Ajuste das condições reacionais da reação de acetalização do glicerol sobre catalisadores FeCoMn

Antonio Jucelino Martins de Farias1\*, Alcineia Conceição Oliveira1

1Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Physical Chemistry Laboratory, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil

*\*E-mail: jucelinomf@alu.ufc.br*

Resumo/Abstract

As condições reacionais da acetalização do glicerol sobre catalisadores baseados em FeCoMn foram ajustadas, com vistas a se obter melhores desempenhos catalíticos. Desta forma, os efeitos de temperatura, razões molares entre substrato:glicerol e massa de catalisador sobre a atividade catalítica do sólido foram investigados. Variando-se a temperatura de 30 a 70°C, nota-se um aumento na conversão de glicerol, com o consequente decréscimo na produção dos acetais cíclicos. Dentre os substratos utilizados, como furfuraldeído, acetona e butiraldeído, o primeiro evidenciou uma maior seletividade a produção do acetal cíclico 1,3-dioxalana. A variação da percentagem em massa de catalisador de 10% para 20% não alterou significativamente o desempenho catalítico. Ao aumentar as razões molares na faixa de 0,1 a 1, tem-se a mesma tendência de crescimento na conversão, embora subprodutos de reações paralelas sejam obtidos. As melhores condições reacionais, ou seja, razão molar de 1, temperatura de 50°C e 10% de massa de catalisador, promoveram a reciclagem do sólido FeCoMn a ser mais efetiva durante 4 ciclos de usos na reação.

*Palavras-chave: Glicerol, Acetalização, Condições reacionais.*

The reaction conditions for the acetalization of glycerol using FeCoMn-based catalysts were adjusted to achieve better catalytic performance. Consequently, the effects of temperature, substrate-to-glycerol molar ratio, and catalyst mass on the catalytic activity of the solid were investigated. By varying the temperature from 30 to 70°C, an increase in glycerol conversion was observed, resulting in a decrease in the production of cyclic acetals. Among the substrates utilized, such as furfuraldehyde, acetone, and butyraldehyde, the former exhibited higher selectivity in producing the cyclic acetal 1,3-dioxolane. The variation in catalyst mass percentage from 10% to 20% did not significantly alter the catalytic performance. Increasing the substrate-to-glycerol molar ratios within the range of 0.1 to 1 exhibited a similar growth trend in conversion, although byproducts from parallel reactions were obtained. The optimal reaction conditions, including a substrate-to-glycerol molar ratio of 1, a temperature of 50°C, and a catalyst mass of 10%, facilitated more effective solid FeCoMn recycling over four reaction cycles.

*Keywords: Glycerol, Acetalization, Reaction Conditions.*

## Introdução

Os acetais cíclicos, como 1,3-dioxano e 1,3-dioxalano, são empregados como intermediários químicos na química fina (1-4). Esses valiosos compostos cíclicos podem ser obtidos por meio da reação de acetalização do glicerol, na presença de compostos carbonílicos, conforme ilustrado na Figura 1 (1, 2).



**Figura 1.** Representação esquemática da reação de acetalização do propano-1,2,3-triol. Em que R1 representa uma cadeia carbônica e R2 uma cadeia carbônica ou um hidrogênio.

A água formada no meio reacional é responsável por diminuir a força ácida dos catalisadores empregados (4). Isso limita a conversão do tri-álcool, reduzindo a eficácia dos sólidos na reação (2-5).

Desse modo, em substituição aos tradicionais catalisadores ácido-base empregados na reação de acetalização do glicerol para formar compostos cíclicos, óxidos de metais de transição mostraram-se promissores devido à reduzida lixiviação e à consequente desativação (2-6). Adicionalmente, os óxidos nanoestruturados com características bifuncionais constituídos de Fe2O3-Co3O4-MeOx (Me = Mo ou Mn), demonstraram ser eficazes frente a desativação dos sítios ácidos, graças à presença de espécies Mn3+ na matriz Fe2O3-Co3O4 (5).

Nesse sentido, em continuidade ao trabalho anterior (5), a presente proposta tem como objetivo avaliar as melhores condições reacionais, como razão molar de glicerol e substrato, a temperatura de reação e a massa de catalisador empregada, para a reação de acetalização do glicerol sobre catalisadores baseados em FeCoMn.

 As propriedades eletrônicas oriundas da inserção de Mn na estrutura do catalisador FeCo podem maximizar a produção de 1,3-dioxolana. Além disso, a literatura especializada na reação de acetalização do glicerol realizadas com diferentes substratos ainda é limitada no tocante às condições experimentais, às limitações providas pelo equilíbrio reacional e às propostas mecanísticas sobre catalisadores contendo sítios ativos baseados em óxidos metálicos (6-8).

## Experimental

*Obtenção do catalisador* Fe2O3-Co3O4-MnOx

O óxido ternário Fe2O3-Co3O4-MnOx, abreviado como FeCoMn, foi obtido através da coprecipitação simultânea de íons metálicos (9). Brevemente, a síntese do sólido FeCoMn envolveu a adição de 2,0g do direcionador de estrutura Pluronic P-123 ((C3H6O.C2H4O)n) em 60 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 1% para despolimerização. À solução anterior, adicionou-se, 1,89 g de nitrato de cobalto (Co(NO3)3), 0,94 g de sulfato de manganês (MnSO4) e 30 mL de uma solução de carbonato de sódio (Na2CO3) a 1 mol L-1. Em seguida, foram adicionados 2,418 g de ferroceno (Fe(C5H5)2), 3,823g de ácido cítrico (C6H8O7) e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol L-1 até atingir pH neutro. A suspensão obtida foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 5h sendo, em seguida, submetida a tratamento hidrotérmico durante 5 dias a 50°C. O sólido obtido através de filtração na etapa anterior foi, então, lavado seco e calcinado sob fluxo de ar a 500°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C min-1, resultando no sólido FeCoMn. As caracterizações estruturais, morfológicas e texturais do sólido foram previamente publicadas (5).

*Testes catalíticos* na *reação de acetalização do glicerol*

O desempenho catalítico de FeCoMn foi avaliado na reação de acetalização do glicerol, utilizando um reator de batelada acoplado a um condensador para refluxo do sistema. Inicialmente, a reação foi realizada a 50°C, com uma razão molar de glicerol:substrato de 1:1, utilizando 140 mg de catalisador durante 6h. Foram coletadas alíquotas da reação em intervalos regulares de 1 hora e analisadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu. A temperatura da reação foi variada de 30 a 70°C usando diferentes substratos, como furfuraldeído, butiraldeído e acetona. Uma vez ajustadas as condições ótimas de temperatura e substratos, avaliou-se as razões molares glicerol:substrato em 1:1, 1:4, 1:8, 1:12 e diferentes massas de catalisador (70 mg, 140 mg e 280 mg) para definir as melhores condições reacionais para a obtenção dos acetais cíclicos.

*Reciclo do catalisador*

Após a definição das melhores condições reacionais da reação de acetalização do glicerol para a obtenção de compostos cíclicos, foi realizado o teste de reciclabilidade para avaliar a estabilidade do catalisador FeCoMn. O sólido foi submetido a 4 ciclos consecutivos de 24 horas de reação a 50°C, com uma razão molar glicerol:furfuraldeído de 1:1, utilizando 140 mg de catalisador. Após cada ciclo, o catalisador foi recuperado por centrifugação e adicionado novamente ao sistema reacional com cerca de 10 mg de catalisador fresco, para suprir eventuais perdas de massa.

## Resultados e Discussão

*Efeitos da temperatura e do tipo de substrato*

O efeito da temperatura e do tipo de substrato utilizado sobre o desempenho catalítico foram avaliados simultaneamente (Figura 2).



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.** Conversão de glicerol na reação de acetalização do glicerol sobre FeCoMn em função do tempo utilizando (a) acetona (b) butiraldeído e (c) furfuraldeído em distintas temperaturas.

A Figura 2a mostra a influência da temperatura sobre a conversão de glicerol quando a reação foi conduzida utilizando acetona. Observa-se que a conversão de glicerol aumenta com o tempo de reação usando acetona quando a reação é realizada a 30°C e 50°C, devido ao maior contato dos reagentes com a superfície do catalisador. As conversões de glicerol obtidas em 6h de reação são 18% e 12% para as temperaturas de 30 e 50°C, respectivamente.

Por outro lado, a conversão de glicerol diminui de 46% ao longo do tempo até a completa desativação do sólido a 70°C em 6h. Isso se deve ao fato de que a acetona é volátil na temperatura mais alta de reação, portanto, perdas do substrato podem ter ocasionado um sistema em equilíbrio líquido-gás, no qual a interação dos reagentes com o catalisador não é favorecida.

A Figura 2b revela que a conversão de glicerol usando butiraldeído como substrato a 30°C permanece abaixo de 5% ao longo de todo o tempo. Entretanto, quando a reação é realizada em temperaturas mais elevadas, como 50°C e 70°C, uma maior conversão é observada, alcançando cerca de 18°% e 13°%, respectivamente.

Quando a reação se processa na presença de furfuraldeído (Figura 2c), a conversão de glicerol é nula a 30°C, ao passo que há um crescimento progressivo ao longo do tempo, atingindo 78% de conversão após 6h, quando é realizada a 50°C. No entanto, o catalisador FeCoMn desativa progressivamente ao longo do tempo a 70°C, alcançando conversão de glicerol inferior a 20% após 6h.

Portanto, o efeito da temperatura é relevante, visto que se observa um aumento na conversão de 30°C para 50°C com todos os substratos utilizados. Esse comportamento pode estar relacionado à quantidade mínima de energia fornecida ao sistema para a formação do complexo ativado a 50°C (6-8). Entretanto, temperaturas superiores a 50°C diminuem a conversão de glicerol devido ao deslocamento do equilíbrio da reação na direção dos reagentes, considerando o caráter exotérmico da reação (10).

Deste modo, sugere-se que a 50°C ocorra um ataque nucleofílico das hidroxilas do glicerol ao grupo carbonila ativado (Figura 3), seguido de uma reação de desidratação e a ciclização das espécies intermediárias para a formação de 1,3-dioxano, 1,3-dioxalano e água (2, 3).

Quanto aos substratos, tanto o benzaldeído quanto o furfuraldeído promoveram uma maior conversão em comparação com a acetona. Esse comportamento está relacionado à maior reatividade dos aldeídos e ao maior ponto de ebulição dos substratos aldeídicos em comparação com a acetona, o que resulta em um maior contato dos substratos aldeídicos em fase líquida no meio reacional. Deve-se ressaltar também que os dois grupos metila da acetona são elétron-doadores, enquanto os aldeídos possuem apenas um grupo elétron-doador, contribuindo para a estabilização da carga parcial positiva (δ+) no grupo carbonila. Dessa forma, nos aldeídos, a carga δ+ é pouco estabilizada, tornando-os mais eletrofílicos, o que contribui para a interação com as hidroxilas nucleofílicas do glicerol (11).



**Figura 3.** Possível mecanismo reacional para a acetalização do glicerol. Me/H representam os sítios ácidos dos catalisadores e R um radical metil, propil ou fenil.

Além disso, o ataque nucleofílico ocorre por meio de um ângulo de aproximadamente 107° em relação ao plano do grupo carbonila, e a hibridização do carbono muda de sp2 para sp3, conforme sugerido na Figura 4. Nesse sentido, a presença de dois grupos metila na acetona contribui para um maior impedimento estérico e um estado de transição mais energético (11).



**Figura 4.** Representação do ataque nucleofílico do glicerol ao grupo carbonila da acetona.

No que diz respeito aos substratos aldeídicos, observa-se que a conversão de glicerol com furfuraldeído é maior do que na presença de butiraldeído. Esse comportamento está relacionado à maior deficiência eletrônica no grupo carbonila devido à presença do grupo furano no furfuraldeído (12). O átomo de oxigênio pode retirar a densidade eletrônica da carbonila, resultando em uma maior δ+ e favorecendo o ataque nucleofílico das hidroxilas do glicerol ao grupo carbonila.

Portanto, com base nos resultados obtidos, os demais testes foram realizados utilizando furfuraldeído como substrato a uma temperatura de 50°C.

*Influência da massa de catalisador e da razão molar*

A influência da massa de catalisador sobre a conversão de glicerol foi avaliada a 50°C na presença de furfuraldeído e uma razão molar de 1 (Figura 5). O aumento da massa do catalisador de 5% (70 mg) para 10% (140 mg) promove um aumento na conversão de glicerol de 7% para 31%, respectivamente. Esse fato pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos disponíveis à medida que a quantidade de catalisador no meio reacional aumenta. Em contrapartida, a adição de valores de massa superiores a 10% não altera a conversão de glicerol. Esse comportamento pode estar associado à saturação do meio e ao fato de que o equilíbrio já é atingido com apenas 10% em massa, de modo que um aumento na quantidade de catalisador não resultaria em um aumento adicional na conversão do tri-álcool. Isso concorda com as observações de trabalhos anteriores, que mostraram comportamentos semelhantes aos obtidos nesse estudo para catalisadores binários (1, 13, 14).



**Figura 5.** Conversão de glicerol na reação de acetalização do glicerol à 50°C e uma razão molar glicerol:furfuraldeído de 1:1 usando 5% em massa (70 mg), 10% em massa (140 mg) e 20% em massa (280 mg) de catalisador.

Após a definição da quantidade essencial de catalisador (140 mg) para obter-se elevadas conversões de glicerol, a variação da razão molar (Figura 6) entre glicerol:substrato foi realizada a 50°C e 6h de reação.



**Figura 6.** Conversão de glicerol na reação de acetalização do glicerol utilizando 140mg de catalisador à 50°C e distintas razões molares entre glicerol:furfuraldeído após 6h.

A Figura 6 mostra que com quantidades semelhantes de glicerol e furfuraldeído (razão molar glicerol:furfuraldeído = 1), é atingida uma conversão máxima de glicerol de 31%. é atingida. À medida que a razão molar diminui, ocorre uma redução progressiva na conversão de glicerol, chegando a 5%, quando uma razão molar de 0,08 (1:8) é utilizada. Infere-se que há um impedimento no acesso das moléculas de glicerol aos centros eletrofílicos em razões molares elevadas de glicerol:substratos, devido à maior quantidade de moléculas de furfuraldeído no meio reacional. Dessa forma, a probabilidade de uma molécula de glicerol interagir com os centros eletrofílicos é reduzida, ocasionando o decaimento na conversão de glicerol (8).

*Reciclagem do catalisador FeCoMn*

O reciclo foi realizado para avaliar a estabilidade do catalisador FeCoMn nas condições reacionais empregadas após diversos ciclos consecutivos. As condições adequadas para a reação de acetalização do glicerol foram utilizando furfuraldeído como substrato a uma temperatura de 50°C, uma razão molar de 1:1 e 140 mg de catalisador. A Figura 7 sugere que a conversão de glicerol permanece próxima a 30% ao longo de todos os ciclos consecutivos de reação.



**Figura 7.** Reciclabilidade do catalisador na reação de acetalização do glicerol utilizando furfuraldeído, 10% de catalisador (140 mg) razão molar de 1:1 a 50°C.

Isso evidencia que a estabilidade do catalisador se deve à presença de espécies Mn3+, que atuam como promotoras eletrônicas, visto que o catalisador FeCo não apresentou atividade na reação. As espécies de Mn3+ são capazes de doar elétrons às espécies de FeCo evitando a desativação dos sólidos, por meio da redução dos sítios ativos e a quimissorção de subprodutos, nas condições estudadas, o que corrobora com observações realizadas em trabalhos anteriores onde o efeito de um terceiro metal na atividade catalítica de catalisadores à base de FeCo foi avaliado (5).

O acetal cíclico 1,3-dioxolano foi formado com cerca de 50% de seletividade ao longo dos 4 ciclos de reação.

As transferências eletrônicas em FeCoMn são resultantes do efeito sinergético das espécies de MnOx (Mn4+/Mn3+), e Co3O4 (Co3+/Co2+) cujos potenciais de redução são 0.95 e 1.92 V, respectivamente, os quais são mais altos que aquele o de Fe3+/Fe2+ (0.77 V). Desta forma, os sítios ativos Fe3+ na forma de Fe2O3 mantêm-se oxidados durante os ciclos consecutivos de reação, favorecendo a estabilidade do catalisador.

## Conclusões

A influência das condições reacionais sobre o desempenho catalítico do FeCoMn na acetalização do glicerol foi avaliada. A conversão de glicerol na presença de aldeídos foi superior em relação ao uso de acetona, devido a fatores associados ao menor impedimento estérico e à maior deficiência eletrônica dos aldeídos. Dentre os aldeídos, o uso de furfuraldeído resultou em maiores conversões de glicerol em comparação com o butiraldeído. Quanto ao efeito da temperatura, temperaturas elevadas favorecem a formação de subprodutos enquanto a 50°C obteve-se altas conversões de glicerol, na presença de furfuraldeído na razão molar entre glicerol:furfuraldeído de 1 e utilizando 140 mg de catalisador. Ademais, os testes de reciclabilidade evidenciaram a estabilidade do material, e a presença das espécies de Mn3+ contribuiu para evitar a desativação do catalisador.

## Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

## Referências

1. J. Castanheiro, *Catal*, **2022**, 12, 81.
2. S. P. Samudrala; S. Kandasamy; S. Bhattacharya, *Renew. Energy*, **2020**, 156, 883-892.
3. L. F. Oton; A. C. Oliveira; S. Tehuacanero-Cuapa; G. D. Saraiva; F. F. de Sousa; A. Campos; G. Duarte; J. R. Bezerra, *Mol. Catal.*, **2020**, 496, 111186.
4. C. A. Akinnawo; L. Mosia; O. A. Alimi; C. O. Oseghale; D. P. Fapojuwo; N. Bingwa; R. Meijboom, *Catal. Commun.*, **2021**, 152, 106287.
5. A. J. M. de Farias in Anais do 28° Congresso Ibero-Americano de Catálise, Natal-Virtual, 2022, Vol. 1, 150768.
6. R. P. V. Faria; C. S. M. Pereira; V. M. T. M. Silva; J. M. Loureiro; A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **2013**, 52, 1538-1547.
7. Z. Mhlwatika; R. Meijboom; N. Bingwa, *Inorg. Chem. Commun.,* **2021**, 133, 108962.
8. R. M. Kulkarni; N. Arvind, *Heliyon*, **2021**, 7, e06018.
9. A. P. S. Oliveira; I. S. Gomes; A. C. Oliveira; J. M. Filho; G. D. Saraiva; J. M. Soares; F. F. de Sousa; A. Campos, *Catal.*, **2017**, 7, 323.
10. R. P. V. Faria; C. S. M. Pereira; V. M. T. M. Silva; J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**¸ 52, 1538-1547.
11. D. Klein, *Química Orgânica Volume 2*, LTC, Rio de Janeiro, 2016.
12. F. J. A. G. Coumans; Z. Overchenko; J. J. Wiesfeld; N. Kosinov; K. Nakajima; E. J. M. Hensen, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10, 3116-3130.
13. C. Shen; Z. Li; J. S. Park; Z. Li; C. Li; G. H. Hong; J. Lee; H. Moon; J. M. Kim; M. Jin, *Mol. Catal*, **2022**, 520, 112179.
14. J. N. Appaturi; R. J. Ramalingam; H. A. Al-Lohedan; F. Khoerunnisa; T. C. Ling; E. Ng, *Fuel*, **2021**, 288, 119573.