Síntese de sais metálicos do ácido fosfomolíbdico e sua avaliação como catalisadores na esterificação do ácido levulínico

Márcio José da Silva1\*, Alana Alves Rodrigues1, Pedro Henrique Silva Costa1, Wilton Keisuke Taba1

Av. PH Rolfs, sn. Viçosa – MG, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa[[1]](#endnote-1), silvamj2003@ufv.br\*

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foram sintetizados sais metálicos do ácido fosfomolíbdico os quais foram avaliados como catalisadores em reações de valorização de derivados de biomassa, particularmente, na esterificação do ácido levulínico com metanol. Os sais foram caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada, difração de raios-X em pó, e titulação potenciométrica com n-butilamina. Dentre os catalisadores avaliados, o FePMo12O40 foi o que atingiu a maior conversão (99 %), sendo o mais seletivo (98 %) para a formação do éster metílico.

*Palavras-chave: Biomassa, sais do ácido fosfomolíbdico, alquil levulinatos, bioaditivos.*

ABSTRACT - In this work, metal salts of phosphomolybdic acid were synthesized and investigated as catalysts in the valorization reactions of biomass derivatives, namely, in the esterification of levulinic acid. The salts were characterized by analysis of spectroscopy in the infrared region by Fourier transform coupled to the attenuated total reflectance technique, thermogravimetric analysis, powder X-rays diffraction, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, and X-rays spectroscopy of dispersive energy. Among the assessed catalysts, FePMo12O40 was the most active (99 % conversion after 6 h reaction) and selective (98 %) toward the methyl ester formation.

*Keywords: Biomass, Keggin heteropolyacids, metal phosphomolybdate, Alkyl levulinates.*

## Introdução

Os polioxometalatos (POMs) são uma classe de compostos que se destaca por sua alta versatilidade em reações catalisadas por ácido e reações de oxidação (1). Dentre os quais, aqueles com os ânions tipo Keggin, foram avaliados neste trabalho. POMs de Keggin are clusters de metal-oxigênio onde um de átomo central (P ou Si) está tetraedricamente coordenado a átomos de oxigênio, os quais por sua vez estão octaedricamente conectados a átomos de tungstênio ou molibdênio. Estes POMs são catalisadores com uma forte acidez de Brønsted, com alta estabilidade térmica, e podem ser facilmente modificados (2).

Os ânions de Keggin possuem fórmula geral Xn+M12O40q-, onde Xn+ é um heteroátomo tipo P5+ e Si4+; M é um átomo de metal como Mo6+, W6+, V5+ e q = n+8, a carga do heteropoliânion. A carga do ânion deve ser contrabalanceada por cátions metálicos ou por H+, sendo que no primeiro caso se formam os heteropolissais (HPSs) e no segundo caso se formam os heteropoliácidos (HPAs) (3-5).

Uma das possíveis modificações dos HPAs consiste na sua conversão em sais metálicos, onde seus prótons são removidos total ou parcialmente, em reações do ácido com soluções dos cloretos metálicos. Estes sais de HPA podem ser solúveis em solventes polares, se os cátions têm raio menor que 1,3 Angstrons, ou insolúveis, resultando na precipitação de um sal insolúvel. Os sais solúveis que foram avaliados neste trabalho são facilmente obtidos após a evaporação do solvente e HCl formado.

Os HPAs e seus sais têm propriedades de ácidos de Lewis ou Brønsted. Os prótons resultantes da hidrólise dos cátions o s metais como Mo e W, além do próprio cátion metálico, são os sítios ativos para as reações ácidas e ou de oxidação (1). Em geral, a acidez de Bronsted dos HPAs é maior que a dos ácidos minerais mais fortes, como o ácido sulfúrico e ácido clorídrico (6). O uso desses sais de HPAs em reações de valorização de biomassa lignocelulósica pode contribuir para tornar estes recursos mais viáveis economicamente e mais sustentáveis. A vantagem desse tipo de processo é a simplicidade de sua execução, a qual permitir obter catalisadores com diferentes propriedades dependo do metal utilizado (7).

O ácido levulínico (AL) é um exemplo de composto que pode ser extraído da biomassa e ser transformado em produtos de alto valor agregado. Os levulinatos de alquila tem uma grande variedade de aplicações, por isso, sua produção é de interesse industrial. Esses compostos podem ser utilizados como biolubrificantes, precursores poliméricos, agentes flavorizantes, componentes de misturas de combustíveis, solventes verdes, em sínteses de interesse farmacêutico, dentre muitos outros (8).

Neste trabalho, foram sintetizados sais do ácido fosfomolíbdico substituindo-se totalmente os cátions H+ do pelos cátions Al3+, Mn2+, Fe3+, Co2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+ presentes em cloretos, os quais foram caracterizados e avaliados como catalisadores nas reações de esterificação do ácido levulínico com alquil álcoois.

## Experimental

*Materiais*

Todos os reagentes e solventes, assim como os precursores dos catalisadores foram adquiridos de fontes comerciais com grau de pureza analítico, sendo utilizados sem tratamento prévio. Os cloretos metálicos usados foram adquiridos da Vetec, com no mínimo 98 % de pureza, H3PMo12O40 da Sigma-Aldrich com 99,9 % de pureza. Metanol, dodecano, n-butilamina foram obtidos da Sigma-Aldrich, com no mínimo 98 % de pureza.

*Síntese dos catalisadores*

Os HPSs foram sintetizados segundo a metodologia descrita na literatura (9). Inicialmente, dissolveu-se uma quantidade estequiométrica do H3PMo12O40 em de água (10 mL). Em seguida, adicionou-se, gota a gota, a solução de cloreto metálico à solução do ácido sob constante agitação. Ao término da adição da solução de cloreto, o sistema foi fechado não hermeticamente e permaneceu a 70 ºC sob agitação por 3h. Após 3h de reação, manteve-se o aquecimento e o sistema foi aberto para permitir a evaporação do solvente. O sal formado foi seco em mufla por 110 °C durante 3 h.

O processo se baseia em uma reação de metátese e a equação química que descreve essa reação se encontra na equação 1 (10).

H3PMo12O40 + 3/n MCln → M3/nPMo12O40 + 3 HCl **Eq. 1**

*Caracterizações*

As análises de espectroscopia no infravermelho foram obtidas utilizando-se 2 mg de cada material usando a técnica de reflectância total atenuada, na faixa espectral de 400 a 4000 cm-1, em um equipamento Varian 660-IR, da empresa PIKE.

A acidez dos catalisadores foi avaliada usando o método proposto por (11), que se baseia na titulação potenciométrica dos HPAs ou HPSs, empregando *n*-butilamina como titulante. A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida em um potenciômetro Bel, modelo W3B. Tipicamente, foram dissolvidos 50 mg do catalisador em CH3CN (30 mL), a solução foi mantida sob agitação durante 3 h e em seguida titulada com uma solução de n-butilamina preparada em acetonitrila (0,025 mol. L-1), gotejando-se 0,5 mL/min. As medidas potenciométricas obtidas permitem avaliar a força ácida dos catalisadores.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Bruker D8 Discovery com radiação de Cu e filtro de Ni no aparelho, cujo tubo possui potência de 40 kV e a amperagem de 40 mA. O ângulo 2Ө foi variado de 5 a 80º com a velocidade de varredura de 1º / min.

O tamanho do cristalito foi calculado, para cada um dos sólidos, segundo a Equação de Scherrer (2)

$L= \frac{Kλ}{β.cosϴ}$ **Eq. 2**

Outras caracterizações como análise termogravimétrica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS) estão em andamento e não serão discutidas neste trabalho.

*Testes catalíticos*

As reações foram realizadas em um reator tritubulado mantido em banho de glicerina termostatizado, com agitação magnética, acoplado a um condensador de refluxo, e em capela de exaustão. Tipicamente, 1,0 mmol de AL, 100 µL de dodecano, e metanol foram adicionados ao reator, totalizando 10 mL. Os catalisadores foram adicionados na concentração de 1,0 mol % em relação ao AL e a reação foi monitorada durante 6h.

*Monitoramento das reações e identificação dos produtos*

As reações foram monitoradas coletando periodicamente alíquotas e analisando-as em um Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com auto injetor, detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar RTx-Wax (30m x 0,25mm DI x 0,25µm). O método de análise teve como temperatura inicial da coluna 80 ºC, mantida por 3 minutos, seguida por um aquecimento a uma taxa de 10 ºC/min, até alcançar a temperatura de 220 ºC, totalizando 20 minutos de análise. A temperatura do injetor foi de 250 ºC, do detector de 250 ºC; o gás de arraste H2 com fluxo de 1,2 mL /min.

Os produtos foram identificados em um Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Shimadzu MSQP5050A, equipado com detector espectrômetro de massas (EM), tendo hélio como gás de arraste (fluxo de 1,6 mL/ min). As condições de análise foram as mesmas utilizadas no CG-DIC. O intervalo de varredura de massas foi de 50 a 450 m/z. O equipamento operou no modo impacto eletrônico a 70 eV.

Para o tratamento dos resultados e produção dos gráficos foram usados os softwares Microsoft Excel® 2021 e Origin® 9. A conversão do substrato foi calculada através da equação 3. Para isso o AL foi solubilizado em metanol.

$\% de conversão=\left(100-\frac{A\_{F}}{A\_{0}}\right). 100$ **Eq. 3**

**AF** é a área do pico de CG do nerol observada no cromatograma e **A0** a área do pico de CG inicial do nerol (obtida por meio da solução nas condições iniciais de reação).

A seletividade de cada produto foi calculada através da relação entre as áreas observadas dos produtos em relação ao somatório das áreas dos produtos, segundo a equação 4.

$\% de seletividade= \frac{A\_{n}}{ΣA\_{p}}.100$ **Eq. 4**

**Ap** é a área do pico no CG do produto na alíquota analisada, e **Ap** a área total dos picos dos produtos na alíquota analisada no CG.

## Resultados e Discussão

Na estrutura do ânion de Keggin, devido à diferença na conectividade e simetria são observados quatro tipos de átomos de oxigênios. Esses oxigênios são responsáveis pela presença de diferentes bandas de absorção nos espectros de infravermelho desses HPAs e HPSs. Nos espectros de infravermelho obtidos (Figura 1), é possível notar que independentemente do metal presente no heteropolissal, as bandas características do ânion fosfomolíbdico permaneceram praticamente intactas. Isto indica que a estrutura primária dos sais (i.e., heteropoliânion) permaneceu inalterada após a troca dos prótons, o que está de acordo com a literatura (7).



**Figura 1.** Espectros no infravermelho dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido.

A região compreendida entre 1050 cm-1 a 750 cm-1, apresenta as quatro principais bandas características ao ânion de Keggin, que podem ser observadas na figura 1. O modo vibracional de X-O, independentemente do tipo de cátion, foi observado próximo a 1055 cm-1. Por volta de 953 cm-1, observou-se a banda correspondente à vibração da ligação entre Mo e oxigênio terminal (νas Mo-Od) (7).

A banda em 873 cm-1 foiatribuída a vibração das ligações Mo-O correspondente às pontes entre octaedros ligados pelos vértices (νas Mo-Ob-Mo). Em 776 cm-1 tem-se as vibrações correspondentes às pontes entre octaedros ligados pelas arestas, chamadas de intra-pontes por serem formadas dentro de um grupo M3O13 (νas Mo-Oc-Mo). Em todos os espectros essas bandas foram visíveis.

O tamanho do cátion influencia as frequências νas (Mo-Od); o número de onda desta banda diminui à medida que os raios de van der Waals dos cátions aumentam. Essa tendência, no entanto, é pouco pronunciada nesse caso, dada a pequena variação no tamanho dos contra cátions utilizados (12).

A difração de Raios-X permite verificar a cristalinidade após a adição dos cátions e dar evidências sobre a modificação ou não da estrutura secundária, a qual é formada pelos ânions de Keggin que estão coordenados a cátions di-hidrônios e ou cátions metálicos. Além disso, a estrutura secundária pode ser também modificada se o nível de hidratação for modificado.



**Figura 2.** Difratogramas dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido

Os picos referentes ao ânion de Keggin encontram-se na região de 5º < 2Ө < 30º, sendo 2 Ө = 9º uma reflexão característica da estrutura de Keggin. Como pode-se observar na figura 2, todos os difratogramas dos sais analisados apresentaram picos na região esperada (13).

Outros picos característicos de difração do ânion de Keggin são 26,3 °, 27,8 °, 28,8 ° e 33,8 °. O pico em 2 Ө = 26º pode ser visto em todos os difratogramas, sendo menos proeminente para o H3PMo12O40, Zn3/2PMo12O40 e AlPMo12O40 (14).

A maior força ácida dos HPAscomparadas a dos ácidos minerais, pode ser consequência do maior tamanho dos heteropoliânions comparados aos ânions dos ácidos minerais; isto aumenta na distância entre os prótons e ânions, facilitando sua ionização. Além disso, a maior deslocalização da carga negativa nos heteropoliânions, que estabiliza o ânion formado pela desprotonação (15, 16).

A força ácida da superfície dos catalisadores é indicada pelo valor inicial do potencial do eletrodo, Ei (mV). Usualmente, considera-se que a força ácida de um catalisador pode ser definida como muito forte (Ei > 100 mV), forte (0 < Ei < 100 mV), fraca (-100 < Ei < 0 mV) e muito fraca (Ei < -100 mV) (11).

A titulação dos catalisadores mostrou que os sítios ácidos dos sais sintetizados têm força ácida forte, pois todos os potenciais medidos estão acima de 200 mV. A seguinte tendência pode ser observada: Ni3(PMo12O40)2 < AlPMo12O40< Co3/2PMo12O40 < Mn3/2PMo12O40 < Zn3/2PMo12O40< Cu3/2PMo12O40 < FePMo12O40 < H3PMo12O40.





**Figura 3.** Titulação potenciométrica do ácido fosfomolíbdico e de seus sais.

Ao avaliar os diferentes sais na esterificação do AL conseguimos observar que as reações de quatro catalisadores atingiram conversão superior a 85 % (i.e. cátions Fe3+, Al3+, Mn2+ e Cu2+.



**Figura 4.** Conversão ao longo do tempo para as reações de esterificação do AL com metanol catalisada por diferentes fosfomolibdatos metálicos

A titulação potenciométrica dos catalisadores mostrou que todos eles possuem forte força ácida, com potencial inicial de eletrodo em torno de 600 mV (com exceção do Ni, E0= 398 mV). Portanto, a acidez não é o único fator que influencia a conversão de AL.



**Figura 5.** Conversão e seletividade finais para a reação de esterificação do AL com metanol catalisada por diferentes fosfomolibdatos metálicos.

Além disso, o catalisador FePMo12O40 apresentou a maior seletividade para o metil levulinato (acima de 98%), como pode ser visto na figura 5. Consequentemente, ele foi selecionado para investigar o efeito de outros parâmetros de reação. Portanto, De todos os aspectos analisados, a força de acidez que é determinada pelo valor de Ei medido parece ter um peso significativo. As soluções dos sais de Co2+, Ni2+, e Zn2+ apresentaram os menores valores de Ei e foram estes os catalisadores menos ativos. Além disso, o perfil das curvas de titulação também parece ser importante; para sais trivalentes (Fe3+ e Al3+), as curvas apresentaram apenas um patamar bem definido. Estes são os mais fortes ácidos de Lewis. Embora as soluções dos sais de Cu2+ e Mn2+ tenham apresentado valores de Ei próximos aos dos sais de Fe3+ e Al3+ suas curvas de titulação tiveram no mínimo dois patamares. Isto significa que a natureza dos sítios ácidos destes sais foi diferente, e isto fez com que as suas reações atingissem menores conversões*.*

Para complementar esse estudo, estão em curso os testes de variação da quantidade de catalisador, variação do solvente, variação da temperatura de reação.

## Conclusões

A substituição total dos prótons por Fe3+, Al3+, Cu2+, Ni2+, Co2+ do ácido fosfomolíbdico foi realizada com alto rendimento. Os sais foram caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada, difração de raios-X em pó, e titulação potenciométrica.

Análises de espectroscopia no infravermelho comprovaram a manutenção da estrutura do ânion de Keggin no processo de síntese. As análises de difração de raios-X confirmaram sinais característicos da estrutura secundária dos HPSs de Keggin e por meio dela foram calculados os tamanhos de cristalito, que variaram entre 31,9 e 48,2 nm. A titulação potenciométrica mostrou alta acidez desses catalisadores. Análises de EDS foi utilizado de modo semiquantitativo e mostrou a presença dos elementos esperados em cada sal, além de não detectar a presença de cloro, presente nos sais precursores, evidenciando a eficiência do método de síntese empregado.

Está sendo desenvolvido um processo para esterificação do ácido levulínico com metanol usando sais fosfomolibdatos como catalisadores. O processo tem vantagens como a facilidade de síntese e de armazenagem do catalisador, frente a outros trabalhos da literatura. A avaliação da natureza do catalisador mostrou que sais de diferentes metais são capazes de converter o ácido levulínico e quatro deles, FePMo12O40, AlPMo12O40, Mn3(PMo12O40)2 e Cu3(PMo12O40)2 atingiram alta conversão (> 85 %). Entretanto, dentre eles, o sal de ferro foi o mais seletivo para o produto alvo, o alquil levulinato (>98 %). Outros testes seguem em andamento para esclarecer os mecanismos dessa reação e as melhores condições para garantir menores custos para produção desses ésteres.

## Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, FAPEMIG e CNPq.

## Referências

1. M. T. Pope; A. Muller. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*. Springer Science & Business Media, Dordrecht, **1994**.
2. F. Lefebvre. *Polyoxometalates Encapsulated in Inorganic Materials: Applications* in *New and Future Developments in Catalysis*, **2013**, 265–288.
3. T. Okuhara; N. Mizuno; M. Misono. *Advances in Catalysis*, **1996**, 41, 113–252.
4. M. J. Da Silva; C. M. De Oliveira. *Current Catalysis*, **2018**, 07, 26-34.
5. M. Wilke; N. Casati. *Chemical science*, **2022**, 13 (4),1146-1151.
6. J.J. Borrás-Almenar,et al. (Ed.). *Polyoxometalate molecular science*. Springer Science & Business Media, 2003.
7. N. C. Coronel; M. J. Da Silva. *Journal of Cluster Science*, **2018**, 29 (2). 195–205.
8. K. C. Badgujar; V. C. Badgujar; B. M. Bhanage. *Fuel Processing Technology.* **2020**, 197, 106213.
9. Q. Zhang, et al. *ACS omega*, **2019**, 4 (5), 9041-9048.
10. M. J. Da Silva; N. A. Liberto. *Current Organic Chemistry*, **2016**, 1263–1283.
11. L. R. Pizzio. *et al*. *Applied Catalysis A General*, **2003**, 256, 125–139.
12. A. Téazéa; G. Hervéa; R. G. Finke, R. G. *Inorganic Syntheses*, 27. New York: Wiley, 2007.
13. D. B. Taylor; J. B. Mcmonagle; J. B. Moffat. *Journal of Colloid And Interface Science*, **1985**, 108 (1), 278–284.
14. J. Cai et al. *Journal of Oleo Science*, **2018**, 67 (4), 427–432.
15. J. Arichi; Eternot; B. Louis. *Catalysis Today*, **2008**, 138 (2), 117–122.
16. M. I. Khan; L. S. Swenson. *Open-Framework Hybrid Materials and Composites from Polyoxometalates*. Elsevier B.V., 2013.
1. [↑](#endnote-ref-1)