CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

PRISCILA DE ALMEIDA SILVA

CETALIZAÇÃO DO LEVULINATO DE ETILA COM PENTAERITRITOL USANDO CATALISADORES ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE POTENCIAIS BLOCOS DE CONSTRUÇÃO EM SÍNTESE ORGÂNICA

BELO HORIZONTE
2022

PRISCILA DE ALMEIDA SILVA

CETALIZAÇÃO DO LEVULINATO DE ETILA COM PENTAERITRITOL USANDO CATALISADORES ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE POTENCIAIS BLOCOS DE CONSTRUÇÃO EM SÍNTESE ORGÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Profa. Raquel Vieira Mambrini
Coorientadora: Profa. Diana Quintão Lima

BELO HORIZONTE

2022

Silva, Priscila de Almeida.
S586c Cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol usando catalisadores ácidos para produção de potenciais blocos de construção em síntese orgânica / Priscila de Almeida Silva. – 2022.
85 f. : il.
Orientadora: Raquel Vieira Mambrini.
Coorientadora: Diana Quintão Lima.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Ácido levulínico. 2. Pentaeritritol. 3. Material mesoporoso. 4. Catalisadores. I. Mambrini, Raquel Vieira. II. Lima, Diana Quintão. III. Título.

CDD: 547.215

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

PRISCILA DE ALMEIDA SILVA

CETALIZAÇÃO DO LEVULINATO DE ETILA COM PENTAERITRITOL USANDO CATALISADORES ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE POTENCIAIS BLOCOS DE CONSTRUÇÃO EM SÍNTESE ORGÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 14 de Julho de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Prof.ª. Drª. Raquel Vieira Mambrini (Orientadora)

Prof.ª. Drª. Diana Quintão Lima (Coorientadora)

Prof.ª. Drª Adriana Akemi Okuma

Prof. Dr. Eudes Lorençon

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

AGRADECIMENTOS

A Deus, principalmente, por ser o meu tudo e razão da minha existência.

Aos meus pais Edna e Fabricio, por todo amor, apoio, força e incentivo constantes ao longo de todos os anos de estudo.

Aos familiares, por sempre acreditarem em mim e pela compreensão nos períodos de ausência.

Aos amigos, pela torcida, apoio e compreensão nos momentos de ausência. Em especial, as amigas Mariana Oliveira e Gabriela Magalhães, companheiras no desafio de cursar um mestrado, compartilhando os perrengues e deixando todo processo mais “leve”.

A orientadora professora Dra. Raquel Mambrini, por ter aceitado essa pesquisa desafiadora, por toda orientação, dedicação, confiança e amizade.

A coorientadora professora Dra. Diana Lima, por toda longa jornada de orientação, confiança e aprendizado desde a graduação, pela dedicação e amizade.

As colegas da primeira turma de mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos, companheiros nessa jornada.

Ao grupo de pesquisa, em especial, a Pâmela e Poliana Martins por toda ajuda no decorrer de toda pesquisa.

Aos professores Dr. Ildefonso Binatti e Dra. Isolda Mendes pela colaboração durante a pesquisa.

Aos professores Dra. Adriana Okuma, Dr. Cleverson Garcia e Dr. Eudes Lorençon, por terem aceitado fazer parte da banca de defesa da dissertação.

Aos professores do CEFET, por todo conhecimento transmitido.

Ao professor Dr. Marcel Schlaf, pela colaboração na elaboração do projeto de pesquisa.

Ao CEFET-MG pelo apoio financeiro, concessão da bolsa de mestrado, por proporcionar um ensino de excelência e contribuir com a minha formação desde o nível médio, passando pela graduação e agora chegando a pós-graduação.

As agências de fomento FAPEMIG e CNPQ.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigada.

“Feliz é o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; porque melhor é o lucro que ela dá do que a prata, e melhor a sua renda do que o ouro mais fino.”

(Provérbios 3:13-14)

RESUMO

CETALIZAÇÃO DO LEVULINATO DE ETILA COM PENTAERITRITOL USANDO CATALISADORES ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE POTENCIAIS BLOCOS DE CONSTRUÇÃO EM SÍNTESE ORGÂNICA

SILVA, P. A.; LIMA. D.Q.; MAMBRINI, R.V.

A busca por produtos provenientes de fontes sustentáveis com potencial para substituir derivados de origem fóssil é crescente. Substituintes promissores aos petroquímicos são os derivados de biomassa lignocelulósica e dentre esses derivados encontra-se o levulinato de etila (LE). O objetivo do presente trabalho foi sintetizar um composto orgânico com potencial para ser utilizado como bloco de construção em sínteses orgânicas a partir do levulinato de etila, por meio da reação de cetalização utilizando o poliálcool pentaeritritol na presença de dois tipos de catalisadores, o carboxilato de nióbio mesoporoso (CNbM) e a resina catiônica comercial Amberlyst®15. O desenvolvimento e caracterização do CNbM foi objeto de estudo do nosso grupo de pesquisa, e uma vez que esse material demonstrou ser muito promissor como catalisador, foi escolhido para o ensaio em reações de cetalização dentro do escopo desta dissertação. Já a resina catiônica Amberlyst®15 foi utilizada como um catalisador modelo, visto que a literatura correlaciona seu uso a elevadas taxas de conversão e seletividade para a formação do grupo cetal. O presente trabalho desenvolveu uma metodologia para a síntese do catalisador CNbM, e por meio das técnicas de caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e difração de raios X, foi possível observar evidências da ocorrência de coordenação do ligante ao metal e consequente obtenção do material, com base em dados da literatura. O material à base de nióbio apresentou acidez igual a 0,94 $mmol_{H+}\ g_{sólido}^{-1}$ que, quando comparada à Amberlyst®15 (4,42 $mmol_{H+}\ g_{sólido}^{-1}$) se mostra ser de natureza mais moderada, caraterística esta que favorece reações de cetalização. Por meio da análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho não foi conclusiva para evidenciar a formação do grupo cetal. Já os resultados da análise por espectrometria de massas com ionização por *electrospray*, indicam que houve a formação do cetal de interesse com um aduto de sódio, exibindo sinal em *m/z* 411. E após a fragmentação do íon referente ao cetal, houve a formação do íon aduto relativo ao precursor levulinato de etila, indicativo de que houve a formação do cetal.

Palavras-chave: Levulinato de etila. Pentaeritritol. Material Mesoporoso. Cetalização.

ABSTRACT

KETALIZATION OF ETHYL LEVULINATE WITH PENTAERYTHRITOL USING ACID CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF POTENTIAL BUILDING BLOCKS IN ORGANIC SYNTHESIS

SILVA, P. A.; LIMA. D.Q.; MAMBRINI, R.V

The search for products from sustainable sources with the potential to replace derivatives of fossil origin is growing. Promising substitutes for petrochemicals are lignocellulosic biomass derivatives and among these derivatives is ethyl levulinate. The objective of the present work was to synthesize an organic compound with potential to be used as a building block in organic syntheses from the biomass derivative of ethyl levulinate through the ketalization reaction using the polyalcohol pentaerythritol in the presence of two types of catalysts, carboxylate of mesoporous niobium (CNbM) and the commercial cationic resin Amberlyst®15. The development and characterization of CNbM was the object of study of our research group, and since this material proved to be very promising as a catalyst, it was chosen for testing in ketalization reactions within the scope of this dissertation. The cationic resin Amberlyst®15 was used as a model catalyst, since the literature correlates its use with high rates of conversion and selectivity for the formation of the ketal group, with this the results obtained between the two catalysts already described will be compared. The present work developed a methodology for the synthesis of the CNbM catalyst, and through the techniques of characterization by absorption spectroscopy in the infrared region, thermogravimetry and X-ray diffraction, it was possible to observe evidence of the occurrence of coordination of the ligand to the metal and consequent obtaining material, based on literature data. The niobium-based material showed acidities of 0.94 $mmol_{H+}\ g_{solid}^{-1}$ which, when compared to Amberlyst®15 (4.42 $mmol_{H+}\ g_{solid}^{-1}$) shows to be of a more moderate nature, a characteristic that favors ketalization reactions. Through the analysis by absorption spectroscopy in the infrared region, it was not conclusive to evidence the formation of the ketal group. The results of the analysis by mass spectrometry with ionization by electrospray, indicate that there was the formation of the ketal of interest with a sodium adduct, exhibiting a signal at m/z 411. And after the fragmentation of the ion referring to the ketal, there was the formation of the adduct ion relative to the precursor of ethyl levulinate, indicating that the ketal was formed.

Keywords: Ethyl levulinate. Pentaerythritol. Mesoporous Material. Ketalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas químicas dos principais componentes da biomassa lignocelulósica: (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina 18
Figura 2- Fórmulas estruturais dos derivados do ácido levulínico 19
Figura 3- Estrutura química do levulinato de etila 20
Figura 4- Esquema de obtenção do levulinato de etila a partir do ácido levulínico 20
Figura 5- Estrutura do pentaeritritol 21
Figura 6- Reação de formação do pentaeritritol 21
Figura 7- Reação de acetalização da propanona 22
Figura 8- Mecanismo da reação de cetalização 23
Figura 9- Reação de cetalização entre glicerol e acetona 25
Figura 10- Efeito do catalisador na energia de ativação de uma reação 26
Figura 11- Ilustração da estrutura de resinas microporosas e macroporosas 29
Figura 12- (a) Fotografia e (b) estrutura da resina Amberlyst®15 29
Figura 13- Reação de cetalização do levulinato de etila com glicerol 30
Figura 14- Ilustração da estrutura da MOF-5 em diferentes dimensões 31
Figura 15- Exemplos de ligantes usados na síntese de MOFs 32
Figura 16- Estrutura de IRMOF-3: (a) IRMOF-3, esfera representando o volume livre dentro da estrutura; (b) Ligante 2-aminotereftálico 33
Figura 17- Fotografia do sistema de reação de cetalização utilizando Dean-Stark 39
Figura 18- CNbM (a) antes e (b) após a lavagem com solventes orgânicos 43
Figura 19- Espectros de absorção na região do infravermelho do oxalato amoniacal de nióbio, ácido tereftálico e CNbM 44
Figura 20- Espectro de absorção na região do infravermelho da resina Amberlyst®15 46
Figura 21- Padrão de difração de raios X do oxalato amoniacal de nióbio, ácido tereftálico e CNbM 47
Figura 22- Padrão de difração de raios X da CNbM antes e após a lavagem com solventes orgânicos 48
Figura 23- Padrões de difração de raios X das CNbM lavadas com solventes orgânicos e lavada com solução de hidróxido de sódio 49
Figura 24- Padrão de difração de raios X da resina Amberlyst®15 50
Figura 25- Análise termogravimétrica para a CNbM e seus precursores 51

Figura 26- Análise termogravimétrica com DTG para o CNbM antes da lavagem com solventes orgânicos 52
Figura 27- Análise termogravimétrica com DTG para o CNbM após a lavagem com solventes orgânicos 53
Figura 28- Análise termogravimétrica da resina Amberlyst®15 54
Figura 29- Proposta de organização estrutural da CNbM 57
Figura 30- (a) isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de poros BJH para CNbM 59
Figura 31- Gráfico da atividade do catalisador de nióbio frente a reação de oxidação para remoção de azul de metileno 60
Figura 32- Cinética de remoção de azul de metileno na presença dos materiais (30 mg) e 300 μL de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente. 61
Figura 33- Proposta de organização do catalisador à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de bolas 62
Figura 34- Espectro de absorção na região do infravermelho da reação de cetalização (a) 3A05/40 e do solvente DMSO (b) 3A05/10 e do solvente DMSO 64
Figura 35- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila 67
Figura 36- Esquema da reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol com possíveis produtos gerados: (a) cetal de interesse, (b) cetal hidrolizado (c) monocetal 68
Figura 37- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização utilizando o catalisador Amberlyst®15 70
Figura 38- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização utilizando o catalisador carboxilato de nióbio mesoporoso 72
Figura 39- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização 1A25/10 e 1C25/10 73
Figura 40- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização 1C25/10 e 3C25/10 74
Figura 41- Espectros de ESI-(+)-MS/MS da fragmentação do íon aduto de m/z 411 das reações 1A27/00 e 1C27/00 75
Figura 42- Reação de hidrólise do cetal e formação de ácido com adulto de sódio 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições experimentais para a reação de cetalização de levulinato de etila com pentaeritritol 40
Tabela 2- Solubilidade do ácido tereftálico em solventes a 25 °C e 1 atm 42
Tabela 3- Exemplos de valores de acidez de redes metalorgânicas a partir da utilização de diferentes metodologias de titulação ácido base 56
Tabela 4- Testes de solubilidade para o Pentaeritritol (PE) a 50 °C 62
Tabela 5- Teste de solubilidade para o levulinato de etila (LE) a 50 °C 63
Tabela 6- Amostras analisadas por ESI-(+)-MS e as condições experimentais 66
Tabela 7- Comparação da intensidade dos sinais da análise de ESI-MS 69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
ATR	Reflectância total atenuada
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CNbM	Carboxilato de nióbio mesoporoso
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos *(United States Department of Energy)*
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESI-MS	Espectrometria de massas com ionização por *electrospray*
ESI-(+)-MS	Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* em modo positivo
ESI-MS/MS	Espectrometria de massas em *Tandem* com ionização por *electrospray*
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GEE	Gases de efeito estufa
HCl	Ácido clorídrico
RMN H^1	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
I_P	Intensidade do sinal do produto cetal de *m/z* 411
I_R	Intensidade do sinal do reagente levulinato de etila de m/z 167
I_{Sp}	Intensidade do subproduto monocetal de *m/z* 285
LE	Levulinato de etila
IRMOF	Rede metalorgânica isoreticular (Isoreticular *Metal-Organic Framework*)
MOF	Rede metalorgânica (*Metal-organic framework*)
MOF-Nb/AT_{com}	Rede metalorgânica à base de nióbio e ácido tereftálico comercial
m/z	Razão massa carga
NaOH	Hidróxido de sódio
Nb	Nióbio
PE	Pentaeritritol
PENT	Tetranitrato de pentaeritritol
PVC	Policloreto de vinila

TG	Termogravimetria
TPD-NH_3	Dessorção de amônia a temperatura programada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. OBJETIVOS 16

2.1 Objetivo geral 16

2.2 Objetivos específicos 16

3. REVISÃO DA LITERATURA 17

3.1 Biomassa lignocelulósica 17

3.2 Ácido levulínico 18

3.3 Levulinato de etila 19

3.4 Pentaeritritol 21

3.5 Reações de acetalização 22

3.5.1 Reações de cetalização 23

3.6 Catalisadores 26

3.6.1 Resinas de troca iônica 28

3.6.2 Redes metalorgânicas 30

4. MATERIAIS E MÉTODOS 34

4.1 Síntese do catalisador mesoporoso de Nióbio 34

4.1.1 Ativação dos sítios ativos do catalisador 34

4.1.2 Lavagem do catalisador CNbM para retirada do excesso de ácido tereftálico 35

4.2 Caracterização dos catalisadores 36

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier 36

4.2.2 Difração de raios X 36

4.2.3 Análise termogravimétrica 36

4.2.4 Determinação da acidez 37

4.2.5 Avaliação da atividade do CNbM frente a oxidação 37

4.3 Testes de solubilidade do pentaeritritol 37

4.4 Reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol..... 38

4.5 Caracterização do produto da reação de cetalização..... 41

4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier.....41

4.5.2 Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS).....41

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....42

5.1 Síntese do catalisador CNbM.....42

5.2 Caracterização dos catalisadores.....43

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....43

5.2.2 Difração de raios X.....46

5.2.3 Análise termogravimétrica.....50

5.2.4 Determinação da acidez.....55

5.2.5 Avaliação da atividade da CNbM frente à oxidação.....58

5.3 Testes de solubilidade.....62

5.4 Reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol.....63

5.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....64

5.4.2 Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS).....65

5.4.3 Avaliação dos resultados de ESI-MS.....69

5.4.3 Comparação entre os melhores resultados de ESI-MS.....72

5.4.4 Análise de ESI-MS/MS da fragmentação do íon aduto de *m/z* 411.....74

6. CONCLUSÕES.....76

REFERÊNCIAS.....77

1. INTRODUÇÃO

A crescente busca por fontes de energia renováveis a fim de reduzir a dependência de produtos de origem fóssil tem se intensificado no decorrer dos anos, sendo necessário o desenvolvimento de substitutos provenientes de fontes sustentáveis e menos agressivas ao meio ambiente. Uma alternativa seria a utilização de biomassa como precursora na síntese de produtos substituintes aos derivados de petróleo (MACHINENI, 2019).

Dentre as substâncias de origem renovável de grande potencial encontra-se o ácido levulínico, que é considerado uma das substâncias mais promissoras da atualidade. Devido a sua versatilidade, esse ácido é considerado uma plataforma química, podendo ser utilizado para a síntese de vários produtos químicos, como solvente renovável com potencial aplicação de sequestrante de dióxido de carbono, utilização em fragrâncias, plastificante, dentre outros (KANG; FU; ZHANG, 2018). Em particular, a esterificação dessa substância com o etanol produz o levulinato de etila, um importante éster que vem ganhando atenção para ser utilizado como biocombustível miscível ao biodiesel e ao diesel. Segundo Wang e colaboradores (2017), o uso desse éster como aditivo auxilia no processo de combustão do combustível, o que resulta em maior eficiência do motor, além de contribuir na redução das emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos. Além de demonstrar ser efetivo como aditivo e como biocombustível, o levulinato de etila vem sendo estudado para ser utilizado em reações de cetalização com o objetivo de formar o grupo cetal, estrutura muito utilizada nas indústrias de química orgânica (MCOMIE, 1973; WUTS;; GREENE, 2007).

VALSANGE et al. (2021) relataram a cetalização do levulinato de etila com o poliálcool pentaeritritol utilizando um catalisador homogêneo. Após a reação o produto foi purificado e caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN H^1) os autores relataram obter 95 % do cetal interesse, que foi aplicado em reações de polimerização e apresentou ser eficaz para síntese de poliésteres alifáticos e outros polímeros de condensação.

Diante do grande potencial do levulinato de etila para ser utilizado como plataforma química na geração de diversos compostos químicos de interesse industrial, este trabalho possui o propósito de desenvolver uma metodologia para a reação de cetalização do levulinato de etila utilizando pentaeritritol e catalisadores heterogêneos, que são uma classe de materiais mais utilizadas nos processos industriais atualmente. Para essa reação serão testados dois tipos de catalisadores: i) Amberlyst®15 que, de acordo com a literatura, demonstrou ser eficiente para esse tipo de reação, e ii) material mesoporoso à base de tereftalato e óxido de nióbio, um

material com aplicação inédita em reações de cetalização, que tem demonstrado ser muito promissor como catalisador ácido (FREITAS *et al.*, 2016; OLIVEIRA, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar a síntese de um composto orgânico derivado de biomassa a partir da reação de cetalização do éster levulinato de etila utilizando o poliálcool pentaeritritol na presença de dois catalisadores heterogêneos distintos, um material mesoporoso à base de nióbio e tereftalato e a resina catiônica comercial Amberlyst®15.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese do catalisador à base de tereftalato e óxido de nióbio;
- Caracterização dos catalisadores por meio das técnicas: espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX) e determinação da acidez;
- Teste de oxidação de azul de metileno utilizando o catalisador à base de nióbio;
- Testes de solubilidade dos substratos utilizados na reação de cetalização, com diferentes solventes orgânicos;
- Síntese do cetal de levulinato de etila com o poliálcool pentaeritritol utilizando: catalisador a base de óxido de nióbio e resina catiônica Amberlyst®15;
- Caracterização do produto da reação de cetalização utilizando FT-IR e espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa lignocelulósica

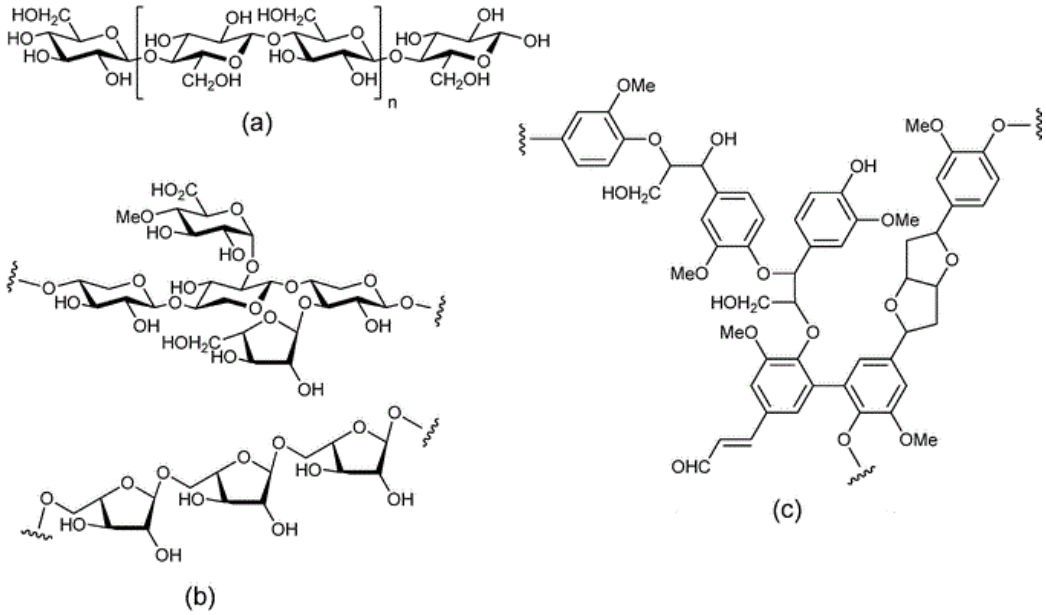
Um dos maiores desafios da atualidade é a redução global da dependência de recursos de origem fóssil. Seu esgotamento gradual e o crescimento na demanda energética e de produtos químicos somados às preocupações ambientais e à busca pela redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), têm impulsionado a diversificação da matriz energética global, contribuindo para o desenvolvimento e criação de novas alternativas limpas e sustentáveis, como energia eólica, solar e a utilização de biomassa como matéria-prima para diversos produtos (NAIK et al., 2010; YAN et al., 2015).

Biomassa pode ser definida como a massa total de substâncias orgânicas que ocorrem num habitat, podendo ser de origem florestal, agrícola, resíduos urbanos e industriais. A conversão desse material em produtos químicos e combustíveis vem se mostrando uma boa alternativa para substituir derivados de petróleo, como por exemplo a utilização de etanol como combustível. Além disso, a biomassa é considerada a fonte mais abundante e concentrada de carbono não fóssil disponível na Terra (DONATE, 2014; YAN et al., 2015).

Obtida a partir de matéria-prima vegetal, a biomassa lignocelulósica apresenta várias vantagens em seu uso, pois além de ser encontrada em abundância, possuir baixo custo e é proveniente de matéria-prima renovável. Além disso, não gera competição com o setor alimentício e contribui no reaproveitamento de resíduos. Sua composição é variada, consistindo geralmente de 40-50% de celulose, 25-30% hemicelulose, 15-20% de lignina (Figura 1, p. 18) e outros compostos extratáveis (ZHOU et al., 2018).

Um dos obstáculos para a utilização desse tipo de material está relacionado à sua recalcitrância, pois possui uma estrutura complexa de elevada cristalinidade, sendo necessário o emprego de métodos de pré-tratamento para disponibilização dos polímeros presentes em sua estrutura, que podem ter elevado custo e alta demanda de energia (FERREIRA; TAHERZADEH, 2020).

Figura 1- Estruturas químicas dos principais componentes da biomassa lignocelulósica: (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina



Fonte: Adaptado de Kobayashi, Ohta e Fukuoka (2012)

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), o Brasil está coordenando um consórcio internacional denominado GreenMol, entre instituições de pesquisa, desenvolvimento e inovação situadas na Alemanha, Uruguai e Polônia para a elaboração de bioprodutos à base de resíduos agrícolas. As matérias-primas em estudo são resíduos do processo produtivo da cana-de-açúcar, beterraba e eucalipto. De acordo com o coordenador brasileiro, Silvio Vaz Jr., o ácido levulínico obtido a partir da celulose e ésteres de ácido graxo derivados da xilose são exemplos de bioprodutos a serem explorados. De acordo com a Embrapa, até 2022 serão investidos 350 mil euros nesse consórcio (EMBRAPA, 2020).

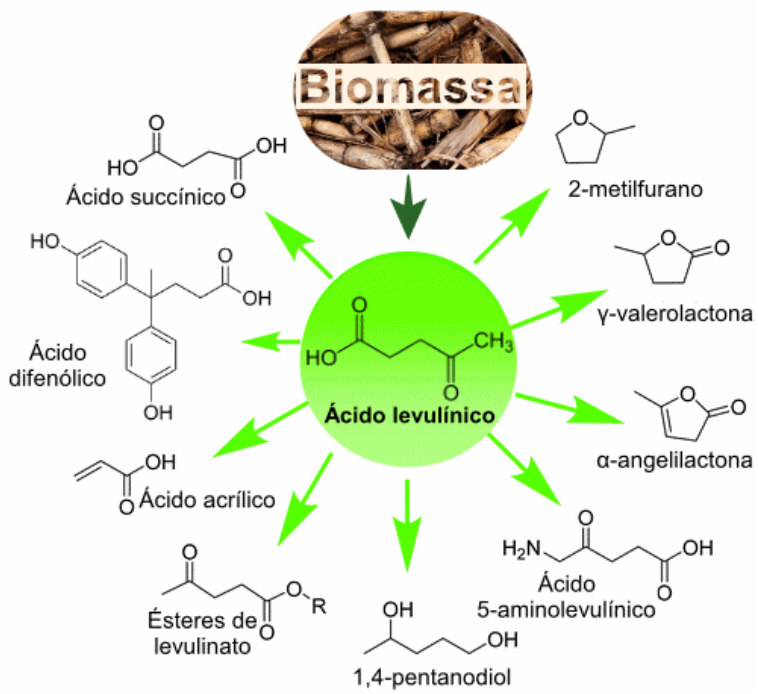
3.2 Ácido levulínico

Dentre os derivados de biomassa lignocelulósica, encontra-se o ácido 4-oxopentanóico, mais conhecido como ácido levulínico. Essa substância pode ser obtida a partir da glicose, frutose e seus derivados, presentes em abundância em resíduos lignocelulósicos (RACKEMANN; DOHERTY, 2011).

Segundo relatório emitido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE – do inglês *United States Department of Energy*), o ácido levulínico foi listado como uma das 12 substâncias químicas promissoras, produzidas a partir de açúcares por meio de conversões biológicas ou químicas, denominadas de “blocos construtores” (*building blocks*), pois possui

potencial para ser utilizado como plataforma química na geração de diversos compostos químicos de grande utilidade para a indústria (Figura 2) (BOZELL; PETERSEN, 2010).

Figura 2- Fórmulas estruturais dos derivados do ácido levulínico



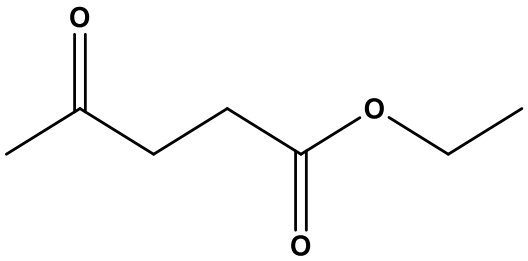
Fonte: Adaptado de Gupta, Kundu e Saha (2016)

A atribuição de plataforma química ao ácido levulínico deve-se à sua estrutura química, que é composta pelos grupos carboxila (-COOH) e carbonila (-C=O), onde são formados sítios altamente ativos possibilitando reações com diferentes grupos funcionais, gerando vários intermediários de interesse econômico, como por exemplo, ácido succínico, ácido difenólico, γ-valerolactona, ácido 5-aminolevulínico, ésteres levulinatos, entre outros (ZHANG et al., 2012). Esses derivados possuem várias aplicações, dentre elas podem ser utilizados na produção de polímeros, solventes, pesticidas, resinas epóxi, tintas, biocombustíveis e aditivos de combustíveis (MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2014; RODRIGUES, 2011).

3.3 Levulinato de etila

O 4-oxopentanoato de etila, conhecido como levulinato de etila (Figura 3, p. 20) é um éster de cadeia curta com uma carbonila de interesse para a indústria química (JOSHI et al., 2011).

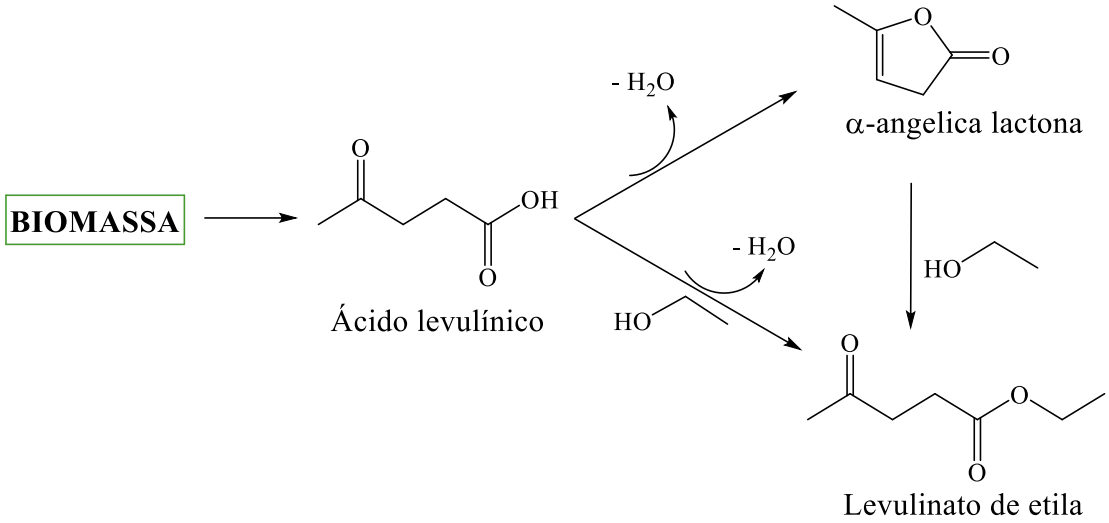
Figura 3- Estrutura química do levulinato de etila



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa ChemDraw Professional 16.0

Essa molécula pode ser produzida de maneira direta pela reação de esterificação do ácido levulínico com etanol na presença de um catalisador ácido, como também por meio indireto (Figura 4), onde ocorre a desidratação da molécula do ácido levulínico, formando como intermediária a molécula de α-angelica lactona, que ao reagir com o etanol converte-se em levulinato de etila (AL-SHAAL et al., 2015; GOMES, 2013; PILEIDIS; et al., 2014).

Figura 4- Esquema de obtenção do levulinato de etila a partir do ácido levulínico



Fonte: Adaptado de Gomes (2013) e AlL-Shaal et al. (2015)

Os ésteres derivados do ácido levulínico são compostos químicos bastante versáteis, grande parte dos estudos envolvendo essas moléculas estão relacionados com a sua aplicação como biocombustível e aditivo combustível, pois podem atuar como melhorador de fluxo a frio no biodiesel (LEI et al., 2016), aditivo de oxigenação ao diesel (WINDOM et al., 2011) e auxiliar na diminuição da emissão de fumaça durante o processo de combustão, contribuindo no aumento da eficiência da reação (HAYES, 2009; WANG et al., 2017; YAN et al., 2013). Outras aplicações promissoras para o levulinato de etila também são descritas na literatura, como sua utilização na síntese de solvente renovável com potencial aplicação de sequestrante

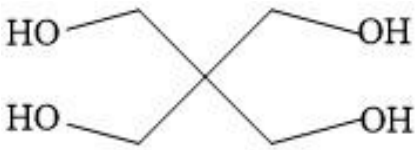
de dióxido de carbono (DENG et al., 2015), plastificante, entre outros (GOMES, 2013; MAO et al., 2010).

O levulinato de etila é composto por dois grupos carbonila, nas funções éster e cetona, onde a reação de um álcool com a função cetona, inicialmente leva à formação do intermediário hemicetal, que reagindo com outra molécula de álcool leva a formação do cetal. Já reação do álcool com a carbonila presente na função éster promove a transesterificação (MULLEN et al., 2010). Os cetais de ésteres derivados de ácido levulínico vêm sendo utilizados pela empresa GFBiochemicals® para a elaboração de múltiplos produtos, como, por exemplo, solventes que podem servir de substitutos aos solventes clorados, éteres glicólicos e solventes aromáticos. (GFBIOCHEMICALS, 2019).

3.4 Pentaeritritol

O pentaeritritol ou 2,2-bis(hidroximetil)-propano-1,3-diol, é um poliálcool sintético que possui fórmula molecular $C(CH_2OH)_4$ (Figura 5). O primeiro relato de obtenção da molécula foi em 1891, realizado por Bernhard Tollens e P. Wigand (TOLLENS; WIGAND, 1891).

Figura 5- Estrutura do pentaeritritol

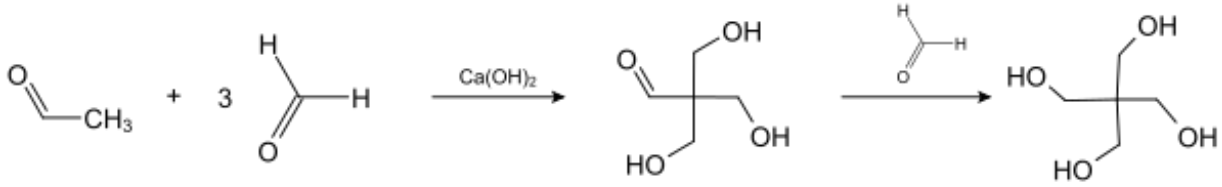


Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa ChemDraw Professional 16.0

Em temperatura e pressão ambiente, o pentaeritritol apresenta-se na forma de pó cristalino branco inodoro, sendo classificado como substância não tóxica. Possui ponto de fusão de 258 °C a 1 atm e solubilidade em água de 72,3 g L^{-1} a 25 °C (SIGMA-ALDRICH, 2021).

Segundo Peter e Quinn (1955), o pentaeritritol pode ser obtido partir da reação de condensação de acetaldeído com formaldeído em meio alcalino (Figura 6).

Figura 6- Reação de formação do pentaeritritol



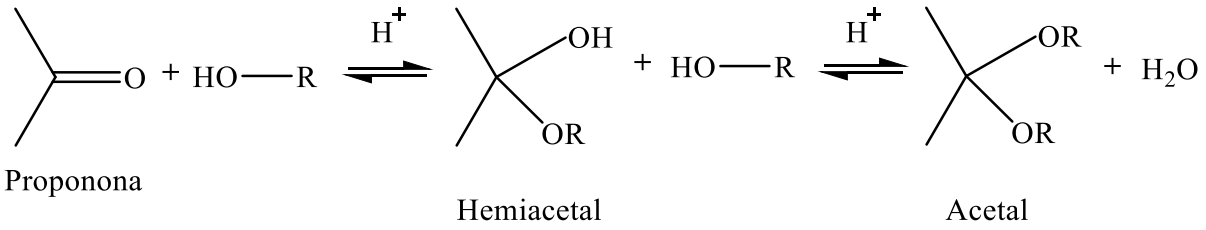
Fonte: Peters; Quinn (1955)

O pentaeritritol é uma molécula de grande interesse em reações de síntese, pois possui alta funcionalidade permitindo fazer ligações com quatro grupos, iguais ou não, possibilitando a produção de estruturas ramificadas (ROY; TOUAIBIA, 2007). Esse álcool pode ser aplicado na síntese de resinas alquídicas (ANDRADE, 1986; DUTRA; TAKAHASHI; DINIZ, 2002), vernizes, estabilizadores de policloreto de vinila (PVC) (ROY; TOUAIBIA, 2007) e também serve de matéria-prima para a produção de tetranitrato de pentaeritritol (PENT) utilizado como explosivo militar e industrial (COPENOR, 2020).

3.5 Reações de acetalização

A acetalização é uma reação de adição nucleofílica de álcoois à compostos carbonílicos na presença de um catalisador ácido formando o grupo acetal. A reação ocorre pela adição de uma molécula de álcool ao grupo funcional carbonila do composto carboxílico resultando na formação do intermediário hemiacetal, que é relativamente instável e reage com uma segunda molécula de álcool, gerando grupo acetal e água (Figura 7) (BROWN et al., 2012). O termo acetal era restrito para reações de acetalização derivadas de aldeído, mas desde 1995 a IUPAC recomenda o uso do termo para derivados tanto de aldeídos como cetonas (MOSS; SMITH; TAVERNIER, 1995).

Figura 7- Reação de acetalização da propanona



Fonte: Adaptado de Brown et al. (2012)

As reações de acetalização são importantes para a indústria química em processos de síntese orgânica, pois os grupos acetais servem como proteção para a carbonila, uma das funções mais versáteis na química orgânica, que durante o processo reacional pode tornar-se susceptível a ataques nucleofílicos. Os acetais geralmente são estáveis sob condições básicas e oxidativas, e facilmente hidrolisados em meio aquoso ácido (AMARASEKARA et al., 2019; MCOMIE, 1973).

3.5.1 Reações de cetalização

Segundo Moss (1995), a IUPAC define cetal como “acetais derivados de cetonas” apresentando estrutura química $R_2C(OR)_2$, onde $R \neq H$. É obtido a partir da adição nucleofílica catalisada de uma cetona com um álcool e considerado subclasse dos acetais (GREEVES; NICK; WARREN, 2012).

A formação do grupo cetal ocorre de acordo com o mecanismo descrito na Figura 8. Inicialmente ocorre a **(i)** protonação da molécula de álcool pelo catalisador ácido, seguida da **(ii)** transferência desse próton para o oxigênio do carbono carbonílico da cetona, tornando-o susceptível ao **(iii)** ataque nucleofílico da molécula de álcool, e após ser atacada ocorre a captura do próton presente no íon oxônio, **(iv)** formando o intermediário hemicetal. Por ser um intermediário instável rapidamente **(v)** ocorre a protonação do grupo hidroxila, seguida de uma **(vi)** desidratação levando a formação do cátion oxônio, que é estabilizado por ressonância. Uma molécula de **(vii)** álcool reage com esse cátion produzindo o ácido conjugado do acetal. Por fim, ocorre a **(viii)** captura do próton do íon oxônio presente na estrutura do ácido conjugado por uma molécula de álcool resultando na formação do cetal.

Figura 8- Mecanismo da reação de cetalização

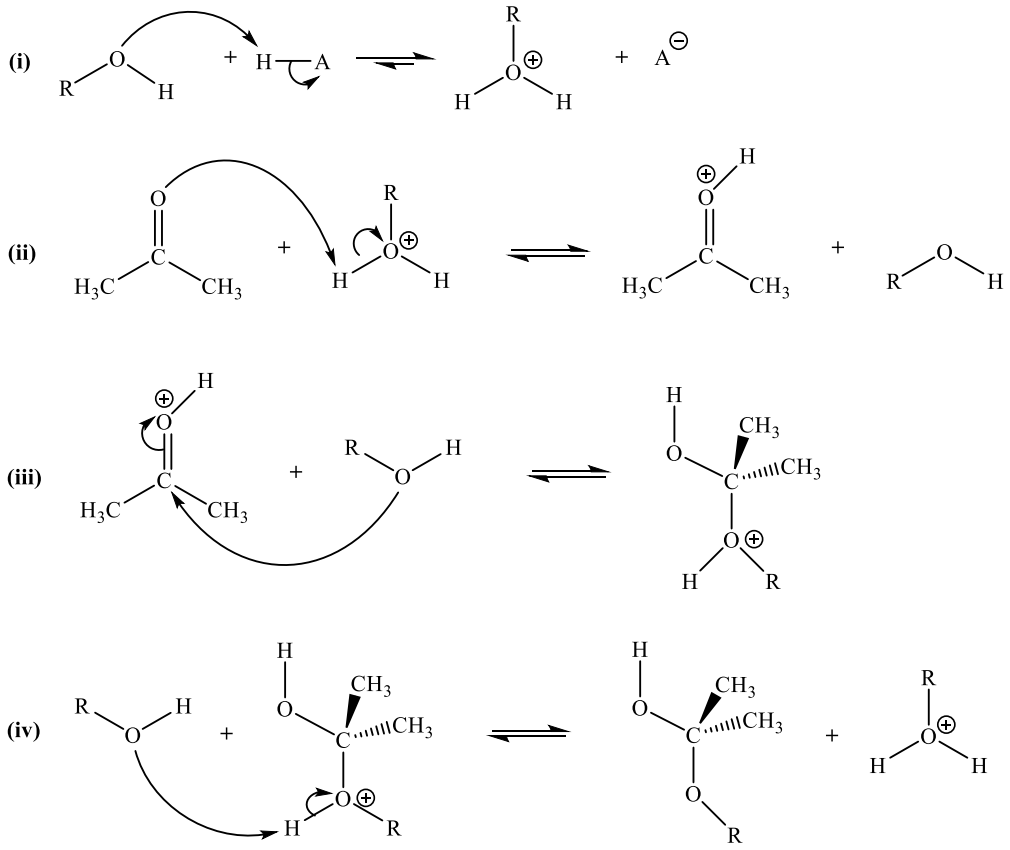
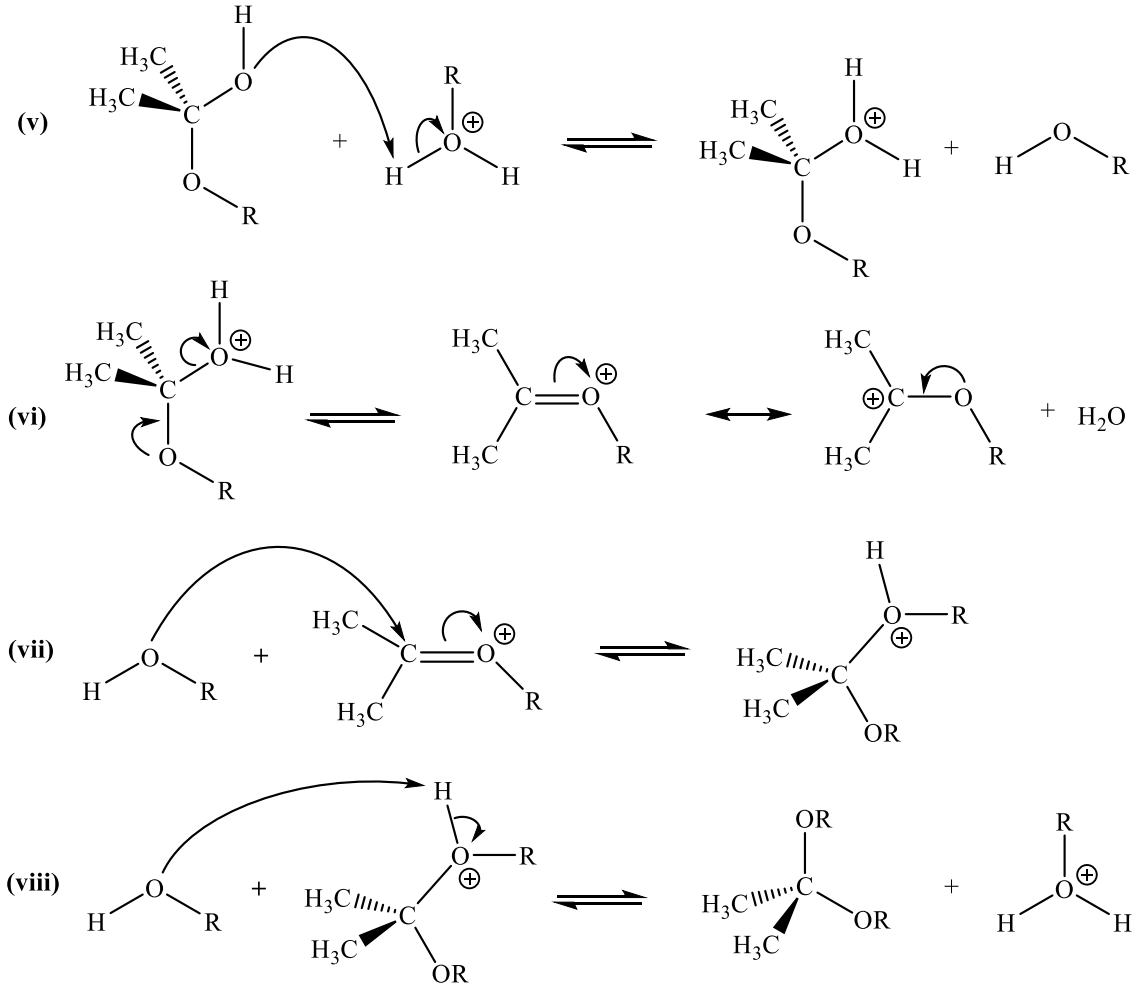


Figura 8- Mecanismo da reação de cetalização – Continuação



Fonte: Adaptado de Brown (2012)

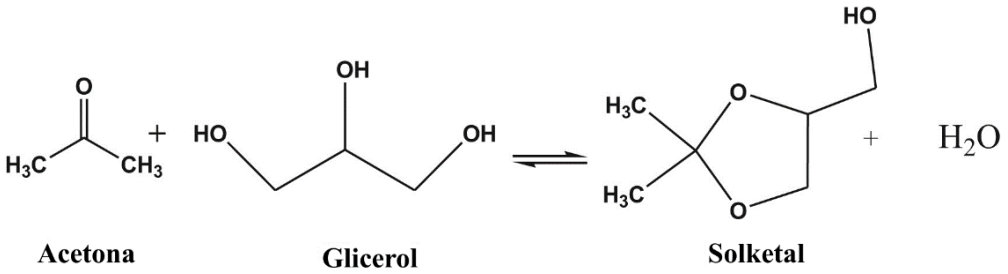
MULLEN et al. (2010) analisaram a seletividade da cetalização *versus* a transesterificação de diferentes ésteres de ácido levulínico, dentre eles o levulinato de etila, na presença de glicerol. De acordo com os experimentos, para todas as reações, foi obtida maior seletividade na formação de grupos cetais em condições de reação contendo baixas concentrações de catalisadores ácidos de acidez moderada a forte. A seletividade para o grupo cetal chegou a 100% tanto utilizando catalisadores homogêneos de ácidos inorgânicos, como com o catalisador heterogêneo Amberlyst®15.

VALSANGE et al. (2021) descreveram a síntese do cetal de interesse deste trabalho, empregando o sistema Dean-Stark em uma reação de cetalização do levulinato de etila com o pentaeritritol sem a utilização de solventes. A reação foi realizada via catálise homogênea, utilizando o ácido sulfúrico como catalisador, razão molar de levulinato de etila e pentaeritritol (PE/LE) de 2,7 a 120 °C. Após a caracterização do produto de reação por RMN H^1 os autores

relataram obter 95% do cetal interesse com uma baixa porcentagem de monocetal como impureza.

Grande parte dos trabalhos descritos na literatura envolvendo reações de cetalização descreve a síntese do cetal a partir do glicerol e da propanona (DOMÍNGUEZ-BARROSO et al., 2019; MOREIRA et al., 2020; NANDA et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2019; VARFOLOMEEV et al., 2011). Com o intuito de agregar valor ao principal subproduto do processo de produção do biodiesel, a cetalização do glicerol origina a molécula de solketal (4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano) (Figura 9), produto que possui atribuições que viabilizam sua utilização como aditivo combustível na formulação de gasolina, diesel e biodiesel, pois auxilia na diminuição de viscosidade, melhora a octanagem e atua como antioxidante, contribuindo assim para o melhoramento do desempenho do motor (MOTA et al., 2010; VINICIUS ROSSA et al., 2019).

Figura 9- Reação de cetalização entre glicerol e acetona



Fonte: Nanda et al., (2016)

De acordo com a empresa GFBiochemical®, uma das maiores produtoras de ácido levulínico a partir da biomassa, os cetais derivados de ácido levulínico têm demonstrado um potencial comercial significativo devido ao seu amplo poder de solvência, baixa volatilidade, baixa toxicidade e, além disso, serem biodegradáveis. Um possível emprego para essas substâncias na indústria cosmética seria como auxiliar em formulações, ajudando na solubilização de uma gama de ativos, além de possibilitar a incorporação de água em sistemas anidros. Já em outros segmentos industriais, esses cetais podem ser empregados como desengordurantes, elastômeros e auxiliares na remoção de polímeros, além de possuírem um grande potencial para serem uma alternativa segura aos solventes clorados, dietilenoglicol, metilpirrolidona e solventes aromáticos (GFBIOCHEMICALS, 2019).

Artigos e livros descrevem a utilização do sistema Dean-Stark em reações de cetalização, (AMARASEKARA; HAWKINS, 2011; BROWN et al., 2012; FREITAS et al., 2016; MULLEN et al., 2010) e comumente são utilizados ácidos inorgânicos como catalisadores para

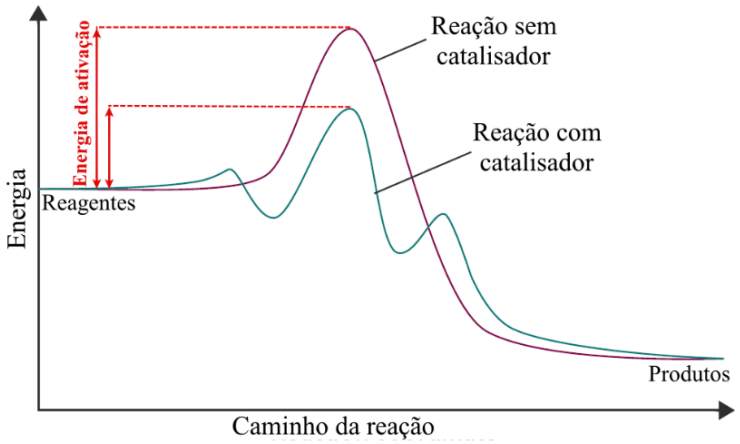
esse tipo de reação (BROWN et al., 2012). Todavia, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a substituição desses ácidos inorgânicos por catalisadores heterogêneos, cujo uso pode gerar benefícios econômicos como implementação de processos mais sustentáveis, com a utilização de substâncias menos nocivas ao meio ambiente, seguindo os princípios estabelecidos pela Química Verde (AMARASEKARA; ANIMASHAUN, 2016; FREITAS et al., 2016).

3.6 Catalisadores

O conceito de catalisadores foi introduzido pelo químico Jacob Berzelius na primeira metade do século XIX (KYLE; STEENSMA, 2018), e desde então esses materiais vêem sendo estudados. Atualmente, essas substâncias químicas são essenciais para a indústria moderna, sendo empregadas em diversos segmentos, como no refino do petróleo, síntese de polímeros e fármacos (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

A catálise é a Ciência que estuda os processos químicos nos quais ocorre o aumento da velocidade da reação, mediante a adição de uma substância química em pequena quantidade (catalisador), que se regenera ao final do processo. Os catalisadores atuam promovendo a redução da energia de ativação de um sistema, por meio da criação de uma rota alternativa para a reação em questão, resultando no aumento da velocidade da mesma (Figura 10). Com isso, é permitida a aceleração da reação em temperaturas mais baixas, sem alterar a composição química dos reagentes e produtos envolvidos. Além disso, muitas vezes ao final do processo, o catalisador pode ser recuperado para ser reutilizado (ATKINS; JONES, 2007). Visto que a maioria dos processos industriais faz uso de catalisadores, Rinaldi e Schüth (2009) descreveram que os “catalisadores são as pedras filosofais da indústria química”.

Figura 10- Efeito do catalisador na energia de ativação de uma reação



Fonte: Adaptado de Atkins, Keeler e Paula (2017)

O sistema catalítico pode ser classificado em relação ao número de fases existentes, considerando-se os catalisadores e os reagentes. Quando esses são encontrados no mesmo estado físico, geram um sistema monofásico e os catalisadores são denominados homogêneos; já quando reagentes e catalisador estão em diferentes estados físicos, forma-se um sistema polifásico e os catalisadores são denominados heterogêneos (ATKINS; JONES, 2007).

A catálise homogênea ainda é a mais utilizada na produção de compostos de maior valor agregado em vários setores da química fina (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017) , principalmente por resultar em melhor rendimento da reação, uma vez que proporciona maior interação entre as substâncias. Além disso, os catalisadores homogêneos ácidos apresentam baixo custo e a implementação de processos em fase líquida é menos onerosa se comparada à de um sistema de catálise heterogênea (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012). No entanto, a utilização de catalisadores homogêneos apresenta diversos pontos negativos, pois existem desafios nos processos de separação, recuperação e reciclagem do ácido, por estarem na mesma fase dos reagentes. Além do mais, os catalisadores compostos por ácidos inorgânicos são corrosivos, gerando danos aos equipamentos, também são nocivos ao meio ambiente e exigem alto consumo de energia devido as condições de síntese do produto serem ligeiramente elevadas, o que pode aumentar os custos do processo (ALAM; SAHA, 2015).

O emprego de catalisadores heterogêneos no setor industrial corresponde a cerca de 74% em volume do mercado de catalisadores, sendo utilizado principalmente nas indústrias de refino do petróleo, petroquímica, química de base e de abatimento de poluentes. Esses catalisadores possuem grandes vantagens frente aos catalisadores homogêneos, pois por poderem ser facilmente separados, possibilitando sua recuperação e reutilização, além de apresentarem, na maioria das vezes, menor toxicidade e reduzirem a corrosão de equipamentos comparado aos catalisadores de ácidos orgânicos (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017). Entretanto, sua aplicação ainda é um desafio, pois comparado aos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos possuem elevados custos de síntese, menor seletividade devido à dificuldade de acesso aos sítios ativos e/ou desativação dos mesmos e baixa reprodutibilidade (VÉDRINE, 2014).

De modo geral, o uso de catalisadores em reações de cetalização é diversificado, diferentes tipos de catalisadores são descritos na literatura na síntese dos grupos cetais, variando entre catalisadores heterogêneos e homogêneos, ácidos de Brønsted e de Lewis. Dentre os catalisadores utilizados estão os ácidos inorgânicos (LEIBIG et al., 2011), as resinas (AMARASEKARA; ANIMASHAUN, 2016; MULLEN et al., 2010), os sais (FREITAS et al.,

2016; WU et al., 2008), os líquidos iônicos (TAO et al., 2012), as redes metalorgânicas (MOF) (FEI et al., 2010), entre outros.

Diferentes catalisadores heterogêneos foram estudados por Freitas et al. (2016) na reação de cetalização do éster levulinato de etila na presença de dois poliálcoois. De acordo com os autores, o catalisador que exibiu resultado mais promissor na reação de cetalização do éster com etilenoglicol foi o fosfato de nióbio, apresentando taxa de conversão superior a 80%, seletividade de 100% para a formação do grupo cetal e reciclagem próxima de 100% do catalisador após cinco ciclos.

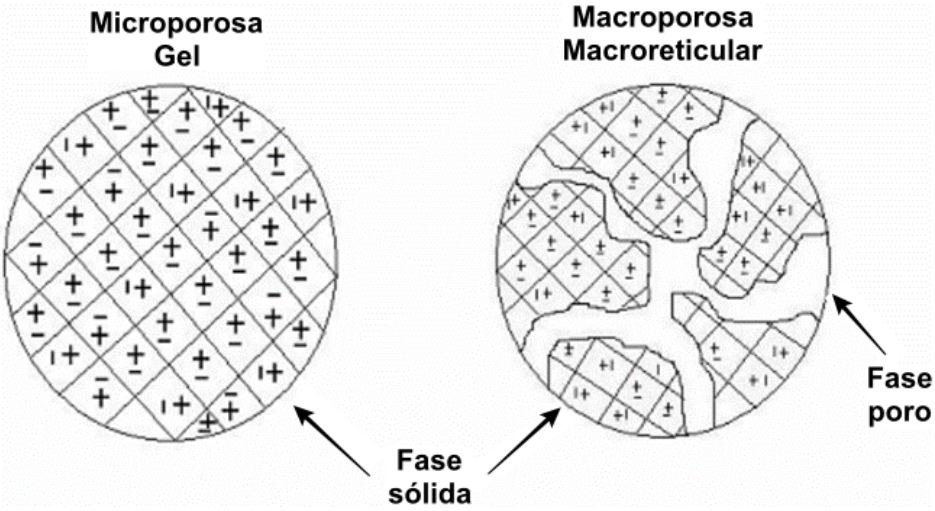
Fei et al. (2010) descreveram a síntese, caracterização e aplicações catalíticas de uma estrutura metalorgânica à base de prata com dois ligantes orgânicos, 4,4’-bipiridina e ácido 1,2-etanodissulfônico. A rede metalorgânica foi testada em reações de cetalização utilizando diferentes cetonas na presença de etilenoglicol, sendo que empregando a butan-2-ona obtiveram a taxa de conversão de 97% para a formação do grupo cetal.

3.6.1 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica consistem em uma matriz polimérica de elevada massa molar média, reticulada contendo sítios ativos iônicos em toda a estrutura. Podem ser do tipo aniônica contendo, por exemplo, grupamentos amino, amino substituído ou quaternários de amônio ou podem ser catiônicas contendo grupos sulfônicos, carboxílicos ou fenólicos que estão integrados à matriz polimérica, ambos os tipos possuem cargas que são neutralizadas pelas cargas dos contra-íons. Também podem haver resinas com grupos funcionais especiais para aplicações específicas, a depender do interesse industrial, como por exemplo, resinas com capacidade quelante utilizadas na hidrometalurgia (WHEATON; LEFEVRE, 2020).

Geralmente, esses materiais possuem forma de grânulos esféricos, sendo que sua estrutura, tamanho e porosidade podem ser controlados durante o processo de polimerização com a variação dos parâmetros de fabricação. Podem apresentar estruturas do tipo microporosas ou macroporosas, a primeira, também chamadas de tipo gel, possui estrutura homogênea, com canais e tamanho de poros pequenos, já a resina do tipo macroporosa consiste em microesferas do tipo gel, geralmente é altamente reticulada e possui canais dentro do leito da resina que conferem elevada porosidade, alta área superficial interna e maior acessibilidade aos sítios ativos internos da estrutura (Figura 11, p. 29) (WHEATON; LEFEVRE, 2020).

Figura 11- Ilustração da estrutura de resinas microporosas e macroporosas



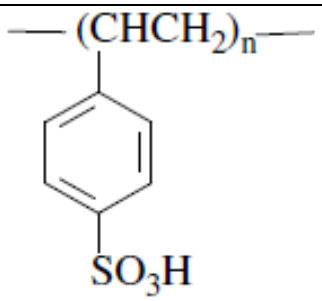
Fonte: Riani (2008)

3.6.1.1 Amberlyst®15

Entre os catalisadores poliméricos encontram-se as resinas do tipo Amberlyst®, desenvolvidas pela empresa Rohm & Haas Co., são resinas de estrutura macroporosas produzidas a partir da reticulação de estireno com divinil benzeno. Sua aplicação varia de acordo com suas propriedades, mas comumente são utilizadas em diversos tipos de reações orgânicas de catálise heterogênea (SIRIL; CROSS; BROWN, 2008).

Dentre as resinas catiônicas do tipo Amberlyst® existe a Amberlyst®15 (A15) (Figura 12 (a)), que possui em sua estrutura o grupo sulfônico (-SO_3H) (Figura 12 (b)), proporcionando elevada acidez de Brønsted e a ocorrência da troca iônica entre o hidrogênio ácido e íons metálicos presentes no meio (HARMER; SUN, 2001). Além disso, seu alto grau de reticulação permite uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos da resina (PAL; SARKAR; KHASNOBIS, 2012).

Figura 12- (a) Fotografia e (b) estrutura da resina Amberlyst®15

	
(a)	(b)

Fonte: (a) Autora, (b) Pal; Sarkar; Khasnobis, (2012)

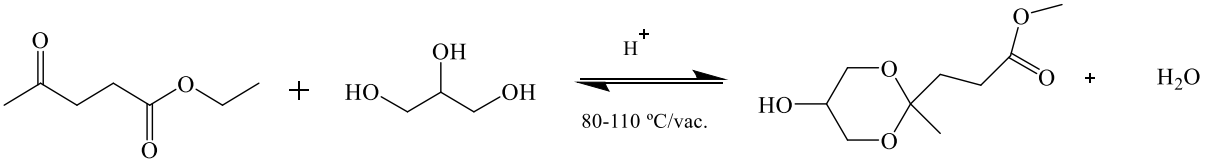
O crescente interesse no uso dessa resina sulfônica, deve-se as suas características de elevada porosidade, área superficial e seletividade, também possui baixa toxicidade, preço acessível, é estável, apresenta boa reciclabilidade e fácil separação, possibilitando sua utilização em vários ciclos reacionais (GUNDUZ et al., 2017; HARMER; SUN, 2001).

As principais aplicações para esse tipo de resina são em reações de alquilação, esterificação, eterificação, condensação e hidrólise (PAL; SARKAR; KHASNOBIS, 2012). Apesar de ser amplamente utilizada em reações de esterificação e apresentar elevada eficiência, a Amberlyst® é passível de sofrer desativação devido à adsorção de água resultante da reação de esterificação que dificulta a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos (MELFI et al., 2020; PARK; KIM; LEE, 2010).

Na literatura são apresentados diversos trabalhos utilizando resinas do tipo Amberlyst® como catalisadores em reações de cetalização a partir de diferentes substratos como cicloexanona com etilenoglicol (TAO et al., 2012), propanona e glicerol (NANDA et al., 2014; VARFOLOMEEV et al., 2011), levulinato de etila e etilenoglicol (FREITAS et al., 2016), ácido levulínico e etilenoglicol (AMARASEKARA; ANIMASHAUN, 2016), dentre outros.

MULLEN et al. (2010) empregaram a Amberlyst®15 como catalisador ácido na reação de cetalização do levulinato de etila com glicerol (Figura 13), obtendo alta taxa de conversão do éster (> 99%) e seletividade ao grupo cetal (100%). LEIBIG et al. (2011) também verificaram elevadas taxas de conversão (> 99%) do levulinato de etila e seletividade (92,3%) para a formação do grupo cetal.

Figura 13- Reação de cetalização do levulinato de etila com glicerol



Levulinato de etila Glicerol

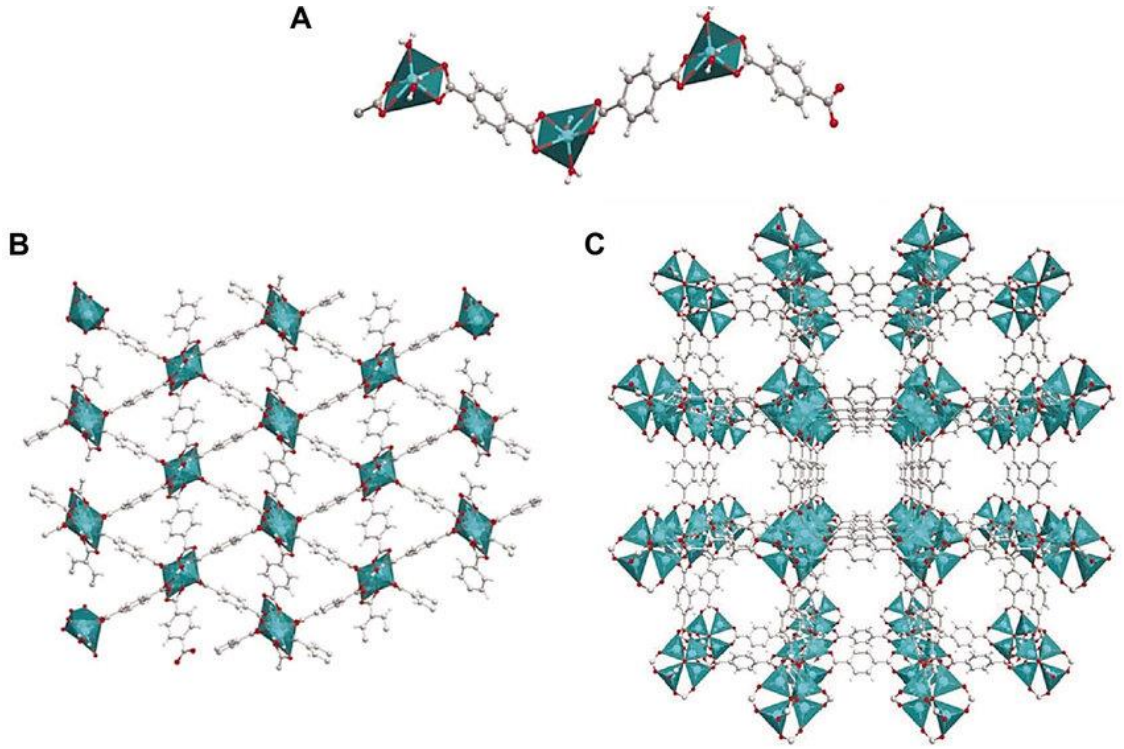
Fonte: Adaptado de Mullen et al, (2010)

3.6.2 Redes metalorgânicas

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks* – MOF) podem ser definidas como "uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias" (BATTEN et al., 2013). Essa classe de materiais porosos é formada a partir da interação entre íons ou

agrupamentos (*clusters*) metálicos coordenados a ligantes orgânicos multipróticos, formando estruturas de zero (0D), uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões (HOU; XU, 2018; RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014). O campo de pesquisa sobre esses materiais é relativamente novo, sendo o termo *metal-organic framework* introduzido na literatura por Yaghi e Li (1995), em que sintetizaram a MOF-5 3D com grupamento de Zn_4O e ácido tereftálico (Figura 14).

Figura 14- Ilustração da estrutura da MOF-5 em diferentes dimensões



1D (A), 2D (B) e 3D (C)
Fonte: LIU et al. (2016)

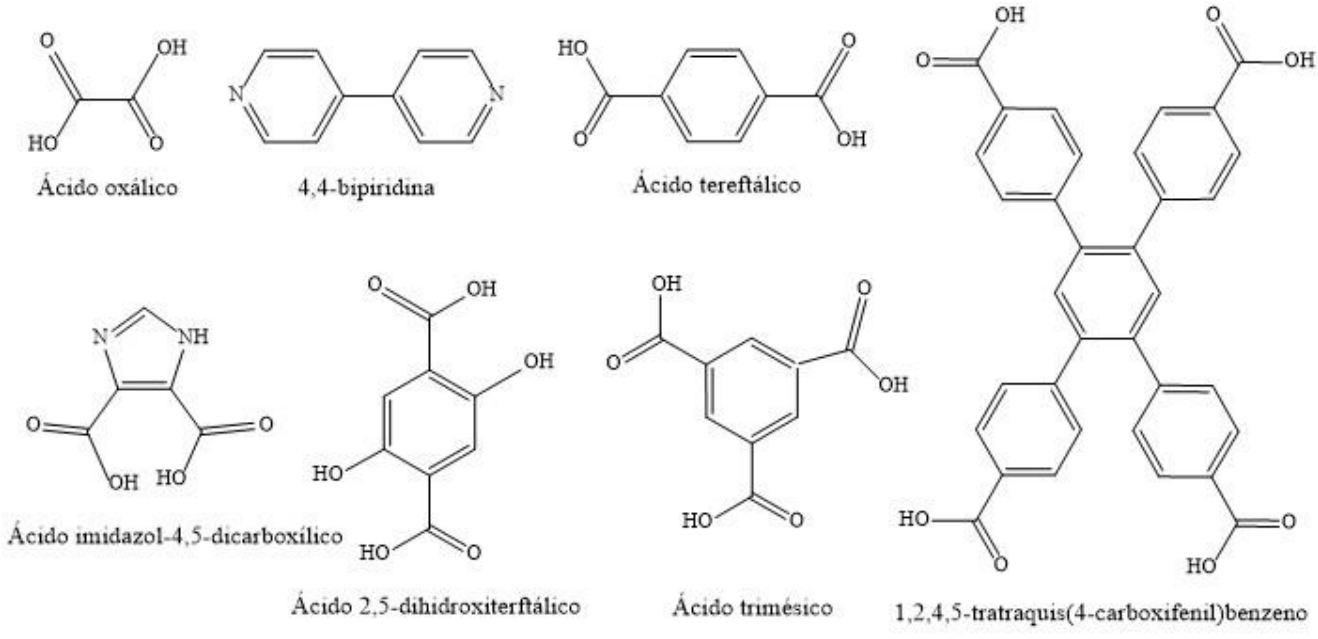
Nas últimas duas décadas as MOFs tem chamado a atenção de muitos pesquisadores, sendo listadas pela IUPAC como uma das dez inovações químicas com potencial para mudar o mundo (GOMOLLÓN-BEL, 2020). Suas principais características são elevadas áreas superficiais, altíssima porosidade de tamanhos bem definidos e baixa densidade (GHANBARI; ABNISA; DAUD, 2020; YAGHI; LI; LI, 1995). Propriedades essas associadas à variabilidade para ambos os componentes orgânicos e inorgânicos de suas estruturas, resultam em materiais com potencial para diferentes aplicações, podendo ser projetadas para atender requisitos específicos (ZHOU; LONG; YAGHI, 2012). Os principais empecilhos ao trabalhar com MOFs são baixa estabilidade química, hidrolítica e térmica, pois geralmente esses materiais são estáveis abaixo de 350 – 400 ºC (LIU; WU; HOU, 2019). Além disso, no processo de síntese

existe a dificuldade de prever o modo em que ocorrerá o processo de auto-montagem do ligante ao centro metálico (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Para a síntese de MOFs, uma variedade de compostos podem ser empregados como ligantes orgânicos, gerando materiais com diferentes funcionalidades, onde as estruturas são diretamente influenciadas pelas características do ligante, como volume, ângulo de ligação, comprimento do ligante, juntamente com a geometria dos centros metálicos (GANGU et al., 2016). No caso das MOFs do tipo isoreticular (IRMOF) ocorre a variação de tamanho e volume de poros bem como alteração da funcionalidade mantendo a topologia de rede do material. Essas propriedades podem ser controladas por meio da variação de ligantes orgânicos e da introdução de grupos funcionais (SCHUKRAFT et al., 2017).

Dentre os principais ligantes orgânicos empregados para síntese de MOFs estão os compostos aromáticos policarboxilados, bipiridinas e moléculas poliazoeterocíclicas, sendo o ácido tereftálico um dos ligantes mais utilizados (Figura 15) (FREM et al., 2018; GANGU et al., 2016).

Figura 15- Exemplos de ligantes usados na síntese de MOFs

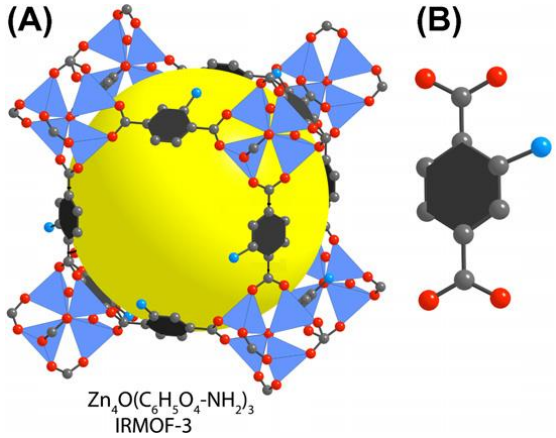


Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa ChemDraw Professional 16.0

A modificação de ligantes em IRMOFs confere diferentes características químicas e físicas possibilitando aplicação em diversas áreas da química. A IRMOF-3 (Figura 16, p. 33), por exemplo, por possuir o grupo amino em sua estrutura tem demonstrado bons resultados em sua aplicação como catalisador heterogêneo, pois a presença do grupo amino na estrutura da

IRMOF a torna hidrotermicamente estável e confere hidrofobicidade, melhorando as propriedades catalíticas do material (MAI; LIU, 2019; ROSTAMNIA; XIN, 2014).

Figura 16- Estrutura de IRMOF-3: (a) IRMOF-3, esfera representando o volume livre dentro da estrutura; (b) Ligante 2-aminotereftálico



Fonte: Adaptado de Morris et al. (2011)

Devido às MOFs apresentarem grande versatilidade, seu emprego vem sendo descrito na literatura para diversas aplicações, como a remoção de contaminantes emergentes no processo de tratamento de água (JOSEPH et al., 2019), armazenamento e liberação controlada de medicamentos (*drug delivery*) (HE; LIU; LIN, 2015), separação e purificação de gases (MAI; LIU, 2019; MAJUMDAR et al., 2020; ULLAH et al., 2019), fotocatalisadores (LU et al., 2020), base para sensores eletroquímicos (MAI; LIU, 2019), dentre outras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental do presente trabalho é composto por cinco etapas que compreendem: 1) síntese do catalisador baseado em ácido tereftálico e nióbio; 2) caracterização dos catalisadores; 3) testes de solubilidade dos substratos e 4) reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol e 5) caracterização dos produtos de reação.

4.1 Síntese do catalisador mesoporoso de Nióbio

Neste trabalho buscou-se sintetizar o catalisador à base de óxido de nióbio e ácido tereftálico sintetizado e empregado em reações de oxidação por OLIVEIRA (2019), e denominada MOF-Nb/AT_{com} (rede metalorgânica à base de nióbio e ácido tereftálico comercial), mas atualmente o material foi renomeado para CNbM .

A síntese do catalisador foi realizada de acordo com os procedimentos descritos por Oliveira (2019). Para isso, preparou-se uma solução de oxalato amoniacal de nióbio(V) hidratado ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]\cdot 3H_2O$) (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração,- CBMM) adicionando-se 2,00 g do sal em um béquer com água destilada. Após a dissolução completa adicionou-se uma solução contendo 0,80 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) (Dinâmica®) e acidificou-se o meio com ácido sulfúrico PA (H_2SO_4) (Dinâmica®) até o pH próximo de 1. Em outro béquer preparou-se uma solução contendo 1,20 g de ácido tereftálico ($C_6H_4(COOH)_2$) comercial (Aldrich®) e 0,60 g de hidróxido de sódio (NaOH) (Dinâmica®) em aproximadamente 30 mL de água destilada. Adicionou-se a solução de ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]\cdot 3H_2O$) em um balão de fundo redondo, a qual a mistura foi submetida ao aquecimento e após atingir a ebulição gotejou-se a solução contendo o ligante tereftalato sobre a solução presente no balão. A mistura foi submetida a aquecimento com refluxo por 24 h e após esse período o material sintetizado foi lavado com água destilada, centrifugado a 5000 rpm por 5 minutos e seco em estufa a 100 ºC durante 7 dias. Após a secagem o produto foi macerado e armazenado. O material foi nomeado carboxilato de nióbio mesoporoso (CNbM).

4.1.1 Ativação dos sítios ativos do catalisador

Para a desobstrução dos poros do CNbM, que podem conter moléculas de água e gases adsorvidos, foi realizada uma limpeza utilizando solventes orgânicos. Em um tubo de ensaio

com tampa de 20,0 mL adicionaram-se 15,0 mL de metanol (Sigma-Aldrich®) e 300,0 mg do material, que foram deixados em contato por 24 h. Após esse tempo, e com a sedimentação do material, retirou-se o sobrenadante e adicionaram-se mais 20,0 mL de metanol. Esse procedimento foi repetido durante 3 dias. Posteriormente, o metanol foi substituído por diclorometano (Synth®) e repetiu-se o procedimento anterior durante 3 dias. Após o período de sedimentação o sobrenadante foi retirado e realizada a secagem do sólido à pressão reduzida com aquecimento (40 °C) utilizando a bomba à vácuo.

4.1.2 Lavagem do catalisador CNbM para retirada do excesso de ácido tereftálico

Para retirada do ácido tereftálico em excesso presente no material foram efetuadas diferentes metodologias de lavagem, com o objetivo de avaliar o melhor procedimento a ser adotado. Foram realizados três procedimentos:

A) Lavagem com solventes orgânicos: foi feita em um tubo tipo Falcon, onde foram adicionados 1,50 g CNbM e 20 mL do solvente DMSO. A solução foi submetida a agitação manual por 30 minutos, em seguida foi feita a centrifugação da mistura e separação do sólido do sobrenadante. Posteriormente o mesmo processo foi feito utilizando DMF e metanol. Após a lavagem, a MOF foi submetida a secagem à pressão reduzida com aquecimento.

B) Lavagem com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L^{-1}: em um béquer de 50 mL foi adicionado 200,0 mg de CNbM e 15 mL de água destilada, a solução ficou sob agitação à temperatura ambiente por 10 minutos. Posteriormente, gotejou-se a solução de NaOH 0,10 mol L^{-1} até atingir pH 7. Após a neutralização, a solução foi submetida a centrifugação por 10 minutos a 5000 rpm, o sobrenadante foi retirado e o sólido foi seco em estufa a 100 °C por 24 h.

C) Lavagem com solventes orgânicos e solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}: o sólido foi submetido aos dois procedimentos descritos anteriormente em conjunto. Após a lavagem com solventes orgânicos o CNbM foi submetido a uma neutralização com uma solução de NaOH (0,1 mol L^{-1}).

4.2 Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização do catalisador CNbM foi realizada análise para a determinação da acidez, além de outras análises já realizadas pelo grupo de pesquisa, para fins de comparação e confirmação da estrutura obtida anteriormente: espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Todas as análises também foram feitas com a Amberlyst®15 (A15). Também foi avaliada a atividade catalítica do catalisador CNbM frente a oxidação do corante Azul de Metileno.

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

A análise de FT-IR foi obtida em espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRPrestige – 21, com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros das amostras foram obtidos na faixa de leitura de 4000 a 400 cm^{-1}, resolução de 2,0 cm^{-1} e varredura média de sinal de 32 *scans*. As análises foram realizadas nas instalações do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG.

4.2.2 Difração de raios X

As análises foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, usando radiação Cu Kα, tensão de 40 kV, corrente 30 mA, ângulo de varredura na faixa de $10\ ° \leq 2\theta \leq 90\ °$, passo de 0,02 ° e velocidade de 2,00 º min^{-1}. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET–MG.

4.2.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 2 a 4 mg, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1}, submetidos ao aquecimento até 900 ºC com razão de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET–MG.

4.2.4 Determinação da acidez

Os sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores foram estimados por meio da técnica de titulação ácido-base. Foram medidos 0,10 g de catalisador, adicionaram-se 10,0 mL de uma solução de cloreto de sódio 3,42 mol L^{-1} e a mistura foi submetida a agitação por 30 horas a 25°C. Em seguida a solução foi filtrada sob vácuo e o filtrado foi titulado com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,05 mol L^{-1} utilizando uma solução de fenolftaleína como indicador. A quantidade de sítios ácidos dos materiais foi expressa em mmol $_{H+}/g_{sólido}$ (FREIRE et al., 2017).

4.2.5 Avaliação da atividade do CNbM frente a oxidação

A avaliação do desemprenho do catalisador CNbM antes e após os procedimentos de lavagem (item 4.2.1) foi realizada por meio da análise da reação de oxidação do corante Azul de Metileno. Para a essa avaliação, mediu-se 30,0 mg do catalisador de nióbio. Em um béquer de 50 mL, adicionaram-se 10,0 mL da solução de azul de metileno 50 mg L^{-1} e adicionou-se a massa de CNbM medida. A solução foi colocada sob agitação por 3 horas, em seguida, o catalisador foi separado por centrifugação (10 minutos a 5000 rpm) e adicionado em outro béquer de 50 mL contendo solução de azul de metileno (10,0 mL a 50 mg L^{-1}). A solução foi submetida a agitação magnética. Adicionou-se 300 μL de peróxido de hidrogênio 30% v/v, e, logo em seguida, iniciou-se a contagem de tempo (OLIVEIRA, 2019).

Foram retiradas alíquotas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 minutos de reação. Assim que as alíquotas retidas, foram centrifugadas e levadas para leitura no Colorímetro Fotoelétrico Digital Instrutherm, modelo C-200 no comprimento de onda (λ) de 660 nm, em cubeta de quartzo (OLIVEIRA, 2019).

4.3 Testes de solubilidade do pentaeritritol

Para verificar a solubilidade do poliálcool pentaeritritol (PE) com diferentes solventes orgânicos, utilizou-se aproximadamente 1,00 g de PE, adicionou-se 1,0 mL de solvente em um tubo de ensaio de 20 mL contendo o PE. O sistema foi submetido ao aquecimento (50 °C) em banho de óleo. A cada 10 minutos, foi feita uma nova adição ao sistema de 1,0 mL de solvente até a completa solubilização do poliálcool. Os solventes testados foram: Levulinato de etila, dimetilsulfóxido, metanol e etanol.

A partir dos resultados observados, utilizou-se o melhor solvente para testar a solubilidade do levulinato de etila, nas mesmas condições.

Os testes preliminares de solubilidade proporcionaram a escolha das substâncias com melhor poder de solvência sobre os substratos pentaeritritol e levulinato de etila a 50 ºC. Uma vez determinada a temperatura de reação, de acordo com Freitas et al. (2016), novos testes de solubilidade foram realizados a 110 ºC.

4.4 Reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol

A metodologia adotada foi baseada nos procedimentos utilizados por Freitas et al. (2016) e Valsange et al. (2021). A reação entre o éster levulinato de etila e o álcool pentaeritritol ocorreu em sistema de destilação sob pressão reduzida com Dean-Stark, variando o tipo de catalisador, com e sem a utilização de DMSO como solvente e razão molar do éster e álcool variando de 0,5 a 2,7. A síntese ocorreu com todos os substratos adicionados em balão de fundo redondo com capacidade de 100 mL, este acoplado ao aparato Dean-Stark de 10 mL com torneira, que foi conectada a uma bomba a compressão. Ao Dean-Stark também foi conectado ao condensador Liebig. O balão de reação e o Dean-stark foram envoltos com papel alumínio, o sistema foi submetido ao aquecimento (110 °C) em banho de óleo, à pressão reduzida por 4 horas e agitação constante.

A Figura 17 (p.39) apresenta uma fotografia da reação utilizando o sistema Dean-Stark, utilizado para a reação de cetalização exemplificando como o sistema atua na remoção de água, um subproduto da reação.

Diversos experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar diferentes condições de cetalização. As condições experimentais foram apresentadas na identificação de cada experimento, considerando os parâmetros, na ordem apresentada a seguir:

1°) Proporção de catalisador;

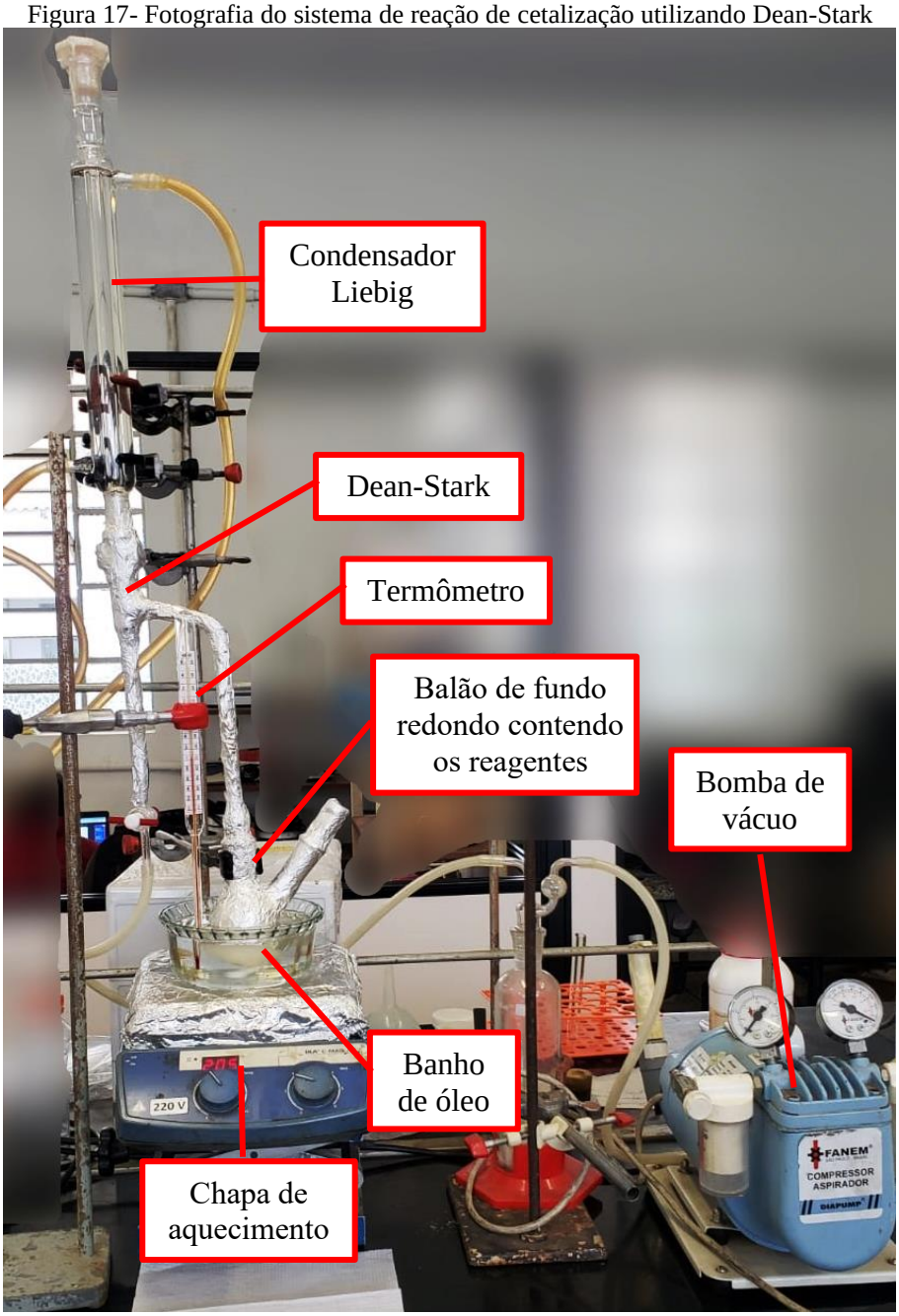
2°) Catalisador utilizado;

3°) Razão molar LE/PE e

4°) Volume de solvente.

Exemplo: a reação 3A05/40 indica que foram usados, 3% de Amberlyst®15, razão molar LE/PE =0,5 e 40 mL de DMSO. As condições reacionais estão descritas na Tabela 1 (p. 40).

Figura 17- Fotografia do sistema de reação de cetalização utilizando Dean-Stark



Fonte: Autora

Tabela 1- Condições experimentais para a reação de cetalização de levulinato de etila com pentaeritritol

Experimento	Catalisador	Proporção de catalisador/ %	Razão molar LE/PE	Volume de solvente/ mL	Volume de LE/ mL	Massa PE/ g	Massa de catalisador/ mg
3A05/40	A15	3	0,5	40,0	4,0	3,800	122,0
3A05/10	A15	3	0,5	10,0	4,0	3,800	122,0
1A25/10	A15	1	2,5	10,0	18,0	3,360	33,6
1A27/00	A15	1	2,7	-	59,5	10,100	101,0
1A25/40	A15	1	2,5	40,0	18,0	3,360	33,6
3C05/40	CNbM	3	0,5	40,0	4,0	3,800	122,0
3C05/10	CNbM	3	0,5	10,0	4,0	3,800	122,0
1C25/10	CNbM	1	2,5	10,0	18,0	3,360	33,6
1C27/00	CNbM	1	2,7	-	59,5	10,100	101,0
1C25/40	CNbM	1	2,5	40,0	18,0	3,360	33,6
3C25/10	CNbM	3	2,5	10,0	18,0	3,360	33,6

Fonte: Elaborado pela autora

4.5 Caracterização do produto da reação de cetalização

4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR, modelo RX1. Os espectros foram registrados nas regiões 4000-400 cm^{-1} com ATR de diamante, resolução de 1,0 cm^{-1} e varredura média de sinal de 32 *scans*. As análises foram realizadas nas instalações do Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Química da UFMG.

4.5.2 Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS)

Os espectros ESI-MS foram obtidos usando um espectrômetro de massas Thermo Fisher LCQ FLEET, extraídos no modo de íons positivos. As amostras foram diluídas em metanol grau HPLC (Sigma-Aldrich) na concentração de 50 ppm. Os espectros *full scan* foram adquiridos na faixa de *m/z* 50 a 500, tensão capilar de 25 V, tensão do *spray* 4 kV e fluxo de gás secante (N_2) de 10 m^3 min^{-1}. As análises foram realizadas nas instalações Departamento de Química da UFMG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do catalisador CNbM

O CNbM foi sintetizado por meio de um sistema de refluxo. Foram realizadas seis reações com um rendimento aproximado de 8,0 g de material.

Inicialmente foram feitas as análises de FT-IR, TG e DRX sem realizar o procedimento de lavagem com DMSO, DMF e metanol. Mas após a observação de uma grande quantidade de picos característicos de ácido tereftálico no padrão de difração de raios X, somado a detecção de excesso de ácido em outro estudo desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, que também trabalha com esse tipo de material, com diferentes centros metálicos, mas também possui o ácido tereftálico como ligante (PIRES, 2022), foi necessário fazer a lavagem do material, que foi executada utilizando solventes orgânicos e solução de hidróxido de sódio para retirada do excesso de ácido tereftálico não complexado, que estava atuando como um interferente.

Segundo Matuszek et al. (2020), o ácido tereftálico apresenta baixa solubilidade em água e metanol, mas é solúvel nos solventes dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF) (Tabela 2).

Tabela 2- Solubilidade do ácido tereftálico em solventes a 25 °C e 1 atm

Solvente	gAT / 100 g solvente
Água	0,0017
Metanol	0,1
DMF	7,4
DMSO	20,0

Fonte: Matuszek et al. (2020)

Antes de realizar lavagem dos materiais, foi feito teste de solubilidade do CNbM, a temperatura ambiente, com os solventes DMSO, DMF e metanol, onde em um tubo de ensaio de 15 mL adicionou-se cerca de 100 mg de CNbM e 10 mL de solvente. Após observar que aparentemente não houve solubilização do sólido com nenhum dos solventes foi feita a lavagem do material.

Após a lavagem com os solventes houve uma perda de massa significativa de material, restando aproximadamente 25% em massa (Figura 18, p. 43).

Figura 18- CNbM (a) antes e (b) após a lavagem com solventes orgânicos

(a)  (b) 

Fonte: Autora

O material foi submetido a uma lavagem com solução básica de hidróxido de sódio, que agiu por meio da neutralização do ácido tereftálico não complexado, para avaliar se houve modificação da estrutura do material ou se a retirada do ácido revelou a verdadeira morfologia do sólido sintetizado.

Vale ressaltar que a síntese feita nesse trabalho buscava uma menor utilização de solventes orgânicos, por isso a substituição de DMF por água. Para tentar sanar a baixa solubilidade do ácido tereftálico em água, foi usado uma solução de hidróxido de sódio para favorecer a solubilidade do tereftalato, porém não foi suficiente. Por isso a necessidade da retirada do excesso de ácido tereftálico.

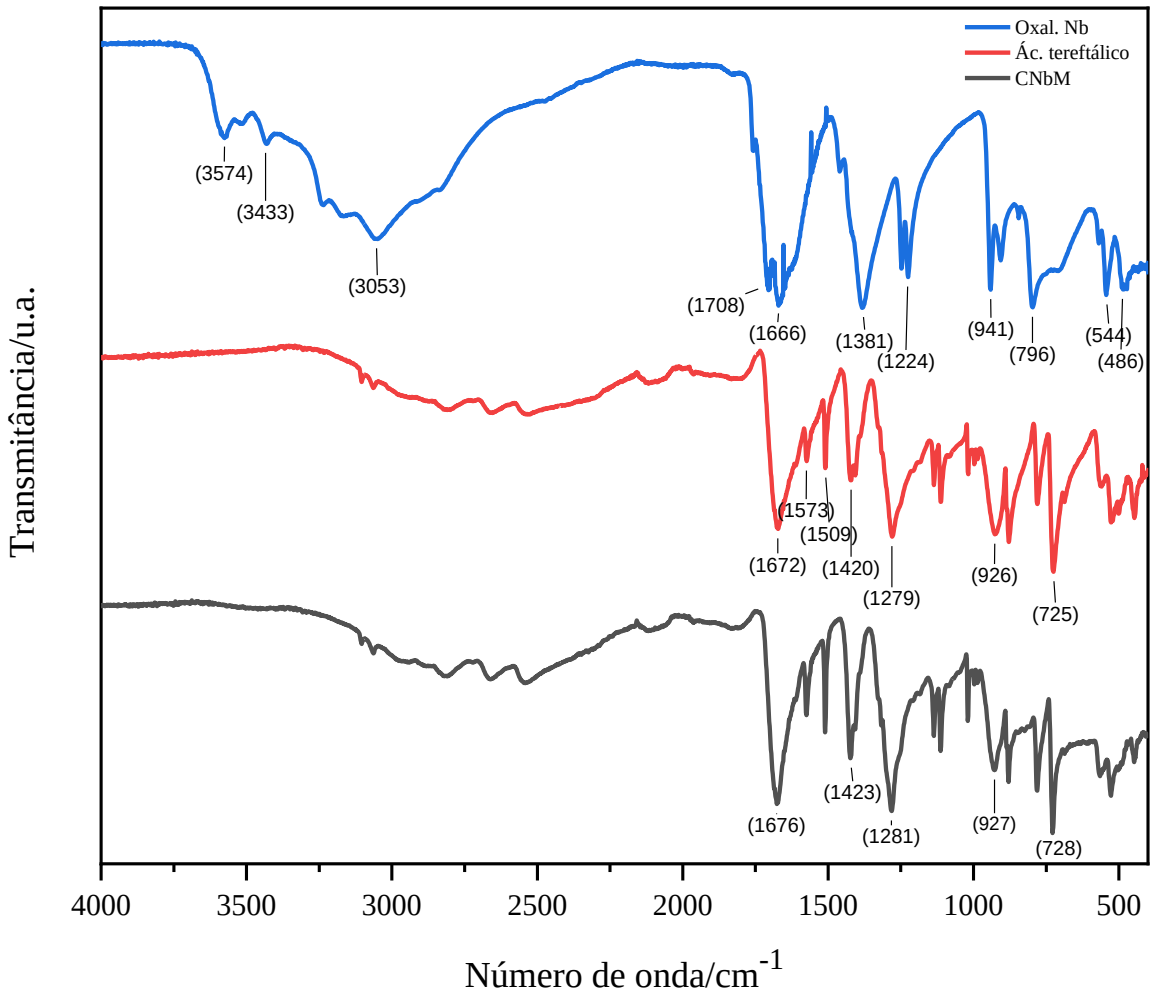
5.2 Caracterização dos catalisadores

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que possibilita determinar os grupos funcionais de uma amostra por meio da frequência de absorção característica de cada grupo funcional (PAIVA et al., 2015). Além da busca para identificação os grupos funcionais presentes nos materiais, para o CNbM espera-se que seja obtido um espectro com a presença de bandas indicativas de formação de ligações coordenadas do metal com o ligante.

O espectro obtido do CNbM (Figura 19, p. 31) foi consistente com as vibrações descritas por Oliveira (2019), que sintetizou esse mesmo catalisador. Comparou-se o espectro do material obtido com o de seus precursores a fim de encontrar bandas indicativas de formação de ligações coordenadas do metal com o ligante, característico da estrutura do CNbM.

Figura 19- Espectros de absorção na região do infravermelho do oxalato amoniacal de nióbio, ácido tereftálico e CNbM



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

No espetro obtido do precursor de nióbio(V) podem ser observadas bandas vibracionais de estiramento de N-H do íon amônio em 3574 e 3433 cm^{-1}, assim como banda de deformação angular dessa mesma ligação em 1381 cm^{-1}. A banda mais alargada em 3053 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, devido à presença de moléculas de água coordenadas. Bandas de estiramento para ligação C=O são vistas em 1708 e 1666 cm^{-1} e para ligações C-O em 1224 cm^{-1}. Também é evidenciada em 796 cm^{-1} uma banda pronunciada referente à deformação angular do oxalato. As bandas característica da ligação coordenadas entre nióbio e oxalato foram observadas em 941 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação Nb=O e entre 540 a 490 cm^{-1} devido ao estiramento Nb-O (OLIVEIRA et al., 2019; PAIVA et al., 2015).

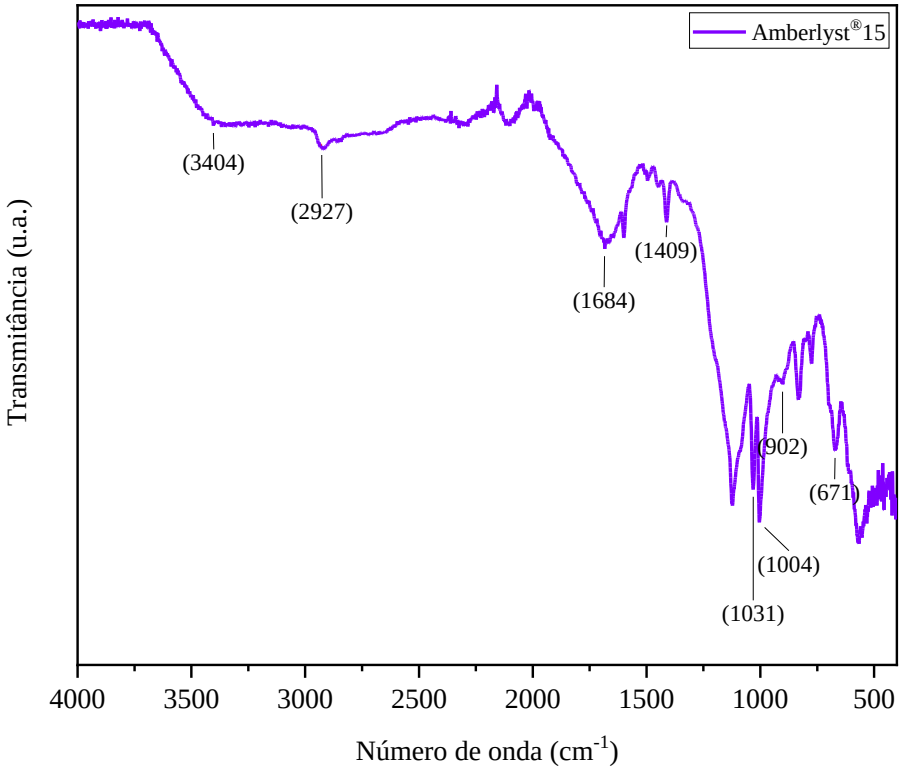
No espectro do precursor ácido tereftálico as bandas entre 3200-2500 cm^{-1} são referentes ao estiramento O-H e C-H. Em 1672 cm^{-1} é evidenciada a banda característica de estiramento da carbonila. Identificou-se em 1420 cm^{-1} e 1279 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento da

ligação C-O e a deformação angular O-H, respectivamente, do grupo carboxila. A banda um pouco mais larga em 926 cm^{-1} é devido à deformação angular fora do plano de C=O, característica de ácidos carboxílicos. Evidências da presença de anel aromático podem ser observadas nas bandas em 3104 e 3060 cm^{-1}, devido ao estiramento da ligação C-H, na banda em 1573 cm^{-1}, referente ao estiramento das ligações C-C do anel e a deformação vibracional em 725 cm^{-1} (FONSECA; DE ALMEIDA; VINHAS, 2014; PAIVA et al., 2015).

No espectro do CNbM foram identificadas bandas muito semelhantes ao ácido tereftálico, como as bandas em 1575 e 927 cm^{-1} referentes ao estiramento C=C e a deformação angular C=O, respectivamente. As bandas que podem indicar a ligação de metal-ligante aparecem em uma frequência mais baixa, correspondendo a região entre 930 e 490 cm^{-1} do espectro. É observada a banda próxima a 927 cm^{-1}, que evidencia o estiramento Nb=O, mas a mesma pode ter sido sobreposta pela banda de deformação angular C=O do ácido tereftálico. Já as bandas relacionadas ao estiramento Nb-O ocorrem entre a região 540 a 490 cm^{-1} (OLIVEIRA et al., 2019; PAIVA et al., 2015), que são de difícil visualização por estarem numa região de elevada frequência, mas a presença de bandas nessas frequências podem ser referente a coordenação do metal com o ligante, sendo um indicativo da formação do material de interesse. É importante notar que as bandas N-H observadas no espectro do precursor do nióbio não são observadas no espectro infravermelho do CNbM, pois são removidas no processo de síntese, o que também pode indicar a coordenação do tereftalato ao nióbio.

O espectro de infravermelho obtido para a resina Amberlyst®15 (Figura 20, p. 46) permitiu observar as vibrações dos grupos funcionais presentes no material. Nele é possível observar uma banda alargada na região de 3404 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H dos grupos -SO_3H da estrutura, assim como umidade adsorvida na superfície do material. Em 2927 cm^{-1} é possível observar a banda atribuída a vibração de estiramento assimétrico da ligação C-H. As bandas entre 1684 e 1409 cm^{-1} são referentes as vibrações de estiramento das ligações C=C do anel aromático. Em 1031 cm^{-1} aparece uma banda de vibração de estiramento da ligação S=O. A banda em 1004 cm^{-1} é devido ao dobramento fora do plano da ligação C-H de alceno. Entre 902 e 671 cm^{-1} ocorrem bandas características de dobramento fora do plano de ligações C-H do anel aromático (PAIVA et al., 2015).

Figura 20- Espectro de absorção na região do infravermelho da resina Amberlyst®15



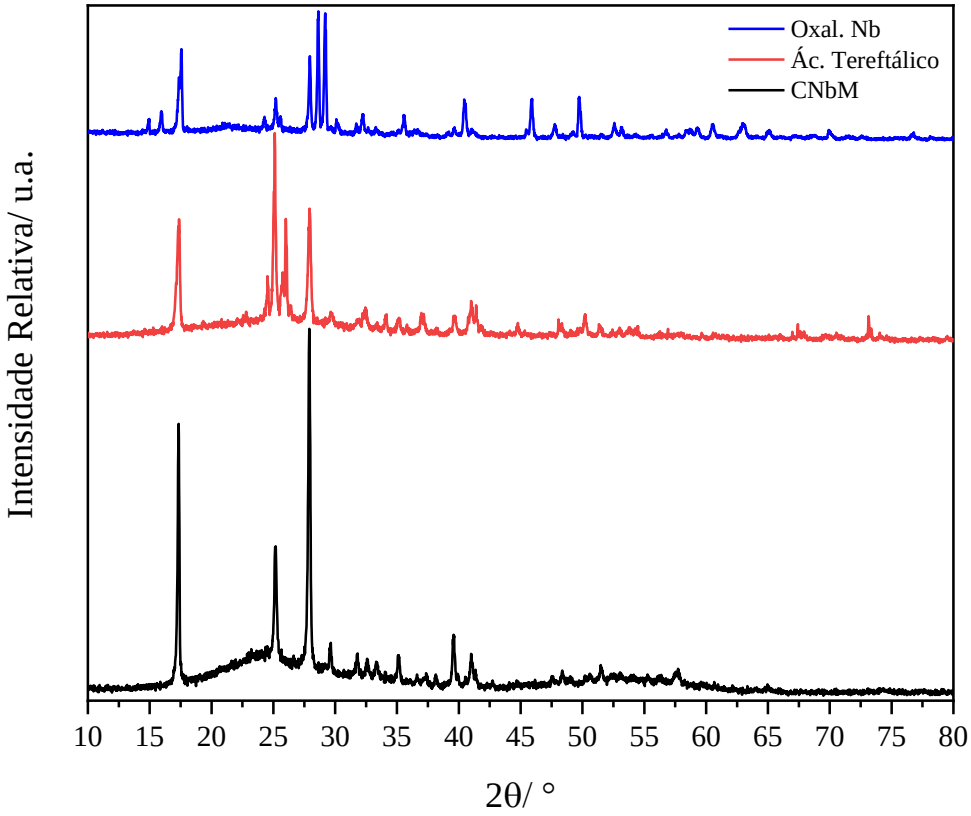
Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

5.2.2 Difração de raios X

A análise de difração de raios X é uma técnica de caracterização usada para a determinação da estrutura cristalina. Como cada estrutura cristalina produz um padrão de difração característico, é possível identificar materiais por meio da comparação com os padrões produzidos por estruturas conhecidas e previamente analisadas (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Neste trabalho essa técnica foi utilizada com intuito de identificar alterações no padrão de difração do CNbM quando comparado aos padrões de difração de seus precursores, que pode ser indicativo de formação de um novo material, além de confirmar a característica amorfa da resina catiônica.

Na Figura 21 (p.47) são apresentados os padrões de difração do CNbM sintetizado, oxalato amoniacal de nióbio e ácido tereftálico.

Figura 21- Padrão de difração de raios X do oxalato amoniacal de nióbio, ácido tereftálico e CNbM

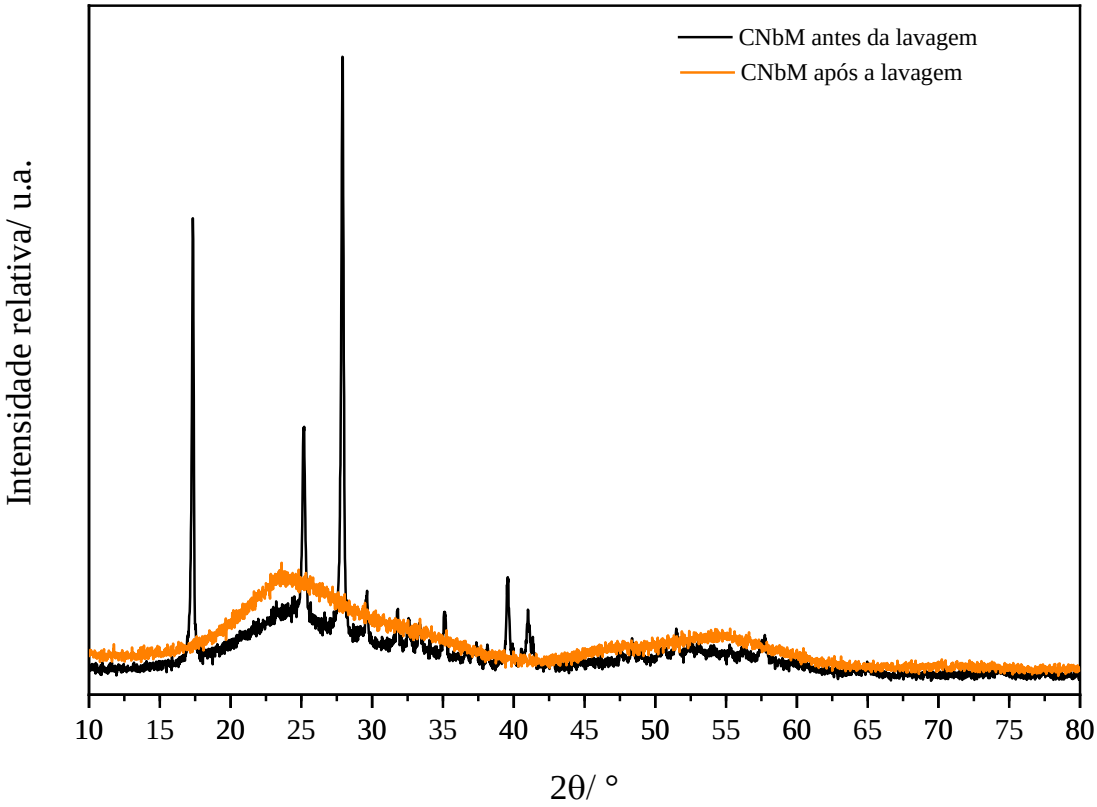


Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Ao analisar os difratogramas é possível observar mudanças no padrão de difração do CNbM com a ausência de alguns picos de maior intensidade que eram presentes nos reagentes precursores. A presença de muitos picos de menor intensidade, próximo a região de ruído e semelhantes ao padrão exibido pelo ácido tereftálico, foi de questionamento, por estarem tão intensos quando comparados ao padrão de difração obtido por Oliveira (2019) para esse material. Por esta razão, ele foi lavado com os solventes orgânicos DMSO, DMF e metanol, para eliminação de possíveis moléculas de ácido tereftálico não complexadas.

Foi feita a análise de DRX (Figura 22, p. 48) após a lavagem do material com os solventes orgânicos e pôde-se observar alteração nos padrões de difração com a ausência de picos cristalinos no difratograma, revelando que a CNbM interagiu com os solventes e ocorreu a modificação de sua estrutura cristalina, tornando-a amorfa.

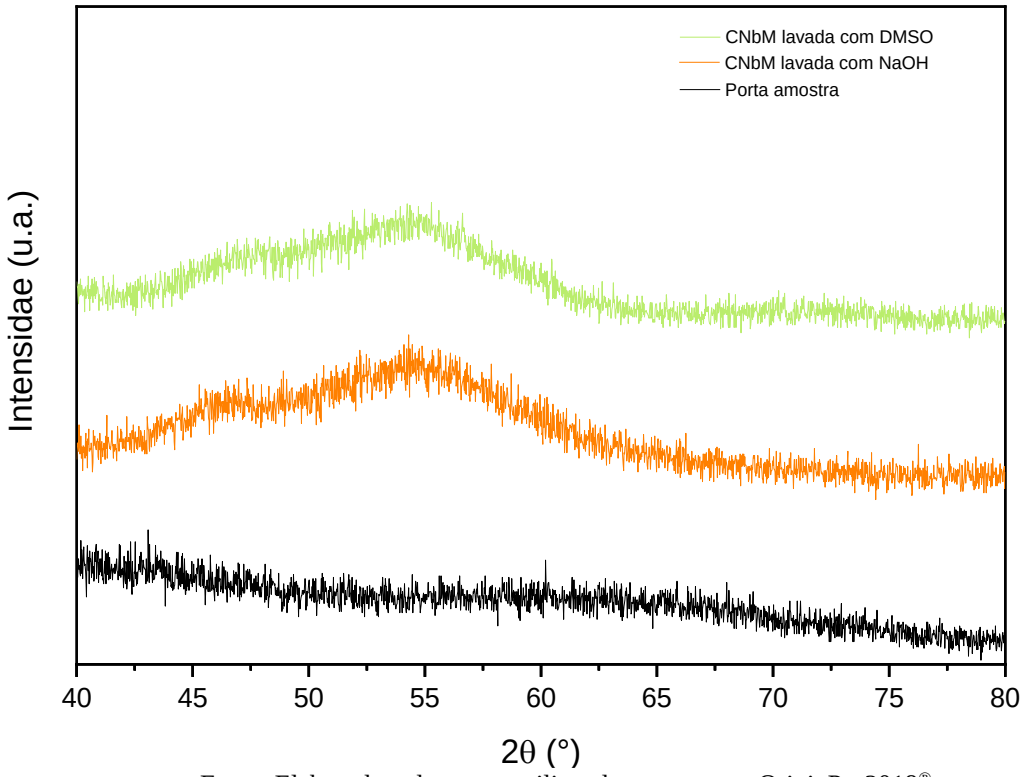
Figura 22- Padrão de difração de raios X da CNbM antes e após a lavagem com solventes orgânicos



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Após os resultados de DRX do CNbM lavado com solventes orgânicos, foi questionado se os solventes interferiram na estrutura do material ou apenas revelaram que a estrutura amorfa do material que ainda continha traços de ácido tereftálico não complexado. Para verificar essas questões foi feita uma lavagem com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1}, para a solubilização do ácido tereftálico não complexado. Essa segunda lavagem com solução básica foi feita para o material inicial, não lavado com solventes, para verificar se os picos indicativos de um material cristalino permaneceriam após a lavagem. Após a lavagem com a solução básica foi refeita a análise de difração de raios X (Figura 23, p. 49).

Figura 23- Padrões de difração de raios X das CNbM lavadas com solventes orgânicos e lavada com solução de hidróxido de sódio



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Na Figura 23, pode-se observar que os materiais: lavado com solventes orgânicos e lavado com solução de NaOH, apresentaram padrão de difração semelhantes, indicando que a lavagem com solventes orgânicos ou com solução de básica provocam o mesmo efeito no material. Ambos interagem com o ácido que está em excesso, e uma vez que ele é retirado o material passa a apresentar padrão de difração característico de um material amorfo (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

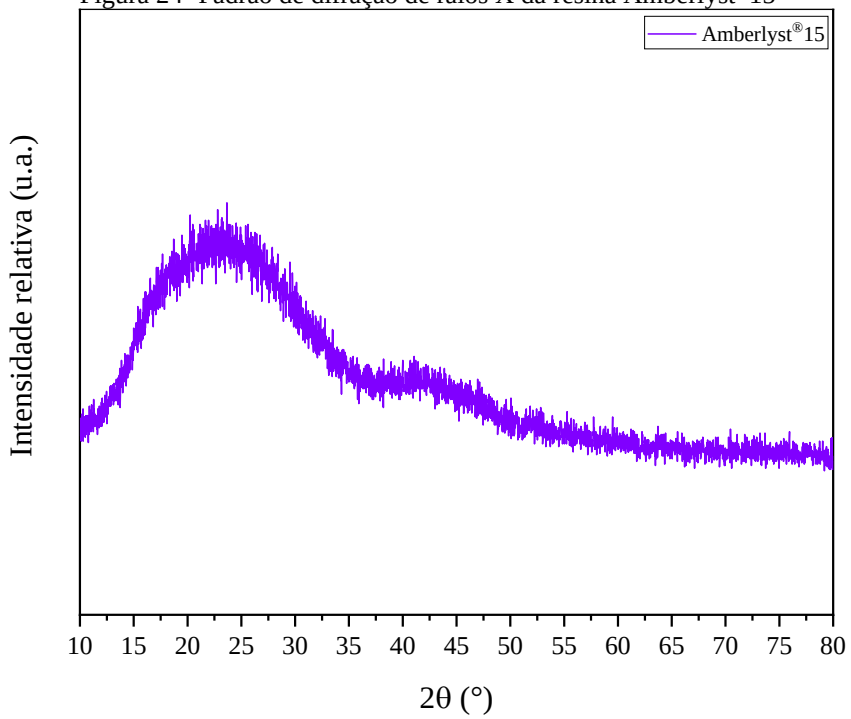
Inicialmente, acreditava-se que o composto possuía elevado grau de cristalinidade, uma das características de uma rede metalorgânica, mas após a retirada do ácido tereftálico em excesso foi revelada a amorficidade do material, portanto, a partir daqui a substância será tratada como um material mesoporoso de nióbio.

Flores Delgado-García e Sánchez-Sánchez (2022) relataram a síntese de um carboxilato de ferro poroso e descrevem que a solubilidade do ácido tereftálico, que é necessária para obtenção de materiais semelhantes a MOFs, aumenta em função da natureza apolar do solvente, visto que é praticamente insolúvel em água e apresenta elevada solubilidade do ácido com dimetilformamida (DMF). A síntese do CNbM foi realizada em meio aquoso, o que pode ter contribuído para o excesso de ácido tereftálico não complexado junto ao material sintetizado.

Após a lavagem do carboxilato de nióbio com solventes orgânicos o catalisador passou a apresentar características semelhantes aos materiais sintetizados por Flores et al. (2022), denominados MOFs semiamorfas. De acordo com o autor, esses materiais à base de MOF são promissores, pois possuem baixos custo e toxicidade, além da variedade de mesoporosidade, mostrando desempenho catalítico semelhante a MOF Fe-BTC comercial.

A análise de DRX para a resina Amberlyst®15 mostrou um difratograma típico de amostras de polímeros com a ausência de picos cristalinos (Figura 24), característico de material polimérico amorfo.

Figura 24- Padrão de difração de raios X da resina Amberlyst®15



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

5.2.3 Análise termogravimétrica

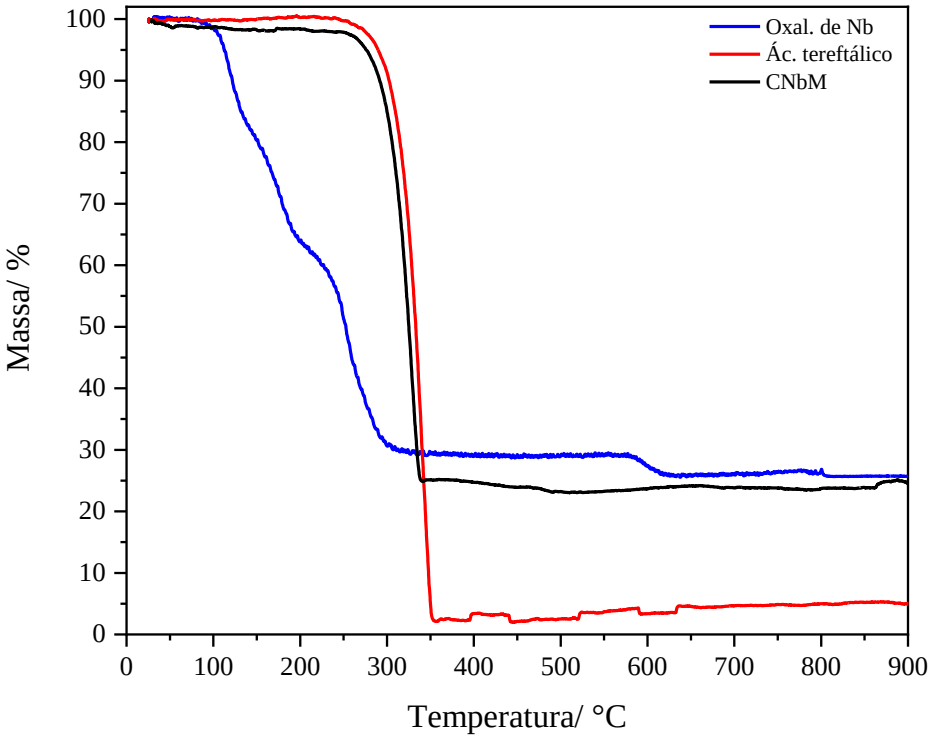
A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica que possibilita evidenciar mudanças na massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo com programação controlada. Para serem observadas pequenas variações de massa faz-se necessária a termogravimetria derivada (DTG), que corresponde a primeira derivada da variação de massa em relação à temperatura ou ao tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Neste trabalho essa técnica foi utilizada para verificar a estabilidade térmica dos materiais, assim como verificar alterações na estabilidade do CNbM após o processo de lavagem com solventes orgânicos.

De acordo com os resultados de Oliveira (2019), a curva da análise termogravimétrica referente ao catalisador de nióbio, apresentou três eventos significativos. O primeiro evento ocorreu com a perda de 10% de massa próximo a 105 °C referente a água de hidratação, o segundo a aproximadamente 287 °C, com perda de 30% de massa, referente a saída do ácido tereftálico como ligante e a terceira perto de 336 °C com perda de 5% de massa devido a formação de óxido de nióbio(V). O resíduo de 7% obtido ao final da análise deve-se a massa de Nb_2O_5 e K_2O, justificando a fórmula proposta pela autora.

A Figura 25 apresenta as curvas termogravimétricas da CNbM e seus precursores antes da lavagem com DMSO, DMF e metanol.

Figura 25- Análise termogravimétrica para a CNbM e seus precursores



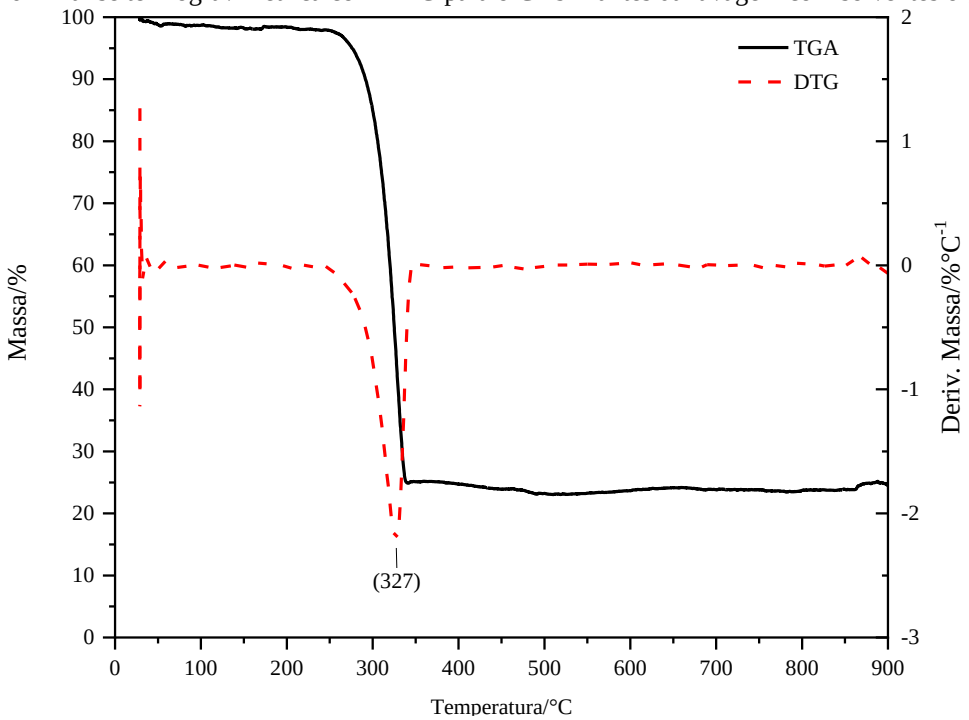
Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Na curva referente ao oxalato amoniacal de nióbio é possível observar quatro perdas significativas de massa, em 118 °C ocorre a perda de 10% massa total devido a água de hidratação. A segunda perda foi em aproximadamente 170 ºC com a perda de aproximadamente 18% da massa relativa a moléculas de água coordenadas. Em torno de 250 ºC houve a terceira perda mais intensa correspondente a perda do oxalato, correspondendo a aproximadamente 24% da massa

total, a quarta perda de 21% de massa ocorreu entre 560-630 ºC, devido a formação do óxido de nióbio(V), com isso restou aproximadamente 26% de massa de resíduo (OLIVEIRA, 2019). Já o ácido tereftálico é estável até próximo de 280 °C a perda de massa ocorreu por volta de 330 °C, onde há o colapso da estrutura com a oxidação do composto, produzindo dióxido de carbono e água (DI SOUZA; TORRES; RUVOLO FILHO, 2008).

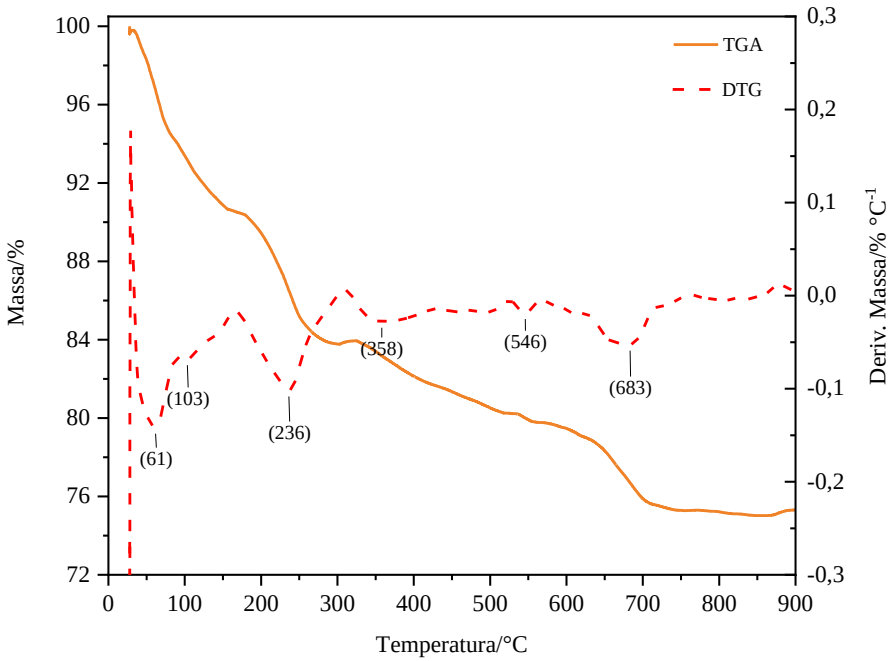
Na curva termogravimétrica referente a CNbM é evidenciada apenas uma perda de massa próximo de 320 °C, com perda de 47% da massa total, relacionada ao tereftalato complexado e ao excesso de ácido tereftálico, já identificado nesse trabalho, e uma massa residual em torno de 23%, possivelmente relacionado a óxidos metálicos formados durante a oxidação, como óxido de nióbio e óxido de potássio, como sugerido no trabalho de Oliveira (2019). Após o procedimento de lavagem do CNbM com os solventes orgânicos, foi observada uma modificação significativa na curva termogravimétrica. Antes do processo de lavagem (Figura 26) a curva TG do CNbM exibia o padrão bem similar ao de ácido tereftálico, com perda de massa próxima a 330 °C, devido a oxidação do ácido. Já após a lavagem com os solventes (Figura 27, p. 53), o material apresentou maior resistência à degradação térmica, característica esta relacionada às várias inflexões menos acentuadas da curva DTG.

Figura 26- Análise termogravimétrica com DTG para o CNbM antes da lavagem com solventes orgânicos



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Figura 27- Análise termogravimétrica com DTG para o CNbM após a lavagem com solventes orgânicos



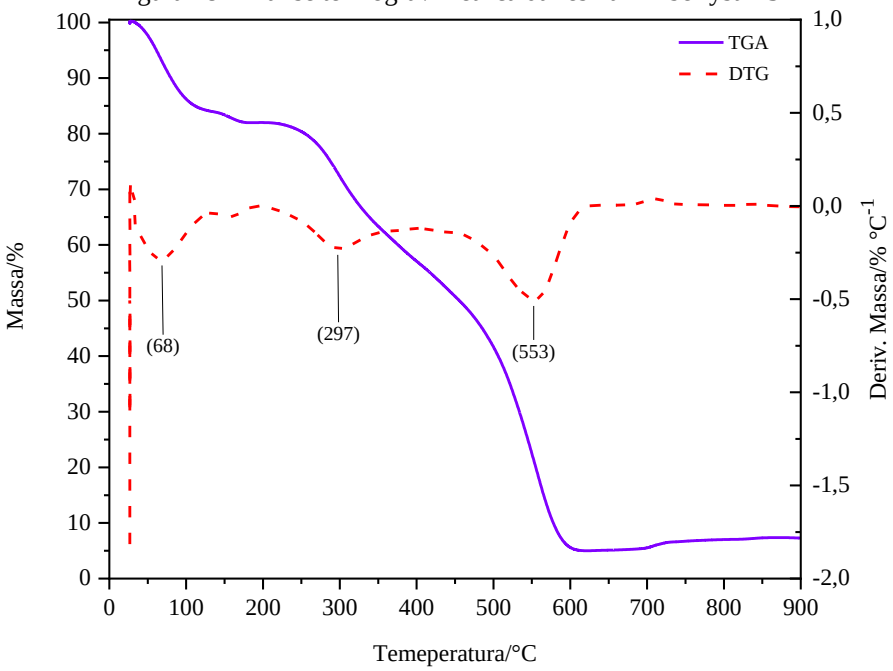
Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Na Figura 27 é possível observar a primeira perda de massa de aproximadamente 3% em torno de 61 °C, possivelmente devido a resquícios de metanol, que foi o último solvente utilizado no processo de lavagem do CNbM. Em 103 °C ocorre uma pequena variação de massa, de aproximadamente 4%, que pode ser referente a perda de águas de hidratação. A perda de 7% massa a 236 °C deve-se a saída do oxalato não oxidado completamente durante a síntese. Em 358 ºC possivelmente ocorre a saída do ligante tereftalato (OLIVEIRA, 2019). Após 546 °C ocorre a formação do Nb_2O_5. Já em 683 ºC houve um evento não esperado, podendo ter ocorrido devido a presença de óxidos metálicos, como por exemplo, óxidos de manganês, provenientes de permanganato de potássio, reagente que foi utilizado como oxidante durante o processo de síntese do CNbM (ZAKI et al., 1998). Ao final do processo, observou-se cerca de 75% de resíduos com relação à massa inicial, possivelmente devido a formação de óxidos.

Comparando os resultados das análises termogravimétricas do catalisador de nióbio antes e após o processo de lavagem, pode-se observar mudanças significativas na estabilidade térmica do material. E, apesar da ocorrência de eventos na mesma temperatura descrita por Oliveira (2019), as porcentagens de perda de massa em cada evento foram diferentes, que pode ser um indicativo que houve alteração na estrutura química da CNbM após o processo de lavagem, como já apontado pelos padrões de difração de DRX.

Para a resina catiônica a análise termogravimétrica foi feita para compreender seu comportamento frente à decomposição térmica (Figura 28, p. 54).

Figura 28- Análise termogravimétrica da resina Amberlyst®15



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Através do resultado pode-se observar que a curva TG revela que ocorreu perda de massa em três etapas. A primeira perda de massa próximo de 100 ºC é relativo à água de hidratação. A segunda zona de perda de massa entre 200 e 400 °C pode ser atribuída à dessulfonação térmica do catalisador e a terceira perda de massa próximo de 550 °C é atribuída à degradação da matriz polimérica. A formação de aproximadamente 7% de resíduo pode ser resultado da geração de resíduo carbonoso, com a criação de ligações cruzadas ou aumento do grau de reticulação, resultando na estabilização térmica do material (AUD; et al., 2021; COUTINHO; REZENDE, 2001).

Apesar desse tipo de resina ser muito atraente para aplicação em reações de catálise devido a elevada concentração e uniformidade dos sítios ácidos em sua estrutura, esse material apresenta como desvantagem a baixa estabilidade térmica, que limita o seu uso para temperaturas de trabalho por volta de 150°C. Siril e colaboradores (2008) relataram um estudo da estabilidade térmica por meio de um tratamento hidrotermal seguida de titulação ácido-base com diferentes tipos de Amberlyst®. Dentre as resinas estudadas, a Amberlyst®15, com concentração de sítios ácidos de 4,73 mmol g^{-1}, apresentou perda de 16% de seus sítios quando submetido a temperatura de 180 °C. Já em 220 °C, a acidez da Amberlyst®15 passou a ser 2,70 mmol g^{-1}. Segundo os autores essa diminuição dos sítios ácidos é devido a dessulfonação

térmica, que pode ser observado na Figura 28 (p. 41), onde ocorre uma perda de massa significativa na temperatura de 297 °C.

5.2.4 Determinação da acidez

Para avaliar a influência da acidez do catalisador na reação de cetalização do levulinato de etila com o pentaeritritol foi realizada a análise de acidez superficial. Estudos feitos por Mullen (2010) indicam que reações em que são utilizados catalisadores com acidez moderada a forte resultam em maior seletividade para a formação do grupo cetal.

É complicado quantificar a acidez de catalisadores sólidos, pois a topologia é complexa e podem existir, em simultâneo, sítios ácidos de Brønsted e Lewis de diferentes forças e com densidade de distribuição variada. Por isso, a medida de acidez de sólidos e líquidos não são compatíveis (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Inicialmente, a determinação de acidez foi feita apenas para a Amberlyst®15, uma vez que o CNbM não possui um valor de referência, já o valor de acidez da resina é fornecido pelo fabricante. A primeira metodologia adotada foi a análise de acidez titulável, por meio de reações ácido-base, utilizando-se soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ambas de concentração 0,01 mol L^{-1} e 100 mg do sólido. A quantidade de sítios ácidos dos materiais ($mmol_{H^+}\ g_{sólido}^{-1}$) foi determinada fazendo-se o cálculo da diferença entre o número de mols inicial de NaOH adicionado e o número de mols de HCl consumido na titulação (BRUM et al., 2011). Mas essa metodologia não foi escolhida para determinar a acidez dos materiais, pois os valores encontrados para a resina Amberlyst®15 foram de 2 a 3 vezes maiores que o valor fornecido pelo fabricante, de 4,7 $mmol_{H+}\ g_{sólido}^{-1}$. Uma possibilidade para o ocorrido pode ser a dificuldade de observação do ponto de viragem do indicador, uma vez que a solução passa da coloração rosa para incolor, além disso pode ter ocorrido a incorporação de dióxido de carbono durante a titulação.

Também foi feita a análise de acidez por adsorção e dessorção de piridina, onde seria possível estimar a concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis separadamente, pois interação da piridina com os sítios ácidos geram bandas com frequências de vibração características, que são correlacionadas aos sítios (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Após a execução da metodologia (FAN et al., 2017; LOIOLA et al., 2010), não foram observadas as bandas no espectro de infravermelho, possivelmente devido à baixa impregnação da piridina no sólido, com isso essa metodologia também foi descartada.

A terceira metodologia para determinação da acidez adotada foi a descrita por Freire e colaboradores (2017), onde foram obtidos resultados de acidez para a Amberlyst®15 semelhantes aos fornecidos pelo fabricante, com isso ela também foi adotada para determinar a acidez do CNbM.

A partir da titulação ácido-base o valor encontrado para a acidez da CNbM foi de 0,94 $mmol_{H+}\ g_{sólido}^{-1}$. Não há valores de referência para este tipo de material em específico, mas para realizar uma comparação de valores de acidez, buscou-se na literatura artigos que utilizaram metodologias de titulação ácido-base para a quantificação dos sítios ácidos de Brønsted de redes metalorgânicas (Tabela 3).

Tabela 3- Exemplos de valores de acidez de redes metalorgânicas a partir da utilização de diferentes metodologias de titulação ácido base

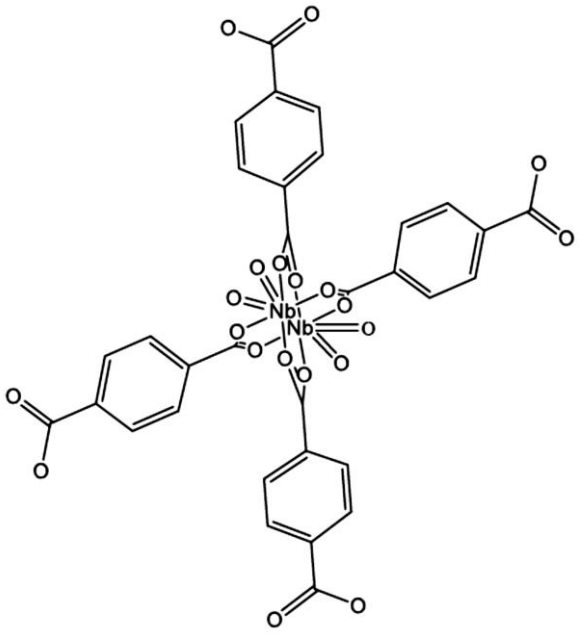
Catalisador	**Acidez/ mmol g^{-1}**	**Metodologia**	**Referência**
CNbM	0,94	0,1 g de CNbM foi misturado a 10 mL de solução de NaCl* 3,42 mol L^{-1} e deixada sob agitação por 30 horas a 25°C. Em seguida a solução foi filtrada e titulada com uma solução de NaOH 0,05 mol L^{-1}.	Autora
MIL-101-SO_3H	1,75	0,2 g de amostra foram misturadas a 5 mL de metanol, deixando em equilíbrio por 2 h e seguida de uma titulação com NaOH.	Xu et al. (2018)
MIL-101(Cr)-SO_3H	1,61	0,2 g de material foi suspenso em solução aquosa saturada de NaCl. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 24 h e o filtrado foi titulado com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}.	Su et al. (2016)
S-IRMOF-3	0,33	100 mg de S-IRMOF-3 foram agitados em 20 mL de solução de NaOH 0,1 N durante 30 min. A quantidade em excesso de base foi então neutralizada pela adição de solução de HCl 0,1 N ao ponto de equivalência da titulação.	Rather e Sissiqui (2019)

* pH da solução: 6

Fonte: Elaborado pela autora

Cada autor apresentado na Tabela 3 (p.43) descreveu a utilização de compostos de coordenação em diferentes tipos de reação. A partir da metodologia utilizada no presente estudo foram quantificados os sítios ácidos de Brønsted, que são originários dos oxigênios centrais ligados ao Nb^{5+}, que podem ser protonados e ao invés de Nb=O pode formar ligações do tipo Nb-OH. O material mesoporoso sintetizado também apresenta sítios de Lewis, são provenientes dos orbitais disponíveis no átomo de nióbio(V) (Figura 29).

Figura 29- Proposta de organização estrutural da CNbM



Fonte: OLIVEIRA (2019)

Xu e colaboradores (2018) relataram em um comunicado que a MOF MIL-101-SO_3H exibiu excelente atividade catalítica para reações de esterificação. Os autores atribuem os resultados principalmente a acidez de Brønsted presente nos grupos sulfônicos do material somado a irradiação de luz que induz na saída do próton da MOF, exibindo atividade mais elevada que o ácido sulfúrico. Su e colaboradores (2016) adotaram metodologia semelhante à utilizada neste trabalho para quantificação da acidez de Brønsted. Os autores estudaram a desidratação de glicose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) usando MOF MIL-101(Cr)-SO_3H. Esse catalisador que continha tanto sítios de Lewis como de Brønsted, devido ao cromo presente na estrutura agiu como um ácido de Lewis catalisando a isomerização da glicose em frutose, enquanto grupo sulfônico foi um eficaz como ácido de Brønsted para a desidratação da frutose e resultando na formação do HMF. Já Rather e Siddiqui (2019) sintetizaram uma estrutura metalorgânica funcionalizada com ácido sulfônico para aplicação em reação de condensação

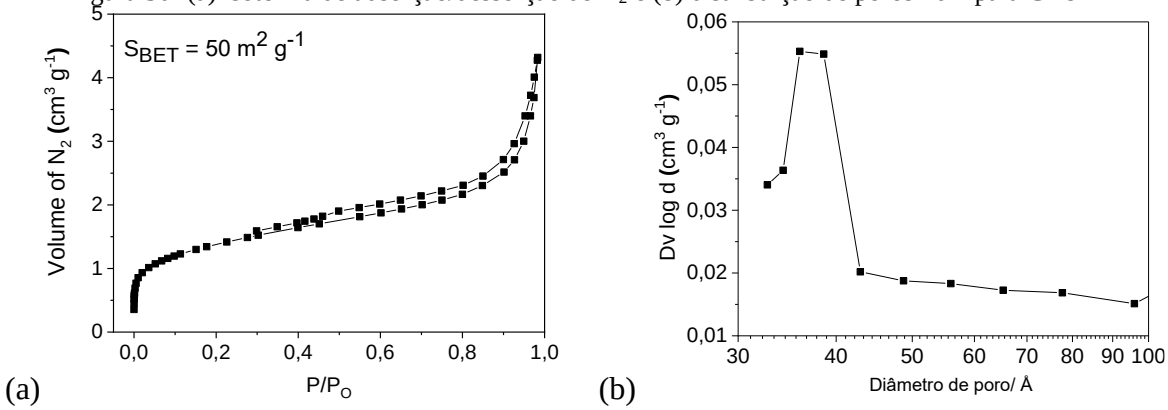
Knoevenagel de vários aromáticos para formação de derivados de acrilonitrila. A funcionalização do catalisador foi feita com o objetivo de aumentar a atividade catalítica e segundo os autores o aumento do grupo sulfônico promoveu a elevação da atividade catalítica devido a maior acidez.

Já para a confirmação da acidez da resina Amberlyst®15 fornecida pelo fabricante de 4,7 $mmol_{H+}\ g_{sólido}^{-1}$, foi feita análise para quantificação dos sítios ácidos de Brønsted por meio de uma titulação ácido-base. O resultado obtido foi de 4,42 $mmol_{H+}\ g_{sólido}^{-1}$, valor próximo daquele informado pelo fabricante. O valor encontrado foi um pouco inferior ao resultado de referência possivelmente devido à interação de alguns sítios ácidos com a água presente no meio. A elevada atividade catalítica da resina catiônica comercial Amberlyst®15 deve-se principalmente à acidez relacionada aos grupos sulfônicos (MANTOVANI et al., 2015).

5.2.5 Avaliação da atividade da CNbM frente à oxidação

De acordo com os resultados das análises de caracterização do catalisador sintetizado à base de nióbio e ácido tereftálico, o material não pode ser considerado uma rede metalorgânica, uma vez que não possui rede cristalina definida, que é uma das características de interesse nos materiais classificados com rede metalorgânica. Também não ocorreu a formação de óxidos de nióbio, pois eles apresentam estrutura cristalina (LOPES et al., 2015). Mas, ele pode ser considerado um polímero de coordenação, pois de acordo com os resultado de análise de área de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) de Oliveira (2019), o sólido apresenta isoterma de adsorção e dessorção do tipo IV, exibindo histerese para a pressão relativa P/P_0 entre 0,2 a 0,4, típico de compostos mesoporoso (Figura 30 (a), p. 46) (MARTINS et al., 2017), área superficial específica de 50 $m^2\ g^{-1}$ e diâmetro do poro majoritariamente em 36 Å (Figura 30 (b), p. 59). A baixa área superficial do CNbM é característica de materiais à base de nióbio (CUNHA et al., 2019).

Figura 30- (a) isoterma de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuição de poros BJH para CNbM



(a) (b)

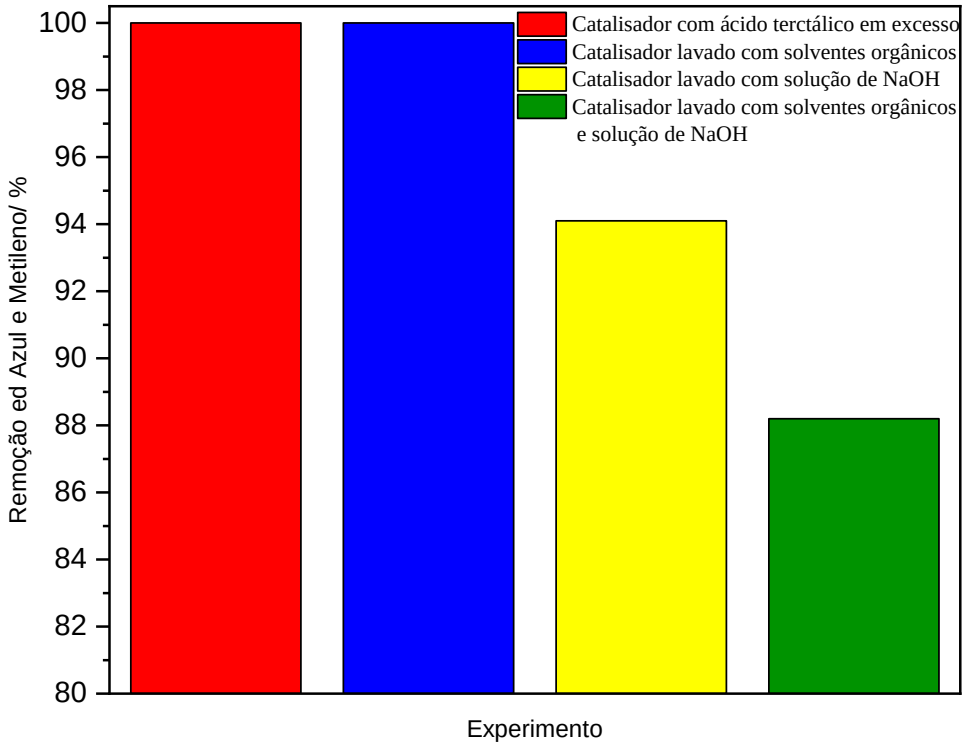
Fonte: OLIVEIRA (2019)

Para avaliar se a retirada do ácido tereftálico em excesso afeta a atividade catalítica do catalisador de nióbio sintetizado, foi efetuada a reação de oxidação do corante azul de metileno na presença do material. Antes da reação de oxidação, os sólidos ficaram em contato com a solução de azul de metileno durante 3 h, para eliminar o efeito de adsorção (OLIVEIRA, 2019). Após o período de adsorção, foi observado que tanto o material que não passou pelo processo de lavagem quanto o lavado com solventes orgânicos, apresentaram baixas taxas de adsorção de 4,2% e 6,3%, respectivamente. Já os materiais que foram tratados com a solução de hidróxido de sódio, apresentaram taxa de adsorção de 76,5% e 82,4%, respectivamente. A elevada taxa de adsorção dos materiais tratados com solução básica pode ter ocorrido devido à desobstrução mais eficiente dos poros do material mesoporoso, contendo ácido tereftálico não complexado. Com isso, é possível que os resultados de BET apresentem uma área superficial do material que a relatada por Oliveira (2019), uma vez que as análises foram feitas com excesso de ácido tereftálico na estrutura do catalisador.

A análise foi realizada com o catalisador à base de nióbio em quatro formas: catalisador com ácido tereftálico em excesso (sem passar por nenhum tratamento para retirada do ácido não complexado), lavado com solventes orgânicos (DMSO, DMF e metanol), lavado com solução de básica ($NaOH_{(aq)}$ 0,10 mol L^{-1}) e lavado com solventes orgânicos e posteriormente a solução de NaOH.

A Figura 31 (p. 60) apresenta um gráfico de barras com a porcentagem de remoção de azul de metileno na presença do catalisador de nióbio e de peróxido de hidrogênio, utilizado como agente oxidante.

Figura 31- Gráfico da atividade do catalisador de nióbio frente a reação de oxidação para remoção de azul de metileno



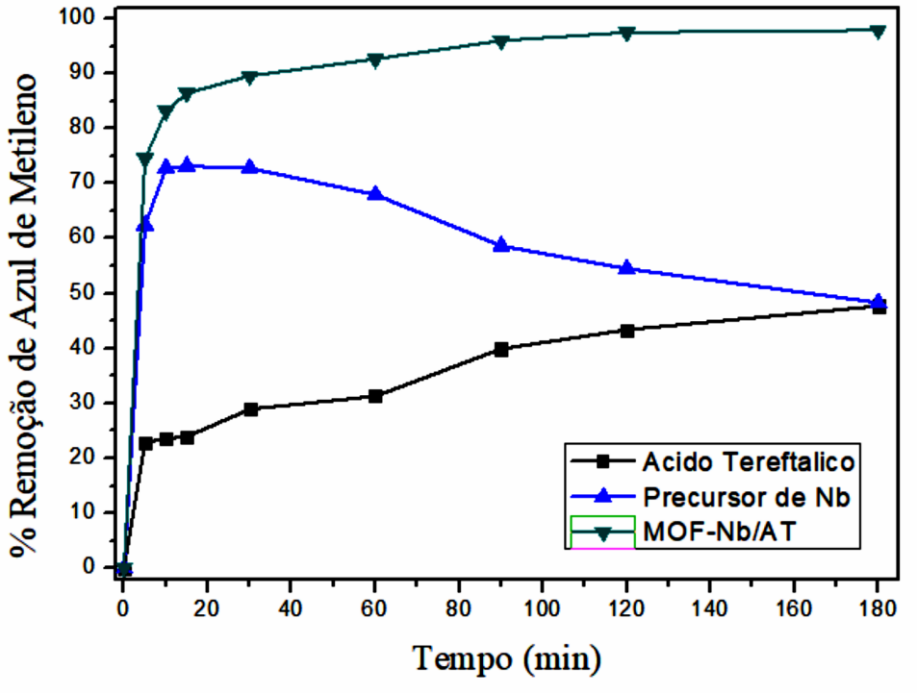
Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

De acordo com a Figura 31, pode-se observar que os catalisadores com ácido tereftálico em excesso e lavado com solventes orgânicos atingiram a remoção de 100% de corante com até 60 minutos de reação. Já o catalisador lavado com solução básica apresentou taxa de remoção de 94% e o lavado com solventes orgânicos e solução básica removeram 88% de corante. Esse resultado indica que os materiais que não foram lavados com solução de hidróxido de sódio, continham ácido tereftálico não complexado disperso, pois normalmente reações de oxidação são catalisadas em meio ácido (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). O excesso de ácido tereftálico favoreceu para que a oxidação ocorresse com maior velocidade se comparado com os materiais que foram lavados com solução de NaOH.

Oliveira (2019) executou o mesmo procedimento para a reação de oxidação do corante azul de metileno, utilizando o mesmo catalisador a base de nióbio, mas sem a retirada do ácido tereftálico em excesso, pois até então não era sabido que havia ácido tereftálico não complexado disperso em sua estrutura, e comparou com a atividade catalítica do catalisador com seus precursores, oxalato amoniacal de nióbio e ácido tereftálico. Segundo a autora, no decorrer de 180 minutos de reação, o catalisador a base de nióbio removeu 98% da solução de AM e seus

percursores apresentaram taxa de remoção de apenas 45% (Figura 32), evidenciando que o catalisador de nióbio possui potencial catalítico superior aos seus precursores.

Figura 32- Cinética de remoção de azul de metileno na presença dos materiais (30 mg) e 300 µL de peróxido de hidrogênio (30%) a temperatura ambiente.

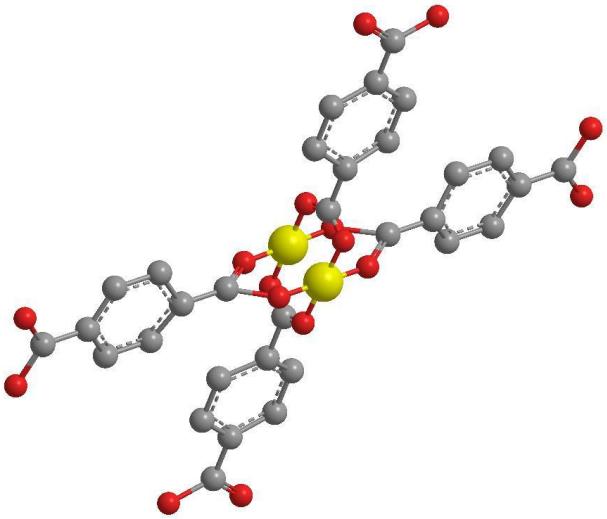


Fonte: OLIVEIRA (2019)

A elevada taxa de remoção do corante aplicando os catalisadores lavados indica que esse processo não afetou o desempenho do catalisador. E foi possível remover o catalisador após a reação, indicando que a estrutura do material sintetizado não foi afetada com a retirada do ácido tereftálico em excesso e que a atividade catalítica é proveniente do catalisador e não do ácido não complexado.

Segundo Oliveira (2019), por meio da análise elementar do material pode-se inferir a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, que indicou 27,23% de C, 2,06% de H e 0,86% de N e a partir desses resultados foi possível propor a fórmula mínima do monômero como sendo $K[NbO_2(C_8H_6O_4)]$ e sua organização estrutural (Figura 33, p. 62).

Figura 33- Proposta de organização do catalisador à base de nióbio e ácido tereftálico utilizando o modelo de bolas



Código de cores: Nb, amarelo; O, vermelho; C, cinza.
Fonte: OLIVEIRA (2019)

5.3 Testes de solubilidade

A avaliação inicial da solubilidade do pentaeritritol foi realizada a 50 ˚C, utilizando-se aproximadamente 1 g do poliálcool em um frasco tipo de vidro de 20 mL, e diversas substâncias como potenciais solventes. Os resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4- Testes de solubilidade para o Pentaeritritol (PE) a 50 °C

Frasco	Massa (PE) /g	Solvente	Volume /mL	Solubilidade
1	1,0129	Levulinato de Etila	7,00	Parcialmente solúvel
2	1,0072	Dimetilsulfóxido	6,00	Solúvel
3	1,0037	Metanol	7,00	Parcialmente solúvel
4	1,0073	Etanol	7,00	Parcialmente solúvel

Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar que o melhor solvente para a solubilização do poliálcool pentaeritritol é o dimetilsulfóxido (DMSO), que proporcionou uma solubilização completa. levulinato de etila, metanol e etanol apresentaram um poder de solvência pouco significativo a 50 ºC.

Dessa forma, verificou-se a solubilidade do substrato levulinato de etila (LE) em DMSO, a 50 °C e verificou-se que ele é bastante solúvel neste solvente, sendo necessários apenas 1,5 mL neste teste (Tabela 5).

Tabela 5- Teste de solubilidade para o levulinato de etila (LE) a 50 °C

Frasco	Volume	Solvente	Volume /mL	Solubilidade
5	1,1156 g (1,10 mL)	DMSO	1,5	Solúvel

Fonte: Elaborado pela autora

O DMSO apresentou ser o melhor solvente e foi utilizado nas reações de cetalização que foram feitas na presença de solvente.

5.4 Reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol

Inicialmente, as reações de cetalização foram realizadas utilizando DMSO como solvente e a razão molar LE/PE era 0,5, ou seja, utilizando levulinato de etila como reagente limitante (FREITAS et al., 2016). Após a reação, esta foi analisada por FT-IR para visualizar a diminuição da intensidade da banda de carbonila presente na função cetona do levulinato de etila na faixa de 1750-1730 cm^{-1} (PAIVA et al., 2015). No recorrer da reação utilizando PE em excesso não ocorreu a formação de água no sistema Dean-Stark, que é um produto formado ao longo da reação de cetalização. Com isso as condições de reação foram alteradas e passou-se a utilizar o éster como reagente em excesso, com a razão molar de LE/PE de 2,5. E posteriormente foi adotada a metodologia de Valsange et al. (2021), que não faz o uso de solventes e a razão molar de LE/PE foi de 2,7. Durante as análises não foi levado em consideração a diferença das reações com razão molar de 2,5 e 2,7, uma vez que as concentrações são próximas. Durante o trabalho foi avaliado o efeito do levulinato de etila como reagente limitante e em excesso.

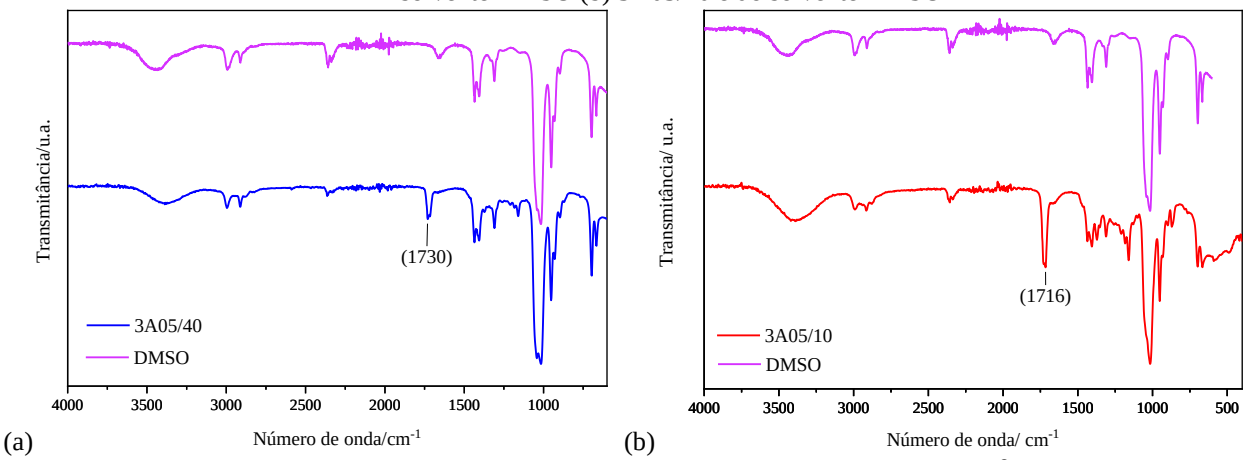
Após a realização de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol na presença de um catalisador ácido heterogêneo (A15 ou CNbM), sem e com a utilização de solvente, os produtos de reação foram analisados por ESI-MS. Foram identificadas as massas dos principais íons moleculares formados durante a reação de cetalização e do material de partida levulinato de etila.

5.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A reação de cetalização foi verificada por meio da análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Por meio dessa análise era esperado monitorar o desaparecimento da carbonila presente na função cetona do levulinato de etila, resultante da reação desse grupo com o álcool presente na solução, promovendo a formação do grupo cetal na estrutura da molécula.

A reação 3A05/40, utilizando 40 mL de solvente, razão molar LE/PE 0,5 e 3% de Amberlyst®15 como catalisador, exibiu espectro de FT-IR muito semelhante ao espectro do solvente DMSO (Figura 34 (a)), sendo um interferente na análise, devido a sobreposição das bandas. Por isso, foi realizada nova análise com o mínimo de solvente possível que solubilizasse todo pentaeritritol presente na solução (reação 3A05/10). Após realização de testes de solubilidade, o volume mínimo para dissolver 3,80 g a 110 °C foi 10,0 mL de DMSO. Com a diminuição do solvente foi observada uma menor da interferência do espectro por parte do DMSO (Figura 34 (b)) e também se observou que a banda referente à carbonila em 1716 cm^{-1} apresentou maior intensidade na reação 3A05/10 se comparado a reação 3A05/40, indicando que a carbonila presente na reação 3A05/40, em que foi realizada com maior volume de solvente, foi mais reativa.

Figura 34- Espectro de absorção na região do infravermelho da reação de cetalização (a) 3A05/40 e do solvente DMSO (b) 3A05/10 e do solvente DMSO



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Segundo Paiva (2015), moléculas que possuem grupos cetais geram quatro bandas fortes na região entre 1200 e 1020 cm^{-1}, mas essas bandas quase nunca são conclusivas. Devido a essas bandas ficarem na mesma região de estiramento da ligação C-O do álcool PE

e do éster LE, as bandas características presentes no espectro na região de 1200 e 1020 cm^{-1} não foram conclusivas para verificação da formação de cetal.

Também foram feitas análises para as reações com catalisador de nióbio, que exibiram resultados semelhantes das reações utilizando resina catiônica. Para as reações com razão molar LE/PE 2,5 os espectros obtidos foram semelhantes ao precursor levulinato de etila, reagente em excesso. Com isso não foi possível obter informações que evidenciam a ocorrência de reação por meio da observação da diminuição da intensidade da banda em 1717 cm^{-1}, referente a ligação C=O da função cetona e por isso foi utilizada outra técnica para caracterização dos produtos de reação.

5.4.2 Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS)

A técnica de espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) permite obter informação sobre a estrutura molecular de um composto a partir da ionização e fragmentação da molécula em íons. As espécies do analito são ionizadas em solução e transferidas para fase gasosa como espécies isoladas, podendo ser na forma de moléculas protonadas (modo positivo), desprotonadas (modo negativo) ou com a adição de outros íons como Na^+, K^+, Cl^-, formando adutos. No espectrômetro de massas os íons são separados de acordo com suas razões massa carga (*m/z*). A técnica de ESI-MS é útil para estudar moléculas de elevada massa molecular, bem como a presença de grupos ionizáveis. Além disso, possui alta sensibilidade e seletividade, é de fácil utilização e requer baixa quantidade de amostra para análise. Nessa técnica, a intensidade do sinal do analito não depende exclusivamente da concentração da amostra, pois a formação do íon aduto depende do grau de ionização do analito, assim como a estabilidade do íon formado (PAIVA et al., 2015).

Por meio da análise de espectrometria de massas com ionização por *electrospray* em modo positivo ESI-(+)-MS, foram analisadas amostras da reação de cetalização assim como seus percursores, pentaeritritol e levulinato de etila. As amostras das reações de cetalização analisadas, assim como as condições reacionais, estão descritas na Tabela 6 (p. 66).

Tabela 6- Amostras analisadas por ESI-(+)-MS e as condições experimentais

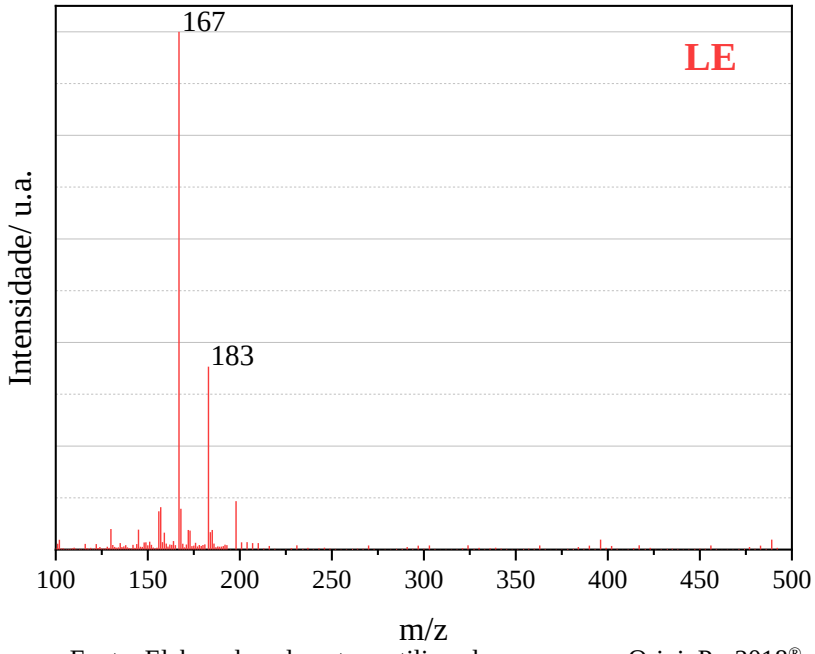
Análise	Catalisador	Proporção de catalisador/ %	Volume de solvente/ mL	Razão molar LE/PE
3A05/10	Amberlyst®15	3,0	10,0	0,5
1A25/10	Amberlyst®15	1,0	10,0	2,5
1A27/00	Amberlyst®15	1,0	-	2,7
1A25/40	Amberlyst®15	1,0	40,0	2,5
3C05/10	CNbM	3,0	10,0	0,5
1C25/10	CNbM	1,0	10,0	2,5
1C27/00	CNbM	1,0	-	2,7
1C25/40	CNbM	1,0	40,0	2,5
3C25/10	CNbM	3,0	10,0	2,5

Fonte: Elaborado pela autora

Primeiramente, foram feitas análise dos precursores levulinato de etila (LE) e pentaeritritol (PE). No espectro ESI-(+)-MS do LE (Figura 35, p. 67) os sinais que apresentaram maior abundância foram *m/z* 167 e 183 e podem ser atribuídos aos adutos de sódio e potássio, respectivamente. Já no espectro do PE não foi possível identificar os sinais característicos, devido à baixa intensidade de sinal pela baixa capacidade de ionização do álcool.

Durante as análises foi observada a presença de adutos de íon sódio e/ou potássio em todos os resultados, possivelmente provenientes de resíduos de detergentes catiônicos, usado na lavagem dos *vials* em que as amostras foram armazenadas e de resíduos de outras amostras no equipamento.

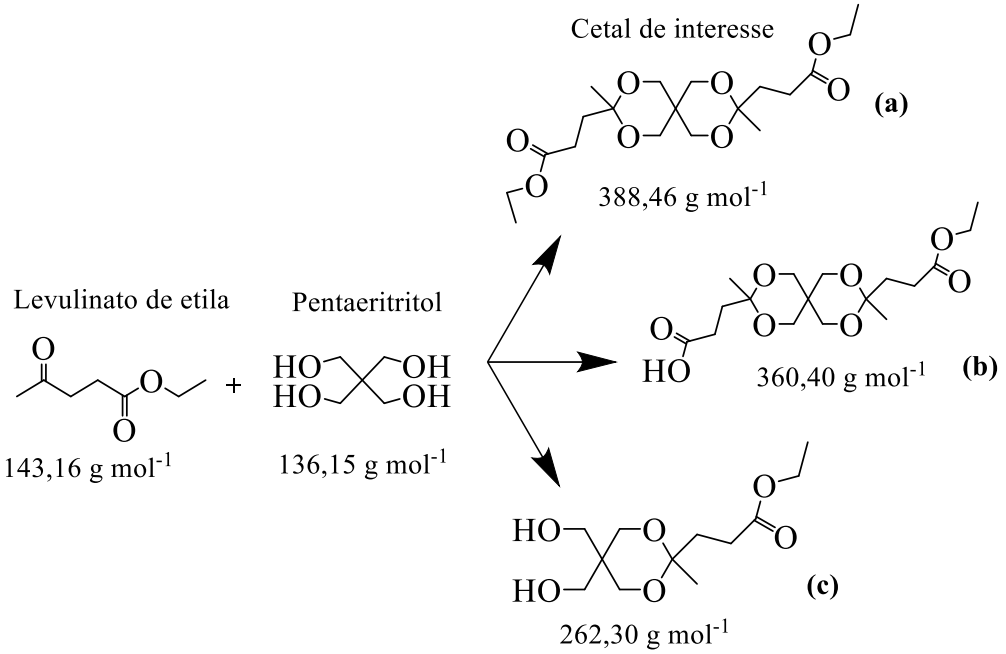
Figura 35- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Para as reações de cetalização é observado o sinal em *m/z* 411, que foi atribuído ao cetal de interesse com a formação de um aduto de sódio, uma vez que o cetal possui massa molar de 388,46 g mol^{-1} (Figura 36 (a), p. 68). Já o sinal com *m/z* 285 pode ser relacionado a formação de um monocetal (Figura 36 (c), p.68) com a formação de aduto de sódio. Dentre os espectros obtidos também foi observado o sinal de *m/z* 383, que possivelmente é devido à hidrólise de um dos grupos éster com formação de um ácido com aduto de sódio (Figura 36 (b), p. 68). Em todas as reações foi formado o íon aduto *m/z* 437, um subproduto de reação que não foi identificado, mas foi observado que quanto maior a intensidade do íon de monocetal de *m/z* 285, maior a intensidade do sinal desse subproduto, com isso sua formação possivelmente está relacionada a presença do monocetal.

Figura 36- Esquema da reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol com possíveis produtos gerados: (a) cetal de interesse, (b) cetal hidrolizado (c) monocetal



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa ChemDraw Professional 16.0®

Por meio da técnica de ESI-(+)-MS não é possível relacionar diretamente a quantidade de produto formado com a intensidade do sinal no espectro, pois, como foi dito anteriormente, a intensidade do sinal do analito não depende exclusivamente da concentração da amostra, mas também da estabilidade do íon formado, assim como do grau de ionização do analito (PAIVA et al., 2015). Mas para analisar as reações é possível realizar uma comparação da abundância relativa entre sinais iguais e avaliar a reatividade da reação.

Foi realizada a correlação entre as intensidades dos sinais do produto cetal de *m/z* 411 (Figura 36 (a)) e do reagente levulinato de etila de *m/z* 167, chamado de razão I_P/I_R, onde quanto maior o valor dessa razão maior a extensão da reação. Também foi calculada a razão da intensidade do sinal do subproduto monocetal de *m/z* 285 (Figura 36 (c)) em relação a intensidade do produto cetal de *m/z* 411, chamada de razão I_{Sp}/I_P, para avaliar a proporção de subproduto monocetal em relação a formação do cetal de interesse, onde quanto maior o valor dessa razão, maior a proporção de monocetal formado e menos efetiva foi a reação para formação do cetal de interesse. Os valores para as razões I_P/I_R e I_{Sp}/I_P foram descritos na Tabela 7 (p. 69).

Tabela 7- Comparação da intensidade dos sinais da análise de ESI-MS

Experimento	I_P/I_R	I_{Sp}/I_P
3A05/10	0	0
1A25/10	3,45	0,46
1A27/00	2,50	0,32
1A25/40	0,86	1,39
3C05/10	0,94	3,13
1C25/10	4,76	0,36
1C27/00	1,49	0,41
1C25/40	0,73	1,49
1C25/10	1,32	1,22

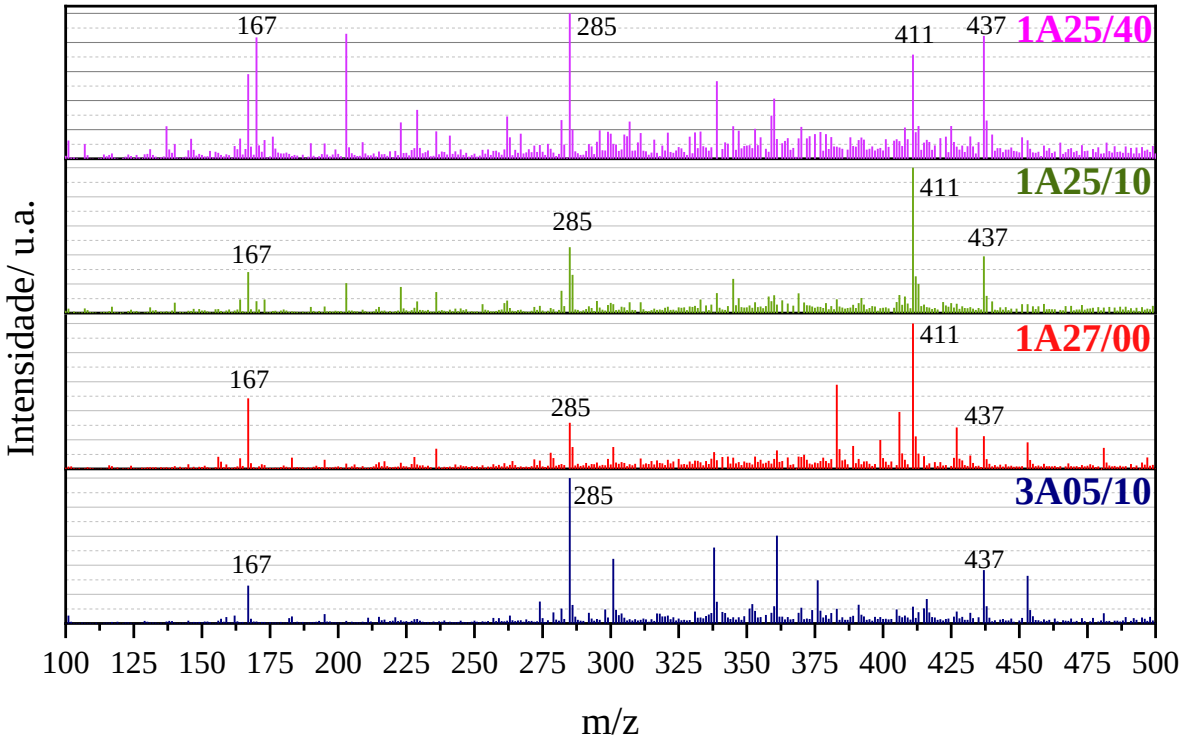
Legenda: I_P: Intensidade do sinal do produto cetal de *m/z* 411; I_R: Intensidade do sinal do reagente levulinato de etila de *m/z* 167; I_{Sp}: Intensidade do subproduto monocetal de *m/z* 285
Fonte: Autora

Os espectros de ESI-(+)-MS foram analisados, inicialmente, por meio de uma comparação entre as reações utilizando o mesmo catalisador e alterando os parâmetros: concentração de catalisador, razão molar LE/PE e volume de solvente. Posteriormente, foi avaliado qual catalisador exibiu melhor desempenho na reação de cetalização. Também foi feita a análise de espectrometria de massas em Tandem com ionização por *electrospray* (ESI-MS/MS) da fragmentação do íon aduto de *m/z* 411 de modo corroborar com a proposta do produto formado.

5.4.3 Avaliação dos resultados de ESI-MS

A Figura 37 (p. 70) apresenta o espectro das amostras obtidas após a reação de cetalização do levulinato de etila com o pentaeritritol utilizando 1% e 3% de Amberlyst®15 como catalisador, o levulinato de etila como reagente em excesso e como limitante e variando o volume de solvente DMSO em 0, 10,0 e 40,0 mL. Os sinais observados no espectro foram o íon de *m/z* 166, 285 e 411, referentes ao LE, ao monocetal e ao cetal de interesse, respectivamente.

Figura 37- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização utilizando o catalisador Amberlyst®15



Legenda: **1A25/40**- 1% A15, 40,0 mL DMSO, razão LE/PE 2,5; **1A25/10**- 1 % A15, 10,0 mL DMSO, razão LE/PE 2,5; **1A27/00**- 1 % A15, 0,0 mL DMSO, razão LE/PE 2,7; **3A05/10**- 3 % A15, 10,0 mL DMSO, razão LE/PE 0,5

Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Para as reações 1A25/40, 1A25/10 e 1A27/00 (Figura 37), onde as concentrações de catalisador foram de 1% e razão molar LE/PE semelhantes, foi possível analisar o efeito da variação da quantidade de solvente na reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol. Os valores de I_P/I_R para as reações 1A25/40, 1A25/10, 1A27/00 foram 0,86, 3,45 e 2,5, respectivamente, indicando que a reação na qual se utilizou 10,0 mL de solvente foi a mais reativa, apresentando maiores chances de formação do cetal de interesse. Já a reação 1A25/40, em que foi utilizado 40,0 mL de DMSO, possui menor valor de I_P/I_R e maior valor de I_{Sp}/I_P, pois foi a que apresentou menor intensidade do íon referente ao cetal de interesse e maior intensidade do íon relacionado a formação do monocetal, produto secundário. Além disso, é possível observar que, dentre as três reações analisadas, a reação utilizando 40,0 mL de DMSO exibiu maior quantidade de subprodutos formados.

Analisando as reações 1A25/10 e 1A27/00 (Figura 37), que foram feitas com 10,0 e 0 mL de solvente, respectivamente, é possível realizar uma comparação entre a abundância relativa dos sinais *m/z* 411 e 167, referentes aos sinais do produto de reação e o éster precursor, e inferir que a reação 1A25/10 foi mais reativa, pois a diferença da abundância relativa entre os

sinais, calculada pela razão I_P/I_R é maior para a reação 1A25/10 com o valor de 3,45, enquanto a reação 1A27/00 apresentou a razão I_P/I_R 2,50. Além disso, pode-se observar que a reação 1A25/10 possui menor quantidade de sinais de íons moleculares, indicando menor formação de subprodutos. De acordo com a análise dos espectros, a presença do solvente, auxilia na efetividade da reação de cetalização, com a formação de menor quantidade de subprodutos e maior abundância relativa do íon aduto do cetal.

Na reação 3A05/10, onde foi utilizado 3% de A15, razão molar de 0,5 entre LE/PE e empregado 10 mL de solvente, o íon que apresentou maior intensidade foi o de *m/z* 285, que representa o monocetal. Esse espectro foi o único que o sinal do íon *m/z* 411, referente ao cetal de interesse, não pode ser identificado devido à baixa intensidade, ficando na região de ruído. Também durante a reação não foi observada a presença formação de uma fase líquida no Dean-Stark, que é mais um indício de que a reação esperada não ocorreu.

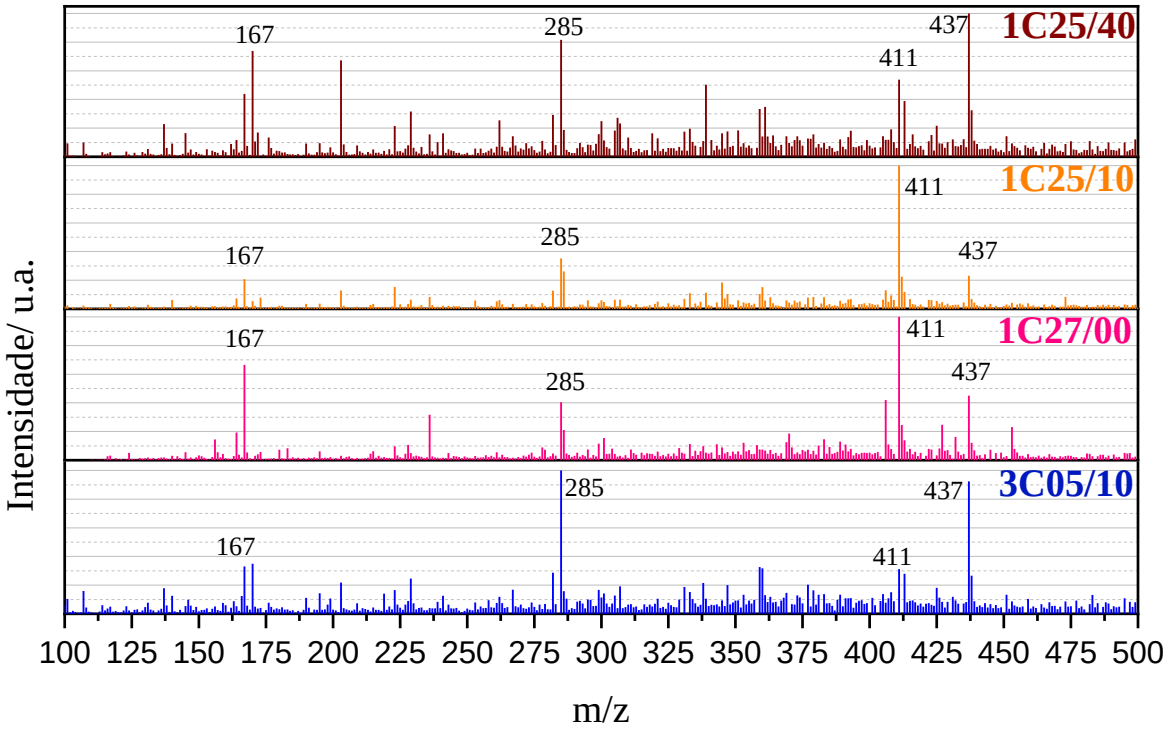
A Figura 38 (p. 72) apresenta o espectro das amostras obtidas após a reação de cetalização do levulinato de etila com o pentaeritritol utilizando 1 e 3% de carboxilato de nióbio mesoporoso como catalisador, variando o LE como reagente limitante e em excesso e utilizando DMSO como solvente nos volumes de 0, 10,0 e 40,0 mL. Assim como nas reações utilizando a A15, os íons moleculares observados no espectro foram os íons de *m/z* 166, 285 e 411, referentes ao LE, ao monocetal e ao cetal de interesse, respectivamente.

As reações utilizando o catalisador CNbM apresentaram resultados semelhantes quando comparados com as reações em que foi empregue a resina catiônica como catalisador. Analisando as reações 1C25/40, 1C25/10 e 1C27/00 em que foram utilizadas 1 % de catalisador, razão molar LE/PE de 2,5 e 2,7 e variou-se a quantidade de solvente em 0, 10,0 e 40,0 mL, pode-se observar que a reação 1C25/40 que foi usado 40,0 mL de DMSO e LE em excesso, apresentou maior quantidade de sinais de íons moleculares entre as três reações citadas, exibiu valor I_P/I_R de 0,73, enquanto as reações 1C25/10 e 1C27/00, resultaram nos valores I_P/I_R de 4,76 e 1,49, respectivamente, ou seja, a reação utilizando o catalisador CNbM e 40,0 mL de DMSO resultou em uma menor abundância relativa entre os íons de *m/z* 411 e 167, sendo a reação de menor reatividade. A reação 1C25/40 também apresentou o maior valor I_{SP}/I_P de 1,49, enquanto as reações, 1C25/10 e 1C27/00 exibiram valores de 1,71 e 0,41 respectivamente, revelando que a reação de cetalização utilização 40,0 mL de solvente, 1% de CNbM e razão molar LE/PE de 2,5 favorece a formação de monocetal frente à formação do cetal de interesse.

Assim como a reação na presença da resina, comparando as reações 1C25/10 utilizando 10,0 mL de solvente e 1C27/00 que foi feita na ausência de solvente, a reação que utilizou 10,0

mL de DMSO foi a que apresentou maior reatividade devido ao maior valor da abundância relativa entre os sinais dos íons moleculares *m/z* 411 e 167, com I_P/I_R de 4,76, enquanto a reação sem solvente exibiu valor I_P/I_R de 1,49.

Figura 38- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização utilizando o catalisador carboxilato de nióbio mesoporoso



Legenda: **1C25/40**- 1% CNbM, 40,0 mL DMSO, razão LE/PE 2,5; **1C25/10**- 1 % CNbM, 10,0 mL DMSO, razão LE/PE 2,5; **1C27/00**- 1 % CNbM, 0,0 mL DMSO, razão LE/PE 2,7; **3C05/10**- 3 % CNbM, 10,0 mL DMSO, razão LE/PE 0,5

Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

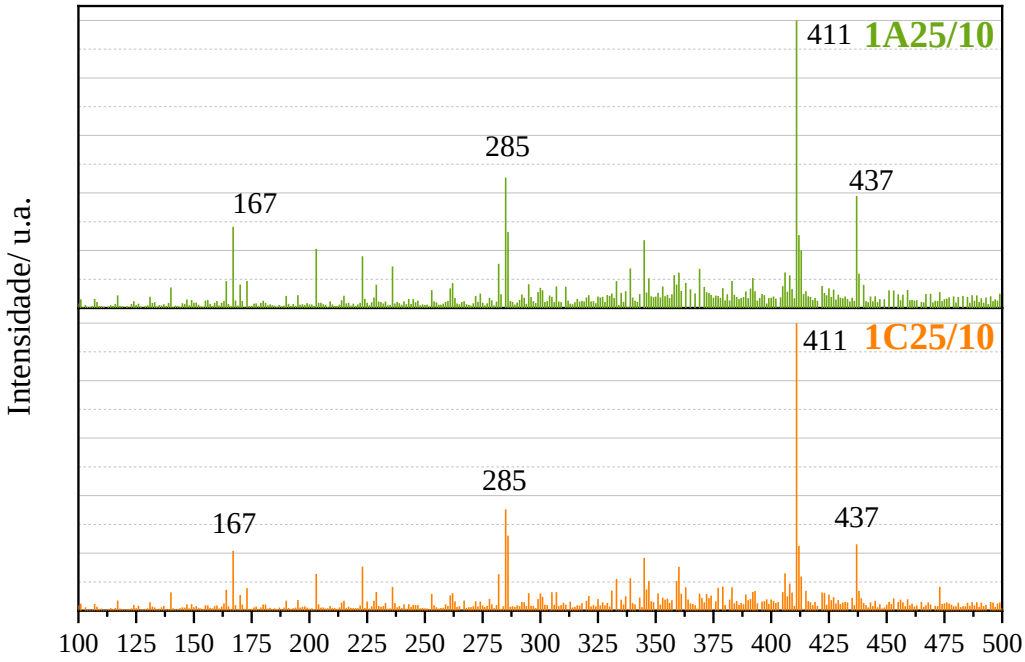
Dentre os espectros apresentados na Figura 38, a reação 3C05/10, em que foi utilizado 3% de CNbM, razão molar de 0,5 entre LE/PE e empregado 10,0 mL de DMSO, foi a que apresentou maior valor na razão I_{Sp}/I_P, de 3,13, indicando que essas condições de reação favorecem a formação do monocetal, produto indesejado frente a formação do cetal. E, assim como a reação utilizando a A15, durante a reação não foi observada a formação de líquido no Dean-Stark, que é um indício que, se ela ocorreu, possivelmente foi em baixa extensão.

5.4.3 Comparação entre os melhores resultados de ESI-MS

Analisando-se os espectros de ESI-MS, dentre as reações de cetalização, a síntese que apresentou melhores resultados em relação à maior abundância relativa para formação do

produto de interesse e baixa abundância relativa para produção de subproduto, tanto utilizando a resina quanto o carboxilato, foram as reações utilizando 1% de catalisador, 10,0 mL de solvente e razão molar LE/PE de 2,5 (Figura 39).

Figura 39- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização 1A25/10 e 1C25/10



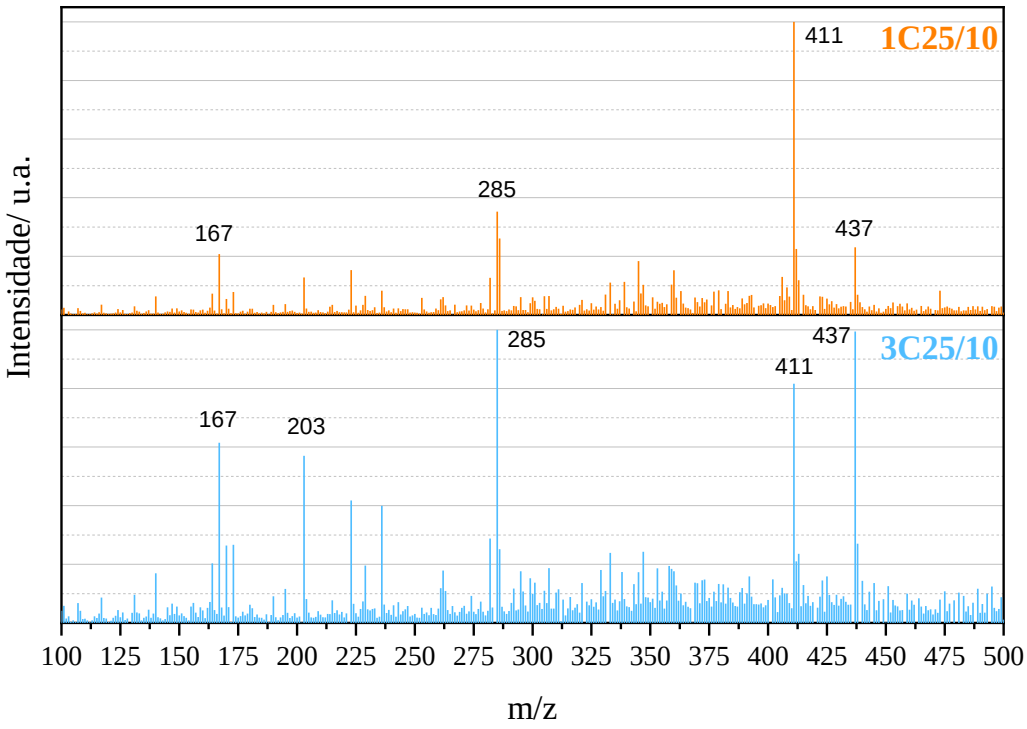
Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Ao analisar os espectros ESI-(+)-MS da Figura 39, pode-se observar que os sinais referentes aos subprodutos, como o íon do monocetal em *m/z* 285, apresentaram maior intensidade na reação 1A25/10, onde foi utilizada a resina Amberlyst®15 como catalisador. E a razão I_{Sp}/I_P também foi maior para essa reação, apresentou valor de 0,46, enquanto a reação 1C25/10 exibiu razão I_{Sp}/I_P de 0,36, indicando que a reação utilizando a resina foi mais reativa para formação do subproduto monocetal.

Comparando a abundância relativa dos sinais do produto cetal e do precursor levulinato de etila, que possuem razão de *m/z* 411 e 167, respectivamente, é possível inferir que a reação 1C25/10, utilizando como catalisador o carboxilato de nióbio, foi mais reativa, apresentando valor de razão I_P/I_R 4,76, enquanto a reação 1AC25/10 exibiu valor de 3,45.

Também foi avaliada a influência da concentração de catalisador (Figura 40, p. 74), onde foi variado nas proporções de 1 e 3% em massa e mantidos os parâmetros da reação 1C25/10, que exibiu melhores condições reacionais para a formação do cetal de interesse frente as demais condições aplicadas neste trabalho.

Figura 40- Espectros de ESI-(+)-MS do éster precursor levulinato de etila e das amostras das reações de cetalização 1C25/10 e 3C25/10



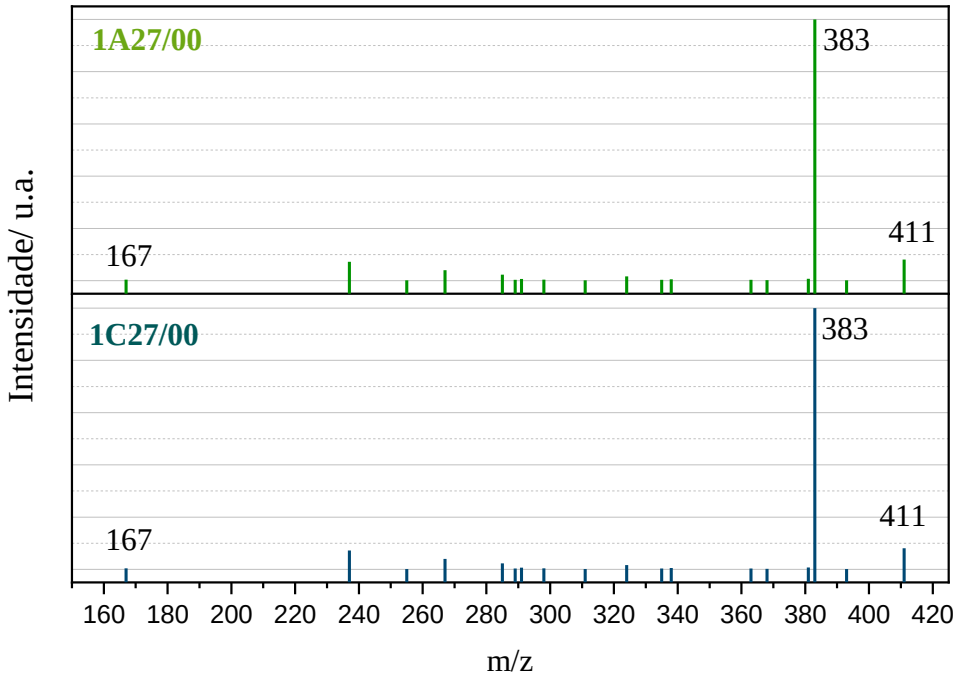
Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Comparando as reações 1C25/10 e 3C25/10 na figura acima, onde ocorre a variação da concentração de catalisador, pode-se observar que a reação 3C25/10, em que foi utilizado 3% em massa de catalisador, apresentou maior quantidade de íons formandos, indicando maior proporção de subprodutos comparado a reação 1C25/10, em que foi utilizado 1% de catalisador. A reação em que foi feita com maior proporção de catalisador também apresentou menor razão I_P/I_R de 1,32 se comprada a reação com menor porcentagem de catalisador, que foi de 4,76, indicando que a reação com 3% de catalisador em massa foi menos efetiva. Esse resultado pressupõe que a velocidade da reação interfere na formação do cetal de interesse.

5.4.4 Análise de ESI-MS/MS da fragmentação do íon aduto de *m/z* 411

Durante as análises de ESI-MS, foi realizada a fragmentação do íon *m/z* 411, das amostras 1A27/00 e 1C27/00 (Figura 41, p. 75), as reações foram escolhidas por terem sido as primeiras amostras a serem analisadas por ESI-MS.

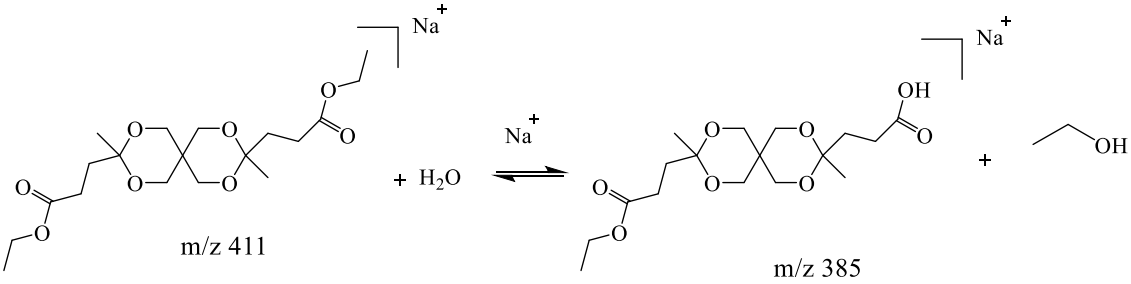
Figura 41- Espectros de ESI-(+)-MS/MS da fragmentação do íon aduto de *m/z* 411 das reações 1A27/00 e 1C27/00



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Nos espectros acima o principal fragmento do íon de *m/z* 411 formado foi íon de *m/z* 383, que possivelmente proveniente da hidrólise do cetal com a perda de -CH_2CH_3 (Figura 42) e formação de um ácido com adulto de sódio.

Figura 42- Reação de hidrólise do cetal e formação de ácido com adulto de sódio



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa ChemDraw Professional 16.0®

Na Figura 41 também foi observado a formação do fragmento de *m/z* 167, que é o íon aduto referente ao precursor levulinato de etila. O padrão de fragmentação do íon de razão *m/z* 411 indica que houve a formação do cetal, tanto utilizando a Amberlyst®15 como o catalisador carboxilato de nióbio mesoporoso.

6. CONCLUSÕES

Por meio da reação de cetalização do levulinato de etila com o pentaeritritol, utilizando catalisadores heterogêneos distintos: um material mesoporoso à base de nióbio e tereftalato e a resina catiônica comercial Amberlyst®15, foi possível sintetizar uma molécula que possui características do cetal de interesse.

O catalisador CNbM foi sintetizado utilizando o processo de refluxo e por meio das análises de caracterização do material, foi possível observar evidências da ocorrência da ligação metal-ligante, com características de uma estrutura amorfa e que apresenta mesoporos, propriedades estas que contribuem para a aplicação em reações catalíticas, que foram evidenciadas no teste de oxidação do corante azul de metileno.

Dentre os solventes testados para aplicação na síntese de cetalização, o DMSO foi o escolhido por apresentar maior eficiência na solubilização dos substratos.

As condições de reação de cetalização que apresentaram melhores resultados, de acordo com as análises de ESI-MS, foram as que utilizaram 1 % de catalisador, 10,0 mL de solvente e razão mássica LE/PE de 2,5, tanto utilizando o catalisador mesoporoso quanto a resina catiônica.

A técnica de caracterização FT-IR não foi a mais adequada para caracterização dos produtos, não sendo conclusiva para a identificação da formação do cetal. As análise de ESI-(+)-MS indica que houve a formação do cetal de interesse com um aduto de sódio, exibindo sinal em *m/z* 411. Após a fragmentação desse íon houve a formação do íon aduto referente ao precursor levulinato de etila, indicativo de que houve a formação do cetal. E de acordo com os espectros de ESI-MS o catalisador à base de nióbio CNbM apresentou ser mais eficiente para reações de cetalização, se comparado a resina A15, exibindo maior reatividade devido à maior valor da abundância relativa entre os sinais dos íons *m/z* 411 e 167 e menor quantidade de sinais relacionados a subprodutos.

Para dar continuidade ao estudo da reação de cetalização do levulinato de etila com pentaeritritol que foi apresentada nesse trabalho deve-se realizar a purificação do cetal para a quantificação e caracterização do produto formado por FT-IR e RMN H^1.

REFERÊNCIAS

AL-SHAAL, M. G. et al. Catalytic upgrading of α-angelica lactone to levulinic acid esters under mild conditions over heterogeneous catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 12, p. 5168–5173, 2015.

ALAM, M. I.; SAHA, B. Catalysis for the Production of Sustainable Chemicals and Fuels from Biomass. **Sustainable Catalytic Processes**, p. 99–123, 2015.

AMARASEKARA, A. S. et al. A comparison of homogeneous and heterogeneous Brønsted acid catalysts in the reactions of meso-erythritol with aldehyde/ketones. **Applied Sciences**, v. 1, n. 3, p. 1–8, 2019.

AMARASEKARA, A. S.; ANIMASHAUN, M. A. Acid Catalyzed Competitive Esterification and Ketalization of Levulinic Acid with 1,2 and 1,3-Diols: The Effect of Heterogeneous and Homogeneous Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 146, n. 9, p. 1819–1824, 2016.

AMARASEKARA, A. S.; HAWKINS, S. A. Synthesis of levulinic acid-glycerol ketal-ester oligomers and structural characterization using NMR spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 2451–2457, 2011.

ANDRADE, J. C. S. O Uso de Pentaeritritol na Fabricação de Resina Alquídicas. **Química Nova**, v. 9, n. 4, p. 288–292, 1986.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5. ed. Porto Alegre, p. 1028, 2007.

ATKINS, P.; KEELER, J.; PAULA, J. DE. **Atkins' Physical Chemistry**. 11ª ed. Oxford, p. 646, 2018.

AUD;, B. N. et al. Modificação química do polipropileno através da introdução de grupos sulfônicos para aplicação como catalisador em reações de esterificação. **Quimica Nova**, v. 44, n. 4, p. 415–424, 2021.

BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers. **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. DOS. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Quimica Nova**, v. 40, n. 6, p. 650–655, 2017.

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. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010.

BROWN, W. H. et al. **Organic Chemistry**. 6ª ed. Belmont: Cengage Learning Brooks/Cole, 2012.

BRUM, S. S. et al. Esterification of fatty acids using sulfated zirconia and composites activated carbon/sulfated zirconia catalysts. **Quimica Nova**, v. 34, n. 9, p. 1511–1516, 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

COPENOR, C. P. DO N.-. **Pentaeritritol - Informações técnicas**. Disponível em: <http://www3.copenor.com.br/site/index.php/pentainformacoestecnicas/>. Acesso em: 20 abr. 2020.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. **Polímeros**, v. 11, n. 4, p. 222–233, 2001.

CUNHA, T. T. DA et al. Multifunctional Nb-Cu nanostructured materials as potential adsorbents and oxidation catalysts for real wastewater decontamination. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 23, p. 9134–9144, 2019.

DENG, D. et al. Solubilities of carbon dioxide in five biobased solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 1, p. 104–111, 2015.

DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M.; RUVOLO FILHO, A. C. Despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 334–341, 2008.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. An overview of the different types of catalysts in organic synthesis. **Revista Virtual de Quimica**, v. 4, n. 6, p. 840–871, 2012.

DOMÍNGUEZ-BARROSO, V. et al. Continuous-flow process for glycerol conversion to solketal using a brönsted acid functionalized carbon-based catalyst. **Catalysts**, v. 9, n. 7, p. 609(14), 2019.

DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.

DUTRA, R. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Nova Metodologia para Identificação de Componentes em Tintas Comerciais. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 273–279, 2002.

EMBRAPA. **Brasil coordena consórcio internacional para o desenvolvimento de bioprodutos à base de resíduos agrícolas**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/49620394/brasil-coordena-consorcio-internacional-para-o-desenvolvimento-de-bioprodutos-a-base-de-residuos-agricolas>. Acesso em: 1 mai. 2020.

FAN, H. L. et al. Cu-based metal–organic framework/activated carbon composites for sulfur compounds removal. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 394–402, 2017.

FEI, H. et al. Synthesis, characterization, and catalytic application of a cationic metal-organic framework: Ag2(4,4′-bipy)2(O 3SCH2CH2so3). **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 6, p. 2027–2032, 2010.

FERREIRA, J. A.; TAHERZADEH, M. J. Improving the economy of lignocellulose-based biorefineries with organosolv pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 299, n. October 2019, p. 122695, 2020.

FLORES, J. G.; DELGADO-GARCÍA, R.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. Semiamorphous Fe-

BDC: The missing link between the highly-demanded iron carboxylate MOF catalysts. **Catalysis Today**, v. 390–391, n. November 2021, p. 237–245, 2022.

FONSECA, T. G.; DE ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Reciclagem Química do PET Pós-consumo: Caracterização Estrutural do Ácido Tereftálico e Efeito da Hidrólise Alcalina em Baixa Temperatura. **Polimeros**, v. 24, n. 5, p. 567–571, 2014.

FREIRE, M. A. et al. Acid-catalyzed liquid-phase alkylation of phenol with branched and linear olefin isomers. **Catalysis Today**, v. 289, p. 192–203, 2017.

FREITAS, F. A. et al. Heterogeneous catalysis for the ketalisation of ethyl levulinate with 1,2-dodecanediol: Opening the way to a new class of bio-degradable surfactants. **Catalysis Communications**, v. 73, p. 84–87, 2016.

FREM, R. C. G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Quimica Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

GANGU, K. K. et al. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. **Inorganica Chimica Acta**, v. 446, p. 61–74, 2016.

GFBIOCHEMICALS. **Levulinic acid is a recognized versatile platform molecule to address a large market potential**. Disponível em: <http://www.gfbiochemicals.com/products/>. Acesso em: 1 dez. 2019.

GHANBARI, T.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO2 adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 707, p. 135090, 2020.

GOMES, B. L. DE O. **Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila e γ-valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

GOMOLLÓN-BEL, F. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World. **Chemistry International**, v. 42, n. 4, p. 3–9, 2020.

GREEVES, J.; NICK, C.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2. ed. United States: Oxford University Press Inc., p. 431,2012.

GUNDUZ, H. et al. Amberlyst-15 catalyzed Michael addition of β-dicarbonyl compounds to the enones and unexpected ring closure products. **Tetrahedron**, v. 73, n. 30, p. 4335–4340, 2017.

GUPTA, D.; KUNDU, S.; SAHA, B. Efficient dual acidic carbo-catalyst for one-pot conversion of carbohydrates to levulinic acid. **RSC Advances**, v. 6, n. 102, p. 100417–100426, 2016.

HARMER, M. A.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 45–62, 2001.

HAYES, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1–2, p. 138–151, 2009.

HE, C.; LIU, D.; LIN, W. Nanomedicine Applications of Hybrid Nanomaterials Built from Metal-Ligand Coordination Bonds: Nanoscale Metal-Organic Frameworks and Nanoscale Coordination Polymers. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 19, p. 11079–11108, 2015.

HOU, C. C.; XU, Q. Metal–Organic Frameworks for Energy. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 23, p. 1801307(18), 2018.

JOSEPH, L. et al. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 928–946, 2019.

JOSHI, H. et al. Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3262–3266, 2011.

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. March 2017, p. 340–362, 2018.

KOBAYASHI, H.; OHTA, H.; FUKUOKA, A. Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 5, p. 869–883, 2012.

KYLE, R. A.; STEENSMA, D. P. Jöns Jacob Berzelius – A Father of Chemistry. **Mayo Clinic Proceedings**, v. 93, n. 5, p. 53–54, 2018.

LEI, T. et al. Performance and emission characteristics of a diesel engine running on optimized ethyl levulinate-biodiesel-diesel blends. **Energy**, v. 95, p. 29–40, 2016.

LEIBIG, C. et al. Cellulosic-derived levulinic ketal esters: A new building block. **ACS Symposium Series**, v. 1063, p. 111–116, 2011.

LIU, M.; WU, J.; HOU, H. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Materials as Heterogeneous Catalysts for C−H Bond Activation. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 12, p. 2935–2948, 2019.

LIU, R. et al. The preparation of metal-organic frameworks and their biomedical application. **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 1187–1200, 2016.

LOIOLA, A. R. et al. Caracterização termogravimétrica e espectroscópica das propriedades ácidas da zeólita ZSM-22. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 250–254, 2010.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb2O5e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LU, G. et al. Covalently integrated core-shell MOF@COF hybrids as efficient visible-light-driven photocatalysts for selective oxidation of alcohols. **Journal of Energy Chemistry**, v. 43, p. 8–15, 2020.

MACHINENI, L. Lignocellulosic biofuel production: review of alternatives. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2019.

MAI, Z.; LIU, D. Synthesis and Applications of Isoreticular Metal-Organic Frameworks

IRMOFs-n (n = 1, 3, 6, 8). **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 12, p. 7439–7462, 2019.

MAJUMDAR, S. et al. Mg-MOF-74/Polyvinyl acetate (PVAc) mixed matrix membranes for CO2 separation. **Separation and Purification Technology**, v. 238, n. September 2019, p. 116411, 2020.

MANTOVANI, M. et al. Aproveitamento de resíduo de biodiesel para preparação de carvões ácidos com elevada atividade catalítica na reação de eterificação do glicerol. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 526–532, 2015.

MAO, R. L. VAN et al. New process for the acid-catalyzed conversion of cellulosic biomass (AC3B) into alkyl levulinates and other esters using a unique one-pot system of reaction and product extraction. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 2, p. 271–276, 2010.

MARTINS, A. R. et al. Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 5991–6001, 2017.

MATUSZEK, K. et al. Studies on the solubility of terephthalic acid in ionic liquids. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 1–10, 2020.

MCOMIE, J. F. W. **Protective Groups in Organic Chemistry**. New York: Plenum Publishing Corporation, 1973. v. 53

MELFI, D. T. et al. Supercritical CO2 as solvent for fatty acids esterification with ethanol catalyzed by Amberlyst-15. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 158, 2020.

MOREIRA, M. N. et al. Solketal Production in a Fixed Bed Adsorptive Reactor through the Ketalization of Glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 7, p. 2805–2816, 2020.

MORENO, E. LOPEZ; RAJAGOPAL, K. Desafio da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MORRIS, W. et al. Framework mobility in the metal-organic framework crystal IRMOF-3: Evidence for aromatic ring and amine rotation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1004, n. 1–3, p. 94–101, 2011.

MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER, D. Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure (IUPAC recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 8–9, p. 1307–1375, 1995.

MOTA, C. J. A. et al. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2733–2736, 2010.

MUKHERJEE, A.; DUMONT, M. J.; RAGHAVAN, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 72, p. 143–183, 2014.

MULLEN, B. D. et al. Catalytic selectivity of ketalization versus transesterification. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15–18, p. 1235–1240, 2010.

NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010.

NANDA, M. R. et al. Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization. **Fuel**, v. 128, p. 113–119, 2014.

NANDA, M. R. et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, n. 1, p. 1022–1031, 2016.

NASCIMENTO, J. A. C. et al. Synthesis of solketal fuel additive from acetone and glycerol using CO2 as switchable catalyst. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, n. JUN, p. 1–6, 2019.

OLIVEIRA, N. R. DE. **Síntese e caracterização de MOF's à base de ácido tereftálico obtido através do PET utilizados na remoção de contaminantes do petróleo**. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2019.

OLIVEIRA, N. R. et al. Síntese e caracterização de catalisadores à base de Nióbio utilizados na remoção de contaminantes do petróleo. **Congresso Brasileiro de Catálise**, 2019.

PAIVA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 2ª ed. [s.l.] Cengage Learning, 2015.

PAL, R.; SARKAR, T.; KHASNOBIS, S. Amberlyst-15 in organic synthesis. **Archive for Organic Chemistry**, n. July 2012, p. 570–609, 2012.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1 SUPPL., p. S62–S65, 2010.

PETERS, M. S.; QUINN, J. A. Pentaerythritol Production Yields. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 47, n. 9, p. 1710–1713, 1955.

PILEIDIS;, F. D. et al. Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 9, p. 929–936, 2014.

PIRES, J. S. E. **Aplicação de MOF de ferro e ácido tereftálico na remoção de fármacos em efluentes aquosos**. [s.l: s.n.].

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 198–214, 2011.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Quimica Nova**, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

RATHER, R. A.; SIDDIQUI, Z. N. Sulfonic acid functionalized metal-organic framework (S-IRMOF-3): A novel catalyst for sustainable approach towards the synthesis of acrylonitriles. **RSC Advances**, v. 9, n. 28, p. 15749–15762, 2019.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-ionica em efluentes de galvanoplastia**. [s.l.] Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, 2008.

RINALDI, R.; SCHÜTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 6, p. 610–626, 2009.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho a biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geracao de produtos bioquimicos e biocombustiveis. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242–1254, 2011.

ROSTAMNIA, S.; XIN, H. Basic isoreticular metal-organic framework (IRMOF-3) porous nanomaterial as a suitable and green catalyst for selective unsymmetrical Hantzsch coupling reaction. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 359–363, 2014.

ROY, R.; TOUAIBIA, M. Application of Multivalent Mannosylated Dendrimers in Glycobiology. **Comprehensive Glycoscience: From Chemistry to Systems Biology**, v. 3–4, p. 821–870, 2007.

SCHUKRAFT, G. E. M. et al. Isoreticular expansion of polyMOFs achieves high surface area materials. **Chemical Communications**, v. 53, n. 77, p. 10684–10687, 2017.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico: Pentaeritritol**Sigma-Aldrich, , 2021. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/236241> Acesso em: 25 nov. 2011.

SIRIL, P. F.; CROSS, H. E.; BROWN, D. R. New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, n. 1, p. 63–68, 2008.

SU, Y. et al. Catalytic Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural with a Bifunctional Metal-Organic Framework. **AIChE Journal**, v. 00, p. 215–228, 2016.

TAO, D. J. et al. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using bronsted acidic ionic liquids as catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 50, p. 16263–16269, 2012.

TOLLENS, VON B.; WIGAND, P. Ueber den Penta-Erythrit, einen aus Form- aldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwerthigen Alkohol. v. 265, n. 3, p. 316–340, 1891.

ULLAH, S. et al. Synthesis and characterization of iso-reticular metal-organic Framework-3 (IRMOF-3) for CO2/CH4 adsorption: Impact of post-synthetic aminomethyl propanol (AMP) functionalization. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 72, n. July, p. 103014, 2019.

VALSANGE, N. G. et al. Biobased aliphatic polyesters from a spirocyclic dicarboxylate monomer derived from levulinic acid. **RSC Green Chemistry**, v. 23, p. 5706–5723, 2021.

VARFOLOMEEV, S. D. et al. Catalytic system for the synthesis of cyclic ketals from glycerol and lower carbonyl compounds (high-octane fuel bioadditives). **Catalysis in Industry**, v. 3, n. 1, p. 11–14, 2011.

VÉDRINE, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 40–50, 2014.

VINICIUS ROSSA et al. Production of Solketal Using Acid Zeolites as Catalysts. Em: FREDIANI, M.; BARTOLI, M.; ROSI, L. (Eds.). . **Glycerine Production and Transformation - An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy**. [s.l.] IntechOpen, 2019. p. 13.

WANG, Z. et al. Comparison of the Physical and Chemical Properties, Performance, and Emissions of Ethyl Levulinate-Biodiesel-Diesel and n-Butanol-Biodiesel-Diesel Blends. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 5, p. 5055–5062, 2017.

WHEATON, R. M. .; LEFEVRE, L. J. **Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange**. Disponível em: <http://www.nrc.gov/docs/ML1407/ML14079A369.pdf>. Acesso em: 01 Ago. 2011

WINDOM, B. C. et al. Advanced distillation curve analysis on ethyl levulinate as a diesel fuel oxygenate and a hybrid biodiesel fuel. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1878–1890, 2011.

WU, S. et al. Bismuth subnitrate as an efficient heterogeneous catalyst for acetalization and ketalization of carbonyl compounds with diols. **Catalysis Letters**, v. 124, n. 1–2, p. 127–132, 2008.

WUTS;, P. G. M.; GREENE, T. W. **Greene's Protective Groups in Organic Synthesis**. Fourth ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

XU, C. et al. Light-enhanced acid catalysis over a metal-organic framework. **Chemical Communications**, v. 54, n. 20, p. 2498–2501, 2018.

YAGHI, 0. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. **Nature**, v. 378, n. December, p. 703–706, 1995.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, 1995.

YAN, K. et al. One-step synthesis of mesoporous H4SiW12O 40-SiO2 catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel. **Catalysis Communications**, v. 34, p. 58–63, 2013.

YAN, K. et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 986–997, 2015.

ZAKI, M. I. et al. Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnOx compositions in the atmosphere of CO+O2. **Thermochimica Acta**, v. 311, n. 1–2, p. 97–103, 1998.

ZHANG, J. et al. Advances in the catalytic production of valuable levulinic acid derivatives. **ChemCatChem**, v. 4, n. 9, p. 1230–1237, 2012.

ZHOU, H. C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 673–674, 2012.

ZHOU, Z. et al. Lignocellulosic biomass to biofuels and biochemicals: A comprehensive review with a focus on ethanol organosolv pretreatment technology. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 115, n. 11, p. 2683–2702, 2018.