *et al.*, 2012). Portanto, o papel ativador do grupo hidroxila colocado na posição alílica da ligação dupla melhora claramente a epoxidação (Silva *et al.*, 2006). Esse efeito ativador pode ser atribuído ao alto caráter retirador de elétrons do grupo hidroxila, o que torna a ligação dupla mais oxifílica e, portanto, mais suscetível à epoxidação. Esse efeito foi perceptível ao comparar a seletividade das reações de nerol, geraniol e β -citronelol. A ausência de um grupo hidroxila na posição alílica da ligação dupla β -citronelol levou a uma redução em sua tendência a ser epoxidado. Consequentemente, resultou em maior formação de aldeídos por meio da oxidação do grupo hidroxila terminal, em comparação aos álcoois de nerol ou geraniol.

Figura 44 - Conversão final e seletividade das reações de oxidação com H_2O_2 na presença de diferentes álcoois catalisadas por $FePW_{12}O_{40}^a$.



^aCondições de reação: catalisador $FePW_{12}O_{40}$ (0,1 mol%), substrato (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila ($\approx 8,90$ mL), volume total (10,0 mL).

A reação usando os demais álcoois terpenóides como substrato foram pouco reativas (Figura 46), resultando em conversões praticamente similares, em torno de 20%. O borneol obteve baixa conversão, porém quase 100% de seletividade para o produto cânfora. E por último o linalol, também com baixa conversão, e apenas um produto de ciclização (piranol) foi detectado na sua oxidação.

4.6 Recuperação e reuso

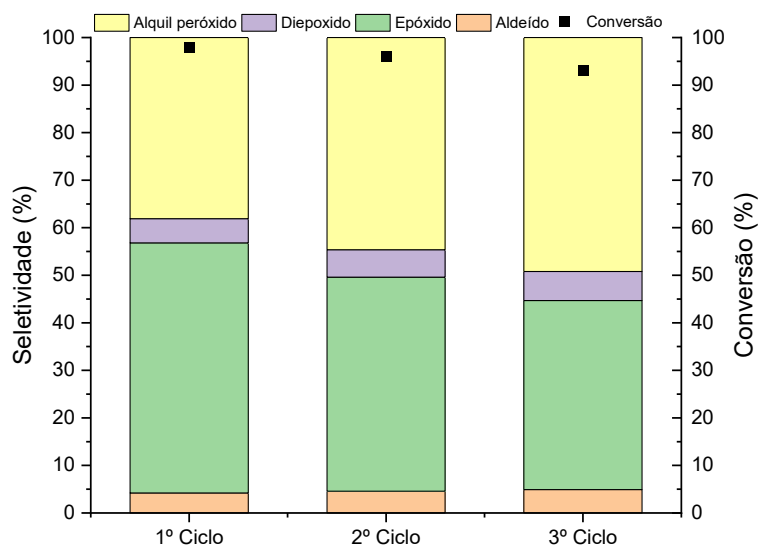
Assim como no item 3.3.6, a massa de catalisador usada nesse teste é consideravelmente maior do que o necessário, pois a massa utilizada nos testes catalíticos tornaria o processo de recuperação muito dificultoso. Os percentuais de recuperação em cada reação se encontram na tabela 14.

Tabela 14 - Percentuais de recuperação do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ após cada reação de oxidação do geraniol.

Massa de catalisador (g)	Percentual de catalisador recuperado (%)
0,500	91
0,455	84
0,382	85

O sal fosfotúngstico de ferro é um material particulado muito fino e de fácil dispersão no meio reacional, portanto por mais que as etapas de lavagem do catalisador foram feitas com extremo cuidado, não foi possível evitar essas perdas. Os testes de reuso do catalisador para a reação de oxidação do geraniol mostraram que mesmo após três ciclos o catalisador continua ativo e apresentou ligeira diferença em sua capacidade de converter o geraniol, adicionalmente, observa-se que o mesmo não conseguiu manter a seletividade da reação, produzindo mais alquil peróxido comparado ao primeiro ciclo, como visto na Figura 45.

Figura 45 – Conversão e seletividade dos 3 ciclos de reutilização do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de oxidação do geraniol com H_2O_2 .



5 CONCLUSÃO

Dentre os fosfotungstos metálicos estudados, o sal $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o catalisador mais ativo e seletivo para a reação de epoxidação, alcançando 95% de conversão de geraniol e 80% de seletividade para o seu epóxido.

Neste capítulo foi avaliada a atividade catalítica dos sais polioxometalatos $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{InPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$ e do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Apesar de todos os materiais contribuírem para a conversão elevada (>95%) de geraniol, o catalisador contendo Fe^{3+} foi o mais seletivo para o epoxigeraniol (>50%), produto de interesse, com isso, foi o catalisador selecionado para estudar a otimização dos parâmetros reacionais.

A concentração do catalisador e a temperatura tiveram um forte impacto na conversão e seletividade das reações, sendo fatores importantes para se obter máximo consumo do substrato e maiores seletividades.

Dentre outros substratos terpenóides avaliados, o nerol obteve reatividade semelhante ao geraniol, seu isômero geométrico, enquanto os demais álcoois alcançaram conversão máxima de 20% e não formaram epóxido como produtos principais. A epoxidação da ligação dupla do β -citronelol e do linalol foi menos favorável, assegurando o efeito ativador do grupo hidroxila alílico.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram apresentadas a síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais polioxometalatos de Keggin em reações de acetalização do furfural e oxidação de álcoois terpênicos utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Para estas duas reações o catalisador que obteve melhor desempenho foi o $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, por este motivo foi selecionado para o estudo de otimização das condições reacionais.

Sobre o processo de síntese, os heteropolissais de Keggin se mostraram uma classe versátil de compostos, sendo possível realizar a troca dos cátions de compensação e ainda sim, manter a estrutura do heteropoliácido precursor, garantindo bom desempenho em sistemas catalíticos distintos. Essas modificações foram comprovadas através de diversas técnicas de caracterização, que permitiram obter informações a respeito de cada nível estrutural dos sais.

As caracterizações das estruturas primárias foram realizadas a partir das análises de espectroscopia no infravermelho e UV-vis. A partir dos espectros no infravermelho, foram identificadas as principais bandas do ânion de Keggin para todos os sais polioxometalatos sintetizados, indicando que sua estrutura primária foi mantida intacta. Os espectros UV-Vis apresentaram as bandas referente às transferências de carga entre tungstênio e oxigênio, além das bandas referentes às transições *d-d* dos metais.

As estruturas secundárias dos catalisadores foram determinadas a partir das técnicas termogravimétricas e difração de raios-X. A termogravimetria permitiu determinar o número de águas de hidratação presente por mol de catalisador além de comprovar sobre a estabilidade térmica dos heteropolissais sintetizados. Os difratogramas de raios-X apresentaram os principais picos de difração para o ânion de Keggin.

A partir da técnica de EDS-MEV foi possível realizar as caracterizações das estruturas terciárias de todos os catalisadores sintetizados. As imagens obtidas pelo MEV foram compatíveis com os resultados encontrados pelo DRX, onde encontrou-se difratogramas referentes a materiais com baixa cristalinidade e que apresentaram alta compactação do material. Os espectros EDS apresentaram valores experimentais muito próximos dos valores teóricos para a composição dos heteropolissais.

O heteropolissal contendo Fe^{3+} como cátion de compensação apresentou elevada atividade frente às reações preliminares de acetalização do furfural e também de oxidação de álcoois terpênicos. A partir daí, foi possível otimizar as condições reacionais para obter maiores conversões dos substratos. Para ambos processos reacionais, avaliou-se a recuperação e reuso

do catalisador. A partir dos dados obtidos para esse estudo ficou constatado que a performance do heteropolissal $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ não foi afetada após ser reutilizado por três vezes em nenhuma das duas reações, obtendo assim, conversão e seletividade próxima do primeiro ciclo no caso da acetalização do furfural, mas a seletividade foi ligeiramente afetada nas reações de oxidação do geraniol.

REFERENCIAS

ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1493-1513, 2010.

AMINOLROAYAEI, F.; MEHRI, A.; SHAHBAZI-GAHROUEI, D.; ROSTAMI, M. Polyoxometalates as next-generation of theragnostic gadgets in cancer. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 271-287, 2024.

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

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

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3-9, 2011.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. 9. ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 876p, 2010.

BAO, Y.; DU, Z.; LIU, X.; LIU, H.; TANG, J.; QIN, C.; LIANG, C.; HUANG, C.; YAO, S. Furfural production from lignocellulosic biomass: one-step and two-step strategies and techno-economic evaluation. **Green Chemistry**, v. 26, p. 6318-6338, 2024.

BAO, Q.; QIAO, K.; TOMIDA, D.; YOKOYAMA, C. Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by GaCl₃ immobilized on imidazolium-styrene copolymers. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 12, p. 1625-1628, 2009.

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

BORRÁS-ALMENAR, J. J.; CORONADO, E.; MÜLLER, A.; POPE, M. **Polyoxometalate molecular science**. Springer Science & Business Media, v. 98. 2003.

BROWN, G. M.; NOE-SPIRLET M.R.; BUSING W. R.; LEVY, H. A. Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate ($(H_5O_2)_3(PW_{12}O_{30})$). The True Structure of Keggin's' Pentahydrate'from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data. 1977.

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

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: A ciência central**. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

CAI, J.; ZHANG, Q. Y.; WEI, F. F.; HUANG, J. S.; FENG, Y. M.; MA, H. T. Preparation of copper (II) containing phosphomolybdic acid salt as catalyst for the synthesis of biodiesel by esterification. **Journal of Oleo Science**, v. 67, n. 4, p. 427–432, 2018.

CATLOW, C. R.; DAVIDSON, M.; HARDACRE, C.; HUTCHINGS, G. J. Catalysis making the world a better place. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2061, p. 20150089, 2016.

CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. (Ed.). **Handbook of green chemistry and technology**. Oxford: John Wiley & Sons, 2008.

CLARK, J. H. Solid acids for green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 791–797, 2002.

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

CLERICI, T.; FRANCESCO, G. Síntesis de nanopartículas de polioxometalatos para su uso en catálisis heterogénea. 305 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Inorgánica, UA, Alicante. 2013.

CORONEL, N. C.; DA SILVA, M. J. Lacunar Keggin heteropolyacid salts: Soluble, solid and solid-supported catalysts. **Journal of Cluster Science**, v. 29, n. 2, p. 195–205, 2018.

DA SILVA, M. J.; DA SILVA ANDRADE, P. H.; FERREIRA, S. O.; VILANCULO, C. B.; OLIVEIRA, C. M. Monolacunary $K_8SiW_{11}O_{39}$ - catalyzed terpenic alcohols oxidation with hydrogen peroxide. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 8, p. 2516-2527, 2018.

DA SILVA, M. J.; DE ANDRADE DA SILVA, P. H.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; BRUSIQUEZI, C. G. O How the cobalt position in the Keggin anion impacts the activity of tungstate catalysts in the furfural acetalization with alkyl alcohols. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 4, e202104174, 2022.

DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin heteropolyacid salts. **Current Catalysis**, v. 7, n. 1, 26-34, 2018.

DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A.; LELES, L. C. D. A.; PEREIRA, U. A. $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3$ - catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 69-83, 2016.

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 461, p. 40-47, 2018.

DE GROOT, FRANK; KOTANI, AKIO. **Core level spectroscopy of solids**. CRC press, 2008.

DE OLIVEIRA, A. A.; DA SILVA, M. L.; DA SILVA, M. J. Palladium-catalysed oxidation of bicycle monoterpenes by hydrogen peroxide in acetonitrile solutions: a metal reoxidant-free and environmentally benign oxidative process. **Catalysis letters**, v. 130, n. 3, p. 424-431, 2009.

DEGENHARDT, J.; KÖLLNER, T. G.; GERSHENZON, J. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. **Phytochemistry**, v. 70, n. 15-16, 1621-1637, 2009.

DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, p. 12-13, 2002.

e SILVA, J. M. D. S.; VINHADO, F. S.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U.; RINALDI, R. The chemical reactivity of some terpenes investigated by alumina catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide and by DFT calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1-2, p. 186-193, 2006.

ERTL, G. **Dynamics of surface reactions. In handbook of heterogeneous catalysis.** Wiley-VCH, p. 1462-1479, 2008.

FALBE, J.; BAHRMANN, H. Homogeneous catalysis-industrial applications. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 11, p. 961, 1984.

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

HASENKNOPF, B. Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications. **Front. Biosci**, v. 10, n. 275, p. 10-2741, 2005.

HASSAN, A.; ILYAS, S. Z.; JALIL, A.; ULLAH, Z. Monetization of the environmental damage caused by fossil fuels. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 17, p. 21204–21211, 2021.

HERAVI, M. M.; VAZIN FARD, M.; FAGHIHI, Z. Heteropoly acids-catalyzed organic reactions in water: doubly green reactions. **Green chemistry letters and reviews**, v. 6, n. 4, p. 282-300, 2013.

JASWAL, A.; SINGH, P. P.; MONDAL, T. Furfural—a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals. **Green Chemistry**, v. 24, n. 2, 510-551, 2022.

JIN, X.; ZHAO, K.; CUI, F.; KONG, F.; LIU, Q. Highly effective tandem hydroformylationacetalization of olefins using a long-life Brønsted acid-Rh bifunctional catalyst in ionic liquidalcohol systems. **Green Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 3236–3242, 2013.

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. March 2017, p. 340–362, 2018.

KATSOULIS, D. E.; POPE, M. T. New chemistry for heteropolyanions in anhydrous nonpolar solvents. Coordinative unsaturation of surface atoms. Polyanion oxygen carriers. **Journal of the American Chemical Society**, 106(9), 2737-2738, 1984.

KEGGIN, J. F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid. **Nature**, v. 131, n. 3321, p. 908-909, 1933.

KHEMTHONG, P., YIMSUKANAN, C., NARKKUN, T., SRIFA, A., WITON, T., PONGCHAIPHOL, S., FAUNGNAWAKIJ, K. Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, p. 106033, 2021.

KHOUNANI, Z.; RAZAK, N. N. A.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; MADADI, M., SUN, F.; FATTAH, I. M. R.; KARIMI, K.; GUPTA, V. K.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M. Assessing the environmental impacts of furfural production in a poplar wood biorefinery: A study on the role of mannitol concentration and catalyst type. **Industrial Crops and Products**, v. 203, p. 117230, 2023.

KIM, M.; SU, Y.; FUKUOKA, A.; HENSEN, E. J. M.; NAKAJIMA, K. Aerobic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)furfural Cyclic Acetal Enables Selective Furan-2,5-dicarboxylic Acid

Formation with CeO₂-Supported Gold Catalyst. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 27, p. 8235–8239, 2018.

KOCHHAR, K. S.; BAL, B. S.; DESHPANDE, R. P.; RAJADHYAKSHA, S. N.; PINNICK, H. W. Conversion of Aldehydes into Geminal Diacetates. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 1765–1767, 1983.

KOZHEVNIKOV, I. V. Advances in catalysis by heteropolyacids. **Russian Chemical Reviews**, v. 56, n. 9, p. 811, 1987.

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

KUMAR, A.; RAPOPORT, A.; KUNZE, G.; KUMAR, S.; SINGH, D.; SINGH, B. Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. **Renewable Energy**, v. 160, p. 1228–1252, 2020.

KUZMINSKA, M.; KOVALCHUK, T. V.; BACKOV, R.; GAIGNEAUX, E. M. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica as catalysts for oleo chemistry transesterification and esterification reactions. **Journal of Catalysis**, v. 320, p. 1-8, 2014.

LANGE, J. P.; VAN DER HEIDE, E.; VAN BUIJTENEN, J.; PRICE, R. Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels. **ChemSusChem**, v. 5, n. 1, p. 150-166, 2012.

LI, X.; JIA, P.; WANG, T. Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals, **ACS Catalysis**. v. 6, p. 7621–7740. 2016.

LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 126–132, 2017.

LONG, Y.; SONG, S.; LI, J.; WU, L.; WANG, Q.; LIU, Y.; JIN, R.; ZHANG, H. Pt/CeO₂@MOF core@ shell nanoreactor for selective hydrogenation of furfural via the channel screening effect. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 9, p. 8506-8512, 2018.

MA, T.; YAN, R.; WU, X.; WANG, M.; YIN, B.; LI, S.; CHENG, C.; THOMAS, A. Polyoxometalate-structured materials: Molecular fundamentals and electrocatalytic roles in energy conversion. **Advanced Materials**, v. 36, n. 15, p. 2310283, 2024.

MAHAMAT AHMAT, Y.; MADADI, S.; CHARBONNEAU, L.; KALIAGUINE, S. Epoxidation of terpenes. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 847, 2021.

MAMMAN, A. S.; LEE, J. M.; KIM, Y. C.; HWANG, I. T.; PARK, N. J.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; HWANG, J. S. Furfural: Hemicellulose/xylofuran-derived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

MARCH, J. *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 1977.

MARIN-ASTORGA, N.; MARTINEZ, J. J.; BORDA, G.; CUBILLOS, J.; SUAREZ, D. N.; ROJAS, H. Control of the chemoselectivity in the oxidation of geraniol over lanthanum, titanium and niobium catalysts supported on mesoporous silica MCM-41. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 7, p. 620-624, 2012.

MARISCAL, R.; MAIRELES-TORRES, P.; OJEDA, M.; SÁDABA, I.; GRANADOS, M. L. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & environmental science**, v. 9, n. 4, p. 1144-1189, 2016.

MICEK-ILNICKA, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1-2, 2009.

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

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

NIKOONAHAD, A.; DJAHED, B.; NORZAEI, S.; ESLAMI, H.; DERAKHSHAN, Z.; MIRI, M.; FAKHRI, Y.; HOSEINZADEH, E.; GHASEMI, S. M.; BALARAK, D.; FALLAHZADEH, R. A.; ZARRABI, M.; TAGHAVI, M. An overview report on the application of heteropoly acids on supporting materials in the photocatalytic degradation of organic pollutants from aqueous solutions. **PeerJ**, v. 6, p. e5501, 2018.

NOWIŃSKA, K.; WACŁAW, A.; MASIERAK, W.; GUTSZE, A. Manganese (II) modified heteropoly compounds studied by ESR. **Catalysis letters**, v. 92, p. 157-162, 2004.

OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2145–2169, 2021.

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

OMWOMA, S.; GORE, C. T.; JI, Y.; HU, C.; SONG, Y. F. Environmentally benign polyoxometalates materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 286, p. 17-29, 2015.

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, n. 3, p. 337-370, 2016.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical review**, v. 56, n. 10, 978-982, 1939.

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.

POOLE, C. F.; POOLE, S. K. **Chromatography today**. 2. ed. Amsterdam:Elsevier, 2012.

POPE, M. T.; JEANNIN, Y.; FOURNIER, M. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. 1^a. ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 1983.

POPE, M. T.; MULLER, A. **Polyoxometalates: From platonic solids to anti-retroviral activity**. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 1994.

PUNDIR, A.; THAKUR, M. S.; PRAKASH, S.; KUMARI, N.; SHARMA, N.; HE, Z.; KUMAR, M. Furfural as a low-volume, high-value asset from agricultural residues: A review on production, agricultural applications and environmental sustainability. **Heliyon**, v. 10, n. 15, 2024

RACHAMONTREE, P.; DOUZOU, T.; CHEENKACHORN, K.; SRIARIYANUN, M.; RATTANAPORN, K. Furfural: A sustainable platform chemical and fuel. **Applied Science and Engineering Progress**, v. 13, n. 1, p. 3–10, 2020.

RUBIO-CABALLERO, J. M.; SARAVANAMURUGAN, S.; MAIRELES-TORRES, P.; RIISAGER, A. Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions. **Catalysis Today**, v. 234, p. 233–236, 2014.

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

SHRINGARPURE, P.; TRIPURAMALLU, B. K.; PATEL, K.; PATEL, A. Synthesis, structural, and spectral characterization of Keggin-type mono cobalt (II)-substituted phosphotungstate. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64, n. 22, p. 4016-4028, 2011.

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

SMITH, M. B. **March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure**. 7. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2025.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; DOLAN, J. W. **Introduction to modern liquid chromatography**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

SOMORJAI, GABOR A.; LI, YIMIN. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. John Wiley & Sons, 2010.

SONG, H.; JIN, F.; LIU, Q.; LIU, H. Zeolite-catalyzed acetalization reaction of furfural with alcohol under solvent-free conditions. **Molecular Catalysis**, v. 513, n. June, p. 111752, 2021.

TANAKA, Y.; SAWAMURA, N.; IWAMOTO, M. Highly effective acetalization of aldehydes and ketones with methanol on siliceous mesoporous material. **Tetrahedron Letters**, v. 39, n. 51, p. 9457-9460, 1998.

TANG, Q.; AN, X.; LAN, H.; LIU, H.; QU, J. Polyoxometalates/TiO₂ photocatalysts with engineered facets for enhanced degradation of bisphenol A through persulfate activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118394, 2020.

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, v.344, p. 143-149, 2020.

THOMAS, J. M., THOMAS, W. J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. John Wiley & Sons, 2014.

TIMOFEEVA, M.N. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1-2, p. 19-35, 2003.

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

ULLAH, S. Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo), 2014.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. A.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C. Vanadium-doped sodium phosphomolybdate salts as catalysts in the terpene alcohols oxidation with hydrogen peroxide. **RSC advances**, v. 11, n. 39, p. 24072-24085, 2021.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G.; VILLARREAL, J. A. One-pot synthesis at room temperature of epoxides and linalool derivative pyrans in monolacunary Na₇PW₁₁O₃₉-catalyzed oxidation reactions by hydrogen peroxide. **RSC advances**, v. 10, n. 13, p. 7691-7697, 2020.

WANG, G. C. **The utilization of slag in civil infrastructure construction**. [S.l.]: Woodhead Publishing, v. I, p. 97, 2016.

WANG, L.; DAI, P.; MA, H.; SUN, T.; PENG, J. Advancing biomedical applications of polyoxometalate-based metal-organic frameworks: from design to therapeutic potential. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 11, p. 1339-1365, 2024.

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

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

WILKE, M.; CASATI, N. A new route to polyoxometalates via mechanochemistry. **Chemical science**, v. 13, n. 4, p. 1146-1151, 2022.

WIN, D. T. Furfural-gold from garbage. **Au J. Technol**, v. 8, n. 4, p. 185-190, 2005.

WISNIAK, J. The history of catalysis. from the beginning to Nobel prizes. **Educación Química**, v. 21, n. 1, p. 60-69. 2010.

YUSUF, M.; SITEPU, D. E. B. Computational calculation of acetalization of benzaldehyde using acid catalysts (HCl) with computational method (Ab-Initio). **AIP Conference Proceedings**, v. 1803, p. 1–6, 2017.

ZANG, G.; SHAH, A.; WAN, C. Techno-economic analysis of an integrated biorefinery strategy based on one-pot biomass fractionation and furfural production. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, p. 120837, 2020.

ZHANG, X.; LI, Y.; XUE, L.; WANG, S.; WANG, X.; JIANG, Z. Catalyzing cascade production of methyl levulinate from polysaccharides using heteropolyacids $H_nPW_{11}MO_{39}$ with brønsted/lewis acidic sites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p.165-176. 2018.

ZHANG, Y.; CHEN, X.; LYU, X.; ZHAO, G., ZHAO, T.; HAN, L.; XIAO, W. Aluminum phosphotungstate as a promising bifunctional catalyst for biomass carbohydrate transformation to methyl levulinate under mild conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 712-720, 2019.

ZHAO, P.; ZHANG, M.; WU, Y.; WANG, J. Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H_2O_2 catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 19, p. 6641-6647, 2012.

ANEXO I

Anexo I - Artigos publicados e submetidos em periódicos científicos





Reference Module in Chemistry,
Molecular Sciences and Chemical
Engineering



2024

Natural Gas, Coal, Carbon Dioxide, and Biomass as Methanol Feedstocks

[Márcio José da Silva](#) , [Rafael Luíz Temoteo](#) 


[Show more](#) 

[+](#) [Add to Mendeley](#) [Share](#) [Cite](#)

<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15740-0.00103-8> 

[Get rights and content](#) 

Anexo II - Artigos publicados e submetidos em periódicos científicos

Catalysis Letters: Decision on "Trivalent metal cation exchanged-phosphotungstic acid salts: efficient catalysts for the oxidation of geraniol with hydrogen peroxide"  
External Caixa de entrada x



Catalysis Letters <do-not-reply@springernature.com>
para mim ▾

seg., 29 de dez. de 2025, 12:47 (há 7 dias)



Dear Dr TEMÓTEO,

Re: "Trivalent metal cation exchanged-phosphotungstic acid salts: efficient catalysts for the oxidation of geraniol with hydrogen peroxide"

We are delighted to let you know that the above submission, which you co-authored, has been accepted for publication in Catalysis Letters.

Please contact the corresponding author if you would like further details on this decision, including any reviewer feedback.

Thank you for choosing Catalysis Letters and we look forward to publishing your article.

Kind regards,

Editorial Assistant
Catalysis Letters

Catalysis Today

How the valence orbitals and the Lewis acidity of trivalent metal cations influence the catalytic activity of phosphotungstic acid salts in the furfural acetalization reactions with alkyl alcohols
--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	2025: Sustainable Energy_Research Article
Keywords:	furfural, alkyl alcohols, trivalent metal-exchanged phosphotungstic acid salts; acetalization
Corresponding Author:	Marcio Jose da Silva, Ph.D Federal University of Viçosa Viçosa, BRAZIL
First Author:	Marcio Jose da Silva, Ph.D
Order of Authors:	Marcio Jose da Silva, Ph.D Rafael Luiz Temóteo, D.S. Ricardo Natalino, D.S.
Abstract:	In this work, the protons of phosphotungstic acid were exchanged with metal cations, generating efficient catalysts which were evaluated in furfural acetalization reactions with alkyl alcohol. The goal was to understand how the valence orbitals of the metal cations impact their activity. Trivalent metal cations of the Boro Group (Group XIII) and metals of the first transition series were used to prepare salts with general formulae $MPW_{12}O_{40} (M^{3+} = Ga, Al, In, Fe, Al, \text{ and } In)$. All the metal phosphotungstates were characterized by FT-IR, TG/DSC, XRD, SEM-EDS, and potentiometric titration with n-butylamine. The main reaction parameters were assessed, such as catalyst load, temperature, time, and type of alcohol. Iron(III) phosphotungstate was the most active and selective catalyst among the metal salts investigated. Their highest activity was attributed to higher Lewis acidity strength, a consequence of semi-filled "d" valence orbitals with lower energy, which favored the formation of hydronium cations that can also catalyze the acetalization reaction. Special attention was devoted to correlating the properties of catalysts with their activity. A reaction mechanism was also proposed based on experimental results.

Chemical Papers: Decision on "Di- or Trivalent Metal-exchanged silicotungstic acid salts-catalyzed oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide" External Caixa de entrada x



Chemical Papers <do-not-reply@springernature.com>
para mim ▾

24 de nov. de 2025, 03:40 ☆ ↶ ⋮

Parece que esta mensagem está em inglês
[Traduzir para o português](#)

Dear Dr Temóteo,

Re: "Di- or Trivalent Metal-exchanged silicotungstic acid salts-catalyzed oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide"

The corresponding author has been asked to revise the above submission on which you are listed as a contributing author. Meanwhile, we would be grateful if you would carefully check the author details, including spelling and sequence of given and family names; email and affiliation:

Corresponding author:
Márcio José Silva
silvamj2003@ufv.br
Federal University of Viçosa BR

Alana Alves Rodrigues
alana_rodrigues@ufv.br
Federal University of Viçosa BR

Rafael Luiz Temóteo
rafael.temoteo@ufv.br
Federal University of Viçosa BR