

Atividade catalítica do sal $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador na reação de acetalização do furfural com metanol.

Rafael L. Temóteo^{1*}; Márcio J. da Silva¹; Ricardo Natalino¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. rafael.temoteo@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Foram previamente sintetizados e caracterizados sais fosfotúngstico de Keggin contendo ferro como cátions de compensação, de fórmula geral $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, os quais foram avaliados como catalisadores em reações de acetalização do furfural com metanol. A variação da quantidade de catalisador mostrou que a diminuição da quantidade de catalisador favorece a conversão. Foi possível observar também que com temperaturas mais elevadas, obteve-se maiores conversões do furfural. A partir desse parâmetro foi possível calcular a ordem de reação e posteriormente a energia de ativação desse material nessa reação $E_a = 34 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Pelo efeito da razão molar, pode-se constatar que quanto menor a quantidade de furfural, maior foi a conversão. E por último, a natureza do solvente teve um papel fundamental no sistema catalítico, os melhores resultados foram obtidos com o uso de álcoois de cadeia menor. O catalisador estudado atingiu 80 % de conversão nas melhores condições avaliadas, fornecendo exclusivamente furfural dimetilacetil, o alvo nesta reação.

Palavras-chave: Furfural, dimetilacetil, catálise, heteropolissais, heteropoliácidos.

ABSTRACT – Keggin phosphotungstic salts containing iron as compensating cations, with the general formula $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, were previously synthesized and characterized and evaluated as demonstrations in furfural acetalization reactions with methanol. The variation in the quantity of results showed that decreasing the oscillation quantity led to conversion. It was also observed that higher temperatures yielded greater furfural variants. From this parameter, it was possible to calculate the order of occurrence and subsequently the activation energy of this material in this occurrence, $E_a = 34 \text{ kJ.mol}^{-1}$. By the effect of the molar ratio, it can be seen that the lower the furfural content, the higher the conversion. Finally, the nature of the solvent played a fundamental role in the catalytic system; the best results were obtained using a shorter-chain alcohol. The study achieved 80% conversion under the best conditions evaluated, providing exclusively furfural dimethylacetal, the target in this result.

Keywords: Furfural, dimethylacetal, catalysis, heteropolysalts, heteropoly acids.

Introdução

Entre vários produtos que podem ser obtidos da biomassa lignocelulósica, destaca-se o furfural, uma molécula plataforma que pode ser usado como reagente de partida para produzir uma gama de produtos de alto valor agregado (1). Devido à presença de um grupo aldeído e um sistema conjugado de ligações duplas, o furfural pode passar por várias reações, o que permite a sua conversão em gama de produtos (2).

Neste trabalho, nosso principal objetivo foi avaliar a atividade catalítica do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de acetalização do furfural à 2-dimetil acetil e estabelecer as melhores condições reacionais.

Experimental

Inicialmente, as reações de acetalização do furfural foram conduzidas em condições já descritas na literatura e utilizadas pelo nosso Grupo em outros trabalhos (3). Para

estudar as melhores condições reacionais, variou-se então, o parâmetro a ser estudado nas reações constituíram uma quantidade conhecida de furfural e do solvente metanol dentro de um balão de reação de 25 mL. A solução foi mantida sob agitação magnética e a temperatura de 25 °C. Então, o catalisador ácido foi adicionado e a reação foi conduzida por 2 h.

Os cálculos de conversão foram realizados com base nos cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, variou-se a quantidade de 0,25 a 2,00 mol% em relação ao substrato. O que se observa na figura 1 é que em geral um aumento na concentração do catalisador resultou em uma diminuição na velocidade das reações, e para a menor quantidade de catalisador (0,25 mol%) a conversão

final foi a de melhor rendimento, obtendo ao final das 2h de reação uma conversão de 86%.

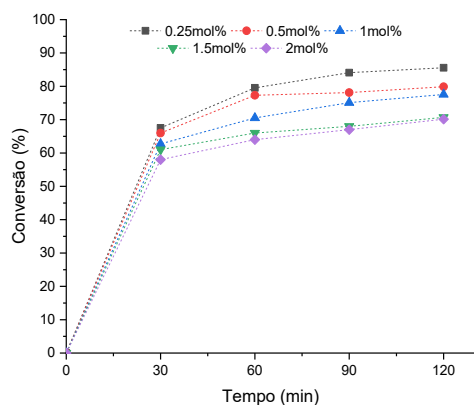


Figura 1. Reação de acetalização do furfural com metanol realizada com diferentes concentrações do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.

^a Condições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, furfural (2,7 mmol), metanol (9,77 mL), temperatura (25 °C), volume total (10,0 mL).

Nos testes aplicados para avaliação da quantidade de substrato observou-se que quanto menor a quantidade de substrato, maior é a velocidade com que a reação ocorre, no caso da proporção 1,0 mmol de furfural, a reação atingiu aproximadamente 80% de conversão após 30 minutos de reação e teve variação pequena nos tempos seguintes.

Como pode-se observar na figura 2, em temperaturas mais elevadas houve maior conversão do furfural. As velocidades das reações assim como suas conversões são favorecidas com o aumento da temperatura. Esse comportamento da conversão relacionada com o aumento da temperatura sugere um caráter exotérmico para esta reação.

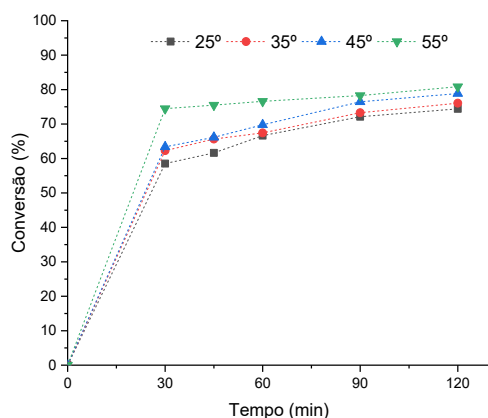


Figura 2. Efeito da temperatura na reação de acetalização do furfural em metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.

^a Condições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,25 mol%), furfural (5,4 mmol), metanol (9,54 mL), volume total (10,0 mL).

A partir dos resultados para o estudo da temperatura, calculou-se a constante de velocidade (k) para cada temperatura, usando a lei de taxa de primeira ordem. Do coeficiente angular (E_a/R) obtido por plotar $\ln k \times 1/T$ (ou seja, equação linear de Arrhenius e os valores de k determinados a diferentes temperaturas), o valor de energia de ativação (E_a) da acetalização do furfural com metanol catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ foi possível de ser determinada, onde encontrou $E_a = 34 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Para avaliar o parâmetro do solvente utilizado na reação de acetalização do furfural escolheu-se o metanol, etanol, propanol, butanol, 2-butanol, o isopropanol e terc-butanol. Como esperado, com o aumento do tamanho da cadeia carbônica resultasse em uma menor reatividade, com isso, uma menor conversão do furfural após 2h de reação.

Conclusões

O catalisador analisado neste trabalho se mostrou muito ativo para a reação de acetalização do furfural à 2-dimetil acetal. Dos parâmetros estudados, a variação da quantidade de catalisador mostrou que a diminuição da quantidade de catalisador favorece a conversão. Pelo efeito da razão molar, pode-se constatar que quanto menor a quantidade de furfural, maior foi a conversão. Foi possível observar também que com temperaturas mais elevadas, obteve-se maiores conversões do furfural. A partir desse parâmetro foi possível calcular a ordem de reação e posteriormente a energia de ativação desse material nessa reação $E_a = 34 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. E por último, a natureza do solvente teve um papel fundamental no sistema catalítico, os melhores resultados foram obtidos com o uso de álcoois de cadeia menor. Em outros solventes usados (álcoois de cadeia ramificada) foi possível constatar que a conversão foi drasticamente reduzida.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras de pesquisa, CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. Y. Bao; Z. Du; X. Liu; H. Liu; J. Tang; C. Qin; C. Liang; C. Huang; S. Yao. *Green Chemistry*, **2024**, *26*, 6318-6338.
2. Z. Khounani; N.N.A. Razak; H. Hosseinzadeh-Bandbafha; M. Madadi, F. Sun; I.M.R. Fattah; K. Karimi; V.K. Gupta; M. Aghbashlo; M. Tabatabaei. *Industrial Crops and Products*, **2023**, *203*, 117230.
3. M.G. Teixeira; R. Natalino; M.J. Da Silva. *Catalysis Today*, **2020**, *344*, 143-149.

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.