

CASTELO BANDANE VILANCULO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROPOLIÁCIDOS NA
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO E DE SEUS SAIS DE ESTANHO (II)
NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DA MACAÚBA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

V696a
2017
Vilanculo, Castelo Bandane, 1986-
Avaliação de catalisadores heteropoliácidos na
esterificação do ácido levulínico e de seus sais de
estanho (II) na transesterificação do óleo de macaúba /
Castelo Bandane Vilanculo. - Viçosa, MG, 2017.
xviii, 145f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador : Marcio Jose da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis. 2. Biomassa. 3. Catalisadores.
4. Esterificação. 5. Macaúba. 6. Óleos vegetais.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Mestrado em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 662.88

CASTELO BANDANE VILANCULO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROPOLIÁCIDOS NA
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO E DE SEUS SAIS DE ESTANHO (II)
NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DA MACAÚBA**

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

APROVADA: 16 de Fevereiro de 2017

Marcelo Henrique dos Santos

André Gustavo Sato

Márcio José da Silva

(Orientador)

Dedico este trabalho à minha família, que sempre me apoiou durante toda a minha trajetória acadêmica.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida, pela saúde que me tem concedido, pela força e energia proporcionada para a realização do presente trabalho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Márcio José da Silva, pela oportunidade que me concedeu para tornar possível a realização deste trabalho, pela paciência, atenção, incentivo, apoio e confiança que depositou em mim, desde o primeiro dia de contato até à concessão da carta de aceite, antes mesmo da minha vinda ao Brasil, o meu muito obrigado.

A todos colegas do laboratório de Catálise (LABCAT) da UFV, especialmente aos estudantes de pós-graduação, nomeadamente: Milena Galdino Teixeira, Armanda Aparecida Júlio, Lorena Andrade Leles, Nelson Contreras, Diêgo Morais, Jesus Villarreal, que sempre estiveram por perto para me apoiar, durante o meu trabalho experimental.

Aos meus pais Bandane Johane Vilanculo e Isabel Sendela Machabe, aos meus irmãos Zecarias Vilanculo, Fernando Vilanculo, Armindo Vilanculo, Graça Vilanculo e Elsa Vilanculo, que sempre me apoiaram em toda minha trajetória académica.

A minha melhor amiga Nélia Manganhela, que mesmo distante de mim, conseguiu me transmitir energias positivas durante o meu mestrado.

Ao meu estimado amigo, Sarmento Mazivila Júnior pelo apoio empreendido aquando do concurso à bolsa de estudo, bem como pelas orientações dadas para a minha vinda ao Brasil.

À minha orientadora de graduação, Professora Dra. Emília Nhalevilo e ao meu chefe do Departamento de Química, da Faculdade de Ciências Naturais e Matemática da Universidade Pedagógica de Moçambique-Maputo, Professor Dr. Armindo Monjane, pelas cartas de recomendação que me foram concedidas, de forma a que conseguisse participar do concurso à bolsa de estudo.

Ao convênio do Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil/Ministério da Ciência e Tecnologia de Moçambique (Convênio CNPq/MCT-Mz), processo número: 190055/2014-6, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente deram seu contributo para tornar possível a efetivação do presente trabalho.

CONTEÚDO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO I.....	1
RESUMO.....	2
ABSTRACT.....	3
1. Introdução.....	4
1.1. Aplicação da biomassa para a geração de energia e derivados químicos.....	6
1.2. Conversão da Biomassa em ácido levulínico.....	8
1.2.1. Principais propriedades físicas do ácido levulínico.....	9
1.2.2. Química da produção do ácido levulínico.....	10
1.2.3. Conversão do ácido levulínico em derivados químicos e combustíveis.....	11
1.2.4. Síntese de alquil levulinatos.....	12
2. Catálise.....	17
2.1. Conceitos fundamentais.....	17
3. Heteropolicompostos.....	19
3.1. Breve histórico sobre a sua síntese.....	19
3.2. Heteropoliácidos.....	21
3.2.1. Definição e estrutura.....	21
3.2.2. Vantagens da aplicação de heteropoliácidos como catalisadores.....	25
4. Objetivos.....	26
4.1. Objetivo geral.....	26

4.2. Objetivos específicos	26
5. Parte experimental	27
5.1. Reagentes utilizados.....	27
5.2. Procedimento utilizado para a esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois.....	28
5.3. Equipamentos e técnicas utilizados.....	29
5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR)	29
5.3.2. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM).....	30
5.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹ H e ¹³ C.....	30
5.4. Separação dos produtos.....	30
5.5. Determinação da força ácida dos catalisadores	31
5.6. Análises quantitativas	31
5.7. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de esterificação do ácido levulínico	32
5.8. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos da esterificação do ácido levulínico	33
6. Resultados e discussão	33
6.1. Avaliação do efeito da natureza do catalisador na esterificação do ácido levulínico com etanol	33
6.2. Determinação da força ácida dos catalisadores	39
6.3. Avaliação do efeito da quantidade do catalisador H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ na esterificação do ácido levulínico com etanol.....	40
6.4. Avaliação do efeito da razão molar entre o ácido levulínico e etanol, na reação de esterificação catalisada por H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	42
6.5. Avaliação do efeito do álcool na esterificação do ácido levulínico catalisada por H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	44
6.6. Avaliação do efeito da temperatura na esterificação do ácido levulínico, catalisada por H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	48
6.7. Proposta mecanística para a síntese de alquil levulinatos.....	50
6.8. Reciclo do catalisador.....	51

6.9. Caracterização dos produtos da esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois.....	52
7. Conclusões	63
8. Referências	64
9. Produção científica.....	73
ANEXOS.....	74
CAPÍTULO II.....	84
RESUMO.....	85
ABSTRACT.....	86
1.Introdução.....	87
1.1. Transterificação de óleos vegetais	88
1.2. A palmeira macaúba	91
1.3. Óleo da macaúba	93
1.4. Sais de HPAs.....	95
2. Objetivos.....	98
2.1. Objetivo geral.....	98
2.2. Objetivos específicos.....	98
3. Parte experimental	98
3.1. Reagentes utilizados.....	98
3.2. Procedimento utilizado para a transesterificação do óleo da macaúba com Etanol	99
3.3. Procedimento utilizado para a síntese de sais heteropoliácidos de Sn(II) 100	
3.4. Procedimento utilizado para estudar a composição química do óleo da macaúba.....	101
3.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹ H	101
3.6. Difração de Raios-X.....	102
3.7. Determinação da acidez de Lewis e de Brønsted dos sais de HPAs sintetizados.....	102
4. Resultados e discussão	103

4.1. Composição química do óleo da macaúba	103
4.2. Quantificação de ésteres por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- ¹ H)	105
4.3. Avaliação do efeito da natureza do catalisador nas reações de etanólise do óleo da macaúba	111
4.4. Avaliação do efeito da quantidade de catalisador nas reações de etanólise do óleo da macaúba	114
4.5. Avaliação do efeito da razão molar óleo:etanol na reação de transesterificação do óleo da macaúba	115
4.6. Avaliação do efeito da temperatura na reação de etanólise do óleo da macaúba.....	117
4.7. Determinação da força ácida dos sais de estanho (II) sintetizados	119
4.8. Teste catalítico dos sais de estanho na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.....	120
4.8.1. Avaliação do efeito da quantidade do catalisador Sn _{1,2} H _{0,6} PW ₁₂ O ₄₀ /SO ₄ ²⁻ na reação de transesterificação do óleo da macaúba.....	123
4.8.2. Avaliação do efeito do tempo na reação de transesterificação do óleo da macaúba, catalisada por sais de estanho (II).....	124
4.8.3. Avaliação do efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba, catalisada por Sn _{1,2} H _{0,6} PW ₁₂ O ₄₀ /SO ₄ ²⁻	126
4.8.4. Caracterização dos sais de estanho (II) submetidos ao tratamento térmico.....	127
4.8.5. Avaliação do efeito do tratamento térmico dos sais de estanho (II).....	131
4.8.6. Recuperação e reuso do catalisador.....	132
5. Conclusões	134
6. Referências.....	135
7. Produção científica.....	139
ANEXOS.....	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AL = Ácido levulínico

Catal = Catalisador

CC = Cromatografia em coluna

CG = Cromatografia gasosa/cromatógrafo a gás

CG-EM = Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

DG = Diglicerídeos

DR-X = Difração de Raios-X

Ea = Energia de ativação

EXP = Experimento

FID = Detector de ionização de chamas

HMF = Hidroximetilfurfural

HPAs = Heteropoliácidos

IV = Espectroscopia na região do infravermelho

J = Constante de acoplamento

m/z = Razão massa/carga

MG = Monoglicerídeos

MM = Massa molar

MMM = Massa molar média

PF = Ponto de fluidez

PI = Período de indução

Quint = Quinteto

RMN de ^{13}C = Ressonância magnética nuclear de Carbono 13

RMN de ^1H = Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio

S = Simpleto

Sext = Sexteto

T = Tripleto

TG = Triglicerídeos

VA = Valor de acidez

VC = Viscosidade cinemática

δ (RMN) = Deslocamento químico em relação a tetrametilsilano

ν = Estiramento da ligação

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

CAPÍTULO I

Esquema 1: Produção do ácido Levulínico a partir da biomassa lignocelulósica.....	10
Esquema 2: Derivados do ácido levulínico.....	12
Esquema 3: Síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico.....	15
Esquema 4: Síntese geral de isopoliânions (1) e heteropoliânions (2).....	21
Esquema 5: Esterificação do ácido levulínico, catalisada por HPAs de Keggin, à temperatura ambiente.....	34
Esquema 6: Dimerização do álcool benzílico para formar o Dibenzil éter, catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$	47
Esquema 7: Proposta mecanística para a síntese de levulinato de etila.....	50
Figura 1: Ciclo integrado total da tecnologia sustentável agro-biocombustível-biomaterial-bioenergia.....	5
Figura 2: Consumo mundial de recursos fósseis 1980-2030.....	7
Figura 3: Distribuição dos importantes componentes orgânicos da biomassa.....	8
Figura 4: Diagrama de energia para uma reação genérica e o efeito do catalisador no perfil da reação.....	18
Figura 5: Estrutura básica de um heteropoliânion de Keggin.....	20
Figura 6: Estrutura do ânion de Keggin $\alpha-XM_{12}O_{40}^{x-8}$	23
Figura 7: Estrutura primária do ânion de Keggin.....	23
Figura 8: Representação da estrutura secundária do $H_3PW_{12}O_{40}$	24
Figura 9: Estrutura terciária do ânion de Keggin.....	25
Figura 10: Sistema utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico.....	28
Figura 11: Cromatógrafo a gás GC-2010 Plus da Shimadzu.....	29
Figura 12: Curva analítica construída para análise quantitativa por CG.....	31
Figura 13: Cromatograma da amostra retirada durante a reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, gerada por CG-DIC.....	32
Figura 14: Esterificação do ácido levulínico com etanol, catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$	36

Figura 15: Curvas cinéticas da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, à temperatura ambiente, na presença de diferentes catalisadores.....	37
Figura 16: Titulação potenciométrica de catalisadores ácidos HPAs, H ₂ SO ₄ e ácido p-toluenosulfônico com n-butilamina.....	39
Figura 17: Efeito da quantidade do catalisador na esterificação do ácido levulínico.....	41
Figura 18: Efeito da estequiometria dos reagentes na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, catalisada por H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	43
Figura 19: Efeito do álcool (a) e seletividade do éster (b) , na reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	45
Figura 20: Curvas cinéticas da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, a diferentes temperaturas, catalisada por H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (a) . Seletividade do levulinato de etila (b)	49
Figura 21: Produto da esterificação do ácido levulínico com etanol (levulinato de etila).....	52
Figura 22: Espectro de RMN de ¹ H de levulinato de etila.....	53
Figura 23: Espectro de RMN de ¹³ C levulinato de etila.....	54
Figura 24: Espectro de infravermelho de levulinato de etila.....	55
Figura 25: Espectro de massas de levulinato de etila e mecanismo do fragmento da molécula.....	56
Figura 26: Produto da esterificação do ácido levulínico com metanol (levulinato de metila).....	57
Figura 27: Produto da esterificação do ácido levulínico com 1-propanol (levulinato de propila).....	58
Figura 28: Produto de esterificação do ácido levulínico com 1-butanol (levulinato de butila).....	60

CAPÍTULO II

Esquema 1: Equação geral para a reação de transesterificação.....	88
Esquema 2: Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.....	89
Esquema 3: Proposta mecanística para a transesterificação ácida de triglicerídeos.....	90

Esquema 4: Síntese geral dos sais de HPAs.....	100
Figura 1: Estrutura do fruto da macaúba.....	92
Figura 2: Óleo da amêndoa e da polpa de macaúba.....	93
Figura 3: Composição aproximada em ácidos graxos nos óleos de mesocarpo e amêndoa de macaúba.....	94
Figura 4: Sistema utilizado para a etanólise do óleo da macaúba.....	100
Figura 5: Teor de ácidos graxos no óleo da macaúba.....	103
Figura 6: Hidrogênios utilizados na quantificação dos ésteres formados na transesterificação do triglicerídeo com metanol.....	105
Figura 7: Hidrogênios utilizados na quantificação dos ésteres formados na transesterificação do triglicerídeo com etanol.....	106
Figura 8: Região entre 4, 35 e 4,05 ppm os espectros simulados de RMN de ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos.....	108
Figura 9: Espectro de RMN de ^1H contendo uma mistura binária de 44% de óleo e 56% de ésteres etílicos.....	110
Figura 10: Espectros de RMN de ^1H obtidos experimentalmente na região entre 4,35 a 4,05 (a) óleo da macaúba e (b) mistura de ésteres etílicos e óleo da macaúba.....	111
Figura 11: Efeito da natureza do catalisador na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.....	112
Figura 12: Efeito da concentração de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.....	115
Figura 13: Efeito da razão molar óleo:etanol na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	116
Figura 14: Efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	118
Figura 15: Titulação potenciométrica de catalisadores sais de heteropoliácidos de Sn(II) com n-butilamina.....	119
Figura 16: Teste catalítico dos sais de estanho (II) e mistura física de $\text{SnSO}_4/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.....	121

Figura 17: Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba.....	123
Figura 18: Efeito do tempo da reação na transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$	125
Figura 19: Efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$	126
Figura 20: Espectros de infravermelho do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, SnO e do sal de $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$, submetido a diferentes temperaturas de calcinação.....	128
Figura 21: Difractogramas de Raios-X (DRX) dos sais submetidos à diferentes temperaturas de calcinação.....	129
Figura 22: Efeito do tratamento térmico do sal $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ na reação de etanólise do óleo de macaúba.....	131
Figura 23: Espectros de infravermelho (a) e difratograma de Raios-X (b) do sal do HPA, antes e depois do reuso.....	133

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

CAPÍTULO I

Equação 1: Cálculo da conversão do substrato.....	32
Equação 2: Cálculo para a seletividade do produto.....	33
Tabela 1: Principais propriedades físicas do ácido levulínico.....	9
Tabela 2: Diferentes catalisadores utilizados na síntese do levulinato de etila....	16
Tabela 3: Heteropoliânions mais comuns.....	22
Tabela 4: Reagentes utilizados na esterificação do ácido levulínico, catalisada por HPAs, em fase homogênea.....	27
Tabela 5: Efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico.....	38
Tabela 6: Efeito da concentração do catalisador e seletividade do produto.....	42
Tabela 7: Efeito da variação da proporção estequiométrica ácido/álcool.....	44
Tabela 8: Efeito do álcool e seletividade do produto.....	46
Tabela 9: Taxas de conversão do ácido levulínico em diferentes temperaturas e seletividade do produto.....	49

CAPÍTULO II

Equação 1: Cálculo do número de prótons substituídos no HPA.....	102
Equação 2: Cálculo da massa molar média dos ésteres metílicos.....	103
Equação 3: Cálculo da massa molar do óleo a partir dos ésteres metílicos.....	103
Equação 4: Cálculo da massa molar do óleo a partir dos ésteres etílicos.....	104
Equação 5: Cálculo da conversão da metanólise de triglicerídeos.....	106
Equação 6: Cálculo da conversão da etanólise de triglicerídeos.....	106
Equação 7: Quantificação de ésteres etílicos na transesterificação do óleo da macaúba.....	109
Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos sais de HPAs.....	96
Tabela 2: Reagentes utilizados na transesterificação do óleo da macaúba.....	99
Tabela 3: Tempo de retenção e massa molar dos ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo de macaúba.....	104
Tabela 4: Valores de pKas dos HPAs de Keggin.....	113

RESUMO

VILANCULO, Castelo Bandane, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Avaliação de catalisadores heteropoliácidos na esterificação do ácido levulínico e de seus sais de estanho (II) na transesterificação do óleo da macaúba.** Orientador: Márcio José da Silva.

Os catalisadores são amplamente utilizados na indústria, assim como em laboratórios. Em laboratórios de química, os catalisadores desempenham um papel fundamental nas reações químicas, uma vez que uma reação catalítica é mais rápida do que a versão não catalisada da mesma reação, dado que os catalisadores proporcionam um caminho da reação diferente, com uma menor energia de ativação. Os HPAs são apontados como catalisadores promissores nas reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais com diferentes álcoois. Para um melhor rendimento dos produtos desejados, numa determinada reação química, os processos catalíticos exigem o estudo de vários parâmetros para a sua otimização. Neste trabalho, estudou-se as reações de esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois, à temperatura ambiente, catalisadas por HPAs do tipo keggin, em fase homogênea. O catalisador mais ativo foi o $H_4SiW_{12}O_{40}$, tendo, nas condições otimizadas atingido excelentes conversões do ácido levulínico em diferentes ésteres (ca. 94%), e com uma boa seletividade do produto de interesse (90-97%). Os principais produtos da esterificação do ácido levulínico foram isolados por cromatografia em coluna e caracterizados usando técnicas como espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ^{13}C e 1H . Também estudou-se as reações de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisadas por heteropoliácidos e sais de heteropoliácidos, onde o sal $Sn_{1.2}H_{0.6}PW_{12}O_{40}/SO_4^{2-}$ mostrou-se mais ativo e forneceu rendimentos de até 100% em ésteres etílicos, nas condições otimizadas. A técnica de ressonância magnética nuclear foi utilizada para determinar as conversões do óleo da macaúba em ésteres etílicos. Os HPAs e seus sais mostraram atividade catalítica apreciável, tanto para a esterificação do ácido levulínico, como para a transesterificação do óleo da macaúba.

ABSTRACT

VILANCULO, Castelo Bandane, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Heteropolyacid catalysts assesement in the levulinic acid esterification and its tin (II) salts in the macauba oil transesterification.** Advisor: Márcio José da Silva.

Catalysts are widely used in industry, as well as in laboratories. In chemistry laboratories, catalysts play a key role in chemical reactions, since a catalytic reaction is faster than the uncatalyzed version of the same reaction, since the catalysts provide a different reaction path with lower activation energy. HPAs are indicated as promising catalysts in fatty acid esterification reactions and transesterification of vegetable oils with different alcohols. For a better performance of the desired products, in a given chemical reaction, the catalytic processes require the study of several parameters for its optimization. In this work, the esterification reactions of levulinic acid with different alcohols at room temperature catalyzed by keggin-type heteropolyacids were studied in a homogeneous phase. The most active catalyst was $H_4SiW_{12}O_{40}$, and under optimized conditions achieved excellent conversions of levulinic acid into different esters (ca. 94%), and with a good selectivity of the desired product (90-97%). The main products of the levulinic acid esterification were isolated by column chromatography and characterized using techniques such as infrared spectroscopy and ^{13}C and 1H -NMR. The transesterification reactions of macauba oil with ethanol catalyzed by heteropolyacids and heteropolyacids salts were studied, where $Sn_{1.2}H_{0.6}PW_{12}O_{40}/SO_4^{2-}$ salt was more active and gave yields of up to 100% in ethyl esters under the optimized conditions. The nuclear magnetic resonance technique was used to quantify the conversions of the macauba oil to ethyl esters. HPAs and their salts showed appreciable catalytic activity both for levulinic acid esterification and for macauba oil transesterification.

CAPÍTULO I

**Reações de esterificação do ácido Levulínico com diferentes álcoois,
catalisadas por heteropoliácidos, à temperatura ambiente**

RESUMO

VILANCULO, Castelo Bandane, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Reações de esterificação do ácido Levulínico com diferentes álcoois, catalisadas por heteropoliácidos, à temperatura ambiente.** Orientador: Márcio José da Silva.

Os heteropoliácidos (HPAs) mostraram apreciável atividade catalítica nas reações de esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois. Estes levulinatos de alquila, são compostos potencialmente úteis como aditivos oxigenados para gasolina, diesel e biodiesel. Neste trabalho, investigou-se uma nova estratégia de síntese de levulinatos de alquila, catalisados por HPAs, à temperatura ambiente. O catalisador $H_4SiW_{12}O_{40}$ mostrou-se mais ativo dentre os diferentes HPAs investigados. As condições da reação otimizadas foram temperatura de 25 °C, razão molar ácido levulínico:etanol = 1:18 e concentração do catalisador = 8 mol%), em relação ao ácido levulínico. A conversão máxima atingida foi 94% em 8 h da reação. A seletividade dos produtos foi extremamente apreciável (ca. 90-97%) e não foi observada a formação de subprodutos durante a reação. Uma exceção ocorreu na reação do ácido levulínico com álcool benzílico, onde foi possível se formar 38% do dibenzil éter, um produto da desidratação das moléculas do álcool benzílico no meio reacional. O uso do ácido levulínico, uma plataforma química obtida através da matéria prima renovável (biomassa), associado às condições de reação brandas e um catalisador eficiente, são as principais características positivas deste processo.

ABSTRACT

VILANCULO, Castelo Bandane, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Levulinic acid Esterification reactions with different alcohols, catalyzed by heteropoly acids, at room temperature.** Advisor: Márcio José da Silva.

Heteropolyacids (HPAs) showed a remarkable catalytic activity in the levulinic acid esterification reactions with different alcohols. These alkyl levulinates are compounds potentially useful as oxygenated additives for gasoline, diesel and biodiesel. In this work, a new strategy for the synthesis of alkyl levulinates, catalyzed by HPAs, was investigated at room temperature. The $H_4SiW_{12}O_{40}$ catalyst was more active among the different investigated HPAs. Optimized reaction conditions were temperature of 25 °C, levulinic acid molar ratio: ethanol = 1:18 and catalyst concentration = 8 mol% in relation to levulinic acid. The maximum conversion achieved was 94% at 8 h of the reaction. The maximum conversion achieved was 94% at 8 h of the reaction. The selectivity of the products was extremely appreciable (ca. 90-97%) and no by-product formation was observed during the reaction. An exception occurred in levulinic acid reaction with benzyl alcohol, where it was possible to form 38% of the dibenzyl ether, a dehydration product of benzyl alcohol molecules in the reaction medium. The use of levulinic acid, a chemical platform obtained through the renewable raw material (biomass), associated to the milder reaction conditions and an efficient catalyst, are the main positive features of this process.

1. Introdução

Atualmente, cerca de 75% da matriz energética mundial é baseada em recursos de origem fóssil, tal como petróleo, gás natural e carvão mineral. Esses recursos, além de serem esgotáveis, causam sérios danos ao meio ambiente, como o agravamento do efeito estufa, devido à emissão de CO₂, bem como uma série de problemas ambientais, aliado ao derramamento do petróleo.

O inevitável esgotamento dos recursos petrolíferos em todo o mundo, bem como as questões de desenvolvimento ecológico e sustentável, impulsionaram as pesquisas atuais, que buscam fontes alternativas de combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. Neste contexto, a biomassa aparece como matéria prima renovável para a síntese de vários produtos químicos e biocombustíveis (GOMES, 2013; NANDIWALE *et al.*, 2013).

A biomassa é definida como qualquer matéria orgânica renovável, incluindo oleaginosas, árvores, resíduos da atividade agrícola e alimentar, plantas aquáticas, madeira e resíduos da madeira, resíduos animais e outros. A produção anual da biomassa é de cerca de 1,7-2x10¹¹ toneladas, no entanto, apenas 6x10⁹ é usado para fins alimentares e não alimentares (DENG *et al.*, 2001).

A biomassa lignocelulósica é um recurso mais abundante, renovável, não comestível, e é considerado por muitos pesquisadores como matéria-prima promissora para a produção sustentável de produtos químicos e biocombustíveis. Sua contribuição para a emissão dos gases de estufa é praticamente insignificante, já que o dióxido de carbono liberado durante o processamento dos combustíveis, será sequestrado novamente pela biomassa em crescimento, durante o processo de fotossíntese (DENG *et al.*, 2001).

Os hidratos de carbono derivados da biomassa são recursos renováveis mais abundantes, sendo atualmente vistos como uma matéria-prima para a Química verde do futuro (PASCUALE *et al.*, 2012).

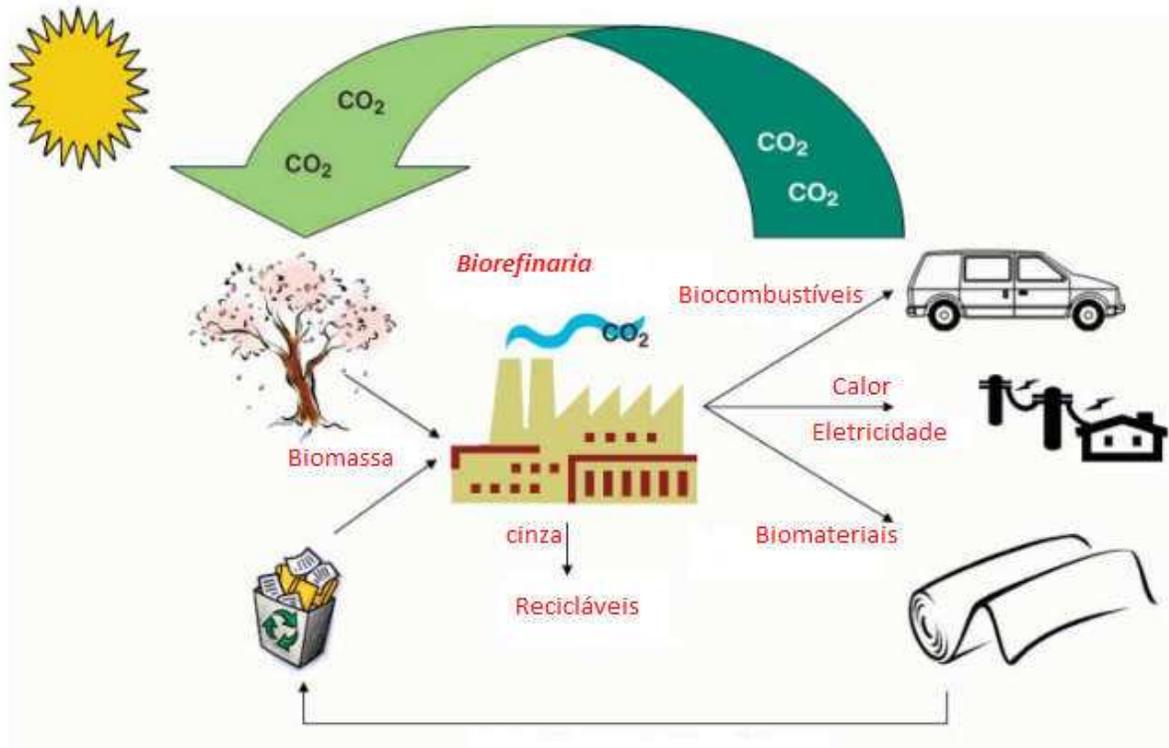


Figura 1: Ciclo integrado total da tecnologia sustentável agro-biocombustível-biomaterial-bioenergia (adaptado de RAGAUSKAS *et al.*, 2006).

Os biocombustíveis podem ser classificados em biocombustíveis de primeira, segunda e terceira gerações. Biocombustíveis de primeira geração compreendem os combustíveis líquidos provenientes do milho, cana de açúcar, soja, palma e outras oleaginosas.

O biocombustível mais comum da primeira geração é o bioetanol. No entanto, o uso de algumas destas fontes tem a desvantagem de concorrer com a produção de alimentos, portanto, muitos esforços da pesquisa são necessários, visando utilizar matérias primas oleaginosas não comestíveis, que podem tornar o processo economicamente viável (LARABI *et al.*, 2013).

Biocombustíveis da segunda geração originam-se a partir de outro tipo de fontes da biomassa não comestíveis, tais como materiais lignocelulósicos e resíduos florestais. A vantagem do uso de fontes da biomassa não comestíveis para a produção de biocombustíveis é que elas não interferem na utilização de culturas para o consumo (LARABI *et al.*, 2013).

Os biocombustíveis da terceira geração incluem os biocombustíveis provenientes das microalgas, no entanto, o processo da sua produção ainda está em estado inicial de desenvolvimento (FIORESE *et al.*, 2013).

Nos últimos anos foram desenvolvidos vários processos de transformação da celulose, incluindo a pirólise para a produção de bio-óleos e gaseificação para gás de síntese, porém, estes processos demandam alta energia e carecem de etapas de purificação do produto final.

Com a descoberta de novas rotas da transformação da biomassa lignocelulósica à temperaturas relativamente brandas, em moléculas-plataforma úteis para produzir vários derivados químicos e biocombustíveis líquidos, tem chamado atenção de vários pesquisadores.

Um dos derivados químicos provenientes da biomassa vegetal altamente atrativo é sem dúvidas, o ácido levulínico, que pode ser transformado em vários produtos químicos, úteis como aditivos de combustíveis fósseis (YAN *et al.*, 2015; MORONE *et al.*, 2015).

A síntese de ésteres derivados do ácido levulínico tem atraído bastante atenção nos últimos anos, dado que o ácido levulínico é uma molécula proveniente da biomassa, especialmente de materiais lignocelulósicos e que pode ser produzido por hidratos de carbono constituídos por 6 átomos de carbono (NANDIWALE *et al.*, 2013).

1.1. Aplicação da biomassa para a geração de energia e derivados químicos

O mundo é altamente dependente da utilização dos recursos fósseis (por exemplo, petróleo, gás natural e carvão) para cumprir as suas necessidades de energia. Além disso, uma grande gama de produtos modernos, como polímeros, resinas, têxteis, lubrificantes e fertilizantes também são derivados a partir de recursos fósseis. A taxa de consumo de recursos fósseis em todo o mundo aumentou 50% no período 1980-2004, e prevê-se que o mundo precise de 600×10^{15} BTU de recursos fósseis em 2030 (GIRISUTA, 2007).

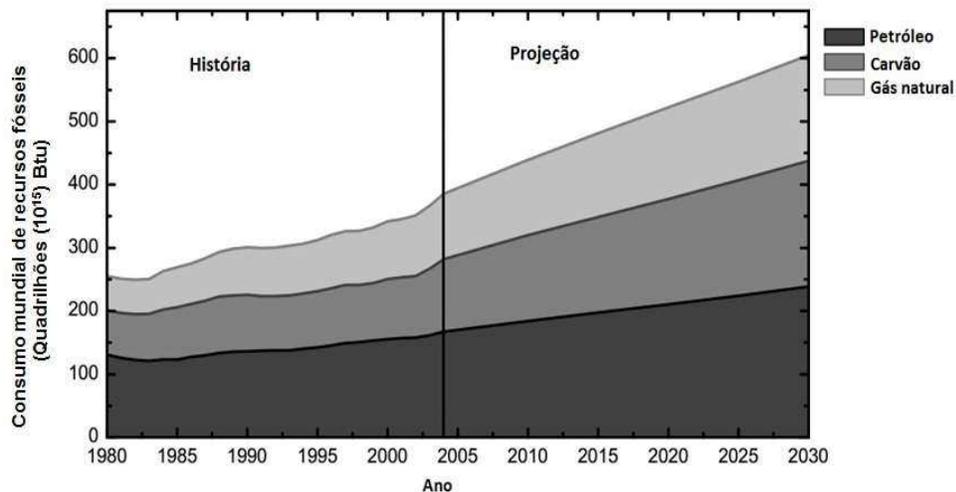


Figura 2: Consumo mundial de recursos fósseis 1980-2030 (adaptado de GIRISUTA, 2007).

No entanto, os recursos fósseis não são renováveis e sua disponibilidade está irrevogavelmente diminuindo.

Devido à alta demanda, um aumento dramático do preço do petróleo foi observado na última década e emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis resultaram em um grande aumento na concentração de CO₂ na atmosfera. Há cada vez mais evidências disponíveis que este terá um grande impacto sobre o nosso clima global nas próximas décadas (GIRISUTA, 2007; YAN *et al.*, 2015; MORONE *et al.*, 2015).

A demanda global de energia para os combustíveis líquidos foi de 85,7 milhões de barris/dia em 2008 e estima-se que o número cresça para 97,6 milhões de barris/dia até 2020 e 105 milhões barris / dia até 2030, enquanto os recursos petrolíferos existentes só podem suportar a nossa sociedade por mais 50 anos, atendendo a taxa atual de consumo (CONTI *et al.*, 2011).

Esses problemas têm estimulado o desenvolvimento de recursos renováveis alternativos para substituir os fósseis. A biomassa é um excelente candidato porque é o único recurso renovável de carbono fixo, que é essencial para a produção de combustíveis líquidos convencionais e vários derivados químicos (NANDIWALE *et al.*, 2013).

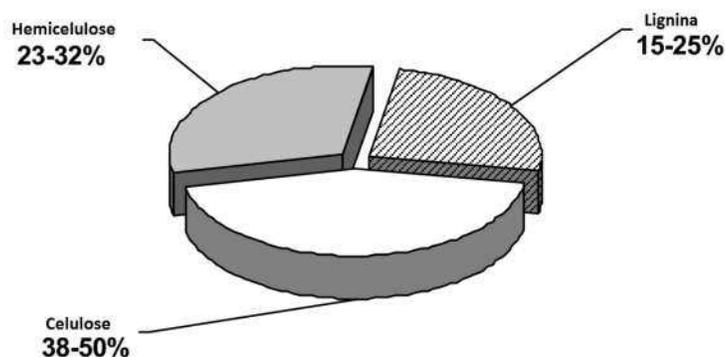


Figura 3. Distribuição dos importantes componentes orgânicos da biomassa (adaptado de GIRISUTA, 2007)

1.2. Conversão da Biomassa em ácido levulínico

Nos últimos anos tem sido demonstrado que a metodologia mais eficaz é a conversão de monômeros da biomassa com elevada concentração de oxigênio (tal como celulose e hemicelulose) em ácido levulínico, que apresenta baixo teor de oxigênio, seguido da sua transformação catalítica em derivados químicos e combustíveis (YAN *et al.*, 20015; KURIAN *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2012).

Dentre os vários produtos químicos que vem sendo investigados, o ácido levulínico é apontado como uma promissora molécula-plataforma derivada da biomassa, para a produção de combustíveis e vários derivados químicos (BOZELL&PETERSEN, 2010; WERPYPY *et al.*, 2004).

FANG e HANNA (2002) consideram o ácido levulínico ($H_8C_5O_3$) ou ácido γ -cetovalérico como ácido graxo de cadeia curta, contendo um grupo carbonila (CO) e um grupo carboxila ácido (COOH). É uma molécula plataforma versátil devido a sua ampla aplicação na indústria. Segundo os mesmos autores, o ácido levulínico, além da sua aplicação na produção de biocombustíveis, pode ser usado na fabricação de resinas poliméricas, plastificantes, ração para animais, componentes aromatizantes na indústria de produção de fragrâncias, corantes têxteis, agentes antimicrobianos e herbicidas.

1.2.1. Principais propriedades físicas do ácido levulínico

O ácido levulínico é um composto cristalino incolor (produto comercial de cor amarelada), com ponto de fusão que varia entre 33-37 °C, ponto de ebulição entre 245-246 °C densidade igual 1,14 g/mL. O ácido levulínico é altamente solúvel em água quente bem como em solventes orgânicos polares como éter dietílico, etanol, clorofórmio, cetona, assim como em ácidos diluídos. Este ácido apresenta em água e 25 °C, pKa em torno de 4,59, o que significa que sua acidez é comparável a do ácido acético. A presença de dois grupos funcionais reativos no ácido levulínico, carbonila (CO) e carboxila (COOH) faz dele uma molécula adequada para uma ampla variedade de transformações sintéticas (MURKHERJE *et al.*, 2015; MORONE *et al.*, 2015).

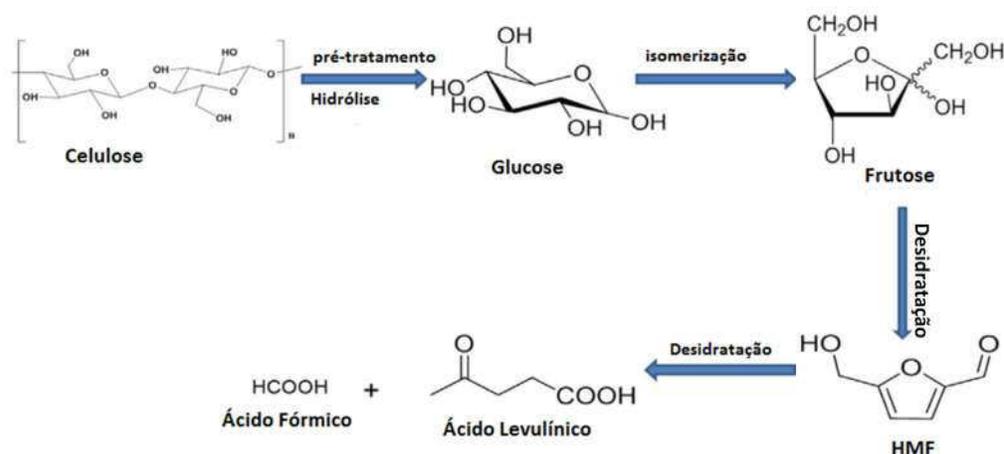
Tabela 1: Principais propriedades físicas do ácido levulínico (adaptado de YAN *et al.*, 2015).

Propriedades físicas	Valores
Cor	Amarela
Pka	4,59
Ponto de fusão	37 °C
Ponto de ebulição	246 °C
Solubilidade (em água e solventes orgânicos polares)	Solúvel
Densidade	1,14 g/mL
Índice de refração (20°C)	1,447
Tensão superficial (25°C)	39,7 dyn cm ⁻¹
Calor de vaporização (150°C)	0,58 kJ mol ⁻¹
Calor de fusão	79,8 kJ mol ⁻¹

1.2.2. Química da produção do ácido levulínico

De acordo com MUKHERJEE *et al* (2015) e YAN *et al* (2015), várias rotas para a síntese do ácido levulínico já foram descritas na literatura, tendo como destaque as seguintes:

- ✓ Conversão pela catálise ácida e enzimática dos carboidratos poliméricos em hexoses. Das várias hexoses, a glucose isomeriza-se em frutose, que depois sofre desidratação utilizando catalisadores ácidos, produzindo o Hidroximetilfurfural e, este composto é transformado em ácido levulínico;
- ✓ Hidrólise do furfural álcool;
- ✓ Oxidação do 5-hidroximetilfurfural com peróxido de hidrogênio, na presença do ácido fórmico;
- ✓ Ozonólise de hidrocarbonetos insaturados;
- ✓ Redução do 4-(difenilmetilsilil)butirolactona com reagente de Grignard iodeto de metilmagnésio;
- ✓ Adição conjugada do nitroetano para acroleína, para formar 4-nitropentanal, que posteriormente pode ser transformado em ácido levulínico;
- ✓ Hidrólise da celulose através do ácido sulfúrico diluído, formando o intermediário 5-hidroximetilfurfural, tal como ilustra o esquema 1:



Esquema 1: Produção do ácido levulínico a partir da biomassa lignocelulósica (adaptado de MUKHERJEE *et al.*, 2015; YAN *et al.*, 2015; MORONE *et al.*, 2015; GIRISUTA *et al.*, 2006).

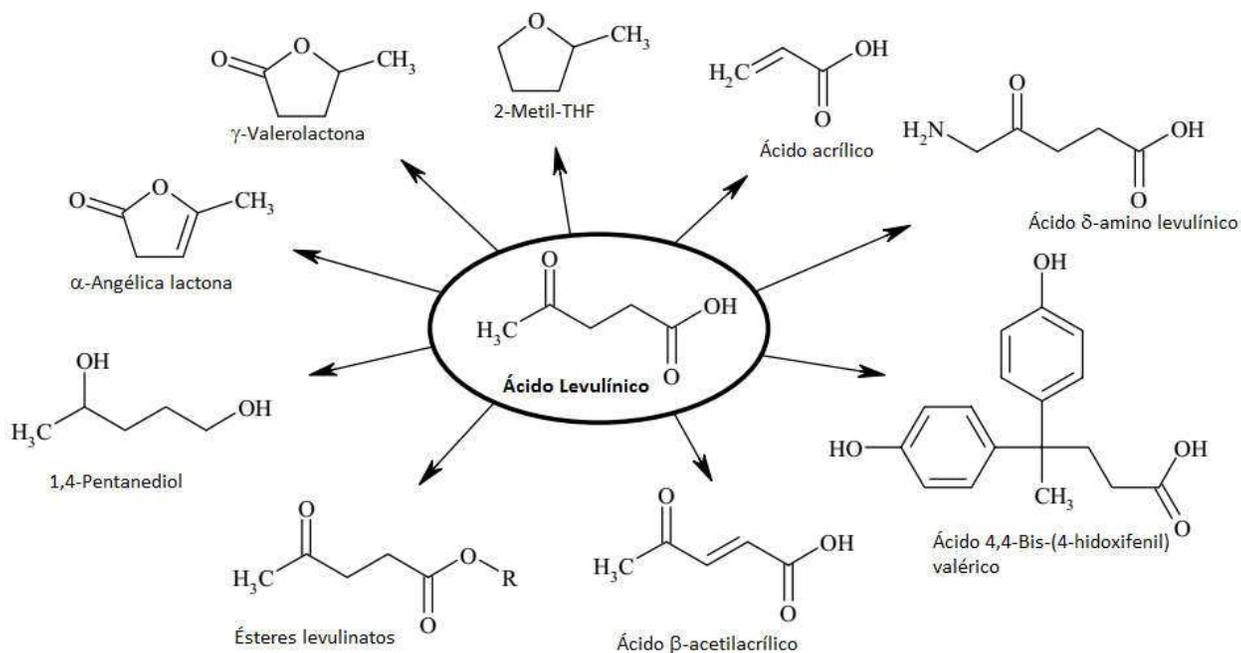
1.2.3. Conversão do ácido levulínico em derivados químicos e combustíveis

O ácido levulínico é um ácido graxo de cadeia curta, que possui dois grupos funcionais diferentes, o que permite que ele sofra várias transformações, produzindo derivados químicos e combustíveis.

De maneira geral, o ácido levulínico encontra sua aplicação como corante na indústria têxtil, anticongelante, alimento para animais, material para revestimento, agente aromatizante, solvente, borracha sintética, materiais para baterias e produtos cosméticos.

Sua aplicação química inclui seu uso como reagente quiral, polihidroxialcanoatos, lubrificante, adsorvente e na indústria de polímeros. Além disso, o AL pode ser convertido em 2-metil-tetraidrofurano e vários levulinatos (ésteres), que são utilizados como gasolina e aditivos de biodiesel, respectivamente. Esta é uma das mais importantes aplicações do ácido levulínico e seus derivados (YAN *et al.*, 2015; MORONE *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2002 e YAN *et al.*, 2008).

O ácido levulínico como uma plataforma, tem uma química extremamente rica e pode ser convertido em uma ampla gama de derivados com numerosas aplicações, como intermediários farmacêuticos, precursores de polímeros e aditivos de combustíveis, tal como ilustra o esquema 2:



Esquema 2: Derivados do ácido levulínico (adaptado de GIRISUTA, 2007; YAN *et al.*, 2015).

Dentre os vários derivados do ácido levulínico, iremos destacar somente os ésteres, os quais são alvo do presente trabalho.

1.2.4. Síntese de alquil levulinatos

Démolis e seus colaboradores (2014) fazem uma descrição histórica da síntese de levulinatos, a partir do ácido levulínico, onde constataram que a mais de 150 anos, vários pesquisadores começaram a se interessar pela síntese de levulinatos, nomeadamente levulinatos de metila e propila, utilizando o HCl como catalisador. Depois dessa síntese, vários pesquisadores têm mostrado grande interesse na síntese de ésteres do ácido levulínico.

Convencionalmente, os processos de esterificação ocorrem em fase homogênea na presença de catalisadores ácidos minerais, tais como ácido sulfúrico ou ácido *p*-toluenosulfônico (WINDOM *et al.*, 20011 e OLAH *et al.*, 1974). Apesar dos altos rendimentos terem sido alcançados, a grande geração de

efluentes, necessidade da etapa de neutralização, difícil manuseio de ácidos minerais, bem como questões de corrosão e reciclagem, dificultaram a realização deste processo em escala industrial (LIU *et al.*, 2006).

Ácidos sólidos fortes e recicláveis podem potencialmente substituir os catalisadores convencionais ácidos corrosivos homogêneos. A atividade de ácidos de Brønsted e de Lewis suportados sobre sólidos de elevada área superficial, tem sido amplamente investigada em reações de esterificação (GUO *et al.*, 2014).

Foram avaliados óxidos metálicos sulfatados, vários catalisadores do ácido sulfônico modificados (isto é, resinas de troca iônica (REDDY *et al.*, 2009 e ALSALME *et al.*, 2010), sílica mesoporosa (ZUO *et al.*, 2013), carbono sulfonado (HARA *et al.*, 2004 e NAKAJIMA *et al.*, 2012).

Recentemente, Pileidis *et al* (2014) avaliaram a esterificação do ácido levulínico sobre os materiais de carbono derivados da biomassa.

Uma grande dificuldade desses catalisadores é a desativação de grupos sulfônicos, após ciclos de reuso, às vezes provocados pela reação de esterificação com álcoois (FRAILE *et al.*, 2012).

1.2.4.1. Levulinato de etila

Os levulinatos de alquila produzidos a partir de álcoois como metanol, etanol, propanol e butanol são descritos na literatura como potenciais aditivos de gasolina e diesel. Eles têm excelentes propriedades; são atóxicos, apresentam alta lubrificidade, estabilidade a temperaturas próximas do ponto de inflamação e, sob condições de frio, apresentam boas propriedades de fluxo (YAN *et al.*, 2015).

Ésteres do ácido levulínico são um tipo de ésteres de ácidos graxos de cadeia curta, que apresentam propriedades semelhantes aos ésteres metílicos de ácidos graxos usados como biodiesel (PASCUALE *et al.*, 2012., PENG *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2015 e DÉMOLIS *et al.*, 2014).

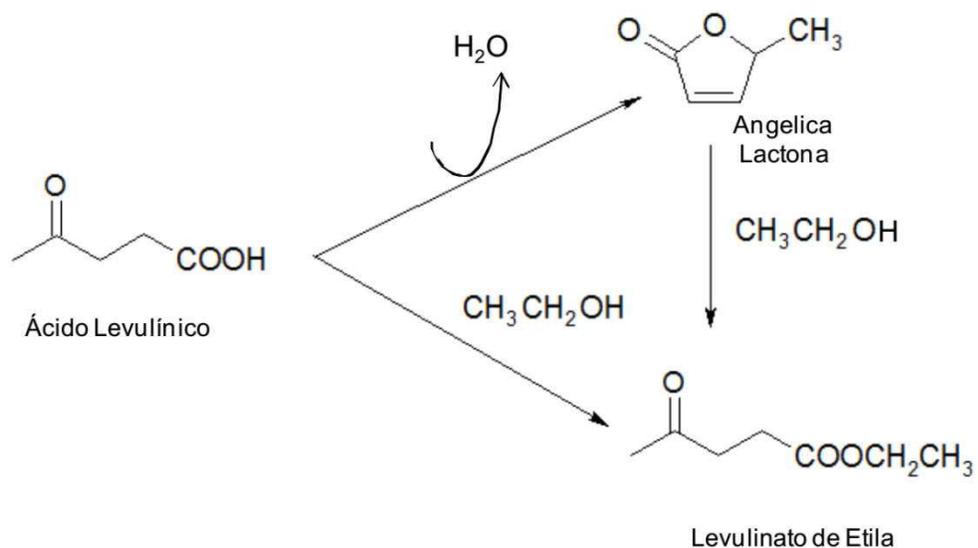
Vale ressaltar que um dos levulinatos de alquila mais utilizados como aditivo de combustíveis é levulinato de etila, um éster derivado de um álcool de cadeia curta. Seu estudo como aditivo de combustíveis em relação aos aditivos comerciais foi feito com base em vários parâmetros, como valor de acidez (VA), ponto de fluidez (PF), período de indução (PI) viscosidade cinemática (VC) e ponto de inflamação, onde se concluiu que as propriedades de um combustível específico, como a baixa temperatura de operabilidade pode ser melhorada com adição da mistura de levulinato de etila e álcoois de cadeia curta (HAYES, 2009; YAN *et al.*, 2015).

De acordo com Hu e seus colaboradores (2013), uma melhor formulação seria de 21: 79 , que consiste na adição de 20% do levulinato, 1% do co-aditivo e 79% de diesel e, essa formulação pode ser utilizada em motores diesel regulares, sem a necessidade de alterações no motor. O conteúdo de oxigênio no levulinato de etila é de 33%, dando um teor de 6,9% de oxigênio na mistura, resultando numa queima mais limpa do combustível em motores a diesel.

O levulinato de etila também tem sido relatado como plataforma química extremamente utilizado na indústria de fragrâncias, como substrato nas reações de condensação e adição nos grupos éster e ceto, em várias sínteses orgânicas.

A síntese de levulinato de etila envolve uma reação de esterificação com etanol, na presença de um catalisador ácido. No entanto, durante a reação, o ácido levulínico pode sofrer uma desidratação, formando a angêlica lactona, que posteriormente pode reagir com etanol para dar origem ao levulinato de etila.

O esquema 3 ilustra a síntese do levulinato de etila, a partir do ácido levulínico.



Esquema 3: Síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico (adaptado de GOMES, 2013).

Devido a facilidade de reciclagem e reutilização, os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados nos últimos anos. Zéolitas e heteropoliácidos são os potenciais catalisadores utilizados na síntese de levulinatos, por apresentarem acidez ajustável, reciclagem simples e econômica, assim como potencial compatibilidade ambiental.

Várias pesquisas para a síntese do levulinato de etila, já foram usados, empregando vários catalisadores, resumidos na tabela 2:

Tabela 2: Diferentes catalisadores utilizados na síntese do levulinato de etila.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Referência
SBA-15-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	117	93	MELERO <i>et al.</i> , 2013
HCl, H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	78	~70	YAN <i>et al.</i> , 2013
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZSM-5	78	94	NANDIWALE <i>et al.</i> , 2013
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ -sílica	78	76	PASQUALE <i>et al.</i> , 2012
WDA/g SiO ₂	78	76	PASQUALE <i>et al.</i> , 2012
Amberlyst-15	70	54	FERNANDES <i>et al.</i> , 2012
SO ₄ /SnO ₂	70	40	FERNANDES <i>et al.</i> , 2012
HTC	60	97	PELEIDIS <i>et al.</i> , 2014
Zeólitas H/BEA	78	40	PATIL <i>et al.</i> , 2014
ZrO ₂ -SBA-15-SO ₃ H	70	79	KUWAHARA <i>et al.</i> , 2014
SiO ₂ -ZrO ₂	70	78	KUWAHARA <i>et al.</i> , 2014
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ -SiO ₂	75	79	YAN <i>et al.</i> , 2013

Neste estudo, foi desenvolvido um novo método para a síntese de ésteres alquílicos de ácido levulínico à temperatura ambiente utilizando o catalisador H₄SiW₁₂O₄₀. A atividade de H₄SiW₁₂O₄₀ foi comparada com as dos outros HPAs e catalisadores ácidos de Brønsted líquidos, e foi a mais eficiente para a produção de ésteres de alquila com uma gama de cadeia de carbono para a gasolina (C6-C9).

2. Catálise

2.1. Conceitos fundamentais

Catalisador é uma substância que aumenta a taxa de reação, sendo que não é consumida no fim do processo. Os catalisadores são amplamente utilizados na indústria e cerca de 85-90% dos produtos químicos industriais são produzidos com base em processos catalíticos (NORSKOV *et al.*, 2014).

Os catalisadores inorgânicos como óxidos metálicos são bastante utilizados na produção dos principais produtos químicos orgânicos e derivados de petróleo, como combustíveis, produtos petroquímicos e plásticos.

Catalisadores desempenham um papel cada vez mais importante para alcançar um ambiente cada vez mais limpo, através, por exemplo, da destruição de poluentes (como acontece com os conversores catalíticos encontrados nos sistemas de escape de veículos), desenvolvimento de processos industriais com elevada formação do produto de interesse e menos subprodutos indesejáveis, assim como na geração de energia limpa, em células de combustível (SHRIVER & ATKINS, 2009).

Do ponto de vista químico, o conceito de catalisador está intimamente ligado ao mecanismo da reação química, ou seja, o catalisador é capaz de acelerar a taxa da reação ou alterar a seletividade da reação para diferentes produtos em comparação à mesma reação sem a presença do catalisador.

Ao considerar os caminhos de uma reação hipotética que leva à formação de determinados produtos, a energia de ativação para a reação considerada é definida como a barreira da energia que deve ser ultrapassada pelo sistema, de modo que os produtos sejam formados na reação. Para se transformarem em produtos, as moléculas devem superar a barreira de energia representada por energia de ativação (CHORKHENDORFF & NIEMANTSVERDIET, 2003).

O papel do catalisador é, portanto, modificar estes perfis de energia, para que caminhos de reação alternativos, com menor energia de ativação em relação

ao sistema não catalisado, possam ser oferecidos, resultando em elevadas taxas de reação, nas mesmas condições reacionais.

Em suma, a presença de catalisador afeta aspectos cinéticos da reação, diminuindo a energia de ativação, sem, no entanto, afetar aspectos termodinâmicos da reação (NORSKOV *et al.*, 2014; CHORKHENDORFF & NIEMANTSVERDIET., 2003).

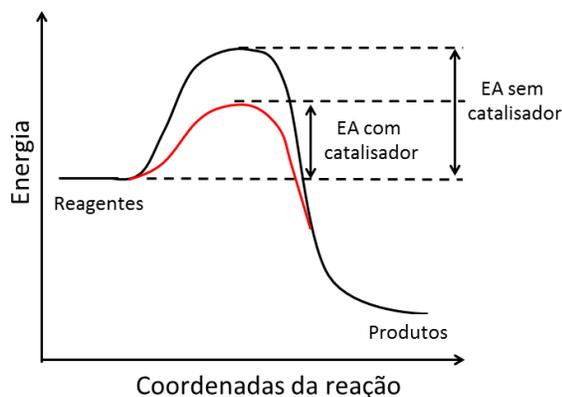


Figura 4: Diagrama de energia para uma reação genérica e o efeito do catalisador no perfil da reação.

Vale salientar que a catálise pode ser homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea, os catalisadores encontram-se na mesma fase que os reagentes, o que significa que ele está presente como soluto em mistura de reação líquida. Na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em fase diferente em relação aos reagentes, ou seja, ele está presente na forma de sólido, enquanto os reagentes encontram-se em fase gasosa e ou em solução (SHRIVER & ATKINS, 2009).

3. Heteropolicompostos

3.1. Breve histórico sobre a sua síntese

O primeiro relato sobre a síntese de polioxometalatos aconteceu em 1826, quando Berzelius obteve um precipitado amarelo, o molibdofosfato de amônio, resultante da reação entre o molibdato de amônio e o ácido fosfórico.

Svanberg e Struve fizeram uso do dodecamolibdofosfato de amônio para a determinação de fósforo, no ano 1848. Em 1858 Struve reportou a síntese de heteromolibdatos de Cr^{3+} e Fe^{3+} . Após a descoberta do ácido dodecatungstosilícico por Marignac em 1858, as composições analíticas destes compostos começaram a ser elucidadas (MOFFAT, 2002; KOURASI *et al.*, 2014).

Em 1908, mais de 750 heteropolicompostos já tinham sido descritos por mais de 250 autores, no entanto, suas estruturas ainda eram desconhecidas. Ainda no mesmo ano de 1908 Miolati tentou explicar a estrutura destes materiais, aplicando a teoria de coordenação iônica e, esta teoria foi ainda mais desenvolvida por Rosenheim, cujas contribuições continuaram durante os anos seguintes (KOURASI *et al.*, 2014; MOFFAT, 2002; KOZHEVNIKOV, 1997; MISONO, 2009).

Em 1933, Keggin elucidou corretamente a estrutura de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir da técnica de difração de Raios-X, tornando-se o primeiro autor a trazer uma descrição explícita sobre a estrutura dos polioxometalatos.

Esta estrutura, apresenta um heteroátomo (P), ligado a 4 oxigênios, formando um tetraedro central. Este tetraedro é cercado por 12 octaedros WO_6 , ligados por partilha de vértices e arestas. Os 12 octaedros compreendem quatro grupos de três octaedros compartilhados, formando tríadas M_3O_{13} , os quais têm vértice comum de oxigênio ligado ao átomo central. Esta estrutura passou a ser designada por estrutura de Keggin, em homenagem ao seu descobridor (NARKHEDE *et al.*, 2015; KOURASI *et al.*, 2014; TIMOFEEVA, 2003).

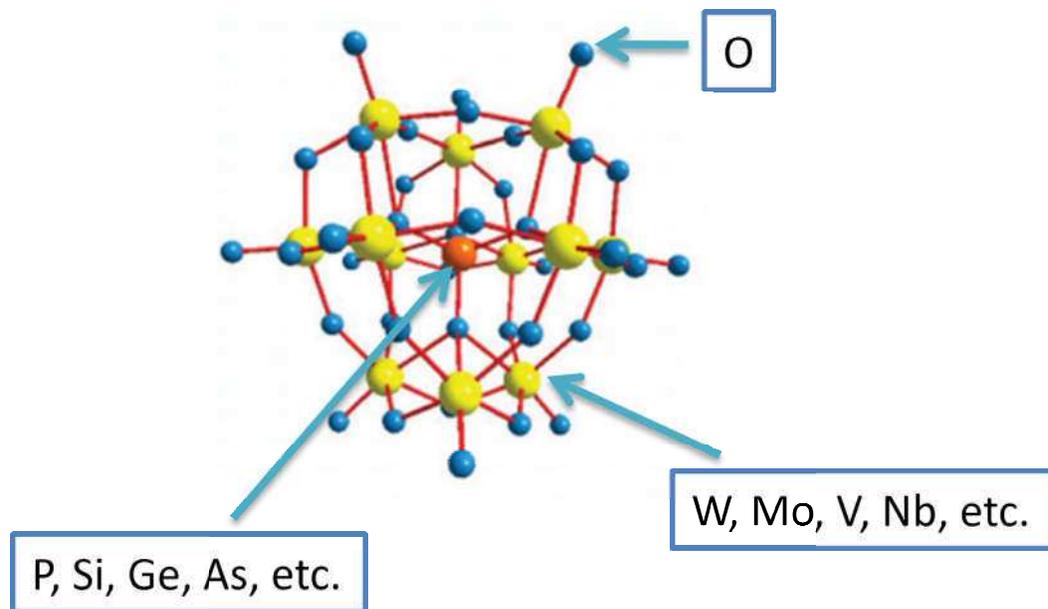


Figura 5: Estrutura básica de um heteropoliânion de Keggin (adaptado de NARKHEDE *et al.*, 2015).

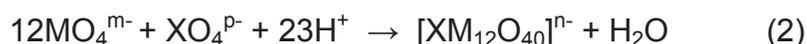
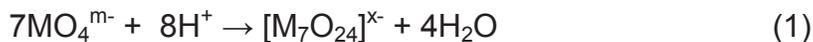
O trabalho de Keggin foi confirmado pelos estudos feitos por Bradley e Illingworth em 1936 baseados no estudo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$. Embora estes resultados fossem apenas baseados na difração de Raios-X de pó, eles foram amplamente suportados pela experiência de um único cristal de Brown e seus colaboradores, reportado no ano 1977 (PATEL, 2013; MOFFAT, 2002).

Em 1948, um pesquisador chamado Evans determinou a estrutura do polioxometalato $[\text{TeMo}_{12}\text{O}_{24}]$ a partir da difração de Raios-x do seu monocristal. Esta estrutura passou a ser designada por Anderson-Evans. Em 1958, uma estrutura do heteropoliânion de fórmula $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ foi reportada por Dawson. No ano 1968 foi descoberta a estrutura de Dexter-Silverton, cuja fórmula é $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ (PATEL, 2013).

Por definição os heteropolicompostos são clústers iônicos de óxidos metálicos de fórmula geral $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$ ou $[\text{XM}_m\text{O}_y]^{q-}$ em que M é um metal de transição no seu estado de oxidação mais elevado (geralmente, V, Mo, W), X é um heteroátomo do grupo principal (geralmente, P, Si, Ge), m e y refere-se aos índices dos elementos, p- e q- são cargas dos complexos. Estes compostos

podem ser chamados de isopoliânions ou heteropoliânions. Isopoliânions não apresentam heteroátomo na sua estrutura, enquanto os heteropoliânions apresentam heteroátomo na sua composição.

A sua síntese consiste na adição de ácidos contendo o heteroátomo desejado à soluções aquosas de oxoânions simples, tal como ilustram as equações no esquema 4:



Esquema 4: Síntese geral de isopoliânions (1) e heteropoliânions (2). (Fonte: (MIZUNO & MISONO, 1996;))

Quando os heteropoliânions se encontram na sua forma protônica, eles são designados por heteropoliácidos (MIZUNO & MISONO, 1996; CAVANI, 1998).

3.2. Heteropoliácidos

3.2.1. Definição e estrutura

Os HPAs são complexos protônicos ácidos e são parte integrante de uma grande classe de compostos chamados de polioxometalatos, constituídos basicamente por clusters de óxidos de metais de transição $(\text{MO}_m)_x$, envolvendo um oxoânion $(\text{XO}_n)_y$ tetraédrico, octaédrico ou mesmo icosaédrico, normalmente formado por um elemento do grupo principal, pertencente ao bloco p, formando uma estrutura aniônica compacta (estrutura primária) (CAVANI, 1998).

Os polioxometalatos podem apresentar diversas estruturas, dentre as quais, destacam-se as estruturas de Keggin, Dawson, Anderson e Silverton, sendo que sua diferença baseia-se nos arranjos e fórmulas (**Tabela 3**).

Tabela 3: Heteropoliânions mais comuns (adaptado de NARKHEDE, 2015; PATEL, 2013).

Tipo	Fórmula molecular	Razão X/M	Unidade	Grupo central	X ⁿ⁺
Keggin	X ⁿ⁺ M ₁₂ O ₄₀ ⁽⁸⁻ⁿ⁾⁻	1:12	M ₃ O ₁₃	XO ₄	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺
Dawson	X ₂ ⁿ⁺ M ₁₈ O ₆₂ ⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾⁻	2:18	M ₃ O ₁₃	XO ₄	P ⁵⁺ , As ⁵⁺
Anderson	X ⁿ⁺ M ₆ O ₂₄ ⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻	1:6	M ₂ O ₁₀	XO ₆	Te ⁺⁶ , I ⁷⁺
Waugh	X ⁿ⁺ M ₉ O ₃₂ ⁽¹⁰⁻ⁿ⁾⁻	1:9	M ₃ O ₁₃	XO ₆	Mn ⁴⁺ , Ni ⁴⁺
Silverton	X ⁿ⁺ M ₁₂ O ₄₂ ⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻	1:12	M ₂ O ₉	XO ₁₂	Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺

Vale salientar que a primeira e mais estudada estrutura é o heteropoliânion de Keggin, tipicamente representado pela fórmula XM₁₂O₄₀³⁻. Geralmente o cluster óxido (MO_m)_x é formado por elementos de transição como molibdênio e tungstênio e, em casos menos frequentes por Vanádio, Nióbio, Tântalo, comumente no seu estado de oxidação mais elevado (d⁰, d¹).

O oxoânion central (XO_n)_x é basicamente formado por heteroátomos como P⁵⁺, As⁵⁺, Si⁴⁺, Ge⁴, etc. O ânion de Keggin apresenta um tetraedro central XO₄, cercado por 12 octaedros MO₆, ligados por partilha de vértices e arestas.

Os 12 octaedros compreendem quatro grupos de três octaedros compartilhados, formando tríadas M₃O₁₃, os quais têm vértice comum de oxigênio ligado ao átomo central (KOZHEVNIKOV, 1997; KOURASI *et al.*, 2014).

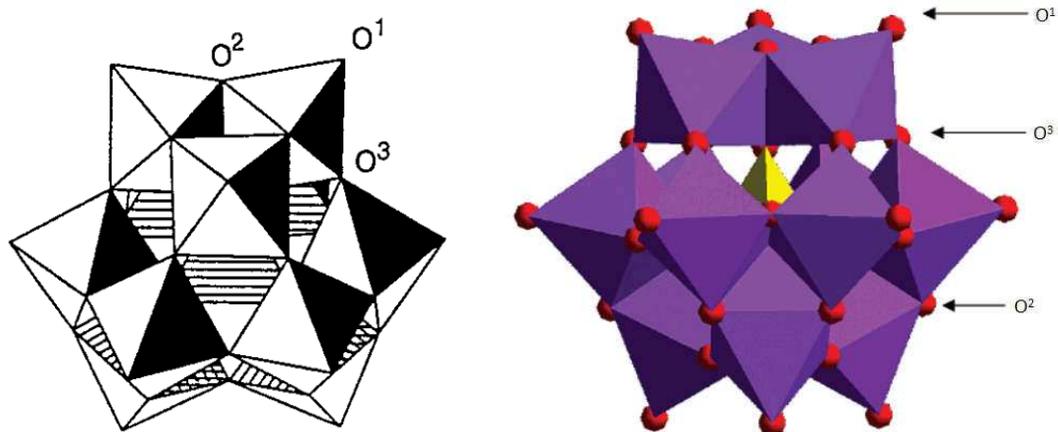


Figura 6: Estrutura do ânion de Keggin $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$; Oxigênio terminal (O^1); Oxigênio em ponte entre octaedros da mesma tríada M_3O_{13} (O^2) Oxigênio em ponte entre octaedros de tríadas M_3O_{13} diferentes (O^3) (adaptado de KOZHEVNIKOV, 1997; GANAPATHY, 2002).

Entre uma vasta variedade de HPAs, os da série de Keggin têm recebido especial atenção devido à sua fácil síntese e a forte acidez de Brønsted, sendo assim, são amplamente utilizados em numerosas reações catalisadas por ácido (MISONO, 1987; HABER et al., 2003; YADAV, 2005).

A estrutura primária do ânion de Keggin é constituída de um grande poliânion, cuja composição atômico/molecular é responsável pelas propriedades físico-químicas do heteropoliácido. Esta estrutura diz respeito ao arranjo do heteroátomo central e os átomos periféricos (MIZUNO & MISONO, 1994).

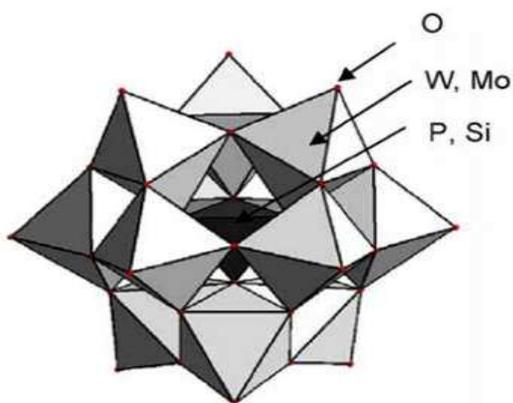


Figura 7: Estrutura primária do ânion de Keggin (Fonte: NARKHEDE *et al.*, 2015; MISONO, 2009).

A estrutura secundária diz respeito ao arranjo tridimensional do poliânion, contra-íons e moléculas. Por exemplo, no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a estrutura secundária é formada por ânions ligados por prótons duplamente hidratatos H_5O_2^+ chamado íon hidroxônio, no caso de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estes íons ligam quatro ânions de Keggin através de ligações de hidrogênio com os oxigênios terminais $\text{W}=\text{O}$. O parâmetro da célula é obtido pelo empacotamento de cada ânion formando uma estrutura cúbica de corpo centrado (**Figura 8**).

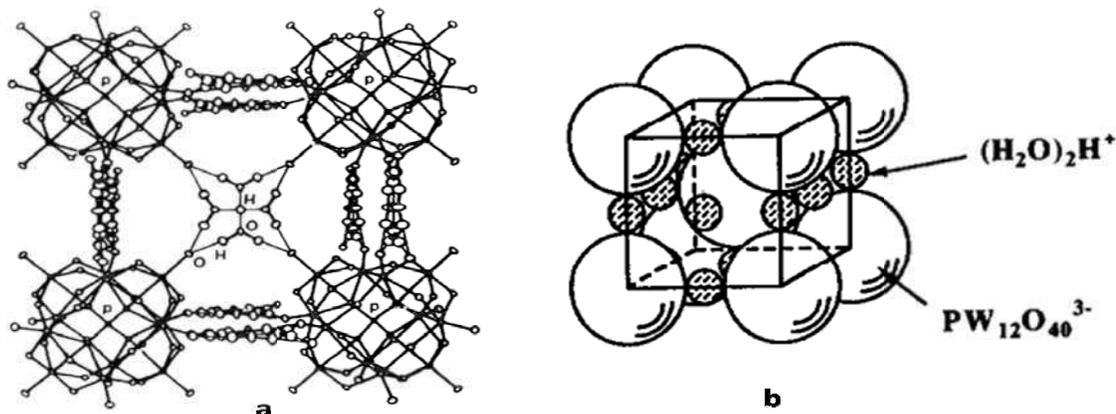


Figura 8: Arranjo de ânions, prótons e moléculas de água no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **(a)** Representação da estrutura secundária do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. **(b)** (Fonte: MIZUNO&MISONO, 1994; MISONO, 2001).

De referir que a estrutura do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, que é o catalisador mais usado no presente trabalho, apresenta o íon H_5O_2^+ cristalograficamente semelhante ao encontrado no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, mas com um íon hidrogênio adicional ligado ao ânion de Keggin, que pode ser representado estequiometricamente como $(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ (MOFFAT, 2002).

A estrutura terciária representa a forma pela qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e está estritamente relacionada com o volume dos poros, área superficial, tamanho das partículas e sua dispersão, distribuição de prótons e cátions.

Pelo fato de a estrutura terciária apresentar esses fatores, ela tem uma grande influência na atividade catalítica desses polioxometalatos, sobretudo em

catálise heterogênea. A adição do contra-cátion apresenta grande influência nas propriedades texturais e químicas.

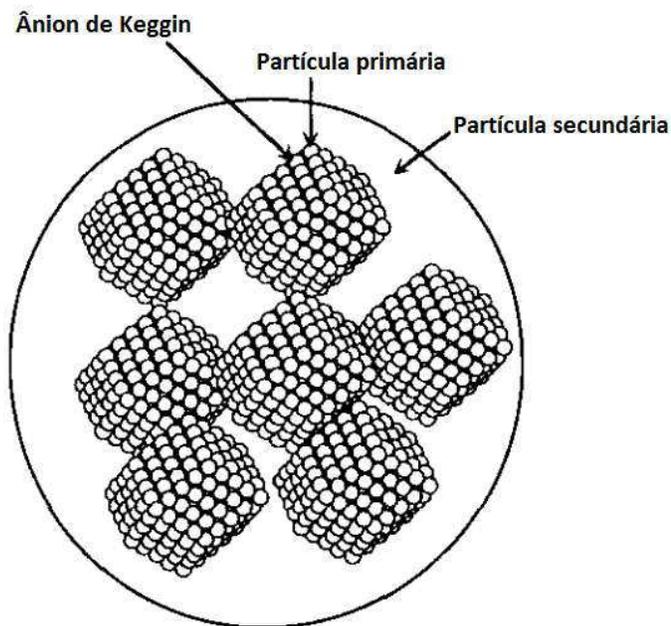


Figura 9: Estrutura terciária do ânion de Keggin (adaptado de OKUHARA et al., 1996).

3.2.2. Vantagens da aplicação de heteropoliácidos como catalisadores

Os HPAs de Keggin apresentam inúmeras vantagens em relação aos catalisadores ácidos tradicionais. Eles catalisam inúmeras reações em fase homogênea e ou heterogênea.

HPAs de Keggin têm acidez de Brønsted muito forte, aproximando-se de superácidos. Em particular, em solventes orgânicos, podem apresentar atividade catalítica molar de 100-1000 vezes superior a do H_2SO_4 . Isso torna possível realizar o processo catalítico a uma menor concentração do catalisador e ou a uma temperatura inferior (SEPÚLVEDA *et al.*, 2005).

A catálise por HPAs evita reações paralelas comuns quando os ácidos contêm outros ânions, como a sulfonação, cloração nitração, etc. HPAs são substâncias cristalinas de fácil manuseio, comparativamente aos ácidos minerais (NARKHEDE *et al.*, 2015).

Além disso, HPAs podem ter sua solubilidade em solventes orgânicos alterada pela substituição dos cátions H_3O^+ por cátions metálicos, os quais, por sua vez, também podem desempenhar um papel importante como ácidos de Lewis. Outro aspecto atraente é sua elevada estabilidade térmica, que permite seu emprego em condições de elevada temperatura (KOYANO *et al.*, 1999).

4. Objetivos

4.1. Objetivo geral

- ✓ Avaliar a atividade catalítica de HPAs nas reações de esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois, visando obter ésteres com alta seletividade em fase homogênea e à temperatura ambiente.

4.2. Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a atividade catalítica de $H_4SiW_{12}O_{40}$ na esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois: metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, *tert*-butanol e álcool benzílico;
- ✓ Estudar o efeito das principais variáveis da reação na atividade do catalisador e na seletividade dos produtos formados, tais como: razão molar substrato : álcool, concentração do catalisador e efeito da temperatura;
- ✓ Avaliar a cinética da reação na presença e ausência do catalisador;
- ✓ Isolar e caracterizar os principais produtos, usando várias técnicas como: espectrometria de massas, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C .

5. Parte experimental

5.1. Reagentes utilizados

Todos os reagentes, solventes e catalisadores utilizados são de grau de pureza analítico, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem o tratamento prévio.

A tabela 4 resume os reagentes, solventes, catalisadores, marca, bem como a pureza dos mesmos.

Tabela 4: Reagentes utilizados na esterificação do ácido levulínico, catalisada por HPAs, em fase homogênea.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
Ácido levulínico	Sigma Aldrich	97
Metanol	Vetec	99,8
Etanol	Sigma Aldrich	99,8
Propan-1-ol	Sigma Aldrich	99,7
Propan-2-ol	Sigma Aldrich	99,5
Butan-1-ol	Sigma Aldrich	99
Butan-2-ol	Sigma Aldrich	99
<i>Tert</i> -Butanol	Sigma Aldrich	99
Álcool Benzílico	Sigma Aldrich	99
Acetonitrila	Dinâmica	99,5
Acetato de etila	Alphatec	99,5
Tolueno	Sigma Aldrich	99,8
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Sigma Aldrich	99,9
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	Sigma Aldrich	99,9
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Sigma Aldrich	99,9
Ácido p-tolueno sulfônico	Sigma Aldrich	98,5
H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	98

5.2. Procedimento utilizado para a esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois

As reações foram realizadas em um reator tritubulado, com capacidade em volume de 25 mL, com septo de amostragem, em banho termostatizado, sob agitação magnética e acoplado ao condensador de refluxo (**Figura 10**). As reações foram preparadas dissolvendo-se 8,84 mmol do ácido levulínico (nas condições otimizadas à temperatura ambiente), com 156 mmol do etanol. Em seguida, adicionou-se 8 mol% do catalisador. Para o caso das reações conduzidas à elevadas temperaturas, foi adicionado 0,5 mL do tolueno como padrão interno (PI) e o volume final da reação foi de 10 mL.

O progresso das reações foi monitorado por retirada periódica de alíquotas (2 h), durante 8 h da reação, e analisadas em cromatógrafo a gás. As alíquotas foram recolhidas usando uma seringa de polipropileno, com agulha catéter 8 mm, transferidas para vials com capacidade de 2 mL, para posterior análise por CG. Vale ressaltar que as reações não catalíticas (branco) foram conduzidas nas mesmas condições das catalíticas.



Figura 10: Sistema utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico.

5.3. Equipamentos e técnicas utilizados

Para efeitos do monitoramento da cinética e análise quantitativa das reações de esterificação do ácido levulínico, foi utilizado o cromatógrafo a gás GC-2010 plus da marca Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), acoplado ao detector de ionização de chama (FID). As condições de análise foram as seguintes: Rampa de aquecimento (80 $^{\circ}\text{C}$), taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (10 min); injetor (250 $^{\circ}\text{C}$); detector (250 $^{\circ}\text{C}$); gás de arraste H_2 .



Figura 11: Cromatógrafo a gás GC-2010 Plus da Shimadzu.

5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR) dos produtos da esterificação do ácido levulínico, foram obtidos na faixa de 219 a 4179 cm^{-1} no equipamento variam 660-IR.

5.3.2. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM)

As análises foram realizadas num espectrômetro de massas Shimadzu MS-QP5050A acoplado a um cromatógrafo a gás Shimadzu 17A. As condições de análise foram as mesmas usadas no cromatógrafo a gás. Como gás de arraste, foi usado o Hélio (fluxo de 1,6 mL/ min). As temperaturas de interface CG-EM e do analisador de massas foram 260 °C e 270 °C, respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi realizada no intervalo de 50-600 m/z.

5.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAM MERCURY 300. Como solvente foi usado o Clorofórmio deuterado (CDCl_3), adquirido da Sigma-Aldrich.

5.4. Separação dos produtos

Os produtos da esterificação do ácido levulínico foram separados por cromatografia em coluna (CC) utilizando sílica gel 60 da Merk, com granulometria de 70-230 mesh. Os solventes utilizados como eluentes foram hexano e acetato de etila, na proporção estequiométrica de 3:1. Após os produtos terem sido isolados, suas estruturas foram confirmadas com auxílio das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C ; IV e CG-EM.

5.5. Determinação da força ácida dos catalisadores

A acidez dos catalisadores foi medida com base em titulação potenciométrica, como descrito por Pizzio *et al* (2003). A variação do potencial do eletrodo foi medida com um potenciômetro (ou seja, Bel, modelo W3B). Tipicamente, uma solução contendo uma quantidade adequada do catalisador ácido foi dissolvida em acetonitrila, agitada durante 3 h e foi titulada com uma solução de *n*-butilamina em tolueno (c.a 0,025 mol.L⁻¹).

5.6. Análises quantitativas

As reações foram monitoradas por análise em cromatógrafo a gás com alíquotas de 1 mL retiradas em intervalos de duas horas. Os valores da conversão foram estimados com base na área do pico cromatográfico do ácido levulínico remanescente e foi comparada com as áreas obtidas na curva analítica do modelo obtido por análise de regressão linear, construída com soluções preparadas dissolvendo-se o ácido levulínico na faixa de concentração de 0,11 a 1,247 mol/L. A equação linear da curva obtida relaciona a área do pico do ácido levulínico obtido no CG com a sua respectiva concentração, tal como ilustra a figura 12.

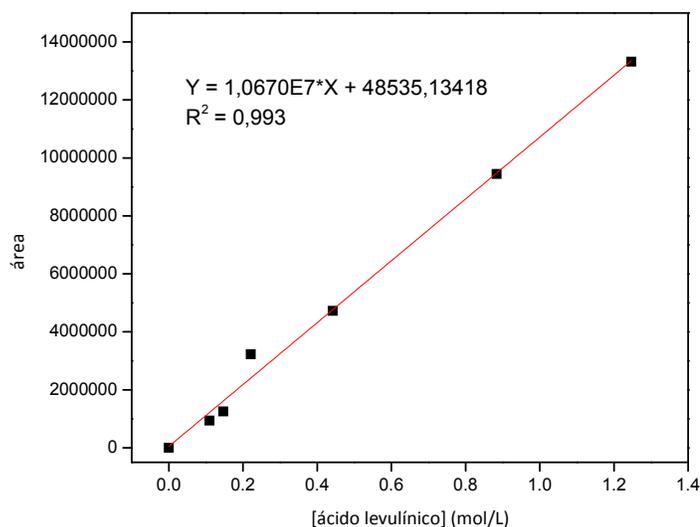


Figura 12: Curva analítica construída para análise quantitativa por CG

Vale salientar que os valores da seletividade do produto foram estimados com base na área do pico cromatográfico do levulinato de etila corrigida por um fator de correção determinado experimentalmente. Isto foi feito injetando no CG o ácido levulínico e o levulinato de etila na mesma concentração, de forma a comparar suas respostas analíticas.

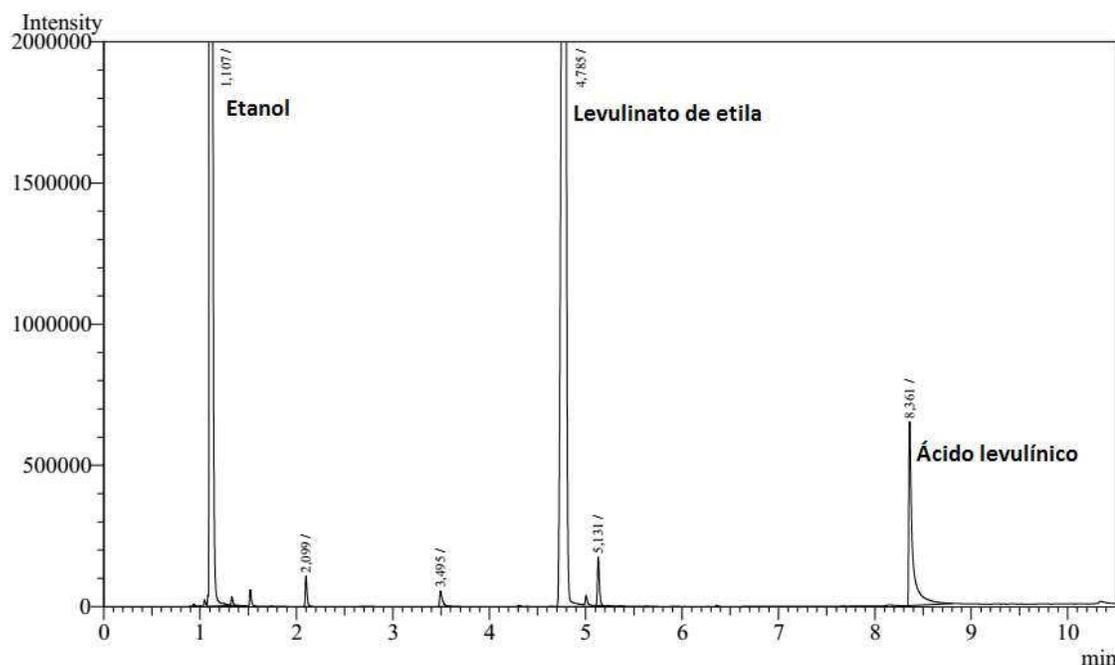


Figura 13: Cromatograma da amostra retirada durante a reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, gerada por CG-DIC.

Vale salientar que o ácido levulínico tinha uma pureza de 97%, razão pela qual, no cromatograma aparecem picos referentes às impurezas do substrato.

5.7. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de esterificação do ácido levulínico

A porcentagem de conversão do ácido levulínico foi determinada utilizando a curva analítica que leva em consideração a área remanescente do substrato em cada cromatograma e a área do produto formado, de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \frac{C_s}{C_o} \times 100$$

Equação 1: Cálculo da conversão do substrato.

Onde:

C_s é a concentração final do ácido levulínico, obtida a partir da curva analítica.

C_o é a concentração inicial do ácido levulínico

5.8. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos da esterificação do ácido levulínico

A seletividade dos produtos da esterificação do ácido levulínico foi calculada com base na seguinte equação:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi}}{\sum A_{\text{produtos}}} \right)$$

Equação 2: Cálculo da seletividade para o produto.

Onde:

A_{pi} refere-se à área dos produtos de interesse e $\sum A_{\text{produtos}}$ é a soma das áreas dos picos de todos produtos observados no cromatograma.

6. Resultados e discussão

6.1. Avaliação do efeito da natureza do catalisador na esterificação do ácido levulínico com etanol

Como forma de encontrar as melhores condições reacionais para a conversão do ácido levulínico em levulinatos, vários parâmetros foram avaliados, como a proporção molar do ácido:álcool, temperatura, quantidade do catalisador assim como a natureza do catalisador.

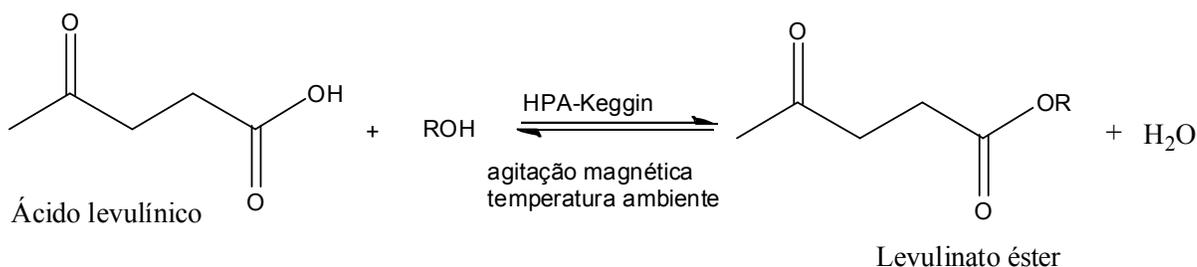
Todas as reações de esterificação do ácido levulínico com álcoois foram conduzidas a velocidade de agitação de 450 rpm. De acordo com a literatura, a

conversão do ácido levulínico independe da velocidade de agitação, excepto nos casos em que a velocidade está abaixo de 200 rpm, já que abaixo dessa velocidade o catalisador não fica bem distribuído no interior do reator, o que pode afetar a taxa de conversão da reação.

Anteriormente, foi verificado que o catalisador $H_3PW_{12}O_{40}$ demonstrou uma alta atividade catalítica em reações à temperatura ambiente, tal como é o caso das reações de cetalização de glicerol e esterificação de ácidos graxos (DA SILVA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2010).

Além de ser uma matéria prima renovável, como ácidos graxos previamente estudados no Grupo de Catálise, o ácido levulínico tem uma característica que o distingue de outros ácidos carboxílicos. Ele possui um grupo carbonila de cetona que poderia sofrer reações concorrentes catalisadas por ácidos, como reações de condensação ou lactonização, que poderiam comprometer a seletividade da reação.

Deste modo, nosso principal objetivo era avaliar a reatividade do ácido levulínico catalisada por HPAs, à temperatura ambiente.



Esquema 5: Esterificação do ácido levulínico, catalisada por HPAs de Keggin, à temperatura ambiente.

Nestas reações, o levulinato de etila foi obtido como produto único (ca. 97% de seletividade). Produtos secundários como angélica lactona, γ -valerolactona, assim como aldeídos, não foram observados.

A esterificação do ácido levulínico exige a presença do catalisador ácido de Brønsted, para permitir a protonação do carbono da carbonila carboxílica, e

aumentar sua eletrofilicidade, de forma a que o carbono eletrofílico seguidamente seja atacado pelo par de elétrons do oxigênio do etanol. Isto resulta em um íon oxônio, que posteriormente é eliminado como água, formando-se o éster (PASCUALE *et al.*, 2012).

Um fator preponderante nas reações de esterificação do ácido levulínico é o tempo da reação, isto porque torna-se necessário que a reação atinja a maior conversão em menor tempo de reação possível. No presente caso, escolheu-se primeiramente 8 h da reação, baseando-se em reações anteriores com outros substratos ácidos.

Até onde se sabe, não há dados sobre a ação de HPAs homogêneos na esterificação do ácido levulínico. Sendo assim, primeiramente foram realizados testes catalíticos dos três HPAs mais comuns, nomeadamente, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ na esterificação do ácido levulínico com etanol, (proporção ácido:álcool, 1:18), à temperatura de 333 K onde foi possível constatar uma conversão significativa do ácido levulínico em levulinato de etila (ca. 85%).

A Figura 14 mostra as curvas cinéticas das reações de esterificação do ácido levulínico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$.

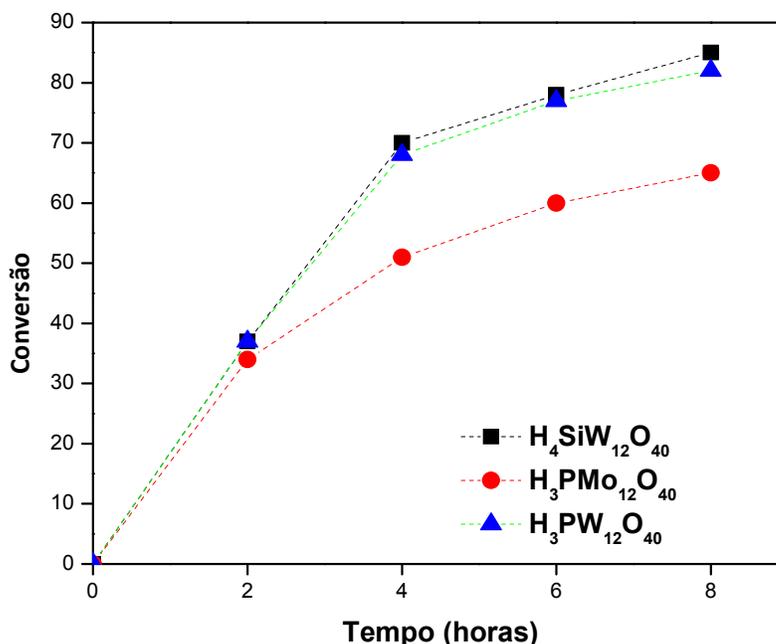


Figura 14: Esterificação do ácido levulínico com etanol, catalisada por H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀ e H₃PMo₁₂O₄₀.^a

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol); etanol (156 mmol); catalisador (1 mol% de cátions H⁺ em relação ao ácido); temperatura (333 K); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL); razão molar ácido:etanol (1:18).

De acordo com Cavani *et al* (1998), a força ácida dos heteropoliácidos na forma cristalina, assim como em solução, diminui na ordem H₃PW₁₂O₄₀ > H₄SiW₁₂O₄₀ ≥ H₃PMo₁₂O₄₀ > H₄SiMo₁₂O₄₀ e apresentam elevada estabilidade térmica, podendo-se decompor a 738 K, 718 K, 648 K e 623 K, respectivamente.

Os HPAs são potenciais candidatos nas reações de esterificação do ácido levulínico, devido à sua elevada acidez em relação aos ácidos minerais como o H₂SO₄, HCl e H₃PO₄. Processos catalíticos utilizando HPAs como catalisadores ácidos sólidos têm muitas vantagens sobre a catálise ácida homogênea. Eles são menos corrosivos, baratos e ambientalmente amigáveis, apresentando menos problemas de eliminação (PASCUALE *et al.*, 2012).

A esterificação do ácido levulínico com álcoois poderia prosseguir, mesmo sem a presença do catalisador, isto porque o ácido levulínico apresenta uma acidez muito forte, capaz de catalisar a própria reação (FERNANDES *et al.*,

20012). Entretanto, nas condições estudadas, a reação em branco, demonstrou a conversão do ácido levulínico de até 3%.

A partir dos dados da figura 14, pode-se notar que sob a mesma concentração de íons H^+ , os catalisadores de tungstênio mostraram-se mais ativos em relação ao do molibdênio. Este resultado mostra uma concordância com os valores de pKas descritos na literatura, para estes HPAs (TIMOFEEVA, 2003).

Depois disso, avaliou-se a atividade catalítica de diferentes catalisadores ácidos de Brønsted ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$, H_2SO_4 e ácido p-toluenosulfônico), na esterificação do ácido levulínico com etanol, sob condições suaves (i.e. 298 K, **Figura 15**). Vale destacar que estes resultados referem-se a catalisadores totalmente solúveis no meio reacional (catálise homogênea). Tal como foi verificado nas reações à 333 K, nas reações conduzidas a 298K, os catalisadores de tungstênio mostraram-se de novo os mais ativos.

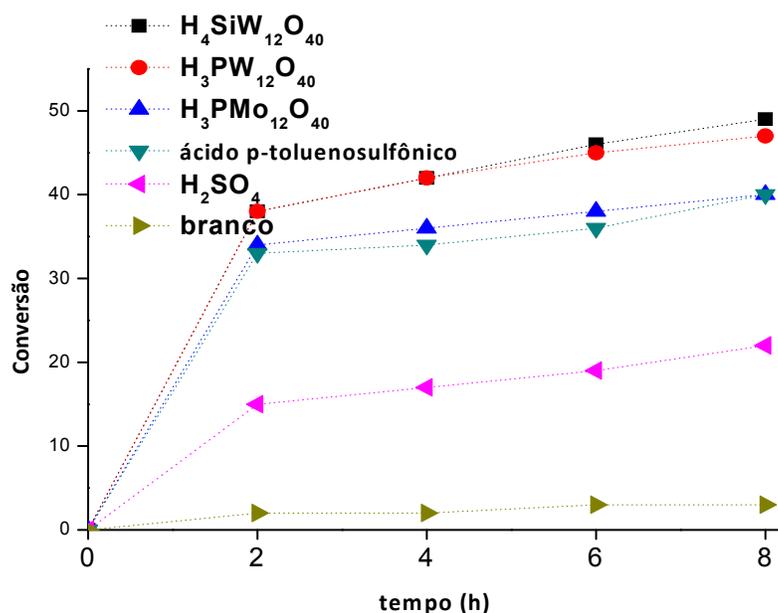


Figura 15: Curvas cinéticas da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, à temperatura ambiente, na presença de diferentes catalisadores.^a

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol); etanol (156 mmol); catalisador (1 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL); razão molar ácido:etanol (1:18).

Como se pode ver na Figura 15, todos catalisadores apresentaram maior taxa de conversão em relação à reação não catalisada, sendo que a reação foi significativamente mais rápida na presença dos HPAs, com especial destaque para o $H_4SiW_{12}O_{40}$ (ca. 50% de conversão), durante 8 h da reação. A ordem da atividade catalítica dos catalisadores testados foi: $H_4SiW_{12}O_{40}$ > $H_3PW_{12}O_{40}$ > $H_3PMo_{12}O_{40}$ ≥ ácido *p*-toluenosulfônico > H_2SO_4 . Esta maior atividade catalítica dos HPAs pode ser justificada pela sua maior acidez de Brønsted, comparativamente aos ácidos minerais.

Tabela 5: Efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico.^a

Exp.	Catalisador	% conversão
1	Branco	3
2	$H_3PMo_{12}O_{40}$	40
3	$H_4SiW_{12}O_{40}$	49
4	$H_3PW_{12}O_{40}$	47
5	Ácido <i>p</i> -toluenosulfônico	40
6	H_2SO_4	22

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol); etanol (156 mmol); catalisador (1 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL); razão molar ácido:etanol (1:18).

Fazendo uma comparação entre o ácido *p*-toluenosulfônico e ácido sulfúrico, nota-se que a reação na presença do primeiro atingiu maior rendimento em levulinato de etila, podendo sua atividade catalítica se equiparar à do $H_3PMo_{12}O_{40}$ nas mesmas condições reacionais. A maior atividade catalítica do ácido *p*-toluenosulfônico em relação ao ácido sulfúrico, provavelmente tenha a ver com sua maior acidez no meio alcoólico, já que foram respeitadas as mesmas concentrações de íons H^+ .

6.2. Determinação da força ácida dos catalisadores

A força ácida dos catalisadores ácidos de Brønsted foi determinada por titulação potenciométrica com *n*-butilamina (**Figura 16**).

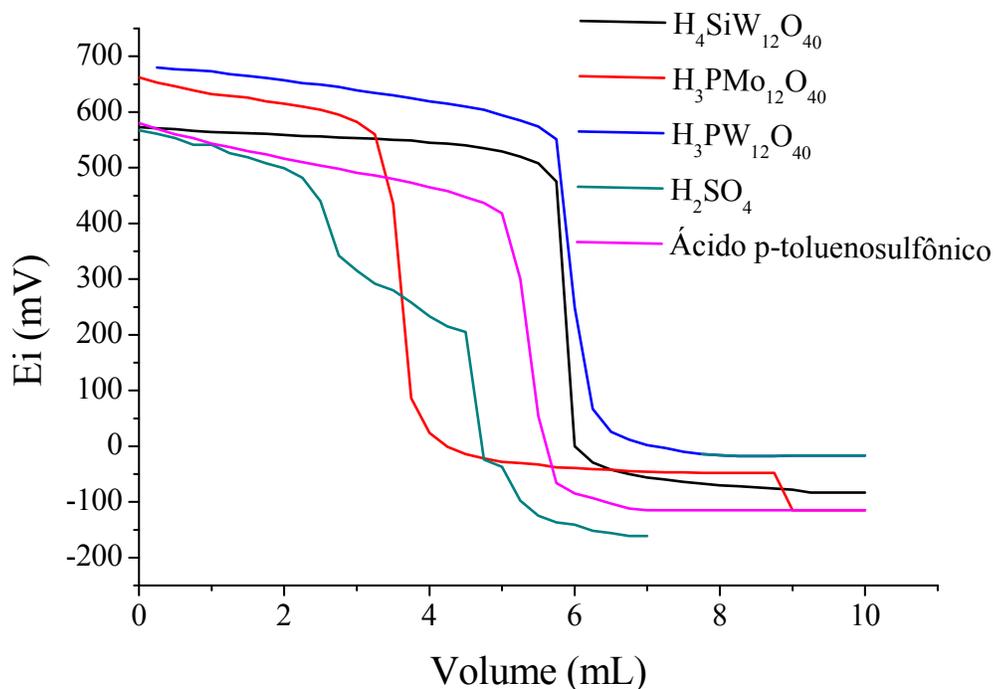


Figura 16: Titulação potenciométrica de catalisadores ácidos HPAs, H_2SO_4 e ácido *p*-toluenosulfônico com *n*-butilamina.

A medição do potencial elétrico inicial (E_i), permite avaliar a força ácida dos sítios ácidos do catalisador, como $E_i > 100$ mV (sítios muito fortes); $0 < E_i < 100$ mV (sítios fortes); $-100 < E_i < 0$ (sítios fracos) e $E_i < -100$ mV (sítios muito fracos) (PIZZIO *et al.*, 2003).

Como se pode constatar na Figura 16, todos catalisadores têm sítios ácidos bastante fortes e, portanto, tiveram seus prótons totalmente titulados com *n*-butilamina. A tendência da força ácida dos catalisadores segue a seguinte ordem: $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > \text{ácido } p\text{-toluenosulfônico} > H_2SO_4$. No entanto, o catalisador $H_4SiW_{12}O_{40}$ mostrou uma taxa de conversão do ácido mais elevada, em relação aos outros dois HPAs (i.e. $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$) e, isto sugere que o átomo adenda presente no ânion de Keggin exerce qualquer influência na atividade catalítica.

Supõe-se ainda que a maior carga negativa do heteropoliânion, isto é, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ versus $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, pode favorecer a estabilidade do intermediário protonado, formado durante a reação de esterificação e, portanto, mesmo sendo um ácido mais fraco do que o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o catalisador mais eficiente.

Vale salientar que durante a reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, utilizando o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador, foi possível observar a mudança da cor do catalisador, de amarelo para verde, o que sugere que o molibdênio sofre redução no meio reacional, o que pode afetar negativamente sua atividade catalítica.

6.3. Avaliação do efeito da quantidade do catalisador $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ na esterificação do ácido levulínico com etanol

O efeito da quantidade do catalisador $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foi investigado como forma de otimizar a reação de esterificação do ácido levulínico.

A concentração do catalisador não influi no equilíbrio da reação, de modo que é razoável esperar que a sua variação não altere a taxa de conversão. No entanto, o propósito deste teste foi de estabelecer uma quantidade de catalisador que pudesse proporcionar elevadas taxas de conversão, num curto intervalo de tempo, independentemente de o equilíbrio ter sido alcançado ou não.

Foram investigadas razões molares que variam entre 0,5 mol% até 8 mol%, à temperatura ambiente, em 8 h da reação e a uma razão molar ácido:etanol de 1:18. As curvas cinéticas descritas na Figura 17 mostram que o aumento da concentração do catalisador, resultou em elevadas taxas de conversão.

No entanto, independentemente da quantidade de catalisador, as maiores conversões foram observadas nas primeiras duas horas de reação, sendo que no tempo subsequente, apenas foi observado um aumento ligeiro nas taxas de conversão. Provavelmente, a desativação do catalisador após duas horas da

reação esteja ligada à formação de elevada quantidade de água no meio reacional, resultante da formação do éster.

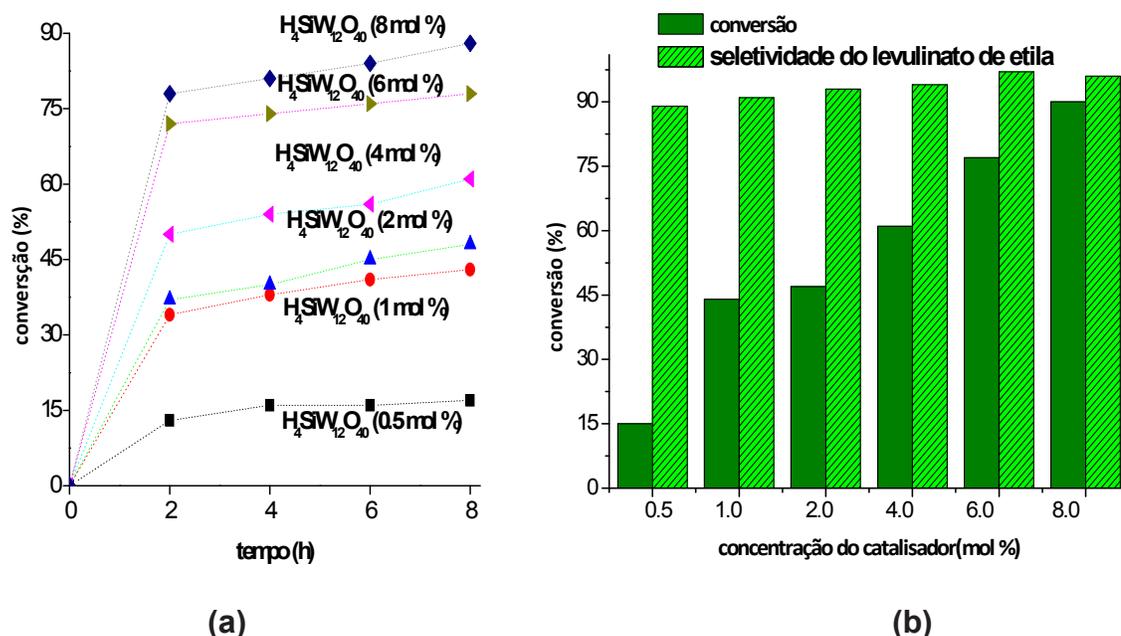


Figura 17: Efeito da quantidade do catalisador na esterificação do ácido levulínico (a). Seletividade do produto na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$ (b).^a

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol); etanol (156 mmol); catalisador (0,5-8 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL); razão molar ácido:etanol (1:18).

Vale salientar que a seletividade praticamente manteve-se inalterada, independentemente da concentração do catalisador (**figura 17 b**).

Como pode ser visto na Figura 17 (a), a presença de 8 mol% de $H_4SiW_{12}O_{40}$ mostrou uma atividade catalítica ótima (ca. 88%), o que pode ser justificado pelo fato de os 8 mol% de $H_4SiW_{12}O_{40}$ fazerem com que os prótons estejam disponíveis em quantidade suficiente para permitir maior taxa de conversão do ácido levulínico em levulinato de etila.

Uma quantidade excessiva do catalisador ácido, pode causar reações indesejadas, como a desidratação do álcool ou mesmo à formação do éter

(NANDIWALE *et al.*, 2013). No entanto, no presente sistema catalítico, elevada seletividade do levulinato de etila foi verificada, ou seja, não houve reações indesejadas e, portanto, 8 mol% do catalisador foi encontrado como ótimo para ser utilizado nos os testes catalíticos subsequentes.

Note que a taxa de conversão nas reações cuja quantidade de catalisador está abaixo de 2 mol% é relativamente baixa, o que pode estar aliado a menor disponibilidade de prótons no meio reacional.

Tabela 6: Efeito da concentração do catalisador e seletividade do produto.^a

Exp.	[catal] (mol%)	Conversão	Seletividade
1	0,5	17	89
2	1	43	91
3	2	48	93
4	4	61	94
5	6	78	97
6	8	88	96

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol); etanol (156 mmol); catalisador (0,5-8 mol% de cátions H⁺ em relação ao ácido), temperatura (298 K), tempo de reação (8 h), volume da reação (10 mL), razão molar ácido:etanol (1:18).

6.4. Avaliação do efeito da razão molar entre o ácido levulínico e etanol, na reação de esterificação catalisada por H₄SiW₁₂O₄₀

A reação de esterificação do ácido levulínico é uma reação reversível, e portanto, a alta taxa de conversão do ácido levulínico só pode ser alcançada se a reação inversa for minimizada, ou seja, pela remoção da água como produto secundário ou usando o excesso do etanol. Como no sistema reacional não é fácil remover água, já que seu ponto de ebulição (373 K) é elevado em relação ao ponto de ebulição do etanol (351 K), é conveniente usar o excesso do etanol, de forma acelerar a reação direta (NANDIWALE *et al.*, 2013).

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um excesso de etanol desloca o equilíbrio da reação de esterificação no sentido da formação do levulinato de etila (MELERO *et al.*, 2008).

Para avaliar a eficiência do catalisador $H_4SiW_{12}O_{40}$, a razão molar entre ácido levulínico e etanol variou entre 1:1 a 1:18, nas condições reacionais de 8 mol% do catalisador em relação ao ácido, durante 4 h da reação a 298 K.

Vale salientar que pelo fato de se ter constatado que as primeiras horas da reação é que proporcionam maior taxa de conversão do ácido, achou-se razoável avaliar o efeito da proporção estequiométrica dos reagentes em apenas 4 h da reação.

As curvas cinéticas relacionadas com o efeito da razão molar ácido e etanol, encontram-se representadas na figura 18.

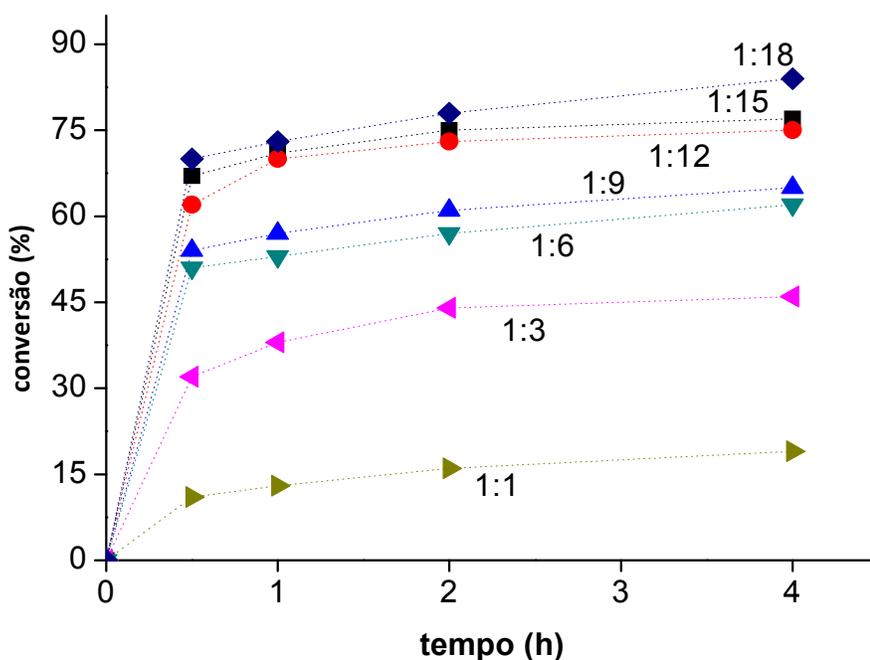


Figura 18: Efeito da estequiometria dos reagentes na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$.^a

^aCondições reacionais: catalisador (8 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (4 h); volume da reação (10 mL).

Como se pode constatar na Figura 18, o aumento da quantidade do álcool em relação ao ácido, aumenta as taxas de conversão na reação. Isso deve estar aliado ao fato de a reação de esterificação do ácido levulínico ser uma reação reversível e, o excesso do etanol favorecer a formação do éster.

Uma quantidade do álcool demasiadamente excessiva pode resultar em baixas taxas de conversão, devido a limitação da transferência de massa (NANDIWALE, *et al.*, 2013). Portanto, no presente caso a razão molar ácido:álcool de 1:18 foi encontrada como ótima para os testes subsequentes (**Tabela 7**).

Tabela 7: Efeito da variação da proporção estequiométrica ácido/álcool.^a

Exp.	Razão molar ácido/álcool	Conversão
1	1:1	19
2	1:3	46
3	1:6	62
4	1:9	65
5	1:12	75
6	1:15	77
7	1:18	84

^aCondições reacionais:catalisador (8 mol% de cátions H⁺ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (4 h); volume da reação (10 mL).

6.5. Avaliação do efeito do álcool na esterificação do ácido levulínico catalisada por H₄SiW₁₂O₄₀

A esterificação do ácido levulínico pode sofrer influência da natureza do álcool, devido a posição do grupo hidroxila na cadeia carbônica. Dependendo do impedimento estérico no grupo hidroxila, o ataque ao grupo carbonila do ácido pode ser menos eficiente, o que conseqüentemente pode resultar numa menor taxa de conversão do ácido em ésteres. Este efeito foi avaliado empregando-se vários tipos de álcoois, desde álcoois primários, secundários e terciários, contendo grupos alquil, até aos álcoois contendo grupos arila.

A Figura 19 mostra o efeito dos vários álcoois empregados na esterificação do ácido levulínico, bem como a seletividade dos ésteres formados.

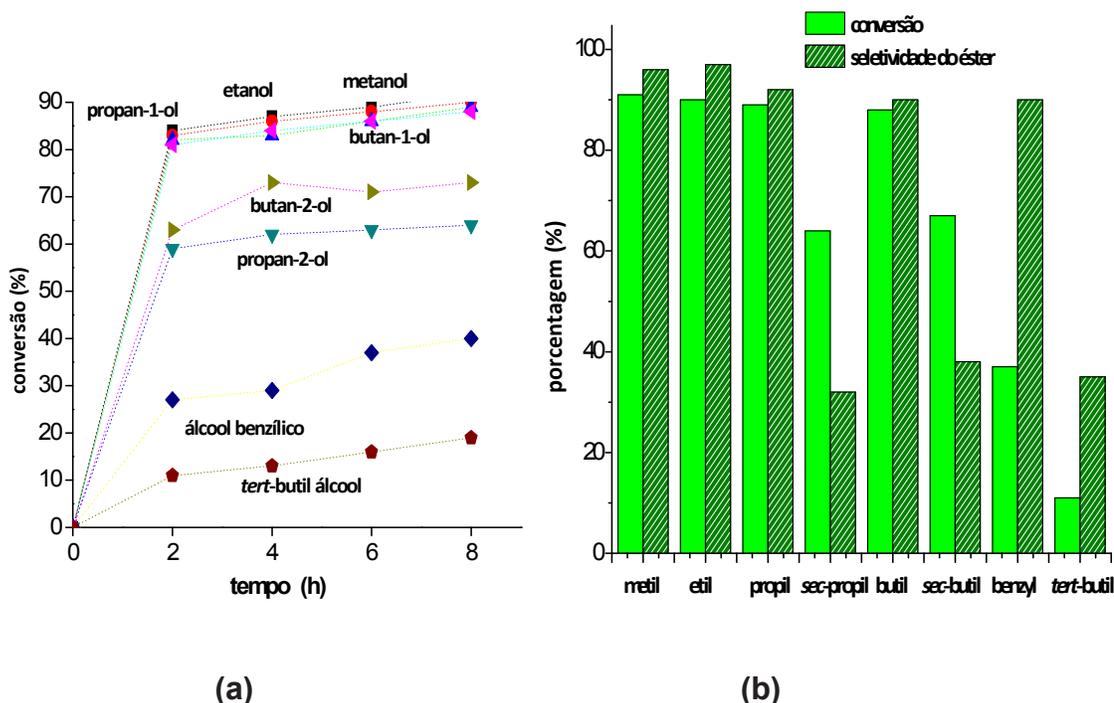


Figura 19: Efeito do álcool (a) e seletividade do éster (b), na reação de esterificação do ácido levulínico catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$.^a

^aCondições reacionais: catalisador (8 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL).

Note que nas reações de esterificação, o tamanho da cadeia pode exercer alguma influência na taxa de conversão, ou seja, o aumento da cadeia carbônica pode causar uma diminuição na taxa de conversão do ácido levulínico em ésteres. Nos testes catalíticos efetuados, pode-se constatar que os álcoois de cadeia curta, proporcionaram uma taxa de conversão bastante elevada (ca. 90%), o que de alguma forma esses resultados são atraentes, dado que os ésteres formados possuem uma cadeia carbônica propícia para serem usados como aditivos de gasolina.

Por outro lado, quando os álcoois secundários e terciários foram usados como reagentes, sua conversão em respectivos ésteres foi menor. Esta diminuição foi bastante pronunciada, quando se compara, por exemplo, a taxa de

conversão dos álcoois butílicos (isto é, 90, 70 e 12% de conversão foi alcançado nas reações com *n*-butila, *sec*-butila e *tert*-butila, respectivamente (**Figura 19b**).

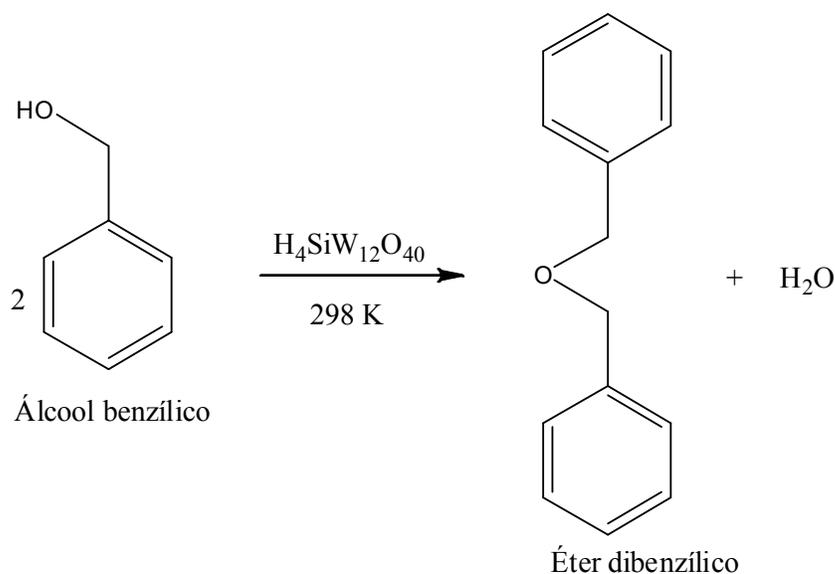
Supõe-se que a ação do catalisador é protonar o grupo carbonila do ácido, aumentando sua eletrofilicidade e, por conseguinte permitir um fácil ataque nucleofílico pelo grupo hidroxila do álcool. No entanto, quando o grupo hidroxila do álcool estiver estericamente impedido, o ataque do carbono carbonílico do ácido protonado é menos eficiente, resultando em menores taxas de conversão (**Tabela 8**).

Tabela 8: Efeito do álcool e seletividade do produto.^a

Exp.	Álcool	pKa	Conversão	Seletividade
1	Metanol	15,5	92	92
2	Etanol	15,9	90	97
3	Propan-1-ol	16,1	89	92
4	Propan-2-ol	17,1	64	38
5	Butan-1-ol	16,1	88	90
6	Butan-2-ol	17,6	73	38
7	<i>Tert</i> -butanol	19,2	19	35
8	Álcool benzílico	15,4	40	90

^aCondições reacionais: catalisador (8 mol% de cátions H⁺ em relação ao ácido); temperatura (298 K); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL).

É importante frisar que a esterificação do ácido levulínico com álcool benzílico foi altamente seletiva, embora sua conversão fosse baixa (ca. 38%). Um produto inesperado, foi obtido no meio reacional, a partir da desidratação das moléculas do álcool, o éter dibenzílico.



Esquema 6: Dimerização do álcool benzílico para formar o éter dibenzílico, catalisada por $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Esta reação pode ser explicada, quando se considerar a elevada estabilidade dos carbocátions benzílicos, os quais são facilmente formados em meio ácido, a protonação do grupo hidroxila, resultando num bom grupo abandonador (i.e água).

Este carbocátion pode, em seguida reagir com uma molécula do álcool benzílico, dando origem ao éter dibenzílico. Convém salientar que a reação da formação do dibenzil éter resulta na formação da água como produto secundário. Isto por sua vez, pode contribuir no deslocamento do equilíbrio da reação de esterificação do ácido levulínico, no sentido dos reagentes, baixando a taxa de formação do éster.

Quando se utilizou os álcoois secundários e terciários, a seletividade dos alquil ésteres formados foi significativamente baixa. Embora as análises por CG não tenham revelado claramente a formação de subprodutos, é razoável supor que a desidratação de álcoois no meio reacional, poderia originar olefinas, que posteriormente podem oligomerizar, dando origem a produtos que não são detectados por CG, na faixa de análise.

6.6. Avaliação do efeito da temperatura na esterificação do ácido levulínico, catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$

O efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido levulínico desempenha um papel preponderante, isto porque a constante da taxa de reação, assim como a energia de ativação são estritamente dependentes da temperatura.

A temperatura da reação variou entre 298 a 338 K, sendo que a quantidade do catalisador foi reduzida de 8 para apenas 1 mol%, na razão molar do ácido:álcool de 1:18. A Figura 20 (a), mostra o efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.

De forma geral, a reação de esterificação do ácido levulínico é uma reação endotérmica (AAFAQUI *et al.*, 2004). Geralmente, quando a reação é conduzida à elevadas temperaturas, um tempo relativamente curto é necessário para atingir altas conversões. No presente caso, o catalisador mostrou-se ativo na faixa de temperatura de 298-338 K, em 8 h de reação.

À temperatura de 338 K, conversões elevadas do ácido levulínico foram alcançadas (ca. 86%). A seletividade do levulinato de etila manteve-se inalterada na faixa estudada (ca. 88-94%) e, foi também verificado que mesmo variando a temperatura na faixa de 298-338 K e em todas condições reacionais estudadas no presente trabalho, o grupo carbonila da cetona do ácido levulínico, manteve-se inalterado.

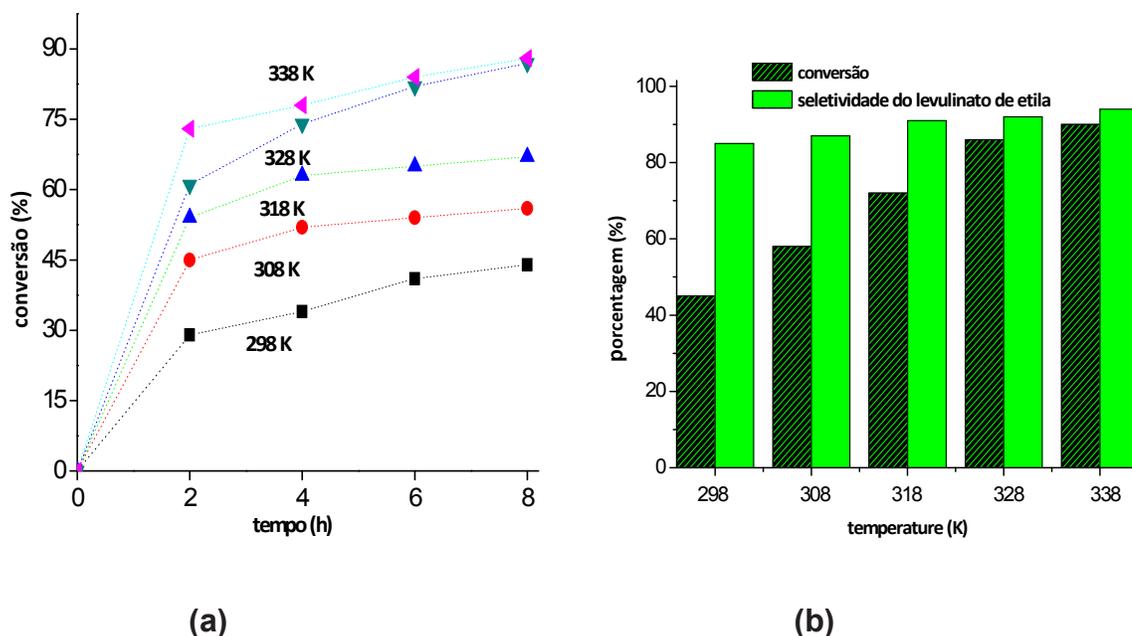


Figura 20: Curvas cinéticas da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, a diferentes temperaturas, catalisada por $H_4SiW_{12}O_{40}$ (a). Seletividade do levulinato de etila (b).^a

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol), etanol (156 mmol); catalisador (1 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL); razão molar ácido:etanol (1:18).

A tabela 9 mostra os valores da conversão do ácido levulínico em diferentes temperaturas, assim como a seletividade do levulinato de etila formado.

Tabela 9: Taxas de conversão do ácido levulínico em diferentes temperaturas e seletividade do produto.^a

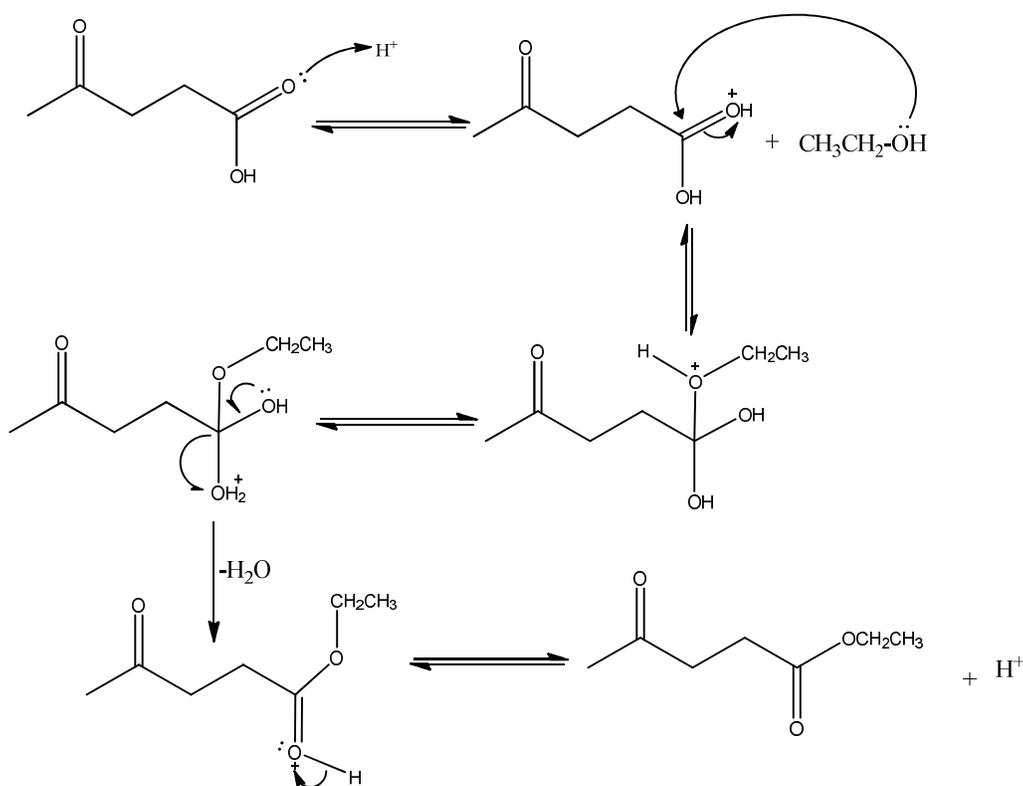
Exp.	Temperatura (K)	Conversão	Seletividade
1	298	44	85
2	308	56	87
3	318	67	91
4	328	87	92
5	338	88	94

^aCondições reacionais: ácido levulínico (8,84 mmol); etanol (156 mmol); catalisador (1 mol% de cátions H^+ em relação ao ácido); tempo de reação (8 h); volume da reação (10 mL); razão molar ácido:etanol (1:18).

6.7. Proposta mecanística para a síntese de levulinatos de alquila

Pasquale e seus colaboradores (2012) propuseram um mecanismo para a esterificação do ácido levulínico com etanol, onde, numa primeira fase ocorre a adsorção do ácido levulínico nos sítios ácidos do Brønsted presentes na superfície do catalisador. Aqui o mecanismo foi adaptado para o catalisador em solução.

No intermediário protonado a eletrofilicidade do carbono da carbonila está aumentada. O carbono eletrofílico seguidamente é atacado pelo oxigênio do etanol, gerando um íon oxônio. Então ocorre a transferência do próton do íon oxônio que dá origem a um novo íon oxônio. Finalmente o novo íon oxônio perde uma molécula de água e uma desprotonação subsequente leva à formação do éster e regeneração do sítio ácido do catalisador (PASQUALE *et al.*, 2012).



Esquema 7: Proposta mecanística para a síntese de levulinato de etila (adaptado de PASQUALE *et al.*, 2012).

6.8. Recuperação e reuso do catalisador

Os HPAs são catalisadores extremamente solúveis em solventes orgânicos e em água, e, portanto, sua recuperação do meio reacional é laboriosa e em certos casos impossível. No caso em alusão, os HPAs testados mostraram-se muito solúveis no substrato (ácido levulínico), assim como em todos solventes utilizados, o que, de certa forma teria contribuído para uma difícil recuperação do catalisador.

A tentativa para o reciclo do catalisador foi feita da seguinte forma: Primeiramente evaporou-se o solvente no rotaevaporador e, seguidamente colocou-se o conteúdo reacional no funil de separação, depois adicionou-se uma quantidade de água (~ 5 mL) e tentou-se extrair a fase orgânica com éter dietílico (ao todo foram 3 extrações). Ao evaporar a fase aquosa, supõe-se que contivesse o HPA no fim da evaporação, o conteúdo tornava-se escuro, o que sugere que uma parte do ácido levulínico teria passado para a fase aquosa, tornando-se impossível recuperar o catalisador.

O mesmo procedimento foi levado a cabo, tendo-se substituído o solvente éter dietílico por acetato de etila, onde era esperado que extraísse melhor a fase orgânica, no entanto, uma parte do ácido levulínico continuava a passar para a fase aquosa.

Posteriormente, procurou-se romper o equilíbrio entre as duas fases (aumento da força iônica), adicionando-se uma quantidade de NaCl, sendo que ao final foi possível evitar que uma parte do ácido levulínico passasse para a fase aquosa, ou seja, ao evaporar a solução conseguiu-se obter os cristais, tendo-se calculado o quanto do HPA foi recuperado, fazendo-se a diferença entre a massa total obtida e a massa do NaCl previamente adicionada.

Ao tentar fazer o reuso do conteúdo obtido, notou-se que a reação praticamente não progrediu, o que sugere que o HPA foi desativado ou não foi eficazmente recuperado.

6.9. Caracterização dos produtos da esterificação do ácido levulínico com diferentes álcoois

Os principais produtos da esterificação do ácido levulínico com alquil álcoois, nomeadamente, metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol na presença de $H_4SiW_{12}O_{40}$, mostraram rendimentos e seletividade elevados, tendo sido isolados pela cromatografia em coluna (CC) e caracterizados por técnicas como GC/MS, FTIR-ATR e RMN de 1H e ^{13}C .

A seguir serão mostradas as principais estruturas de levulinatos de alquila, obtidos a partir da reação do ácido levulínico com álcoois primários, bem como os seus respectivos dados espectroscópicos.

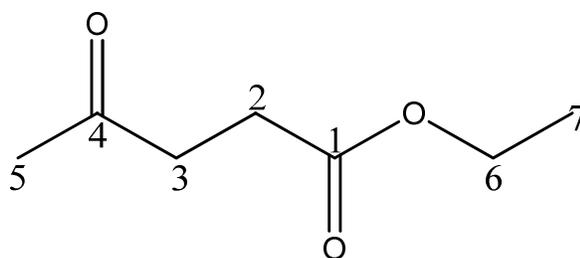


Figura 21: Produto da esterificação do ácido levulínico com etanol (levulinato de etila).

Dados espectroscópicos

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$) (multiplicidade, integração, constante de acoplamento, atribuição) δ : 4,10 (q, 2H, $J=7,1$ Hz, H-6); 2,74 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-3); 2,55 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-2); 2,18 (s, 3H, H-5); 1,24 (t, 3H, $J=7,1$ Hz H-7).

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) (atribuições) δ : 206,57 (C-4); 172,78 (C-1); 60,60 (C-6); 37,69 (C-3); 29,79 (C-5); 27,95 (C-2); 14,22 (C-7).

IV (filme líquido- $v_{m\acute{a}x}/cm^{-1}$): 2983; 1713,9; 1366; 1158,9; 1029.

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) C₇H₁₂O₃ 144 (3); 129(17); 99(60); 74(20); 43 (100).

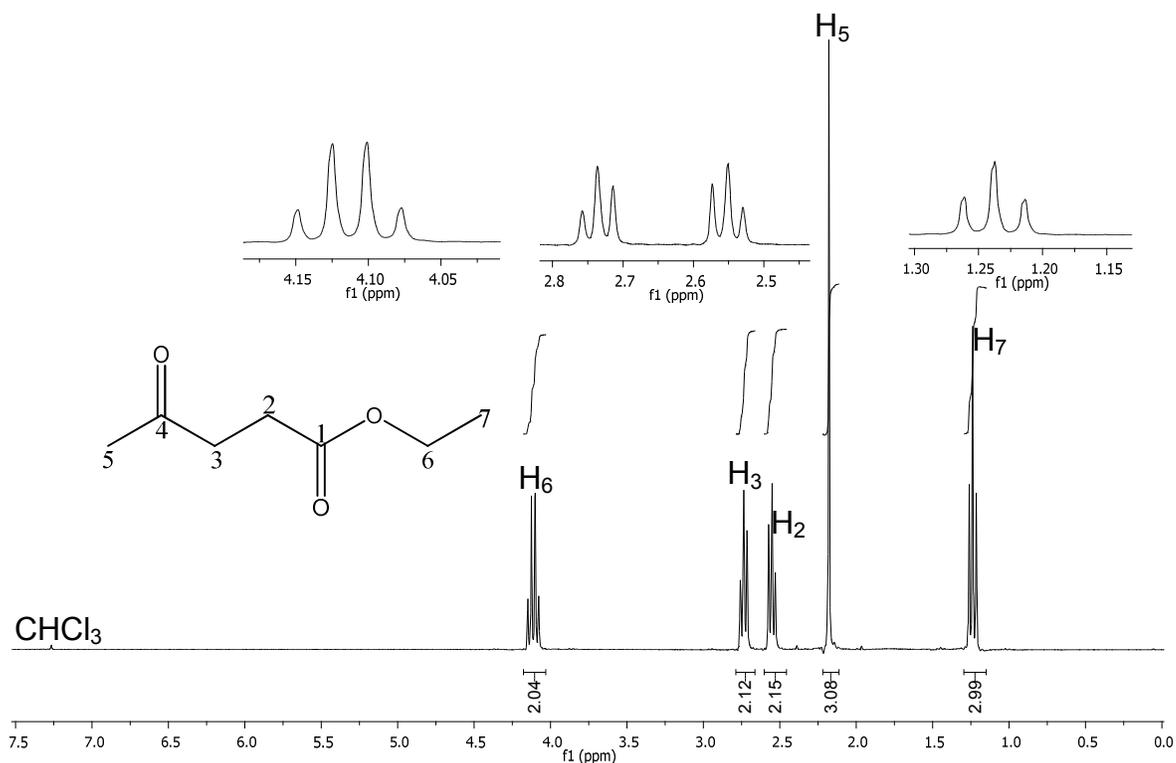


Figura 22: Espectro de RMN de ¹H do levulinato de etila (CDCl₃, 300 MHz).

O espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do levulinato de etila apresentou sinais de deslocamento em um quarteto na região de 4,10 ($J = 7,1$ Hz) atribuído aos hidrogênios H-6 que se acoplam com os hidrogênios H-7 e que se encontram desblindados, pelo fato de o C-6 estar ligado a um oxigênio eletronegativo, (GOTTLIEB *et al.*, 1997). Os hidrogênios H-3 e H-2 acoplam entre si e fornecem um tripleto em 2,74 ($J = 6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-3 e outro tripleto em 2,55 ($J=6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-2. O simpleto observado em 2,18 foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-5, cujo carbono se encontra ligado a um carbono carbonílico da cetona. Um sinal de deslocamento foi observado em 1,24 e foi atribuído aos hidrogênios H-7 cujos prótons são mais blindados, ressonando em menos frequências e em campo mais alto.

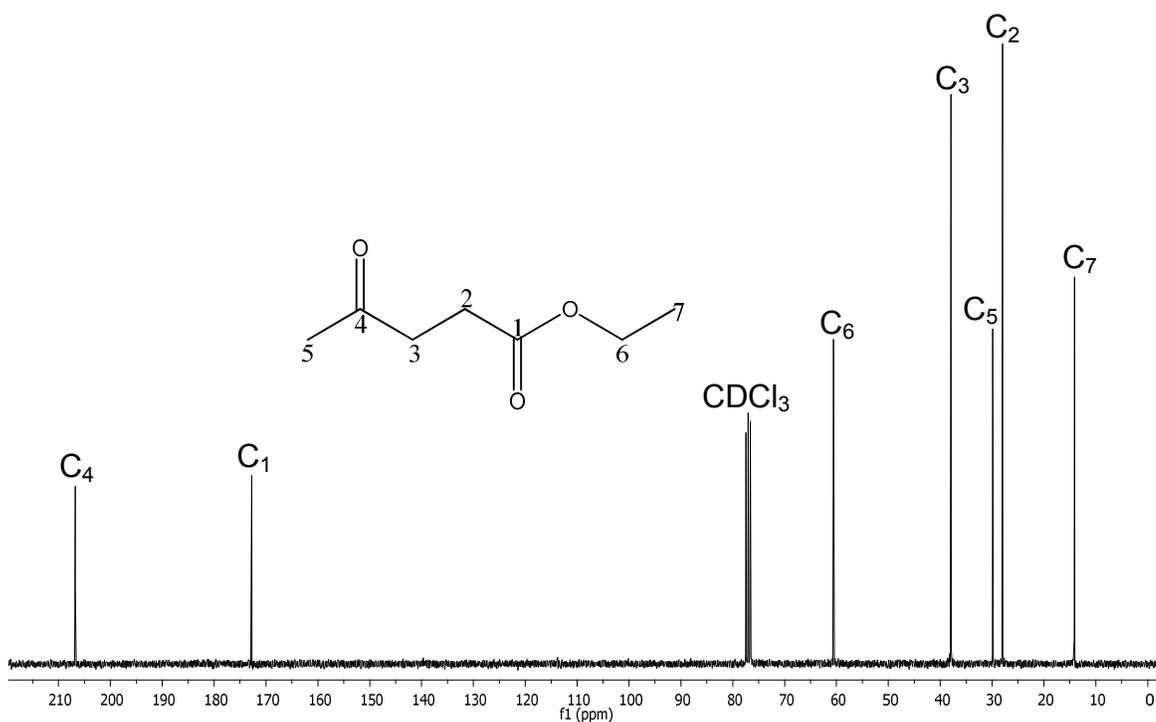


Figura 23: Espectro de RMN de ^{13}C levulinato de etila (CDCl_3 , 75,0 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C as atribuições foram feitas com base na faixa de deslocamento de cada carbono. O sinal observado em 206,57 foi atribuído ao carbono carbonílico da cetona (C-4), que apresenta o deslocamento típico nessa região (GOTTLIEB *et al.*, 1997; FULMER *et al.*, 2010). Um sinal em 172,78 foi atribuído ao (C-1) que é o carbono do grupo éster e que apresenta um deslocamento típico nessa região. Os deslocamentos químicos observados em 60,60; 37,69 e 27,95 foram atribuídos aos carbonos metilênicos C-6, C-3 e C-2, respectivamente. Note que o sinal do carbono C-6 encontra-se mais desblindado (60,60) em relação aos outros carbonos metilênicos C-3 e C-2, pelo fato de o C-6 encontrar-se ligado ao oxigênio eletronegativo. Os sinais observados em 29,79 e 14,22 foram atribuídos aos carbonos metílicos C-5 e C-7, respectivamente, sendo este último o mais blindado, absorvendo no campo mais alto.

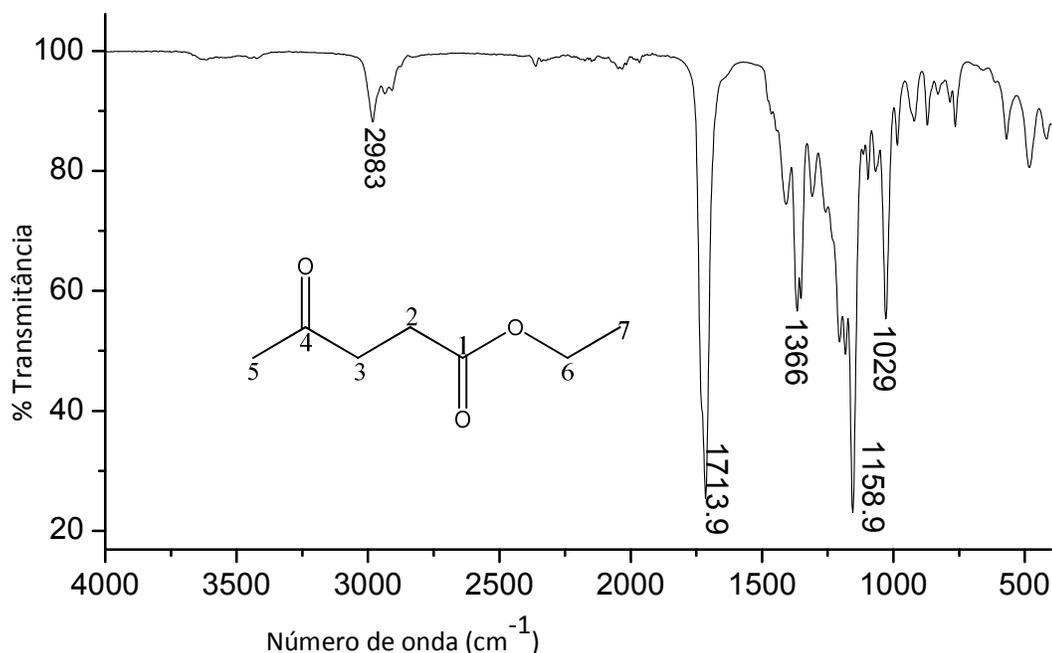


Figura 24: Espectro de infravermelho de levulinato de etila.

O espectro de infravermelho do levulinato de etila apresentou uma banda intensa em 2983, referente à deformação axial da ligação C-H com hibridização sp^3 . De acordo com Pavia *et al* (2009), os ésteres exibem uma banda muito intensa na região de 1750-1700 cm^{-1} típica da deformação axial da C=O e, portanto, no espectro de levulinato de etila foi observada uma banda intensa em 1713 cm^{-1} , pertencente à deformação axial de C=O. Foi também observada uma banda intensa em 1366 cm^{-1} referente à deformação angular das C-H, fato que condiz com a informação encontrada na literatura. Bandas intensas e características da deformação axial e angular da C-O foram observadas em 1158 e 1029 cm^{-1} , respectivamente.

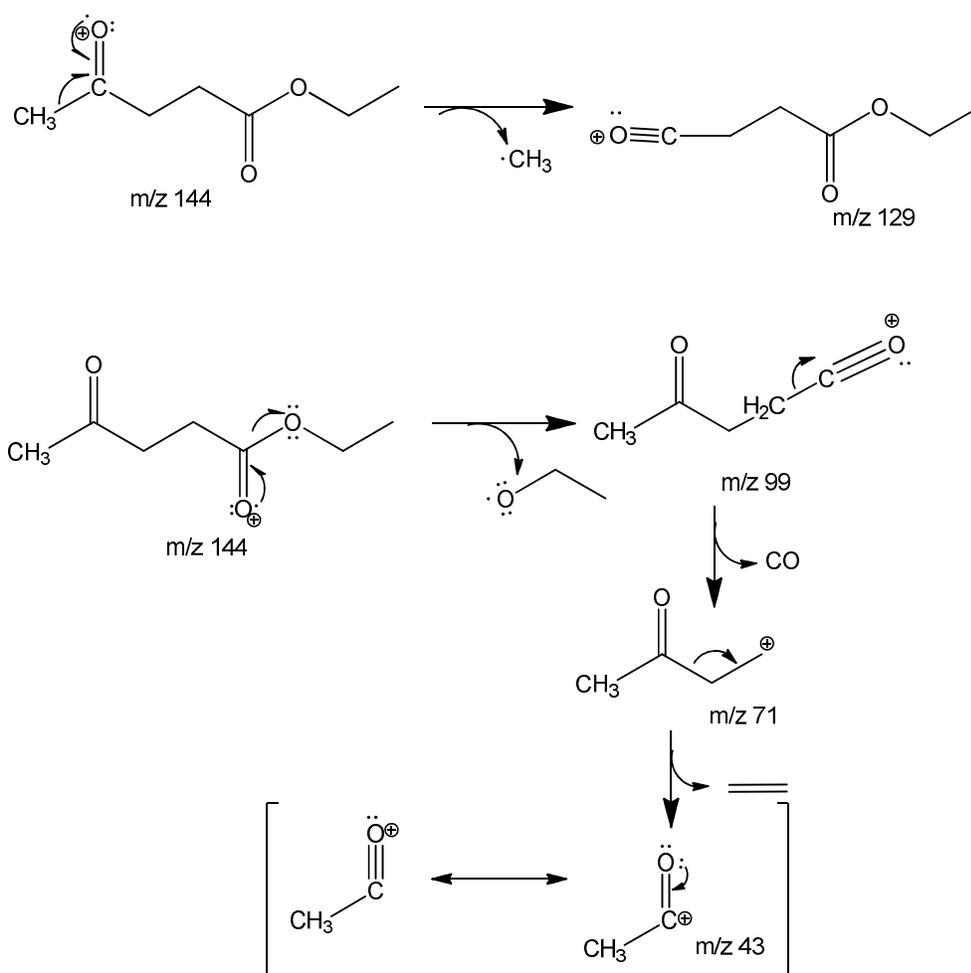
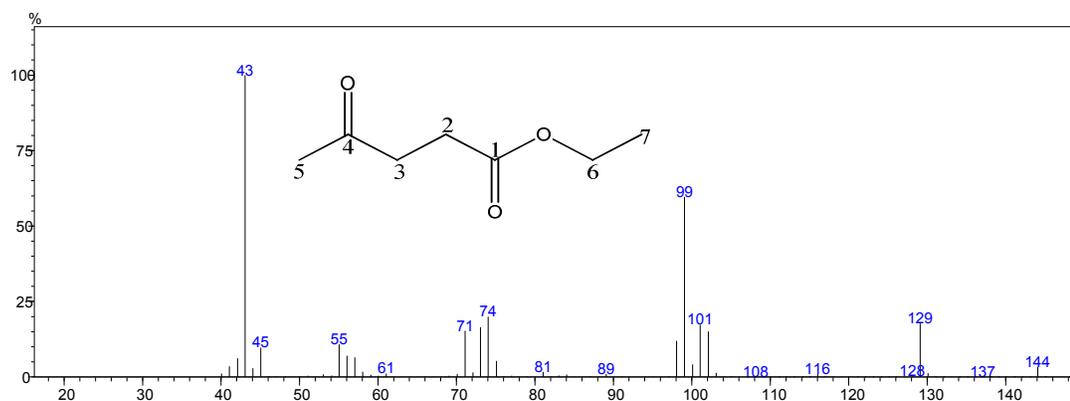


Figura 25: Espectro de massas de levulinato de etila (IE, 70 eV) e mecanismo do fragmento da molécula.

O espectro de massas do levulinato de etila, revela o pico do íon molecular cuja razão m/z corresponde a 144, sendo que a intensidade do pico formado foi de apenas 3%.

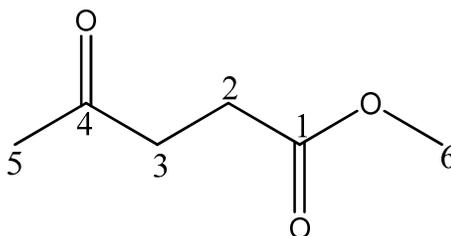


Figura 26: Produto da esterificação do ácido levulínico com metanol (levulinato de metila).

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) (multiplicidade, integração, constante de acoplamento, atribuição) δ : 3,64 (s, 3H, H-6); 2,73 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-3), 2,54(t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-2), 2,16 (s, 3H, H-5).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (atribuições) δ : 206,47 (C-4); 173,08 (C-1); 51,64 (C-6); 36,88 (C-3); 29,65 (C-5); 27,58 (C-2).

IV (filme líquido- $\nu_{\text{máx}}$ /cm $^{-1}$): 2995; 1713,9; 1359; 1209; 1153,8.

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ 130 (3); 115 (23); 99 (30); 88 (11); 43 (100).

O espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do levulinato de metila (**Anexo 1**) apresentou sinais de deslocamento em simpleto na região de 3,64, atribuído aos hidrogênios H-6 do carbono metílico do éster, sendo que estes são desblindados, pelo fato de o carbono do éster estar ligado ao oxigênio eletronegativo. Os hidrogênios H-3 e H-2 acoplam entre si, fornecendo um tripleto na região de 2,73 ($J=6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios metilênicos H-3 do C-3, e um outro tripleto em 2,54 ($J=6,5$ Hz) atribuído aos hidrogênios metilênicos H-2 do

C-2. O simpleto observado em 2,16 foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-5, cujo carbono se encontra ligado a um carbono carbonílico da cetona.

No espectro de RMN de ^{13}C do levulinato de metila (**anexo 2**), à semelhança do levulinato de etila, as atribuições foram feitas com base na faixa de deslocamento de cada carbono. O sinal observado em 206,47 foi atribuído ao carbono carbonílico da cetona (C-4), que apresenta o deslocamento típico nessa região. Um sinal em 173,08 foi atribuído ao (C-1) que é o carbono do grupo éster e que apresenta um deslocamento típico nessa região (FULMER *et al.*, 2010). Os deslocamentos químicos observados em 36,88 e 27,58 foram atribuídos aos carbonos metilênicos C-3 e C-2, respectivamente. Os sinais observados em 51,64 e 29,65 foram atribuídos aos carbonos metílicos C-6 e C-5, respectivamente, sendo o carbono 6 o mais desblindado, pelo fato de encontrar-se ligado ao oxigênio.

No espectro de infravermelho do levulinato de metila (**anexo 3**), pode-se notar que as bandas de absorção observadas (2995; 1713; 1359; 1209; 1153.), foram semelhantes às do levulinato de etila e, por se tratar de produtos similares, as atribuições feitas são as mesmas do levulinato de etila.

No espectro de massas do levulinato de metila (**anexo 4**), o pico de íon molecular foi observado na razão m/z de 130, porém muito fraco (3%).

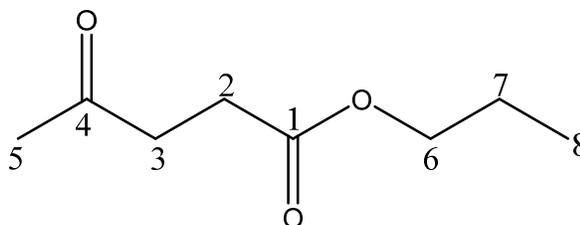


Figura 27: Produto da esterificação do ácido levulínico com propan-1-ol (levulinato de propila).

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) (multiplicidade, integração, constante de acoplamento, atribuição) δ : 4,00 (t, 2H, $J=6,7$ Hz, H-6); 2,73 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-3); 2,55 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-2); 2,17 (s, 3H, H-5); 1,62 (sext, 2H, $J=7,2$ Hz H-7); 0,91 (t, 3H, $J=7,4$ Hz, H-8).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (atribuições) δ : 206,61 (C-4); 172,80 (C-1); 66,21 (C-6); 37,89 (C-3); 29,84 (C-5); 28,06 (C-2); 22,06 (C-7); 10,17 (C-8).

IV (filme líquido- $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2969; 1713; 1357; 1155; 1064.

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ 158(1); 143(7); 99(84); 74(34); 43(100).

O espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do levulinato de propila (**anexo 5**), mostrou um tripleto em 4,00 ($J=6,7$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-6 do C-6, que se acoplaram aos hidrogênios H-7 e que se encontram mais desblindados, pelo fato de o C-6 estar ligado a um oxigênio eletronegativo. Os hidrogênios H-3 e H-2 acoplam entre si e fornecem um tripleto em 2,73 ppm ($J=6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-3 e outro tripleto em 2,55 ($J=6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-2. O simpleto observado em 2,17 foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-5, cujo carbono se encontra ligado a um carbono carbonílico da cetona. O sinal de deslocamento observado em 1,62 ($J=7,2$ Hz) em forma de sexteto, foi atribuído aos hidrogênios H-7 que se acoplaram aos hidrogênios vizinhos H-6 e H-8. Um tripleto em 0,91 ($J=7,4$ Hz), foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-8 que se acoplaram aos hidrogênios H-7. Note que estes hidrogênios encontram-se mais blindados, ressonando em menor frequência e em campo mais alto.

No espectro de RMN de ^{13}C do levulinato de propila (**anexo 6**), as atribuições foram feitas com base na faixa de deslocamento de cada carbono. O sinal observado em 206,61 foi atribuído ao carbono carbonílico da cetona (C-4), que apresenta o deslocamento típico nessa região. Um sinal em 172,8 foi atribuído ao (C-1) que é o carbono do grupo éster e que apresenta um

deslocamento típico nessa região. Os deslocamentos químicos observados em 66,21; 37,89; 28,06 e 22,06 foram atribuídos aos carbonos metilênicos C-6, C-3, C-2 e C-7, respectivamente. Note que o sinal do carbono C-6 encontra-se mais desblindado (66,21) em relação aos outros carbonos metilênicos C-3, C-2 e C-7, pelo fato de o C-6 encontrar-se ligado ao oxigênio eletronegativo. Os sinais observados em 29,84 e 10,17 foram atribuídos aos carbonos metílicos C-5 e C-8, respectivamente, sendo este último o mais blindado.

As bandas de absorção no espectro de infravermelho (**anexo 7**) foram: 2969; 1713; 1357; 1155; 1064. Suas atribuições são semelhantes às dos dois produtos anteriores, já que apresentam faixas e bandas de absorção similares, por serem produtos também similares, sendo que o que difere um do outro é apenas um grupo metileno (CH₂).

No espectro de massas do levulinato de propila (**anexo 8**), foi possível observar o pico de íon molecular, na razão m/z de 158, cuja porcentagem foi de apenas 1%.

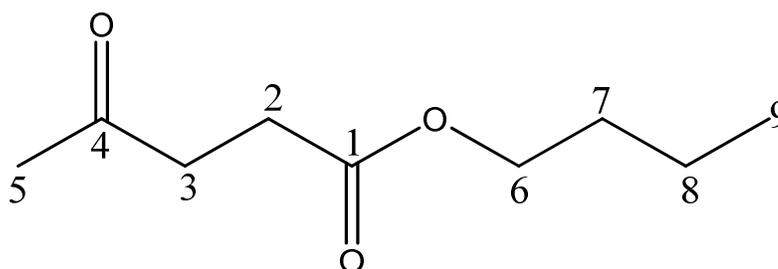


Figura 28: Produto de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol (levulinato de butila).

Dados espectroscópicos

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) (multiplicidade, integração, constante de acoplamento, atribuição) δ : 4,06 (t, 2H, $J=6,7$ Hz, H-6); 2,74 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-3); 2,56 (t, 2H, $J=6,5$ Hz, H-2); 2,17 (s, 3H, H-5); 1,58 (quint, 2H, $J=7,3$ Hz, H-7); 1,33 (sext, 2H, $J=7,3$ Hz, H-8); 0,92 (t, 3H, $J=7,3$ Hz, H-9).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (atribuições) δ : 206,69 (C-4); 172,87 (C-1); 64,51 (C-6); 37,92 (C-3); 30,65 (C-7); 29,55 (C-5); 28,02 (C-2); 19,06 (C-8); 13,49 (C-9).

IV (fime líquido- $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 2960; 1717; 1409; 1156; 1069; 1027

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ 173 (1); 157(5); 130(7); 99(100); 74(47); 43(83).

O espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do levulinato de butila (**anexo 9**), mostrou um tripleto em 4,11 ($J=6,7$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-6 do C-6, que se acoplaram aos hidrogênios H-7 e que se encontram mais desblindados, pelo fato de o C-6 estar ligado a um oxigênio eletronegativo. Os hidrogênios H-3 e H-2 acoplam entre si e fornecem um tripleto em 2,74 ($J=6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-3 e outro tripleto em 2,56 ($J=6,5$ Hz), atribuído aos hidrogênios H-2. O simpleto observado em 2,17 foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-5, cujo carbono se encontra ligado a um carbono carbonílico da cetona. O sinal de deslocamento observado em 1,58 ($J=7,3$ Hz) em forma de quinteto, foi atribuído aos hidrogênios H-7 que se acoplaram aos hidrogênios vizinhos H-6 e H-8. O sinal de deslocamento observado em 1,33 ($J=7,3$ Hz) em forma de sexteto, foi atribuído aos hidrogênios H-8 que se acoplaram aos hidrogênios vizinhos H-7 e H-9. Um tripleto em 0,92 ($J=7,3$ Hz), foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-9 que se acoplaram aos hidrogênios H-8. Tal como aconteceu com o levulinato de propila, neste produto, os hidrogênios H-9 foram os mais blindados, ressonando em menor frequência e em campo mais alto.

No espectro de RMN de ^{13}C do levulinato de butila (**anexo 10**), as atribuições foram feitas com base na faixa de deslocamento de cada carbono. O sinal observado em 206,69 foi atribuído ao carbono carbonílico da cetona (C-4), que apresenta o deslocamento típico nessa região. Um sinal em 172,87 foi atribuído ao (C-1) que é o carbono do grupo éster e que apresenta um deslocamento típico nessa região. Os deslocamentos químicos observados em 64,51; 37,92; 30,65; 28,02 e 19,06 ppm, foram atribuídos aos carbonos metilênicos C-6, C-3, C-7, C-2 C-8, respectivamente. À semelhança dos produtos

anteriores, o sinal do carbono C-6 encontra-se mais desblindado (64,51) em relação aos outros carbonos metilênicos C-3, C-7, C-2 e C-8, pelo fato de o C-6 encontrar-se ligado ao oxigênio eletronegativo. Os sinais observados em 29,55 (C-5) e 13,49 (C-9), foram atribuídos aos carbonos metílicos C-5 e C-9, respectivamente, sendo este último o mais blindado.

As bandas de absorção no espectro de infravermelho (**anexo 11**) foram: 2960; 1717; 1409; 1156; 1069; 1027 Suas atribuições são semelhantes às dos outros produtos, tal como foi reportado durante o trabalho.

No espectro de massas do levulinato de butila (**anexo 12**), foi possível observar o pico de íon molecular, na razão m/z de 173, cuja porcentagem foi de apenas 1%.

7. Conclusões

Foi desenvolvido um novo processo para a conversão do ácido levulínico em ésteres de alquila à temperatura ambiente. Os HPAs de Keggin contendo tungstênio como átomo adenda, foram os catalisadores ácidos de Brønsted mais ativos.

Na presença de quantidade catalítica de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dissolvido em soluções alcoólicas, à temperatura ambiente, o ácido levulínico foi convertido em ésteres, com elevadas taxas de conversão (ca. 90%; para álcoois primários de C_1 - C_4) e boa seletividade (ca. 90%) e que estes ésteres apresentam uma cadeia carbônica adequada para serem usados como aditivos de gasolina (C_6 - C_9).

Além disso, a utilização de matéria prima biorenovável, que pode ser obtido a partir da biomassa lignocelulósica é um aspecto positivo para este processo.

Pelo fato de o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ser um catalisador sólido ácido, ele é um bom candidato para ser utilizado como catalisador suportado em vários tipos de suportes, no entanto, sua capacidade para catalisar este processo à temperatura ambiente, será dependente do grau de acessibilidade de sítios ativos do sólido suportado, bem como outras propriedades do suporte.

8. Referências

AAFAQUI, R. MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. **Kinetic of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004**, 79, 1127-1134.

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

ATKINS, P.W.; SHRIVER, D.S. **Química Inorgânica. 4^a ed.,** Editora Bookman. 2009.

BANKOLE, K. S. **Thesis: Uncatalysed Esterification of Biomass-Derived Carboxylic Acids.** University of Iowa, 2011.

BOZELL, J.J.; MOENS, L.; ELLIOTT, D.C.; WANG, Y.; NEUENSCWANDER, G.G; FITZPARICK, S.W; BILKI, R.J; JARNEFELD, J.L. **Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products.** *Resources, Conservation and Recycling* **2000**, 28, 227-239.

BOZELL, J.J.; PETERSEN, G.R.; **Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-The US department of energy's "top 10" revisited.** *Royal Society of Chemistry* **2010**, 12, 539-554.

CAVANI, F. **Heteropolycompounds-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties.** *Catalysis Today* **1998**, 41, 73-86.

CHORKHENDORFF, I. NIEMANTSVERDRIET. J.W. **Concepts of modern catalysis and kinetics.** 2003.

CONTI, J.; HOLTBER, P.; DOMAN, L.E.; SMITH, K.A.; VINCENT, K.R.; BARDEN, J.L. **World energy outlook 2011.** *In: Energy information admnisttration*; 2011.

DA SILVA, M.J.; JÚLIO, A.A.; DORIGETTO, F.C.S. **Solvent free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature.** *RSC Advances* **2015**, 5, 44499.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. **Synthesis and applications of alkyl levulinates.** *Sustainable Chemical. Engineering* **2014**, 2, 1338-1352.

DENG, W.; LIU, M.; ZHANG, Q.; WANG, Y. **Direct transformation of cellulose into methyl an ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids.** *Catalysis Today* **2011**, 164, 461-466.

DU, X-L; B, Q-Y.; LIU, Y-M.; CAO, Y.; HE, H-Y.; FAN, K-N. **Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ -Valerolactone into 1,4 -pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran.** *Green chemistry* **2012**, 14, 935.

FANG, Q; & HANNA, M.A. **Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum.** *Bioresource Technology* **2002**, 81,187-192.

FERNANDES, D.R.; ROCHA, A.S.; MAI, F. E.; MOTA, C J.A.; DA SILVA, V.T. **Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalyst.** *Applied Catalysis A: general* **2012**, 425-426, 199-204.

FIGLIARESE, G.; CATENACCI, M.; VERDOLINI, E.; BOSETTI. **Advanced biofuels: Future perspectives from an expert elicitation survey.** *Energy Policy* **2013**, 56, 293-311.

FRAILE, J. M.; GARCÍA-BORDEJÉ, E.; Roldán, L. **Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation.** *Journal of Catalysis* **2012**, 289, 73-79.

FULMER, G.R.; MILLER, A.J.M.; SHERDEN, N.H.; GOTTLIEB, H.E.; NUDELMAN, A.; STOLTZ, B.M.; BERCAW, J.E.; GOLDBERG, A.I. **NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in Deuterated solvents relevant to the organometallic chemist.** *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.

GANAPATHY, S.; FOURNIER, M.; PAUL, J.F.; DELEVOYE, L.; GUELTON, M.; AMOUREUX, J.P. **Location of protons in anhydrous Keggin Heteropolyacids $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_3PW_{12}O_{40}$ $^1H\{^{31}P\}/^{31}P\{^1H\}$ REDOR NMR and DFT Quantum Chemical calculations.** *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 7821-7828.

GEILEN, F.M.A.; ENGENDAL, B.; HARARDT, A.; MARQUARDT, W.; KLANKERMAYER, J.; LEITNER, W. **Selective and flexible transformation of biomass-derived platform chemicals by multifunctional catalytic system.** *Angewandte Chemie* **2010**, 122, 5642-5646.

GIRISUTA, B. **Levulinic acid from lignocellulosic biomass.** Tese (Doutorado), Universidade of Groningen, Indonésia, 2007.

GOMES, B.L.O. **Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila e γ -valerolactona empregando nanotubos de Carbono funcionalizados ou carbeto de Molibdênio suportado em nanotubos.** Tese (Doutorado) Departamento da engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

GOTTLIEB, H.E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. **NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities.** *The Journal of Organic Chemistry*. **1997**, 62, 7512-7515.

GUO, Y.; LI, K.; CLARK, J.H. **The synthesis of diphenolic acid using the periodic meoporous $H_3PW_{12}O_{40}$ -Silica composite catalysed reaction of levulinic acid.** *Green Chemistry* **2007**, 9, 839-841.

HABER, J.; PAMIN, K.; MATACHOWSKI, L.; MUCHA, D.; Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports. *Applied Catalysis. A* **2003**, 256, (1-2) 141-152.

HARA, M.; YOSHIDA, T.; TAKAGAKI, A.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; DOMEN, K.; HAYASHI, S. A carbon material as a strong protonic acid. *Angewandte Chemie. International Edition* **2004**, 43, 2955-2958.

HAYES, D.J. **An examination of biorefining processes, catalysts and challenges.** *Catalysis Today* **2009**, 145, 138-152.

HEGNER, J.; PEREIRA, K.C.; DEBOEF, B.; LUCHT, B. L. **Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis.** *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 2356-2358.

HORVÁTH, I.T.; MEHDI, H.; FÁBOS, V.; BODA, L.; MIKA, L.T. **γ -Valerolactone- a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals.** *Green Chemistry* **2008**, 10, 238-242.

HU, X.; SONG, Y.; GHOLIZADEH, M.; LI, C-Z. **One-pot synthesis of levulinic acid/ester from C5 carbohydrates in a methanol medium.** *Sustainable Chemistry and Engineering* **2013**, 1, 593-599.

KOURASI, M; WILLS, R.G.A; SHAH, A.A; WALSH, F.C. **Heteropolyacids for fuel cell applications.** *Electrochimica acta* **2014**, 127, 454-566.

KOYANO,G.; UENO, K.; MISONO, M. **Three types of acid catalysis in liquid phase o metal salts of 12-Tungstophosforic acid $M_x^{n+}H_{3-nx}PW_{12}O_{40}$.** *Applied. Catalysis.* **1999**,181, 267-275.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid phase reactions.** *Chemical. Reviews***1998**, 98, 171-198.

KRICHELDORF, H.R.; HOBZOVA, R.; SCHWARZ, G. **Cyclic hyperbranched polyesters derived from 4,4-bis-(4'-hydroxyphenyl) valeric acid.** *Polymer* **2003**, 44, 7361-7368.

KURIAN, J.K.; NAIR, G.R.; HUSSAIN, A.; RAGHAVAN, G.S.V. **Feedstocks, logistic and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review.** *Renewable and Sustainable energy Reviews* **2013**, 25, 205-2019.

KUWAHARA, Y.; KABURAGI, W.; NEMOTO, K.; FUJITANI, T. **Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO_2 solid acid catalyst:**

Study of the structure-activity relationships. *Applied catalysis A: general* **2014**, 476, 186-196.

KUWAHARA, Y.; FUJITANI, T.; YAMASHITA, H. **Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconsilicates: influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances.** *Catalysis Today* **2014**, 237, 18-28.

LARABI, C.; MAKSOUUD W.; SZETO K. C. ROUBAUD, A; CASTELLI, P; SANTINI C.C ,. WALTER, J. J. **Thermal decomposition of lignocellulosic biomass in the presence of acid catalysts.** *Bioresource Technology* **2013**, 148, 255-260.

LIU, H-F.; ZENG, F-X.; DENG, L; LIAO, B.; PANG, H.; GUO, Q-X. **Brönsted acidic ionic liquids catalyze the high-yield production of diphenolic acid/esters from renewable levulinic acid.** *Green Chemistry* **2013**, 15, 81-84.

LIU, Y. J.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr, J. G. **A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis.** *Journal of Catalysis* **2006**, 242, 278-286.

MELERO, J.A.; IGLESIAS, J.; MORALES G. **Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges.** *Green Chemistry* **2009**, 11, 1285-1308.

MELERO, J.A.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; PANIAGUA, M.; HERNÁNDEZ, B.; PENEDO, S. **Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas.** *Applied Catalysis A: general* **2013**, 466, 116-122.

MISONO, M. **Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalyst: catalytic technology for the sustainable society.** *Catalysis Today* **2009**, 144, 285-291.

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

MIZUNO, N; MISONO, M. **Heteropolyanions in catalysis**. *J.Mol. Catal* **1994**, 86, 319-342.

MOFFAT, J.B. Metal-oxygen clusters. **The surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates**. Universidade of Waterloo. Canadá, 2003.

MORONE, M.; APTE, M.; PANDEY, R.A. **Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 51, 548-565.

MURKHERJEE, A.; DUMONT, M-J.; RAGHAVAN, V. **Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid : Challenges and opportunities**. *Biomass and Energy* **2015**, 72, 142-183.

NAKAJIMA, K.; HARA, M. Amorphous Carbon with SO₃H groups as a solid Brønsted acid catalyst. *ACS Catalysis* **2012**, 2, 1296-1304.

NANDIWALE, K.Y.; NIPHADKAR, P.S.; DESHPANDE, S.S.; BOKADE, V.V. **Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5**. *Journal of Chemical . Technology and Bioetchnology* **2014**, 89, 1507-1515.

NANDIWALE, K.Y.; SONAR, S.A.; NIPHADKAR, P.S.; JOSHI, N.P.; DESPHAND, S. S.; PATIL,S.V; BOKADE, V.V. **Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-S as catalyst**. *Applied Catalysis A: General* **2013**, 460-461, 90-98.

NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATEL, A. **Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification**, *Green Chemistry*. **2015**, 17, 89-107.

NORSKOV, J.K.; STUDDT, F.; PEDERSEN, F.A.; BLIGAARD, T. **Fundamental concepts in heterogeneous catalysis**. Willey. 2014.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. **Catalytic chemistry of heteropoly compounds**. *Advances in Catalysis* **1996**, 41, 113-252.

OLAH, G; WELCH, J; **Synthesis of heterocycles by means of pyridinium halides**, *Synthesis* **1974**, 9, 652-654.

PASQUALE, G.; VÁSQUEZ, P.; ROMANELLI, G.; BARONETTI, G. **Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica included-wells Dawson heteropolyacids as catalyst**. *Catalysis Communications* **2012**, 18, 115-120.

PATEL, A. **Environmentally benign catalysts for clean organic reactions**. Department of Chemistry, University of Baroda, India, 2013.

PATIL, C.R.; NIPHADKAR, P.S.; BOKADE, V.V.; JOSHI, P. N. **Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro-mesoporous H/BEA zeolite derivatives**. *Catalysis Communications* **2014**, 43, 188-191.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introduction of spectroscopy**. 4^a ed. Brooks Cole, 2009.

PENG, L.; LIN, L.; LI, H.; YAN, Q. **Conversion of carbohydrates biomass into levulinic esters using heterogeneous catalysts**. *Applied Energy* **2011**, 88, 4590-4596.

PIELEIDIS, F.D.; TABASSUM, M.; COUTTS, S.; TITIRICI, M-M. **Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalyzed by sulfonated hydrothermal carbons**. *Chinese Journal of catalysis* **2014**, 35, 929-936.

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

POPE, M. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**, Springer, Berlin, 1983.

RAGAUSKAS, A.J.; WILLIAMS, C.K.; DAVISON, B.H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C.A.; FREDERICK, W.J.; HALLETT, J.P.; LEAK, D.J.; Liotta, C.L.; MIELENZ, J.R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. **The path forward for biofuels and biomaterials.** *Science* **2006**, 311, 484-488.

REDDY, B.; M; PATIL, M. K. **Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia.** *Chemical Reviews* **2009**, 109, 2185-2208.

SAMBETH, J.; ROMANELLI, G.; AUTINO, J.C.; THOMAS, J.; BARONETTI, G. **A theoretical experimental study of Wells-Dawson phospho-tungstic heteropolyacid: an explanation of the pseudoliquid or surface-type behavior.** *Applied Catalysis A* **2010**, 378, 114-118.

SAWANT, D. P.; VINU, A.; JUSTUS, J.; SRINIVASU, P.; HALLIGUDI, S. B.; **Catalytic performances of silicotungstic acid /zirconia supported SBA-15 in an esterification of benzyl alcohol with acetic acid.** *Journal of Molecular Catalysis A* **2007**, 276(1-2), 150-157.

SEPÚLVEDA, J.H.; YORI, J.C.; VERA, C.R. **Repeated use of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ in the liquid phase in esterification of acetic acid with butanol.** *Applied Catalysis A* **2005**, 288, 18-24.

SILVA, N.L.C. **Produção de bioetanol da segunda geração a partir de resíduos de biomassa residual de indústria da celulose.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

SILVA, V.W.G.; LAIER, L.O.; SILVA, M.J. **Novel $H_3PW_{12}O_{40}$: Catalysed esterification reactions of fatty acids at room temperature for biodiesel production.** *Catalysis Letters* **2001**, 135, 207-2011.

STOCKER, M. **Biofuels and biomass-to liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials.** *Renewable Resources* **2008**, 47, 9200-9211.

SU, F.; GUO, Y. **Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production,** *Green Chemistry* **2014**, 16, 2934-2957.

TIMOFEEVA, M.N. **Acid catalysis by heteropoly acids.** *Applied catalysis A: general* **2003**, 256, 19-35.

WERPY, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J. **Top value added chemicals for biomass.volume-I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas.** *National Renewable Energy Laboratory.* 2004.

WINDOM, B.C.; LOVESTEAD T.M.; MASCAL, M.; NIKITIN,E.B.; BRUNO,T.J. **Advanced distillation curve analysis on Ethyl levulinate as a diesel fuel oxygenate and a Hybrid biodiesel fuel.** *Energ Fuel* **2011**, 25, 1878.

YADAV, G. D; **Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications.** *Catalysis Surveys from Asia* **2005**, 9(2), 117-137.

YAN, K.; Jarvis, C.; GU, J.; YAN, Y. **Production and catalytic transformation of levulinic acid: a platform for speciality chemicals and fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 51, 986-997.

YAN, K.; LAFLEUR, T.; WU, G.; LIAO, G.; CENG, C.; XIE, X. **Highly selective production of value-added γ -Valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles.** *Applied Catalysis A: General* **2013**, 468, 52-58.

YAN, K.; WU, G.; WEN, J.; CHEN, A. **One-step synthesis of mesoporous $H_4SiW_{12}O_{40}-SiO_2$ catalyts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel.** *Catalysis Communications* **2013**, 34, 58-63.

YAN, L.; YANG, N; PANG, H.; LIAO, B. **Production of levulinic acid from bagasse and paddy straw by liquefaction in the presence of Hydrochloride acid.** *Clean* **2008**, 36, 158-163.

ZHANG, J; WU, S.B; LI, B; ZHANG, H. **Advances in Catalytic production of valuable Levulinic Acid derivatives.** *Chemcatchem* **2012**, 4, 1230-1237.

ZHANG, Q.; DENG, W.; ZHANG H, XUE, L.; WANG, Y. **Selective activation of the C-O bonds in lignocellulosic biomass for the efficient production of chemicals.** *Chinese Journal of Catalysis* **2015**, 36, 1440-1460.

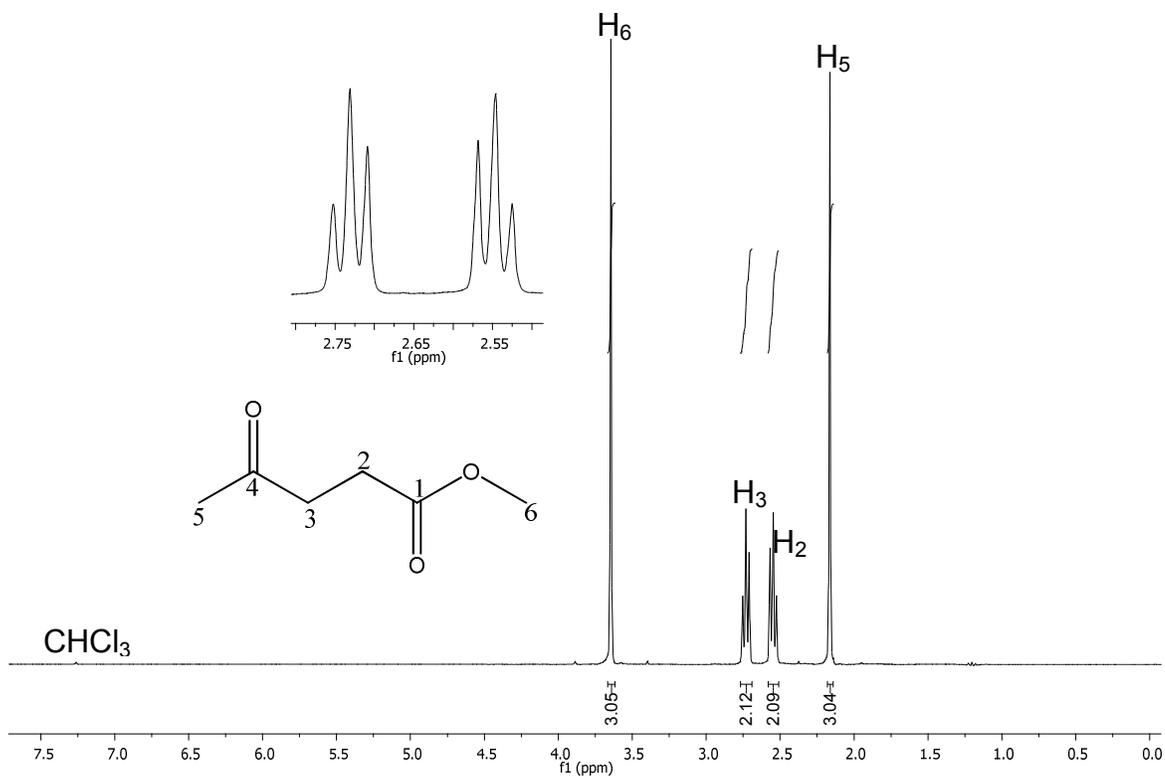
ZHOU, Y.; CHEN, G.; LONG, Z.; WANG, J.; **Recent advances in polyoxometalate-based heterogeneous catalytic material for liquid-phase organic transformations.** *RSC Advance*. **2014**, 4, 42092-42113.

ZUO, D; LANE, J; CULY, D; Schultz, M; Pullar, A; Waxman, M. **Biodiesel production from jatropha curcas crude oil using Zn/SiO₂ photocatalyt for free fatty acids esterification.** *Appl. Catal. B* **2013**, 129, 342-350.

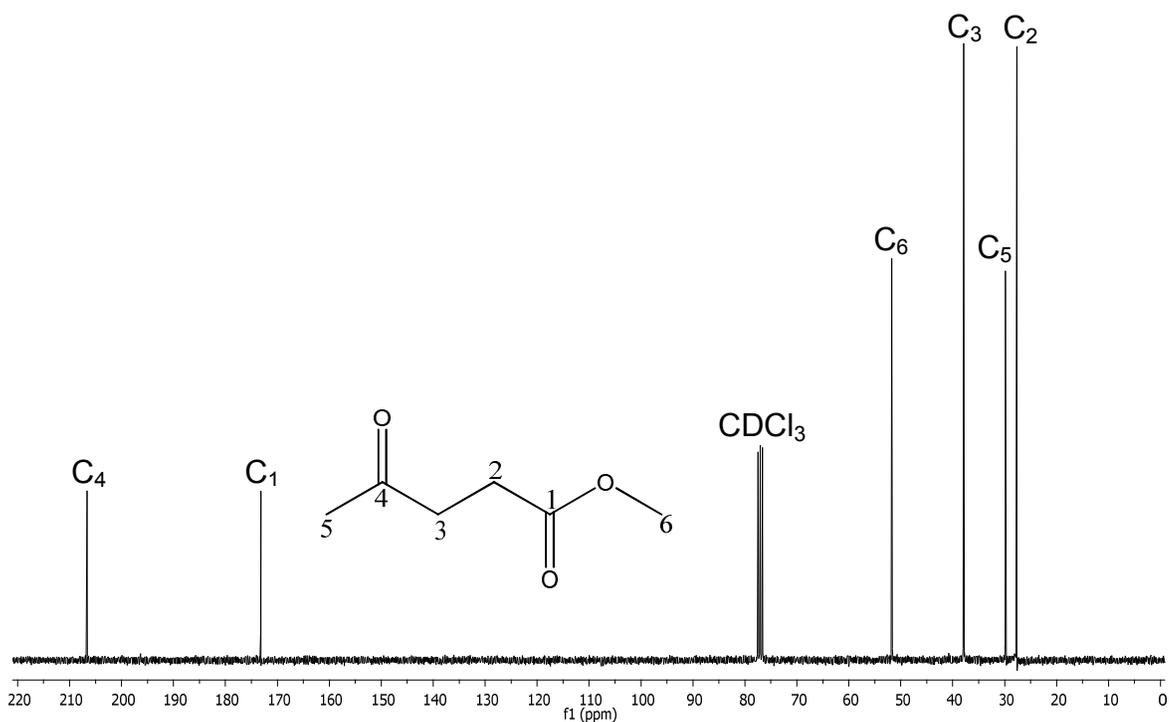
9. Produção científica

Artigo submetido na revista Renewable Energy (ANEXO 13).

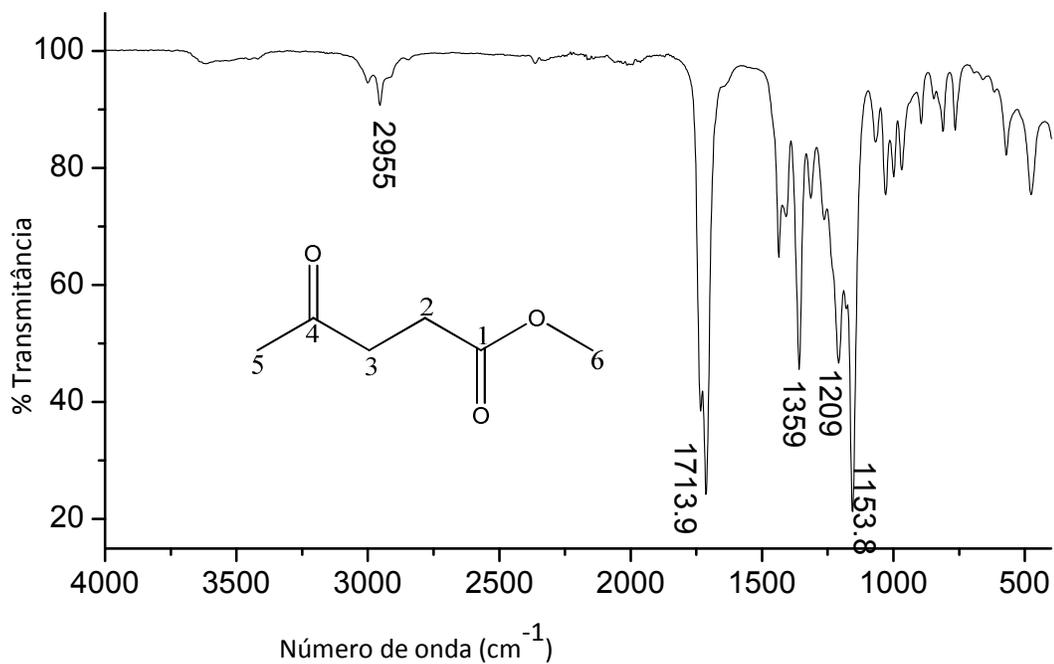
ANEXOS



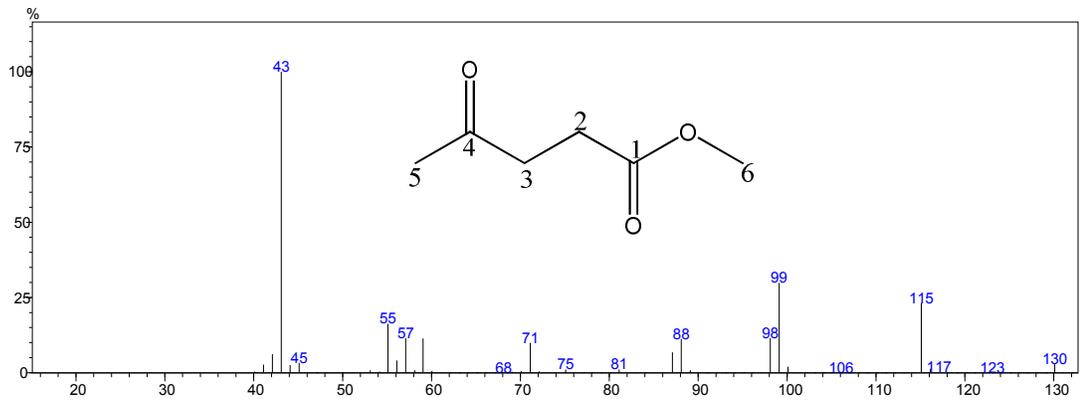
Anexo 1: Espectro de RMN de ^1H do levulinato de metila (CDCl_3 , 300 MHz).



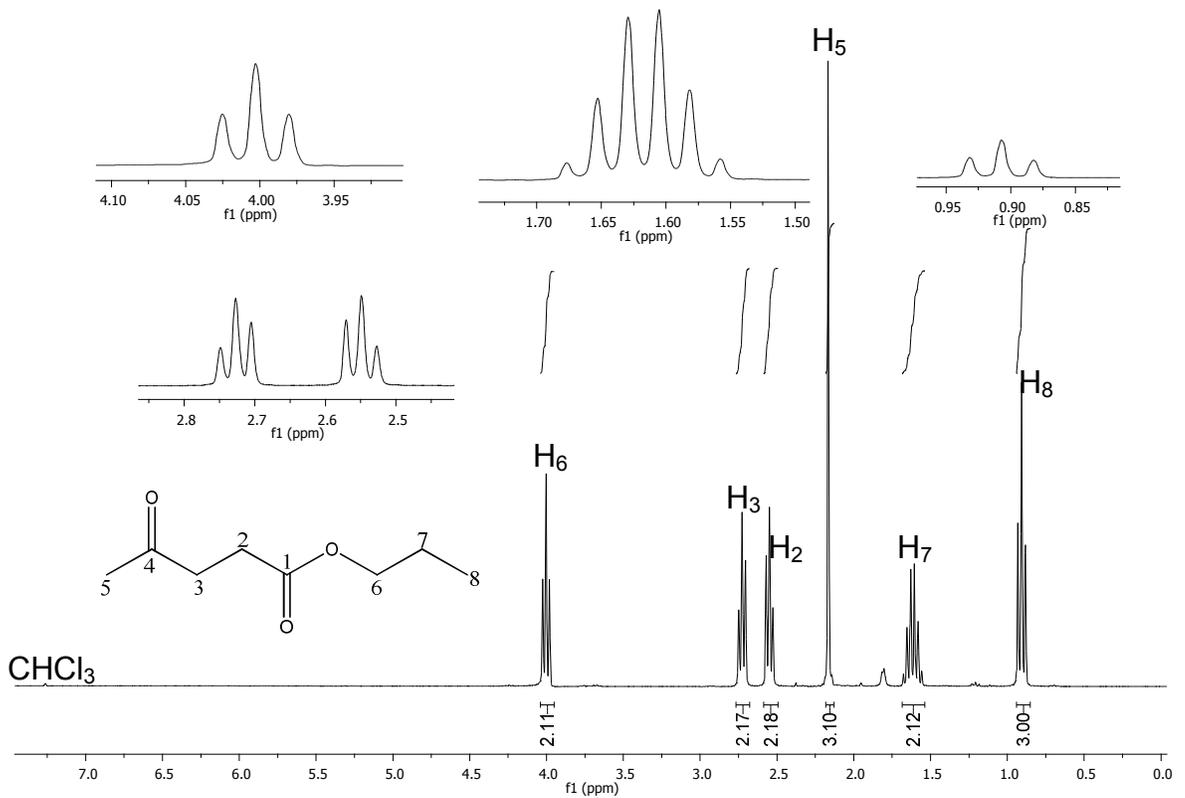
Anexo 2: Espectro de RMN de ^{13}C do levulinato de metila (CDCl_3 , 75,0 MHz).



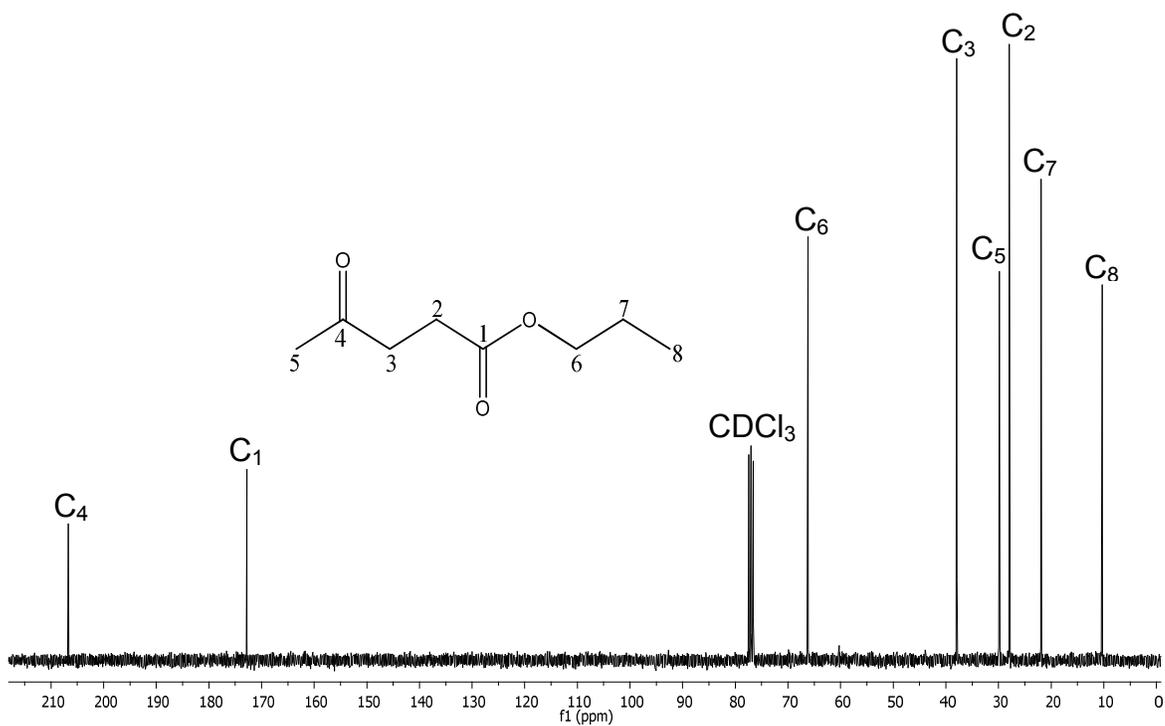
Anexo 3: Espectro de infravermelho do levulinato de metila.



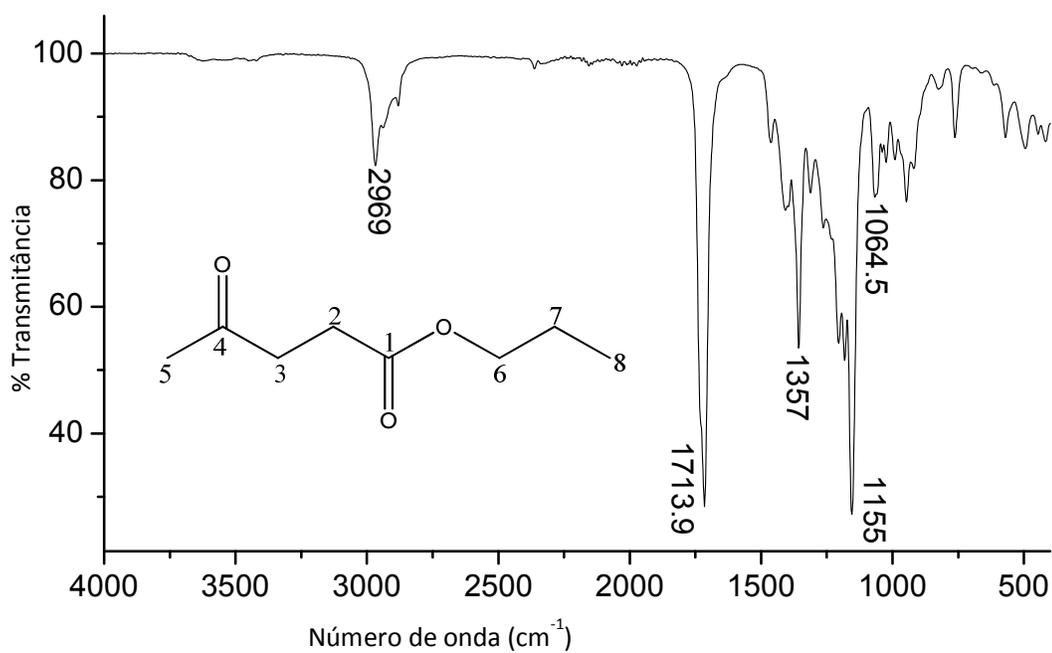
Anexo 4: Espectro de massas do levulinato de metila (IE, 70 eV).



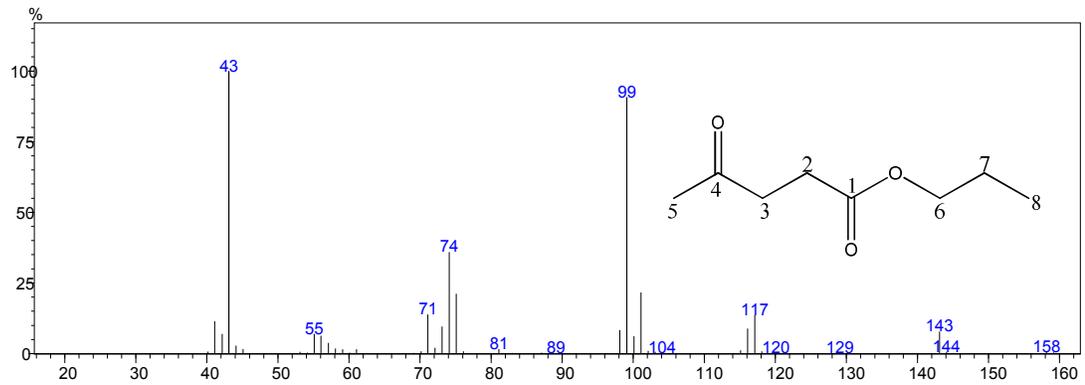
Anexo 5: Espectro de RMN de ¹H do levulinato de propila (CDCl₃, 300 MHz).



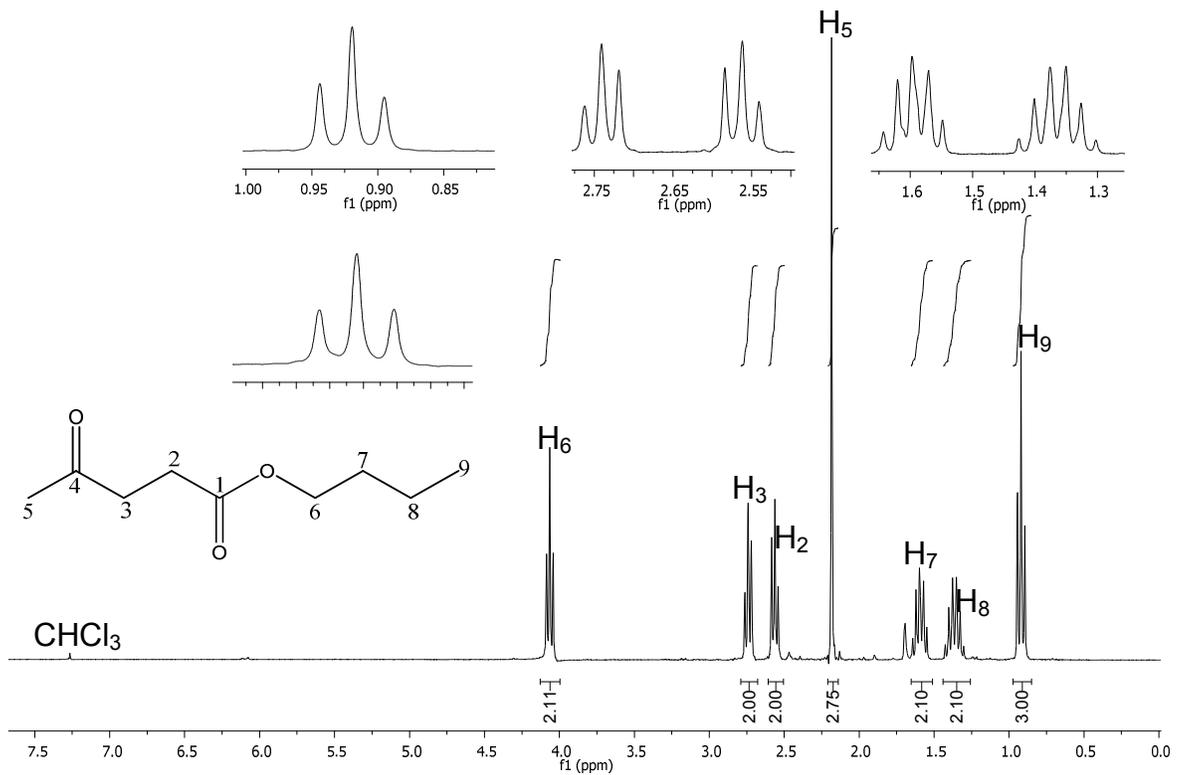
Anexo 6: Espectro de RMN de ¹³C do levulinato de propila (CDCl₃, 75,0 MHz).



Anexo 7: Espectro de infravermelho de levulinato de propila.



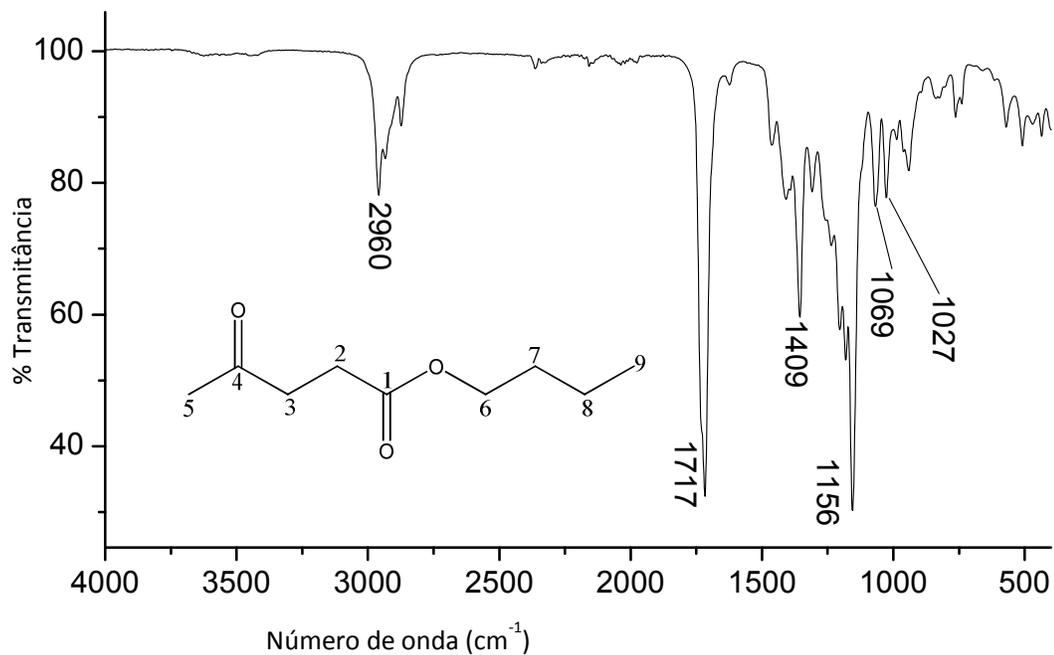
Anexo 8: Espectro de massas de levulinato de propila (IE, 70 eV).



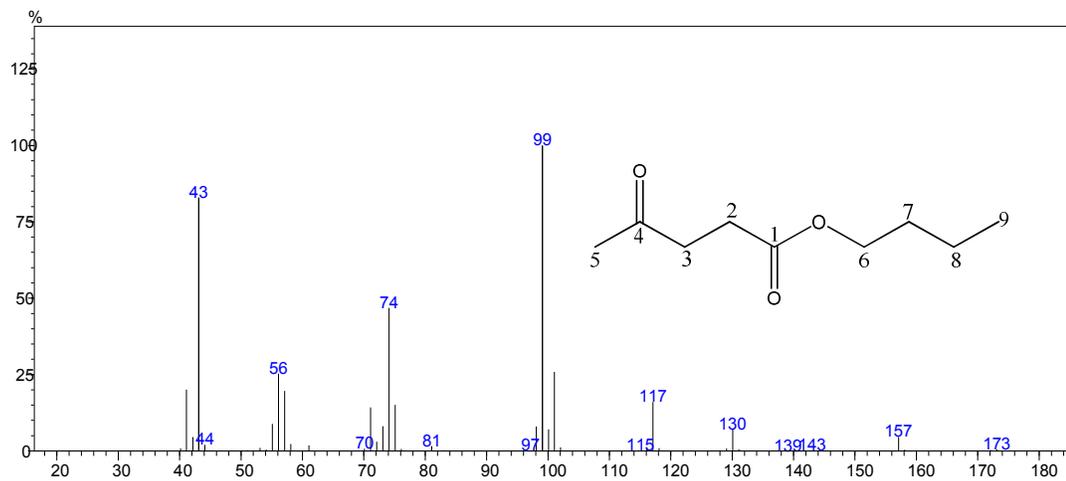
Anexo 9: Espectro de RMN de ¹H de levulinato de butila (CDCl₃, 300 MHz).



Anexo 10: Espectro de RMN de ^{13}C de levulinato de butila (CDCl_3 , 75,0 MHz).



Anexo 11: Espectro de infravermelho de levulinato de butila.



Anexo 12: Espectro de massas do levulinato de butila (IE 70 eV).

Manuscript Number:

Title: Heteropolyacid-catalyzed levulinic acid esterification:
Biogasoline production at room temperature

Article Type: Research Paper

Keywords: biofuels; heteropolyacids; biomass; esterification

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

Corresponding Author's Institution: Federal University of Viçosa

First Author: Marcio Jose da Silva, Ph.D

Order of Authors: Marcio Jose da Silva, Ph.D; Castelo B Vilanculo,
Master; Lorena C Andrade Leles, Master

Abstract: In this work, a novel heteropolyacid-catalyzed biofuels synthesis at room temperature was investigated. High conversions (ca. 90 %) and selectivity (90-97%) for alkyl esters with carbon chain ranging from C6-C9 were obtained, when H4SiW12O40 was the catalyst. The role of each component catalyst system was studied, with special focus on the reaction temperature, stoichiometry of reactants and catalyst concentration. The use levulinic acid, a renewable raw material, added to the mild reaction conditions and an efficient catalyst are the main positive features of this process.

Suggested Reviewers: Ivan V Kozhevnikov PhD
Professor, Chemistry, Liverpool University
I.V.Kozhevnikov@liverpool.ac.uk
Prof. Kozhevnikov is an expertise on field of heteropolyacids catalysis

J E Castanheiro PhD
Professor, Chemistry, Universidade de Evora,
jefc@uevora.pt
Prof. Castanheiro is an expertise on field of biomass transformation processes

Claudio JA Mota PhD
Professor, Chemistry, Federal university of Rio de janeiro
cmota@iq.ufrj.br
Prof. Mota is an expertise in catalysts and biomass conversion to fuels

October 07, 2016

Editors of Renewable Energy,

Dear Sirs.

Please find enclosed the manuscript entitled “Heteropolyacid-catalyzed levulinic acid esterification: Biogasoline production at room temperature” by Márcio José da Silva and Castelo Bandane Vilanculo, which is being submitted to the “Catalysis Sciences Technology” for publication as full paper. In this paper, the esterification of levulinic acid, which is a byproduct from renewable lignocellulosic

raw material, was performed at room temperature, using $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid as catalyst.

In this process, levulinic acid was selectively converted to alkyl esters (ca. 90 %) with high conversion (ca. 90%) with size of carbon chain adequate for gasoline, in reactions faster than those promoted by heterogeneous catalysts and at milder conditions (i.e., room temperature).

This selective process is an attractive alternative to the mineral acid-catalyzed processes. Among Brønsted acid catalysts evaluated, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ was the most active and selective.

This work intends to show the advantageous use of the simple $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst in solvent free conditions and mild reaction conditions (room temperature), where the selectivity of esterification is as high as those conventional liquid catalysts.

Owing to its simplicity and low cost, this method intends to be an alternative option for the traditional esterification reactions. Thus, we guess that the work merits publication in *Renewable Energy*.

Yours sincerely,

Márcio José da Silva

Anexo 13: Artigo submetido na revista *Renewable Energy*.

CAPÍTULO II
Reações de transesterificação do óleo de macaúba com etanol, catalisadas
por heteropoliácidos e seus sais

RESUMO

VILANCULO, Castelo Bandane, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Reações de transesterificação do óleo de macaúba com etanol, catalisadas por heteropoliácidos e seus sais.** Orientador: Márcio José da Silva.

A palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) tem recebido especial destaque como matéria prima para o setor da produção de biocombustíveis, por gerar óleo não comestível e, portanto, sem concorrência com a produção de alimentos. O fruto de macaúba é constituído por mesocarpo (polpa) e caroço (amêndoa), potenciais fontes de óleo para a produção de biodiesel. Neste trabalho, foram sintetizados ésteres etílicos derivados do óleo da macaúba, catalisada por HPAs. Nas condições otimizadas, i.e, na presença de 2 mol% do catalisador, temperatura de 363 K, durante 8 h da reação, razão molar óleo: etanol = 1:12, o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o catalisador mais ativo nas reações de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, tendo atingido cerca de 68% de rendimento em ésteres etílicos. Foram sintetizados sais de HPAs de Sn(II), onde se constatou que a substituição dos prótons pelos cátions Sn^{2+} foi parcial, sendo que os mesmos foram posteriormente testados nas reações de etanólise do óleo da macaúba em fase heterogênea. Do estudo realizado e nas condições otimizadas, o sal $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ foi o catalisador que se mostrou extremamente ativo e superior ao seu respectivo heteropoliácido, tendo atingido 100% da conversão do óleo da macaúba em ésteres etílicos. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e difração de Raios-X (DRX). A espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi utilizada na quantificação das conversões do óleo da macaúba em ésteres etílicos.

ABSTRACT

VILANCULO, Castelo Bandane, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Transesterification reaction of macauba oil with ethanol, catalyzed by heteropoly acids and their salts.** Advisor: Márcio José da Silva.

The macauba palm (*Acrocomia aculeata*) has received special attention as raw material for the biofuels production sector, for generating inedible oil and, therefore, without competition with food production. The macauba fruit is composed of mesocarp (pulp) and core (almond), potential sources of oil for biodiesel production. In this work, ethyl esters derived from macauba oil, catalyzed by HPAs, were synthesized. Under optimized conditions, ie, in the presence of 2 mol% of the catalyst, temperature of 363 K, for 8 h of the reaction, molar ratio oil: ethanol = 1:12, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was the most active catalyst in the macauba oil transesterification reactions with ethanol, having reached about 68% yield in ethyl esters. Sn(II) salts of HPAs were synthesized, where it was found that the replacement of the protons by the Sn^{2+} cations was partial, and they were later tested in the ethanolysis reactions of macauba oil in heterogeneous phase. From the study carried out under optimized conditions, the salt $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ was the catalyst that showed to be extremely active and superior to its respective heteropolyacid, taking 100% of the conversion of macauba oil to ethyl esters. The synthesized catalysts were characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). Nuclear magnetic resonance spectroscopy was used to quantify the conversions of macauba oil to ethyl esters.

1. Introdução

Devido ao constante esgotamento dos recursos fósseis, tornou-se necessária a busca de energia limpa, através de recursos renováveis (RAMACHANDAN *et al.*, 2013). Biodiesel é um combustível líquido que consiste em ésteres alquílicos mono (metil ou etil) de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleo vegetal ou gordura de animais, assim como de macro e micro algas (JI *et al.*, 2006).

O biodiesel é perfeitamente miscível com o diesel e físico-quimicamente semelhante ao óleo mineral e por esta razão, pode ser usado puro ou misturado ao diesel em quaisquer proporções, em motores de ciclo diesel sem significativas adaptações. O Brasil pela sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições climáticas, é um dos países com maior potencial para exploração de biomassa para a produção de biodiesel. Outro fator importante para o sucesso do Biodiesel no País é a existência de um programa de produção de etanol também consolidado (RAMACHANDAN *et al.*, 2013).

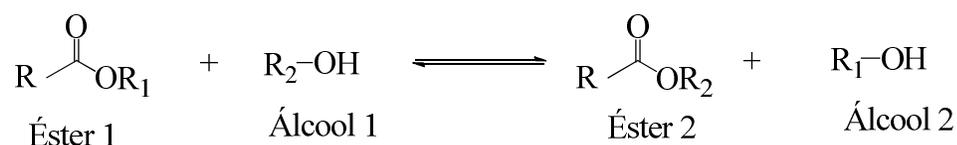
O biodiesel é um biocombustível que pode substituir o combustível petro diesel convencional e, é relatado como uma excelente alternativa ao óleo diesel, devido as suas propriedades, como renovabilidade, desempenho e melhor combustão (RAMACHANDAN *et al.*, 2013).

Historicamente, no ano 1900, Rudolf diesel, fundador do motor a diesel teria usado pela primeira vez o óleo de amendoim como combustível no motor a diesel e terminou com sucesso, como combustível ecológico e econômico. Outros trabalhos foram realizados nos anos 1930 a 1940, aplicando óleo de vegetais como combustíveis nos motores a diesel (KNOTHE *et al.*, 2013).

A crise verificada nos finais de 1970 e início de 1980, bem como o constante esgotamento dos recursos não renováveis no mundo, impulsionou aos pesquisadores a buscarem uma fonte de combustíveis alternativa aos combustíveis à base de petróleo. Neste contexto, óleos vegetais ocupam um lugar de destaque no desenvolvimento de combustíveis alternativos (KNOTHE *et al.*, 2013; KONGE&SABNIS, 2013).

1.1. Transesterificação de óleos vegetais

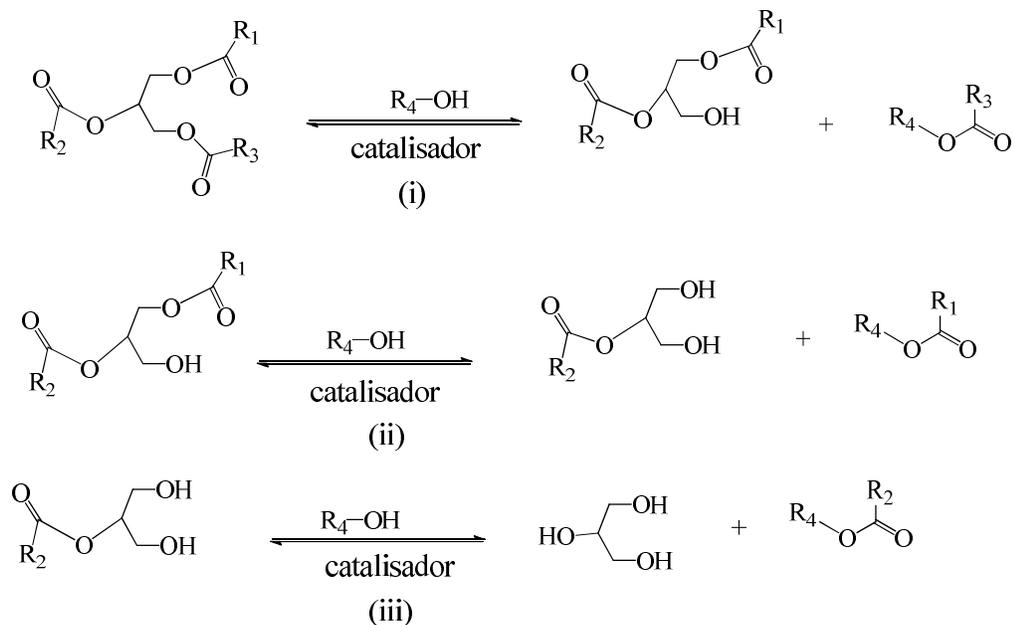
A transesterificação é um termo usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro éster através da troca do resíduo alcoxila (GERIS *et al.*, 2007; MENEGHETTI *et al.*, 2013). Quando um éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado de alcoólise (esquema 1). A presença de um catalisador (ácido ou básico), aumenta significativamente esta conversão, como também contribui para a seletividade do produto.



Esquema 1: Equação geral para a reação de transesterificação.

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, dando origem a uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (GERIS *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação ocorre em uma sequência de três reações, onde mono e diglicerídeos são formados como intermediários. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mol do álcool, no entanto, devido ao fato de esta reação ser reversível, um excesso do álcool torna-se necessário para aumentar o rendimento dos ésteres alquílicos e permitir a sua fácil separação da glicerina formada (SUAREZ *et al.*, 2007).



Esquema 2: Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos (adaptado de SUAREZ *et al.*, 2007).

Nota: R₁, R₂, R₃ referem-se às cadeias do ácido graxo e, R₄ refere-se à cadeia do monoálcool.

A reação de transesterificação ocorre na presença de catalisadores do tipo bases e ácidos de Brønsted, sendo os mais comumente usados, os hidróxidos e alcóxidos dos metais alcalinos e ácidos sulfúrico, clorídrico e organossulfônicos (MENEGHETTI *et al.*, 2013).

Vale frisar que o uso de catalisadores básicos, embora seja considerado processo mais rápido em relação ao uso de catalisadores ácidos, requer que a matéria prima em causa esteja pura, pois se esta possuir elevado teor de ácidos graxos livres, estes poderão reagir com o catalisador, levando à formação de sabões (saponificação)(SUAREZ *et al.*, 2007; GERIS *et al.*, 2007; MENEGHETTI *et al.*, 2013).

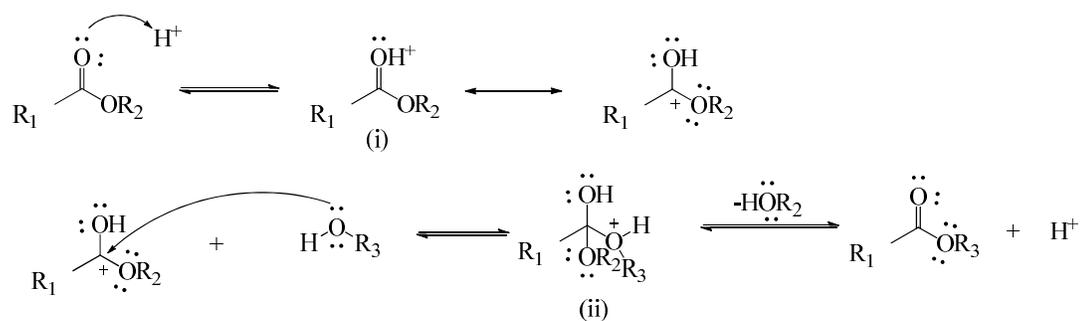
A saponificação, além de consumir o catalisador, origina a formação de emulsões que dificultam a purificação do biodiesel (separação de ésteres e glicerina), ao final da reação. A presença de água, formada durante a reação, ou presente nas matérias primas, conduz à hidrólise de ésteres presentes,

nomeadamente, triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e monoésteres, conduzindo à formação de ácidos graxos livres e a consequente saponificação desses (HAMAD *et al.*, 2008; MENEGHETTI *et al.*, 2013).

Deste modo, apesar de a transesterificação por catálise ácida ser descrita como a menos eficiente do que a básica, os catalisadores ácidos são considerados os mais adequados para converter óleos vegetais que contêm ácidos graxos livres (HAMAD *et al.*, 2008). Vale lembrar que a utilização de ácidos minerais como catalisadores, oferece o problema sério da corrosão dos reatores.

Estudos recentes indicam que os HPAs são fortes candidatos na transesterificação de óleos vegetais, por possuírem maior acidez de Brønsted, para além de serem menos agressivos ao meio ambiente, em relação aos ácidos minerais como H₂SO₄ e HCl. Portanto, neste trabalho foi avaliada a atividade catalítica de HPAs, em especial destaque para o H₃PW₁₂O₄₀, nas reações de transesterificação do óleo de macaúba com etanol, assim como sais de estanho (II), derivados de HPAs.

Na transesterificação por catálise ácida, a carbonila do triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico por H⁺, conforme a reação (i), dando origem a um carbocátion. Seguidamente, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico da molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Finalmente ocorre a formação de um diglicerídeo e monoéster, com a consequente regeneração do H⁺. Processos semelhantes podem ocorrer, dando origem aos monoglicerídeos e glicerina.



Esquema 3: Proposta mecanística para a transesterificação ácida de triglicerídeos (Fonte: SUAREZ *et al.*, 2007 e MENEGHETTI *et al.* 2007).

1.2. A palmeira macaúba

A macaúba (gênero *Acrocomia*) encontra-se distribuída amplamente nas regiões da América tropical, do sul do Brasil ao sul do México, Argentina e Paraguai. Em território brasileiro a palmeira da espécie *aculeata* encontra melhores condições de rendimento em terras de Cerrado, concentrando-se nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (VALÉRIO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2016.)

No Brasil a macaúba é conhecida como bocaíuva, macacaúba, macaiba, macaibeira, macajuba, macaúba, macaúva, mucaia, mucajá, entre outros (FERREIRA *et al.*, 2013; RODRIGUES, 2007).

A espécie *Acrocomia aculeata* é uma palmeira nativa das florestas tropicais cujo estipe pode atingir de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro. A região dos nós é coberta de espinhos escuros, pontiagudos, com cerca de 10 cm de comprimento.

As folhas verdes, ordenadas em diferentes planos, dando um aspecto plumoso à copa, são pinadas, com comprimento variando de 4 a 5 m, apresentando aproximadamente 130 folíolos de cada lado e espinhos na região central (RODRIGUES *et al.*, 2007).

Entre as folhas destacam-se a espata de até 2 m de comprimento, as inflorescências amarelas e os cachos de frutos de tom marrom-amarelados. A inflorescência é em espádice, com comprimento que varia entre 50 a 80 cm e protegida por espata de acúleos castanhos.

As flores apresentam coloração amarelo-claro, são unissexuais e ambos os sexos aparecem numa mesma inflorescência. As flores femininas nascem na base de inflorescência e as masculinas no topo (SILVEIRA, 2014; RODRIGUES, 2007).

Um mercado bastante promissor para o óleo da polpa, rico em ácido oléico (53%) e ácido palmítico (19%), é o setor da produção de biocombustíveis, por se tratar de óleo não comestível e, portanto, sem concorrência com a produção de alimentos (CÁRDENAS, 2013).

A viabilidade desse óleo como matéria prima para a produção do biodiesel, vem incentivando muitos estudos e pesquisas sobre esta palmeira. A torta da macaúba pode ser usada na produção da ração animal, possui teor reduzido de proteína, mas rica em lipídeos, resultante do residual do óleo na torta, após passar pelo processo de extração e separação (CÁRDENAS, 2013).

Da amêndoa retira-se um óleo fino que representa em torno de 15% do total do óleo da planta, rico em ácido láurico (44%) e oléico (26%), podendo ser aplicado na indústria cosmética, alimentícia e farmacêutica (CICONINI *et al.*, 2014).

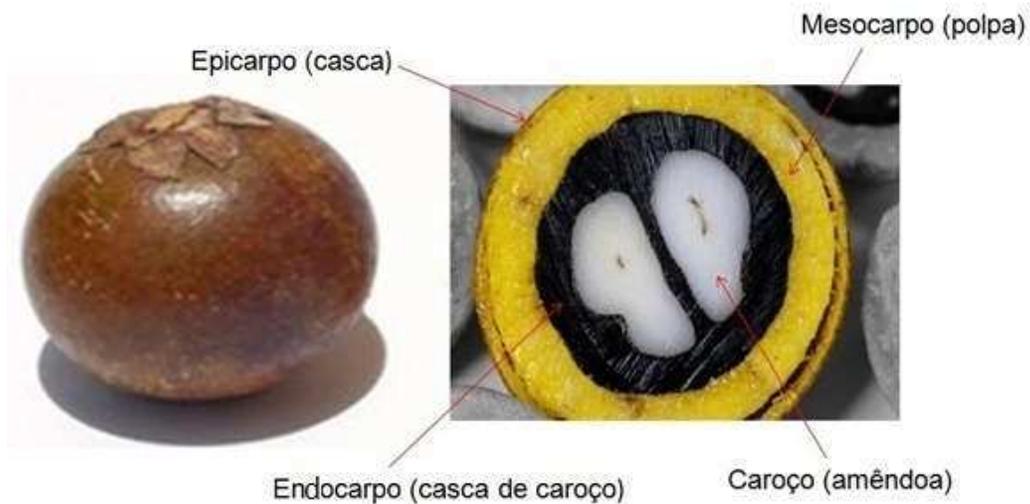


Figura 1: Estrutura do fruto da macaúba.

1.3. Óleo da macaúba

Estima-se que a macaúba tenha uma produtividade de 4000 kg de óleo por hectare, valor equiparável à produtividade de óleo de dendê ou palma (6500 kg por hectare) (CÁRDENAS, 2013).

O óleo da polpa, cuja coloração é devida à presença de carotenóides, possui um grau de insaturação elevado, devido a presença de alto teor do ácido oléico (53%) e ao teor do ácido linolêico (<2%).

O óleo da amêndoa, por sua vez apresenta um alto teor de ácidos graxos saturados, predominando o ácido láurico (39%) e baixo teor de ácidos graxos insaturados, especialmente o ácido oléico (RODRIGUES., 2007; CÁRDENAS., 2013).



Figura 2: Óleo da amêndoa e da polpa de macaúba. (Fonte: CÁRDENAS, 2013).

Vale frisar que no presente trabalho, as reações de transesterificação foram conduzidas, usando como substrato o óleo da amêndoa de macaúba.

A figura 3 mostra a composição dos óleos do mesocarpo e das amêndoas, com as respectivas estruturas químicas.

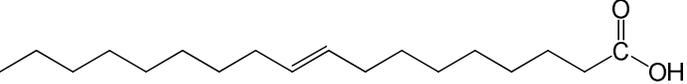
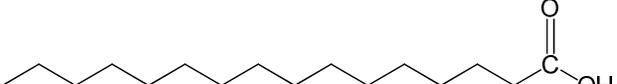
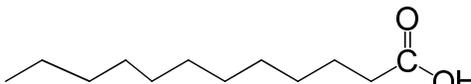
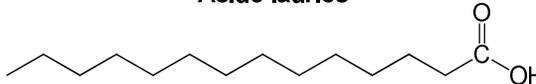
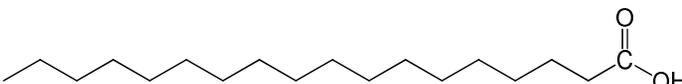
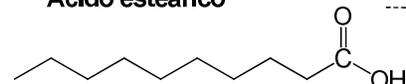
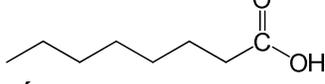
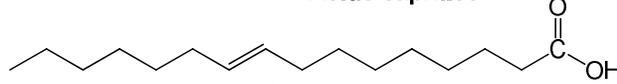
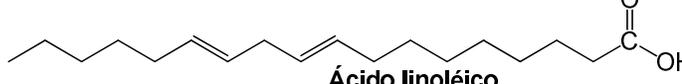
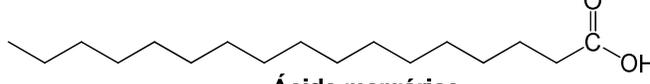
Fórmula estrutural do ácido graxo	Composição aproximada mesocarpo : amêndoa	
 Ácido oléico	53%	23%
 Ácido palmítico	22%	17,5%
 Ácido láurico	2,9%	39%
 Ácido mirístico	2%	11%
 Ácido esteárico	6%	4,5%
 Ácido cáprico	-	4%
 Ácido caprílico	-	2%
 Ácido palmitoléico	5,5%	-
 Ácido linoléico	5%	-
 Ácido margárico	4,5%	-

Figura 3: Composição aproximada em ácidos graxos nos óleos de mesocarpo e amêndoa de macaúba (Fonte: RODRIGUES., 2007).

1.4. Sais de HPAs

Os HPAs são considerados catalisadores homogêneos, devido a sua alta solubilidade em solventes polares como água, cetonas, aldeídos, álcoois, etc. (KOURASI *et al.*, 2014). Uma das propriedades mais importantes dos HPAs, é que eles podem ser quimicamente ajustados pela simples modificação das suas estruturas (escolhendo um heteroátomo específico, um átomo adenda, ou um contra-íon, para fornecer a estabilidade necessária e comportamento químico) (KOZHENIKOV, 1998; KOURASI *et al.*, 2014).

Com o intuito de aprimorar as propriedades destes materiais, visando a sua aplicação em catálise heterogênea, várias modificações dos heteropoliácidos são relatadas na literatura, como é o caso da impregnação desses materiais em suportes como ZrO_2 e SiO_2 ou ainda em óxidos mistos (NARKHEDE *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2013). Esses suportes tornam o catalisador insolúvel em solventes polares, além de aumentar sua área superficial, o que de algum modo melhora a sua atividade catalítica, em comparação com o HPA puro.

Outros suportes relatados na literatura que podem melhorar o desempenho dos HPAs, são as peneiras moleculares, como a SBA-15; MCM-41, bem como os nanotubos de carbono (KOZHENIKOV, 1998; KOZHENIKOV *et al.*, 1995).

Vale salientar que outra estratégia para modificar a estrutura dos heteropoliácidos, consiste em trocar os prótons por cátions metálicos, fazendo-se reagir o HPA com outra solução contendo o íon metálico em causa, tal como cloretos, sulfatos e nitratos (KUMAR *et al.*, 2011).

A Tabela 1 traz uma elucidação de que efetivamente a substituição dos prótons no HPA por cátions metálicos, pode alterar significativamente a estrutura do material, bem como suas características como a solubilidade, acidez, volume de poros, hidrofobicidade e estabilidade térmica (KOZHENIKOV, 1998).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos sais de HPAs (Fonte: KOZHENIKOV, 1998).

Cátion	Raio iônico (Å)	Solubilidade ^a	Área superficial (mg ² g ⁻¹)
Li ⁺	0,68	S	< 10
Na ⁺	0,97	S	< 10
Ag ⁺	1,26	S	< 10
Mg ²⁺	0,66	S	< 10
Ca ²⁺	0,99	S	< 10
Cu ²⁺	0,72	S	< 10
Zn ²⁺	0,74	S	< 10
Al ³⁺	0,51	S	< 10
Fe ³⁺	0,64	S	< 10
La ³⁺	1,02	S	< 10
Ce ³⁺	1,03	S	< 10
K ⁺	1,33	N	>100
Rb ⁺	1,47	N	>100
Cs ⁺	1,67	N	>100
NH ₄ ⁺	1,43	N	>100

^aSolubilidade em água: S-Solúvel; N-Insolúvel

Kumar e seus colaboradores (2011) sintetizaram os sais de HPAs de Sn(II), para testar nas reações de benzilação de arenos com álcool benzílico, onde eles constataram que os cátions de Sn(II) substituíram parcialmente os prótons no H₃PW₁₂O₄₀ e notaram uma excelente atividade catalítica desses materiais

(ca. 100%), tendo justificado essa atividade pela presença tanto de acidez de Lewis, devido aos cátions de Sn(II), assim como a presença de acidez de Brønsted, devido aos hidrogênios residuais, ou seja, a maior acidez do catalisador ocorre através do sinergismo entre os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.

Henz (2016) também sintetizou os sais de estanho e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, usando método tradicional de troca iônica com solventes, em solução aquosa, assim como um método novo e ambientalmente amigável, que consiste na síntese dos sais de HPAs, na ausência de solventes, fazendo-se a maceração do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e Sn metálico até a obtenção de uma mistura homogênea. Esta autora testou os catalisadores sintetizados na reação de esterificação do ácido láctico com diferentes álcoois, onde as reações atingiram excelentíssimas taxas de conversão (ca. 100%).

Um dos propósitos deste trabalho é sintetizar sais de HPAs de Sn(II), de forma a avaliar sua atividade catalítica, bem como a sua solubilidade, nas reações de transesterificação do óleo da macaúba. Embora o estanho tenha um raio iônico menor (1,18 Å), próximo ao raio iônico da Prata (1,26 Å), cujo sal de HPAs é solúvel em água, os sais de Sn(II), calcinados a diferentes temperaturas foram insolúveis em óleo e, portanto, estas reações foram conduzidas em fase heterogênea.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

- ✓ Avaliar a atividade de catalisadores HPAs e seus sais em reações de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, para a produção de biodiesel.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar os sais HPAs do metal Sn(II) partindo dos HPAs $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, cloretos e sulfatos de estanho (II);
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos HPAs $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e dos sais do metal Sn(II) nas reações de transesterificação do óleo da macaúba em fase homogênea;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica de diferentes sais HPAs do metal Sn(II) nas reações de transesterificação do óleo da macaúba em fase heterogênea.
- ✓ Estudar o efeito das principais variáveis, tais como: razão molar substrato:álcool, concentração do catalisador e efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba;
- ✓ Determinar o rendimento dos ésteres nas reações de transesterificação, através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H .

3. Parte experimental

3.1. Reagentes utilizados

O óleo de macaúba foi fornecido pela empresa Agrotech Sementes Ltda (Viçosa, Minas Gerais, Brasil) e foi utilizado sem o tratamento prévio. Os reagentes são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, tendo sido utilizados sem o tratamento prévio.

A tabela 2 resume os reagentes, solventes, catalisadores, marca, bem como a pureza dos mesmos.

Tabela 2: Reagentes utilizados na transesterificação do óleo da macaúba.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
Etanol	VETEC	99,8
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Sigma Aldrich	99,9
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Sigma Aldrich	99,9
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	Sigma Aldrich	99,9
SnCl ₂ .2H ₂ O	VETEC	98
SnSO ₄	Sigma Aldrich	95
H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	98

3.2. Procedimento utilizado para a transesterificação do óleo da macaúba com etanol

As reações foram conduzidas em um tubo selado e em banho de glicerina (**figura 4**), sob agitação magnética (aprox. 450 rpm). As reações foram preparadas dissolvendo-se 3,09 mmol do óleo da macaúba (nas condições otimizadas à 363 K), com 36,9 mmol do Etanol, cuja razão molar óleo/Etanol foi 1:12. Em seguida, adicionou-se 2 mol% do catalisador, ou seja, 2 mol% de prótons H⁺ (para o caso dos HPAs) e 2 mol% de cátions Sn²⁺ (para o caso dos sais), em relação ao óleo. O tempo de cada reação foi de 8 h.



Figura 4: Sistema utilizado para a etanólise do óleo da macaúba.

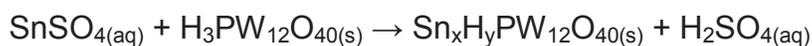
3.3. Procedimento utilizado para a síntese de sais heteropoliácidos de Sn(II)

Foi preparada uma solução aquosa de 10 mL para 2g do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e aquecido à 60 °C. Em seguida foi preparada uma solução de SnCl_2 em etanol (10 ml), sendo que para o caso do SnSO_4 a solução foi preparada em água (~ 80 mL) até completar a solubilização dos sais, utilizando 0,2214 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,2217 g de SnSO_4 .

A solução de estanho foi adicionada gota a gota à solução do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, onde seguidamente o sistema foi tapado e deixado reagir durante 3 h.

Após 3 h da reação, deixou-se o líquido secar na chapa, à 60 °C para a solução de etanol e 80 °C para água. Depois de eliminar o solvente, o sal foi levado para secar na mufla a 50 °C, durante 4 h.

A equação da síntese do sal de Sn(II), partindo do HPA e SnSO_4 é:



Esquema 4: Síntese geral dos sais de HPAs.

Os demais sais de HPAs foram sintetizados, seguindo o mesmo procedimento da síntese dos sais de $H_3PW_{12}O_{40}$.

O sal do HPA mais ativo foi separado em duas porções, onde uma porção foi testada nas reações de transesterificação do óleo da macaúba, sem submetê-lo à calcinação e, a outra porção foi calcinada a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400 e 700 °C), tendo sido posteriormente testada nas reações da etanólise do óleo da macaúba.

3.4. Procedimento utilizado para estudar a composição química do óleo da macaúba

A composição química do óleo de macaúba em termos do perfil de ácidos graxos foi estudada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise (Deq-UFV), fazendo-se a transesterificação do óleo vegetal com metanol, e identificando-se qualitativamente e quantitativamente por cromatografia gasosa (CG-2010 plus da shimadzu, detector FID) os ésteres metílicos resultantes do processo. Tipicamente, 1 g do óleo foi transesterificado com metanol e KOH (3% m/m) durante 2 h. Ao final da reação, os ésteres foram decantados e extraídos com hexano. A fase orgânica contendo os ésteres foi seca com Na_2SO_4 e analisada por CG-EM.

3.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H

Os espectros de RMN de 1H (300 MHz) para a quantificação de ésteres nas reações de etanólise do óleo da macaúba foram obtidos em espectrômetro VARIAM MERCURY 300. Como solvente foi usado o Clorofórmio deuterado ($CDCl_3$), adquirido da Sigma-Aldrich. As condições de análise para a quantificação de ésteres foram feitas de acordo com SATYARTHI *et al.* (2008).

3.6. Difração de Raios-X

A difração de Raios-X (DRX) dos sais calcinados à diferentes temperaturas, foi realizada em aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni; potência do tubo em 40 KV e 40 mA.

O ângulo 2θ foi variado de 5 a 70 com a velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

3.7. Determinação da acidez de Lewis e de Brønsted dos sais de HPAs sintetizados

A acidez dos catalisadores foi determinada com base em titulação potenciométrica, como descrito por Pizzio *et al* (2003). A variação do potencial do eletrodo foi medida com um potenciômetro (ou seja, Bel, modelo W3B). Tipicamente, uma solução contendo uma quantidade adequada do catalisador ácido foi dissolvido em acetonitrila, sob agitação durante 3 h e foi titulada com uma solução de n-butilamina em acetonitrila (c.a $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$), gotejando $0,5 \text{ ml/min}$.

A acidez do catalisador medida por esta técnica, permitiu avaliar o número de sítios ácidos total no catalisador, bem como a sua força ácida.

O número de prótons substituídos (n° de H^+) no HPA foi determinado com base na seguinte equação:

$$n^\circ \text{ de } \text{H}^+ = \frac{[n\text{-butilamina}] * V_{n\text{-butilamina}} * MM_{\text{HPA}}}{m_{\text{HPA}}}$$

Equação 1: Determinação do número de prótons substituídos no HPA.

4. Resultados e discussão

4.1. Composição química do óleo da macaúba

A determinação da composição química do óleo de macaúba indicou que o principal componente das moléculas de triglicerídeos desse óleo é o ácido oléico, tal como mostra a figura 5:

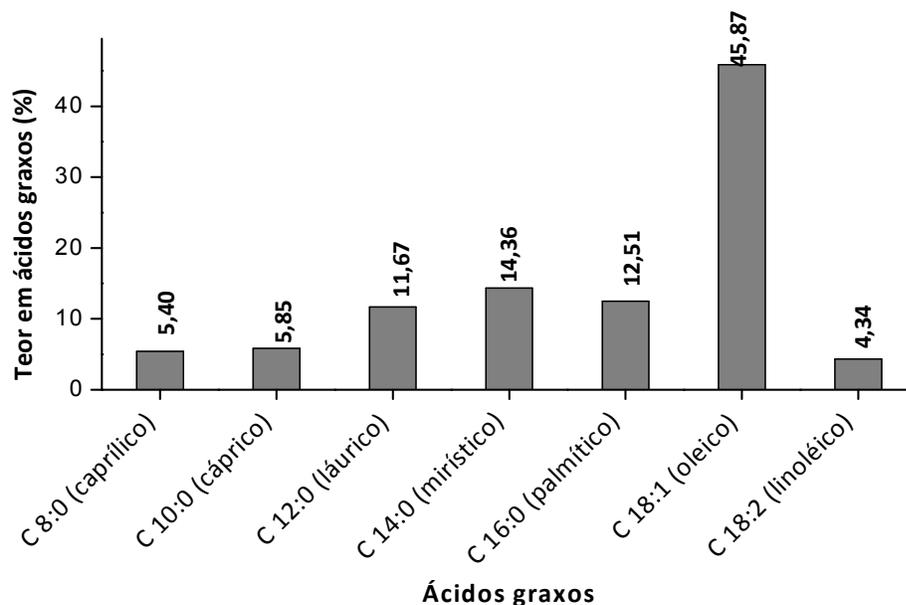


Figura 5: Teor de ácidos graxos no óleo da macaúba (adaptado de DA SILVA M.J&TEIXEIRA, M.G, 2017).

A Tabela 3 apresenta o tempo de retenção e a massa molar de cada éster constituinte do óleo de macaúba. Utilizando-se a composição química do óleo e as equações 2 e 3, foi possível calcular a massa molar média (MMM) dos ésteres metílicos (262 g mol^{-1}) e a massa molar (MM) do óleo de macaúba (780 g mol^{-1}).

$$MMM = \frac{\sum[(A_i) \times (MM_i)]}{\sum(A_i)}$$

Equação 2: Cálculo da massa molar média dos ésteres metílicos

Onde:

MMM = massa molar média dos ésteres metílicos.

A_i = teor em porcentagem do éster i .

MM_i = massa molar do éster i (g mol^{-1}).

$$MM = [(3 \times MMM) - 4]$$

Equação 3: Cálculo da massa molar do óleo, a partir dos ésteres metílicos.

No caso dos ésteres etílicos, também é possível efetuar-se o cálculo da massa molar média do óleo da macaúba, recorrendo-se à seguinte equação:

$$MM = [(3xMMM) - 46]$$

Equação 4: Cálculo da massa molar do óleo, a partir dos ésteres etílicos.

Note que a massa molar dos três grupos metila do éster corresponde a 45 g/mol (15 g/mol para cada grupo $-CH_3$) e, portanto, fazendo-se a diferença da massa do grupo ($-CH_2-CH-CH_2-$) ligado aos ânions carboxilatos do triglicerídeo, cuja massa molar é igual a 41 g mol^{-1} , torna-se necessário subtrair 4 unidades na fórmula do cálculo da massa molar média do óleo da macaúba.

Utilizando o mesmo raciocínio, há necessidade diminuir 46 unidades, na fórmula do cálculo da massa molar média do óleo, com base em ésteres etílicos, já que a massa molar dos três grupos etila é igual a 87 (29 g mol^{-1} para cada grupo $-CH_2-CH_3$).

Tabela 3. Tempo de retenção e massa molar dos ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo de macaúba.

Tempo de retenção (min)	Radical ácido do éster metílico	Massa molar do éster (g mol^{-1})
1,564	C 8:0 (caprilato)	158
1,825	C 10:0 (caprato)	186
2,324	C 12:0 (laurato)	214
3,176	C 14:0 (miristato)	242
4,389	C16:0 (palmitato)	270
6,074	C 18:1 (oleato)	296
6,369	C 18:2 (linoleato)	294

4.2. Quantificação de ésteres por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

De acordo com Da SILVA (2005), as técnicas cromatográficas utilizadas na análise e produtos de transesterificação (Cromatografia gasosa, CG; cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC) apresentam resultados precisos nas determinações, porém, têm como desvantagens, por exemplo, o longo tempo de análise que requerem, contínuo fluxo da fase móvel e da temperatura, necessidade de calibração e da utilização de padrões para as análises, para além de requererem um tratamento prévio das amostras a serem analisadas.

A título ilustrativo, a análise de reações de transesterificação com baixa conversão em biodiesel, não pode ser feita por cromatografia gasosa, nas condições de análise, sob pena de danificar a coluna.

GELBARD *et al.* (1995) mostraram que é possível efetuar a quantificação do biodiesel nas reações de transesterificação utilizando a técnica da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e que os resultados apresentam uma boa concordância com os resultados obtidos pelas técnicas cromatográficas, bastando, para isso, efetuar a integração dos sinais nos espectros de RMN de ^1H com maior precisão.

O primeiro trabalho sobre a quantificação do biodiesel recorrendo à técnica de espectroscopia de de RMN de ^1H , foi realizado por Gelbard e seus colaboradores (1995), onde mostrou, por exemplo que o cálculo da taxa de conversão em metil ésteres se baseia na razão entre a área do singlete dos prótons da metila diretamente ligada à carboxila do metil éster (**CH_3OCO** -), e a área dos sinais dos seus prótons metilênicos α -carbonílicos (**$-\text{OCOCH}_2$** -).

O resultado é, por fim, multiplicado pelo fator 2/3 correspondente à quantidade de átomos de hidrogênios presentes nas moléculas dos ésteres metílicos envolvidos nos cálculos, ou por outra, há dois hidrogênios carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. Desta forma, a ideia é procurar igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos (LÔBO *et al.*, 2009).

A conversão da metanólise de triglicerídeos pode ser encontrada através da equação 5:

$$\%EM = 100x [2xA_1/ 3xA_2]$$

Equação 5: Cálculo da conversão da metanólise de triglicerídeos.

Onde:

%EM = porcentagem em ésteres metílicos.

A₁= área dos hidrogênios metoxílicos.

A₂= área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico.

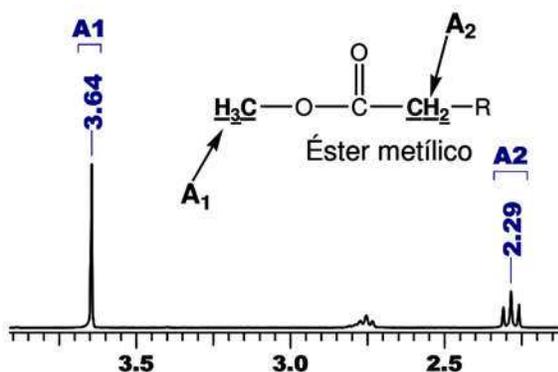


Figura 6: Hidrogênios utilizados na quantificação dos ésteres formados na transesterificação do triglicerídeo com metanol (Fonte: GARCIA., 2006).

No caso da reação de transesterificação de triglicerídeos com etanol (etanólise), o sinal utilizado é relativo aos hidrogênios do CH₂ do grupo etóxido, utilizando a equação 6:

$$\%EE = 100x (A_3/A_2);$$

Equação 6: Cálculo da conversão da etanólise de triglicerídeos;

Onde:

%EE = porcentagem em ésteres etílicos.

A_3 = área dos hidrogênios CH_2 etoxílicos.

A_2 = área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico.

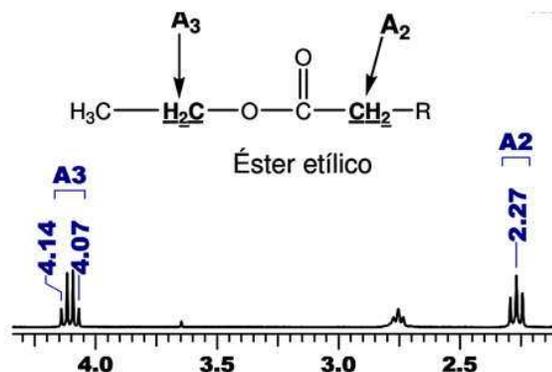


Figura 7: Hidrogênios utilizados na quantificação dos ésteres formados na transesterificação do triglicerídeo com etanol (Fonte: GARCIA., 2006).

A quantificação dos ésteres etílicos utilizando a espectroscopia de RMN de ^1H também foi estudada por Neto e seus colaboradores (2004), onde eles utilizaram um espectrômetro de baixa frequência (200 MHz) e reportaram a sobreposição parcial dos sinais dos prótons do carbono etoxílico do éster.

Este se encontra diretamente ligado à carboxila, com os sinais dos prótons metilênicos da porção alcóxila dos triglicerídeos, todos compreendidos na região de 4,05 a 4,40 ppm.

Diante do observado, os autores propuseram uma estratégia diferente da relatada por Gelbard e colaboradores (1995) para a quantificação de ésteres metílicos.

Neste caso, os autores empregaram como resposta analítica a razão entre o sinal dos prótons metilênicos da porção do glicerol do triglicerídeo e a área do quarteto gerado pelos prótons CH_2 etoxílico do éster etílico. Estes autores fizeram a comparação dos resultados com medidas de viscosidade, onde obtiveram um coeficiente de correlação linear igual a 0,9981.

No estudo da quantificação de ésteres por RMN de ^1H , Garcia (2006) constatou que o uso direto das equações acima, baseadas na quantificação utilizando o número hidrogênios não era correto para o monitoramento das conversões em função do tempo, assim como para a quantificação das reações cujas conversões não eram elevadas.

Além disso, Garcia (2006) constatou ainda que para o emprego dessas equações, era necessário que o produto estivesse puro, ou por outra, seria necessário passar por um processo rigoroso da purificação do produto, o que seria extremamente laborioso.

Seu argumento foi baseado no fato de que o número de hidrogênios α -carbonílicos na molécula do triglicerídeo (TG) era igual a 6, nos diglicerídeos (DG) igual a 4, nos monoglicerídeos e ésteres monoalquílicos, apenas tinha 2 átomos de hidrogênio metilênicos α -carbonílicos, o que quer dizer que se a transesterificação não for completa, claramente torna-se impossível afirmar em que concentração os TG, DG e MG estão presentes.

O mesmo autor afirma que mesmo que os produtos fossem submetidos ao processo de purificação e supondo que os intermediários da reação (DG e MG) fossem removidos durante o processo de lavagem com água, uma quantidade significativa de triglicerídeos não reagidos poderiam permanecer na fase orgânica, o que dificultaria a quantificação correta dos produtos.

Neste contexto, Garcia (2006) propôs o uso do pico na região entre 4,07-4,09 do espectro de RMN de ^1H , que compõe o quarteto gerado pelos prótons CH_2 etoxílico do etil éster, para o cálculo dos ésteres etílicos.

Este sinal tem 1/8 da área total do quarteto e é o único sinal de ressonância do éster etílico que não apresenta sobreposição com nenhum outro sinal dos mono-, di-, ou triglicerídeos, compreendidos entre δ 4,05 e 4,35.

A figura 8 mostra os espectros simulados parciais de RMN de ^1H e os números que aparecem nos sinais, representando o início e o fim da faixa em ppm, onde os sinais dos hidrogênios de interesse, estão compreendidos.

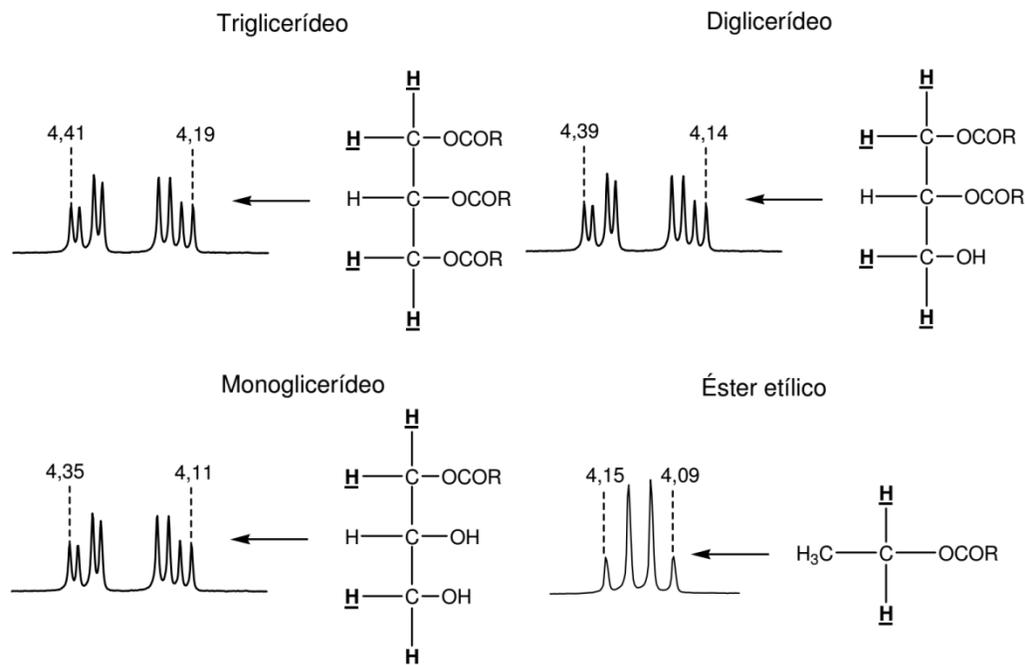


Figura 8: Região entre 4, 35 e 4,05 ppm os espectros simulados de RMN de ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos (Fonte: Garcia., 2006).

O cálculo da porcentagem do éster pode ser realizado através da equação 7:

$$\%EE = [(A_{c4} \times 8) / A_T] \times 100;$$

Equação 7: Quantificação de ésteres etílicos na transesterificação de óleo da macaúba.

Onde:

%EE refere-se a porcentagem dos ésteres etílicos.

A_{c4} é a área do pico do quarteto em 4,07-4,09, que corresponde aos prótons CH_2 etoxílico do éster etílico.

A_T é referente a área total de todos os sinais entre 4,35 e 4,05.

Por exemplo, a figura 9 é referente a uma alíquota da reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, contendo uma mistura de

ésteres etílicos e óleo. Para esta alíquota, o cálculo da %EE pode ser efetuado da seguinte forma:

$$\%EE = [(0,41 \times 8)/(1 + 4,47 + 0,41)] \times 100\% = (3,28/5,88) \times 100 = 56\%;$$

Recorrendo à áreas absolutas das integrais o cálculo fica:

$$\%EE = [(1079,55 \times 8)/(2622,34 + 11725,21 + 1079,55)] \times 100 = (8636,4/15427,1) \times 100 = 56\%$$

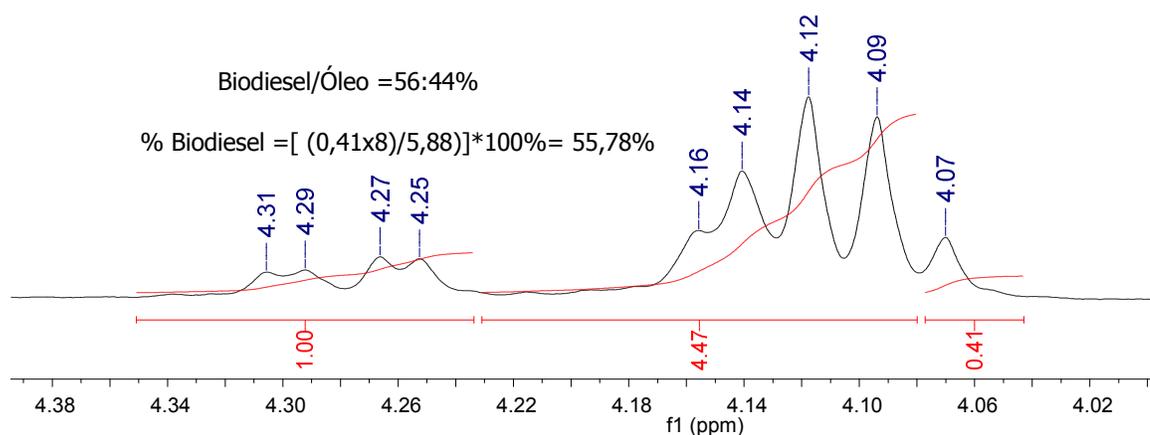


Figura 9: Espectro de RMN de ^1H contendo uma mistura binária de 44% de óleo e 56% de ésteres etílicos.

Para a quantificação de biodieseis metílicos, o cálculo do teor de ésteres é realizado seguindo o mesmo raciocínio, onde se faz a relação entre a área do singlete inerente aos prótons metoxílicos e área total na região entre 4,35 e 4,10 ppm (LÔBO *et al.*, 2009).

Note que no espectro obtido experimentalmente, o deslocamento do pico do quarteto encontra-se entre δ 4,07 e 4,08, praticamente em todas as reações de etanólise do óleo da macaúba.

A figura 10 mostra a região de interesse, dos espectros tanto do óleo de macaúba, assim como de uma das alíquotas, das reações de etanólise do óleo da macaúba.

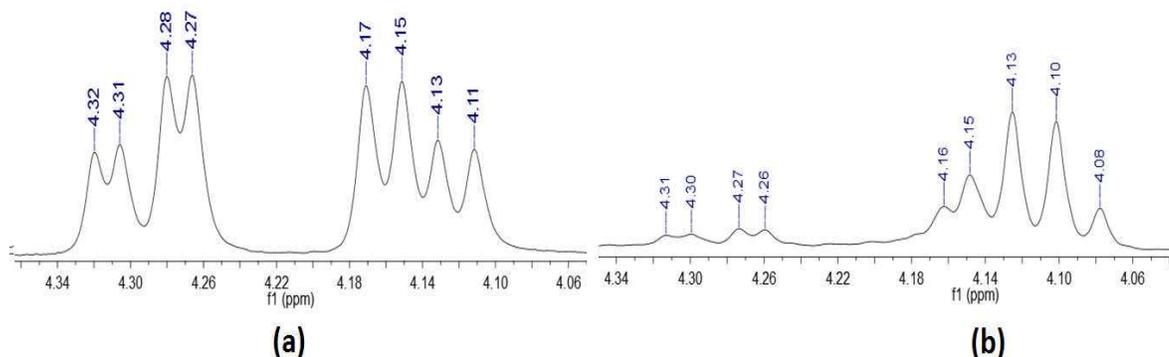


Figura 10: Espectros de RMN de ¹H obtidos experimentalmente na região entre 4,35 a 4,05 (a) óleo da macaúba e (b) mistura de ésteres etílicos e óleo da macaúba.

Vale ressaltar que no presente trabalho, a quantificação dos ésteres etílicos foi realizada de acordo com a proposta de Garcia (2006), por esta se mostrar adequada, tendo em conta as condições do aparelho, nas quais nossas análises foram conduzidas.

4.3. Avaliação do efeito da natureza do catalisador nas reações de etanólise do óleo da macaúba

Como forma de encontrar as melhores condições para a etanólise do óleo da macaúba, primeiramente foram feitos testes catalíticos de diferentes catalisadores, nomeadamente: H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀ e H₂SO₄, tal como ilustra a figura 11.

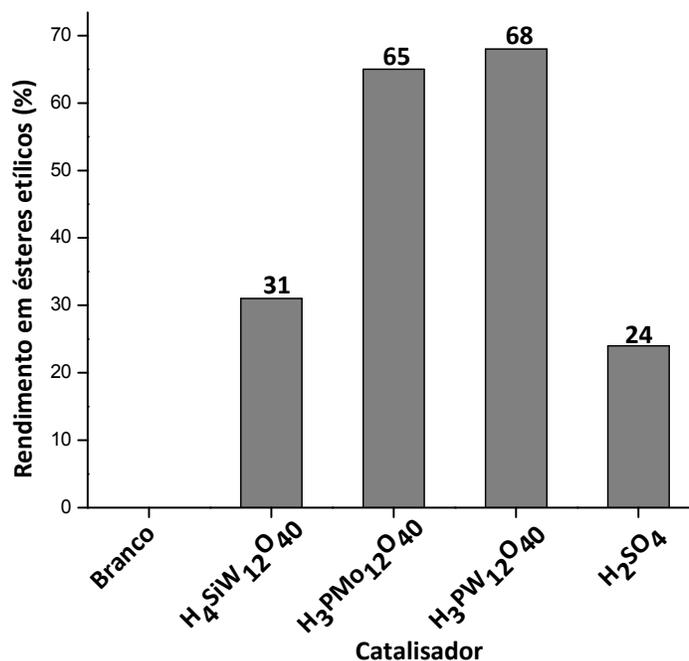


Figura 11: Efeito da natureza do catalisador na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (2 mol% de cátions H⁺ em relação ao óleo); temperatura (363 K); tempo de reação (8 h) razão molar do óleo:etanol (1: 12); volume da reação (5 ml).

Com base no gráfico da figura 11, é possível constatar que dentre os vários catalisadores testados (HPAs de Keggin e H₂SO₄), o H₃PW₁₂O₄₀ mostrou-se mais ativo, comparativamente aos demais catalisadores, sendo que a atividade catalítica dos catalisadores testados seguiu à seguinte ordem: H₃PW₁₂O₄₀ > H₃PMo₁₂O₄₀ > H₄SiW₁₂O₄₀ > H₂SO₄.

Na reação conduzida sem a presença de catalisador (branco), praticamente não houve conversão do óleo em ésteres etílicos, fato que consubstancia a importância do catalisador para estas reações.

Da Silva *et al.* (2015) já havia referenciado que o catalisador H₃PW₁₂O₄₀ tem demonstrado uma atividade catalítica elevada nas reações de catálise ácida, à temperatura ambiente, tal como é o caso das reações de cetalização de glicerol e esterificação de ácidos graxos (DA SILVA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2010).

Nas reações de transesterificação, embora tenham sido conduzidas à 363 K, o $H_3PW_{12}O_{40}$ mostrou-se mais eficiente, comparativamente aos outros catalisadores (ca. 68% de conversão).

A maior atividade catalítica de $H_3PW_{12}O_{40}$ pode ser atribuída à sua maior acidez de Brønsted, tal como foi elucidado anteriormente pelos dados da titulação potenciométrica. Vale salientar que esta ordem da força ácida dos HPAs, também foi relatada por Misono e seus colaboradores (2001).

A tabela 4 mostra os pKas dos HPAs de Keggin, testados nas reações de etanólise do óleo da macaúba.

Esses valores de pKas evidenciam que efetivamente o $H_3PW_{12}O_{40}$ tem maior acidez de Brønsted em solvente etanol, o que pode justificar a sua maior atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo, em fase homogênea.

A elevada força ácida do $H_3PW_{12}O_{40}$ indica que o eletrófilo H^+ facilmente é liberado e atacado pelo par de elétrons do oxigênio da carbonila do triglicerídeo, para dar origem a um carbocátion.

Este carbocátion, seguidamente sofre um ataque nucleofílico da molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico e, ocorrendo, finalmente a formação de um glicerídeo e o éster, com a consequente regeneração do H^+ . (Vide o mecanismo proposto no esquema 3).

Tabela 4: Valores de pKas dos HPAs de Keggin (Fonte: DA SILVA *et al.*, 2016).

Catalisador	Solvente etanol		
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
$H_3PW_{12}O_{40}$	1,6	3,0	4,1
$H_3PMo_{12}O_{40}$	1,8	3,4	5,3
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2,0	4,0	6,3
H_2SO_4 .	-	-	-

Um aspecto interessante, que foi verificando durante os testes catalíticos nas reações de etanólise do óleo, foi o fato de que ao se abrir o tubo reacional,

sentia-se um cheiro característico dos ésteres e que a intensidade do cheiro era de acordo com a taxa de conversão (fato comprovado pelas análises).

Entretanto, na reação em branco, ao se abrir o tudo da reação, apenas se sentia o cheiro dos reagentes (óleo e etanol). Isto foi um indício forte de que a reação não ocorreu, fato confirmado pelas análises no RMN de ^1H .

Pelo fato de o catalisador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ter se mostrado mais ativo na reação de etanólise do óleo da macaúba, este foi selecionado para os restantes testes catalíticos.

4.4. Avaliação do efeito da quantidade de catalisador nas reações de etanólise do óleo da macaúba

A quantidade de catalisador numa determinada reação é um parâmetro importante na otimização do processo, ou seja, a busca da menor quantidade de catalisador que proporcione ótimas taxas de conversão, é sempre importante, atendendo aos custos econômicos, tanto a nível laboratorial, assim como em escala industrial, pelo que nos nossos testes catalíticos, este parâmetro também foi considerado.

Para se avaliar o efeito da concentração de catalisador, variou-se sua quantidade de 1 a 4 mol%

A taxa de conversão para 1 mol% foi muito baixa (ca. 17%) e, para 3 mol% de catalisador foi de apenas 65%, para 4 mol% foi de 66%, diferentemente dos anteriores 68% obtidos pelas transesterificação a 2 mol% do catalisador, o que sugeriu que os testes catalíticos subsequentes fossem conduzidos 2 mol% do catalisador, por esta se considerar uma quantidade ótima.

A Figura 12 mostra a atividade catalítica das cinco diferentes concentrações de catalisador avaliadas.

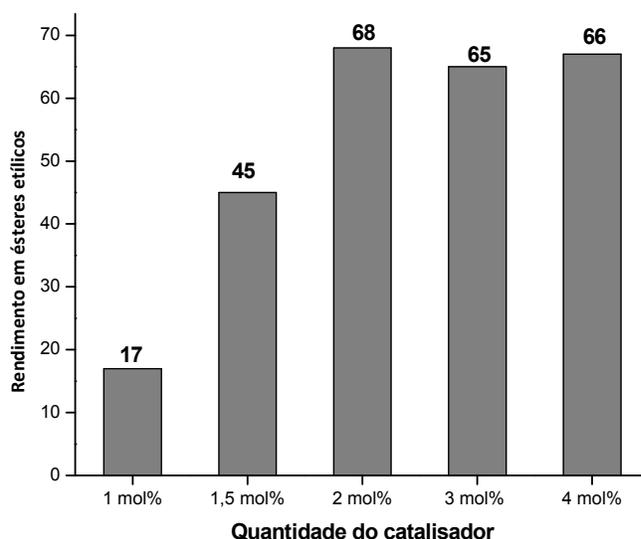


Figura 12: Efeito da concentração de $H_3PW_{12}O_{40}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (1-4 mol% de cátions H^+ em relação ao óleo); temperatura (363 K); tempo de reação (8 h); razão molar do óleo:etanol (1:12); volume da reação (5 mL).

Repare que embora os 2 mol% do catalisador fossem apenas metade dos 4 mol%, sua atividade catalítica foi superior, o que nos permitiu aferir que nem sempre o excesso do catalisador numa determinada reação pode conduzir à elevadas taxas de conversão.

4.5. Avaliação do efeito da razão molar óleo:etanol na reação de transesterificação do óleo da macaúba

O efeito da razão molar entre o substrato (óleo) e o etanol, foi estudado com o propósito de se encontrar a menor proporção possível, que pudesse conferir elevadas taxas de conversão (otimização do processo).

Este efeito foi avaliado nas seguintes proporções: 1:6, 1:12 e 1: 18, com 2 mol% do catalisador, 8 h da reação e a uma temperatura de 363 K, de acordo com a figura 13.

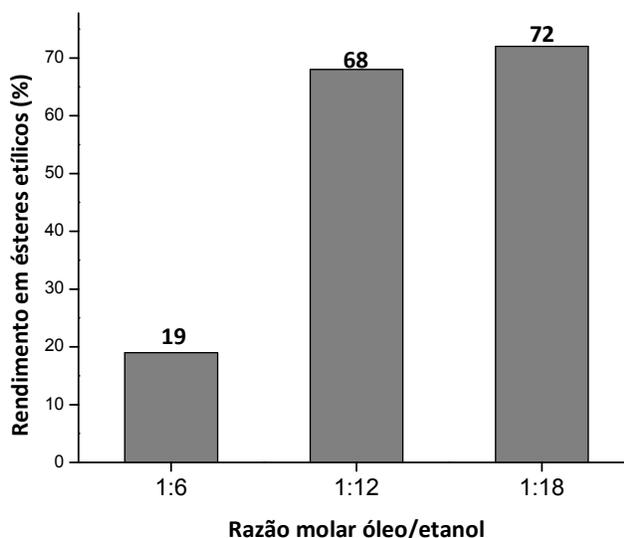


Figura 13: Efeito da razão molar óleo:etanol na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$.^a

^aCondições reacionais:catalisador (2 mol% de cátions H^+ em relação ao óleo); temperatura (363 K); tempo de reação (8 h) ; volume da reação (5 ml).

Como foi referenciado ao longo deste trabalho, na reação de transesterificação ocorre uma sequência de três reações, onde mono e diglicerídeos são formados como intermediários. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mol do álcool, no entanto, devido ao fato de esta reação ser reversível, um excesso do álcool torna-se necessário para aumentar o rendimento dos ésteres alquílicos.

A figura 13 mostra que à medida que se aumenta a quantidade do etanol em relação ao óleo, a taxa de conversão em ésteres etílicos também aumenta, fato que era esperado, devido a natureza da reação (reação reversível).

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um excesso de etanol desloca o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres etílicos (MELERO *et al.*, 2008).

Entretanto, torna-se imprescindível lembrar que uma quantidade demasiadamente excessiva do etanol, pode proporcionar rendimentos baixos em ésteres, dado que este excesso pode causar a limitação de transferência de massa no meio reacional. Este excesso pode culminar com reduzidos choques efetivos entre as partículas e consequentes baixos rendimentos dos produtos.

Olhando para o gráfico da figura 13, fica claro que apesar de a proporção de 1:18 ter conferido 72% de conversão em ésteres etílicos, a melhor proporção para dar seguimento aos restantes testes catalíticos seria de 1:12, dado que a diferença foi apenas de 4% entre as duas proporções e, atendendo aos custos econômicos dos reagentes, não compensaria agregar mais 30% do etanol para uma conversão bem próxima da obtida com a proporção estequiométrica de 1:12.

Sendo assim, a proporção de 1:12 encontrou-se como ótima para se realizar os restantes testes catalíticos.

4.6. Avaliação do efeito da temperatura na reação de etanólise do óleo da macaúba

O efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, foi estudado na faixa de temperatura entre 343 K a 383 K, sendo que a reação foi conduzida em um tubo selado, com 2 mol% de catalisador, em 8 h da reação, cuja razão molar óleo:etanol foi de 1:12 (**Figura 14**).

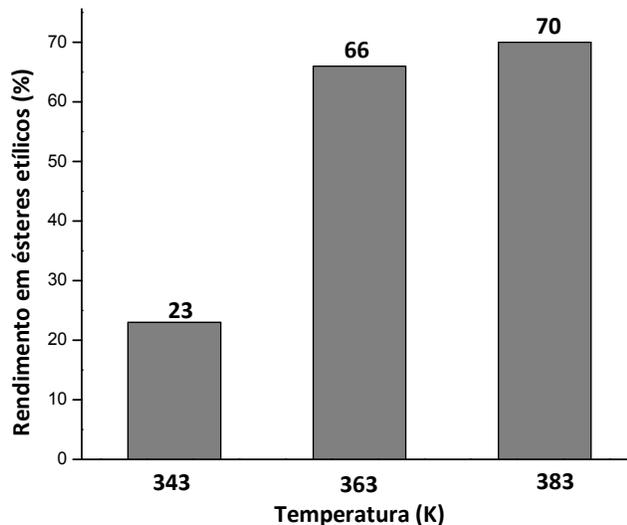


Figura 14: Efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (2 mol% de cátions H^+ em relação ao óleo); tempo de reação (8 h); volume da reação (5 mL). temperatura da reação (343 K a 383 K).

No geral, as reações de transesterificação do óleo são reações endotérmicas e, portanto, o aumento da temperatura da reação favorece a energia cinética das moléculas dos reagentes, ocasionado maior choque efetivo entre as partículas, o que resulta na maior taxa de conversão do substrato, ou seja, maior rendimento em ésteres etílicos.

Outro fator que contribui para elevadas taxas de conversão à elevadas temperaturas pode estar associado ao fato de que à temperaturas elevadas, a solubilidade do solvente (etanol) no substrato aumenta, permitindo assim maior choque entre as moléculas dos reagentes e conseqüente aumento de rendimento em ésteres.

A partir da figura 14 é possível constatar que quanto maior é a temperatura da reação, maior é o rendimento de ésteres etílicos, ou por outra, das temperaturas testadas, a de 383 K é que conferiu elevadas taxas de conversão do óleo em ésteres etílicos.

No entanto, o teste catalítico realizado a 363 K mostrou uma conversão próxima aquela obtida à 383 K. Como se sabe, temperaturas demasiadamente elevadas encarecem os custos de produção em processos industriais, o que não é viável, sob ponto de vista econômico.

Desta forma, escolheu-se a menor temperatura, que conferiu razoáveis taxas de conversão (363 K), para os próximos testes catalíticos.

4.7. Determinação da força ácida dos sais de estanho (II) sintetizados

A força ácida dos catalisadores ácidos de Lewis e de Brønsted foi determinada por titulação potenciométrica com n-butilamina (**Figura 15**).

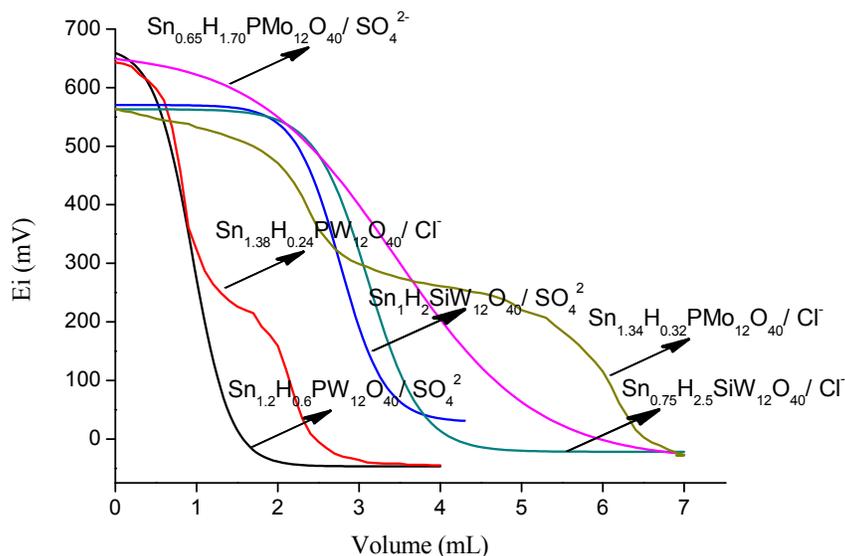


Figura 15: Titulação potenciométrica de catalisadores sais de heteropoliácidos de Sn(II) com n-butilamina.

A medição do potencial elétrico inicial (Ei), permite avaliar a força ácida dos sítios ácidos do catalisador, como $E_i > 100$ mV (sítios muito fortes); $0 < E_i < 100$

mV (sítios fortes); $-100 < E_i < 0$ (sítios fracos) e $E_i < -100$ mV (sítios muito fracos) (PIZZIO *et al.*, 2003).

Como se pode constatar na figura 15, todos catalisadores têm sítios ácidos de Lewis e de Brønsted bastante fortes e, a tendência da força ácida dos catalisadores seguiu a seguinte ordem: $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-} > \text{Sn}_{1.38}\text{H}_{0.24}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cl}^- = \text{Sn}_{0.65}\text{H}_{1.7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{SO}_4^{2-} > \text{SnH}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-} > \text{Sn}_{1.34}\text{H}_{0.32}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cl}^- > \text{Sn}_{0.75}\text{H}_{2.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cl}^-$.

É importante salientar que dentre os catalisadores descritos na Figura 15, o $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ mostrou-se o catalisador mais ativo, devido a sua maior acidez de Lewis, assim como acidez de Brønsted (devido aos hidrogênios residuais), associado à presença do íon SO_4^{2-} , que é retirador de elétrons, aumentando assim a exposição dos sítios ácidos do catalisador.

4.8. Teste catalítico dos sais de estanho na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol

Após a realização dos testes catalíticos dos HPAs para a alcoólise do óleo da macaúba, foram sintetizados sais de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, tendo posteriormente sido testados nas reações de transesterificação do óleo da macaúba.

Sintetizou-se os sais provenientes da reação entre o SnCl_2 e HPA, assim como os mesmos sais oriundos da reação entre o SnSO_4 e o HPA, de acordo com o procedimento descrito acima.

A figura figura 16, mostra a atividade catalítica dos sais sintetizados, assim como da mistura física entre o SnSO_4 e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.

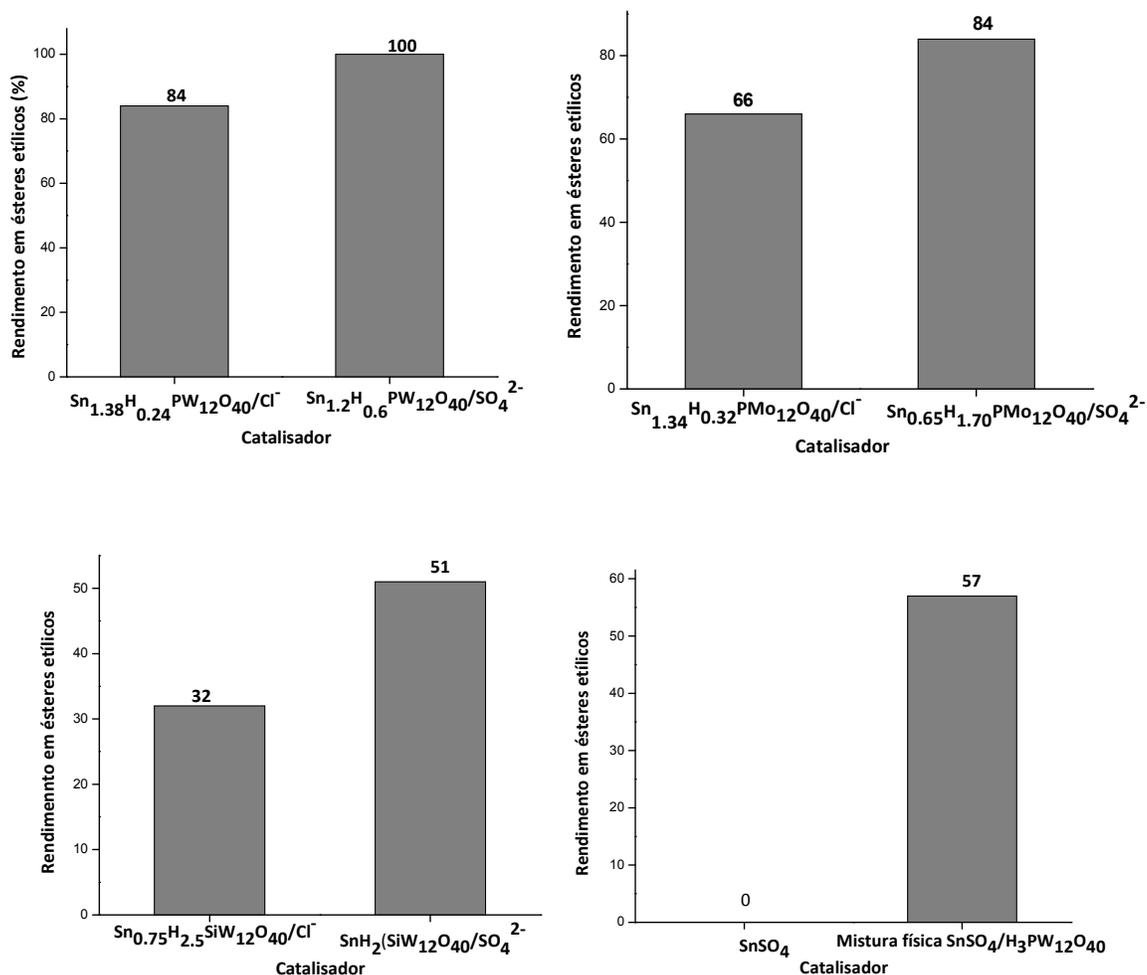


Figura 16: Teste catalítico dos sais de estanho (II) e mistura física de $\text{SnSO}_4/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (2 mol% de cátions Sn^{2+} em relação ao óleo); tempo de reação (8 h); razão molar do óleo:etanol (1:12); volume da reação (5 mL). temperatura da reação (363 K)

As reações foram realizadas nas condições ótimas obtidas durante a transesterificação do óleo com HPAs.

Como se pode constatar a partir da figura 16, o sal de HPA de Sn^{2+} , obtido a partir da reação entre o SnSO_4 e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$), apresentou uma boa atividade catalítica (ca. 100% de conversão), em relação ao obtido a partir de SnCl_2 e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e aos demais sais testados.

Esta alta atividade catalítica de $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$, pode estar atribuída ao fato de o ânion SO_4^{2-} supostamente coordenado ao sal, ser um forte retirador de elétrons, aumentando assim, a maior exposição dos sítios ácidos de Sn^{2+} (acidez de Lewis), assim como dos sítios ácidos de Brønsted, devido a presença dos hidrogênios residuais, elevando assim a sua atividade catalítica.

É importante destacar que estes sais de HPAs mostraram uma atividade catalítica elevada, comparativamente aos seus respectivos HPAs testados, o que evidencia que eles apresentam maior acidez, tanto de Lewis, assim como de Brønsted. Além dos hidrogênios residuais, a presença de pequenos traços de umidade (água), pode favorecer a criação de sítios ácidos de Brønsted, reforçando assim, a atividade catalítica.

Mesmo a reação conduzida a 383 K, catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou uma atividade catalítica baixa em relação aos seus sais, cujas reações foram levadas a cabo à 363 K e, isto mostra efetivamente o quão ativos foram os sais de estanho (II).

A mistura física do SnSO_4 e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mostrou uma atividade catalítica extremamente baixa em relação ao sal sintetizado $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$, o que permite afirmar que no sal houve sinergismo dos dois compostos.

O SnSO_4 praticamente foi inativo na reação e, isso pode ser justificado pela sua baixa solubilidade no meio reacional, o que teria ocasionado a inatividade do mesmo.

Os sais sintetizados mostraram a seguinte ordem da sua atividade catalítica:

$$\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-} > \text{Sn}_{1.38}\text{H}_{0.24}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cl}^- = \text{Sn}_{0.65}\text{H}_{1.7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-} > \text{Sn}_{1.34}\text{H}_{0.32}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cl}^- > \text{SnH}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-} > \text{Sn}_{0.75}\text{H}_{2.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cl}^-.$$

Pelo fato de o sal $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ ter-se mostrado o mais ativo na reação de alcoólise do óleo da macaúba, este foi selecionado para os testes catalíticos seguintes.

4.8.1. Avaliação do efeito da quantidade do catalisador $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba

Para avaliar o efeito da quantidade do catalisador, foram escolhidas as melhores condições que proporcionaram melhores taxas de conversão no ensaio anterior, isto é, razão molar óleo:etanol igual 1:12; tempo de reação (8 h) e temperatura da reação igual a 363 K.

A figura 17, mostra o efeito da concentração do catalisador na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.

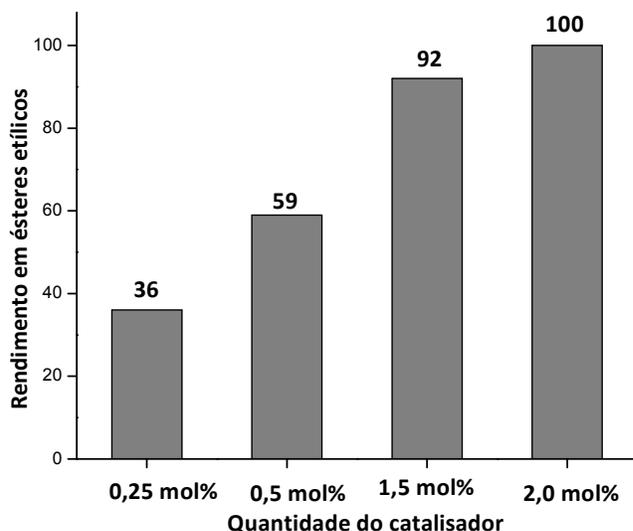


Figura 17: Efeito da concentração do catalisador $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ na reação de transesterificação do óleo da macaúba.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (0,25-2 mol% de cátions Sn^{2+} em relação ao óleo); tempo de reação (8 h); razão molar do óleo:etanol (1: 12); volume da reação (5 mL). temperatura da reação (363 K)

Como se pode notar pela figura 17, o aumento da quantidade do catalisador proporcionou elevadas taxas de conversão do óleo em ésteres etílicos, sendo que os 2 mol% do catalisador é que proporcionaram rendimento quantitativo (ca. 100%). Isto pode estar aliada ao fato de esta quantidade proporcionar suficiente

exposição dos sítios ácidos de Lewis, e de Brønsted, resultando em rendimento máximo da reação. Esta concentração foi a utilizada nos testes posteriores.

4.8.2. Avaliação do efeito do tempo na reação de transesterificação do óleo da macaúba, catalisada por sais de estanho (II)

O tempo da reação é um parâmetro importante no processo da otimização de uma reação química, já que se torna importante alcançar as máximas conversões possíveis do produto desejado, em menos tempo, de modo a garantir a viabilidade econômica do processo, tanto em escala laboratorial, assim como na dimensão industrial.

No presente caso, a avaliação do tempo da reação foi realizada com o catalisador sal de estanho $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$, resultante da reação entre o SnSO_4 e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, por este ter se mostrado mais ativo em relação aos demais sais.

Este efeito de reação foi avaliado em função dos seguintes tempos: 2; 4; 6; e 8 h da reação, sendo que todas reações foram conduzidas em um tubo selado, nas condições otimizadas, isto é, 3,09 mmol de óleo; 36,9 mmol do etanol, razão molar óleo:etanol (1:12), 2 mol% do catalisador, temperatura de 363 K e um volume de reação de 5 ml.

A Figura 18, mostra o perfil do rendimento dos ésteres etílicos em função do tempo reacional.

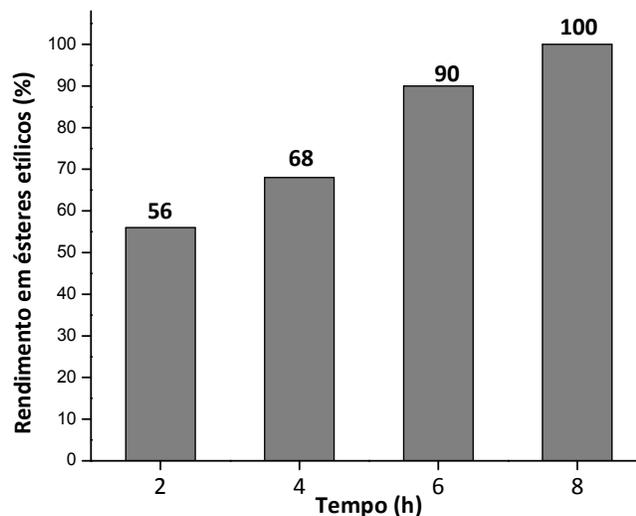


Figura 18: Efeito do tempo da reação na transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (2 mol% de cátions Sn^{2+} em relação ao óleo); tempo de reação (2-8 h); volume da reação (5 mL). temperatura da reação (363 K).

Como se pode constatar na figura 18, o aumento do tempo de reação resulta em elevadas taxas de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos (biodiesel), ou seja, o rendimento em ésteres aumentou de 56% a 100% com o aumento do tempo de reação de 2 h para 8 h. O tempo de 8 h é que conferiu uma conversão total dos reagentes em produtos e, portanto, para os testes catalíticos seguintes, tomou-se este como tempo ótimo da reação.

Com base nestes resultados, é possível concluir que o aumento do tempo de reação na transesterificação do óleo de macaúba com etanol, aumenta também a taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos.

4.8.3. Avaliação do efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba, catalisada por $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$

O efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ foi estudado na faixa de temperatura entre 333 K a 363 K, sendo que a reação foi conduzida em um tubo selado, com 2 mol% de catalisador, em 8 h da reação, cuja razão molar óleo:etanol foi de 1:12.

Por se tratar de reações endotérmicas, no geral o aumento da temperatura da reação deve aumentar a energia cinética média das moléculas e, conseqüentemente, aumento na taxa de conversão do substrato.

A figura 19 mostra o efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol.

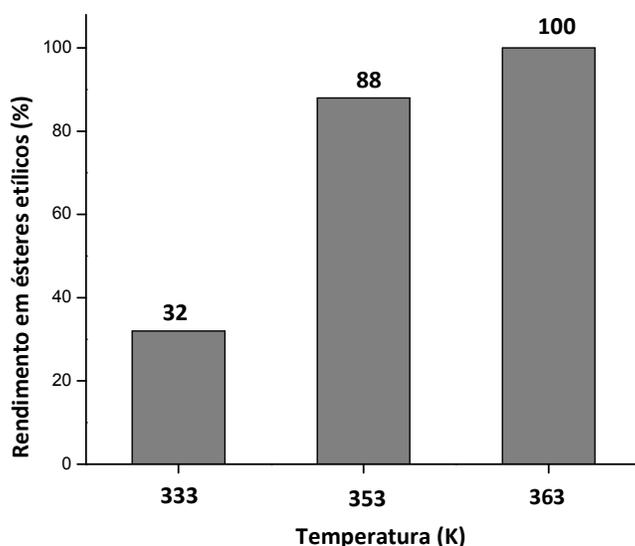


Figura 19: Efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, catalisada por $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$.^a

^aCondições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (2 mol% de cátions Sn^{2+} em relação ao óleo); tempo de reação (8 h); volume da reação (5 mL). Temperatura da reação (333-363 K).

Como se pode ver pela figura 19, o aumento da temperatura da reação ocasionou elevadas taxas de conversão do óleo em ésteres, sendo que a 363 K a conversão atingiu 100% em ésteres etílicos.

4.8.4. Caracterização dos sais de estanho (II) submetidos ao tratamento térmico

4.8.4.1. Espectros do infravermelho dos sais calcinados

Foram obtidos espectros de infravermelho dos sais de Sn(II) submetidos ao tratamento térmico, tal como ilustra a figura 20.

O sal de estanho (II) ($\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$) geralmente apresenta 6 bandas características, na faixa de 1100 a 500 cm^{-1} . A banda observada em 1072 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico das ligações P-O; a observada em 954 cm^{-1} é referente à vibração das ligações $\text{W}=\text{O}_t$ (t = terminal); a banda observada em 876 cm^{-1} refere-se ao estiramento das ligações $\text{W}-\text{O}_v-\text{W}$ (v = vértice) , a de 759 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações $\text{W}-\text{O}_a-\text{W}$ (a = arestas) (KUMAR *et al.*, 2011).

Observe que existem bandas fracas observadas na região de 500-550 cm^{-1} e que são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações Sn-O (NIKNAM *et al.*, 2009).

De acordo com Ahmed e seus colaboradores (2011), as três bandas de impressão digital do ânion de Keggin são observadas na região 983, 890 e 802 cm^{-1} .

Claramente essas bandas também foram observadas nos espectros dos sais submetidos ao tratamento térmico entre 373 a 673 K, o que evidencia que o ânion de Keggin mantém a sua estabilidade térmica nessa faixa. À medida que a temperatura de calcinação se eleva, a intensidade das bandas diminui, o que sugere que a estrutura de keggin deva estar a sofrer transformação em outras

formas, o que pode contribuir para a diminuição da acidez da superfície e consequente diminuição da sua atividade catalítica.

Observe na figura 20 que quando o sal de estanho foi submetido à temperatura de calcinação de 973 K, praticamente todas as bandas da impressão digital do ânion de kegglin desapareceram, tendo aparecido apenas uma banda larga na região de 500-550 cm^{-1} , o que sugere que a essa temperatura, o sal sofreu uma decomposição térmica, tendo se formado SnO, cuja banda de estiramento assimétrico das ligações Sn-O é típica dessa região.

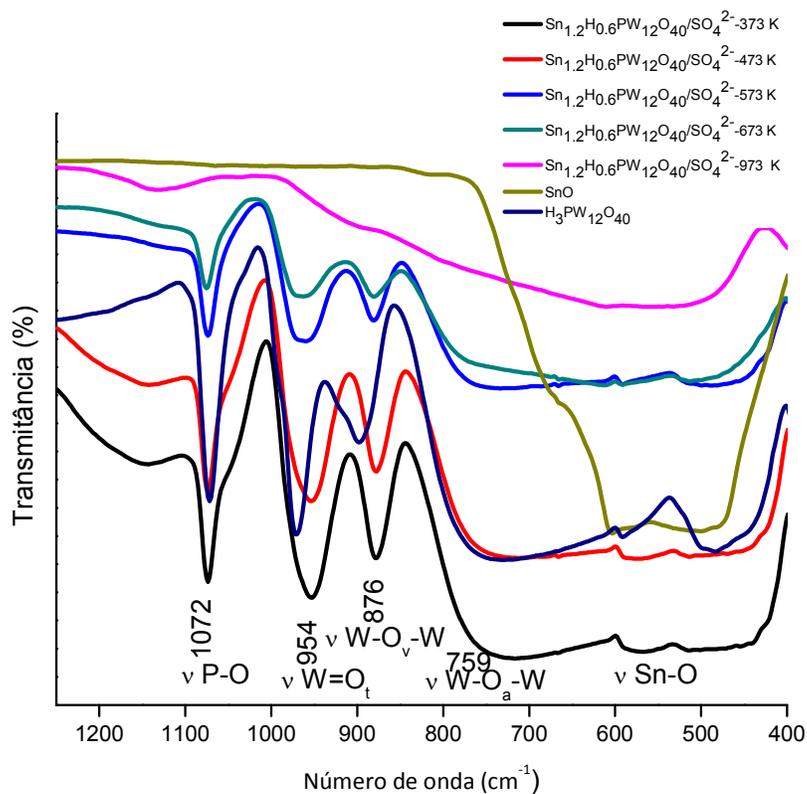


Figura 20: Espectros de infravermelho do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, SnO e do sal de $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$, submetido a diferentes temperaturas de calcinação.

4.8.4.2. Caracterização por Raios-X

A difração de Raios-X (DRX) dos sais calcinados à diferentes temperaturas, foi realizada em aparelho Bruker D8 Discovery, com radiação de Cu e filtro de Ni; a voltagem da fonte é de 40 mA e 40 KV.

A figura 21 mostra os difratogramas de Raios-X dos sais submetidos à diferentes temperaturas de calcinação, bem como os padrões de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e SnSO_4 , com vista a trazer uma radiografia mais precisa e clara em relação às modificações dos sais, em função das temperaturas de calcinação a que foram submetidos.

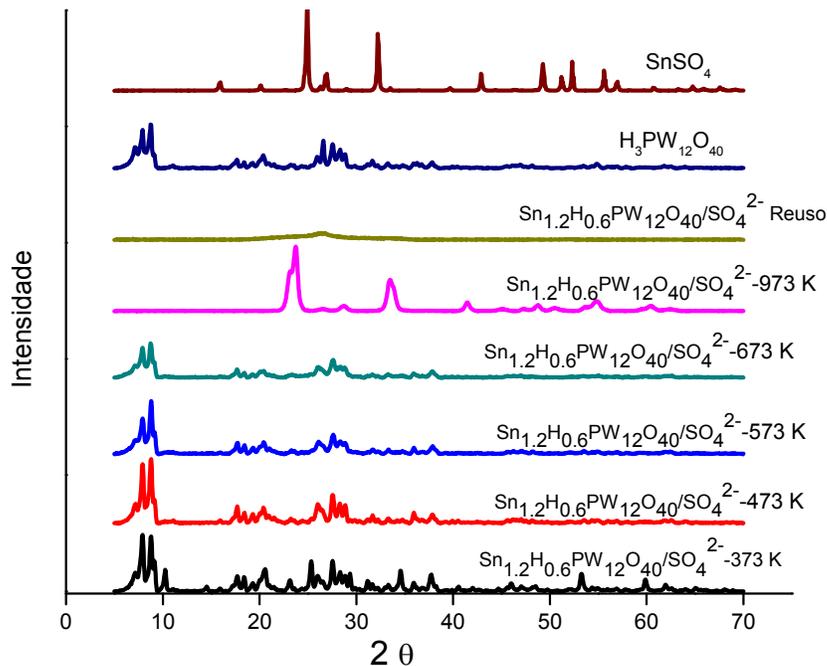


Figura 21: Difratogramas de Raios-X (DRX) dos sais submetidos à diferentes temperaturas de calcinação.

Com base na figura 21, é possível aferir que os difratogramas dos sais de estanho submetidos à temperatura de calcinação de 373-673 K são similares ao do padrão ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Isto sugere que a cristalinidade de heteropoliânion do Keggin ainda se mantém intacta, indicando que os sais se cristalizam em um sistema cúbico de corpo centrado, à semelhança do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e, isso traz uma

evidência de que a substituição parcial dos prótons de Hidrogênio por cátions Sn^{2+} não afeta a cristalinidade do ânion de Keggin (KUMAR *et al.*, 2011; MOFFAT., 2003; PATEL., 2013; TAHAR *et al.*, 2015).

Observe que a intensidade dos picos nos difratogramas dos sais calcinados a 573 e 673 K mostra uma tendência de diminuir, o que sugere que o heteropoliânion de Keggin vai sofrendo uma decomposição em outras formas como P_2O_5 e WO_3 , o que culmina com a diminuição da cristalinidade do sal.

O sal submetido à temperatura de calcinação de 973 K mostra um difratograma muito diferente dos outros sais e do padrão ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), ou seja, os picos do padrão observados em 2θ entre $5\text{-}30^\circ$ praticamente desapareceram no sal calcinado à temperatura de 973 K. Isto nos leva a concluir que a esta temperatura, o ânion de Keggin é instável e, portanto, ele decompõe-se, formando outras espécies químicas, tais como SnO , P_2O_5 , WO_3 (HENZ, 2016).

Observe ainda que alguns picos na região de 2θ de $15\text{-}35^\circ$ para o sal calcinado à 973 K são semelhantes aos do padrão de SnSO_4 , o que corrobora com a hipótese de que o ânion Keggin decompôs-se em outras espécies químicas.

No difratograma do sal calcinado à temperatura de 373 K aparecerem picos semelhantes aos de SnSO_4 na região de 2θ de $50\text{-}60^\circ$, o que sugere que a essa temperatura ainda persistam traços de SO_4^{2-} na composição do sal, porém, a partir de 473 K esses picos não são mais observados.

A figura 21 mostra também o difratograma do catalisador sal de estanho submetido ao reuso, porém sua estrutura mostrou-se completamente diferente dos outros sais, o que evidencia que durante a reação o catalisador sofreu algumas transformações que culminaram com a perda da sua cristalinidade e conseqüentemente, perda da sua atividade catalítica.

4.8.5. Avaliação do efeito do tratamento térmico dos sais de estanho (II)

O efeito do tratamento térmico dos catalisadores sais de Sn(II), foi um dos parâmetros levados em consideração nas reações de transesterificação do óleo da macaúba, de forma a fazer uma comparação da atividade catalítica em função das diferentes temperaturas de calcinação.

Deste modo, foi feita a comparação do desempenho desses catalisadores, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação, a citar: 373 K; 473 K; 573 K; 673 K e 973 K, sendo que as reações foram conduzidas nas condições otimizadas usando HPAs e sais não calcinados (i.e 3,09 mmol de óleo; 36,9 mmol de etanol e 2 mol% do catalisador).

A figura 22 traz mostra a atividade catalítica de $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ submetido a diferentes temperaturas de calcinação e testado nas reações de etanolise do óleo da macaúba.

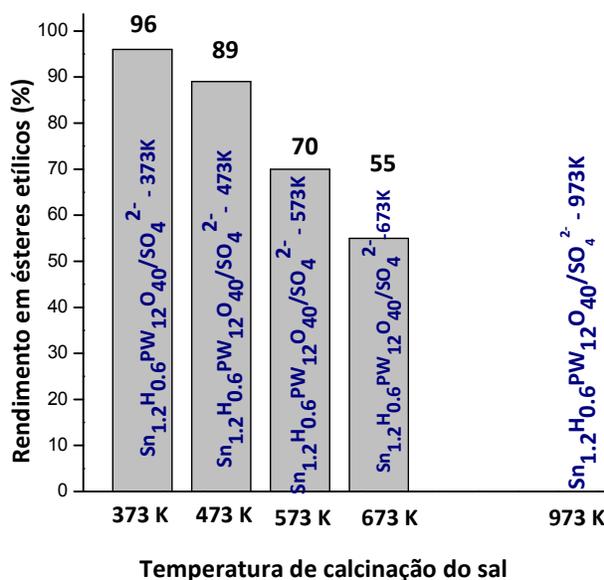


Figura 22: Efeito do tratamento térmico do sal $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ na reação de etanolise do óleo de macaúba.

Condições reacionais: óleo (3,09 mmol); etanol (36,9 mmol); catalisador (2 mol% de cátions Sn^{2+} em relação ao óleo); tempo de reação (8 h); volume da reação (5 mL). temperatura da reação (363 K).

À medida que se aumenta a temperatura de calcinação do sal, sua atividade catalítica sofre uma redução significativa. Nosso entendimento sobre este fato é que o aumento da temperatura de calcinação diminuiu os sítios ácidos na superfície de catalisador, o que culmina com a baixa atividade catalítica do mesmo.

Note que a 973 K praticamente a atividade catalítica do sal foi nula, o que pode se justificado pelo fato de à temperaturas extremamente severas, o sal ser instável e, portanto, ter sofrido decomposição, formando o SnO que é cataliticamente inativo.

Uma constatação feita, foi que de 373 K à 673 K o sal apresentava uma coloração creme, aumentando sua intensidade com o aumento da temperatura, no entanto, à 973 K o mesmo tornou-se verde escuro, o que sugere que efetivamente o sal sofreu decomposição, alterando sua estrutura, o que ocasionou uma inatividade do catalisador.

Fazendo uma comparação do efeito catalítico do $H_3PW_{12}O_{40}$ com o respectivo sal $Sn_{1.2}H_{0.6}PW_{12}O_{40}/SO_4^{2-}$, é possível concluir que o sal foi significativamente mais ativo até à temperatura de calcinação de 673 K e, a partir daqui, sua atividade sofreu uma redução notável, devido à redução da exposição dos sítios ácidos, bem como da sua área superficial.

Importa salientar que com a calcinação do sal, o mesmo ficou praticamente insolúvel no meio reacional, ou seja, a reação catalítica foi conduzida em fase heterogênea, o que é um aspecto extremamente relevante, sob ponto de vista econômico, dado que torna-se fácil fazer o reciclo e reuso do catalisador.

4.8.6. Reciclo e reuso da catalisador

Após o teste catalítico do sal do HPA calcinado à 673 K na reação de transesterificação, o produto da reação foi resfriado e levado a uma centrífuga. Logo após, o sobrenadante foi removido e o precipitado foi lavado 5 vezes com metanol. Após secar, o catalisador recuperado (ca. 70%) foi novamente

empregado na reação de transesterificação do óleo da macaúba com etanol, tendo como finalidade, analisar sua atividade catalítica, quando submetido ao reciclo.

A figura 23 mostra os espectros de infravermelho e difratogramas dos raios-X do catalisador antes da reação e depois de submetido ao reuso.

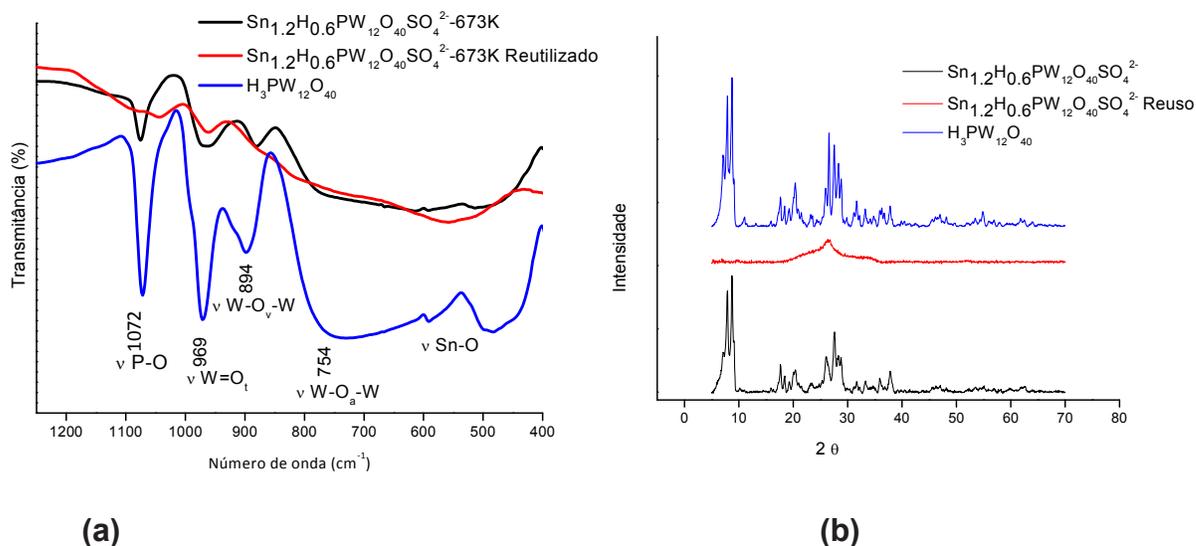


Figura 23: Espectros no infravermelho (a) e difratograma de Raios-X (b) do sal do HPA, antes e depois do reuso.

Na reação de transesterificação do óleo da macaúba, utilizando o catalisador recuperado, foi possível constatar a não conversão do óleo em ésteres etílicos, o que supõe-se que o catalisador perdeu sua atividade catalítica no primeiro ciclo reacional.

Com base no espectro no infravermelho apresentado na Figura 23, é possível notar claramente o desaparecimento das bandas da impressão digital do ânion de Keggin e o aparecimento de uma banda intensa na faixa de vibração assimétrica das ligações Sn-O, o que sugere que o catalisador tenha sofrido uma transformação no meio reacional, dando origem a outras espécies cataliticamente inativas, tal como o SnO.

O difratograma dos raios-X (DRX) descrito na Figura 23, também evidencia a perda da cristalinidade do catalisador submetido ao reuso, o que corrobora com a hipótese de o catalisador ter sofrido alguma transformação no meio da reação.

5. Conclusões

O óleo da macaúba mostrou-se uma matéria prima viável para a produção de biodiesel em escala laboratorial e industrial.

A técnica da espectroscopia de RMN de ^1H usada para quantificar as conversões nas reações de transesterificação do óleo da macaúba, mostrou-se um método rápido, simples, eficiente, confiável e que dispensa o uso de curvas de calibração, assim como padrões de referência.

Dentre os heteropoliácidos usados como catalisadores, o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o catalisador mais ativo, tendo atingido conversões de até 68%, nas condições otimizadas.

Foram sintetizados sais de heteropoliácidos de Sn(II) e testados nas reações de alcoólise do óleo da macaúba, onde o sal $\text{Sn}_{1.2}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SO}_4^{2-}$ mostrou uma atividade catalítica quantitativa, tendo atingido 100% da conversão do óleo em ésteres etílicos, nas condições otimizadas, isto é, a 2 mol% do catalisador, razão molar óleo: etanol igual 1:12, durante 8 h da reação, à temperatura de 363 K.

Os sais de heteropoliácidos foram submetidos ao tratamento térmico, onde a conversão máxima foi de 90% e, estes foram testados na condição de catalisadores heterogêneos, dado que mostraram-se insolúveis no meio reacional e, portanto, apresentam a vantagem de poderem ser facilmente reutilizados, mesmo em escala industrial.

6. Referências.

AHMED, A.I.; EL-HAKAM, S.A.; ABD ELGHANY, M.A.; EL-YAZEED. **Synthesis and characterization of new solid acid catalysts, $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on nanoparticle tin oxide: efficient catalyst for the preparation of 7-hydroxy-4-methylcoumarin.** *Applied catalysis A: general* **2011**, 407, 40-48.

CÁRDENAS, D.A.V. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) via hidroesterificação.** Dissertação (Mestrado)-Engenharia Química. Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ/Brasil. 2013.

CICONINI, G.; FAVARO, S.P.; ROSCOE, R; MIRANDA, C.H.B.; TAPETI, C.F.; MIYAHIRA, M.A.M.; BEARARI, L; GALVANI, F.; BORSATO, A.V.; COLNAGO, L.A.; NAKA, M.H. **Biometry and oil contents of *acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil.** *Industrial Crops and Products* **2013**, 45, 208-2014.

DA SILVA, M.J.; TEIXEIRA, M.G. **An unexpected behavior of $H_3PMo_{12}O_{40}$ heteropolyacid catalyst on the biphasic hydrolysis of vegetable oils.** *Rsc Advances* **2017**, 7, 8192-8199.

FERREIRA, A.N.; DOS SANTOS, C.P.A.; COSTA, G.L.A. GEBARA, K.S. **Utilização do extrato de bocaiúva (*acrocomia aculeta*) como um alimento funcional do tipo “SHAKE”.** *Interbio* v.7, n.1 **2013**-ISSN, 1981-3775.

GARCIA, C.M. **Transterificação de óleos vegetais.** Dissertação (mestrado)- Instituto de Química-Departamento de Química Inorgânica. Universidade estadual de campinas. SP/Brasil. 2006.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCARDT, U.F. **1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of Rapeseed oil with methanol.** *JAOCS* **1995**, 72, 10.

GERIS,R; DOS SANTOS, N.A.C; AMARAL, B.A; MAIA, I.A; CASTRO,V.D; CARVALHO, J.R.M. **Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** *Química nova* **2007**, 30, 1369-1373.

HAMAD, B.; DE SOUSA, R.O.L.; SAPALY, G.; ROCHA, M.G.C.; DE OLIVEIRA, P.G.P.; GONZALEZ, W.A.; SALES, E.A.; ESSAYEM, N. **Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids.** *Catalysis Communications* **2008**, 10,92-97.

HENZ, M.M. **Preparação, caracterização e aplicação de heteropoliácidos modificados com Estanho.** Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília/Brasil. 2016.

JI, J.; WANG, J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z. **Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation.** *Ultrasonics* **2006**, 44, e411-e414.

KNOTHE, G.; DUNN, O.R; BAGBY, M.O. **Biodiesel: the use of vegetable oil and their derivatives as alternative diesel fuels,** disponível em journeyforever.org/biofuel_library/vegetableoilisKnothe.pdf. (2013).

KONGE, K.L.; SABNIS, A.S. **Synthesis and characterization of soybean oil based biodiesel under optimal sonication power.** *Research Journal of Engineering Sciences* **2013**, 2(7), 26-32.

KOZHENIKOV, I.V.; SINNEMA, A.; JANSEN, R.J.J.; PAMIN, K.; BEKKUM, V. **New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41.** *Catalysis Letters* **1995**, 30, 241-252.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid phase reactions.** *Chemical. Reviews* **1998**, 98, 171-198.

KUMAR, Ch. R; VENKATESWARA RAO, K.T; SAID PRASAD, P.SS; LIAGAIAH, N. **Tin exchanged heteropoly tungstate: an efficient catalyst for benzylation of arenes with benzyl alcohol.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 337, 17-24.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. **Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** *Química Nova* **2009**, 32, 1596-1608.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y.C. **Reação de transesterificação, algumas aplicações o obtenção de biodiesel.** *Revista. Virtual de Química.***2013**, 5, 63-73.

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

MOFFAT, J.B. Metal-oxygen clusters. **The surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates.** Universidade of Waterloo. Canadá, 2003.

NETO. P.R.C.; CARO, M.S.B.; MAZZUCO, L.M.; NASCIMENTO, M.G. **Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR.** *JAOCS* **2004**, 81, 12.

NIKNAM, K.; ZOLFIGOL, M.A.; SABERI, D.; MOLAEI, H. **Preparation of silica supported Tin chloride: As a recyclable catalyst for the silylation of hydroxyl groups with HMDS.** *Journal of the Chinese Chemical Society* **2009**, 56, 1257-1264.

PATEL, A. **Environmentally benign catalysts for clean organic reactions.** Department of Chemistry, University of Baroda, India, 2013.

PIRES, T.P.; SOUSA, E.S.; KUKI, K.N.; MOTOIKE, S, Y. **Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop.** *Industrial Crops and Products* **2013**, 44, 200-210.

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

RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; GANDHI, N.N; RENGANATHAN, S. **Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: a review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 22, 410-418.

RODRIGUES, H.S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba-*acromia aculeta***. Tese (Doutorado)-Departamento de Química.Universidade de São paulo. Ribeirão Preto/Brasil. 2007.

SATYARTHI, J.K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. **Estimation of free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by ¹H NMR spectroscopy**. *Energy&fuels* **2009**, 23, 2273-2277.

SILVA, L.N.; CARDOSO, C.C.; PASA, V.M.D. **Synthesis and characterization of esters from different alcohols using macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel**. *Fuel* **2016**, 166, 453-460.

SILVEIRA, S.D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*acromia aculeta*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico. Dissertação (Mestrado)**-Mestrado em engenharia de biocombustíveis e petroquímica. Escola de Química-Universidade federal do Rio de janeiro. RJ/Brasil. 2014.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C.R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. *Química nova* **2007**, 30, 667-676.

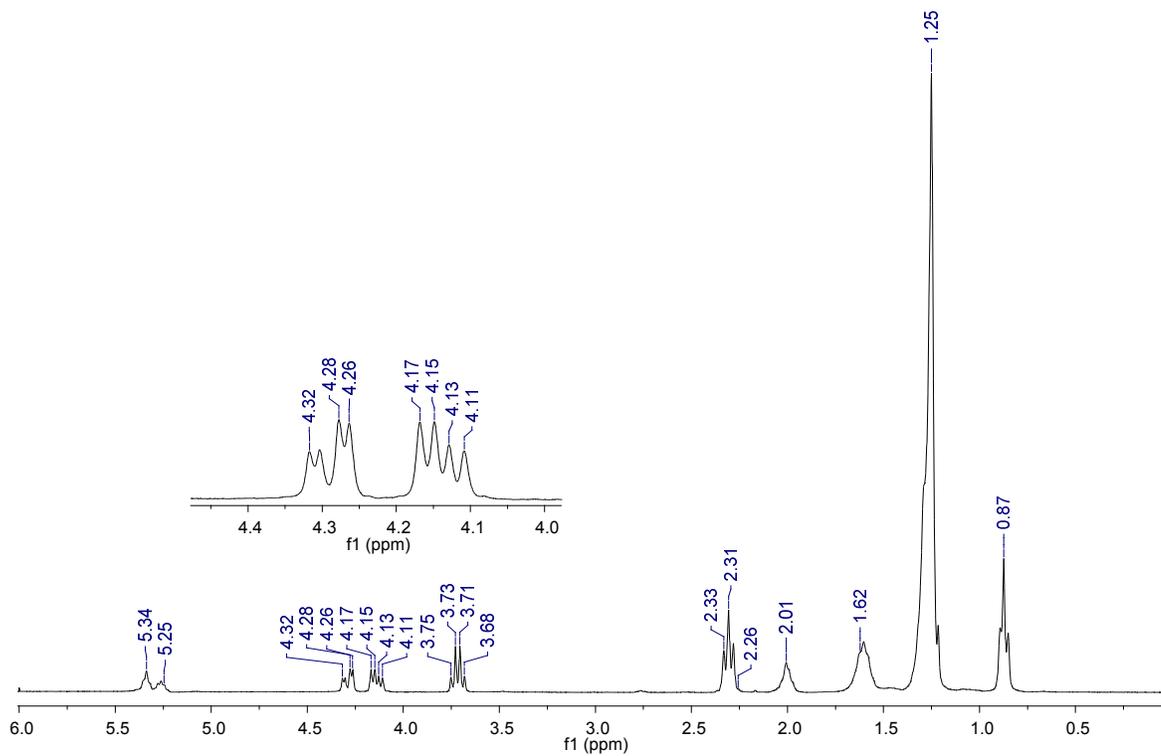
TAHAR, A.; BENADJI, S.; MAZARI, T.; DERMECEHE, L.; ROCK-MARCHAL, C.; RABIA,C. **Preparation, characterization and reactivity of Keggin Type Phosphomolybdates, $H_{3-2x}Ni_xPMO_{12}O_{40}$ and $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ for adipic acid synthesis**. *Catalysis Letters* **2015**, 145, 569-575.

VALÉRIO,P.P.; GRANDE, S.C.; DE ANDRADE, M.H.C.; CREN, E.C. **Perspectivas para um novo produto alimentício à base de óleo extraído do fruto da macaúba (*acromia aculeata*) (jacq.) lodd. ex Mart)**. XX COBEQ. Florianópolis/SC-Brasil. 2014.

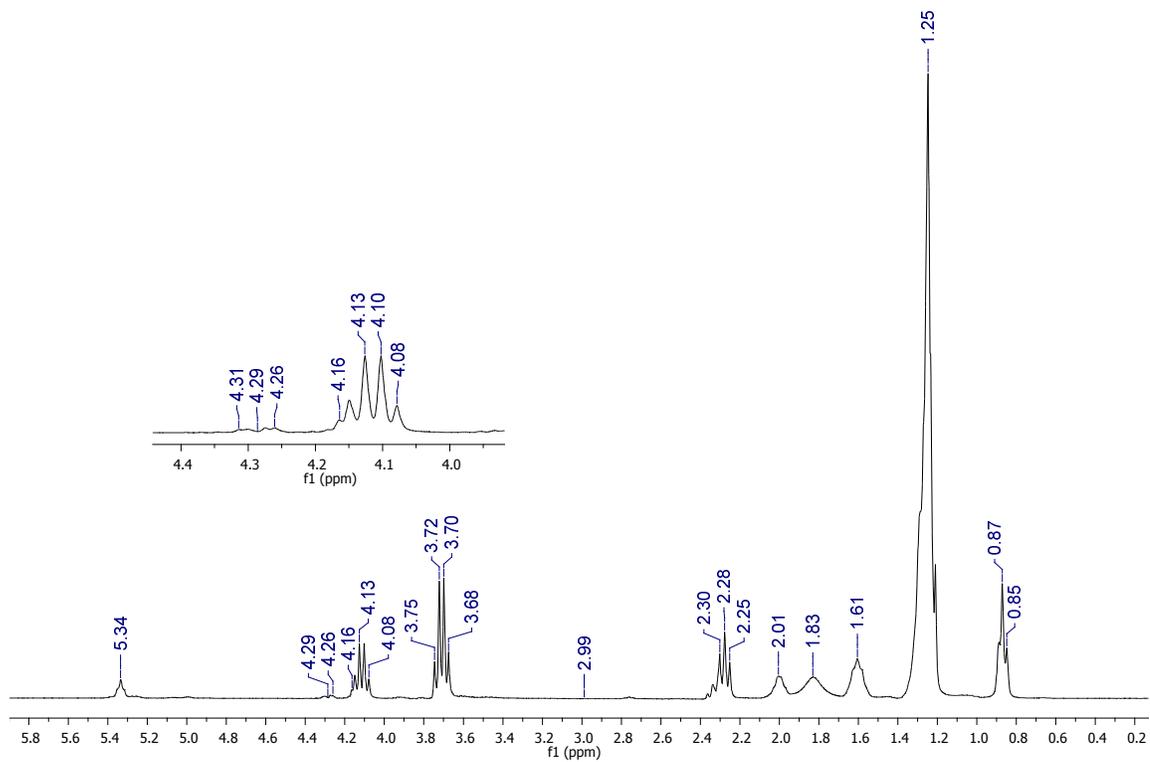
7. Produção científica

Artigo submetido na revista Fuel Processing Technology (ANEXO 4).

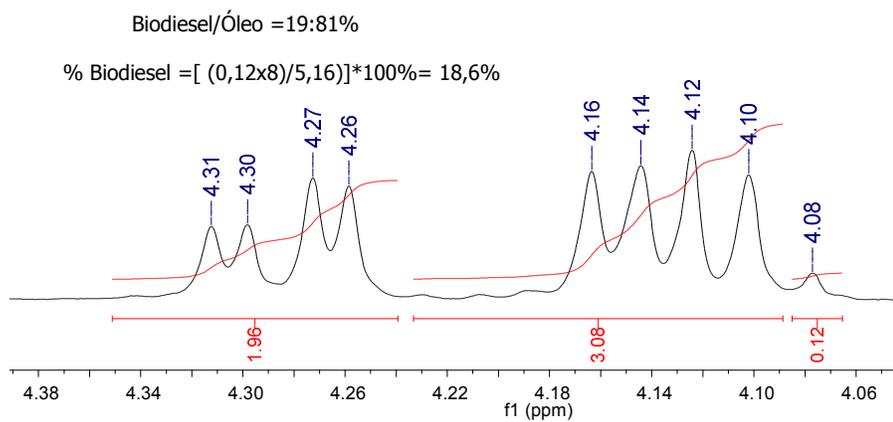
ANEXOS

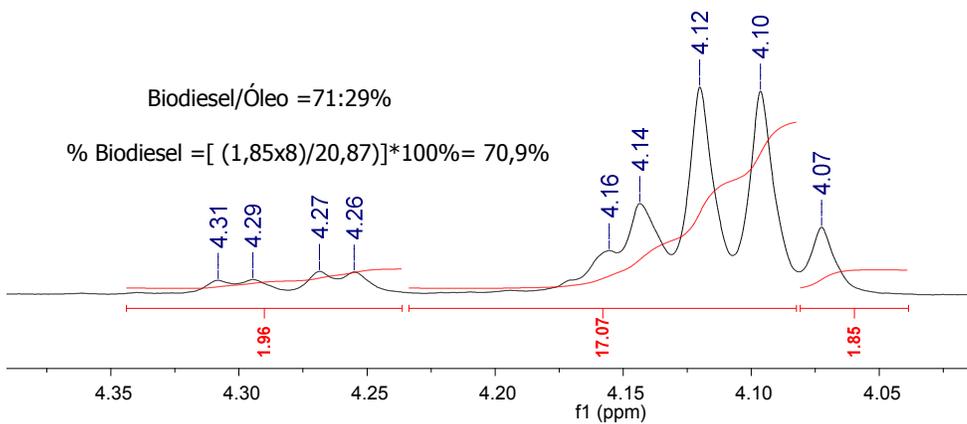
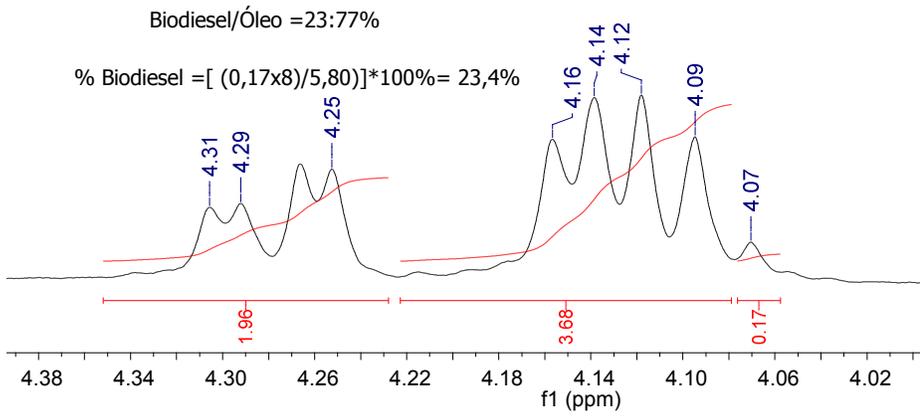
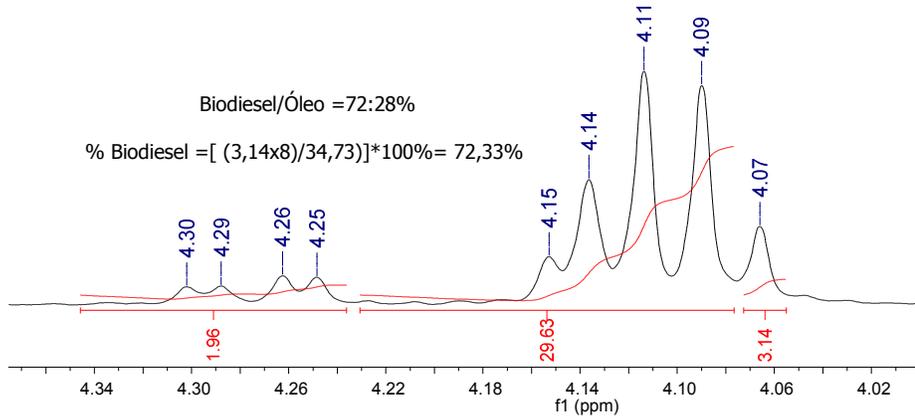


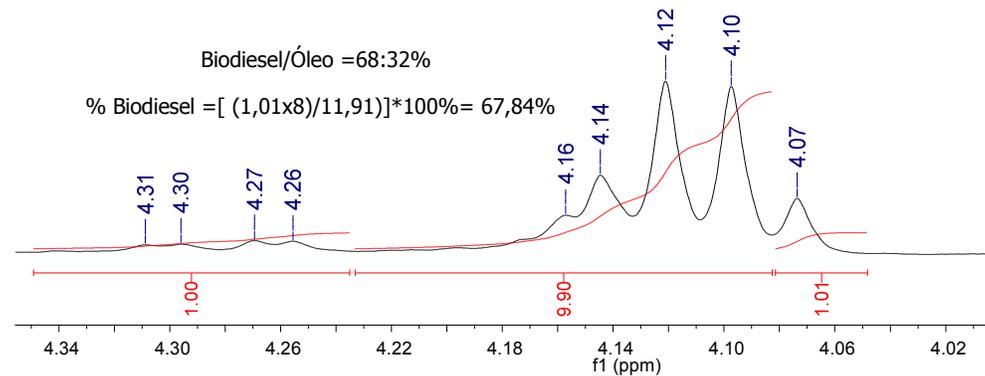
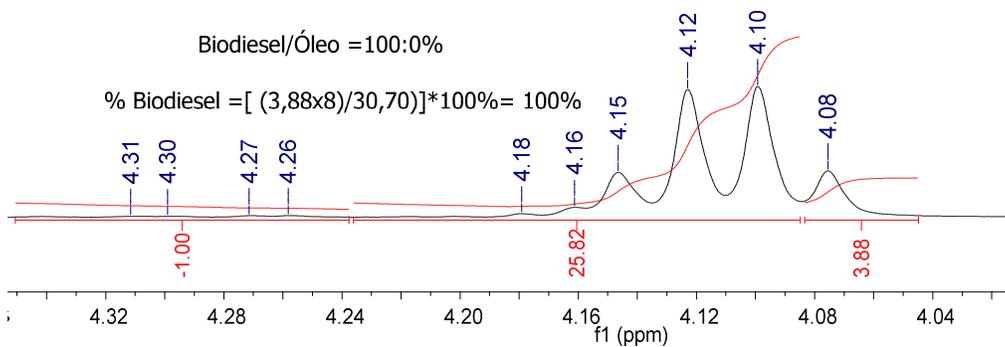
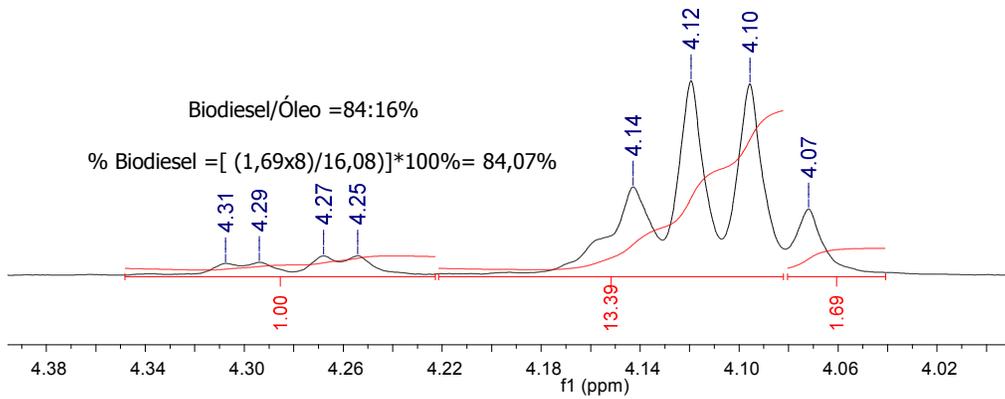
Anexo 1: Espectro de RMN- ^1H do óleo da macaúba



Anexo 2: Espectro de RMN-¹H da mistura binária de ésteres etílicos e óleo da macaúba







Anexo 3: Misturas binárias de ésteres etílicos em óleo de macaúba

Manuscript Details

Manuscript number	FUPROC_2017_53
Title	Exchanged with Sn(II) Keggin heteropolyacids-catalyzed vegetal oil transesterification reactions: a bifunctional solid acid catalyst
Article type	Research Paper
Abstract	<p>Keggin heteropolyacid protons (i.e., H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀) were partially exchanged with Sn(II) cations generating solid acid catalysts that were used for vegetal oil transesterification reactions. These catalysts have double acidity properties, i.e., Lewis acidity and Brønsted acidity that are suitable for the conversion of vegetal oil into biodiesel. The highest efficiency was almost 100 % corresponding to transesterification reactions by Sn_{1.2}H_{0.6}PW₁₂O₄₀/ SO₄²⁻ with both Lewis and Brønsted acidity. The relationship between the catalytic activity and acidic properties is detailed discussed and the effects of main reaction parameters are assessed. The activity of the precursor HPA, tin salts and physical mixture were compared and confirmed a synergism between Sn(II) cations and PW₁₂O₄₀³⁻ anions.</p>
Keywords	biodiesel; tin(II) heteropolyacid salt catalysts; acid solids; transesterification.
Taxonomy	Fuel Technology, Energy Resources, Fuel Processing, Renewable Energy Resources
Corresponding Author	Marcio da Silva
Order of Authors	Marcio da Silva, Milena Teixeira, Castelo Vilanculo
Suggested reviewers	Ken-ichi Shimizu, When-Shen Dong, Nadine Essayem, Anjali Patel, faizan wazir

Submission Files Included in this PDF

File Name [File Type]

coverletterFPT.doc [Cover Letter]

graph1.docx [Graphical Abstract]

SnPWtrans.docx [Manuscript File]

Highlights.docx [Highlights]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

January 11, 2017

Title: Exchanged with Sn(II) Keggin heteropolyacids-catalyzed vegetal oil transesterification reactions: a bifunctional solid acid catalyst

Editors of Fuel Processing Technology,

Dear Editors,

Please find enclosed the version of manuscript entitled "Exchanged with Sn(II) Keggin heteropolyacids-catalyzed vegetal oil transesterification reactions: a bifunctional

solid acid catalyst” by Márcio José da Silva and Milena Galdino Teixeira, which is being submitted to the “Fuel Processing Technology” for publication as a full length article.

The novelty of this work is that we have found a bifunctional solid catalyst for transesterification of vegetal oils under mild reactions conditions. In this work, we synthesized Keggin heteropolyacid salts (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$) with protons partially exchanged with Sn(II) cations, generating solid acid catalysts that were used for vegetal oil transesterification reactions.

These catalysts have double acidity properties, i.e., Lewis acidity and Brønsted acidity that are suitable for the conversion of vegetal oil into biodiesel. The highest efficiency was almost 100 % corresponding to transesterification reactions by $Sn_{1.2}H_{0.6}PW_{12}O_{40}/SO_4^{2-}$ with both Lewis and Brønsted acidity. The relationship between the catalytic activity and acidic properties is detailed discussed and the effects of main reaction parameters are assessed. The activity of the precursor HPA, tin salts and physical mixture were compared and confirmed a synergism between Sn(II) cations and $PW_{12}O_{40}^{3-}$ anions.

Owing to its novelty and simplicity, this solid catalyzed-transesterification process intends to be an alternative option for the traditional homogeneous or enzymatic reactions. We think that our discovery can open new routes for the use of heteropolyacid salts in others acid-catalyzed reactions. Thus, we guess that the work merits publication in *Fuel Processing Technology*.

Yours sincerely,

Márcio José da Silva

Anexo 4: Artigo submetido na revista Fuel Processing Technology.