



**Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sais fosfotúngsticos de Keggin em reações de acetalização do furfural**

**Rafael L. Temóteo1\*(PG); Isadora M. M. F. Torteloti1(G); Márcio J. da Silva1(PQ); Ricardo Natalino¹(PQ); Patrícia R. Dutnhefner2 (PQ); Camila G. Almeida3(PQ); Kelly A. da Silva3(PQ)**

1Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. [rafael.temoteo@ufv.br](mailto:rafael.temoteo@ufv.br)

2Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais;

3Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.

**RESUMO**

RESUMO - Foram sintetizados e caracterizados sais fosfotúngstico de Keggin de fórmula geral M3(PW12O40)x (M3+= Al3+, Fe3+, In3+, Cr3+ e Ga3+), os quais foram avaliados como catalisadores na reação de acetalização do furfural com metanol. A análise de FTIR comprovou que a estrutura do ânion de Keggin no processo de síntese foram mantidas as mesmas do ácido precursor. Foram obtidos sais com alta estabilidade térmica, comprovada pela análise de TG. As análises de DRX também confirmaram sinais característicos e por meio dos difratogramas foram calculados os tamanhos dos cristalitos, que variaram entre 29,4 e 37,8 nm. A titulação potenciométrica evidenciou a alta acidez desses catalisadores. Nas reações de acetalização do furfural, dentre os sais testados, o FePW12O40 apresentou o melhor desempenho, acima de 80% de conversão, já os demais sais tiveram conversões próximas de 70%.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_



*Palavras-chave: Furfural, catalisadores, acetalização, Keggin.*

*\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_*



**Introdução**



A força da acidez dos heteropoliácidos (HPAs) de Keggin pode ser modulada realizando modificações na estrutura do heteropoliânion de Keggin ou alterando total ou parcialmente seus prótons com outros cátions metálicos (1) introduzindo novas características a eles.

Já o furfural, é uma molécula plataforma que pode ser usada como reagente de partida para produzir uma gama de produtos de alto valor agregado (2). Devido à presença de um grupo aldeído e um sistema conjugado de ligações duplas, o furfural pode passar por várias reações, o que permite a sua conversão em gama de produtos de interesse para a indústria (3).

Neste trabalho, nosso objetivo foi realizar a troca dos prótons dos HPAs por cátions metálicos trivalentes para atuarem como catalisadores nas reações de oxidação do geraniol e acetalização do furfural.

**Experimental**

*Síntese dos heteropossais.*

Inicialmente, misturou-se uma solução de ácido fosfotúngstico solução aquosado cloreto/nitrato de cada metal e manteve sob agitação constante, conforme mostrado na equação 1. O sistema mantido à 70 ºC por 3h e posteriormente, manteve-se o aquecimento e o sistema foi aberto para a evaporação do solvente.

O sal formado foi seco em mufla e submetido às análises de caracterização para avaliar a integridade estrutural do heteropoliânion de Keggin (ou seja, estrutura primária) após as trocas de prótons por cátions trivalentes e posteriormente avaliados quanto à atividade catalítica nas reações de oxidação e acetalização de substratos extraídos da biomassa.

H3PW12O40 + MCl3 → MPW12O40 + 3 HCl Equação 1

*Testes catalíticos.*

Uma quantidade adequada de catalisador foi adicionada a um reator de vidro equipado com um condensador de refluxo e septo de amostragem. A suspensão foi mantida a temperatura ambiente e agitada magneticamente. O progresso da reação foi monitorado por análises de GC (Shimadzu 2010, FID, coluna capilar) de amostras coletadas periodicamente.

**Resultados e Discussão**

*Caracterização dos heteropossais.*

O método de síntese utilizado mostrou-se altamente eficiente e de simples execução. Os rendimentos mostrados na tabela 1 confirmam rendimentos satisfatórios do processo de síntese, e pode ser observado também, a coloração predominante dos heteropolissais sintetizados.

**Tabela 1.** Características dos sais substituídos por metais de transição.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **POM** | **Rótulos** | **Cor** | **Rendimento (%)** |
| AlPW12O40 | AlPW | Branco | 87,5 |
| FePW12O40 | FePW | Amarelo | 88,3 |
| CrPW12O40 | CrPW | Verde | 86,9 |
| InPW12O40 | InPW | Branco | 86,0 |
| GaPW12O40 | GaPW | Branco | 92,2 |

Os espectros de FTIR apresentados na mostram bandas em 754 e 890 cm-1, 969cm-1, e em 1071 cm-1 correspondendo ao estiramento simétrico de W–O–W, W = O e ligações P–O, respectivamente. Foi possível observar a titulação dos catalisadores, onde evidenciou que os sais sintetizados possuem força ácida muito forte, pois todos os potenciais medidos estão acima de 600 mV. Organizando os sais em ordem crescente de acidez temos GaPW12O40 < H3PW12O40 < AlPW12O40 < InPW12O40 < FePW12O40 < CrPW12O40. O único sal que apresentou acidez maior que o material precursor foi o material contendo o gálio. Os resultados da análise de TG indicam a presença de moléculas de água de cristalização, cuja perda ocorre em temperaturas abaixo de 200 ºC. A temperaturas superiores à 300 ºC as moléculas de água constitucionais (prótons ácidos ligados ao oxigênio do poliânion) são perdidas e acima de 500 ºC ocorre a decomposição completa retornando aos seus óxidos de origem. Difratogramas dos sais metálicos de ácido fosfotúngstico com troca catiônica têm alguns picos de difração típicos. Os picos principais aparecem em ângulos baixos de 2θ, ou seja, próximo à 10º, 20º e 30º (6). O tamanho médio de cristalito foi calculado para todos os sais e para o heteropoliácido precursor. 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 In3+ possui as partículas maiores (37,8 nm) e o sal de Ga3+ possui menor tamanho de cristalito (29,4 nm). Os percentuais dos elementos sintetizados foram obtidos por meio do EDS, onde constatou-se que os percentuais ficaram bem próximos dos teóricos.

*Testes catalíticos*

As reações de acetalização do furfural foram conduzidas em condições já descritas na literatura e utilizadas pelo nosso Grupo em outros trabalhos (3). As curvas cinéticas obtidas das reações catalisadas e sem o catalisador (branco) estão apresentadas na figura 1.



A reação sem catalisador (branco) não atingiu conversões significativas após 2 horas (>20%), indicando que a atividade dos catalisadores foram responsáveis por promover a reação. Os heteropossais sintetizados se mostraram ativos para essa reação, obtendo de 60 a 80% de conversão do substrato.

**Figura 1.** Reação de acetalização do furfural em metanol realizada com diferentes sais metálicos como catalisadoresa





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

**Conclusões**

A análise de espectroscopia no infravermelho comprovou que as estruturas do ânion de Keggin no processo de síntese foram mantidas as mesmas do ácido precursor. Foram obtidos sais com alta estabilidade térmica, comprovada pela análise termogravimétrica. A difração de raios-X também confirmou sinais característicos do ânion de Keggin nos sais e por meio dela foram calculados os tamanhos dos cristalitos, que variaram entre 29,4 e 37,8 nm. A titulação potenciométrica mostrou alta acidez desses catalisadores vsito que os potenciais medidos ficaram acima de 600 mV. 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.

Para a reação de acetalização do furfural e sais fosfotúngstico como catalisadores, verficou-se que todos os sais de diferentes metais foram capazes de converter o furfural em dimetilacetal, atingindo conversão superior à 60%, para um tempo de 2 horas de reação, cm destaque para o FePW12O40 e GaPW12O40.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem às agências brasileiras de foemnto a pesquisa, CAPES, FAPEMIG e CNPq.

**Referências**

1. Y. Bao; Z. Du; X. Liu; H. Liu; J. Tang; C. Qin; C. Liang; C. Huang; S. Yao. *Green Chemistry*, **2024**, 26, 6318-6338.
2. Z. Khounani; N.N.A. Razak; H. Hosseinzadeh- Bandbafha; M. Madadi, F. Sun; I.M.R. Fattah; K. Karimi; V.K. Gupta; M. Aghbashlo; M. Tabatabaei. *Industrial Crops and Products*, **2023**, *203*, 117230.
3. M.G. Teixeira; R. Natalino; M.J. Da Silva. *Catalysis Today*, **2020**, *344*, 143-149.