

**Avaliação da atividade de catalisadores heteropoliácidos de Keggin na valorização do furfural e glicerol**

**Isadora M. M. F. Tortelote (G)1\*, Marcio J. Silva(PQ)1, Patricia A. Robles (PQ)2**

1Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, CEP: 36570-900, Brasil; [isadora.tortelote@ufv.br](mailto:isadora.tortelote@ufv.br)

2Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, CEP: 31270-901, Brasil

**RESUMO**

Neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica de heteropoliácidos do tipo Keggin – H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀ e H₄SiW₁₂O₄₀ – em reações de condensação do furfural e glicerol, derivados da biomassa lignocelulósica e da síntese de biodiesel, respectivamente. A valorização desses subprodutos visa à obtenção dos isômeros 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano, compostos cíclicos com aplicações como aditivos para biocombustíveis. Dentre os catalisadores avaliados, o heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ foi o mais ativo, alcançando conversão de 70% após 120 minutos a 60 °C, favorecendo a formação dos isômeros alvo. Além disso, a avaliação dos principais parâmetros de reação, tais como concentração do catalisador, proporção molar glicerol:furfural e temperatura encontram-se em andamento no Laboratório de Catálise.

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



*Palavras-chave: Heteropoliácidos, furfural, glicerol, bioaditivos.*

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

**Introdução**



A crescente escassez de fontes energéticas não renováveis, como petróleo, gás natural e carvão, associada aos impactos ambientais de sua exploração, como a emissão de gases de efeito estufa, tem intensificado a busca por alternativas sustentáveis. Nesse contexto, torna-se essencial o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fontes limpas e renováveis, capazes de atender às demandas energéticas com menor impacto ambiental (1).

O furfural, obtido da biomassa lignocelulósica, destaca-se por sua alta reatividade e versatilidade, sendo amplamente utilizado como intermediário na síntese de bioaditivos e outros produtos de interesse industrial, tornando-se um composto estratégico nos processos de biorrefinaria (2). Paralelamente, o glicerol, um subproduto gerado na proporção de 10% em volume na produção de biodiesel, apresenta-se como uma matéria-prima abundante e de baixo custo.

Dessa forma, o furfural e o glicerol são moléculas-plataforma promissoras para a obtenção de bioaditivos de combustíveis (3). Entretanto, a valorização desses substratos é majoritariamente realizada com ácidos minerais líquidos que, embora econômicos, apresentam limitações significativas, como corrosão de equipamentos, necessidade de etapas de neutralização e geração de efluentes (4).

Como alternativa, os heteropoliácidos (HPAs) do tipo Keggin surgem como catalisadores sólidos de elevada acidez e estabilidade térmica, com potencial para substituir os catalisadores convencionais, viabilizando processos mais sustentáveis. Esses catalisadores pertencem à classe dos polioxometalatos, sendo clusters formados pela condensação de poliedros metal-oxigênio ao redor de um heteroátomo central (5).

Portanto, este trabalho avaliou a atividade catalítica de HPAs em reações entre glicerol e furfural, visando o desenvolvimento de rotas mais sustentáveis em comparação aos sistemas tradicionais.

**Experimental**

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de três vias, acoplado a um condensador de refluxo à pressão atmosférica, o qual foi mantido sob agitação magnética e temperatura constante de 60 °C por 2 horas. As alíquotas foram coletadas periodicamente e analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. A identificação dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

**Resultados e Discussão**

Os heteropoliácidos de Keggin foram avaliados como catalisadores na reação de condensação entre furfural e glicerol. A reação fornece como produtos os isômeros 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano. A Figura 1 representa as curvas de conversão obtidas.

A partir das curvas cinéticas, observa-se que a eficiência catalítica, avaliada pela conversão ao final de 120 minutos de reação, seguiu a ordem: H3PW12O40 > H3PMo12O40 > H4SiW12O40. Para todos os catalisadores analisados, a conversão aumentou rapidamente nos primeiros minutos, apresentando posteriormente uma leve diminuição ao longo do tempo.





****

**Figura 1.** Curvas de conversão da reação de condensação entre furfural e glicerol com catalisadores heteropoliácidos de Keggin. Condições reacionais: Glicerol (6 mmol), Furfural (18 mmol), Catalisador (0,15 mol%), CH3CN (10,0 mL), Temperatura (60ºC).

Essa ordem de reatividade pode ser atribuída à força dos sítios ácidos presentes nos catalisadores. Os heteropoliácidos de Keggin são reconhecidos por apresentarem elevada acidez de BrØnsted, sendo superior à de ácidos minerais líquidos tradicionais, como o ácido sulfúrico. Conforme a literatura, catalisadores com potencial elétrico (Ei) superiores a 100 mV apresentam sítios ácidos muito fortes, enquanto valores entre 0 e 100 mV indicam sítios fortes e menor que 0 mV são sítios muito fracos (6).

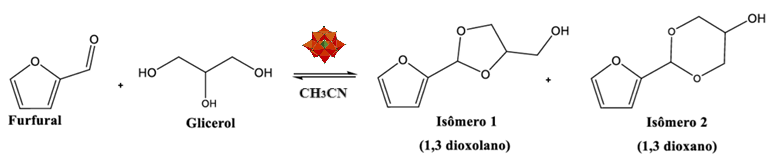
No presente trabalho, foram adotados como referência os valores de força ácida determinados por titulação potenciométrica em acetonitrila com n-butilamina, segundo estudos anteriores (7). Esses dados revelaram a seguinte tendência: H3PW12O40 > H3PMo12O40 > H4SiW12O40 > H2SO4, conforme apresentado na Tabela 1. Estes resultados estão em concordância com a literatura, que destaca o H3PW12O40 como o catalisador com maior potencial elétrico inicial (Ei), confirmando sua maior força ácida.

**Tabela 1.** Valores aproximados dos potenciais elétricos iniciais para os catalisadores.

|  |  |
| --- | --- |
| **Catalisador** | **Potencial elétrico inicial/mV** |
| H3PW12O40 | ≈ 680 mV |
| H3PMo12O40 | ≈ 650 mV |
| H4SiW12O40 | ≈ 580 mV |
| H2SO4 | ≈ 570 mV |

Sendo assim, todos os catalisadores avaliados apresentam sítios ácidos muito fortes e, o superior desempenho do H3PW12O40, pode ser relacionado à sua maior força ácida. Além disso, a reação realizada sem catalisador (branco) resultou em baixas conversões, reforçando que a presença dos sítios ácidos dos catalisadores é essencial para promover a reação.

A reação de condensação do glicerol com furfural fornece os isômeros 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano, representada pela Figura 2:



**Figura 2.** Reação de condensação entre glicerol e furfural.

Em todas as reações catalisadas pelos HPAs, a proporção molar entre os isômeros obtidos foi de 60 (dioxolano): 40 (dioxano), que atuam como aditivos para biocombustíveis.

Portanto, estes resultados confirmam o potencial dos HPAs como catalisadores eficazes em reações de valorização da biomassa.

**Conclusões**

Neste trabalho, os HPAs de Keggin foram avaliados como catalisadores em reações de condensação entre furfural e glicerol. Dentre os catalisadores testados, o H3PW12O40 foi o mais ativo, alcançando aproximadamente 70% de conversão ao final de 120 minutos de reação, desempenho atribuído à sua elevada força ácida. Esses resultados evidenciam o potencial dos HPAs de Keggin como catalisadores sólidos eficientes, caracterizando-se como uma alternativa promissora aos ácidos líquidos convencionais e contribuindo para a valorização de compostos derivados da biomassa. Além disso, estudos visando a utilização dos HPAs como catalisadores heterogêneos na forma de sais de Césio ou suportados em sólidos encontram-se em andamento no Laboratório de Catálise.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem às agências brasileiras de fomento à pesquisa, CAPES, FAPEMIG e CNPQ.

**Referências**

1. G.E. Halkos; E.C. Ckampoura, *Energies* **2020**, 13, 12906.
2. T.L.P. Borges; R.D.C. Santana; A.G. Sato; F.D.A. Rodrigues, *J. Eng. Exact. Sci*. **2024**, 10, 20059.
3. M.J. da Silva; C. A. J. Ribeiro; A. A. Rodrigues; T. A. Silva; *Catal. Lett.* **2024**, 154, 3251-3263.
4. A. Kate; L.K. Sahu; J. Pandey; M. Mishra; P.K. Sharma, *Curr. Res. Green Sustain.* Chem. **2022**, 5, 100248.
5. N.C. Coronel; M.J. da Silvaa, *J. Clust. Sci.* **2018**, 29, 195-205.
6. L.R. Pizzio; M.N. Blanco, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103, 40-47.
7. M.J. da Silva; M.F.Teixeira, *RSC Adv.* **2017**, 7, 8192.