

Condensação do glicerol com furfural catalisada por sais metálicos derivados do ácido fosfomolibdico

Pedro H S Andrade¹; Márcio J. da Silva¹, Luiza D. Miranda¹, Ricardo Natalino¹

¹Departamento de Química, Campus da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. andradephs6@gmail.com

Resumo

RESUMO – O furfural vem se mostrando uma molécula promissora em síntese orgânica por ser precursora de uma série de produtos de alto valor agregado e ser oriunda da biomassa. Paralelamente à isso, temos o glicerol. Uma substância que é obtida como subproduto em grandes quantidades a partir da síntese industrial do biodiesel, sendo, portanto, também obtido de fontes renováveis. Ambos os substratos foram condensados, fornecendo como produtos dois isômeros cíclicos (um anel de 5 e outro de 6 membros). Essas moléculas possuem potencial aplicação como bioaditivos para combustíveis fósseis. Essas reações foram catalisadas por heteropolissais derivados do ácido fosfotúngstico, do tipo $M_{3/x}PMo_{12}O_{40}$ ($M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ e Ni^{2+}), previamente sintetizados e caracterizados. Esses catalisadores possuem vantagens de serem facilmente sintetizados e, quando comparados aos heteropoliácidos e outros ácidos minerais, possuem uma menor acidez de Brønsted, são menos corrosivos e, portanto, menos danosos à plantas industriais.

Palavras-chave: furfural, glicerol, heteropoliácidos, sais polioxometalatos, derivados de biomassa.

ABSTRACT - Furfural has proven to be a promising molecule in organic synthesis as it is the precursor of a series of high-value-added products and comes from biomass. Parallel to this, we have glycerol. A substance that is obtained as a by-product in large quantities from the industrial synthesis of biodiesel, and is therefore also obtained from renewable sources. Both substrates were condensed, providing two cyclic isomers (a 5-membered ring and a 6-membered ring) as product. These molecules have potential application as bioadditives for fossil fuels. These reactions were catalyzed by heteropolysalts derived from phosphomolybdic acid, of the $M_{3/x}PMo_{12}O_{40}$ type ($M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ and Ni^{2+}), previously synthesized and characterized. These results have the advantages of being easily synthesized and, when compared to heteropoly acids and other minerals, they have a lower Brønsted acidity, are less corrosive and, therefore, cause less damage to industrial plants.

Keywords: furfural, glycerol, heteropolyacids, polyoxometalates salts, biomass derivatives.

Introdução

A busca por fontes de energias renováveis vem aumentando a cada ano devido a necessidade de diminuir a dependência em combustíveis fósseis e, consequentemente, a emissão de gases do efeito estufa (1). Indústrias como as de celulose e papel, produzem grandes quantidades de rejeitos de biomassa, que geralmente são queimados em caldeiras, para suprimento energético. Entretanto, é possível dar uma finalidade mais nobre à esses materiais, a partir de sua conversão em moléculas de alto valor agregado (2-5).

Os rejeitos de biomassa podem ser usados como fonte de moléculas plataforma para síntese orgânica. Tais compostos possuem aplicabilidade como solventes, vernizes, biocombustíveis, entre outros. A biomassa é composta majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser convertida em produtos como 5-hidroxi metilfurfural, álcool furfurílico e ácido levulínico após sofrer hidrólise ácida (6-8). Outra molécula de grande importância comercial e possível de ser obtida neste mesmo processo é o furfural, pois se trata de um substrato imprescindível em biorefinarias (9).

Por outro lado, temos o glicerol, que é obtido em larga escala como subproduto na produção industrial de biodiesel(10). Entretanto, essa via de obtenção fornece um glicerol mais impuro, sendo necessário etapas de purificação antes de ser utilizado na produção de fármacos e cosméticos (11). Entretanto, uma alternativa à esse excedente seria a sua conversão em ésteres, cetais e acetais através de reações de esterificação e condensação.

A condensação do glicerol com furfural fornece dois isômeros cíclicos que são capazes de aumentar as capacidades antidetonantes e anticongelantes da gasolina, resultando em um maior rendimento energético. Além disso, os acetais cíclicos podem ser adicionados à mistura diesel/biodiesel com os mesmos propósitos (12-15).

Para promover a condensação do glicerol com furfural, comumente é utilizado catálise ácida, empregando ácidos minerais (16-20). Entretanto, ácidos minerais, além de apresentarem baixa seletividade, são altamente danosos às plantas industriais. Outros catalisadores, como óxidos de metais de transição ou resinas sulfônicas podem encarecer o processo, uma vez que se trata de compostos de alto custo e necessitam operar em temperaturas superiores à 353 K.

Como alternativa e que vem atraindo a atenção de pesquisadores, temos os sais polioxometalatos derivados do heteropoliácido de Keggin. Nesses sais, os prótons são totalmente substituídos por metais de transição, resultando em catalisadores mais seletivos e menos propensos a causarem corrosões.

Neste trabalho, uma série de sais polioxometalatos com fórmula geral $M_{3/x}PMo_{12}O_{40}$ ($M^{x+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ e Ni^{2+}) foram preparados partindo do heteropoliácido fosfomolibdico, e suas atividades catalíticas foram avaliadas frente a reação de condensação do glicerol com furfural, bem como os principais parâmetros de reação.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Inicialmente, foi preparado 50 mL de uma solução contendo 0,02 mmol de ácido fosfomolibdico e 30 mL de uma solução contendo a quantidade adequada do cloreto metálico de interesse. Ambas foram aquecidas até 333 K sob forte agitação. Em seguida, a solução contendo o cloreto metálico foi adicionada à solução contendo o heteropoliácido gota a gota. Após completa mistura, a temperatura foi aumentada para 353 K, mantendo a agitação. Após completa evaporação da água, o precipitado foi calcinado em mufla, pré aquecida a 403 K, na qual permaneceu por 12 horas.

Testes catalíticos

As reações foram realizadas em um reator composto por um balão de três vias, acoplado a um condensador de refluxo sob uma chapa de aquecimento com agitação. Ao longo de cada reação, 4 líquotas foram coletadas nos tempos de reação igual a 5, 10, 20 e 30 minutos. As alíquotas foram analisadas em cromatógrafo à gás equipado com um detector de ionização por chama. A identificação dos produtos também se deu via cromatógrafo à gás, porém equipado com um espectrômetro de massas.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram realizadas uma série de reações avaliando a performance de cada catalisador. A partir das curvas cinéticas, foi observado a maior taxa de conversão para o catalisador $AlPMo_{12}O_{40}$ (figura 1). Reações realizadas na ausência de catalisador não apresentaram conversão alguma.

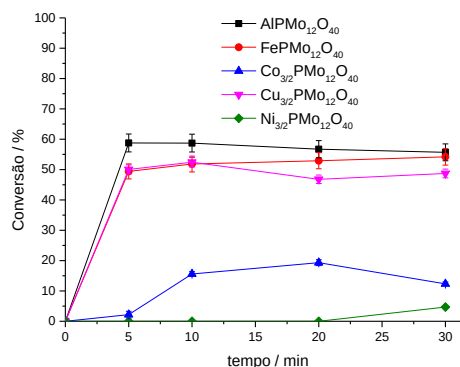


Figura 1. Curvas de conversão dos catalisadores variando o contra-íon metálico.

Condições de reação: glicerol (2 mmol), furfural (2 mmol), catalisador (0.05 mol%), solvente acetonitrila (9.6 mL), temperatura (298 K), tempo de reação (30 min).

Era esperado que o sal contendo Al^{3+} ou Fe^{3+} como contra-íon apresentassem maiores conversões devido às suas maiores forças ácidas, como pode ser observada a partir de suas curvas de titulação potenciométrica que foram medidas previamente pelo nosso grupo de pesquisa (21). A escolha do sal de alumínio no estudo dos demais parâmetros deste trabalho se deu devido à sua maior cinética em relação aos outros sais. A presença do cátion Al^{3+} livre em solução resulta na hidrólise das moléculas de águas de hidratação oriundas do próprio catalisador, dando origem aos cátions hidroxíunio, que por sua vez, são capazes de ativar a carbonila da molécula de furfural. Após essa ativação, o furfural sofre um ataque nucleofílico por uma das hidroxilas terminais do glicerol (figura 2).

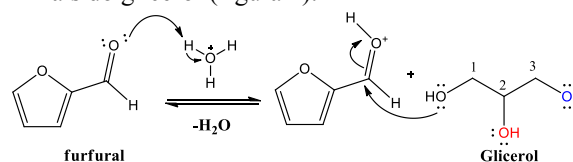


Figura 2. Ativação da carbonila do furfural pelo H_3O^+ seguida do ataque nucleofílico da hidroxila terminal do glicerol.

Após esse primeiro ataque nucleofílico e a restituição da carbonila, o mesmo processo se repete, porém dessa vez a carbonila, após ser novamente ativada, pode ser atacada pela hidroxila central, resultando em um produto contendo um anel de 5 membros (dioxolano), ou pela outra

terminal, gerando um anel de 6 membros (dioxano) (figura 3).

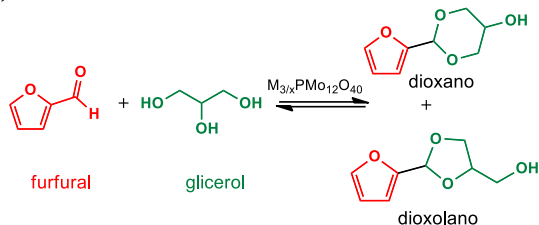


Figura 3. Produtos da reação de condensação do glicerol com furfural.

Os produtos dioxano e dioxolano apresentaram seletividades próximas de 50 %, com exceção do catalisador contendo Ni^{2+} como contra-íon (figura 4). Isso sugere que ambos os produtos foram formados simultaneamente, não havendo nenhum controle termodinâmico ou cinético envolvido. Devido a maior conversão alcançada pelo catalisador $AlPMo_{12}O_{40}$, este foi usado para avaliar os outros parâmetros reacionais.

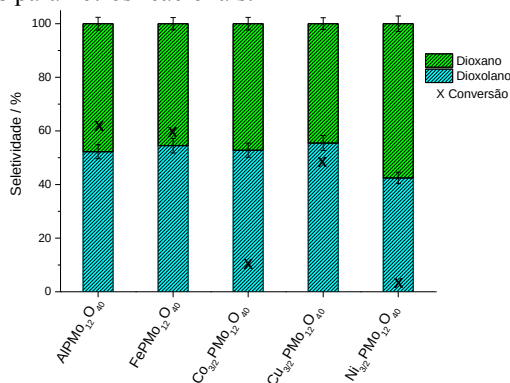


Figura 4. Seletividades apresentadas pela reação de condensação do glicerol com furfural variando o sal fosfomolibdato.

Condições de reação: glicerol (2 mmol), furfural (2 mmol), catalisador (0.05 mol%), solvente acetonitrila (9.6 mL), temperatura (298 K), tempo (30 min).

A da proporção furfural:glicerol não influenciou na seletividade dos produtos, enquanto que os valores de conversão apresentaram um comportamento diretamente proporcional à quantidade de furfural (figura 5).

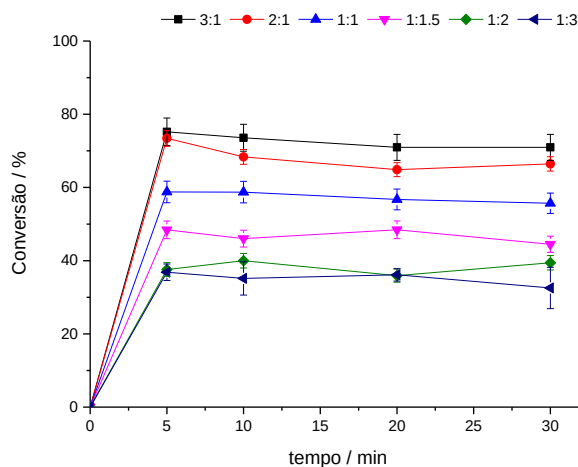


Figura 5. Curvas de conversão das reações variando a proporção furfural:glicerol

Condições de reação: glicerol (2 mmol), furfural (variável), catalisador (0.05 mol%), solvente acetonitrila (variável), temperatura (298 K), tempo de reação (30 min).

O estudo variando a concentração do catalisador demonstrou que a reação alcançou seu máximo de conversão nos primeiros 5 minutos de reação para aquelas reações com concentrações mais altas (7.5 e 10 mol%), não sendo observado nenhum aumento na conversão ao longo do tempo restante de reação (figura 6). Isso pode ser atribuído a grande quantidade de água que é formada como produto lateral, resultando no deslocamento do equilíbrio da reação, favorecendo os reagentes. Concentrações menores de catalisador também alcançaram seu máximos de conversão em pouco tempo de reação, o que indica que um rápido consumo do substrato também pode influenciar na taxa de conversão. Além disso, a conversão da reação apresentou um comportamento diretamente proporcional ao aumento da concentração do catalisador. As seletividades não sofreram influências significativas com a variação da concentração de catalisador.

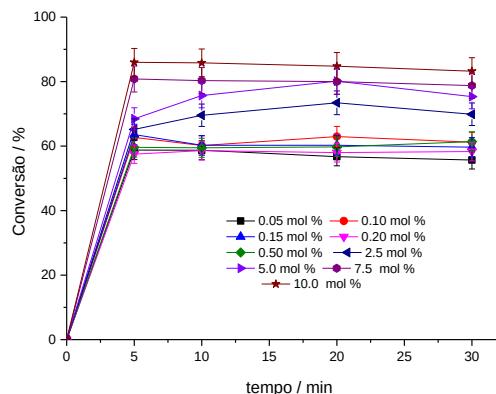


Figura 6. Curvas de conversão da reação de condensação do glicerol com furfural variando a concentração de catalisador. Condições de reação: glicerol (2 mmol), furfural (2 mmol), catalisador (variável), solvente acetonitrila (9.6 mL), temperatura (298 K), tempo de reação (30 min).

Para o estudo da influência da temperatura, foi utilizado uma proporção furfural:glicerol equimolar, com o objetivo de facilitar a visualização na variação dos valores de conversão em função da temperatura. Entretanto, com base nas curvas de conversão (figura 7), não foi possível estabelecer essa correlação, uma vez que era esperado que ela aumentasse a com o aumento da temperatura.

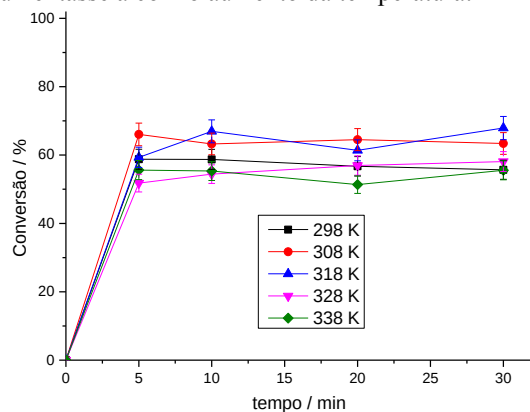


Figura 7. Curvas de conversão da reação de condensação do glicerol com furfural variando a temperatura de reação. Condições de reação: glicerol (2 mmol), furfural (2 mmol), catalisador (variável), solvente acetonitrila (9.6 mL), temperatura (variável), tempo de reação (30 min).

Como tentativa de entender esse comportamento, uma série de reações utilizando altas concentrações de catalisador (5 e 10 mol%) foram realizadas em duas temperaturas distintas. Dessa forma, foi possível analisar que este parâmetro influenciou minimamente nas taxas de conversão (figura 8).

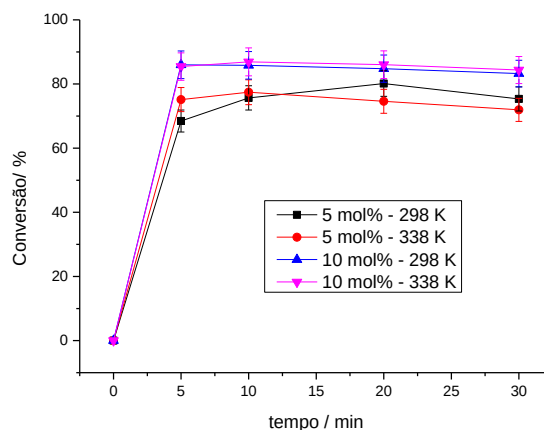


Figura 8. Curvas de conversão da reação de condensação do glicerol com furfural utilizando maiores concentrações de catalisador.

Condições de reação: glicerol (2 mmol), furfural (2 mmol), catalisador (variável), solvente acetonitrila (9.6 mL), temperatura (variável), tempo de reação (30 min).

Conclusões

Este trabalho avaliou a atividade catalítica de sais polioxometalatos derivados do ácido fofomolibdico frente à reação de acetalização do glicerol com furfural. Entre todos os sais avaliados, o catalisador $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ foi o que apresentou a maior atividade. Isso se deveu ao fato do cátion Al^{3+} ser um ácido de Lewis que, no meio reacional, sofre hidrólise pelas moléculas de água residuais ou produzidas na reação, gerando cátions hidroxônio que podem ativar a carbonila da molécula de furfural, permitindo um ataque nucleofílico das hidroxilas do glicerol. Dependendo de qual grupo hidroxila atacou, foi obtido um produto com um anel de 5 membros e outro com 6.

Os principais parâmetros reacionais foram avaliados, e independente das condições utilizadas, os produtos acetais foram obtidos em quantidades aproximadamente equimolares. A conversão foi fortemente influenciada pela natureza do catalisador, bem como a concentração utilizada. Em relação aos substratos, a proporção molar entre o furfural e o glicerol se mostrou uma variável muito influente nos valores de conversão e a temperatura, ao contrário do que era esperado, não apresentou uma relação diretamente proporcional com a conversão.

Agradecimentos

Esse estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores também são gratos ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Referências

1. J. J. Bozel,; G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, 12:539.
2. E. G. de Carvalho; F. D. A. Rodrigues; R. S. Monteiro; R. M. Ribas; M. J. da Silva, *Biomass Convers. Biorefin.* **2018**, 8, 635-646.
3. A. Sundarraj; T. V. A. Ranganathan, *Drug Invent. Today* **2018**, 10(1), 89-94.
4. L. Ye; Y. Han; X. Wang; X. Lu; X. Qi; H. Yu, *Mol. Catal.* **2021**, 515, 111899.
5. O. H. Pardo Cuervo; G. P. Romanelli; J. A. Cubillos; H. A. Rojas; J. J. Martínez, *ChemistrySelect* **2020**, 5(14), 4186-4193.
6. N. S. M. Azlan; C. L. Yap; S. Gan; M. B. A. Rahman, *Ind Crop Prod* **2022**, 181, 114778.
7. E. Cousin; K. Namhaed; Y. Péres; P. Cognet; M. Delmas; H. Hermansyah; M. K. Aroua, *Sci Total Environ.* **2022**, 847, 157599.
8. D. E. Brown, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B Biological Sciences* **1983**, 300(1100), 305 – 322.
9. R. Mariscal; P. Maireles-Torres; M. Ojeda; I. Sádaba.; M. L. Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1144-1189.
10. M. J. da Silva; C. A. J. Ribeiro; A. A. Rodrigues; T. A. Silva, *Catal. Lett.* **2024**, 154(7), 3251-3263.
11. N. Bohmer; T. Roussiere; M. Kuba; S. A. Schunk, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2012**, 15(2), 123-135.
12. S. Kirchhecker; A. Dell'Acqua; A. Angenvoort; A. Spannenberg; K. Ito; S. Tin; A. Taden; J. G. de Vries, *Green Chemistry* **2021**, 23(2), 957-965.
13. N. Castellanos-Blanco; G. Taborda; M. Cobo, *ChemistrySelect* **2020**, 5:3458–3470.
14. J. R. Dodson; T. Avellar; J. Athayde; C. J. Mota, *Pure Appl. Chem.* **2024**, 86(6), 905-911.
15. J. He; Q. Qiang; L. Bai; W. Su; H. Yu; S. Liu; C. Li, *Ind. Chem. Mater.* **2024**, 2(1), 30-56.
16. Y. Tanaka; N. Sawamura; M. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39(51), 9457-9460.
17. B. L. Wegenhart; M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.* **2010**, 49(11), 4741-4743.
18. S. Zaher; L. Christ; M. Abd El Rahim; A. Kanj; I. Karamé, *Mol. Catal.* **2017**, 438, 204-213.
19. J. N. Appaturi; R. J. Ramalingam; A. H. Al-Lohedan; F. Khoerunnisa; T. C. Ling; E. P. Ng, *Fuel* **2021**, 288, 119573.
20. N. Oger; Y. F. Lin; E. Le Grogne; F. Rataboul; F. X. Felpin, *Green Chem.* **2016**, 18(6), 1531-1537.
21. A. Rodrigues; M. J. da Silva; S. O. Ferreira; R. C. da Silva; T. A. Silva; E. N. D. de Araújo, *Mol. Catal.* **2023**, 545, 113221.