

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
BIFUNCIONAIS A BASE DE FOSFATO E SUAS  
APLICAÇÕES CATALÍTICAS”**

**Pedro Henrick Finger\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM QUÍMICA, área de  
concentração: QUÍMICA  
INORGÂNICA.

**Orientador: Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo**

**Coorientadora: Prof. Dra. Clelia Mara de Paula Marques**

**\* bolsista FAPESP (processo 2017/11027-8)**

**São Carlos – SP**

**2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Pedro Henrick Finger, realizada em 17/02/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Antonio Barbosa Ferreira (UFSCar)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore (UNICAMP)

Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho (UFABC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico esse trabalho a meus pais, que em todos os momentos estiveram me apoiando. Em especial a minha mãe, que mesmo com inúmeros desafios nunca deixou de ser meu alicerce

*“Somos luzes que faíscam no caos”*

Falcão – O Rappa

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a FAPESP pela bolsa de doutorado (processo 2017/11027-8) e pelo financiamento do grupo através do projeto Jovem Pesquisador (processo 2016/02128-2).

Agradeço a meus pais pelo amparo e pela ajuda durante toda a minha jornada.

Agradeço meu orientador, Jean Marcel Ribeiro Gallo, pelos ensinamentos, paciência, companheirismo e amizade durante toda a minha jornada de pós graduação.

Agradeço aos Professor Marco Antonio Barbosa Ferreira, DQ-UFSCar, por toda a ajuda, disponibilização de equipamento e do laboratório para a realização das reações de síntese das chalconas. Agradeço da mesma forma ao Mateus Oliveira Costa por toda a ajuda para realização dessa etapa do trabalho.

Agradeço a Professora Heloise de Oliveira Pastore Jensen, Instituto de Química – UNICAMP, pela disponibilização para realização da caracterização de grande parte dos catalisadores.

Agradeço a Professora Clélia Mara de Paula Marques (DQ-UFSCar) e Professor José Maria Correa Bueno (DEQ-UFSCar) pela ajuda durante toda a jornada acadêmica. A qual foi fundamental para o desenvolvimento do projeto.

Agradeço a minha namorada, Barbara Terroni, pelo companheirismo e dedicação. Que mesmo em momentos difíceis esteve do meu lado, me dando apoio e segurança.

Agradeço a Rose, Jorge, Gustavo e Gabriel Terroni, que acabaram se tornando minha segunda família em São Carlos, SP.

Agradeço a meus colegas de laboratório, pela amizade e companheirismo durante meus 6 anos de UFSCar.

Agradeço todos os meus amigos que conheci em São Carlos.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos da rep ZINABRE, que em muitos momentos foram a minha família em São Carlos – SP.

Agradeço a todos que de alguma forma puderam agregar para o desenvolvimento desse trabalho.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3-1 – Exemplos de diferentes sistemas de catalisadores utilizados na conversão da glicose.....	30
TABELA 5-1 – Identificação e atribuição das diferentes espécies de grupos fosfatos presentes nos fosfatos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados obtidas por análises de RMN-P <sup>31</sup> no estado sólido. ....	83
TABELA 5-2 – Contribuição relativa das espécies de grupos fosfatos na estrutura do catalisador.....	86
TABELA 5-3 – Determinação da fórmula molecular dos catalisadores sintetizados. ....	94
TABELA 5-4- Resultados de área superficial BET ( $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), obtidos por fisissorção de N <sub>2</sub> .....	96
TABELA 5-5. Resultados da quantificação dos sítios ácidos ( $\text{mmol Sítio ácido} / \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) obtido por análises de TPD-NH <sub>3</sub> e quantificação dos sítios ácidos totais por $\text{m}^2$ de catalisador ( $\text{mmol sítio ácido} / \text{m}^2_{\text{cat}}$ ) para os fosfatos, óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados sintetizados. ....	99
TABELA 5-6 – Resultados análises de ICP-OES e colorimetria (identificação do fósforo) para os SAPO-5; AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs sintetizadas (M = 1 ou 5 % de Sn; Ti ou Zr). Porcentagem (%) em massa de Alumínio, fósforo, Metal presente nas amostras e razão molar entre Al / P e Metal / Al. ....	107
TABELA 5-7 – Composição química proposta para a SAPO-5 (Teórica) e para a SAPO-5 sintetizada. ....	108
TABELA 5-8 – Composição química proposta para os AlPO <sub>4</sub> -5 (teórico), AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs sintetizados ....	111
TABELA 5-9 – Contribuição das diferentes espécies de alumínio presentes na AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs. Determinados com base no valor das áreas de Al tetraédrico, pentacoordenado e octaédrico obtidos por análises de <sup>27</sup> Al-MAS-RMN. ....	116

TABELA 5-10 - Variação na concentração dos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted na SAPO-5, AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs sintetizados com o aumento da temperatura de dessorção da NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	124
TABELA 5-11 – Resultados de conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para chalcona e de TOF <sub>Chalcona</sub> e TOF <sub>Acetofenona</sub> para as reações utilizando 15 mmol % de Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> variando o volume de tolueno da reação. Dados da reação: Temperatura: 90 °C. Tempo: 12 h. ....	144
TABELA 5-12 – Resultados de conversão da acetofenona; seletividade e rendimento para a chalcona, TON <sub>chalcona</sub> e TON <sub>acetofenona</sub> para as reações utilizando p-cimeno e tolueno (0,7 mL). Dados da reação: Tempo de reação: 24 h; 15 mmol % de Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; Solvente: 0,7 mL.....	148
TABELA 5-13 – Resultados de conversão da acetofenona; seletividade e rendimento para a chalcona, nas reações variando a concentração dos materiais de partida na ausência de solvente. Dados da reação: 15 mmol % de Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; sem solvente. Tempo de reação: 12 e 24 h.....	153
TABELA 5-14 – Resultados dos testes catalíticos utilizando cetonas com diferentes grupos funcionais. Dados da reação: Temperatura: 90 °C, tempo: 24 h; Catalisador: 15 mmol % Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; Solvente: Tolueno (0,7 mL). Rendimentos calculados por RMN-H <sup>1</sup> .....	162
TABELA 5-15 - Resultados dos testes catalíticos utilizando Acetofenona como cetona e aldeídos contendo diferentes grupos funcionais. Dados da reação: Temperatura: 90 °C, tempo: 24 h; Catalisador: 15 mmol % Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; Solvente: Tolueno (0,7 mL). Rendimentos calculados por RMN-H <sup>1</sup> .....	163



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3-1 – Representação esquemática da estrutura de um fosfato de zircônio. Ilustrando a presença dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted presentes no catalisador. Adaptado da referência <sup>128</sup> .....	9
FIGURA 3-2 - Exemplo da estrutura do aluminofosfato $AlPO_4-5$ . Retirado do site da IZA ( <i>International Zeolite Association</i> ) <sup>145</sup> e adaptado da referência. <sup>141</sup> .....	13
FIGURA 3-3 -Representação dos diferentes mecanismos de substituição na estrutura das $AlPO_4-n$ . Adaptado da referência <sup>36,151</sup> .....	16
FIGURA 3-4 - Principais constituintes e exemplos de fontes de biomassa lignocelulósica (Adaptado Referência <sup>18</sup> ). .....	19
FIGURA 3-5 - Exemplos de compostos obtidos a partir das moléculas plataformas e suas potenciais aplicações. Em vermelho moléculas tipicamente obtidas pela indústria convencional.....	20
FIGURA 3-6 – Ilustração da isomerização e desidratação <i>in-situ</i> da glicose em 5-hidroximetilfurfural (HMF).....	23
FIGURA 3-7 - Ilustração da isomerização e desidratação <i>in-situ</i> da xilose em Furfural.....	24
FIGURA 3-8 - Representação do núcleo estrutural fundamental da <i>trans</i> -chalcona ( <i>trans</i> -1,3-difenil-2-propen-1-ona).....	31
FIGURA 3-9 - Reação de condensação de <i>Claisen-Schmidt</i> entre acetofenona e benzaldeído catalisada por base utilizando etanol como solvente. <sup>87-93</sup> .....	33
FIGURA 3-10 – Mecanismo geral da reação de Claisen-Schmidt catalisada por grupo básico. <sup>219,220</sup> .....	34
FIGURA 3-11 - Mecanismo geral de reação <i>Claisen-Schmidt</i> via catálise ácida. Adaptada referência <sup>221</sup> .....	35
FIGURA 3-12 - Mecanismo de reação para a síntese da chalcona utilizando KF-argila como catalisador. Adaptado referência <sup>106,107</sup> .....	42

FIGURA 3-13 - Representação esquemática da bifuncionalidade ácida do AISBA-15-SO <sub>3</sub> H. Adaptado da referência <sup>97</sup> .....	46
FIGURA 3-14 – Mecanismo proposto para as reações de condensação Claisen-Schmidt entre acetofenona e benzaldeído para formação da chalcona catalisados por Al-SBA-15-SO <sub>3</sub> H. Adaptado da referência. <sup>97</sup> .....	48
FIGURA 3-15 - Mecanismo proposto para a condensação da acetofenona com benzaldeído catalisado por TiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Adaptado da referência. <sup>98,225</sup> .....	50
FIGURA 3-16 - Mecanismo reacional proposto para a síntese da chalcona catalisada pela sílica sol-gel aminopropilada (Retirado da referência <sup>112</sup> ).....	55
FIGURA 5-1 – Ilustração da ordem de apresentação e de discussão dos resultados. ....	79
FIGURA 5-2 – Resultado de difração de raios-X (DRX) dos (A) Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> e Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> e (B) Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [HNO <sub>3</sub> ]; Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [HNO <sub>3</sub> ] e Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [HNO <sub>3</sub> ]. ....	80
FIGURA 5-3 – Resultado de difração de raios X (DRX) dos (A) SnO <sub>2</sub> ; TiO <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub> e (B) SnO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> ; TiO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> e ZrO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> . * corresponde a fase monoclinica do fosfato de Zr e •corresponde a fase tetragonal do fosfato de Zr.....	81
FIGURA 5-4 – Espectros de <sup>31</sup> P-MAS-RMN deconvoluídos dos (A) Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; (B) Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> ; (C) Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> . ....	84
FIGURA 5-5 - Espectros de <sup>31</sup> P-MAS-RMN deconvoluídos dos (A) Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [HNO <sub>3</sub> ]; (B) Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [HNO <sub>3</sub> ] e (C) Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [HNO <sub>3</sub> ].....	89
FIGURA 5-6 - Espectros de <sup>31</sup> P-MAS-RMN- deconvoluídos dos (A) SnO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> ; (B) TiO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> e ZrO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> .....	92
FIGURA 5-7 – Densidade dos sítios ácidos no (A) Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> e (B) SnO <sub>2</sub> . Obtidos pela relação entre a dessorção da amônia em função do aumento da temperatura. ....	97
FIGURA 5-8 – Distribuição dos sítios ácidos forte, moderado e fraco para a acidez total do catalisador. Obtidos para os (A) fosfatos e fosfatos de Sn; Ti e Zr tratados	

com HNO <sub>3</sub> e (B) para os óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados, pela técnica de TPD-NH <sub>3</sub> . .....	100
FIGURA 5-9 – Comparação do difratograma de raios X da amostra de SAPO-5 sintetizada (linha vermelha) com o difratograma de raios X padrão definido pela IZA ( <i>International Zeolite Association</i> ) (linha azul) para estruturas AFI. ....	103
FIGURA 5-10 - Comparação do difratograma de raios X da amostra de AlPO <sub>4</sub> -5 sintetizada (linha vermelha) com o difratograma de raios X padrão definido pela IZA ( <i>International Zeolite Association</i> ) (linha azul) para estruturas AFI. ....	104
FIGURA 5-11 - Resultados de DRX dos aluminofosfatos modificados com 1 % e 5 % de Sn, Ti ou Zr (MAPOs), (A) e (B), respectivamente. * impureza LTA. ....	106
FIGURA 5-12 – Espectro de refletância difusa UV-Vis da AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs modificados 1 % e 5 % de metal sintetizados (A) e (B), respectivamente. ....	112
FIGURA 5-13 – Espectro de (A) <sup>27</sup> Al-MAS-RMN e (B) <sup>31</sup> P-MAS-RMN obtidos para a SAPO-5.....	114
FIGURA 5-14 – Espectros de <sup>27</sup> Al-MAS-RMN (A) AlPO <sub>4</sub> -5; 1%-SnAPO-5; 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5 e (B) AlPO <sub>4</sub> -5; 5%-SnAPO-5; 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5.....	115
FIGURA 5-15 – Resultados de <sup>31</sup> P-MAS-RMN no estado sólido para as amostras AlPO <sub>4</sub> -5; 1%-SnAPO-5; 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5; 5%-SnAPO-5; 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5. ....	117
FIGURA 5-16 - Espectros de FTIR de dessorção da NH <sub>3</sub> fisissorvida mediante o aumento da temperatura normalizados (TPD-NH <sub>3</sub> ) nos (A) SAPO-5 e (B) AlPO <sub>4</sub> -5 sintetizados. ....	119
FIGURA 5-17 - Espectros de FTIR de dessorção da NH <sub>3</sub> fisissorvida mediante o aumento da temperatura (TPD-NH <sub>3</sub> ) normalizados (A) 1%-SnAPO-5, (B) 1%-TiAPO-5, (C) 1%-ZrAPO-5, (D) 5%-SnAPO-5, (E) 5%-TiAPO-5 e (F) 5%-ZrAPO-5.....	120
FIGURA 5-18 – Ilustração da conversão direta de glicose em HMF.....	127

- FIGURA 5-19** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da glicose, seletividade para manose, frutose e 5-hidrometilfurfural (HMF) obtidos para (A) fosfatos e fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com  $\text{HNO}_3$  (B) óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$  e 2 % de glicose. Tempo de reação e massa de catalisador foram variados para se obter a conversão desejada. .... 128
- FIGURA 5-20** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da glicose, com seletividade para manose, frutose e 5-hidrometilfurfural (HMF) obtidos nos testes utilizando os SAPO-5;  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs como catalisadores. Temperatura do teste catalítico: 130 °C. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$  com 2 % de glicose. Tempo de reação: 120 min. Massa de catalisador: 0,2 g..... 130
- FIGURA 5-21** – Ilustração da reação de conversão direta de xilose em furfural. .... 132
- FIGURA 5-22** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da xilose, com seletividade para xilulose, arabinose e furfural obtidos nos testes utilizando os (A) fosfatos e fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com  $\text{HNO}_3$  e (B) óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados. Temperatura do teste catalítico: 130 °C. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$  com 2 % de xilose. Tempo de reação: 60 min. Massa de catalisador: 0,2 g..... 133
- FIGURA 5-23** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da xilose, com seletividade para xilulose, arabinose e furfural obtidos nos testes utilizando os  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados. Temperatura do teste catalítico: 130 °C. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$  com 2 % de xilose. Tempo de reação: 120 min. Massa de catalisador: 0,2 g... 134
- FIGURA 5-24** – Ilustração da reação entre uma cetona e um aldeído para formação da chalcona..... 137
- FIGURA 5-25** – Resultados de Conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para chalcona obtidos na reação entre acetofenona e benzaldeído

utilizando (A) Fosfatos e fosfatos de Sn; Ti e Zr tratados com  $\text{HNO}_3$ ; (B) Óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (C) SAPO-5;  $\text{AlPO}_4$ -5 e MAPOs (1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr). Dados da reação: 30 mmol % de catalisador; Tempo: 24 h; Temperatura: 90 °C; Solvente: tolueno (1 mL) e Acetofenona (1mmol) : Benzaldeído (1mmol)..... 138

**FIGURA 5-26** – Comparação dos resultados de  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  e de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  para as reações de condensação entre acetofenona e benzaldeído para formação da chalcona em tolueno (1 mL) utilizando (A) Fosfatos, fosfatos tratados com  $\text{HNO}_3$ , óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (B) SAPO-5;  $\text{AlPO}_4$ -5 e MAPOs (1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr). ..... 141

**FIGURA 5-27** – Cinética da reação de formação da chalcona utilizando 20 mmol % de  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ . Dados da reação: 20 mmol % de catalisador; Temperatura: 90 °C. Solvente: tolueno (1 mL) e 1mmol Acetofenona (1 mmol) : Benzaldeído (1 mmol). ..... 143

**FIGURA 5-28** – Resultados de (A) Conversão da Acetofenona; Seletividade e Rendimento para Chalcona e (B)  $\text{TON}_{\text{chalcona}}$  e  $\text{TON}_{\text{acetofenona}}$  obtidos nos ensaios variando a classe de solventes da reação. Dados da reação: 15 mmol % de  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ ; tempo de reação: 12 h; temperatura de reação: 90°C; Solvente: 0,7 mL. .... 147

**FIGURA 5-29** – Resultados de Conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para chalcona obtidos na reação entre acetofenona e benzaldeído utilizando (A) Fosfatos e fosfatos de Sn; Ti e Zr tratados com  $\text{HNO}_3$ ; (B) Óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (C) SAPO-5;  $\text{AlPO}_4$ -5 e MAPOs (M = 1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr). Dados da reação: 15 mmol % de catalisador; Tempo: 24 h; Temperatura: 90 °C; Solvente: p-cimeno (0,7 mL) e Acetofenona (1mmol) : Benzaldeído (1mmol)..... 150

**FIGURA 5-30** – Comparação dos resultados de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  e de  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  para as reações de condensação entre acetofenona e benzaldeído para formação da chalcona em p-cimeno (0,7 mL) utilizando (A) Fosfatos, fosfatos tratados com

HNO <sub>3</sub> , óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (B) SAPO-5; AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs (M = 1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr).....	151
FIGURA 5-31 – Cinética das reações de formação da chalcona utilizando (A) tolueno (0,7 mL); (B) p-cimeno (0,7 mL) e (C) reação realizada na ausência de solvente. Dados da reação: Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> 15 mmol %; Temperatura da reação: 90 °C. ....	155
FIGURA 5-32 – Gráficos de TOF vs Tempo calculado para as cinéticas das reações em (A) 0,7 mL tolueno; (B) 0,7 mL de p-cimeno e (C) sem solvente.	156
FIGURA 5-33 – Resultados do TOF <sub>inicial</sub> Chalcona e TOF <sub>inicial</sub> Acetofenona inicial obtidos nas reações de formação da chalcona utilizando p-cimeno (0,7 mL); tolueno (0,7 mL) e no teste catalítico na ausência de solvente.....	158
FIGURA 5-34 – Teses de reciclo do Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> para a reação em p-cimeno (0,7 mL) por 24 h e utilizando 15 mmol % de catalisador.....	159
FIGURA 5-35 – Comparação dos difratogramas de raios X (DRX) do Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (A) antes das reações de formação da chalcona e (B) do Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> após 5 testes de reciclo. ....	160

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS A BASE DE FOSFATO E SUAS APLICAÇÕES CATALÍTICAS. O desenvolvimento de catalisadores ácidos bifuncionais é uma área da catálise heterogênea em intenso crescimento devido, principalmente, a possibilidade de realização de reações consecutivas utilizando um único catalisador e um único reator. Nesse sentido, os catalisadores ácidos bifuncionais, contendo sítios ácidos de Lewis e Brønsted, a base de fosfatos se mostram promissores materiais para catalisar diferentes classes de reações químicas. Dessa forma, o trabalho buscou a síntese e caracterização de fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados. Além disso foi desenvolvido uma metodologia de síntese para a obtenção de aluminofosfatos com estrutura zeolítica (MAPOs) modificados com Sn, Ti e Zr (M = Sn, Ti ou Zr). A caracterização dos materiais foi obtida por análises de DRX, Fisissorção de N<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub>, FTIR-NH<sub>3</sub>, UV-Vis; FRX, ICP-OES e <sup>31</sup>P e <sup>27</sup>Al -MAS-RMN. As quais, no caso dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados mostraram que os materiais sintetizados apresentam estruturas que se assemelham a oxifosfatos metálicos e óxidos metálicos fosfatado. No caso dos MAPOs, estruturas com topologia puramente AFI com o heteroátomo coordenado tetraedricamente a estrutura do aluminofosfato foram obtidas, evidenciando a efetividade do procedimento de síntese desenvolvido. A atividade dos catalisadores foi avaliada em duas diferentes reações, na reação de conversão da biomassa (glicose e xilose) e na condensação entre cetonas e aldeídos para formação da chalcona. Na conversão da glicose e da xilose os catalisadores sintetizados mostraram resultados medianos, com a formações máximas de frutose e HMF, a partir da e de xilulose e fufural, a partir da xilose de 40 %, respectivamente. Porém, ótimos resultados foram obtidos para as reações de formação da chalcona, com o Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> apresentando rendimentos superiores a 80 %, os quais são similares as reações catalisadas em meio homogêneo básico. Além disso, foi observado que o Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> mantém sua estrutura e sua atividade

inalterada durante 5 reusos, evidenciando e elevada estabilidade do material. Além disso, outro importante resultado foi o desenvolvimento de procedimentos mais brandos, utilizando *p*-cimeno ou realização da reação na ausência de solvente, sem comprometimento do  $\text{TOF}_{\text{inicial}}$  de formação da chalcona ou consumo da acetofenona, evidenciaram a potencialidade desse sistema. Por fim, o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  se mostrou também ativo para formação de chalconas contendo diferentes substituintes, mediante a utilização de aldeídos e centonas contendo diferentes grupos funcionais.



## ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BI-FUNCTIONAL PHOSPHATE-BASED CATALYST AND THEIR CATALYTIC APPLICATIONS. The development of bifunctional acid catalysts is an area of heterogeneous catalysis in intense growth, mainly due to the possibility of performing consecutive reactions using a single catalyst and a single reactor. In this sense, bifunctional acid catalysts, containing Lewis and Brønsted acid sites, based on phosphates, are promising materials to catalyze different classes of chemical reactions. Thus, the work sought the synthesis and characterization of phosphates, oxides and oxides of phosphated Sn, Ti and Zr. In addition, a synthesis methodology was developed to obtain aluminophosphates with zeolitic structure (MAPOs) modified with Sn, Ti and Zr (M = Sn, Ti or Zr). The characterization of the materials was obtained by analysis of XRD, Physisorption of N<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub>, FTIR-NH<sub>3</sub>, UV-Vis; XRF, ICP-OES and <sup>31</sup>P and <sup>27</sup>Al -MAS-RMN. Which, in the case of phosphates, phosphate oxides and oxides of Sn, Ti and Zr showed that the synthesized materials present structures that resemble metallic oxyphosphates and phosphated metallic oxides. In the case of MAPOs, structures with a purely AFI topology with the heteroatom tetrahedrally coordinated to the aluminophosphate structure were obtained, evidencing the effectiveness of the developed synthesis procedure. The activity of the catalysts was evaluated in two different reactions, in the reaction of biomass conversion (glucose and xylose) and in the condensation between ketones and aldehydes to form the chalcone. In the conversion of glucose and xylose, the synthesized catalysts showed medium results, with the maximum formation of fructose and HMF, from xylulose and fufural, from xylose 40%, respectively. However, excellent results were obtained for the reactions of chalcone formation, with Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> presenting yields above 80%, which are similar to the reactions catalyzed in a homogeneous basic medium. In addition, it was observed that Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> maintains its structure and activity unchanged during 5 reuses, evidencing high stability of the material. In addition, another important result was

the development of milder procedures, using p-cymene or carrying out the reaction in the absence of solvent, without compromising the  $\text{TOF}_{\text{initial}}$  of chalcone formation or consumption of acetophenone, demonstrating the potential of this system. Finally,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  was also active for the formation of chalcones containing different substituents, through the use of aldehydes and ketones containing different functional groups.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>7</b>
<b>3.1</b>	<b>Catalisadores ácidos bifuncionais a base de fosfatos de metal, óxidos de metal fosfatados e aluminofosfatos com estrutura zeolítica tipo <math>AlPO_4-n</math></b> .....	<b>7</b>
3.1.1	Propriedades estruturais, origem da acidez e aplicações dos fosfatos metálicos, óxidos de metal fosfatados e aluminofosfatos com estrutura zeolítica do tipo $AlPO_4-n$ .....	7
3.1.1.1	Fosfatos e óxidos metálicos fosfatados .....	7
3.1.1.2	Aluminofosfatos cristalinos com estrutura zeolítica ( $AlPO_4-n$ ) e Aluminofosfatos cristalinos com estrutura zeolítica modificados com metais <sup>IV</sup> (MAPOs) .....	12
<b>3.2</b>	<b>Conversão da biomassa</b> .....	<b>19</b>
3.2.1	Visão geral do cenário, composição química e conversão da biomassa em moléculas de valor agregado .....	19
3.2.2	Conversão da glicose e do furfural em moléculas de interesse industrial. ....	21
3.2.3	Catalisadores e métodos utilizados na conversão de sacarídeos derivados da biomassa .....	22
<b>3.3</b>	<b>Chalconas</b> .....	<b>31</b>
3.3.1	Estrutura, propriedades e métodos de síntese da chalcona.....	31
3.3.2	Utilização de catalisadores heterogêneos na síntese de chalconas.....	36
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos catalisadores</b> .....	<b>58</b>
4.1.1	Síntese dos fosfatos de estanho, titânio e zircônio .....	58
4.1.1.1	Síntese dos fosfatos de estanho, titânio e zircônio tratados com ácido nítrico .....	58

4.1.2 Síntese dos óxidos de estanho, titânio e zircônio fosfatados.....	59
4.1.3 Síntese dos fosfatos cristalinos com estrutura zeolítica .....	60
4.1.3.1 Síntese silicoaluminofosfato cristalino SAPO-5.....	60
4.1.3.2 Síntese do aluminofosfato cristalino $AlPO_4-5$ .....	61
4.1.3.2.1 Síntese dos aluminofosfatos cristalinos modificados com 1 e 5 % de estanho, titânio ou zircônio (MAPOs) .....	62
4.1.4 Caracterização dos catalisadores .....	63
4.1.4.1 Difração de raios-X (DRX).....	63
4.1.4.2 Fisissorção de $N_2$ .....	63
4.1.4.3 Análise elementar por fluorescência de raios X (FRX) .....	64
4.1.4.4 Análises de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	64
4.1.4.5 Ressonância magnética nuclear de fósforo ( $^{31}P$ -MAS-RMN) .....	65
4.1.4.6 Ressonância magnética nuclear de alumínio ( $^{27}Al$ -MAS-RMN).....	65
4.1.4.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD- $NH_3$ ) .....	66
4.1.4.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando amônia como molécula sonda (FTIR- $NH_3$ ).....	66
4.1.4.9 Espectroscopia de refletância difusa na região do visível (UV-Vis).....	68
4.1.5 Testes catalíticos.....	68
4.1.5.1 Testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose .....	68
4.1.5.1.1 <i>Análise da mistura reacional e tratamento dos resultados dos testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose .....</i>	69
4.1.5.2 Reações de condensação Claisen-Schmidt entre cetonas e aldeídos para formação de chalconas .....	70
4.1.5.2.1 <i>Testes de reciclo do catalisador</i> .....	71
4.1.5.2.2 <i>Análise da mistura reacional e tratamento dos dados das reações de condensação Claisen-Schmidt para formação de chalconas .....</i>	72
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>78</b>

<b>5.1</b>	<b>Modo de apresentação e de discussão dos resultados.....</b>	<b>78</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos catalisadores .....</b>	<b>79</b>
5.2.1	Caracterização dos fosfatos, óxidos e óxidos metálicos fosfatados .....	79
5.2.1.1	Difração de raios X (DRX) .....	79
5.2.1.1.1	Difração de raios X obtidos para os fosfatos de Sn, Ti e Zr .....	79
5.2.1.1.2	Difração de raios X obtidos para os óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados .....	81
5.2.1.2	Ressonância magnética nuclear de fósforo no estado sólido ( <sup>31</sup> P-MAS-RMN) e Fluorescência de raios X (FRX) .....	83
5.2.1.3	Determinação da área superficial por Fisissorção de N <sub>2</sub> à -196 °C..	94
5.2.1.4	Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	96
5.2.1.5	Conclusão parcial sobre a caracterização dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados .....	102
5.2.2	Caracterização dos SAPO-5, AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs.....	102
5.2.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	102
5.2.2.2	Resultados de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e análises de colorimetria .....	106
5.2.2.3	Espectroscopia de refletância difusa na região do visível (UV-Vis) ... ..	112
5.2.2.4	Ressonância magnética nuclear de Al (RMN- <sup>27</sup> Al) e de fósforo (RMN- <sup>31</sup> P) no estado sólido.....	113
5.2.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando amônia como molécula sonda (FTIR-NH <sub>3</sub> ) .....	117
5.2.3	Conclusões parciais sobre a síntese e caracterização dos SAPO-5; AlPO <sub>4</sub> -5 e MAPOs .....	126
<b>5.3</b>	<b>Testes catalíticos.....</b>	<b>126</b>
5.3.1	Testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose .....	126
5.3.1.1	Reações de conversão da glicose .....	126

5.3.1.2	Reações de conversão da xilose .....	131
5.3.1.3	Observações gerais em relação aos resultados de conversão da glicose e da xilose.....	136
5.3.2	Testes catalíticos de condensação entre cetonas e aldeídos para formação das chalconas.....	136
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>165</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>167</b>
<b>7.1</b>	<b>Tópico 1: Caracterização dos catalisadores .....</b>	<b>167</b>
<b>7.2</b>	<b>Tópico 2: Ensaio catalítico .....</b>	<b>167</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>168</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>208</b>
<b>9.1</b>	<b>Curvas de calibrações utilizadas para determinar a concentração dos materiais de partida (acetofenona e benzaldeído) e da <i>trans</i>-chalcona nas reações de condensação <i>Claisen-Shmidt</i> para formação da chalcona.....</b>	<b>208</b>
<b>9.2</b>	<b>Gráficos de distribuição da densidade ácida dos fosfatos, óxidos e óxidos fosfatados de Sn, Ti e Zr. Obtidos por análises de TPR-NH<sub>3</sub>. .....</b>	<b>210</b>
<b>9.3</b>	<b>Difratogramas individuais de DRX para todos os MAPOs sintetizados .....</b>	<b>213</b>
<b>9.4</b>	<b>Espectros individuais de UV-Vis obtidos para as AlPO<sub>4-5</sub> e MAPOs (1 e 5 % de Sn; Ti e Zr) .....</b>	<b>215</b>
<b>9.5</b>	<b>Espectros de RMN-<sup>27</sup>Al no estado sólido obtidos para os AlPO<sub>4-5</sub> e MAPOs (M = 1 e 5% de Sn; Ti e Zr) mostrados individualmente.....</b>	<b>217</b>
<b>9.6</b>	<b>Espectros individuais de RMN-<sup>31</sup>P no estado sólido obtidos para a AlPO<sub>4-5</sub> e MAPOs (M = 1 ou 5 % de Sn, Ti ou Zr) .....</b>	<b>219</b>
<b>9.7</b>	<b>Resultados dos testes catalíticos de conversão da glicose variando a massa de catalisador e tempo de reação, mostrados individualmente para todos os catalisadores testados .....</b>	<b>221</b>

<b>9.8 Resultados dos testes catalíticos de conversão da xilose variando a massa de catalisador e tempo de reação, mostrados individualmente para todos os catalisadores testados .....</b>	<b>223</b>
<b>9.9 Resultados de TOF em função do tempo de reação e cálculos para determinação do TOF inicial da reação de formação da chalcona nas reações sem solvente, com p-cimeno ou tolueno.....</b>	<b>225</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Cerca de 95 % dos produtos químicos obtidos atualmente utilizam processos catalíticos em pelo menos uma etapa de sua fabricação,<sup>1,2</sup> seja para acelerar a velocidade da reação ou para direcionar a formação do produto de interesse, minimizando a formação de subprodutos.<sup>3</sup> Além disso, o desenvolvimento de catalisadores é alavancado por questões econômicas e ambientais<sup>2-9</sup> e, diante desse contexto, a catálise heterogênea apesar de amplamente estudada continua sendo foco de intensa pesquisa, sendo considerada até mesmo um dos pilares da indústria química.<sup>10-12</sup>

Essa importância da catálise heterogênea no meio industrial e acadêmico está ligada, muitas vezes, a facilidade de separação do catalisador do meio reacional; possibilidade de reuso do catalisador; maior segurança na armazenagem e no manuseio (se comparado a  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$ , por exemplo), tornando a catálise heterogênea tão interessante do ponto de vista industrial, ambiental e econômico.<sup>3-8</sup>

Além das questões econômicas, ambientais e da segurança acerca da utilização de catalisadores heterogêneos, os desafios enfrentados atualmente pela humanidade aumentam a necessidade de se explorar a indústria química, muitas vezes atrelada a catálise. O surgimento de novas doenças, por exemplo, aumenta a necessidade do desenvolvimento de rotas sintéticas para o desenho de novos fármacos.<sup>13-15</sup> Ou questões ambientais relacionadas a diminuição das reservas de fontes fósseis de carbono e energia, aumentam a necessidade de desenvolver processos de conversão da biomassa ou do  $\text{CO}_2$  para síntese de moléculas de interesse industrial, obtidas classicamente de fontes fósseis.<sup>16-19</sup> Esses são apenas alguns exemplos de situações cotidianas que incentivam a pesquisa acerca da catálise heterogênea.<sup>10,20</sup>

Alinhado com os desafios enfrentados pela indústria quanto a necessidade de desenvolvimento de novos processos catalíticos, a integração de processos tornando possível a realização de reações consecutivas utilizando um



único catalisador e um único reator, em regime *one-pot*, aparece como uma alternativa para ajudar a sanar muitos desafios encontrados no cotidiano,<sup>21,22</sup> possibilitando a redução das etapas de fabricação de um produto e redução da geração de resíduos. Nesse sentido, o desenvolvimento de catalisadores ácidos bifuncionais, contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, aparece como uma alternativa para a realização de reações consecutivas em regime *one-pot*.<sup>21,22</sup>

Nessa situação, os fosfatos e óxidos de metal fosfatados vêm se destacando no cenário da catálise heterogênea, como potenciais catalisadores ácidos com bifuncionalidade ácida de Lewis e de Brønsted, com emprego em inúmeras reações catalíticas.<sup>7,23–32</sup> No caso dos fosfatos de metal, a sua estrutura é formada por um centro metálico ligado a átomos oxigênio e de fósforo, contendo grupos hidroxila superficiais, aonde o centro metálico é responsável por conferir a acidez de Lewis enquanto que os grupos OH superficiais conferem a acidez de Brønsted ao material.<sup>7,24,26–29,31–33</sup> Já no caso dos óxidos de metal fosfatado, a sua estrutura é formada pelo óxido metálico recoberto por grupos fosfatos protonados quimissorvidos a sua superfície, aonde o centro do óxido metálico é responsável por conferir a acidez de Lewis ao material, enquanto que as hidroxilas dos grupos fosfatos superficiais conferem a acidez de Brønsted aos catalisadores.<sup>7,24,26–29,31–33</sup>

Além da bifuncionalidade ácida inerente dessas estruturas, a elevada estabilidade hidrotérmica dessa classe de materiais é outra característica que tornam os fosfatos e óxidos de metal fosfatados promissores sólidos a serem explorados em uma ampla gama de reações químicas.<sup>6,23,25,27–30,34,35</sup>

Outra classe de materiais que vem tomando grande destaque na catálise heterogênea são os aluminofosfatos com estrutura zeolítica ( $\text{AlPO}_4\text{-}n$ ). Essas estruturas são formadas por tetraedros de  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  e  $[\text{PO}_4^{-3}]$ <sup>36,37</sup> e apresentam estrutura cristalina semelhante à dos zeólitos,<sup>36,37</sup> que são importantes catalisadores sólidos utilizados atualmente.<sup>38–41</sup> Entretanto, a maior estabilidade hidrotérmica, maior possibilidade de modulação e substituição isomórfica de heteroátomos, sem comprometimento da estrutura cristalina do material, são

algumas das características que tornam os  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  promissores catalisadores sólidos.<sup>36,37,42-49</sup>

Com isso, devido as propriedades dos fosfatos e óxidos de metal fosfatados e dos  $\text{AlPO}_4\text{-}n$ , relacionadas principalmente a acidez e a estabilidade, esses materiais vem sendo empregados como catalisadores em diferentes reações químicas, como a reações isomerização, desidratação, oxidação ou reações de condensação, por exemplo.<sup>24,27-29,31,35,50-58</sup> Além do emprego em diferentes processos catalíticos, a utilização de fosfatos de metal os na área ambiental e na eletroquímica também é relatada com promissores resultados.<sup>59,60,61</sup>

Sendo assim, os fosfatos metálicos, óxidos de metal fosfatados e  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  aparecem como potenciais catalisadores para promover a conversão direta de sacarídeos da biomassa (glicose e xilose) em 5-hidroximetilfrufural (HMF) e furfural, respectivamente, e também para promover as reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação de chalcona.

No contexto da conversão da biomassa, a glicose e a xilose são podem ser convertidas em HMF e furfural, respectivamente, que são importantes moléculas para produção de inúmeros compostos de interesse industrial (polímeros, cosméticos, solventes, etc) mediante a utilização de ácidos inorgânicos ou minerais.<sup>62-65</sup> No entanto, trabalhos recentes mostraram a possibilidade de realização da reação em meio heterogêneo sem perda da atividade e rendimento utilizando uma combinação de catalisadores sólidos contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted no mesmo reator.<sup>16,62,66-68</sup> Com os sítios ácidos de Lewis promovendo a isomerização da glicose e da xilose em HMF e furfural, respectivamente, seguido pela desidratação em HMF e furfural, respectivamente, promovido pelos sítios ácidos de Brønsted, em uma velocidade de formação superior aos sistemas utilizando ácidos inorgânicos ou minerais como catalisadores.<sup>16,62,66-68</sup>

Além disso, a utilização de fosfatos de Nb com bifuncionalidade ácida, contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, mostrou resultados muito

promissores para formação de HMF e de furfural a partir da glicose e da xilose, respectivamente, com velocidade de formação superior a de catalisadores comerciais,<sup>62,69-79</sup> o que mostra a potencialidade dos catalisadores ácidos bifuncionais a base de fosfato para promover esse tipo de reação. Ademais, os resultados obtidos nos trabalhos com catalisadores fosfatados a base de Nb motivam a exploração de fosfatos e óxidos de outros metais fosfatados para promover a reação de conversão da biomassa. Nesse sentido, o emprego de catalisadores fosfatados de metais IV (Sn, Ti e Zr, por exemplo) se mostra muito promissor, haja visto que Sn, Ti e Zr apresentam uma forte acidez de Lewis, originada dos orbitais *d* vazios, enquanto que os grupos fosfatos conferem a acidez de Brønsted aos materiais.

Com relação as chalconas, é observado seu amplo emprego na indústria de fármacos devido a sua grande atividade biológica e pela sua aplicação como precursor para o desenho de novos fármacos.<sup>80-86</sup> Em se tratando de síntese, as chalconas são classicamente obtidas pela condensação de aldeídos e cetonas na presença de catalisadores homogêneos alcalinos, como NaOH ou KOH, por exemplo.<sup>80-86</sup>

Entretanto questões ambientais impulsionam o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para promover essa reação<sup>87-93</sup> e, de fato, a literatura apresenta uma grande variedade de catalisadores sólidos utilizados para promover reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação da chalcona.<sup>83,91,94-109</sup> Inúmeros trabalhos mostram a utilização de catalisadores heterogêneos básicos para promover a reação, entretanto, se observa baixos rendimentos para a formação da chalcona, quando comparado aos resultados obtidos em meio alcalino homogêneo, e uma baixa estabilidade do catalisador no meio reacional.<sup>104,108,110,111</sup> Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos se mostra uma alternativa viável, porém, embora nos sistemas utilizando catalisadores heterogêneos ácidos os rendimentos são superiores aos observados nos = catalisadores heterogêneos básicos, questões

relacionadas a baixa estabilidade ou a elevada taxa de lixiviação das espécies ativas do catalisador para o meio reacional estão entre os principais desafios a serem superados.<sup>109,112</sup>

Dessa forma, os fosfatos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados, bem como os aluminofosfatos com estrutura zeolítica aparecem como promissores materiais para catalisar as reações de condensação para formação da chalcona. Uma vez que, conforme discutido, esses materiais são conhecidos por apresentar uma elevada estabilidade e apresentam acidez requerida para catalisar a reação. Além disso, não é de nosso conhecimento a utilização de fosfatos metálicos (IV) como catalisadores para promover a síntese da chalcona, motivando ainda mais a utilização dos catalisadores a base de fosfatos sintetizados nas reações de condensação.

Dessa forma, o trabalho buscou realizar a síntese e caracterização de fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados, aluminofosfatos com estrutura zeolítica ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) e aluminofosfatos com estrutura zeolítica modificados com 1 e 5 % de Sn, Ti e Zr (MAPOs). Em um segundo momento, o trabalho buscou avaliar a atividade dos catalisadores sintetizados em duas diferentes classes de reações. Na primeira classe de reação estudada, os catalisadores foram testados na conversão de sacarídeos derivados da biomassa, glicose e de xilose, para formação de HMF e de furfural, respectivamente. A segunda classe de reações avaliada foram as reações de condensação entre cetonas e aldeídos para síntese de chalconas, reações *Claisen-Schmidt*.

## 2 OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de catalisadores ácidos bifuncionais a base de fosfatos, contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, aplicados em diferentes reações catalíticas.

Para isso, os objetivos específicos do trabalho foram a síntese e caracterização de fosfatos de estanho, titânio e zircônio, óxidos e óxidos fosfatados de estanho, titânio e zircônio. Além de síntese e caracterização de aluminofosfatos com estruturas zeolíticas ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) e aluminofosfatos com estruturas zeolíticas modificados com 1 e 5 % de estanho, titânio e zircônio (MAPOs).

Como segundo objetivo específico, o trabalho buscou avaliar a atividade dos catalisadores em duas diferentes reações. Inicialmente os catalisadores foram empregados em reações de conversão da glicose e da xilose, buscando a formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural, respectivamente. Em um segundo momento, os materiais sintetizados foram testados nas reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação da chalcona.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Para um melhor entendimento do assunto abordado no trabalho, a revisão bibliográfica foi dividida em três principais tópicos. Aonde, no primeiro tópico foi levantado assuntos relacionados as estruturas, propriedades e aplicações dos fosfatos, óxidos de metal fosfatados e aluminofosfatos com estrutura zeolítica do tipo  $\text{AlPO}_4-n$ .

No segundo e terceiro tópico foram abordados assuntos relacionados as reações de conversão da biomassa e de síntese da chalcona, respectivamente. Aonde foram abordados assuntos relacionados ao cenário geral sobre as reações, as características dos compostos formados e os catalisadores empregados nas reações.

#### **3.1 Catalisadores ácidos bifuncionais a base de fosfatos de metal, óxidos de metal fosfatados e aluminofosfatos com estrutura zeolítica tipo $\text{AlPO}_4-n$**

##### **3.1.1 Propriedades estruturais, origem da acidez e aplicações dos fosfatos metálicos, óxidos de metal fosfatados e aluminofosfatos com estrutura zeolítica do tipo $\text{AlPO}_4-n$**

###### **3.1.1.1 *Fosfatos e óxidos metálicos fosfatados***

Alternativas que buscam a utilização de procedimentos químicos industriais mais brandos e ecologicamente amenos são objetos de pesquisa e investimento, tanto no cenário acadêmico quanto industrial.<sup>26,31,113</sup> A utilização de sistemas catalíticos homogêneos de natureza corrosiva, ou com elevada toxicidade, são parâmetros que indiscutivelmente estão entre os principais âmbitos a serem superados na indústria química.<sup>4-8</sup> O que torna a busca por um sistema catalítico mais brando extremamente necessário, tanto ambiental quanto economicamente.<sup>7</sup>

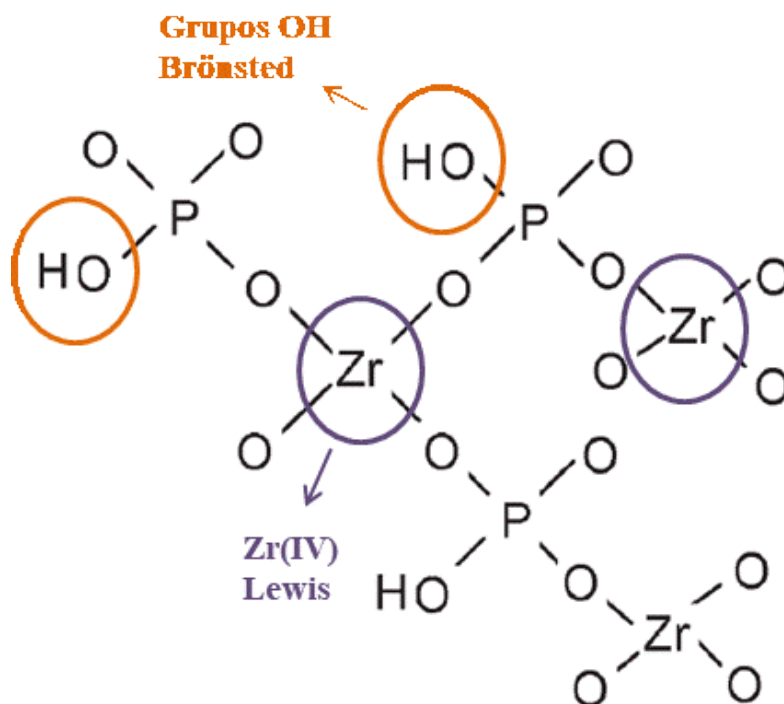
Dessa forma, a utilização de catalisadores ácidos sólidos aparece como a principal alternativa para solução desse desafio. Nesse sentido, pesquisas buscando o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo com atividade semelhante aos clássicos sistemas homogêneos, como HF; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>, por exemplo, ainda é objeto de intenso estudo na catálise e é um desafio que ainda precisa ser superado.<sup>4-8,31,114</sup> Além disso, nos últimos anos tem-se uma crescente busca pelo desenvolvimento de catalisadores ácidos bifuncionais, visando a possibilidade de realização de mais de um tipo de reação, ou reações consecutivas, utilizando um único reator e um único catalisador, em sistema *one pot*.<sup>21,22</sup> E, nesse cenário, o desenvolvimento de catalisadores ácidos bifuncionais, com sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na mesma estrutura, aparece como uma alternativa muito promissora, pois possibilita a realização de diferentes reações catalisadas por um único material.<sup>21,22</sup>

Nesse sentido, diferentes catalisadores ácidos heterogêneos bifuncionais vem sendo estudados como, por exemplo, óxidos metálicos sulfatados ou sulfonados.<sup>115-119</sup> No entanto, se observa um grande desafio relacionado a estabilidade dos grupos ácidos presentes nesses materiais, os quais lixiviam com facilidade para o meio reacional, tornando o sistema homogêneo e impossibilitando a reutilização do material.<sup>115-119</sup> Sendo assim, algumas das importantes características requeridas para o sucesso no emprego de um material sólido como catalisador heterogêneo são a estabilidade no meio reacional; presença de sítios ácidos ou básicos ativos e resistência a desativação mediante o seu reuso.<sup>4-8,31,114</sup> Com isso, algumas classes de materiais despertam grande interesse, por apresentarem tais características e os fosfatos de metal (IV), óxidos metálicos fosfatados e AlPO<sub>4-n</sub> aparecem nessa lista por possuírem tais propriedades requeridas na catálise heterogênea ácida bifuncional,<sup>120-123</sup> além de apresentar capacidade de troca iônica, intercalação e condutividade térmica.<sup>23,25</sup>

A potencialidade na utilização dos fosfatos metálicos e dos óxidos de metal fosfatados como catalisadores para inúmeras reações está associada,

principalmente, a sua bifuncionalidade ácida inerente, resultado da presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na mesma estrutura.<sup>24,31-33</sup> Conforme difundido na literatura, a origem da acidez de Brønsted fosfatos de metal pode ser fraca e forte, e é oriunda dos grupos P(OH) geminais<sup>24,31,32</sup> e de grupos P(OH) vicinais.<sup>24,33</sup> Enquanto que, a presença dos sítios ácidos de Lewis está associado a presença do centro metálico.<sup>7,26-29,31</sup> Enquanto que, no caso dos óxidos de metal (IV) fosfatados a acidez de Lewis é oriunda do centro tetraédrico metálico instaurado ( $\text{MO}_4$ ), e a acidez de Brønsted do material é oriunda das hidroxilas com prótons lábeis presentes nos grupos fosfatos superficiais.<sup>114,124-126</sup>

Na **FIGURA 3-1** está ilustrado uma representação da estrutura de um fosfato de zircônio. Mostrando os sítios ácidos de Brønsted, relacionados a presença das espécies POH e  $\text{P}(\text{OH})_2$ , e dos sítios ácidos de Lewis derivados do centro metálico  $\text{Zr}^{+4}$ .<sup>127,128</sup>



**FIGURA 3-1** – Representação esquemática da estrutura de um fosfato de zircônio. Ilustrando a presença dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted presentes no catalisador. Adaptado da referência<sup>128</sup>



A composição química dos fosfatos (IV), por exemplo, é caracterizada por uma fórmula geral  $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$ , onde  $M^{IV} = Sn; Ti; Zr; Ce$  ou  $Th$ , por exemplo. Enquanto  $X = P$ ,<sup>24,31,32</sup> contendo grupos hidroxilas com prótons lábeis.<sup>26</sup> Com relação aos óxidos de metal fosfatados, o que se observa é uma estrutura formada por tetraédros  $MO_4$  ( $M = Sn, Ti$  ou  $Zr$ , por exemplo) insaturados, contendo grupos fosfatos quimissorvidos superficialmente ao óxido metálico.<sup>124,125</sup>

Além da bifuncionalidade ácida, a elevada estabilidade hidrotérmica dos fosfatos e óxidos de metal fosfatados, superior ao observado para a maioria dos catalisadores heterogêneos; a fácil separação do catalisador da mistura reacional e o elevado tempo de vida útil do catalisador são outros fatores que tornam esses sólidos ácidos tão atrativos do ponto de vista catalítico.<sup>7,26-30</sup> Alguns trabalhos relatam, também, que os fosfatos e óxidos de metal fosfatados apresentam estabilidade em meio ácido moderado e alta resistência mediante compostos halogenados, como  $HF$ , por exemplo.<sup>30</sup>

O emprego de fosfatos e óxidos metálicos (IV) fosfatados vem sendo amplamente difundido na literatura como ótimos catalisadores para promover reações de desidratação, isomerização, polimerização, oxidação e alquilação, reação reversa de Prins ou reações de Friedel–Crafts, por exemplo.<sup>24,27-29,31,35,50-58</sup>

Interessantes resultados são observados na utilização de fosfatos de metais tetravalentes (IV) para promover reações de desidratação em meio aquoso e, também, reações de isomerização.<sup>24,35,51-53</sup> No trabalho de Weingarten *et. al.*,<sup>24</sup> por exemplo, foi relatado a utilização de fosfatos de estanho e titânio, em várias razões metal/fosfatos para reações consecutivas de desidratação e reidratação da glicose para formação do ácido levulínico. Em um segundo trabalho, Weingarten *et. al.*,<sup>129</sup> observaram a atividade de fosfatos de zircônio amorfos, contendo diferentes proporções de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted, para formação de furfural a partir da xilose. Chegando a resultados comparáveis aos obtidos mediante catálise homogênea com  $HCl$ .

Ainda trabalhando com reações de desidratação de moléculas derivadas da biomassa, Carlini *et. al.*<sup>130,131</sup> relataram a utilização de catalisadores a base de óxido de vanádio fosfatado em reações de desidratação da frutose para formação de HMF. Benvenuti *et. al.*<sup>132</sup> também relataram a síntese de fosfatos de zircônio e titânio e sua aplicação na síntese de HMF mediante reações de desidratação da frutose e da inulina. Armaroli *et. al.*<sup>133</sup> relataram a síntese e uma detalhada caracterização da acidez de fosfatos de nióbio e sua aplicação catalítica na síntese de HMF a partir de reações de desidratação da frutose. Já, Wang *et. al.*<sup>134</sup> utilizaram fosfatos de estanho mesoporosos (IV) sintetizados por diferentes procedimentos de síntese para conversão direta de trioses em ácido levulínico

O emprego de fosfatos de metal (IV) também é relatado na desidratação do sorbitol, para formação de isossorbida, por Gu *et al.*,<sup>135</sup> e na ciclodesidratação do 1,4-butanediol para tetrahydrofurano por Patel *et. al.*<sup>26,136</sup>

Alguns trabalhos relatam o emprego de sólidos metálicos (IV) fosfatados como catalisadores para promover reações classicamente realizadas na presença de ácidos ou bases em meio homogêneo. Al-Qallaf *et. al.*,<sup>113</sup> por exemplo, relataram a utilização de fosfatos de Sn, Ti e Zr cristalinos e amorfos para promover reações de formação de éteres cíclicos a partir de álcool insaturado 6-metilhept-5-en-2-ol, e de éteres bicíclicos a partir de 1,3-diols, alcançando resultados semelhantes aos observados em sistemas contendo o superácido fluorssulfúrico.

Já, Patel *et. al.*<sup>137</sup> relataram a síntese de fosfatos Sn, Ti, Zr, Ce e Th contendo diferentes morfologias e sua utilização em reações de cetalização de cetonas com diois. Em outro exemplo da aplicação de fosfatos metálicos como catalisadores para promover reações de hidrólise e de esterificações, Kamiya *et. al.*<sup>138</sup> relataram a síntese de fosfato de zircônio com elevada área superficial e alta estabilidade hidrotérmica empregados como catalisadores para promover reações de hidrólise do acetato de etila e em reações de esterificação do ácido acético com etanol.

Em reações de oxidação, Rocha *et. al.*<sup>31</sup> relataram a síntese de fosfatos de Zr, Sn, Ti, V, Ce e W amorfos e cristalinos com diferentes morfologias (por exemplo, lamelares e pelicular) aplicados na oxidação do fenol e do 2-naftol em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O emprego de fosfatos de Zr também foi pioneiramente relatado por Ermilova *et. al.*,<sup>139</sup> na conversão do etanol em hidrocarbonetos.

Além das clássicas reações de desidratação, isomerização ou oxidação é também observado o emprego de fosfatos metálicos na área ambiental. Sendo relatado sua utilização na decomposição de clorofluorcarbonos,<sup>30</sup> ou na redução de NO<sub>x</sub>.<sup>59</sup> Na eletroquímica também é relatado a utilização de catalisadores fosfatados, em membranas de células combustíveis de polibenzimidazol dopadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.<sup>60,61</sup>

Conforme observado, as propriedades como bifuncionalidade ácida e elevada estabilidade dos fosfatos e óxidos de metal (IV), óxidos de metal (IV) fosfatados possibilitam sua utilização em diferentes reações catalíticas e, até mesmo, na área ambiental ou eletroquímica. Tornando essa classe de materiais extremamente interessante e versátil em diferentes áreas da química.

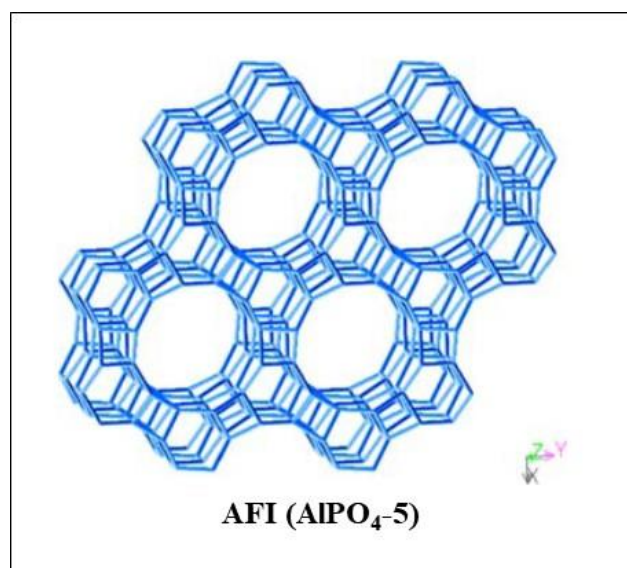
### ***3.1.1.2 Aluminofosfatos cristalinos com estrutura zeolítica (AlPO<sub>4-n</sub>) e Aluminofosfatos cristalinos com estrutura zeolítica modificados com metais<sup>IV</sup> (MAPOs)***

Diferente dos fosfatos metálicos e óxidos de metal (IV) fosfatados mostrados até agora, os aluminofosfatos com estrutura zeolítica (AlPO<sub>4-n</sub>) apresentam propriedades características que serão abordados em um subtópico.

Os AlPO<sub>4-n</sub> tiveram sua primeira síntese relatada em 1978,<sup>140,141</sup> e apresentam estrutura cristalina semelhante à dos zeólitos. Recebendo, muitas vezes, a denominação de *zeotypes*.<sup>141</sup> Acerca da composição química, os AlPO<sub>4-n</sub> (*n* corresponde aos diferentes tipos de estruturas cristalinas formadas<sup>141</sup>) são, basicamente, formados por átomos de alumínio, oxigênio e fósforo.<sup>36,141-144</sup> Que, intercalados em unidades tetraédricas de [AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [PO<sub>4</sub><sup>+</sup>], originam uma estrutura

de carga neutra.<sup>36,141–144</sup> Com o modo de intercalação desses tetraedros resultando nas diferentes estruturas, topologias e tamanhos de poros dos aluminofosfatos existentes.<sup>141</sup> Até o momento tem-se o conhecimento do registro, na IZA (*International Zeolite Association*) de cerca de 50 diferentes estruturas de  $\text{AlPO}_4\text{-}n$ .<sup>141,145</sup>

Dentre as diferentes estruturas de aluminofosfatos conhecidas, a  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  foi uma das primeiras estruturas da família de aluminofosfatos descobertas e é uma das estruturas mais investigadas entre os aluminofosfatos nanoporosos.<sup>146</sup> A estrutura da  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  é caracterizada pela presença da topologia AFI, contendo canais e cavidades cilíndricas unidimensionais se seção transversal uniforme com 7,3 Å, que se estendem paralelamente ao longo do eixo  $c$  dos cristais, **FIGURA 3-2**.<sup>147</sup> Além disso, a  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  pode apresentar cavidades e canais que diâmetros que variam entre 4 e 12 Å, dependendo do procedimento empregado na síntese do material.<sup>147</sup>



**FIGURA 3-2** - Exemplo da estrutura do aluminofosfato  $\text{AlPO}_4\text{-}5$ . Retirado do site da IZA (*International Zeolite Association*)<sup>145</sup> e adaptado da referência.<sup>141</sup>

Embora os  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  recebam a denominação de *zeotypes*, pela semelhança com as estruturas zeólíticas, existem algumas diferenças entre os dois

materiais muito importantes de serem destacadas. Os aluminofosfatos, por exemplo, apresentam uma estabilidade hidrotérmica superior a dos zeólitos,<sup>36,142,143,148</sup> o que é extremamente desejável para determinadas aplicações catalíticas.

A natureza das ligações químicas também é diferente nos dois materiais. Nos  $\text{AlPO}_{4-n}$ , por exemplo, o caráter da ligação química existente entre os íons  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{PO}_4^{-3}$  é predominantemente molecular iônico. Enquanto que nos zeólitos e nos análogos de sílica as ligações químicas são predominantemente de caráter covalente  $\text{SiO}_4$ .<sup>36,37</sup> Essa diferença na natureza da ligação química entre os dois materiais é extremamente interessante pois possibilita, nos  $\text{AlPO}_{4-n}$ , uma maior capacidade de substituição isomórfica dos átomos de Al ou P por outros elementos sem comprometimento da cristalinidade do material.<sup>36,37</sup> Diferentemente do que se observa nos zeólitos, em que a substituição isomórfica dos átomos de Si por outros elementos sem comprometimento da fase cristalina do material é mais difícil.<sup>36,37</sup>

Conforme mencionado, a estrutura das  $\text{AlPO}_{4-n}$  é neutra e isso implica numa fraca acidez do material, tornando as aplicações catalíticas limitadas.<sup>142,148</sup> No entanto, a substituição isomórfica dos átomos de Al ou P da estrutura dos  $\text{AlPO}_{4-n}$  por metais de valência IV resulta na formação de uma carga eletrônica negativa na estrutura do aluminofosfato, que irá ser compensada por um cátion de compensação. E, caso esse cátion de compensação seja um próton, forma-se um sítio ácido de Brønsted no material.<sup>142</sup> Essa característica dos  $\text{AlPO}_{4-n}$  se torna interessante devido a possibilidade de maior modificação nas propriedades do material. Possibilitando, por exemplo, uma maior modulação na acidez ou, também, a possibilidade de inserção de um metal com propriedades redox. Aumentando as aplicações catalíticas para essas estruturas.<sup>36,141,142,149,150</sup>

A natureza das substituições isomórficas dos átomos de P ou Al da estrutura dos  $\text{AlPO}_{4-n}$  apresenta diferentes explicações. No esquema mostrado na **FIGURA 3-3**, estão ilustradas algumas explicações propostas acerca do assunto.

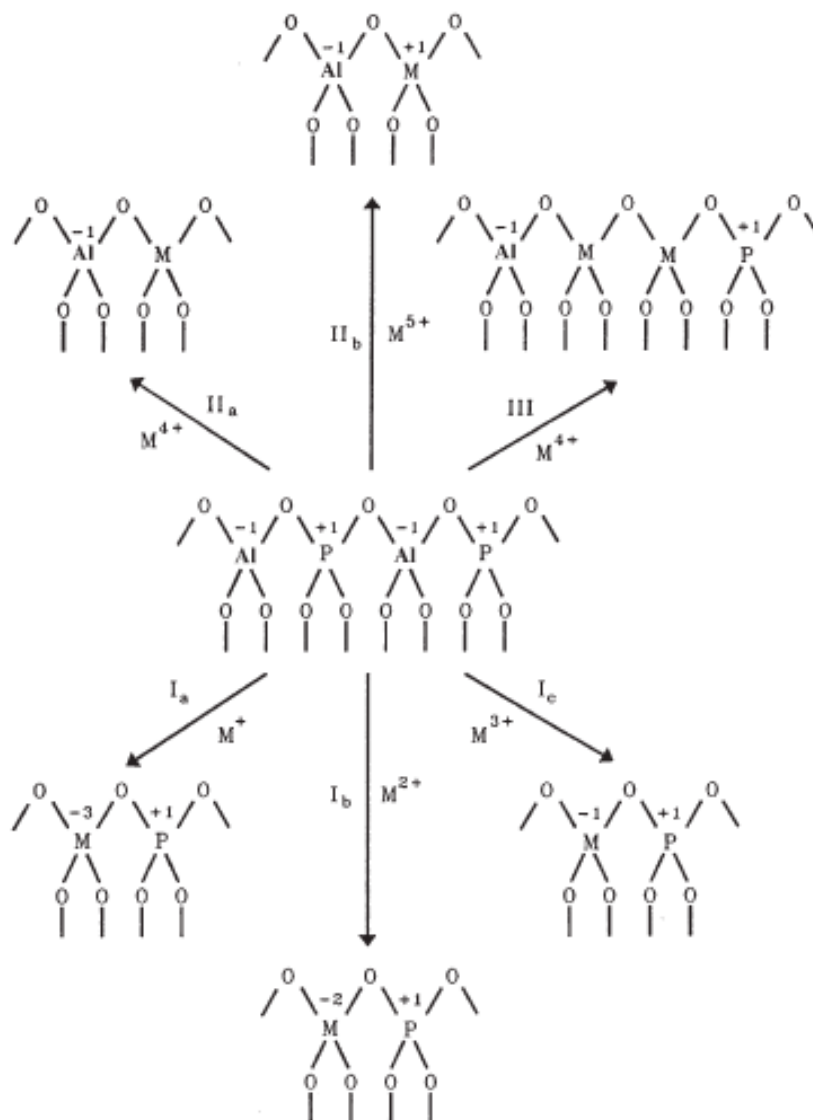
<sup>36,151</sup> As abreviações I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> e I<sub>c</sub> representam a substituição de átomos de Al dos AlPO<sub>4-n</sub> por elementos mono, di e trivalentes, respectivamente, formando ligações M-O-P (M = heteroátomo). Enquanto que, os mecanismos exemplificados pelas abreviações II<sub>a</sub> e II<sub>b</sub> referem-se as substituições dos átomos de fósforo por elementos tetra e pentavalentes, respectivamente, formando ligações Al-O-M (M = heteroátomo).

Por fim, o mecanismo definido pela abreviação III está representando a substituição dos pares de átomos de fósforo e alumínio adjacentes. <sup>36,151</sup> Vale destacar que em casos de substituições de outros elementos químicos na estrutura das AlPO<sub>4-n</sub>, podem ocorrer diferentes combinações de mecanismos de substituição. <sup>36,151</sup>

Concordante com o demonstrado acerca das possibilidades de substituições isomórficas dos átomos de P e Al, a incorporação de outros metais tem levado a formação de diferentes estruturas baseadas na AlPO<sub>4-n</sub> com interessantes propriedades catalíticas, como a SAPO-5 e MAPOs (M: Li, Be, B, Ga, Ge, As, Ti e S = Si), por exemplo.<sup>36</sup> Essa gama de materiais obtidos pela substituição isomórfica dos átomos de Al e P tem levado a uma quantidade ainda maior de estruturas derivadas de aluminofosfatos. Chegando a serem catalogadas pela IZA (*Intenational Association Zeolite*) 156 diferentes estruturas.<sup>36,152</sup>

Dentre as aplicações catalíticas observadas na literatura para o emprego dos aluminofosfatos cristalinos, podemos citar a utilização da AlPO<sub>4-n</sub> na síntese de dimetil éter a partir da desidratação do etanol.<sup>153</sup> Sendo relatado uma redução na formação de coque e, conseqüentemente, menor desativação do catalisador, se comparado a catalisadores clássicos para a reação. A formação de coque e desativação do catalisador é um dos principais problemas enfrentados utilizando catalisadores como a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo, para promover essa reação <sup>153</sup> E a menor taxa de formação do material carbonáceo utilizando o AlPO<sub>4-n</sub> foi associado ao fato da possibilidade de modulação da acidez do material, ter levado

a um ponto ótimo, aonde foi observado uma ótimas taxas de formação do produto com a menor formação de subprodutos.<sup>153</sup>



**FIGURA 3-3** -Representação dos diferentes mecanismos de substituição na estrutura das  $AlPO_4-n$ . Adaptado da referência <sup>36,151</sup>

A inserção de praseodímio na estrutura da  $AlPO_4-5$ , mediante síntese hidrotérmica em meio fluorídrico,<sup>154,155</sup> levou a obtenção de um catalisador com elevada atividade para formação de acetofenona a partir de reações de oxidação do etilbenzeno, com 90 % de conversão.<sup>154</sup> Além disso, esse catalisador também

foi empregado de forma eficiente na síntese do aldeído canfolênico a partir do  $\alpha$ -pineno.<sup>155</sup>

Outro trabalho que os autores utilizam procedimentos de substituição isomórfica de P ou Al nos  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  é o relatado por Álvaro-Muñoz *et.al.*<sup>156</sup> em que foi mostrado a utilização da SAPO-34 como catalisador para a formação de olefinas leves (etileno, propileno e butileno) a partir do metanol, pelo processo conhecido como MTO (*methanol to olefins*). Os autores relataram altas seletividades, na faixa de 80 %, para formação de etileno, propileno e butileno e a baixa formação de subprodutos, como aromáticos, por exemplo.<sup>156</sup>

A elevada seletividade observada é associada a acidez modulável dessa classe de catalisadores, que possibilitou o direcionamento para formação do produto de interesse, no caso as olefinas leves, acompanhado de uma diminuição na formação de produtos aromáticos, que são oriundos de reações de desidratação de sítios ácidos muito fortes.<sup>156</sup>

Tal como observado nas reações de desidratação do etanol,<sup>153</sup> nas reações de MTO a formação de compostos carbonáceos de alto peso molecular (coque) também é um problema e leva a altas taxas de desativação do catalisador. Entretanto a utilização do SAPO-34 mostrou-se como alternativa para contornar esse desafio.

Além disso, em muitos processos a formação de coque é solucionada pela calcinação a altas temperaturas para regeneração do catalisador. Porém, é relatado a desativação ou o colapso da estrutura de muitos catalisadores após o emprego desse procedimento. Nesse sentido, os aluminofosfatos apresentam também um grande potencial devido a sua elevada estabilidade estrutural.<sup>156-160</sup>

Os exemplos e as informações mostradas com relação as propriedades e as aplicações dos fosfatos metálicos, óxidos de metal (IV) e óxidos de metal (IV) fosfatados, além dos  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  e MAPOs evidenciam a grande potencialidade de aplicações desses matérias em diferentes classes de reações catalítica. Com isso, duas importantes classes de reações que esses materiais se



mostram como promissores catalisadores são as reações de conversão direta de sacarídeos derivados da biomassa (glicose e xilose) em HMF e furfural, respectivamente. Justamente pela presença da bifuncionalidade, possibilitando a realização de reações sequenciais de isomerização da glicose em frutose e da xilose em xilulose, respectivamente, promovido pelos sítios ácidos de Lewis. Enquanto que os sítios ácidos de Brønsted levariam a desidratação da frutose em HMF e da xilulose em furfural, respectivamente.

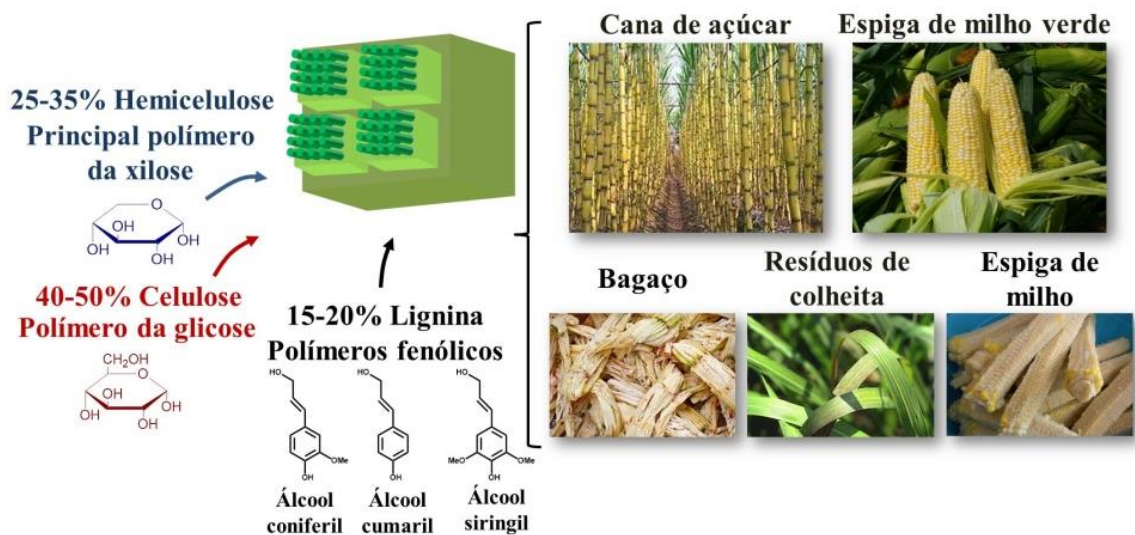
Além disso, a utilização desses catalisadores em reações de condensação entre diferentes aldeídos e cetonas para a síntese das chalconas, uma importante molécula empregada na indústria de fármacos, também se mostram promissores. Haja visto a crescente e atual busca pelo desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que consigam catalisar essa reação de forma eficiente, essa reação, mantendo sua atividade mesmo após vários ciclos de reuso. Diante disso, os fosfatos metálicos, óxidos de metal (IV) e óxidos de metal (IV) fosfatados,  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  e MAPOs também se mostram promissores sólidos para catalisar as reações de condensação entre cetonas e aldeídos cíclicos contendo diferentes grupos funcionais para formação da chalconas, pelo fato de apresentarem a acidez necessária para catalisar as reações e elevada estabilidade nas condições de reação comumente utilizadas.

Desse modo, os fosfatos metálicos, óxidos de metal (IV) e óxidos de metal (IV) fosfatados,  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  e MAPOs sintetizados foram nas reações de conversão da biomassa e nas reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação das chalconas. Dessa forma, nas seções seguintes serão abordados detalhadamente informações acerca dessas duas classes de reações.

## 3.2 Conversão da biomassa

### 3.2.1 Visão geral do cenário, composição química e conversão da biomassa em moléculas de valor agregado

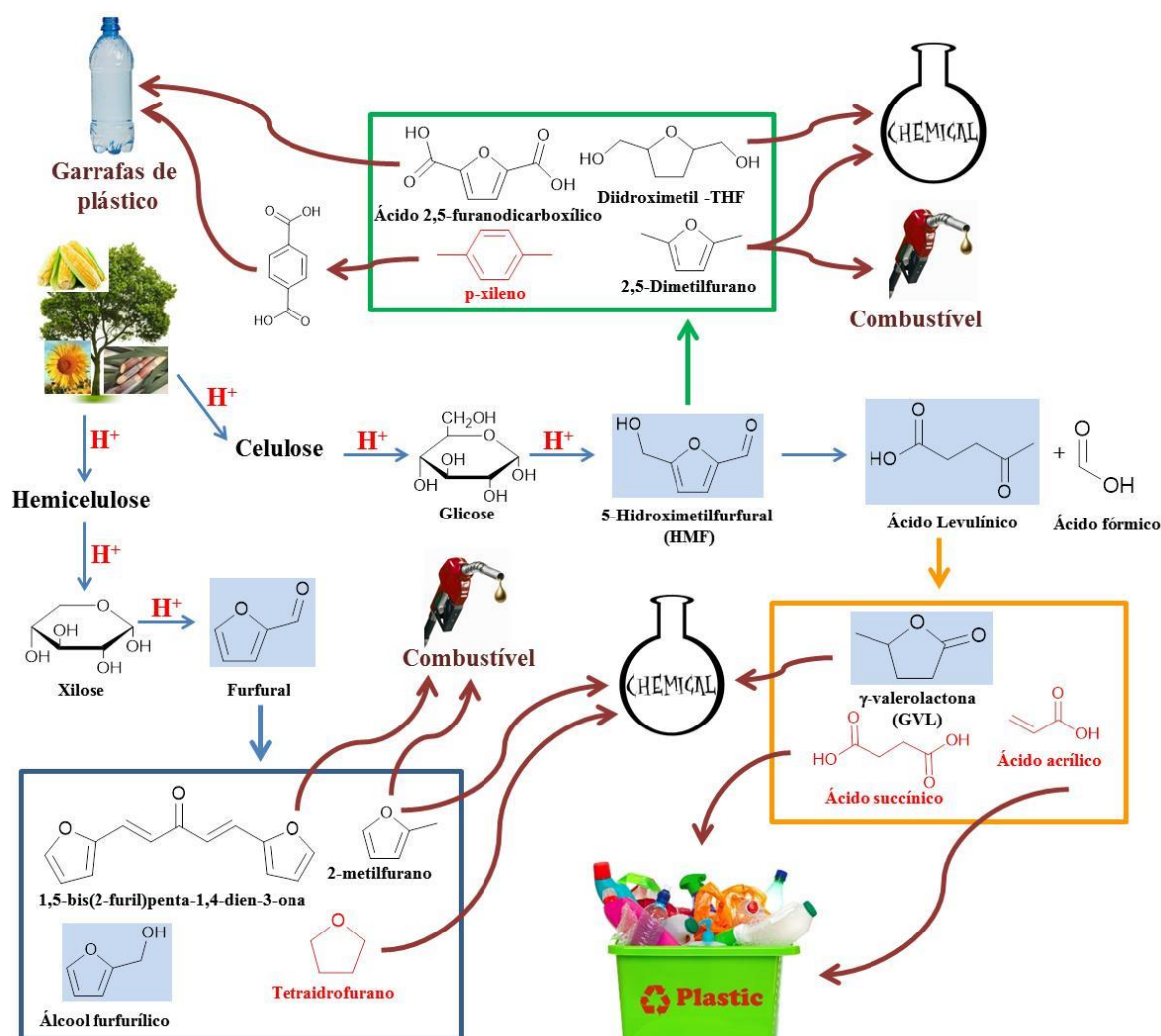
Alternativas que possibilitem a diminuição da dependência mundial de fontes não renováveis de carbono e energia, como o petróleo e o gás natural, é tema de intenso estudo e investimento no cenário mundial.<sup>16,17</sup> Uma alternativa que vem ganhando destaque é a utilização da biomassa lignocelulósica como fonte de matéria prima para obtenção direta de produtos químicos de interesse industrial.<sup>16,17</sup> Essa fonte de biomassa tem composição química bastante homogênea, como mostrado na **FIGURA 3-4**.



**FIGURA 3-4** - Principais constituintes e exemplos de fontes de biomassa lignocelulósica (Adaptado Referência <sup>18</sup>).

A biomassa lignocelulósica é formada principalmente por polissacarídeos (celulose, um polímero de glicose, e hemicelulose, um polímero de pentoses), além de lignina, um polímero de unidades fenólicas. Ademais, trata-se de uma fonte de grande abundância, atingindo uma produção anual na faixa de 170 milhões de toneladas.<sup>18,19</sup> A conversão química da fração sacarídea da biomassa inicia na despolimerização mediante o uso de catalisadores ácidos de

Brönsted, para se obter os monossacarídeos correspondentes.<sup>18</sup> Sob condições catalíticas similares, a glicose, obtida da celulose, pode ser convertida em moléculas plataforma como 5-hidroximetilfurfural (HMF) e ácido levulínico. Enquanto a xilose, principal componente da hemicelulose, é convertida em furfural (**FIGURA 3-5**). As moléculas plataforma tem pouca aplicação final, mas podem ser convertidas em precursores para polímeros, combustíveis e outros produtos químicos.<sup>161,162</sup>



**FIGURA 3-5** - Exemplos de compostos obtidos a partir das moléculas plataforma e suas potenciais aplicações. Em vermelho moléculas tipicamente obtidas pela indústria convencional.

### 3.2.2 Conversão da glicose e do furfural em moléculas de interesse industrial

Na rota reacional de aproveitamento da biomassa, a produção das moléculas plataformas com alto rendimento ainda é um desafio, principalmente se tratando de HMF a partir de glicose e furfural a partir de xilose.<sup>18,19</sup> Além disso, é importante mencionar que a o desempenho dessa etapa do processo afeta a eficiência e custo de todos os processos seguintes para obtenção de compostos de importância industrial.<sup>18,19</sup> Salientando, existe ainda um grande desafio na comercialização de compostos químicos obtidos a partir de fontes renováveis, o qual está relacionado com o custo de produção que inúmeras vezes é superior aos produtos oriundos diretamente do petróleo ou do gás natural.<sup>163</sup>

Um relatório da comunidade europeia indica desafios a serem superados no âmbito da biorrefinaria para conseguir-se obter produtos derivados da biomassa com preço e condições semelhantes aos obtidos diretamente de fontes fósseis,<sup>163</sup> como, por exemplo: (i) substituir substâncias corrosivas (ex. ácidos minerais); (ii) melhorar a eficiência na hidrólise da biomassa;(iii) melhorar o rendimento de produtos e reduzir os subprodutos; (iv) integração dos processos para reações em regime *one-pot*.

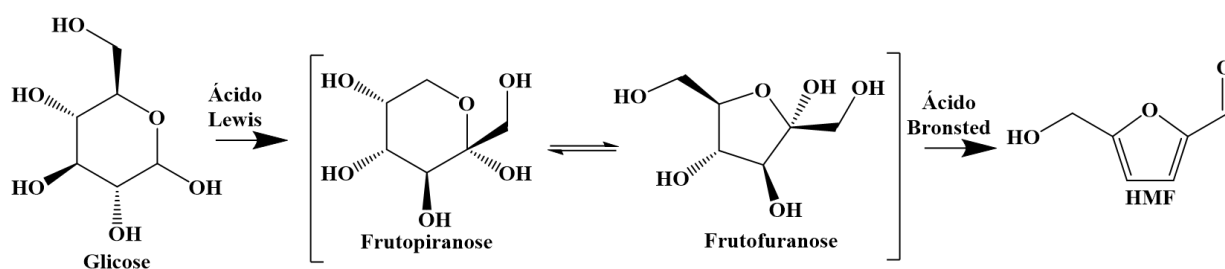
Dessa forma, o desenvolvimento de novos catalisadores pode colaborar na solução dos desafios mencionados pelo relatório apresentado pela comunidade europeia. Por exemplo, (i) uso de catalisadores heterogêneos no fracionamento da biomassa evitaria o uso de catalisadores corrosivos; (ii) em condições adequadas, é possível substituir catalisadores homogêneos clássicos por catalisadores heterogêneos sem perda de seletividade para o produto desejado; (iii) o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais permite que mais de uma etapa de reação seja realizada em um único reator.

### 3.2.3 Catalisadores e métodos utilizados na conversão de sacarídeos derivados da biomassa

Classicamente, a conversão química dos polissacarídeos, da glicose e da xilose em moléculas plataforma são catalisadas por ácidos minerais. Um importante avanço nessa área de pesquisa foi o desenvolvimento de sistemas de solventes monofásicos compatíveis com catalisadores heterogêneos, os quais permitiram a substituição de catalisadores homogêneos pelos heterogêneos sem perda de seletividade para o HMF ou furfural.<sup>18,19</sup> Com isso, utilizando o sistema de solventes adequado, se tornou possível buscar novos catalisadores heterogêneos com alto desempenho.

Enquanto, em um primeiro momento, buscou-se o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com acidez de Brønsted,<sup>16,68,164</sup> trabalhos posteriores mostraram que a combinação de ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted aumentam consideravelmente a seletividade e a velocidade de reação para produção de HMF a partir de glicose.<sup>16,68,164</sup>

Estudos mecanísticos mostraram que o ácido de Lewis isomeriza *in situ* a glicose em frutose, que é subsequentemente desidratada pelo ácido de Brønsted à HMF.<sup>165</sup> A frutose formada, além de ser mais reativa que a glicose, apresenta em solução uma maior concentração do isômero furanósico (21,5%, em solução aquosa, contra 1% para a glicose), que por ser formado por um anel de 5 membros, é convertido com maior seletividade ao HMF do que o isômero na forma piranósica.<sup>165</sup> Essa maior seletividade para formação do HMF é associada ao fato de, além da menor estabilidade do anel de 5 membros se comparada a forma piranósica com 6 membros, apresentar grupos -OH e -H em posições axiais opostas, o que favorece as reações de desidratação para promover a formação do HMF.<sup>16,165-167</sup> Conforme ilustrado na **FIGURA 3-6**.



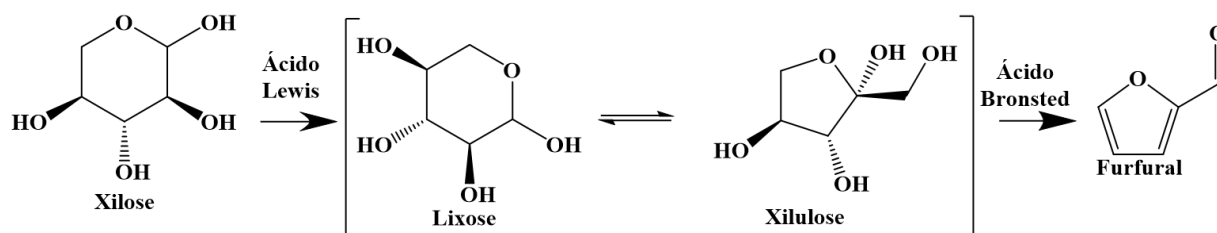
**FIGURA 3-6** – Ilustração da isomerização e desidratação *in-situ* da glicose em 5-hidroximetilfurfural (HMF).

Por exemplo, utilizando de uma combinação de dois catalisadores, sílica mesoporosa contendo estanho (Sn-MCM-41) como ácido de Lewis e HCl  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  como ácido de Brönsted, para formação *one-pot* de HMF a partir de glicose, Pimenta Lorenti *et. al.*<sup>168</sup> relataram cerca de 75 % de seletividade e 57 % de rendimento para formação de HMF com 80% de conversão da glicose. Em um segundo trabalho, utilizando outra família de sílica mesoporosa contendo Sn (Sn-SBA-15) como ácido de Lewis e de HCl  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  como ácido de Brönsted, Pimenta Lorenti *et. al.*<sup>169</sup> mostraram rendimentos de 57 % para formação de HMF, com 59 % de seletividade e 97 % de conversão da glicose.

Já, utilizando dois catalisadores heterogêneos, zeólito Sn-Beta (ácido de Lewis) e a resina Amberlyst-70 (ácido Brönsted), Gallo *et. al.*<sup>16</sup> obtiveram rendimentos na faixa de 63 % de HMF a partir da glicose (contra 30 % utilizando apenas o catalisador ácido de Brönsted).

A produção de furfural a partir de pentoses (xilose e arabinose) também apresenta benefícios no uso da combinação de sistema catalítico contendo ácido de Lewis e ácido de Brönsted, atingindo seletividades similares ou superiores ao catalisador homogêneo comercial.<sup>17</sup> Para tanto, utilizou-se como catalisador bifuncional o zeólito H-Beta. No caso da conversão da xilose, o ácido de Lewis promove a isomerização para a xilulose, que por ser mais reativa que a xilose,<sup>170</sup> justamente por apresentar uma maior concentração de isômeros furanósicos de 5 membros que são menos estáveis e favorecem as reações de desidratação pela presença dos grupos -OH e -H em posições axiais opostas,

levam a uma velocidade de reação muito superior, porém a seletividade para furfural é similar à obtida com o catalisador homogêneo comercial.<sup>170</sup> Já no caso da conversão da arabinose, a isomerização à ribulose, catalisada pelo ácido de Lewis, leva a uma maior velocidade de reação e maior seletividade ao furfural. Conforme ilustrado na **FIGURA 3-7**.



**FIGURA 3-7** - Ilustração da isomerização e desidratação *in-situ* da xilose em Furfural.

É interessante observar que embora a conversão da glicose e das pentoses sejam beneficiadas por sistemas bifuncionais, os catalisadores eficientes para a produção do HMF não necessariamente são eficientes para a produção de furfural e vice-versa. Por exemplo, a combinação de Sn-Beta e Amberlyst levou a baixo rendimento para furfural a partir de xilose, bem como a H-Beta não se mostrou eficiente na conversão de glicose em HMF.<sup>17,170,171</sup>

No sistema bifuncional ácido de Lewis e a ácido Brønsted é possível que fatores como a razão da concentração dos sítios de Lewis/ Brønsted e a força ácida de cada funcionalidade,<sup>62</sup> a posição e ambiente químico de cada sítio no catalisador sólido, e a proximidade entre os sítios sejam fatores determinantes no desempenho do catalisador. Dessa forma, o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos ácidos bifuncionais contendo sítios de Lewis e de Brønsted com a possibilidade de controlar a concentração relativa dos sítios, bem como o entendimento do efeito da estrutura e da força ácida na conversão de derivados da biomassa é um ponto chave para a produção eficiente e sustentável de moléculas plataforma como o HMF e o furfural. Outro parâmetro altamente

importante em catalisadores para a conversão da biomassa é a estabilidade hidrotérmica,<sup>18,172</sup> uma vez que a presença de água é invariável nesses processos. Dessa forma, é indispensável que os catalisadores bifuncionais apresentem também alta estabilidade hidrotérmica.

Os fosfatos de metais e os óxidos metálicos fosfatados geralmente são catalisadores com resistência hidrotérmica<sup>121–123</sup> e com bifuncionalidade ácida de Brönsted e de Lewis inerente<sup>173–175</sup> (quando preparados com V,<sup>176,177</sup> Ce,<sup>178,179</sup> e Fe,<sup>180,181</sup> por exemplo, também apresentam atividade redox).

Catalisadores fosfatados a base de nióbio vêm apresentando excelentes resultados quando a formação de HMF a partir da glicose e de furfural a partir a xilose.<sup>62,69–79</sup> No trabalho de Vieira *et. al.*<sup>62</sup> por exemplo, os autores realizaram um estudo detalhado avaliando o efeito da relação entre os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted na formação de HMF a partir da glicose e de Furfural a partir da xilose. Para isso, realizaram a síntese do fosfato de nióbio em diferentes composições por meio de diferentes metodologias. Além disso, para efeitos de comparação, os autores realizaram testes catalíticos com o fosfato de nióbio comercial.

Como resultado, foi observado que o fosfato de nióbio mais promissor para a formação de HMF e furfural foi o que apresentou a menor razão molar P/Nb e maior razão entre os sítios ácidos de Lewis/Brönsted (L/B). Alcançando seletividades entre 50 – 55 % para o HMF e para o furfural em conversões de glicose e xilose acima de 90 %. Com o fosfato de nióbio comercial, foi observado semelhante seletividade para formação de HMF e um pequeno aumento na seletividade para furfural (cerca de 60 % de seletividade), com conversão de ambos os sacarídeos também acima de 90 %. No entanto, o grande destaque do trabalho foi a velocidade inicial de formação de HMF e de furfural, calculado com conversão da glicose e xilose na faixa de 10 – 30 %, que foi cerca de 2 vezes superior na reação catalisada pelo fosfato de nióbio sinterizado pelos autores se comparada a reação catalisada pelo fosfato de nióbio comercial.



Com isso, esses resultados evidenciam a potencialidade da utilização dos fosfatos metálicos e óxidos de metal fosfatados nas reações de conversão direta da glicose e da xilose em HMF e Furfural, respectivamente. Tornando interessante a investigação acerca da utilização de fosfatos e óxidos de diferentes metais, como metais (IV) por exemplo, nas reações de conversão dos sacarídeos derivados da biomassa.

Buscando uma exploração mais ampla na utilização de fosfatos metálicos para a reação de conversão da glicose Ordonsky *et. al.*<sup>182</sup> avaliaram a utilização de fosfatos de Zr, Ti, Nb e de aluminofostatos cristalinos com estrutura zeolítica (AlPO<sub>4</sub>-5) como catalisadores para a reação. Além disso, os autores avaliaram o comportamento desses catalisadores na reação após a sua modificação com grupos silanos ou com o cátion Na<sup>+</sup>. Os ensaios catalíticos foram realizados em atmosfera inerte, utilizando Metilisobutilcetona (MIBK) ou 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) como solvente.

Entre os catalisadores testados, os autores observaram que a atividade para conversão da glicose segue a seguinte ordem crescente: AlPO<sub>4</sub>-5 > TiPO > ZrPO = NbPO com os fosfatos de Zr e Nb apresentando as maiores conversões de glicose, de cerca de 65 – 70 %. Em altas conversões, os autores observaram uma diminuição na seletividade para HMF, provocada pela sua reidratação em ácido fórmico. Dessa forma, a comparação da seletividade para HMF foi medida em conversões da glicose próximos de 20 %, com o TiPO sendo o catalisador mais seletivo para a formação de HMF nessa faixa de conversão (próximo de 50 %), enquanto que nessa mesma faixa de conversão o NbPO e AlPO<sub>4</sub>-5 apresentaram seletividades para HMF em torno de 35 % e o ZrPO abaixo de 30 %.

No trabalho de Jain *et. al.*<sup>183</sup> também foram apresentados interessantes resultados utilizando fosfatos de metal (IV) para a formação de HMF. Os autores relataram a síntese de HMF a partir de glicose, frutose e sacarose utilizando fosfato de zircônio mesoporoso sintetizado hidrotermicamente. Os

ensaios catalíticos foram realizados em reatores selados utilizando uma solução saturada de NaCl como co catalisador e dietilenoglicol. Os rendimentos obtidos para HMF foram de 80% partindo da frutose, 63 % partindo da glicose e 53 % partindo da sacarose. No entanto, esses valores caem pela metade, em todos os ensaios, quando os testes são realizados na ausência do co catalisador (NaCl).

Nakajima *et. al.*<sup>114</sup> realizaram um trabalho de síntese do HMF a partir da glicose utilizando TiO<sub>2</sub> anatase fosfatado como catalisador. Os resultados mostraram rendimentos para HMF de até 81 % com 98 % de conversão da glicose. Atanda *et. al.*<sup>184</sup> também avaliaram o desempenho do TiO<sub>2</sub>-fosfatados para a síntese do HMF. Porém, nesse trabalho os autores utilizaram diferentes fontes de açúcares além da glicose, além de utilizar um sistema bifásico de reação, formado por H<sub>2</sub>O/(tetrahidrofurano + N-metil-2-pirrolidona) utilizando NaCl como co-catalisador. Os ensaios catalíticos mostraram rendimentos de 83 % para HMF com 94 % de conversão da glicose. Partindo de diferentes açúcares, como frutose, celobiose, sacarose, casca do arroz, casca da batata e celulose, foram relatados rendimentos para HMF de 99; 94; 98; 81; 85 e 33 %, respectivamente. Nesse trabalho, não foi relatado o perfil da reação na ausência do co-catalisador.

Dutta *et.al.*<sup>185</sup> relataram a síntese de fosfatos de titânio contendo micro e mesoporos utilizados na conversão da biomassa e de carboidratos para formação de HMF em diferentes sistemas de solventes, como água e líquidos iônicos, por exemplo. Os testes catalíticos mostraram os melhores resultados para a reação realizada no sistema de solventes de LiCl e dimetilacetamida (DMA), (DMA-LiCl), alcançando rendimentos de até 22 % para formação de HMF partindo de glicose como precursor. Utilizando frutose, manose, sacarose, celulose ou bagaço da cana de açúcar, como substratos, os rendimentos máximos para HMF (40 %) foram obtidos partindo frutose da frutose. Os ensaios catalíticos realizados na ausência de LiCl ou de DMA, utilizando apenas água como solvente, apresentaram rendimentos abaixo de 30 %, independente do precursor utilizado.

Em trabalho posterior, Dutta *et.al.*<sup>186</sup> investigaram o desempenho de um fosfato de Sn mesoporoso na conversão de carboidratos (frutose, glicose, sacarose, celobiose e celulose) para formação de HMF, utilizando um sistema bifásico de solventes formado por H<sub>2</sub>O/metilisobutil/acetona. Os resultados mostraram máximos rendimentos de 77 % para formação do HMF a partir da frutose. Partindo da glicose, sacarose, celobiose e celulose, os rendimentos para formação de HMF foram de 50; 51; 39 e 32 %, respectivamente.

Ainda utilizando fosfato de Sn Hou *et. al*<sup>187</sup> apresentaram um estudo avaliando a atividade de fosfatos de Sn na conversão de glicose em HMF, utilizando um sistema bifásico com o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólium (EMIMBr). Nesse trabalho foi avaliado, também, a utilização de uma elevada concentração de glicose (cerca de 20 %) no meio reacional. Os resultados obtidos mostraram bons rendimentos, em torno de 58 %, para formação de HMF mesmo em altas concentrações de glicose.

Ademais, os autores concluíram que a formação da frutose, proveniente de reações de isomerização da glicose e intermediária na formação do HMF, é promovida pelos sítios de Sn<sup>+4</sup> tetraédricos, enquanto que a desidratação da frutose recém formada é catalisada pelo líquido iônico (EMIMBr).

Alguns exemplos de diferentes catalisadores empregados nas reações de conversão da glicose para formação de HMF estão ilustrados na **TABELA 3-1**. Conforme pode ser constatado pelos exemplos de trabalhos utilizando catalisadores fosfatados de diferentes metais, essa classe de materiais se mostra potenciais catalisadores para promover as reações de conversão de glicose e xilose para formação de HMF e furfural, respectivamente. Porém, embora o número de trabalhos nessa área seja grande, ainda se encontram muitas questões a serem exploradas.

Como a utilização de um sistema monofásico de solventes, testes de estabilidade dos catalisadores, além disso, a frutose aparece com principal

substrato na grande parte dos trabalhos, para formação de HMF, por exemplo, <sup>130-132,185,188-193</sup> e a utilização de um substrato mais barato como é o caso da glicose ou a xilose é extremamente desejável economicamente.

A utilização de sistemas complexos de reação, como fluido supercrítico, <sup>188</sup> a necessidade da utilização de um co-catalisador <sup>183</sup> ou a utilização de sistemas contendo líquidos iônicos <sup>187</sup> são outros exemplos que mostram a necessidade de uma análise mais aprofundada acerca da utilização de fosfatos e óxidos fosfatados metálicos na conversão de glicose e xilose

Como a utilização de um sistema monofásico de solventes, testes de estabilidade dos catalisadores, além disso, a frutose aparece com principal substrato na grande parte dos trabalhos, para formação de HMF, por exemplo, <sup>130-132,185,188-193</sup> e a utilização de um substrato mais barato é extremamente desejável economicamente. A utilização de sistemas complexos de reação como a utilização de fluido supercrítico, <sup>188</sup> a necessidade da utilização de um co-catalisador <sup>183</sup> ou a utilização de sistemas contendo líquidos iônicos <sup>187</sup> são outros exemplos que mostram a necessidade de uma análise mais aprofundada acerca da utilização de fosfatos e óxidos fosfatados metálicos na conversão de glicose e xilose.

**TABELA 3-1** – Exemplos de diferentes sistemas de catalisadores utilizados na conversão da glicose

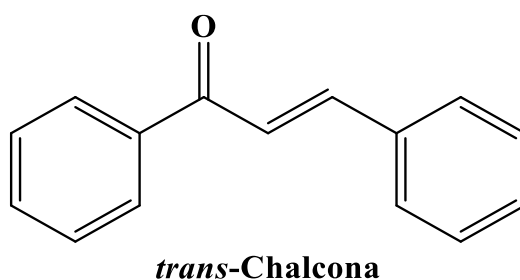
Catalisador	Sistema solvente	T °C reação	Conversão glicose / %	Seletividade / %		Rendimento HMF / %
				Frutose	HMF	
<b>Sn-MCM-41 + HCl (0,2 mol L<sup>-1</sup>)<sup>168</sup></b>	4THF:1H <sub>2</sub> O	110	90	5	77	-
<b>Sn-SBA-15 + HCl (0,2 mol L<sup>-1</sup>)<sup>169</sup></b>	4MeOH:1H <sub>2</sub> O		97	3	65	
<b>Sn-β + Amberlyst-70<sup>16</sup></b>	9THF:1H <sub>2</sub> O	130	-	-	-	63
<b>Fosfato de Nb (NbP)<sup>62</sup></b>	4THF:1H <sub>2</sub> O	130	78	8	55	-
<b>Fosfato de Ti (TiPO)<sup>182</sup></b>	MTHF	135	70	12	50	-
<b>Fosfato de Zr mesoporoso (ZrP)<sup>183</sup></b>	3DEG:1H <sub>2</sub> O	180	-	-	-	63
<b>TiO<sub>2</sub> anatase fosfatado<sup>114</sup></b>	9THF:1H <sub>2</sub> O	120	98			81
<b>Fosfato de Sn Mesoporoso(SnPO)<sup>186</sup></b>	2MIBK:1H <sub>2</sub> O	150	80	-	-	50

### 3.3 Chalconas

#### 3.3.1 Estrutura, propriedades e métodos de síntese da chalcona

O termo chalcona foi primeiramente utilizado por Kostanecki e Tambor em 1899.<sup>194</sup> Demais termos, como benzil acetofenona ou benzilidenoacetofenona também foram utilizados posteriormente, porém chalcona é o termo mais empregado para designar essa classe de materiais.<sup>194</sup>

Em relação a estrutura, as chalconas (1,3-diaril-2-propen-1-ona) são caracterizadas pela presença por dois anéis benzênicos unidos por uma cadeia aberta de 3 carbonos. Com um grupamento cetônico  $\alpha,\beta$ -insaturado de estrutura linear, o qual constitui o seu sistema enona e apresenta uma elevada eletrofilicidade.<sup>194-197</sup> Na **FIGURA 3-8**, está ilustrado a estrutura da *trans*-chalcona (*trans*-1,3-difenil-2-propen-1-ona).



**FIGURA 3-8** - Representação do núcleo estrutural fundamental da *trans*-chalcona (*trans*-1,3-difenil-2-propen-1-ona).

Naturalmente as chalconas são precursores de flavonóis através de biossíntese e são encontradas em pigmentos de pétalas, folhas, frutas e raízes. Principalmente em espécies *Angelica*, *Glycyrrhiza*, *Piper* e *Ruscus*.<sup>198-202</sup>

Porém, o principal destaque das chalconas perante os demais compostos contendo grupamentos enona, é o fato das chalconas serem os únicos compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados com propriedades biológicas ativas.<sup>203</sup> Tornando esses compostos altamente requeridos na indústria farmacêutica como precursores de compostos com atividade farmacológica.<sup>194,204</sup>, como, por

exemplo, hipocolesterolêmica, antinociceptiva, antioxidante e antitumoral, imunomoduladora, anti-inflamatória, antibacteriana, antifúngica e antiviral<sup>80-82</sup>.

Além das propriedades farmacológicas inerentes das chalconas a estrutura de cadeia aberta, característica dessa classe de compostos, possibilita a sua modificação para produção de novos compostos orgânicos, como azachalconas<sup>83,84</sup>, isoxazoles<sup>83,85</sup>, pirazoles<sup>83,86</sup> e indol chalconas<sup>83,205</sup>. Ainda despertando, em pleno século XXI, o interesse de cientistas e pesquisadores para estudos na área da química das chalconas. Buscando o desenvolvimento ou aprimoramento de procedimentos de síntese.

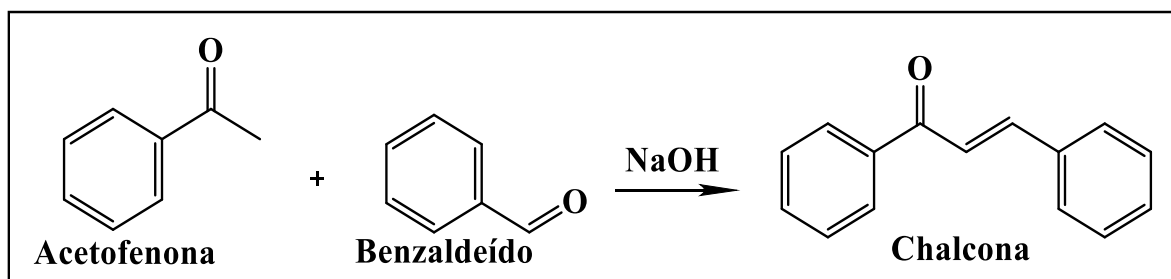
Conforme mencionado, naturalmente as chalconas são encontradas como precursores de flavonóides das plantas<sup>200</sup> frutos, folhas e raízes.<sup>201,202</sup> e podem ser extraídas e isoladas em laboratório. No entanto, a síntese orgânica em laboratório é o principal método utilizado para a obtenção das chalconas, devido aos maiores rendimentos e redução na formação de subprodutos.<sup>92,93</sup>

Sendo assim, diferentes métodos de síntese das chalconas foram desenvolvidos e são utilizados, dentre pode-se destacar a reação de condensação *Claisen-Schmidt*,<sup>203,206,207</sup> reação de condensação Allan-Robinson,<sup>203,207,208</sup> síntese das chalconas via reações de acoplamento Suzuki,<sup>203,207,209</sup> por meio de reações de acoplamento cruzado direto,<sup>203,207,210</sup> síntese das chalconas utilizando trifluoreto eterato de Boro,<sup>203,207,211</sup> via acilação de Friedel-Crafts,<sup>203,207,212</sup> através de reações conhecidas como olefinação Julia-Kocienski

<sup>203,207,213</sup> e pela técnica de *Grinding*.<sup>203,207,214</sup>

Embora tenha sido desenvolvido uma gama de procedimentos de síntese das chalconas a principal metodologia de síntese empregada é a convencional reação de condensação *Claisen-Schmidt* entre uma cetona e um aldeído. Por apresentar os mais altos rendimentos, menor formação de subprodutos e procedimentos de síntese mais brandos que as demais técnicas desenvolvidas.<sup>203,206,207,215-218</sup>

Geralmente essas reações envolvem a condensação de uma cetona e um aldeído aromático em meio alcalino homogêneo.<sup>92</sup> Conforme ilustrado na **FIGURA 3-9**.<sup>87-93</sup>

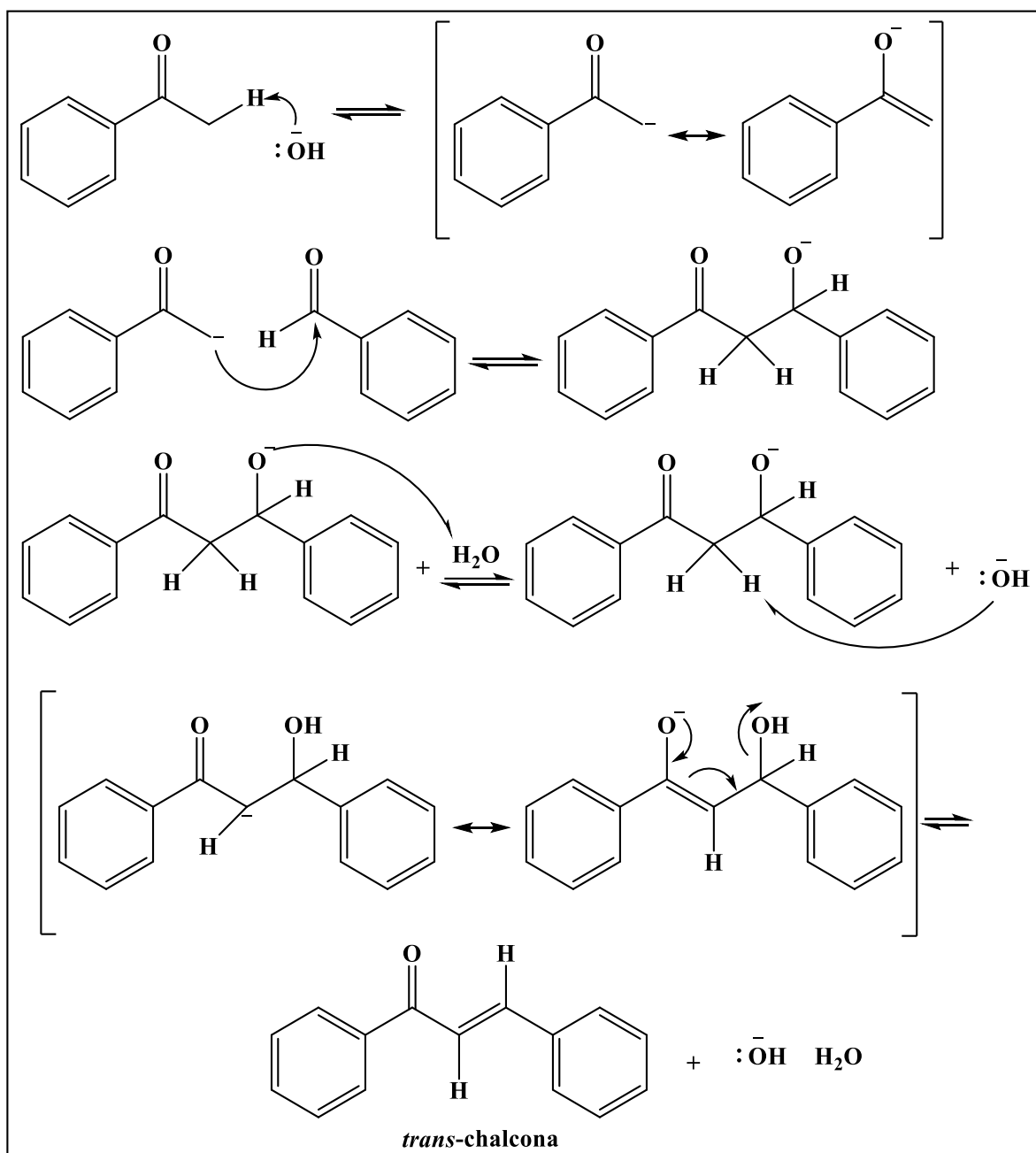


**FIGURA 3-9** - Reação de condensação de *Claisen-Schmidt* entre acetofenona e benzaldeído catalisada por base utilizando etanol como solvente.<sup>87-93</sup>

O mecanismo de reação de condensação entre uma cetona e um aldeído, catalisado por uma base está detalhado no esquema mostrado na **FIGURA 3-10**.<sup>219,220</sup>

A reação para formação da chalcona pela condensação da acetofenona com o benzaldeído, se inicia na desprotonação da cetona pela remoção do hidrogênio alfa ácido da molécula pelo catalisador básico. Resultando na formação de um carbânion que será estabilizado por ressonância. Posteriormente, através de um ataque nucleofílico, o carbânion formado ataca o carbono carbonílico do aldeído gerando um intermediário tetraédrico (íon alcóxido). O qual será protonado por um dos hidrogênios da água, gerando o produto de condensação e regenerando o catalisador. Uma segunda etapa da reação irá formar a enona conjugada pela desidratação, através da abstração do hidrogênio ácido alfa pela base. Por fim, ocorre a formação de um íon enolato que irá eliminar o grupo de saída (-OH), originando a chalcona.<sup>219,220</sup>

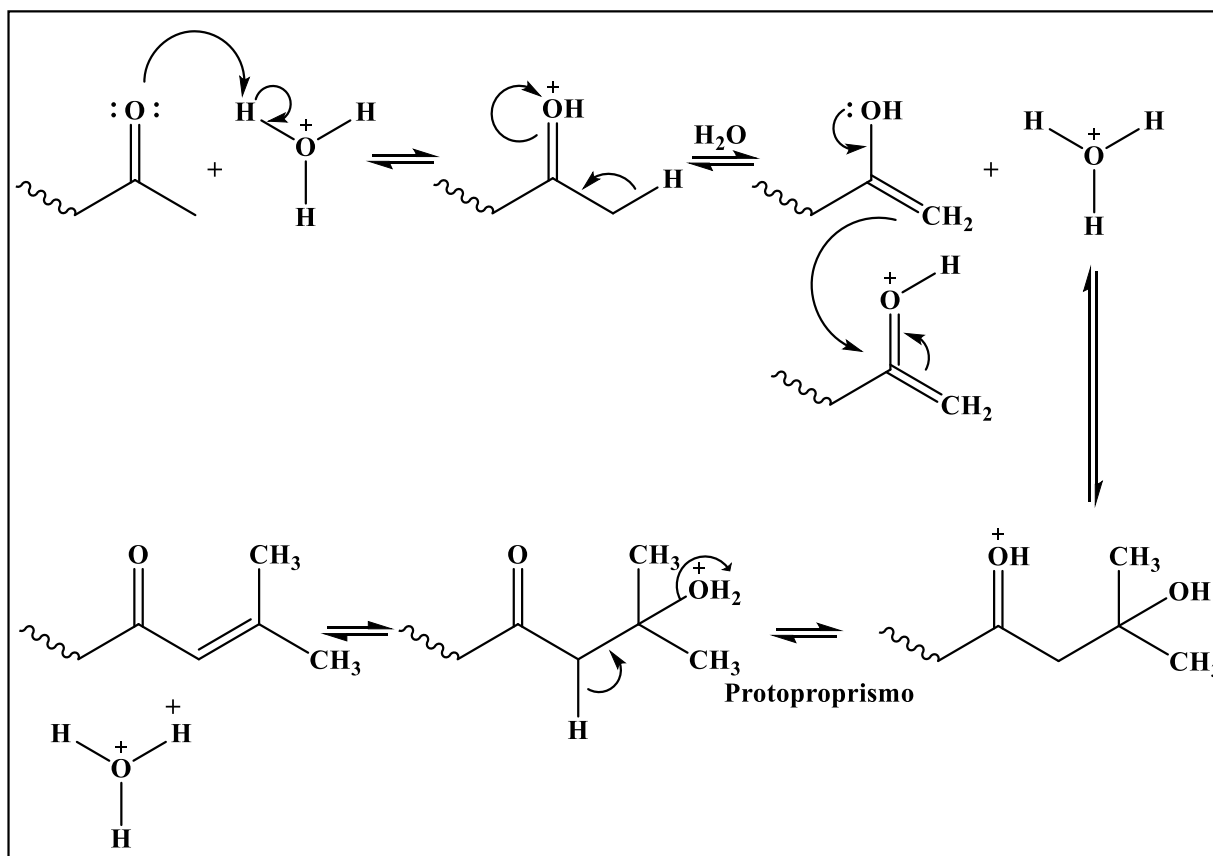




**FIGURA 3-10** – Mecanismo geral da reação de Claisen-Schmidt catalisada por grupo básico.<sup>219,220</sup>

As reações de condensação *Claisen-Schmidt* para síntese das chalconas também podem ocorrer em meio ácido, conforme mostrado no mecanismo exibido na **FIGURA 3-11**. Em meio ácido a primeira etapa da reação ocorre pela protonação do oxigênio da carbonila, tornando-o mais eletrofílico. Devido a ações do equilíbrio ceto enólico, posteriormente, irá ocorrer a formação do enol que irá, por sua vez, ligar-se a carbonila protonada. Formando,

consequentemente, o íon oxônio, que sofre prototropismo. Por fim, a chalcona é formada e o catalisador regenerado com a saída de uma molécula de água (FIGURA 3-11).<sup>221</sup>



**FIGURA 3-11** - Mecanismo geral de reação *Claisen-Schmidt* via catálise ácida. Adaptada referência<sup>221</sup>.

Conforme mencionado, a reação de condensação *Claisen-Schmidt* pode ser catalisada por ácidos ou por base. Sabe-se, também, que a grande maioria das reações é realizada por catálise homogênea. Dentre alguns exemplos de catalisadores homogêneos geralmente empregados pode-se mencionar o hidróxido de sódio; hidróxido de potássio ou etóxido de sódio etanólico.<sup>97,207</sup> Catalisadores ácidos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> ou BF<sub>3</sub> também são utilizados para promover as reações de condensação para formação das chalconas.<sup>97,222-224</sup>

Apesar dos procedimentos de síntese da chalcona serem muito explorados, com diversas técnicas de síntese e com inúmeros trabalhos e

publicações na área, o desenvolvimento de procedimentos de síntese mais brandos ainda é altamente desejável. O principal desafio, na química das chalconas, continua sendo o desenvolvimento e utilização de catalisadores heterogêneos com atividade semelhante aos relatados por catalisadores homogêneos. Além disso, parâmetros como estabilidade e custo de produção do catalisador heterogêneo são requisitos que também se mostram essenciais nessa área de estudo.<sup>207</sup>

Dessa forma, no próximo capítulo, serão mostrados inúmeros trabalhos utilizando catalisadores heterogêneos para a síntese da chalcona com diferentes procedimentos de síntese utilizados.

### **3.3.2 Utilização de catalisadores heterogêneos na síntese de chalconas**

Diversos procedimentos são relatados para a síntese da chalcona, porém a técnica mais utilizada é a reação de condensação *Claisen-Schmidt* entre uma cetona e um aldeído. Além disso, como discutido, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que apresentem resultados semelhantes aos observados em meio homogêneo é objeto de intenso estudo.<sup>207</sup> Sendo assim, nesse capítulo serão mostrados diferentes trabalhos em que são relatados o desenvolvimento de diferentes catalisadores heterogêneos para a síntese da chalcona.

No trabalho relatado por Climent *et. al.*<sup>102</sup> por exemplo, os autores realizaram um estudo utilizando hidróxidos duplo lamelares de óxidos de alumínio e magnésio hidratados ativados (hidrotalcitas ou HDL), de composição química  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_{34}H_2O$ , como catalisadores na reação de condensação para síntese das chalconas. Os autores avaliaram, principalmente, como o grau de hidratação do catalisador e como a razão molar  $Al/(Al+Mg)$  interferem na atividade catalítica. Os ensaios foram realizados a 150 °C em sistema de condensação, utilizando acetofenona e benzaldeído como precursores. Os resultados mostraram que o catalisador com razão molar  $Al/(Al+Mg)$  de 0,25

contendo 35 % de água alcançou rendimentos para a chalcona de 87 % e 99 % de seletividade, com 2 h de reação. Os autores do trabalho ressaltam que os resultados obtidos são semelhantes aos observados para a reação catalisada por NaOH ou KOH. E que a alta atividade observada utilizando as hidrotalcitas abrem espaço para a utilização dessa classe de catalisadores nas reações, com altos rendimentos para formação da chalcona.<sup>102</sup>

Embora os resultados sejam promissores, não foi relatado a realização de testes de reciclo do catalisador, que é uma importante informação sobre o sucesso no emprego de um catalisador. Além da baixa estabilidade e possível lixiviação das espécies ativas da HDL ao meio reacional, a aglomeração das partículas durante a reação é outro inconveniente observado para essa classe de catalisadores.<sup>103,104</sup> Os principais problemas associados a aglomeração do catalisador está relacionado a diminuição da acessibilidade dos reagentes ao sítio ativo do catalisador e, conseqüentemente, diminuição de sua atividade.<sup>103,104</sup> Sendo assim, diferentes alternativas estão sendo utilizadas para a solução desse problema.

No trabalho relatado por Álvarez *et. al.*<sup>103</sup> os autores realizaram a síntese de compósitos de hidróxidos duplo lamelares (HDL) e óxido de grafeno reduzido (rGO) utilizados como catalisadores para as reações de formação da chalcona. Os autores destacam que a utilização desse tipo de compósito leva a uma diminuição na taxa de aglomeração das partículas de HDL durante a reação. Além disso, os autores também realizaram um estudo avaliando o comportamento da reação mediante a utilização de diferentes classes de solventes (acetonitrila, metanol, tolueno) e na ausência de solvente.

Os ensaios catalíticos foram realizados em reatores de tubo selado, utilizando acetofenona e benzaldeído como materiais de partida em uma razão de 1,05. Antes da reação, o catalisador foi ativado a 450 °C sob fluxo de ar por 5 h. A reação utilizando acetonitrila como solvente apresentou os melhores resultados, com rendimento para a chalcona em torno de 90 %. Nas reações utilizando

metanol e tolueno, os rendimentos para a chalcona ficaram em torno de 60 % para ambos os solventes e, na reação sem solvente, o rendimento relatado para a chalcona foi de cerca de 80 %. Em todos os ensaios realizados a temperatura de reação e o tempo de reação foram 40 °C e 4 h, respectivamente.

Segundo os autores, os elevados rendimentos para a chalcona tornam esses materiais promissores catalisadores heterogêneos para a síntese da chalcona. Além disso, os resultados abrem caminho para novas aplicações utilizando nanocompósitos a base de grafeno.<sup>103</sup> Porém, testes de estabilidade e reciclo do catalisador também não foram relatados no trabalho.

Outro exemplo da utilização de compósitos contendo HDL como catalisadores na reação de condensação para formação da chalcona é o trabalho de Dubey.<sup>104</sup> Em que foi relatado a síntese e utilização de compósitos de hidróxidos duplo lamelares (HDL) e carbonos mesoporosos (CMK-1) como catalisadores para a reação. Nesse estudo foi relatado que a HDL foi sintetizada na parte interna dos carbonos mesoporosos e os compósitos obtidos foram nomeados CMK-HDL. Os ensaios catalíticos foram realizados na ausência de solvente a 130 °C em diferentes tempos reacionais utilizando benzaldeído e 2-hidroxiacetofenona como materiais de partida. Os resultados apontaram cerca de 90 % de conversão da 2-hidroxiacetofenona com 24 h de reação. Para a realização dos testes de reciclo, o catalisador foi recuperado por centrifugação, lavado com acetofenona, seco e submetido as condições de reação novamente. Se observou, assim, que o catalisador manteve a atividade constante por 3 testes de reciclo, com uma queda acentuada na atividade a partir do 4 ° uso. O autor do trabalho ressalta que os resultados catalíticos obtidos são muito promissores e tornam a utilização dessa classe de catalisador muito interessante para essas reações. Além disso, abre-se a possibilidade da incorporação de íons metálicos bi e trivalentes nos carbonos mesoporosos, o que aumenta a gama de possibilidades a se explorar para esse tipo de catalisador.

A funcionalização ou modificação de compostos naturais como, por exemplo, fosfatos naturais<sup>105,109</sup> ou argilas.<sup>106-108</sup> também é relatado em trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos para síntese da chalcona. Por exemplo, a utilização de técnicas para modificação de fosfatos naturais, pode-se mencionar o trabalho de Sebti *et al.*,<sup>105</sup> em que foi estudado a atividade de fosfatos naturais (NP) modificados com nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3/\text{NP}$ ) para a síntese das chalconas. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando acetofenona e benzaldeído como materiais de partida e metanol como solvente

A influência da temperatura de calcinação do  $\text{NaNO}_3/\text{NP}$ , da razão entre o  $\text{NaNO}_3/\text{NP}$  e do tempo de reação no desempenho catalítico do  $\text{NaNO}_3/\text{NP}$  foram alguns dos parâmetros observados no trabalho. Os melhores resultados, cerca de 98 % de rendimento para a chalcona, foram observados para o  $\text{NaNO}_3/\text{NP}$  com uma razão  $\text{NaNO}_3/\text{NP}$  de 0,5 calcinado a 900 °C, com a reação mantida por 18 h. Resultado que é muito promissor, visto a semelhança com resultados obtidos por reações em meio homogêneo. Além do mais, os autores realçam a que facilidade de síntese e baixo custo de produção do catalisador, juntamente com a força dos sítios básicos do material são importantes parâmetros e serem levados em consideração na relevância do trabalho. Para mais, a possibilidade de fácil recuperação do catalisador do meio reacional, utilizando um simples procedimento de filtração, por exemplo, enfatiza a importância do trabalho.

No trabalho de Macquarrie *et al.*<sup>109</sup> foi relatado a modificação de fosfatos naturais com fluoreto de potássio ( $\text{KF}/\text{NP}$ ), utilizados na síntese da 2-hidroxichalcona. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando 2-hidroxiacetofenona e benzaldeído como materiais de partida, na ausência de solvente e com 1 g de  $\text{KF}/\text{NP}$  como catalisador.

Com a variação da temperatura de reação foi observado 56% de conversão da 2-hidroxiacetofenona com a reação realizada a 180 °C por 4 h, utilizando o  $\text{KF}/\text{NP}$  com uma razão  $\text{KF}/\text{NP}$  de 4. Os autores relataram uma conversão desproporcional do benzaldeído, se comparado a conversão da 2-

hidroxiacetofenona, associado a oxidação em ácido benzóico. Dessa forma, os autores optaram pela adição gradual do aldeído no meio reacional, o que levou a um aumento na conversão da 2-hidroxiacetofenona, chegando a valores de 95 %.

No geral, o trabalho mostrado por Macquarrie *et. al.*<sup>109</sup> apresentou promissores resultados de conversão da 2-hidroxiacetofenona utilizando fosfatos naturais modificados com fluoreto de potássio. Destacando o potencial dessa classe de catalisadores para reações de condensação e formação da chalcona, porém o emprego de fosfatos modificados na síntese da chalcona tem a sua baixa estabilidade e a sua lixiviação no meio reacional como principais desafios a serem superados.<sup>109</sup>

Outro trabalho em que foi realizado tratamentos em compostos naturais para utilização como catalisador nas reações de condensação para formação da chalcona é o trabalho de Bentahar *et al.*,<sup>106</sup> em que foi relatado a modificação de argilas com fluoreto de potássio (KF-argila) para a síntese das chalconas. A argila utilizada apresenta, basicamente, espécies de Ca, Mg e Si  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  em sua estrutura, e o procedimento de funcionalização com fluoreto de potássio (KF) foi realizado pela mistura e agitação da argila e do KF em água destilada. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando acetofenona benzaldeído como materiais de partida em diferentes solventes (metanol, etanol, acetonitrila, diclorometano e  $\text{H}_2\text{O}$ ). O catalisador se mostrou mais ativo, com 93 % de rendimento para a chalcona, em metanol como solvente. Em seguida o etanol apareceu como segundo melhor solvente, com rendimento na faixa de 78 %, e rendimentos inferiores a 50 % foram observados para as reações realizadas em acetonitrila, diclorometano e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para avaliar a capacidade de reuso do catalisador, o KF-argila foi recuperado do meio reacional por filtração e lavado com acetona por diversas vezes e, posteriormente foi seco a 80 °C sob fluxo de ar. Dessa forma, o catalisador foi submetido a sucessivos testes catalíticos. Por fim, os resultados mostraram que

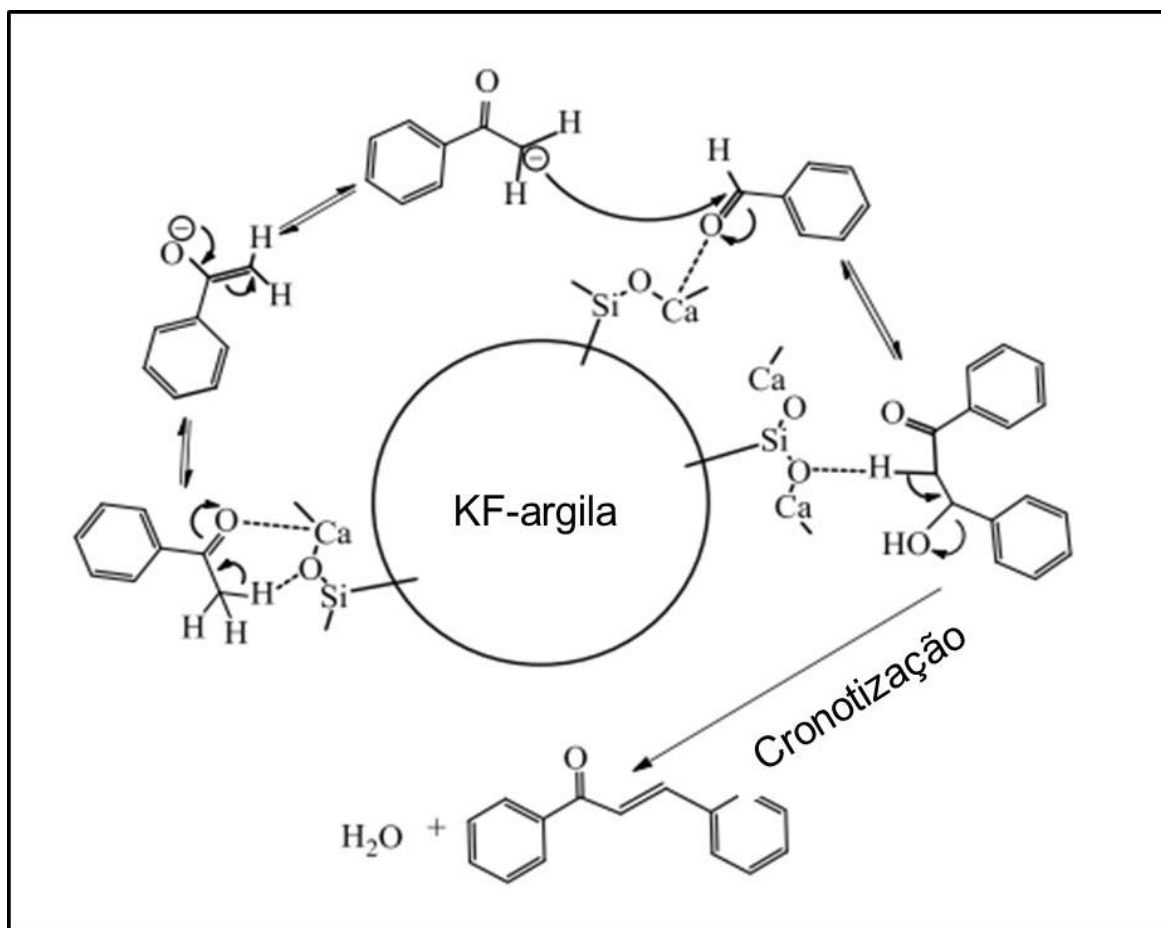
o catalisador pode ser reusado por 4 vezes com perda apenas 5 % de rendimento no último reciclo.

Os autores mencionam que o KF-argila possui sítios ácidos e sítios básicos e que a presença dessa bifuncionalidade é a principal responsável pela elevada atividade do catalisador. Além disso, os autores mencionam que as espécies de  $\text{Ca}^{2+}$  são as principais fases responsáveis pela condensação da acetofenona com o benzaldeído. O mecanismo de reação proposto pelos autores indica que o  $\text{Ca}^{2+}$  presente na argila polariza o grupo carbonil da acetofenona, levando a um aumento da acidez do hidrogênio  $\alpha$  que, conseqüentemente, leva a formação de um carbânion em equilíbrio com o enolato. O grupo carbonílico do aldeído também é afetado pela presença do  $\text{Ca}^{2+}$ , e é então atacado pelo carbânion formado da acetofenona, ocorrendo assim uma condensação mista.

Por fim, ocorre pela cronotização do produto da condensação e então a chalcona é formada.<sup>106,107</sup> O mecanismo de síntese da chalcona proposto pelos autores do trabalho, utilizando o KF-argila como catalisador, está mostrado na **FIGURA 3-12**.<sup>106,107</sup> Porém a influência do KF e da argila funcionalizada no mecanismo de síntese proposto não foi mencionado pelos autores.

De fato, os resultados relatados no trabalho são muito promissores. Com rendimentos similares ao observado em reações catalisadas por NaOH e KOH. Ademais, os autores atribuem o potencial do trabalho ao uso de fontes alternativas e ecológicas, como é o caso da argila, como eficientes catalisadores para a síntese da chalcona.





**FIGURA 3-12** - Mecanismo de reação para a síntese da chalcona utilizando KF-argila como catalisador. Adaptado referência <sup>106,107</sup>

Em outro interessante trabalho utilizando das propriedades de argilas para catalisar reações de condensação Ballini *et al.*<sup>108</sup> realizaram um estudo avaliando a utilização de argilas ácidas, neutras e alcalinas comerciais como catalisadores. Os ensaios catalíticos foram realizados a 130 °C por 24 h e foi observado que apenas as argilas ácidas apresentaram atividade para formação da chalcona. Com a argila KSF apresentando rendimento e seletividade de 63 e 97 %, respectivamente. Dessa forma, novos testes catalíticos foram realizados buscando aumentar a atividade da reação catalisada pela KSF. Por fim, foi relatado rendimentos para chalcona de cerca de 95 % com 18 h de reação. A utilização de cetonas e aldeídos com diferentes substituintes mostrou que a reatividade da reação não foi afetada pela natureza dos substituintes nos anéis aromáticos dos reagentes, com rendimentos se mantendo superiores a 80 %. A

estabilidade da KSF, por intermédio de testes de reciclo do catalisador, mostrou uma desativação após 4 reuso do catalisador, com o rendimento para a chalcona passando de 95 para 82 %.

O trabalho apresentado pelos autores mostrou a eficácia na síntese das chalconas mediante a utilização de um sistema de reação livre de solvente e de qualquer outro procedimento que envolva a utilização de radiação micro ondas (MW). Além da possibilidade de reuso do catalisador com mínima diminuição na atividade.

Outra classe de catalisadores investigados para a síntese da chalcona são as hidroxiapatitas (HAP), as quais são constituídas, basicamente, de fósforo e de cálcio. No trabalho de Solhy *et. al.*<sup>94</sup> foi realizado a síntese de HAP de composição  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  pelo método de co-precipitação entre os sais de hidrogenfosfato de amônio e nitrato de cálcio em uma relação  $\text{Ca/P} = 1,67$ . Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando acetofenona e benzaldeído como materiais de partida, metanol (10 mL) como solvente e cerca de 1 g de HAP como catalisador. O procedimento de reação envolveu etapas como a agitação da mistura reacional a temperatura ambiente, evaporação do solvente e purificação do sólido obtido. Por fim, o sólido purificado foi submetido a radiação micro ondas (700 W) e, após o procedimento de reação, o produto da reação foi lavado com  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ , filtrado, concentrado e purificado por re-cristalizado.

Inicialmente os autores avaliaram o efeito da água no meio reacional, e observaram rendimentos para a chalcona de cerca de 80 % utilizando 3 mL de água em 10 mL de solução. Valores acima de 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  levaram uma significativa diminuição nos rendimentos, atribuindo-se tal comportamento ao fato da água atuar como um co-catalisador até uma quantidade específica (no caso do trabalho até 3 mL), potencializando a atividade do catalisador. Enquanto que, quantidades superiores a 3 mL levam a formação de uma “camada de água” na superfície ativa do catalisador, afetando a hidrofobicidade bem como a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos presentes nos poros do material.

A utilização de diferentes solventes (Água; DMF; Butanol; Acetonitrila; Metanol e Etanol), também foi avaliado pelos autores. No entanto, a água continuou apresentando os resultados mais promissores. Testes de reciclo do catalisador mostraram uma desativação do HAP conforme o número de reações realizadas. Na primeira reação o catalisador apresentou valores de 80 % de rendimento para a chalcona, entretanto, após 4 ciclos, esse rendimento caiu para cerca de 52 %. Os autores destacam a relevância do trabalho pelo fato do emprego de uma nova classe de catalisadores nas reações de condensação *Claisen–Schmidt* para formação da chalcona, sintetizados de maneira branda e economicamente viável. Além disso, os bons rendimentos da reação em MW tornam a HAP uma atrativa alternativa aos sistemas homogêneos de reação.

Alguns procedimentos na síntese de catalisadores heterogêneos utilizam diferentes técnicas para inserção ou aumento da acidez do material. A inserção de grupos sulfatos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) é um exemplo de metodologia utilizada para formação de sítios ácidos de Brønsted nos catalisadores.

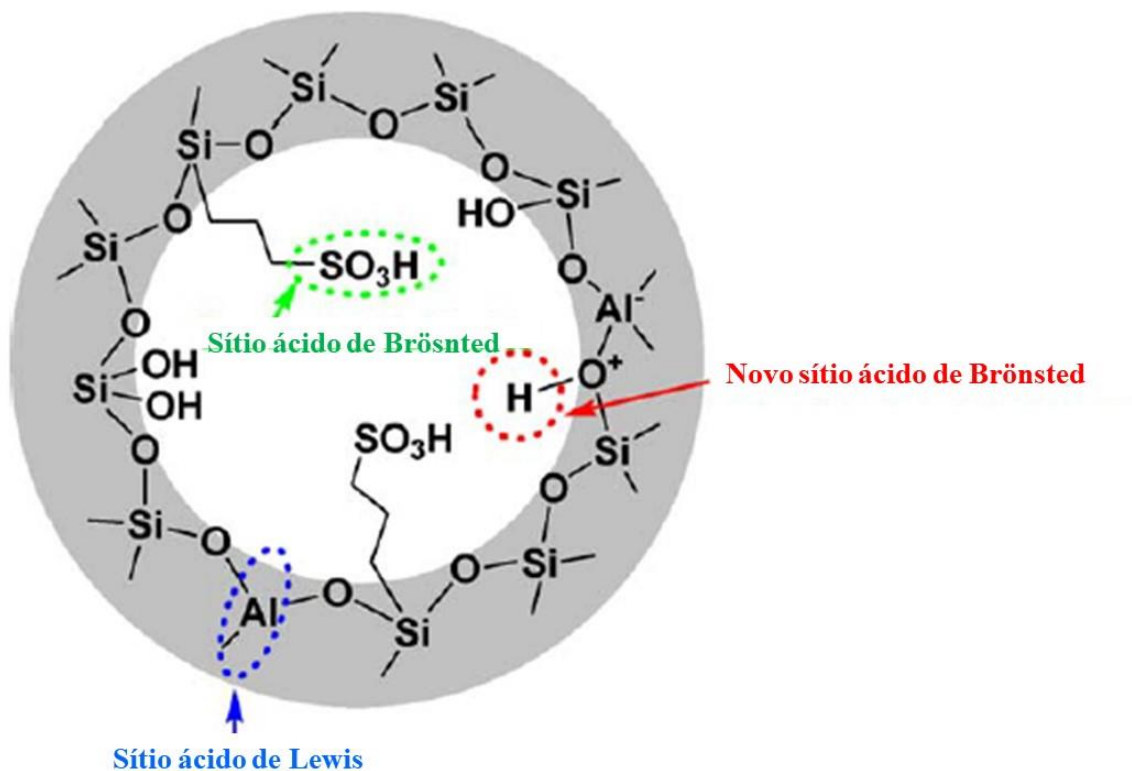
Na literatura é possível encontrar trabalhos que utilizam essa metodologia para preparo de diferentes tipos de catalisadores empregados na síntese da chalcona.<sup>95,97,98,225</sup> No trabalho de Zali A. *et. al.*,<sup>95</sup> por exemplo, os autores realizaram a síntese de carbonos funcionalizados com grupos de ácido sulfônico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), também definidos como carbonos sulfatados, para promover as reações de condensação entre cetonas cíclicas e aldeídos aromáticos. Os testes catalíticos foram realizados utilizando diferentes cetonas e aldeídos cíclicos contendo diferentes *para*-substituintes, na ausência de solvente em reatores de tubo selado.

Os resultados catalíticos obtidos mostraram rendimentos para a chalcona entre 85 a 97 % independente dos substituintes presentes nos materiais precursores utilizados. Os testes de reciclo do catalisador foram realizados utilizando ciclohexanona e benzaldeído como materiais de partida e mostraram que o catalisador manteve rendimentos entre 88 e 91 % por quatro testes de reuso

consecutivos, não sendo observada uma grande diminuição na atividade. Tornando esse material um interessante substituinte ao  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por exemplo, porém com toda a vantagem da utilização de catalisadores heterogêneos, frente aos homogêneos, sem perda de atividade e com questões ambientais mais favoráveis.<sup>95,96</sup>

Em outro exemplo da síntese e utilização de catalisadores sulfatados nas reações de formação da chalcona, pode-se citar o trabalho de Wei Li *et. al.*,<sup>97</sup> em que foi relatado a síntese, em sistema *one-pot*, da peneira mesoporosa SBA-15 contendo espécies de alumínio (Al) e grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  (Al-SBA-15- $\text{SO}_3\text{H}$ ). Obtendo assim, um material com uma dupla funcionalização, oriunda das espécies de Al e dos grupos sulfônicos presente no catalisador.

Conforme ilustrado na **FIGURA 3-13**, os átomos de Al conferem a acidez de Lewis ao material, enquanto os grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ , conferem a acidez de Bronsted ao catalisador.



**FIGURA 3-13** - Representação esquemática da bifuncionalidade ácida do AISBA-15-SO<sub>3</sub>H. Adaptado da referência <sup>97</sup>

Os autores estudaram a síntese das chalconas pela condensação da acetofenona com o benzaldeído na ausência de solvente, variando parâmetros como relação das espécies Al/Si no catalisador; temperatura de reação e razão molar dos materiais de partida.

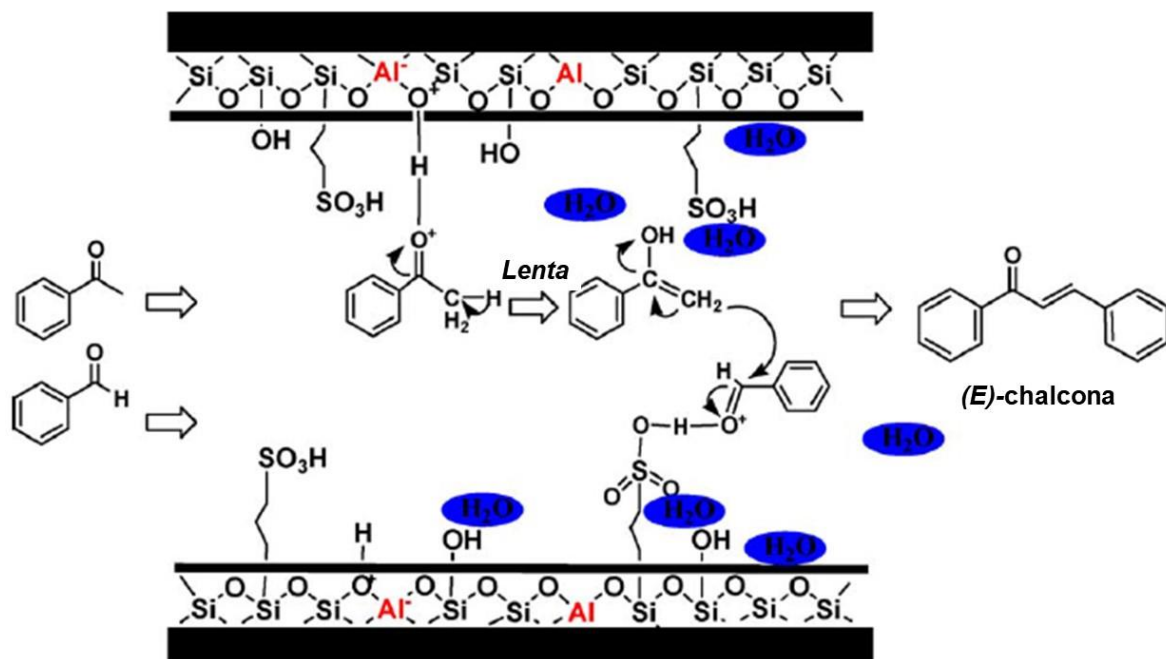
As reações realizadas a 150 °C e com o Al-SBA-15-SO<sub>3</sub>H contendo uma relação Al/Si de 11 apresentaram os melhores resultados, com conversão da acetofenona de 88 % e rendimento para chalcona 87 %, respectivamente, acompanhado de uma seletividade para chalcona de 98 %.

Para verificar a atividade mediante o reuso do catalisador nas reações, os autores realizaram testes de reciclo do catalisador por 5 reações consecutivas. Após a primeira reação, o catalisador foi separado do meio reacional, lavado com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e calcinado a 120 °C sob vácuo. Esse procedimento se repetiu por 4 testes de reciclo consecutivos e, para o quinto e último teste, o

catalisador foi calcinado a 300 °C. Por fim, os resultados mostraram uma perda de cerca de 50 % de rendimento para chalcona do primeiro para o quarto reciclo, com um pequeno aumento no rendimento para a chalcona no quinto reciclo.

Os autores associam a diminuição no rendimento para a chalcona nos testes de reciclo devido a formação de coque nos poros do catalisador. Fato que se comprova com o aumento no rendimento para chalcona após a calcinação do catalisador a 300 °C. Onde possivelmente ocorreu um desbloqueio dos poros, possibilitando assim, uma melhor difusão dos reagentes pelos poros e canais do catalisador.

Baseado nas propriedades ácidas e estruturais do Al-SBA-15-SO<sub>3</sub>H, foi proposto um mecanismo de reação, que está ilustrado na **FIGURA 3-14**.<sup>97</sup> Conforme ilustrado, o mecanismo proposto de condensação *Claisen-Schmidt* envolvendo a acetofenona e o benzaldeído inicia-se pela adsorção do benzaldeído e da acetofenona aos sítios ativos do catalisador e, conseqüentemente, a protonação do oxigênio carbonílico do benzaldeído ou da acetofenona, formando enol ou o benzilidexônio. Posteriormente ocorre o ataque do benzilidexônio ao enol formando a espécie 3-hidro-1,3-difenilpropilden-oxônio. Sendo que a formação do enol é uma etapa determinante das taxas de reação. Nas etapas seguintes da reação ocorre a migração do próton e a hidratação, com a formação da dupla ligação C=C conjugada tanto entre o grupo carbonílico quanto entre o anel benzênico, resultando em um sistema conjugado e, finalmente, ocorre a formação da chalcona.



**FIGURA 3-14** – Mecanismo proposto para as reações de condensação Claisen-Schmidt entre acetofenona e benzaldeído para formação da chalcona catalisados por Al-SBA-15-SO<sub>3</sub>H. Adaptado da referência.<sup>97</sup>

Em relação a atividade do catalisador, nota-se promissores resultados, o quais são similares aos observados para reações catalisadas por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>97,102,103</sup> Com os autores associando o elevado rendimento para a chalcona obtida a combinação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted no catalisador, conforme ilustrado na **FIGURA 3-13**, que promovem as reações de condensação de forma mais eficiente, se comparados a materiais contendo apenas uma espécie de sítio ácido.<sup>97</sup>

O trabalho mostrado por Li *et. al.*,<sup>97</sup> se mostra muito interessante, principalmente pelo fato da síntese *one-pot* de um material com bi funcionalidade, juntamente com a elevada atividade para formação da chalcona observada. Porém, a desativação do catalisador nos testes de reciclo evidenciam a necessidade de um aprimoramento no procedimento de síntese do material, contudo a potencial utilização dessa classe de catalisador nas reações de condensação é evidente.

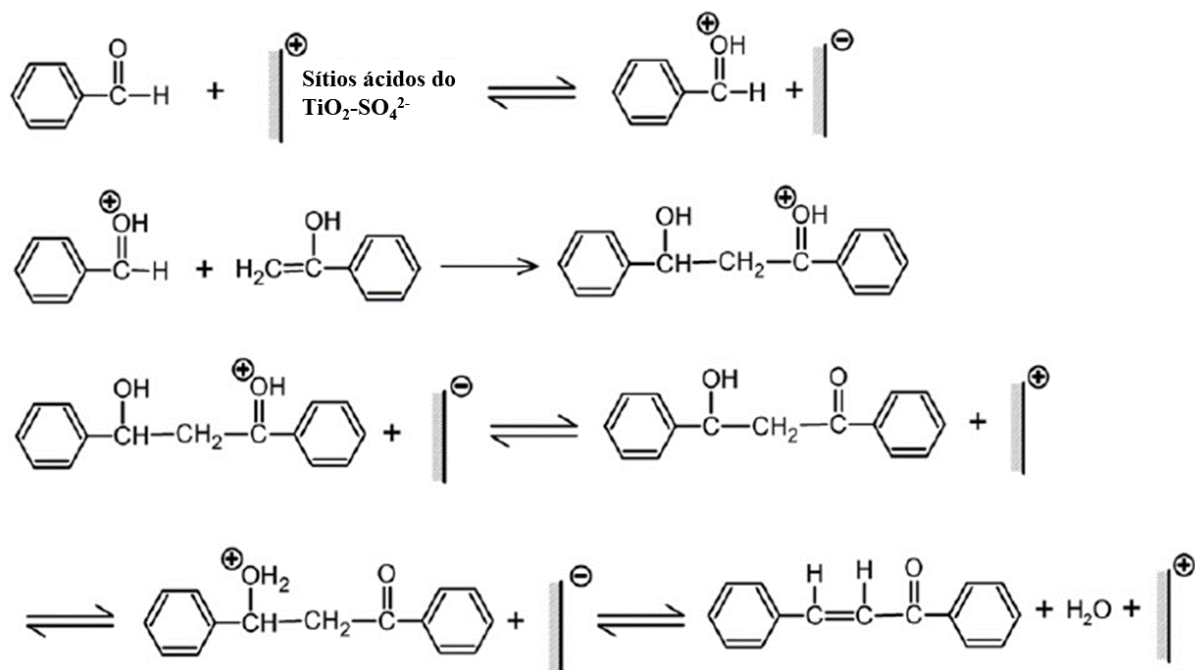
A sulfatação de óxido de titânio também é observada como metodologia para a obtenção de um catalisador com sítios ácidos de Lewis e de

Brönsted. No trabalho de Krishnakumar e Swaminathan,<sup>226</sup> por exemplo, foi realizado a sulfatação do TiO<sub>2</sub>-P25 (Degussa), denominado de TiO<sub>2</sub>-P25-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Nesse trabalho, os ensaios catalíticos foram realizados utilizando radiação microondas (MW) na ausência de solvente e rendimentos de até 99 % para formação da 1,3-difenilprop-2-en-1-ona foram observados utilizando o TiO<sub>2</sub>-P25-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contendo 5 % de grupos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Os testes de reuso mostraram que os rendimentos para a chalcona se mantiveram em 98 % após 5 ensaios catalíticos utilizando o mesmo catalisador.

Em um segundo trabalho, Krishnakumar *et. al.*<sup>98</sup> apresentaram os resultados obtidos com os catalisadores fosfatados a base de TiO<sub>2</sub>, porém nesse trabalho o TiO<sub>2</sub> foi preparado pelo método sol-gel. Os ensaios catalíticos mostraram que os rendimentos para a chalcona superiores a 98 % utilizando o TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contendo 5 % de grupos sulfatos, com a reação também sendo realizada, também, na presença de MW e na ausência de solvente. Os testes de reuso do catalisador mostraram que os rendimentos para chalcona se mantiveram entre 99 e 97 % após 5 testes de reciclo.

Os autores ainda propuseram um mecanismo de reação, ilustrado na **FIGURA 3-15**, evidenciando que o catalisador sólido ácido protona o aldeído, que é atacado pela acetofenona na forma enólica. O catalisador atua, também, no início da desidratação do produto condensado, resultando na formação da chalcona.<sup>98,225</sup>





**FIGURA 3-15** - Mecanismo proposto para a condensação da acetofenona com benzaldeído catalisado por  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . Adaptado da referência.<sup>98,225</sup>

Em ambos os trabalhos<sup>98,226</sup> os autores atribuem questões como baixo custo de preparo do catalisador; sistema de reação brandos e os altos rendimentos obtidos para formação da chalcona como principais atrativos do trabalho. Além disso, a fácil separação do catalisador do meio reacional aliado a possibilidade de reciclo tornam os resultados ainda mais promissores.

Carbonos ativados e carbonos ativados dopados com metais de transição, também são empregados na síntese da chalcona.<sup>91,99,100</sup> Catharin *et al.*<sup>99</sup> estudaram a síntese de chalcona catalisadas por carbono ativado obtido a partir do coco de babasu, proveniente da Bahia, Brasil. O trabalho, utilizou dois diferentes carbonos ativados, o carbono granular do babasu (CGB) e o carbono granular básico do babasu (CGBB).

Os testes catalíticos foram realizados utilizando acetofenona e 4-nitrobenzaldeído como precursores, com as reações realizadas em metanol por 24 h de reação. Além disso, os autores realizaram as reações em sistema de fluxo contínuo, de modo a extrair dados cinéticos e determinar a estabilidade do catalisador em função do tempo de reação.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que os CGB e CGBB apresentaram cerca de 69 e 66 % de conversão da acetofenona, respectivamente. Os testes em fluxo contínuo revelaram que com 20 min de reação, utilizando 0,05 mol L<sup>-1</sup> de reagente, conversões da acetofenona entre 60 e 70 % foram obtidas, com esse valor se mantendo constante por 120 min. Após 2 h de reação, a conversão da acetofenona passou a apresentar valores inferiores a 60 %. Porém, os testes de reuso do CGBB mostraram que já no segundo reciclo, a conversão da acetofenona apresenta valores abaixo de 60 % com 20 min de reação e tende a diminuir com o aumento do tempo de reação. Evidenciando uma desativação do catalisador já nos tempos iniciais da reação.

Os autores mencionam a alta abundância do coco de babasu e a possibilidade de síntese de um catalisador com considerável atividade, a partir do seu resíduo, como grande destaque do trabalho. Além disso, evidencia-se a possibilidade de reaproveitamento do catalisador, pela fácil separação do meio reacional, tornando esse material com grande potencial como catalisador heterogêneo.

Carbonos ativados dopados com diferentes metais foram utilizados como catalisadores para reações de condensação *Claisen–Schmidt* por *Calvino et al.*<sup>91,100</sup> No trabalho, os autores relatam a síntese de carbonos ativados comerciais básicos (Norit) dopados com Na e Cs, Norit-Na e Norit-Cs, respectivamente, como catalisadores para reações de condensação para formação da chalcona.

Os catalisadores foram sintetizados por troca iônica, com uma razão Na ou Cs / Norit = 10. Já, os testes catalíticos foram realizados utilizando acetofenona (5 mmol) e benzaldeído (5 mmol) como materiais de partida, com ensaios sendo realizados na presença e na ausência de solvente. Também foi avaliado o efeito da utilização de radiação ultrassônica na atividade dos catalisadores.

Os rendimentos para a chalcona, na ausência de solvente, para os catalisadores de carbono dopados com Na e Cs foram, respectivamente, de

aproximadamente 22 e 30 %. Já, quando aplicada a radiação ultrassônica nesse meio reacional os rendimentos foram de cerca de 50 e 65 %. Os autores atribuem esse aumento no rendimento devido a um efeito denominado de “*cavitation*” provocado pela radiação ultrassônica. Sendo esse fenômeno o responsável por potencializar a atividade dos catalisadores.

Com a utilização de etanol foi observado uma pequena redução nos rendimentos para a chalcona. Empregando a radiação ultrassônica, foram relatados rendimentos de cerca de 40 e 50 %, para os catalisadores de carbono ativado dopado com Na e Cs, respectivamente. Por fim, os resultados mais promissores, cerca de 75 % de rendimento para a chalcona, foram obtidos com o Norit-Cs. O que torna muito interessante a exploração dessa classe de catalisadores nas reações de condensação para formação da chalcona, haja visto os elevados rendimentos aliados a utilização de sistemas de reações brandos.<sup>91,100</sup>

Catalisadores com elevada cristalinidade, como as zeólitos, também apresentam aplicação na síntese das chalconas. Classicamente as zeólitos são bem estabelecidas como catalisadores para o craqueamento catalítico do petróleo, porém Mamede *et. al.*<sup>227</sup> apresentaram um estudo de síntese das chalconas utilizando a zeólito H $\beta$  como catalisador.

Nesse trabalho, os autores utilizam o fenilacetileno e benzaldeído como materiais de partida e H<sub>2</sub>O como solvente. A reação foi mantida a 100 °C por 24 h. O rendimento para chalcona, relatado pelos autores, foi de 95 %. Um grande escopo utilizando diferentes alcinos e diferentes aldeídos foi também realizado, resultando na obtenção de 32 estruturas derivadas da chalcona com diferentes substituintes. Além disso, foram realizados testes de reciclo do catalisador, em que foi observado que a atividade do catalisador se manteve constante (rendimento entre 90 – 95 %) durante 5 testes de reciclo.

O mecanismo de reação proposto pelos autores para a formação da chalcona a partir do alcino e do aldeído utilizando a H $\beta$  como catalisador, se inicia pela conversão do alcino na metil cetona correspondente. A cetona resultante

sofre reação de condensação Claisen-Schmidt com o aldeído adsorvido nos sítios ácidos de Bronsted do H $\beta$ , formando o intermediário  $\beta$ -hidroxicetona. Resultando, finalmente, na cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada (chalcona). Os autores ainda mencionam que a formação das cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, nesses casos, prossegue pela hidratação/condensação tandem do alcino e do aldeído.

Mameda *et. al.*<sup>227</sup> ainda mencionam que o ponto principal do trabalho é a possibilidade de utilização de um sistema livre de solvente ou com a utilização de água como solvente. Evitando a utilização de solventes orgânicos tóxicos. Ademais, questões como economia de átomos, alto rendimento para a chalcona e simples procedimento de reação tornam os resultados interessantes.

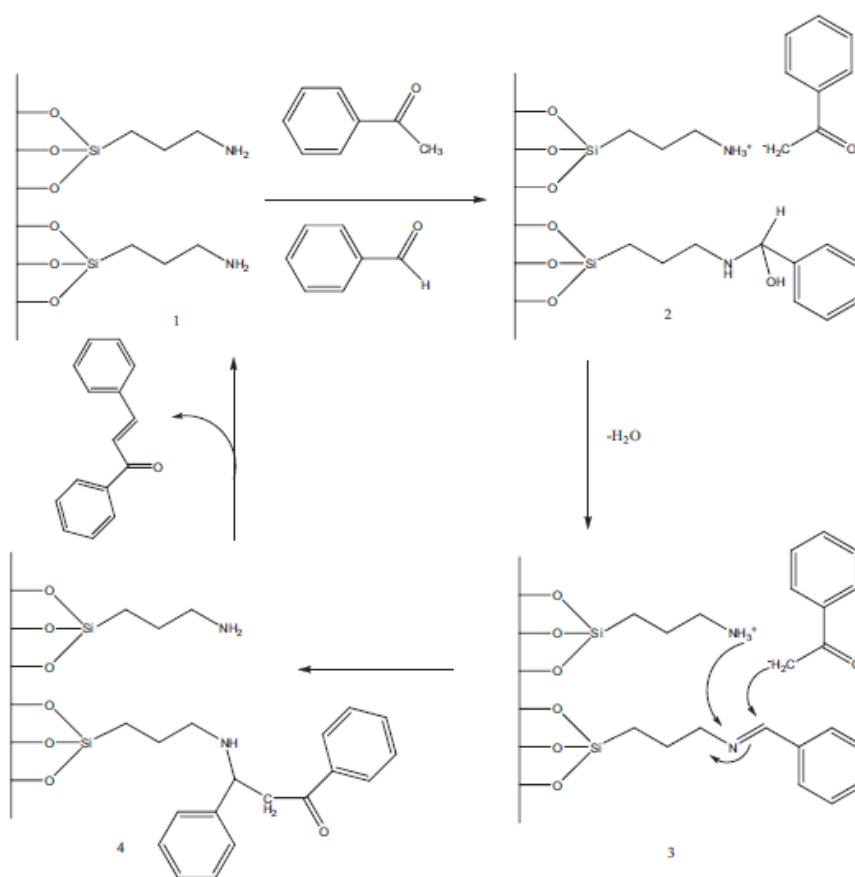
A utilização de catalisadores heterogêneos a base de sílica também é estudada nas reações de condensação *Claisen-Schmidt*. No trabalho apresentado por Sultan *et. al.*<sup>83</sup> foi avaliado a atividade de catalisadores contendo diferentes metais de transição (Fe; Ni; Cu e Zn) e, também, de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, suportados na sílica sol gel (SiO<sub>2</sub>). O procedimento para suportar os metais de transição na SiO<sub>2</sub> foi realizado por impregnação incipiente, enquanto que a SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi obtida adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em uma suspensão contendo SiO<sub>2</sub> e éter dietílico.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando 10 mmol % de catalisador, e acetofenona e benzaldeído como materiais de partida. Com o *screening* catalítico realizado, os autores mostraram que o catalisador contendo Fe suportado na SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>, apresentou os melhores resultados para formação da chalcona, seguido pelo SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com rendimentos de 96 e 92 %, respectivamente. Entretanto, uma queda no rendimento para a chalcona foi observado com os testes de reciclo do catalisador, possivelmente associado a lixiviação das espécies metálicas para o meio reacional. O SiO<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>, por exemplo, que apresentou rendimentos iniciais de 96 %, após 5 ciclos apresentou rendimentos de 64 %. Enquanto, o SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que apresentava rendimentos para a chalcona iniciais de 92 %, após 5 ciclos, passou a apresentar rendimento de 54 %. Representando uma queda de quase 50 % do rendimento para ambos os

catalisadores. Essa queda acentuada no rendimento foi relatada para todos os demais catalisadores testados no trabalho.

Nanossilicas funcionalizadas também são empregadas na síntese das chalconas. Romanelli *et. al.*<sup>112</sup> relataram a funcionalização da sílica com grupos aminos (nanossilicas amipropilatadas) pelo processo sol gel. Nos testes catalíticos os autores relataram a utilização de acetofenona e benzaldeído como materiais de partida, na ausência de solvente, utilizando 100 mg de catalisador a 140 °C. Com 4 horas de reação foi possível constatar 87 % de rendimento para a chalcona, sendo esse o resultado mais promissor. O estudo da estabilidade do catalisador mostrou que o mantém a atividade constante, com rendimentos entre 80 – 87 %, durante 3 reciclos e uma queda na atividade a partir do 3 ° reuso do catalisador.

Um mecanismo de síntese foi proposto por Romanelli *et. al.*<sup>112</sup>, conforme mostrado na **FIGURA 3-16**. Segundo os autores as moléculas do benzaldeído e dos grupos aminos formam espécies iminas C=N, que são atraídas pelo ânion da acetofenona para formar o aduto correspondente. A formação dessa imina se inicia pelo ataque da amina nucleofílica ao grupo carbonil, em que, a rápida transferência eletrônica resulta em uma espécie carbonilamina. Essa espécie carbonilamina reage formando uma imina mediante a perda de água. O intermediário dessa imina é atacado pela reação acetofenônica e um próton é incorporado para formação do intermediário 4, formando a chalcona com o catalisador sendo regenerado.



**FIGURA 3-16** - Mecanismo reacional proposto para a síntese da chalcona catalisada pela sílica sol-gel aminopropilatada (Retirado da referência <sup>112</sup>).

A utilização de catalisadores magnéticos também vem sendo, recentemente, explorada nas reações de síntese da chalcona. Yadav *et. al.*<sup>101</sup> realizaram um estudo sintetizando diferentes derivados da chalcona utilizando nanocatalisadores híbridos orgânicos-inorgânicos a base de cobre revestido de sílica com núcleo magnético (Cu@DBM@ASMNPs). No entanto, o procedimento de síntese da chalcona adotado pelos autores do trabalho foi a reação de acoplamento A3 de multicomponentes na ausência de solvente, através de reações de acoplamento-isomerização-hidratação de aldeídos, alcinos e aminas.

Os resultados catalíticos mostraram que utilizando 0,5 mol de catalisador e temperatura de 110 °C foi possível obter rendimentos para a chalcona de até 92 %.

A estabilidade do Cu@DBM@ASMNPs também foi avaliada por meio de testes de reciclo. Com o catalisador sendo separado da mistura reacional com a utilização de uma barra magnética externa, lavado com etanol e seco em atmosfera inerte. Os resultados apontaram que a atividade do catalisador se manteve inalterada após 7 reciclos, com os rendimentos se mantendo entre 85 e 92 % durante todos os ensaios. Além disso, também foi constatado que a estrutura do catalisador não foi afetada após os 7 reusos.

Os autores ressaltam a importância do trabalho visto a obtenção de um catalisador com uma elevada atividade e estabilidade para promover as reações para formação da chalcona. Além disso, a fácil separação do catalisador do meio reacional, pela simples utilização de uma barra magnética externa, e utilização de um meio reacional sem solventes tornam o procedimento de reação ambientalmente correto.

Diante de todos os exemplos dos diferentes tipos de catalisadores heterogêneos desenvolvidos e dos variados métodos empregados na síntese das chalconas pode ser constatado um enorme número de trabalhos para promover as reações de síntese da chalcona.<sup>91,95,97,98,100,102-109,112,225-227</sup> Utilizando, por exemplo, argilas, zeólitos, fosfatos naturais modificados, sílicas funcionalizadas, dentre outros.<sup>95,97,98,101-108,225,227</sup> Com resultados catalíticos obtidos nesses trabalhos são muito promissores, com os catalisadores apresentando atividade semelhante ao observado nas reações catalisada pelos clássicos catalisadores homogêneos.

No entanto, embora a utilização de catalisadores heterogêneos na síntese da chalcona seja uma área bem explorada, existem inúmeros desafios que ainda precisam ser superados para o emprego efetivo desses sólidos nessas reações orgânicas. Questões como desenvolvimento de um catalisador com elevada estabilidade, que mantenha a sua atividade alta mediante os reciclos, e que apresente uma fácil recuperação e regeneração do meio reacional aparecem como principais pontos com potencial a serem explorados.

Além disso, o desenvolvimento de um procedimento de síntese do catalisador simples e com baixo custo também aparecem como promissores campos a serem explorados. Pois, esse também é um dos fatores determinantes na aplicação final de um catalisador e está diretamente ligado do custo de produção do composto de interesse. Ademais, é de conhecimento da literatura que materiais contendo a combinação de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted podem catalisar as reações de condensação para formação da chalcona de forma mais eficiente, se comparado a sistemas catalíticos contendo unicamente sítios ácidos de Lewis e/ou de Bronsted.<sup>97</sup>

Outra importante questão, que ainda chama a atenção de pesquisadores, é o desenvolvimento de condições mais brandas na síntese das chalconas. A qual apresenta uma crescente busca pela redução no uso de solventes tóxicos, sem perda significativa nos rendimentos para o produto. Dessa forma, embora muito explorada, as reações de formação da chalcona apresentam inúmeras possibilidades de estudos, que vão desde ao emprego de novos catalisadores ao desenvolvimento de procedimentos brandos de reação, tornando essa área tão promissora.<sup>95,97,108,207,228,229</sup>

Sendo assim, os fosfatos metálicos e óxidos metálicos fosfatados aparecem como potenciais catalisadores para as reações de condensação *Claisen-Schimidt* para formação da chalcona. Justamente por sanar os desafios encontrados nos trabalhos mostrados da literatura, principalmente em relação ao baixo custo e simplicidade do procedimento de síntese, elevada estabilidade na presença de solventes orgânicos, e pela facilidade de recuperação e regeneração do catalisador do meio reacional sem perda da atividade com os testes de reciclo.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese dos catalisadores

#### 4.1.1 Síntese dos fosfatos de estanho, titânio e zircônio

A síntese dos fosfatos de estanho, titânio e zircônio, denominados  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  respectivamente, foi realizada pela adição gota-a-gota de 100 mL de hidrogêniofosfato de amônio ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  – Sigma Aldrich 98 %) em 100 mL das soluções contendo os precursores metálicos (cloreto de estanho (IV) pentaidratado - Sigma Aldrich 98 %, oxalato de titânio amoniacal monohidratado – Sigma Aldrich, ou oxinitrato de zirconila – Sigma Aldrich) em concentração de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  com o auxílio de uma bureta. Durante a adição do hidrogêniofosfato de amônio, as soluções contendo os precursores metálicos foram mantidas em agitação magnética constante sob temperatura ambiente.

Ao término da adição do sal de amônio nas soluções contendo os precursores metálicos um sólido foi obtido. O qual foi separado por centrifugação e lavado por diversas vezes com água destilada até que o pH da água de lavagem apresentasse valor de 7. Por fim, o sólido foi seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

##### ***4.1.1.1 Síntese dos fosfatos de estanho, titânio e zircônio tratados com ácido nítrico***

Com o objetivo de aumentar a acidez foi realizado um tratamento com  $\text{HNO}_3$  nos fosfatos de Sn, Ti e Zr sintetizados.<sup>26,29</sup> Para isso, 1 g dos  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  foram mantidos em agitação magnética constante durante 48 h a temperatura ambiente com 100 mL de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Vetec P.A.). Posteriormente, a solução foi centrifugada e o sólido separado foi lavado com água destilada por várias vezes, seguido de novas centrifugações, até o que o pH da água de lavagem apresentasse valor neutro ( $\text{pH} = 7$ ). Por último, o sólido foi seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

Por fim, os fosfatos de estanho, titânio e zircônio tratados com  $\text{HNO}_3$  receberam a nomenclatura de  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , respectivamente.

#### 4.1.2 Síntese dos óxidos de estanho, titânio e zircônio fosfatados

Para a obtenção dos óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados, inicialmente foi sintetizado o óxido metálico pela precipitação do sal contendo o precursor metálico com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e, posteriormente, realizado o procedimento de fosfatação desse óxido metálico com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

A síntese do óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) foi realizada pela adição gota-a-gota de 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Vetec – P.A) em uma solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (Sigma Aldrich) até pH 7. Durante a adição do  $\text{NH}_4\text{OH}$  a solução contendo o  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foi mantida em agitação magnética constante sob temperatura ambiente.

Para a síntese do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), 5 g de isopropóxido de Ti (Sigma Aldrich) foi adicionado lentamente, com o auxílio de uma pipeta, em 200 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  (Vetec) com pH 0,5 sob constante agitação magnética. Após a adição do isopropóxido de Ti a solução de  $\text{HNO}_3$ , o pH da solução foi ajustado para 6 com a adição gota-a-gota de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Vetec – P.A). Durante todo o procedimento de síntese do  $\text{TiO}_2$ , a solução foi mantida em agitação constante a temperatura ambiente.

A síntese do óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) foi realizada pela adição gota a gota de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Vetec – P.A) em 100 mL de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (Sigma Aldrich) até que a mistura atingisse pH 10, sob agitação magnética constante da solução em temperatura ambiente.

Os sólidos obtidos foram separados por centrifugação, lavados com água destilada até pH = 7 da água de lavagem e secos em estufa a 100 °C por 24 h.

Para o procedimento de fosfatação, 1 g dos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  sintetizados foram adicionados em 100 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (Synth 85 %) e mantidos sob agitação magnética a temperatura ambiente por 48 h. Posteriormente, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavados por diversas vezes com água destilada até pH da água de lavagem atingisse valor igual a 7 e secos em estufa a 100 °C por 24 h.

Com isso, a nomenclatura adotada para os óxidos de estanho, titânio e zircônio fosfatados sintetizados foram  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ ;  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ , respectivamente.

### **4.1.3 Síntese dos fosfatos cristalinos com estrutura zeolítica**

#### **4.1.3.1 Síntese silicoaluminofosfato cristalino SAPO-5**

Para a síntese da peneira molecular SAPO-5,<sup>230</sup> 20,4 g de isopropóxido de alumínio (Sigma Aldrich – 98 %) foram adicionados em mais 22,8 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , seguido de agitação mecânica por 45 min a temperatura ambiente. Na sequência, foram adicionados 11,5 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Synth 85 %) e 11,7 g de  $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ seguido de agitação magnética por mais 1,5 h a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 5,1 g de trietilamina (Sigma Aldrich) e 1,8 g de  $\text{SiO}_2$  fumed ao gel de síntese, o qual foi mantido em agitação a temperatura ambiente por mais 2 h.

Com isso, foi obtido um gel de síntese homogêneo que foi transferido para autoclave e mantido em estufa a 200 °C por 24 h de modo estático. Por fim, foi obtido um sólido que foi então filtrado, lavado até pH da água de lavagem apresentar valor de 7 e seco a 100 °C. Onde foi, finalmente, calcinado por 12 h e calcinado a 520 °C por 8 h, com rampa de aquecimento de 1 °C/min sob fluxo constante de  $\text{N}_2$  para remoção dos compostos orgânicos utilizados no procedimento de síntese do material.

#### 4.1.3.2 Síntese do aluminofosfato cristalino $\text{AlPO}_4\text{-5}$

No caso do  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , a síntese seguiu os procedimentos adotados pela IZA (*International Zeolite Association*) para esse tipo de estrutura,<sup>231-233</sup> o qual utiliza um gel de síntese com composição molar:  $\text{Al}_2\text{O}_3:1,3\text{P}_2\text{O}_5:1,6\text{TEA}:1,3\text{HF}:425\text{H}_2\text{O}:\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$ .

Dessa forma, para o preparo do gel de síntese da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  6,8 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Synth – 85%) e 14 g de  $\text{H}_2\text{O}$  Milliq foram misturados e agitados magneticamente por 10 min a temperatura ambiente. Na sequência, com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, foi gotejado 4,14 g de trietilamina (TEA – Sigma Aldrich 98 %) a essa solução, mantendo a agitação da solução constante durante toda a adição e, após a adição, a solução foi agitada magneticamente a temperatura ambiente por mais 30 min. Decorrido os 30 min de agitação após a adição do TEA, a solução foi transferida para um banho de gelo e mantida a 0 °C sob vigorosa agitação magnética para a adição de 10,46 g de isopropóxido de alumínio (Sigma Aldrich – 98%). Após a adição e total solubilização do isopropóxido de Al, a solução foi novamente levada a temperatura ambiente e agitada magneticamente por mais 2 h.

Paralelamente, uma solução com 1,66 g HF (Sigma Aldrich – 40 %) e 178,4 g de  $\text{H}_2\text{O}$  Milliq foi preparada e adicionada a solução contendo o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , TEA e isopropóxido de Al, mantendo o gel de síntese em agitação magnética constante a temperatura ambiente por mais 2 h. Ao término das 2 h de agitação, o gel de síntese obtido foi transferido para autoclaves e mantido em estufa de modo estático a 180 °C por 6 h. Posteriormente, as auto claves foram retiradas da estufa e resfriadas até temperatura ambiente e o sólido obtido foi separado por filtração e lavado com cerca de 4 L de  $\text{H}_2\text{O}$  Milliq.

Por fim, o sólido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min sob fluxo constante de  $\text{O}_2$  e o catalisador obtido foi denominado  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

#### 4.1.3.2.1 Síntese dos aluminofosfatos cristalinos modificados com 1 e 5 % de estanho, titânio ou zircônio (MAPOs)

A síntese das MAPOs contendo 1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr foi realizada mediante uma adaptação da metodologia de síntese da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  utilizada pela IZA.<sup>231-233</sup> Aonde, foi seguido exatamente os mesmos procedimentos utilizados para a síntese da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , no entanto, para os precursores metálicos de Sn, Ti ou Zr foram adicionados ao gel de síntese imediatamente após a adição da TEA.

Sendo assim, para o preparo das MAPOs, 6,8 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Synth – 85%) e 14 g de  $\text{H}_2\text{O}$  Milliq foram misturados e agitados magneticamente por 10 min a temperatura ambiente. Na sequência, com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, foi gotejado 4,14 g de trietilamina (TEA – Sigma Aldrich 98 %) a essa solução, mantendo a agitação da solução constante durante toda a adição e, após a adição, a solução foi agitada magneticamente a temperatura ambiente por mais 30 min. Após esse procedimento, o precursor metálico foi adicionado ao gel de síntese e mantido em agitação magnética constante a temperatura ambiente por mais 20 min. Decorrido o tempo de agitação após a adição da fonte de heteroátomo, a solução foi transferida para um banho de gelo e mantida a 0 °C sob vigorosa agitação magnética para a adição de 10,46 g de isopropóxido de alumínio (Sigma Aldrich – 98%). Após a adição e total solubilização do isopropóxido de Al, a solução foi novamente levada a temperatura ambiente e agitada magneticamente por mais 2 h.

Paralelamente, uma solução com 1,66 g HF (Sigma Aldrich – 40 %) e 178,4 g de  $\text{H}_2\text{O}$  Milliq foi preparada e adicionada a solução contendo o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , TEA e isopropóxido de Al, mantendo o gel de síntese em agitação magnética constante a temperatura ambiente por mais 2 h. Ao término das 2 h de agitação, o gel de síntese obtido foi transferido para autoclaves e mantido em estufa de modo estático a 180 °C por 6 h. Posteriormente, as auto claves foram retiradas da estufa e resfriadas até temperatura ambiente e o sólido obtido foi separado por filtração e lavado com cerca de 4 L de  $\text{H}_2\text{O}$  Milliq. Por fim, o sólido foi seco em estufa a

100 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min sob fluxo constante de O<sub>2</sub>.

Nas sínteses em que o objetivo era a inserção de 1 % de metal, os precursores metálicos utilizados foram 0,41g de cloreto de estanho (IV) pentaidratado (Sigma Aldrich 98 %), 0,34 g de isopropóxido de Ti (Sigma Aldrich 98 %) e 0,27 g de oxinitrato de zirconila (Sigma Aldrich 98 %). A nomenclatura adotada para os materiais contendo o valor teórico de 1 % de Sn, Ti e Zr foi de 1%-SnAPO-5; 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5, respectivamente. No caso das sínteses com objetivo de inserção de 5 % de metal, foram utilizados 2,03 g de cloreto de estanho (IV) pentaidratado (Sigma Aldrich 98 %), 1,69 g de isopropóxido de Ti (Sigma Aldrich 98 %) e 1,34 g de oxinitrato de zirconila (Sigma Aldrich 98 %). Nesses casos, os materiais contendo teoricamente 5 % de Sn, Ti e Zr foram nomeados de 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5, respectivamente.

#### **4.1.4 Caracterização dos catalisadores**

##### **4.1.4.1 Difração de raios-X (DRX)**

A organização estrutural dos catalisadores foi avaliada por análises de difração de raios X. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD 6000, com fonte de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1,5° min<sup>-1</sup>.

##### **4.1.4.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>**

A quantificação da área superficial dos catalisadores sintetizados foi obtida por análises de fisissorção de N<sub>2</sub>.

Para a realização da análise, as amostras passaram por um pré tratamento para retirada de qualquer impureza presente nos catalisadores. No caso dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados, que a temperatura máxima de síntese foi a temperatura de 100 °C na etapa de secagem do material,

os materiais foram tratados a 100 °C por 12 h sob vácuo. Já, no caso dos ALPOs e MAPOs a temperatura de tratamento foi de 550 °C por 12 h, haja visto que os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos no momento da síntese a temperaturas superiores a 600 °C.

As medidas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas a temperatura do N<sub>2</sub> líquido, em um equipamento Quantachrome, modelo NOVA 1800. A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, foram calculados os valores de área específica total dos poros, pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller).

#### **4.1.4.3 Análise elementar por fluorescência de raios X (FRX)**

A quantificação elementar da composição química dos catalisadores sintetizados foi obtida mediante análises de fluorescência de raios X (FRX). As análises foram realizadas em um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios X (Shimadzu, modelo XRF1800, 40 KV, 95 mA), utilizando o método de parâmetros fundamentais como método de quantificação. A velocidade de varredura utilizada foi de 8 ° min<sup>-1</sup> com o Ge sendo utilizado como cristal de difração.

#### **4.1.4.4 Análises de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

A quantificação do teor de alumínio e do teor metálico nas ALPOs e MAPOs foi realizada através de análises de ICP-OES. Para isso, as amostras foram primeiramente submetidas a uma digestão total assistida por radiação de micro-ondas (marca: CEM, modelo: MarsXpress), utilizando HNO<sub>3</sub> + HF + HCl como meio reacional. A quantificação foi então realizadas em um equipamento de ICP-OES marca: Thermo, modelo: iCAP 7000.

Enquanto que a quantificação do fósforo presente nessas amostras foi determinada pela técnica de colorimetria, mediante análises de espectroscopia de

refletância difusa na região do visível (UV-Vis), marca: Varian, modelo: Cary 50 Conc.

#### **4.1.4.5 Ressonância magnética nuclear de fósforo ( $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN)**

Informações a respeito do ambiente químico que os átomos de fósforo se encontram na estrutura do catalisador foram obtidas por análises de ressonância magnética nuclear de fósforo (RMN- $^{31}\text{P}$ ) no estado sólido. Os espectros de RMN de sólido para o P foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P utilizando um desacoplador de alta potência (HPDEC) para  $^{31}\text{P}$ .

As amostras, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de óxido de zircônio. As condições experimentais de análise do núcleo foram: - Referência:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %; - Frequência de ressonância: 121,50 MHz; - ângulo de rotação do pulso:  $90,0^\circ$ ; - Tempo de aquisição: 0,016 s; - Tempo de relaxamento do núcleo: 30,0 s.

O tratamento dos dados e a deconvolução dos espectros, foi realizada utilizando o software OriginLab 8.0, com modelos matemáticos *Gauss*; *Gaussian* e *Lorentz*.

#### **4.1.4.6 Ressonância magnética nuclear de alumínio ( $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN)**

A identificação do ambiente químico que os átomos de alumínio se encontram nos catalisadores foi avaliada, também, por análises de ressonância magnética nuclear de alumínio (RMN- $^{27}\text{Al}$ ) no estado sólido. Com os espectros sendo obtidos em um equipamento Bruker Avance  $^+400$  utilizando um desacoplador de alta potência HPDEC para  $^{27}\text{Al}$ .

As amostras foram, primeiramente, empacotadas e, posteriormente, submetidas a uma rotação de 10 kHz em um rotor de zircônia. O  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  foi



utilizado como referência para o deslocamento químico em 0 ppm, com cerca de 2000 varreduras coletadas com tempo de espera de 0,5 s.

O tratamento dos dados e a deconvolução dos espectros, foi realizada utilizando o software OriginLab 8.0, com modelos matemáticos *Gauss*; *Gaussian* e *Lorentz*.

#### **4.1.4.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)**

A concentração total dos sítios ácidos dos fosfatos, óxidos e óxidos de estanho, titânio e zircônio fosfatados foi quantificada por análises de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>). O equipamento utilizado para as medidas foi um TPD/TPR ChemBEt-3000.

Para a realização da análise, cerca de 100 mg de amostra foram colocadas em um reator de vidro em formato de “U” e tratadas a 150 °C por 2 h sob fluxo de He com fluxo de 130 mL min<sup>-1</sup>. Na sequência, a amostra foi resfriada a 100 °C e saturada com NH<sub>3</sub>/He (4 % v/v) durante 1 h. A amônia fisissorvida foi eliminada com fluxo de He (130 mL min<sup>-1</sup>) por 1 h e 100 °C.

Finalmente, a amostra foi aquecida até 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 130 mL min<sup>-1</sup> de He e a liberação da NH<sub>3</sub> foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD).

Para os cálculos de concentração dos sítios ácidos, utilizou-se o valor das áreas obtidas e, com dados da calibração do equipamento, realizou-se a quantificação da amônia adsorvida na superfície do catalisador.

#### **4.1.4.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando amônia como molécula sonda (FTIR-NH<sub>3</sub>)**

A identificação e quantificação dos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted nos SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs foi obtida através de análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* utilizando amônia como molécula sonda (FTIR-NH<sub>3</sub>).

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus FT-IR da Thermo Fischer Scientific com detector do tipo Telureto de Mercúrio e Cádmio (MCT). A resolução utilizada na coleta dos espectros foi de  $4\text{ cm}^{-1}$  em intervalos de tempo pré estabelecidos de 64 varreduras na faixa de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ .

Inicialmente, as amostras foram pastilhadas, obtendo pastilhas de espessura de cerca de  $0,01\text{ g}^1\text{ cm}^{-2}$ . Após pastilhadas, as amostras foram suportadas a uma cela de transmissão marca Spectra Tech, com janelas de  $\text{CaF}_2$ .

Com as amostras suportadas na cela de transmissão foi realizado um pré tratamento a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h com taxa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  sob fluxo constante de He ( $40\text{ mL min}^{-1}$ ), para remoção de umidade e/ou impurezas. Após o pré tratamento, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente sob fluxo constante de He ( $40\text{ mL min}^{-1}$ ).

Ainda em temperatura ambiente, deu-se início ao procedimento de adsorção de  $\text{NH}_3$  (fluxo de  $20\text{ mL min}^{-1}$ ). A adsorção foi realizada até a saturação do gás na superfície do catalisador, com o monitoramento da saturação de sendo acompanhado mediante a retirada de espectros a cada 2 min. Até não ser observadas alterações na intensidade relativa das bandas, indicativo de que a cela se encontra em equilíbrio. Uma vez atingido a saturação de  $\text{NH}_3$ , iniciou-se o procedimento de purga com He ( $40\text{ mL min}^{-1}$ ) para remoção do  $\text{NH}_3$  gasoso do interior da cela. Após a remoção do  $\text{NH}_3$  gasoso, iniciou-se o procedimento de retirada da  $\text{NH}_3$  fisissorvida na superfície do catalisador mediante o fluxo contínuo de He e aumento da temperatura, com espectros sendo retirados a cada  $25\text{ }^\circ\text{C}$  até total dessorção.

Os espectros obtidos foram, então, normalizados pelo espectro da amostra pré tratada e os valores das áreas e da intensidade das bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) e de Brönsted ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) foram calculados.

As concentrações dos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted ( $\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) foram, finalmente, obtidas pela relação entre (i) intensidade da banda correspondente a cada sítio ácido; (ii) o *Extinction coefficient* ( $\text{EC cm}^2 \mu\text{mol}^{-1}$ ) dos sítios ácidos, que é de 0,026 e 0,11 para os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted,<sup>234,235</sup> respectivamente e (iii) a densidade da pastilha ( $\text{DP g}^1 \text{cm}^{-1}$ ) de cada amostra. Conforme ilustrado na EQUAÇÃO 4.1.

$$\begin{aligned} & \text{Concentração dos sítios ácidos } (\mu\text{mol}^1 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) \\ & = \text{Intensidade da banda dos sítios ácidos} / (\text{EC cm}^2 \mu\text{mol}^{-1}) \times (\text{DP g}^1 \text{cm}^{-2}) \end{aligned}$$

**EQUAÇÃO 4.1.**

#### **4.1.4.9 Espectroscopia de refletância difusa na região do visível (UV-Vis)**

A coordenação dos Sn, Ti e Zr presentes nos catalisadores foi identificada por análises de espectroscopia de refletância difusa na região do visível (UV-Vis).

As análises foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu modelo UV 3600, utilizando  $\text{BaSO}_4$  como branco.

#### **4.1.5 Testes catalíticos**

##### **4.1.5.1 Testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose**

Os ensaios catalíticos de conversão da glicose e da xilose foram realizados em reatores de batelada de vidro espesso com volume total de 15 mL. Nesses ensaios catalíticos, o sistema de solvente utilizado foi uma mistura de 80 % de tetraidrofurano (THF) e 20 % de água, com 2 % do substrato (glicose ou xilose). Aonde, cerca de 2 mL dessa mistura THF/ $\text{H}_2\text{O}$  juntamente foi pipetado para dentro do reator, aonde foi adicionado o catalisador. Essa mistura reacional juntamente com o catalisador foi então levado para um banho de silicone já

aquecido na temperatura de reação (130 °C) e mantido em agitação magnética constante durante todo o ensaio catalítico.

Ao término do tempo de reação, os reatores foram transferidos para banhos de gelo, afim de cessar a reação, e mantidos nesse sistema até que a temperatura do reator chegasse a 25 °C. Após atingir a temperatura ambiente, os reatores foram abertos e adicionados cerca de 6 mL de H<sub>2</sub>O MilliQ ao meio reacional, buscando uma diluição do sistema. Do qual, foi retirado uma alíquota para a preparação de vials que foram finalmente injetados em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HLPC) para identificação e quantificação dos compostos presentes na mistura reacional.

A quantidade exata de catalisador empregada nos ensaios e os tempos de reação utilizados foram variados, com o objetivo de atingir uma faixa específica de conversão da glicose e/ou xilose, com os valores desses dois parâmetros variados mostrados em detalhes nas legendas das figuras e tabelas mostradas nos **Testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose 5.3.1.**

#### *4.1.5.1.1 Análise da mistura reacional e tratamento dos resultados dos testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose*

A mistura reacional foi identificada e quantificada através de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) utilizando uma coluna Bio-rad Aminex® HPX-87H de 300 mm x 7,8 mm e detectores de índice de refração (Shimadzu RID-20<sup>a</sup>) e arranjo de diodo (Shimadzu SPD-10A).

Para a identificação e quantificação dos reagentes de partida (glicose e xilose) e dos produtos formados foi realizado uma curva de calibração dos diferentes compostos variando suas concentrações. Dessa forma, com os valores da equação da reta dessas curvas de calibrações foi possível identificar e quantificar os produtos obtidos.

Valores de conversão do material de partida (glicose ou xilose) foi obtido pela relação entre a concentração do material de partida que reagiu frente

a concentração do material de partida introduzido no reator no início da reação. Conforme ilustrado na EQUAÇÃO 4.2.

$$X_{material\ de\ partida} = \frac{n_{Ao} - n_a}{n_a} * 100$$

**EQUAÇÃO 4.2.**

Em que:

- $X_{material\ de\ partida}$  = conversão da glicose ou da xilose
- $n_{Ao}$  = concentração molar inicial da glicose ou da xilose
- $n_a$  = concentração final da glicose ou da xilose após a reação

A seletividade para os produtos da reação de conversão da glicose ou xilose foi avaliada levando em consideração a quantidade de produto convertido para o produto desejado, conforme a EQUAÇÃO 4.3.

$$S = \frac{n_F}{n_{Ao} - n_a} * 100$$

**EQUAÇÃO 4.3.**

Em que:

- $S$  = seletividade para o produto de interesse
- $n_F$  = concentração molar do produto de interesse
- $n_{Ao}$  = concentração molar inicial da glicose ou da xilose
- $n_a$  = concentração final da glicose ou da xilose após a reação

#### **4.1.5.2 Reações de condensação *Claisen-Schmidt* entre cetonas e aldeídos para formação de chalconas**

As reações de condensação *Claisen-Schmidt* entre cetona e aldeído para formação das chalconas foram realizadas em reatores de vidro espesso, com

volume interno de 8 mL. Mantidos em banho de silicone para controle da temperatura da reação.

Os materiais de partida utilizados como fonte de cetona e aldeído para a reação foram acetofenona (Sigma Aldrich, 99 %) e o benzaldeído (Sigma Aldrich, 99,5 %), respectivamente, em quantidades equimolares de 1 mmol. Com exceção dos testes na ausência de solvente, em que a razão acetofenona-benzaldeído (A:B) foi variada.

Ao término da reação, os reatores foram resfriados até temperatura ambiente e a mistura reacional foi diluída em acetato de etila. Sendo, conseqüentemente, analisada e quantificada mediante análises de cromatografia gasosa hifenada com um detector de espectrometria de massas (GC-MS).

As reações foram mantidas a 90 °C e parâmetros como tempo de reação, massa de catalisador e tipo de solvente foram variados nos estudos catalíticos. Com essas variações mostradas e detalhadas na apresentação dos resultados obtidos.

#### *4.1.5.2.1 Testes de reciclo do catalisador*

Para avaliar a estabilidade do catalisador mediante testes de reuso, os catalisadores mais promissores para a reação de formação da chalcona foram submetidos a testes de reciclo. Para isso, o catalisador foi submetido aos testes catalíticos e, após o teste, foi recuperado do meio reacional por centrifugação e lavado com acetato de etila por 5 vezes e com metanol por 3 vezes. Posteriormente o catalisador foi seco por 12 h a temperatura ambiente, e a 90 °C por mais 12 h em estufa. Com esse procedimento, foi possível recuperar cerca de 80 %, em massa do catalisador.

Dessa forma, após o catalisador ser recuperado e lavado, ele foi utilizado novamente nos ensaios catalíticos e, após decorrida a reação, o catalisador foi recuperado e lavado novamente seguindo os procedimentos

descritos acima. O catalisador foi submetido a um total de 5 reusos utilizando o mesmo catalisador em todos os ensaios.

#### 4.1.5.2.2 *Análise da mistura reacional e tratamento dos dados das reações de condensação Claisen-Schmidt para formação de chalconas*

Afim de determinar a concentração dos compostos presentes na mistura reacional foi, inicialmente, realizados curvas de calibrações com os materiais de partida da reação, acetofenona (Sigma Aldrich, 99 %) e benzaldeído (Sigma Aldrich, 99,5 %), purificados por destilação. E com o *trans*-Chalcona (Sigma Aldrich, 97 %). Com as soluções contendo os materiais de partida e a chalcona sendo preparadas em acetato de etila e analisadas por cromatográfica gasosa hifenada com um detector de espectrometria de massas (GC-MS). As curvas de calibrações obtidas para esses compostos estão mostradas **no Anexo. 9-1.**

O GC-MS utilizado para as análises da mistura reacional é um Shimdzu, constituído de um cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 Plus acoplado ao espectrômetro de massas modelo QP-2010SE contendo analisador de íons do tipo quadrupolo e ionização por impacto de elétrons (EI). A injeção das amostras foi realizada por um injetor capilar do tipo split/splitless, com as amostradas injetadas por auto injetor modelo AOC-20i.

As análises foram realizadas em coluna da marca Shimadzu modelo SH-Rtx-5MS (5% de difenil/95% dimetil-polisiloxano) de dimensões (30m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m), utilizando Hélio 5.0 (White Martins) como gás de arraste. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo de fluído super crítico da marca Waters modelo ACQUITY UPC2 acoplado a um detector de espectrometria de massas da marca Waters e modelo Xevo TQD. As análises foram realizadas no método de infusão direta ao espectrômetro de massas com ionização por ESI-positivo, utilizando uma alíquota de 1  $\mu$ L da amostra reacional diluídos em 1 mL

de acetato de etila. A amostra foi inicialmente submetida ao modo scan e depois os íons de interesse foram selecionados para otimização de seus parâmetros e aquisição do espectro do tipo “daughters” (MS/MS).

Os cálculos utilizados para determinar a conversão dos materiais de partida ( $C_{MP}$ ), acetofenona ou benzaldeído, estão mostrados na EQUAÇÃO 4.4.

$$C_{MP} = \frac{n_{MP \text{ final}}}{n_{MP \text{ inicial}}} \times 100$$

**EQUAÇÃO 4.4.**

Em que:

- $C_{MP}$  = conversão do material de partida (acetofenona ou benzaldeído)
- $n_{MP \text{ final}}$  = concentração molar do material de partida (acetofenona ou benzaldeído) após a reação
- $n_{MP \text{ inicial}}$  = concentração molar do material de partida (acetofenona ou benzaldeído) no início da reação.

A seletividade para a chalcona ( $S$ ) foi determinada através dos cálculos mostrados na EQUAÇÃO 4.5.

$$S = \frac{n_{chalcona}}{n_{MP \text{ inicial}} - n_{MP \text{ final}}} \times 100$$

**EQUAÇÃO 4.5.**

Em que:

- $S$  = Seletividade para a chalcona
- $n_{chalcona}$  = concentração molar de chalcona na mistura reacional após a reação
- $n_{MP \text{ inicial}}$  = concentração molar do material de partida (acetofenona ou benzaldeído) no início da reação



- $n_{MP\ final}$  = concentração molar do material de partida (acetofenona ou benzaldeído) após a reação.

O rendimento para a chalcona foi determinado mediante os cálculos mostrados na EQUAÇÃO 4.6.

$$R = \frac{n_{chalcona}}{n_{MP\ inicial}} \times 100$$

**EQUAÇÃO 4.6.**

Em que:

- $R$  = Rendimento para a chalcona
- $n_{chalcona}$  = concentração molar de chalcona na mistura reacional após a reação
- $n_{MP\ inicial}$  = concentração molar do material de partida (acetofenona ou benzaldeído) no início da reação
- $n_{MP\ final}$  = concentração molar do material de partida (acetofenona ou benzaldeído) após a reação.

A determinação da frequência de *Turnover* (TOF) foi utilizado para definir a velocidade inicial de formação da chalcona ( $TOF_{inicial\ chalcona}$ ) ou a velocidade inicial de consumo dos materiais de partida ( $TOF_{inicial\ MP}$ ) por sítio ácido do catalisador.

Porém, para determinar os parâmetros de TOF, de formação da chalcona ou de consumo dos materiais de partida, inicialmente foi determinado o número de sítios ácidos do catalisador na reação. Em que foi considerado a concentração dos sítios ácidos por grama de catalisador, determinado pelas análises de TPD-NH<sub>3</sub> ou FTIR-NH<sub>3</sub>, e a massa de catalisador utilizado na reação, conforme mostrado na EQUAÇÃO 4.7. Vale destacar, também, que para medidas mais confiáveis de TOF, é recomendável que as medidas sejam realizadas em

baixas conversão dos materiais precursores, para evitar problemas associados e difusão dos reagentes ou dos produtos pelos sítios ativos dos catalisadores. Sendo assim, os cálculos de TOF foram realizados na faixa de conversão da acetofenona e/ou benzaldeído de 30 – 60 %.

$$n^{\circ} \text{ de sítios ácidos} = \frac{\text{mol sítio ácido}}{g_{cat}} / \text{massa de cat. reação}$$

**EQUAÇÃO 4.7.**

Em que:

- $n^{\circ} \text{ sítios ácidos}$  = número dos sítios ácidos do catalisador na reação
- $\text{mol sítio ácido por } g_{cat}^{-1}$  = quantificação dos sítios ácidos do catalisador obtido por análises de TPD-NH<sub>3</sub> ou FTIR-NH<sub>3</sub>
- $\text{massa de cat. Reação}$  = massa, em gramas (g), de catalisador utilizado na reação.

Dessa forma, o TOF de formação da chalcona ( $\text{TOF}_{\text{chalcona}}$ ) foi definido conforme mostrado na EQUAÇÃO 4.8.

$$\text{TON}_{\text{chalcona}}/\text{min} = \frac{n_{\text{chalcona}}}{t \times n^{\circ} \text{ de sítios ácidos}}$$

**EQUAÇÃO 4.8.**

Em que:

- $\text{TOF}_{\text{chalcona}}/\text{min}$  = Frequência de Turnover de formação da chalcona
- $n_{\text{chalcona}}$  = concentração de chalcona formada após a reação
- $t$  = tempo de reação

- *n° de sítios ácidos* = definidos pela quantificação dos sítios ácidos do catalisador, obtido pelas análises de TPD-NH<sub>3</sub> ou FTIR-NH<sub>3</sub>, e a massa de catalisador utilizada na reação (EQUAÇÃO 4.7.).

Enquanto que, o TOF de consumo dos materiais de partida, acetofenona ou benzaldeído (TOF<sub>Acetofenona</sub> ou TOF<sub>Benzaldeído</sub>, respectivamente), foi definido pela EQUAÇÃO 4.9.

$$TOF_{MP}/min = \frac{n_{MP}}{t \times n^{\circ} \text{ de sítios ácidos}}$$

**EQUAÇÃO 4.9.**

Em que:

- $TOF_{MP} / min$  = Frequência de Turnover de consumo dos materiais de partida (acetofenona ou benzaldeído)
- $n_{MP}$  = concentração da acetofenona ou do benzaldeído consumido após a reação
- $t$  = tempo de reação
- *n° de sítios ácidos* = definidos pela quantificação dos sítios ácidos do catalisador, obtido pelas análises de TPD-NH<sub>3</sub> ou FTIR-NH<sub>3</sub>, e a massa de catalisador utilizada na reação (EQUAÇÃO 4.7.).

Outro parâmetro utilizado a comparação da atividade dos catalisadores por sítio ácido foi o Número de *Turnover* (TON), para a formação da chalcona (TON<sub>chalcona</sub>) e para o consumo da acetofenona (TON<sub>acetofenona</sub>). No entanto, diferentemente dos cálculos utilizados para determinação do TOF dos, nos cálculos de TON não foi levado em consideração o tempo da reação, visto que todos os resultados de TON foram comparados em um mesmo tempo reacional.

Os cálculos utilizados para determinação do  $TON_{chalcona}$  estão mostrados na EQUAÇÃO 4.10.

$$TON_{chalcona} = \frac{n_{chalcona}}{n^{\circ} \text{ de sítios ácidos}}$$

**EQUAÇÃO 4.10.**

Em que:

- $TON_{chalcona}$  = Frequência de Turnover de consumo dos materiais de partida (acetofenona ou benzaldeído)
- $n_{chalcona}$  = concentração da acetofenona ou do benzaldeído após a reação
- $n^{\circ} \text{ de sítios ácidos}$  = definidos pela quantificação dos sítios ácidos do catalisador, obtido pelas análises de TPD-NH<sub>3</sub> ou FTIR-NH<sub>3</sub>, e a massa de catalisador utilizada na reação (EQUAÇÃO 4.7.).

O TON de consumo da acetofenona ( $TON_{Acetofenona}$ ) foi calculado através da **EQUAÇÃO 4.11.**

$$TON_{chalcona} = \frac{n_{acetofenona}}{n^{\circ} \text{ de sítios ácidos}}$$

**EQUAÇÃO 4.11.**

Em que:

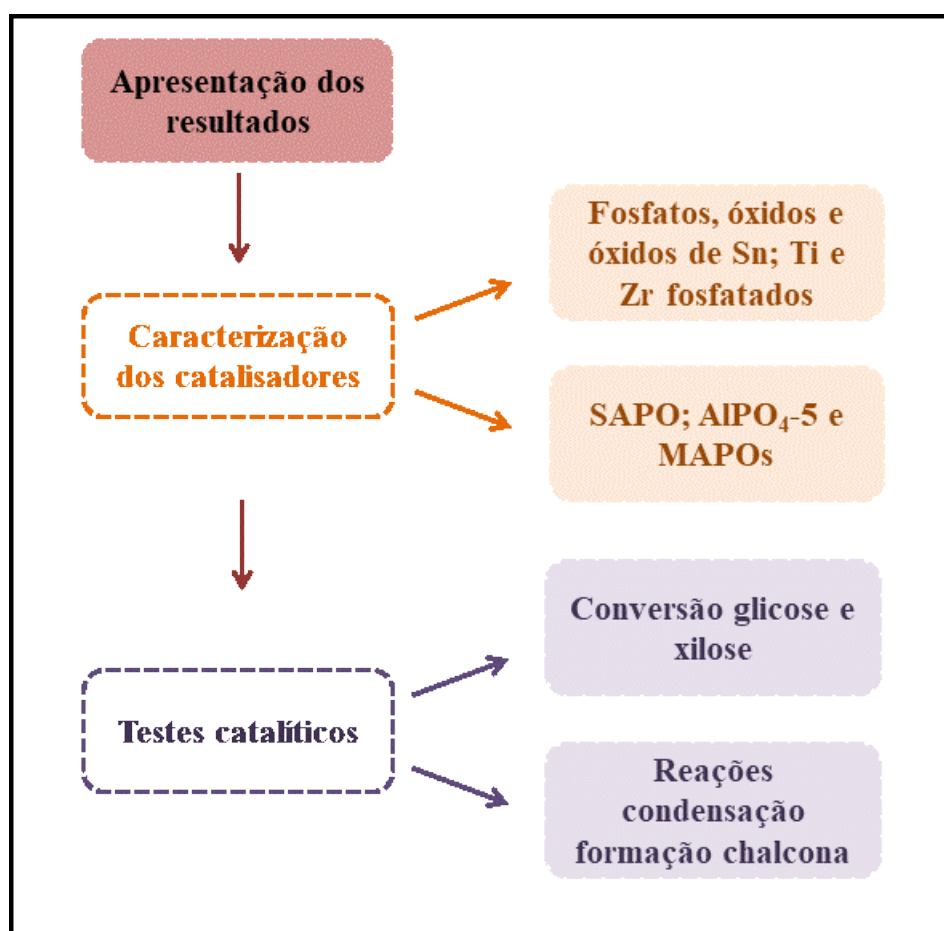
- $TON_{consumo \text{ acetofenona}}$  = Frequência de Turnover de consumo dos materiais de partida (acetofenona ou benzaldeído)
- $n_{acetofenona}$  = concentração da acetofenona consumido após a reação
- $n^{\circ} \text{ de sítios ácidos}$  = definidos pela quantificação dos sítios ácidos do catalisador, obtido pelas análises de TPD-NH<sub>3</sub> ou FTIR-NH<sub>3</sub>, e a massa de catalisador utilizada na reação (EQUAÇÃO 4.7.).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Modo de apresentação e de discussão dos resultados

A apresentação e discussão dos resultados obtidos no trabalho será dividida em dois tópicos principais. Onde, inicialmente, serão mostrados e discutidos os resultados de caracterização dos catalisadores, iniciando com a caracterização dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e, posteriormente, dos SAPO-5,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados.

Após a discussão dos resultados de caracterização dos catalisadores sintetizados, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos nos testes catalíticos. Iniciando com a discussão dos resultados de conversão da glicose e da xilose e, posteriormente, dos resultados das reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação das chalconas. Conforme mostrado na **FIGURA 5-1**.



**FIGURA 5-1** – Ilustração da ordem de apresentação e de discussão dos resultados.

## **5.2 Caracterização dos catalisadores**

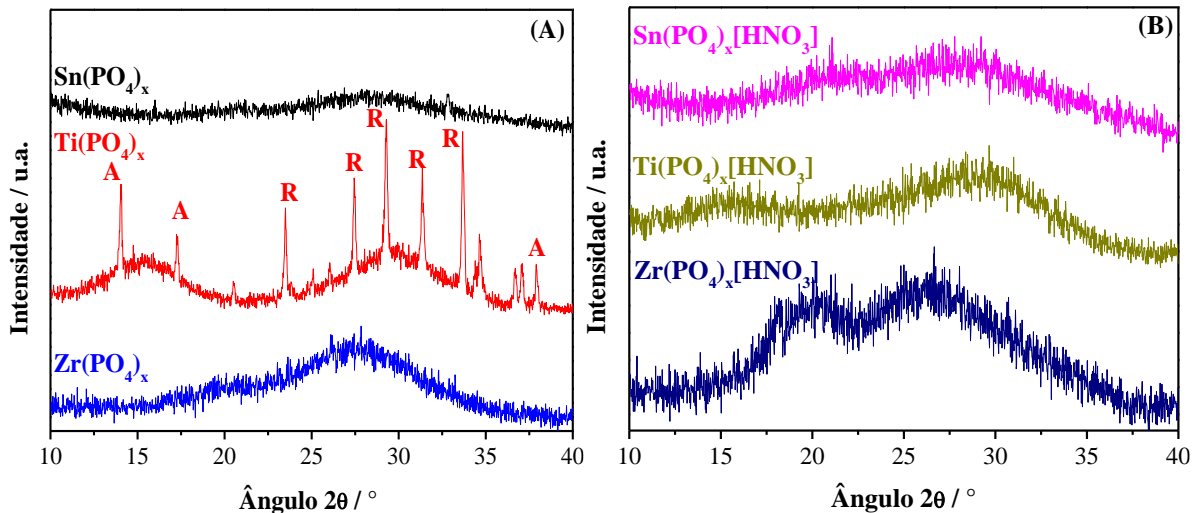
### **5.2.1 Caracterização dos fosfatos, óxidos e óxidos metálicos fosfatados**

#### **5.2.1.1 Difração de raios X (DRX)**

##### **5.2.1.1.1 Difração de raios X obtidos para os fosfatos de Sn, Ti e Zr**

Pelo procedimento de precipitação, com a adição de hidrogenofosfato de amônio ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) nas soluções contendo os sais de Sn, Ti e Zr (em concentrações de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram sintetizados os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ , respectivamente. Além disso, buscando um aumento da acidez desses catalisadores, 1 g do fosfatos sintetizado foi tratado com  $\text{HNO}_3$  por 48 h a temperatura ambiente, obtendo-se os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , respectivamente.

A organização estrutural dos fosfatos de Sn, Ti e Zr e dos fosfatos tratados com  $\text{HNO}_3$  sintetizados foi avaliada por análises de DRX. Na **FIGURA 5-2 (A)** estão mostrados os difratogramas obtidos para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ;  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  e **FIGURA 5-2 (B)**  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ;  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , respectivamente.



**FIGURA 5-2** – Resultado de difração de raios-X (DRX) dos (A) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e (B) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] e Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>].

Pela análise dos resultados de DRX, é possível observar que o Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e o Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> apresentam um difratograma de DRX com a presença apenas de um halo em ângulo 2θ entre 25 e 30°, que é característico de estruturas amorfas [FIGURA 5-2 (A)].<sup>236</sup>

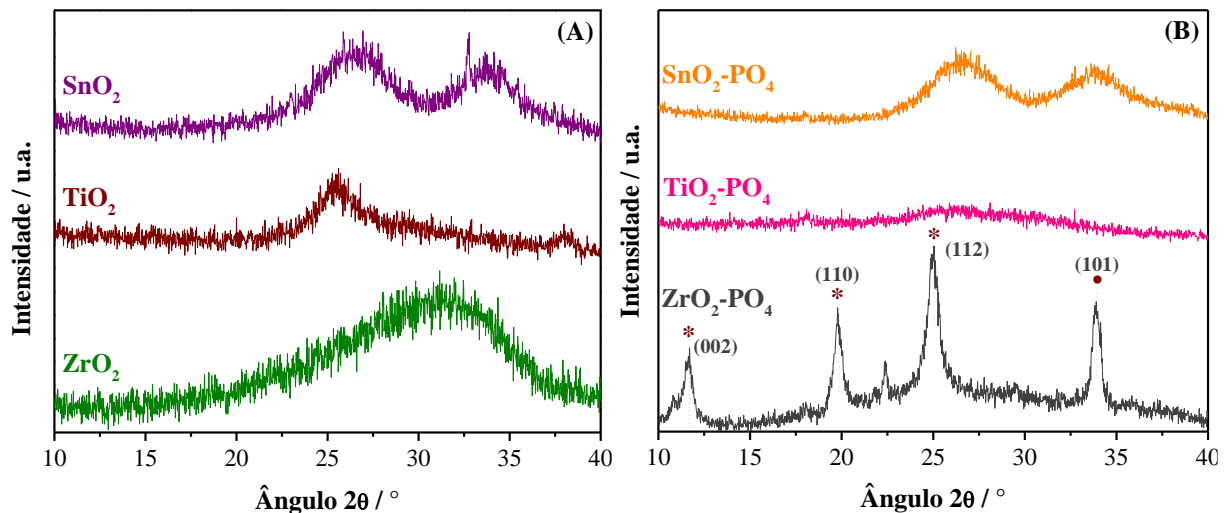
No caso do Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> nota-se um DRX com a presença de picos que são associados a mistura das fases cristalinas anatase e rutilo (identificadas pelas letras “A” e “R”, respectivamente),<sup>237–241</sup> no entanto, o DRX apresenta uma baixa razão sinal/ruído, que é característico de estruturas com baixo grau de cristalinidade.<sup>237–242</sup> Isso pode ser consequência da baixa temperatura empregada na síntese do material (máximos de 100 °C na etapa de secagem dos catalisadores), o que, possivelmente, leva ao início de um processo de cristalização, que não se intensificou pela baixa temperatura de síntese utilizada.

Com o tratamento com HNO<sub>3</sub> realizado nos fosfatos, Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] e Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] permanecem amorfas apresentando um DRX similar aos materiais precursores Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> [FIGURA 5-2]. Já para o Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>], observa-se uma amorfização da estrutura em relação ao Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> [FIGURA 5-2]. Isso indica que o tratamento com ácido nítrico leva a ciclos de dissolução e recondensação do fosfato de titânio.<sup>243</sup>

### 5.2.1.1.2 Difração de raios X obtidos para os óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados

Utilizando o método de precipitação com adição gota-a-gota de  $\text{NH}_4\text{OH}$  nas soluções contendo os precursores metálicos, foram preparados os óxidos de estanho, titânio e zircônio. A fosfatação desses óxidos foi realizada com tratamento em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  diluído, resultando assim nos  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ ,  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ .

A estrutura dos óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados também foi analisado por DRX. E os resultados obtidos para os  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  e para os  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ ,  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  estão mostrados na **FIGURA 5-3 (A) e (B)**, respectivamente.



**FIGURA 5-3** – Resultado de difração de raios X (DRX) dos (A)  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  e (B)  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ ;  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ . \* corresponde a fase monoclinica do fosfato de Zr e • corresponde a fase tetragonal do fosfato de Zr.

Pode-se observar na **FIGURA 5-3 (A) e (B)** que o  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  apresentaram difratogramas de raios X semelhantes, que são caracterizados pela presença de dois picos alargados em regiões próximas a  $27$  e  $35^\circ 2\theta$ . Os quais são



associados aos planos *hkl* (101) e (110) da fase tetragonal do SnO<sub>2</sub>.<sup>244–247</sup> Além disso, os picos alargados observados nos materiais juntamente com um resultado de DRX com uma baixa razão sinal/ruído, indicam a formação de estruturas com baixa cristalinidade.<sup>242,244–246,248–250</sup> O que possivelmente é resultado das brandas temperaturas empregadas na síntese do material (máximas de 100 °C), aonde teve-se o início do processo de cristalização do material porém a fase amorfa se manteve predominante devido as baixas temperaturas utilizadas na síntese.

No caso da TiO<sub>2</sub> [FIGURA 5-3 (A)], nota-se a presença de um halo em região  $2\theta$  próxima a 25 – 30 ° e, para a TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> [FIGURA 5-3 (B)], é observado um DRX com ausência de picos. O que caracteriza a formação de estruturas amorfas em ambos os materiais sintetizados.<sup>236</sup> A formação de um material amorfo também foi observada no resultado de DRX da ZrO<sub>2</sub>, FIGURA 5-3 (A).

No entanto, o procedimento de fosfatação do ZrO<sub>2</sub> levou a formação de um ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> cristalino, que, conforme mostrado na FIGURA 5-3 (B), apresenta um resultado de DRX caracterizado pela presença de 4 picos principais, que são característicos do fosfato de zircônio cristalino ( $\alpha$ -ZrP) lamelar, contendo uma mistura de fases tetragonal e monoclinica.<sup>251–253</sup> Onde os 3 picos em regiões de ângulos  $2\theta$  a 11, 19 e 25° são associados aos planos de difração (002), (110) e (112) da fase monoclinica, enquanto que o pico em região  $2\theta$  próxima a 33 ° está associado ao plano de difração (101) da fase tetragonal, respectivamente.<sup>251–253</sup>

Vale destacar ainda que a fase  $\alpha$ -ZrP é conhecida na literatura por ser a primeira fase cristalina observada entre transições de fase entre o fosfato de zircônio amorfo para o fosfato de zircônio cristalino.<sup>251–253</sup> Dessa forma, assume-se que o procedimento de fosfatação do ZrO<sub>2</sub> levou a uma reorganização estrutural da amostra, por processos de dissolução e recondensação estrutural ocasionados pelo tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. E que, durante essa recondensação da estrutura uma nova fase cristalina tenha se formado.

### 5.2.1.2 Ressonância magnética nuclear de fósforo no estado sólido ( $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN) e Fluorescência de raios X (FRX)

Para identificar as espécies de fósforo presente nos materiais sintetizados análises de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN foram realizadas. Na **TABELA 5-1** são mostradas as espécies de fósforo tipicamente encontradas em fosfatos.

Por exemplo, deslocamentos químicos do P em regiões de 2 a -3 ppm indicam a presença de espécies de grupos de ácido fosfórico Quimissorvidos a superfície do material ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). As espécies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  são tipicamente superficiais e geram bandas com deslocamentos químicos entre -4 até -10 ppm e -11 a -17 ppm, respectivamente. Por fim, a presença de espécies  $\text{PO}_4^{3-}$ , são tipicamente localizadas no modo bulk em fosfatos metálicos e levam a bandas com deslocamentos químico em regiões entre -18 a -27 ppm.<sup>62,254-258</sup>

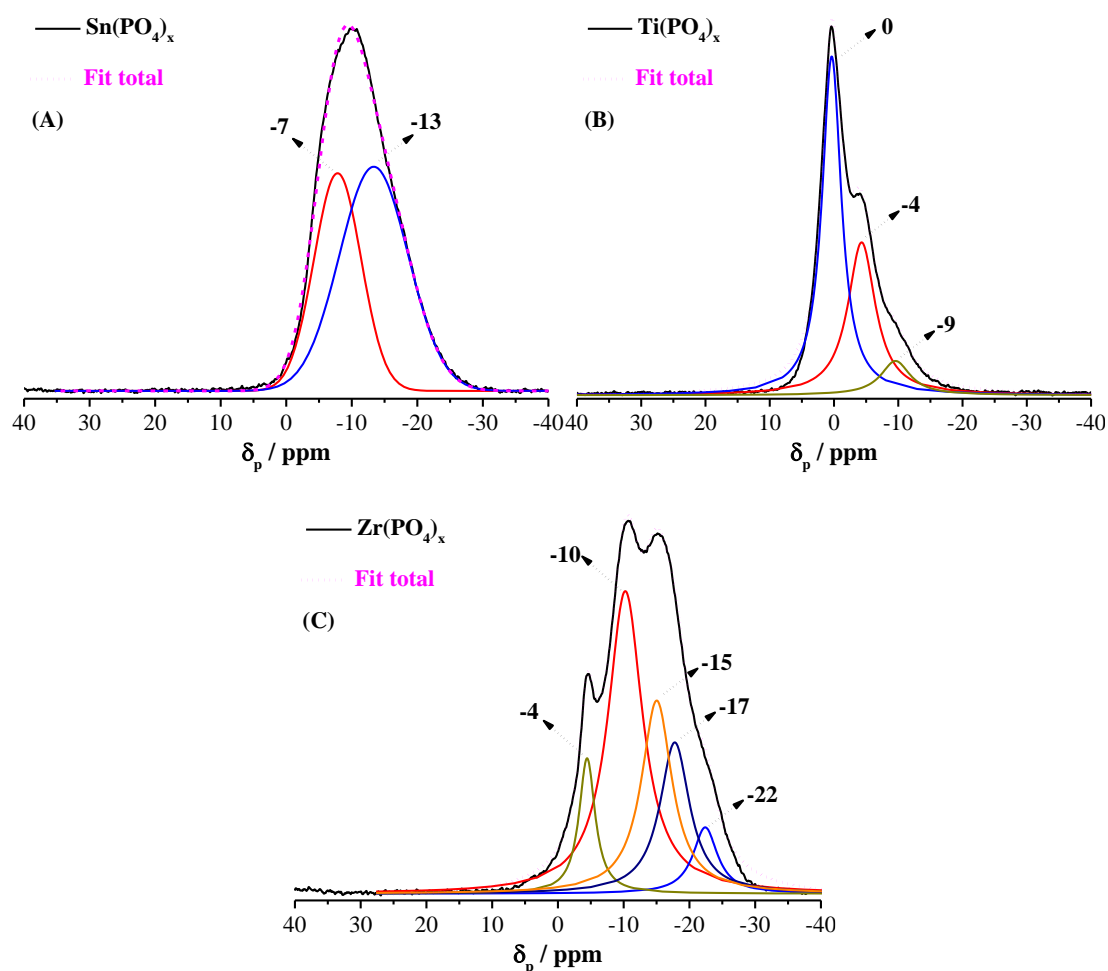
**TABELA 5-1** – Identificação e atribuição das diferentes espécies de grupos fosfatos presentes nos fosfatos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados obtidas por análises de RMN- $\text{P}^{31}$  no estado sólido.

Deslocamento químico do P / $\delta$ ppm'	Espécies de grupos fosfatos			
	Quimissorvidos	Superficiais		Bulk
	2 a -3 ppm	-4 a -10 ppm	-11 a -17 ppm	-18 a - 27 ppm
Espécies de grupos fosfatos	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$

As análises de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN- dos  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  sinterizados são mostradas na **FIGURA 5-4 (A) – (C)**. Além disso, as bandas foram deconvoluídas permitindo a quantificação relativa de cada espécie. Os resultados são mostrados na **TABELA 5-2** para todos os fosfatos de metal e óxidos metálicos fosfatados sintetizados.

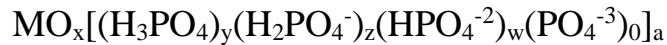
O espectro correspondente ao  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ , **FIGURA 5-4 (A)**, apresentou bandas em -8 ppm, relacionado a presença de diidrogenofosfatos

( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ),<sup>256</sup> e em -13 ppm, que indicam a presença de hidrogenofosfatos ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).<sup>256</sup> A deconvolução das bandas mostrou ainda que as espécies superficiais de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  correspondem a 40 e 60 % (TABELA 5-2), respectivamente, das espécies de grupos fosfatos presentes no material. Esses resultados mostram que espécies de grupos fosfatos superficiais são predominantes no material. A análise elementar por fluorescência de raios-X (FRX), desse material mostrou uma razão P/Sn de 1,29 (TABELA 5-2).



**FIGURA 5-4** – Espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN deconvoluídos dos (A)  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ; (B)  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$ ; (C)  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ .

Com os dados quantitativos de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN e FRX é possível propor a formula molecular do  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ . Para tanto, podemos considerar inicialmente a formula geral:



Onde:

y: é a fração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  identificada por  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN

z: é a fração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  identificada por  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN

w: é a fração de  $\text{HPO}_4^{-2}$  identificada por  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN

a: é a razão P/M identificada por FRX

x: é a quantidade de oxigênio no bulk necessária para o equilíbrio das cargas.

Dessa forma, para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  teríamos  $\text{SnO}_x[(\text{H}_3\text{PO}_4)_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,4}(\text{HPO}_4^{-2})_{0,6}(\text{PO}_4^{-3})_0]_{1,29}$ . Considerando as cargas dos fosfatos, temos: [(fração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) \* (carga do  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) + (fração  $\text{HPO}_4^{-2}$ ) \* (carga do  $\text{HPO}_4^{-2}$ )] \* (razão P/M), ou seja,  $[0,4 * (-1) + 0,6 * (-2)] * 1,29 = -2,064$ .

Portanto, a parte aniônica  $[(\text{H}_3\text{PO}_4)_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,4}(\text{HPO}_4^{-2})_{0,6}(\text{PO}_4^{-3})_0]_{1,29}$  apresenta carga de -2,064. Dessa forma, como a carga do Sn é +4, podemos calcular a quantidade de oxigênios necessários para a neutralidade da molécula: X (carga do oxigênio) + (carga da fração do fosfato aniônica) + (carga do metal) = 0.

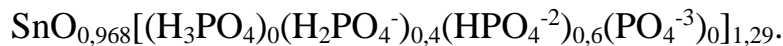
$X = [-(\text{carga da razão fosfato aniônica}) - (\text{carga do metal})] / (\text{carga do oxigênio})$

Portanto,

$X = [ -(-2,064) - (4) ] / (-2)$ .

$X = 0,968$ .

Sendo assim, a fórmula molecular seria:



Além da fórmula geral utilizada como base para os cálculos das fórmulas moleculares dos materiais sintetizados,  $\text{MO}_x[(\text{H}_3\text{PO}_4)_y(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_z(\text{HPO}_4^{-2})_w(\text{PO}_4^{-3})_0]_a$ , é importante mencionar a possibilidade de obtenção de 3 tipos de estruturas principais para esses materiais. Tomando o Sn como exemplo, se pode obter um fosfato de Sn, que apresenta uma fórmula geral  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$ , com uma

razão de 3 Sn para 4 grupos fosfatos e ausência de oxigênio molecular. Pode-se obter também uma estrutura similar a um oxifosfato de Sn,  $\text{SnO}_{0,5}(\text{PO}_4)$ , aonde nota-se a presença de oxigênio, em razão estequiométrica próxima de 0,5 oxigênios para cada grupo fosfato. Além disso, pode-se obter estruturas similares a óxidos de Sn, que apresenta fórmula geral de  $\text{SnO}_2$  e maior contribuição de oxigênio molecular, com cerca de 2 oxigênios para cada Sn presente na estrutura.

Sendo assim, analisando a fórmula molecular proposta para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  sintetizado, nota-se a presença de oxigênio molecular exclui a possibilidade da formação de uma estrutura similar ao fosfato de Sn. Além disso, os valores de oxigênio molecular próximos de 1 indicam que  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  é, na realidade, algo próximo à um oxifosfato de estanho. Também, pode-se mencionar que a acidez de Brønsted desse composto vem dos hidrogênios e dihidrogênio-fosfatos, enquanto a acidez de Lewis se origina no Sn.

**TABELA 5-2** – Contribuição relativa das espécies de grupos fosfatos na estrutura do catalisador.

Catalisador	Razão P/Metal (FRX)	Contribuição relativa das espécies de grupos fosfatos (RMN) / %			
		$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
$\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$	1,29	0	40	60	0
$\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$	0,95	56	44	0	0
$\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$	1,36	0	51	24	25
$\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$	1,25	0	15	85	0
$\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$	0,44	32	60	0	9
$\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$	0,94	0	4	24	72
$\text{SnO}_2\text{-PO}_4$	0,19	35	65	0	0
$\text{TiO}_2\text{-PO}_4$	0,29	40	45	15	0
$\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$	1,42	16	11	13	60

O mesmo tipo de raciocínio realizado para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  e para as possíveis estruturas obtidas na síntese dos fosfatos e óxidos de Sn fosfatados pode ser feito para os outros compostos, como será discutido em seguida. Além disso, as formulas moleculares calculadas para todos os catalisadores sintetizados estão resumidas na **TABELA 5-3**.

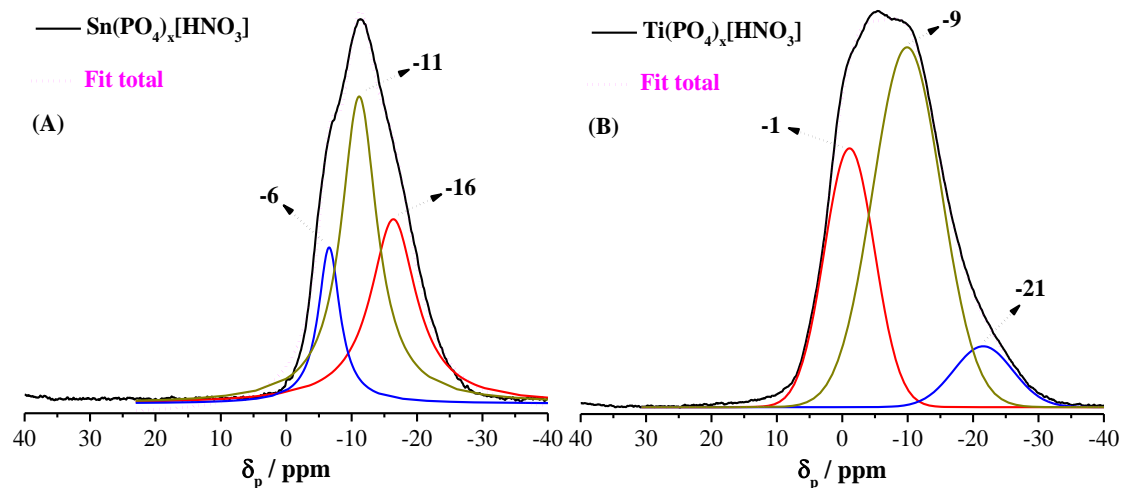
O espectro de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN do  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$ , **FIGURA 5-4 (B)**, é caracterizado por apresentar 3 bandas, centradas em regiões próximas a 0, -4 e -9 ppm, que correspondem aos deslocamentos químicos associados as espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e de dihidrogenofosfatos superficiais ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), respectivamente.<sup>62,254-261</sup> Além disso, a deconvolução das bandas mostrou que o  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  é constituído de cerca de 56 % de espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e de cerca de 44 % de espécies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  com ausência de bandas que correspondem a formação de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  bulk (**TABELA 5-2**). Com a razão P/M do  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  mostrando valores de 0,95 (**TABELA 5-2**) a fórmula molecular proposta mostrou uma composição  $\text{TiO}_{1,791}[(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,56}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,44}(\text{HPO}_4^{2-})_0(\text{PO}_4^{3-})_0]_{0,95}$  (**TABELA 5-3**). Aonde, nesse caso, é observado uma maior contribuição da fase óxido, com valores do oxigênio molecular superiores a 1,7, tendo sua superfície fosfatada com dihidrogênio fosfato. Além disso, há uma grande contribuição de ácido fosfórico adsorvido, o que torna esse material pouco adequado para catálise heterogênea, uma vez que o ácido pode desorver durante a reação e realizar reação em fase homogênea.

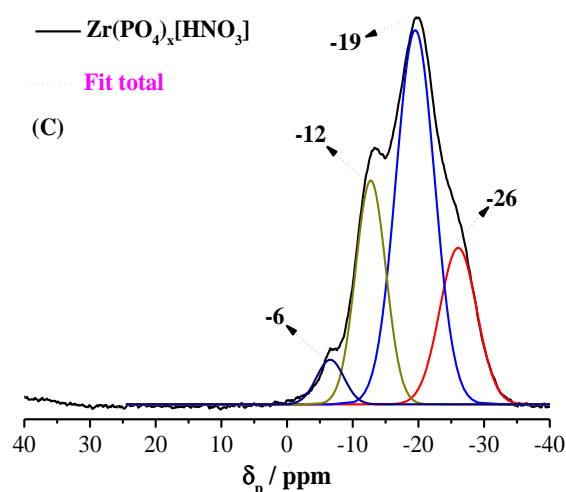
A análise do resultado de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN obtido para o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ , **FIGURA 5-4 (C)** mostra uma grande heterogeneidade nas espécies de grupos fosfatos presentes no catalisador. Com a presença de bandas em regiões centradas em -4 a -10 ppm, que correspondem a deslocamentos químicos referentes a espécies de dihidrogenofosfatos superficiais ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ),<sup>24,62,254-261</sup> em regiões de -15 e -17 ppm, que correspondem a espécies de hidrogenofosfatos superficiais ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )<sup>24,62,254-261</sup> e, também, uma banda em região próxima a -22 ppm, a qual é associada ao deslocamento químico devido a presença de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$

bulk.<sup>24,62,254–261</sup> Com a deconvolução das bandas obtidas no  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN, foi observado a presença de 51 % de grupos  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 24 % de grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$  e 25 % de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , respectivamente (**TABELA 5-2**). O FRX identificou uma razão P/M de 1,36, o que nos leva à fórmula molecular  $\text{ZrO}_{0,81}[(\text{H}_3\text{PO}_4)_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,51}(\text{HPO}_4^{2-})_{0,24}(\text{PO}_4^{3-})_{0,25}]_{1,36}$  (**TABELA 5-3**), mostrando uma baixa contribuição da fase óxido. O que nos leva a concluir que o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  apresenta uma estrutura similar a um oxifosfato de Zr.

Além disso, dentre os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  discutidos até agora, o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  é o material com estrutura mais similar, efetivamente a de um fosfato de metal. Em que se observa uma baixa quantidade relativa de oxigênio e, portanto, pouca contribuição da fase óxido. Além disso, o grupo fosfato bulk está presente no material.

Os espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN obtidos para os fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com  $\text{HNO}_3$  estão mostrados na **FIGURA 5-5 (A) – (C)**.





**FIGURA 5-5** - Espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN deconvoluídos dos (A)  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ; (B)  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e (C)  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ .

O tratamento com  $\text{HNO}_3$  realizado no fosfato de Sn,  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  [FIGURA 5-5 (A)], não levou a grandes alterações no espectro de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN em relação ao  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ . Uma vez que as espécies de grupos fosfatos superficiais ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) continuam sendo as espécies predominantes no catalisador. Porém, no caso do  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  ocorreu um aumento das espécies de grupos fosfatos em menor grau de protonação, aonde as espécies  $\text{HPO}_4^{2-}$  passaram a representar cerca de 85 % (TABELA 5-2), enquanto que as e as espécies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  correspondem a cerca de 15 % das espécies de fosfatos presentes na estrutura do material respectivamente. Com a análise de FRX, pode-se observar que o material apresenta uma razão P/Sn de 1,25 (TABELA 5-2), que resulta na fórmula molecular  $\text{SnO}_{0,85}[(\text{H}_3\text{PO}_4)_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,15}(\text{HPO}_4^{2-})_{0,85}(\text{PO}_4^{3-})_0]_{1,25}$  (TABELA 5-3), mostrando que a estrutura obtida para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  é similar ao observado para um oxifosfato de Sn.

Em relação ao  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , [FIGURA 5-5 (B)], se observa uma redução para 32 % nas espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  presentes no material, se comparado ao  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  [FIGURA 5-4 (B)], acompanhado de um aumento para 60 % nas espécies de dihidrogenofosfatos superficiais ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) e uma pequena formação de espécies  $\text{PO}_4^{3-}$  bulk (cerca de 9 %), conforme mostrado na TABELA 5-2. Com



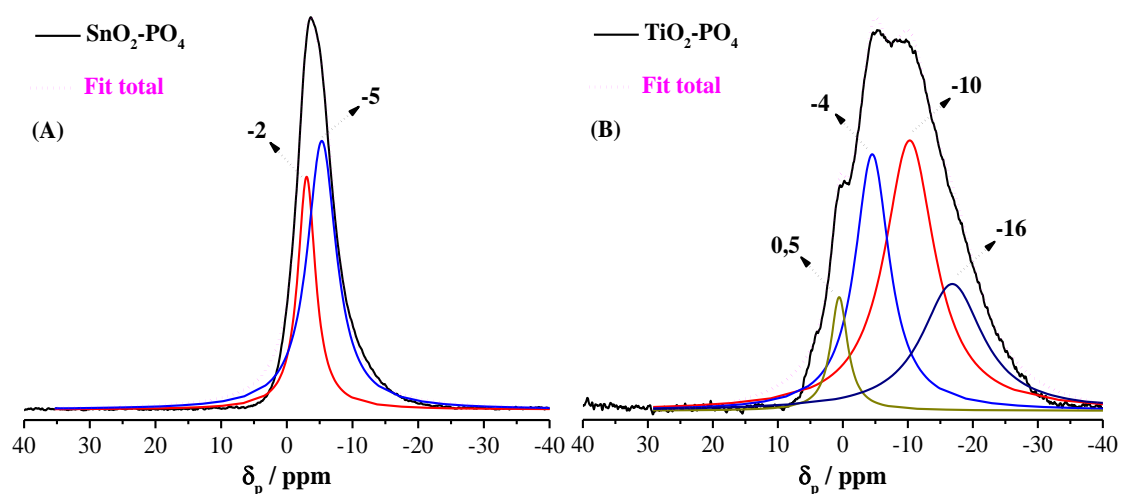
base nas análises de FRX, que mostraram uma razão  $P/Ti = 0,44$  (**TABELA 5-2**) a fórmula molecular para o  $Ti(PO_4)_x[HNO_3]$  sugere uma composição de  $TiO_{1,81}[(H_3PO_4)_{0,32}(H_2PO_4^-)_{0,60}(HPO_4^{-2})_0(PO_4^{-3})_{0,09}]_{0,44}$  (**TABELA 5-3**). O que mostra uma elevada contribuição de oxigênio bulk (1,81), sugerindo a formação de estrutura similar a um óxido de Ti fosfatado, com a presença de espécies de grupos fosfatos quimissorvidas a superfície do óxido de Ti.

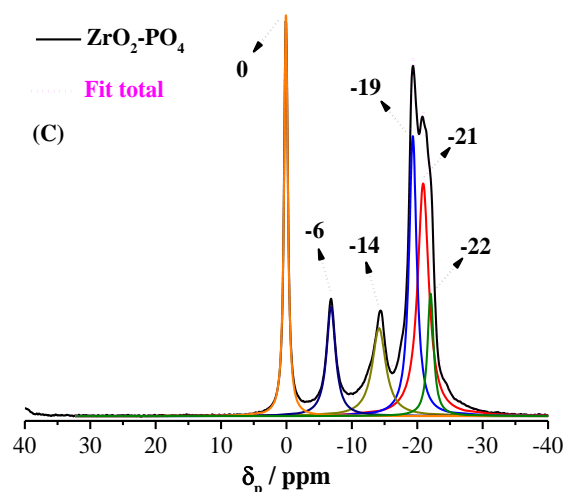
Dentre todos os catalisadores sintetizados, o  $Zr(PO_4)_x[HNO_3]$  foi o material com maior contribuição de espécies  $PO_4^{-3}$  bulk [**FIGURA 5-5 (C)** e **TABELA 5-2**]. Aonde cerca de 72 % das espécies de fosfatos presentes no catalisador são do tipo  $PO_4^{-3}$  bulk, associadas as bandas em regiões centradas em torno de -19 e -26 ppm.<sup>62,254-258</sup> Além disso, também é observado a presença de espécies fosfatos em maior grau de protonação, com bandas em regiões de -6 e -12 ppm, indicando a presença de espécies  $H_2PO_4^-$  (cerca de 4 %) e cerca de 24 % de espécies  $HPO_4^{-2}$ , respectivamente.<sup>62,254-258</sup> Com base nos resultados de  $^{31}P$ -MAS-RMN e nos resultados de FRX (**TABELA 5-2**), que mostraram uma relação  $P/Zr = 0,94$  para o  $Zr(PO_4)_x[HNO_3]$ , a fórmula molecular de  $ZrO_{0,74}[(H_3PO_4)_0(H_2PO_4^-)_{0,04}(HPO_4^{-2})_{0,24}(PO_4^{-3})_{0,72}]_{0,94}$  proposta para o material (**TABELA 5-3**) mostra uma baixa contribuição do oxigênio na forma de óxido, indicando que o procedimento de síntese utilizado para o  $Zr(PO_4)_x[HNO_3]$  levou a formação de um oxifosfato de Zr.

De modo geral, o tratamento com  $HNO_3$  realizado nos  $Sn(PO_4)_x$ ,  $Ti(PO_4)_x$  e  $Zr(PO_4)_x$  levou a uma diminuição da espécies de grupos fosfatos em maior grau de protonação, seguido de um aumento de espécies em menor grau de protonação. Esse resultado possivelmente está ligado a ocorrência de reações de desidratação dos grupos fosfatos superficiais promovido pelo tratamento ácido. Aonde os grupos fosfatos presentes na superfície do catalisador em maior grau de protonação são desidratados e condensados com grupos fosfatos vizinhos, liberando moléculas de água e formando, conseqüentemente, espécies de grupos fosfatos em menor grau de protonação.

Os espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN obtidos para os óxidos de Sn, Ti e Zr tratados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  estão mostrados na **FIGURA 5-6 (A) – (C)**.

Como pode-se observar no resultado de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN obtido para o  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  [**FIGURA 5-6 (A)**], nota-se a presença de duas bandas centradas em regiões próximas a -2 e -5 ppm, característica de deslocamentos químicos associados a espécies superficiais de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-2}$ .<sup>62,254–258</sup> As quais correspondem, respectivamente, a 35 e 65 % das espécies de grupos fosfatos presentes na estrutura do catalisador (**TABELA 5-2**). Além disso, bandas associadas a presença de grupos fosfatos em menor grau de protonação, como o  $\text{HPO}_4^{-2}$ , por exemplo, ou a espécies  $\text{PO}_4^{-3}$  bulk, não foram observadas nos resultados de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN do  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ , sugerindo a existência, predominante, de grupos fosfatos quimissorvidas superficialmente ao óxido de Sn.





**FIGURA 5-6** - Espectros de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN- deconvoluídos dos (A)  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ ; (B)  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$

Ademais, tomando como base da razão  $\text{P/Sn} = 0,19$ , obtida com as análises de FRX (**TABELA 5-2**), foi determinado a fórmula molecular de  $\text{SnO}_{1,94}[(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,35}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,65}(\text{HPO}_4^{-2})_0(\text{PO}_4^{-3})_0]_{0,19}$  para o  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  (**TABELA 5-3**), que sugere a formação de um óxido de Sn fosfatado, uma vez que é observado a elevada contribuição de grupos fosfatos de superfície na estrutura do material, juntamente com uma elevada quantidade de oxigênio bulk característicos da fase óxido. Evidenciando a presença de grupos fosfatos superficiais quimissorvidos superficialmente ao óxido de Sn.

A formação de um óxido de metal fosfatado também foi observada nos resultados do  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$ , conforme observado nos resultados de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN [**FIGURA 5-6 (B) TABELA 5-2**]. O material apresenta bandas em regiões próximas a 0,5 ppm que indicam a presença de cerca de 40 % de grupos fosfatos  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bandas centradas em regiões próximas a -4 e -10 ppm indicam a presença de cerca de 45 % de grupos diidrogenofosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e bandas em regiões próximas a -16 ppm indicam a presença de cerca 15 % de grupos hidrogenofosfatos presentes no  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  sintetizado. Com a relação  $\text{P/Ti} = 0,29$  (**TABELA 5-2**), a fórmula molecular sugerida para o  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  foi  $\text{TiO}_{1,89}[(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,40}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,45}(\text{HPO}_4^{-2})_{0,15}(\text{PO}_4^{-3})_0]_{0,29}$  (**TABELA 5-3**) revelou

uma elevada quantidade de oxigênio bulk, associado a fase óxido. Sugerindo a presença de ácido fosfórico adsorvido a superfície do material, juntamente com grupos fosfatos superficiais quimissorvidos superficialmente ao óxido de Ti, evidenciando a formação de uma estrutura que se assemelha a um óxido de Ti fosfatado. Além disso, conforme discutido para o  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$ , o  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  também apresenta uma elevada contribuição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o que limita sua aplicação para a catálise heterogênea, visto a grande possibilidade de lixiviação do ácido fosfórico presente na superfície do material para o meio reacional, tornando o processo catalítico homogêneo.

No caso do  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  o espectro de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN [FIGURA 5-6 (C)] mostrou a presença de bandas centradas em regiões próximas a 0 ppm, que são associadas aos deslocamentos químicos de espécies hidrolisadas  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , em -6 ppm e em -14 ppm, que são associados aos deslocamentos químicos de espécies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , respectivamente, e bandas em regiões de -19, -21 e -22 ppm, que são associados a presença de  $\text{PO}_{(\alpha)}^{-3}$  bulk. Além disso, a deconvolução dessas bandas (TABELA 5-2) mostrou que as espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  representam cerca de 16 % das espécies de grupos fosfatos presentes na estrutura do material, os grupos  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  superficiais representam cerca de 11 e 13 % das espécies presentes no material, respectivamente, enquanto que as espécies  $\text{PO}_{(\alpha)}^{-3}$  bulk correspondem a cerca de 60 % das espécies de grupos fosfatos do catalisador. Evidenciando que, embora o  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  apresente uma grande heterogeneidade de espécies de grupos fosfatos, as espécies bulk são predominantes na estrutura do material. Sendo assim, com os resultados de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN e com a razão  $\text{P/Zr} = 1,42$  (TABELA 5-2) foi proposto a fórmula molecular do  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ , que revelou uma composição  $\text{ZrO}_{0,88}[(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,16}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{0,11}(\text{HPO}_4^{2-})_{0,13}(\text{PO}_4^{-3})_{0,60}]_{1,42}$  (TABELA 5-3). A qual revela uma baixa contribuição da fase óxido do oxigênio no material, indicando a obtenção de uma estrutura similar ao oxifosfato de Zr.

**TABELA 5-3** – Determinação da fórmula molecular dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Fórmula molecular
<b>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub></b>	SnO <sub>0,97</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,4</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0,6</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0</sub> ] <sub>1,29</sub>
<b>Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub></b>	TiO <sub>1,79</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0,56</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,44</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0</sub> ] <sub>0,95</sub>
<b>Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub></b>	ZrO <sub>0,81</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,51</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0,24</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0,25</sub> ] <sub>1,36</sub>
<b>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]</b>	SnO <sub>0,85</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,15</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0,85</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0</sub> ] <sub>1,25</sub>
<b>Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]</b>	TiO <sub>1,81</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0,32</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,60</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0,09</sub> ] <sub>0,44</sub>
<b>Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]</b>	ZrO <sub>0,74</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,04</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0,24</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0,72</sub> ] <sub>0,94</sub>
<b>SnO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub></b>	SnO <sub>1,94</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0,35</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,65</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0</sub> ] <sub>0,19</sub>
<b>TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub></b>	TiO <sub>1,89</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0,40</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,45</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0,15</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0</sub> ] <sub>0,29</sub>
<b>ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub></b>	ZrO <sub>0,88</sub> [(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0,16</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sub>0,11</sub> (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) <sub>0,13</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) <sub>0,60</sub> ] <sub>1,42</sub>

Um interessante resultado observado foi que os catalisadores de Zr tratados com HNO<sub>3</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentaram a maior contribuição de espécies PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> bulk dentre todos dos catalisadores sintetizados. Esse resultado pode estar associado a menor estabilidade dos materiais contendo Zr em meio ácido, se comparado aos catalisadores contendo Sn e Ti.<sup>24,251,256,259–263</sup> Uma vez que, quando submetido ao tratamento com HNO<sub>3</sub> ou ao procedimento de fosfatação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, os Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> ou ZrO<sub>2</sub> sofreram uma reorganização da estrutura e uma condensação de espécies de grupos fosfatos, aumentando a presença de unidades bulk PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> inseridas na estrutura do catalisador.<sup>24,251,256,259–263</sup>

### 5.2.1.3 *Determinação da área superficial por Fisissorção de N<sub>2</sub> à -196 °C*

As medidas de área superficial dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados foram obtidas pela equação de BET utilizando os dados obtidos pelas análises de fisissorção de N<sub>2</sub> à -196 °C e os resultados são mostrados na **TABELA 5-4**. Dentre os fosfatos metálicos, o Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> apresentou a maior área

superficial ( $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) seguido pelo  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ , com  $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Já o  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  apresentou áreas superficiais muito baixas que estão dentro da margem de erro da análise do equipamento, por esse motivo optou-se por não apresentar os valores de área superficial para esse material, uma vez que o resultado é pouco confiável. Conforme mostrado na **FIGURA 5-2 (A)**, esse material apresentou estrutura cristalina, o que explicaria a área superficial muito reduzida.

O tratamento realizado com  $\text{HNO}_3$  nos fosfatos de Sn e Zr promoveu uma redução na área superficial nessas amostras, que passaram a apresentar valores de  $60$  e  $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , respectivamente. Resultado que é possivelmente devido ao novo ciclo de organização estrutural promovido pelo tratamento ácido em decorrência da condensação de espécies fosfatos em maior grau de protonação presentes na superfície dos catalisadores, formando amostras com valores reduzidos de área superficial. Contudo, o  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  apresentou área de  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , maior do que seu precursor  $[\text{Ti}(\text{PO}_4)_x]$ . Fato que pode estar associado ao tratamento com  $\text{HNO}_3$  ter levado a amorfização do material (**FIGURA 5-2**) e, conseqüentemente, à um aumento na área superficial.

Os óxidos metálicos apresentaram as maiores áreas superficiais, superiores aos fosfatos, atingindo,  $162$ ;  $474$  e  $252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para os  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  (**TABELA 5-4**), respectivamente. A fosfatação do  $\text{SnO}_2$  não levou a grandes mudanças na área superficial, com o  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  apresentando  $147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Contudo, uma redução significativa na área superficial foi observada nas amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  fosfatadas, atingindo  $17$  e  $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Mostrando que a mudança estrutural provocada pelo tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  levou a formação de amostras com valores de área superficial muito reduzido. No caso do  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ , a redução na área superficial pode ser explicada pela sua cristalização, conforme mostrado por DRX [**FIGURA 5-3 (B)**], em que aponta uma cristalização do óxido de zircônio fosfatado.

**TABELA 5-4-** Resultados de área superficial BET ( $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), obtidos por fisissorção de  $\text{N}_2$ .

Catalisador	Área Superficial / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<b>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub></b>	174
<b>Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub></b>	-
<b>Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub></b>	40
<b>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]</b>	60
<b>Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]</b>	15
<b>Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]</b>	29
<b>SnO<sub>2</sub></b>	162
<b>TiO<sub>2</sub></b>	474
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	252
<b>SnO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub></b>	147
<b>TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub></b>	17
<b>ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub></b>	12

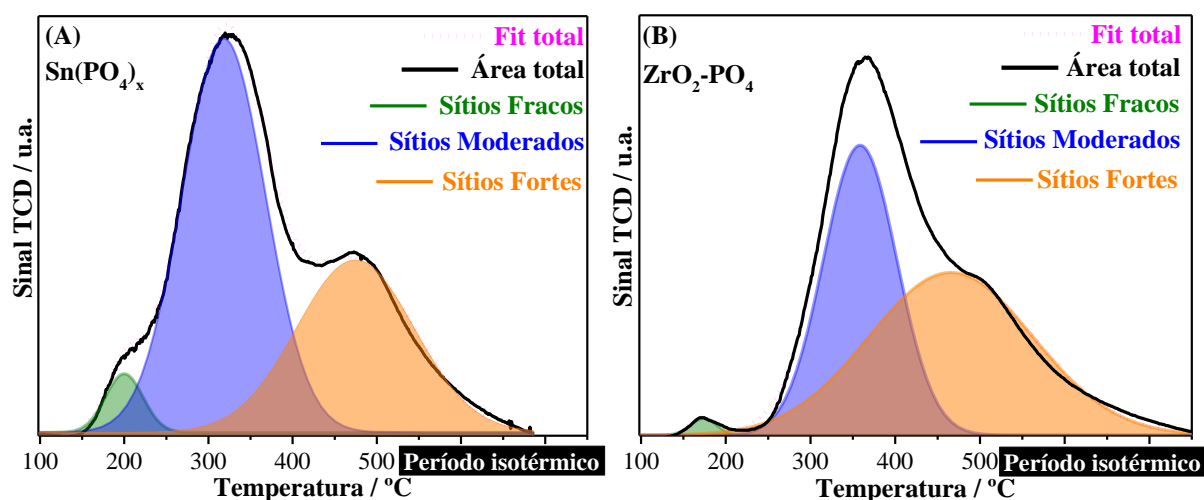
#### 5.2.1.4 *Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)*

A concentração dos sítios ácidos dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados sintetizados foi calculada mediante análises de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>).

Conforme descrito no item 4.1.4.7, a técnica de TPD-NH<sub>3</sub> consiste na adsorção de NH<sub>3</sub> sobre o catalisador e, posterior, dessorção da NH<sub>3</sub> fisissorvida mediante o aumento da temperatura. Com a dessorção da NH<sub>3</sub> sendo monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD). Além da quantificação dos sítios ácidos presentes no catalisador, pode-se determinar a força desses sítios em forte, moderado e fraco, por exemplo, com base na temperatura necessária para a dessorção da NH<sub>3</sub> adsorvida.

Na **FIGURA 5-7 (A) e (B)** estão mostrados dois exemplos da distribuição da densidade dos sítios ácidos, em forte, moderado e fraco, obtidos

para o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  e para o  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ , respectivamente. Dessa forma, a partir da distribuição dos sítios ácidos presentes nos catalisadores, foi determinado a contribuição da força dos sítios ácidos na acidez total dos materiais, com os resultados obtidos mostrados na **FIGURA 5-8**. Além disso, os gráficos mostrando a distribuição ácida, individual para todos os catalisadores analisados, estão mostrados no **Anexo 9.2**.



**FIGURA 5-7** – Densidade dos sítios ácidos no (A)  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  e (B)  $\text{SnO}_2$ . Obtidos pela relação entre a dessorção da amônia em função do aumento da temperatura.

A concentração dos sítios ácidos fracos, moderados, fortes e sítios ácidos totais estão mostrados na **TABELA 5-5**. Além disso, normalizando pela área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) dos catalisadores (**TABELA 5-4**) foi determinado a concentração dos sítios ácidos totais por  $\text{m}^2$  de catalisador ( $\text{mmol sítio ácido m}^{-2} \text{ cat}$ ), conforme também mostrado na **TABELA 5-5**.

Como observado na **TABELA 5-5**, o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  foi o catalisador com a maior concentração de sítios ácidos entre todos os fosfatos metálicos sintetizados, com  $2,46 \text{ mmol sítio ácido g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Enquanto o  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  apresentam, respectivamente,  $0,81$  e  $0,31 \text{ mmol sítio ácido g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Quando se compara a concentração de sítio ácido desses três catalisadores normalizados pela área superficial dos materiais ( $\text{mmol sítio ácido m}^{-2} \text{ cat}$ ) o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  continua



apresentando a maior acidez, evidenciando que de fato o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  é o material mais ácido dentre os  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  sintetizados.

Com relação a distribuição dos sítios ácidos, os sítios ácidos moderados são predominantes no  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ , que correspondem a cerca de 60 % dos sítios ácidos presentes no catalisador (**FIGURA 5-8**). Enquanto no  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  é observado que os sítios ácidos moderados e fortes correspondem a aproximadamente 50 e 45 % dos sítios ácidos totais do catalisador (**FIGURA 5-8**), respectivamente. A predominância dos sítios ácidos fortes é observado no  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  (**FIGURA 5-8**), os quais correspondem a cerca de 82 % de todos os sítios ácidos desse catalisador.

Entre os fosfatos tratados com  $\text{HNO}_3$ , o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  apresentou 0,09 mmol sítio ácido  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , o que representa uma redução de aproximadamente 27 vezes a concentração dos sítios ácidos totais, se comparado ao  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ . De forma similar, o  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  também apresentaram diminuições nas concentrações dos sítios ácidos de 10 e 2 vezes, respectivamente, em relação ao  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ , os quais passaram a apresentar 0,08 e 0,13 mmol sítio ácido total  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente. A concentração dos sítios ácidos normalizados pela área superficial desses materiais também apresentou uma redução para 0,002 e 0,004 nos  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , respectivamente, indicando que de fato ocorreu uma diminuição da acidez posterior o tratamento com  $\text{HNO}_3$ .

Essa redução na concentração de sítios ácidos nos fosfatos tratados com  $\text{HNO}_3$ , se comparado aos fosfatos que não passaram pelo tratamento ácido, possivelmente está relacionado a condensação de espécies de grupos fosfatos de superfície em maior grau de protonação, promovida pelas reações de desidratação decorridas do tratamento ácido, em espécies de grupos fosfatos menos protonadas, conforme evidenciado pelos resultados de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN (**FIGURA 5-5** e **TABELA 5-2**). O que mostra que o tratamento com  $\text{HNO}_3$  foi um procedimento inefetivo para aumento da acidez nos fosfatos.

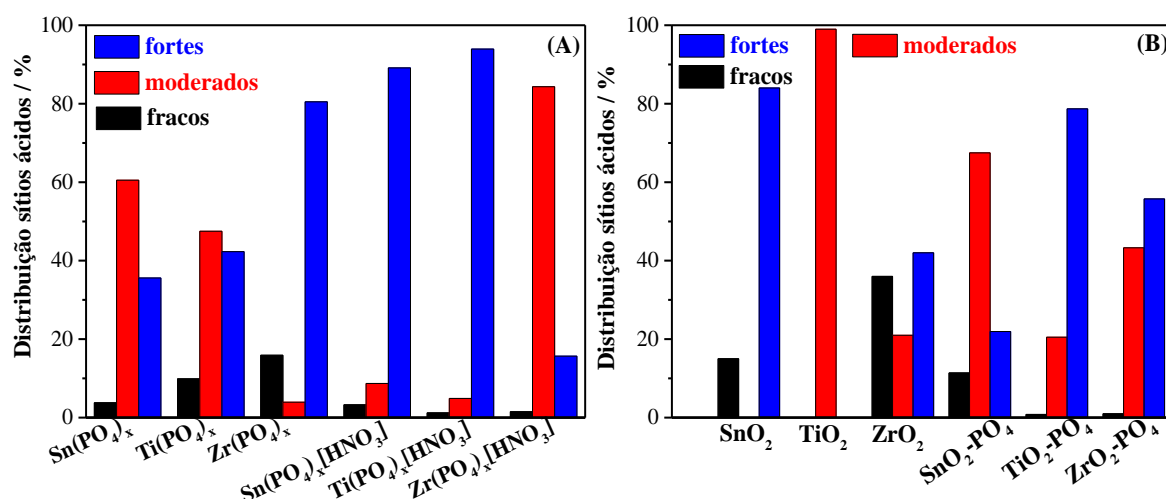
No que diz respeito a força dos sítios ácidos (**FIGURA 5-8**), se observa que nos  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  ocorreu um aumento para 85 a 90 % na presença de sítios ácidos fortes nos materiais, diferentemente do observado nos seus precursores  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$  respectivamente, que apresentaram predominantemente sítios ácidos moderados (**FIGURA 5-8**). Já, um comportamento diferente foi observado no  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ , uma vez que o tratamento ácido levou a formação predominantemente, cerca de 88 %, de sítios ácidos fortes (**FIGURA 5-8**).

**TABELA 5-5.** Resultados da quantificação dos sítios ácidos (mmol Sítio ácido /  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) obtido por análises de TPD- $\text{NH}_3$  e quantificação dos sítios ácidos totais por  $\text{m}^2$  de catalisador (mmol sítio ácido /  $\text{m}^2_{\text{cat}}$ ) para os fosfatos, óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados sintetizados.

Catalisador	Sítios ácidos / mmol sítio ácido $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$				mmol sítio ácido / $\text{m}^2_{\text{cat}}^a$
	Fracos	Moderados	Fortes	Totais	
$\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$	0,09	1,49	0,87	2,46	0,014
$\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$	0,08	0,38	0,34	0,81	-
$\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$	0,05	0,01	0,26	0,31	0,008
$\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$	$3 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	0,08	0,09	0,002
$\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	0,08	0,08	0,005
$\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$	$2 \times 10^{-3}$	0,11	0,02	0,13	0,004
$\text{SnO}_2$	0,13	0,00	0,68	0,81	0,005
$\text{TiO}_2$	0,00	1,30	0,00	1,30	0,003
$\text{ZrO}_2$	0,47	0,27	0,55	1,29	0,005
$\text{SnO}_2\text{-PO}_4$	0,01	0,08	0,03	0,12	0,001
$\text{TiO}_2\text{-PO}_4$	0,01	0,33	1,27	1,62	0,095
$\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$	0,02	0,88	1,13	2,03	0,169

<sup>a</sup>: quantificação baseada nos resultados de TPD- $\text{NH}_3$  (mmol sítio ácido /  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) e nos valores de área superficial ( $\text{m}^2_{\text{g}_{\text{cat}}^{-1}}$ ).

Com os resultados de TPD-NH<sub>3</sub> dos fosfatos tratados com HNO<sub>3</sub> foi observado que o tratamento com o ácido, que tinha por objetivo um aumento na acidez dos materiais levou, na verdade, a uma diminuição na concentração dos sítios ácidos dos catalisadores. O que possivelmente está ligado a condensação dos grupos fosfatos superficiais mais protonados, devido a reações de desidratação ocorridas na superfície do catalisador, promovida pelo tratamento ácido. Mostrando, dessa forma, que o tratamento com HNO<sub>3</sub> foi pouco eficaz para aumento de acidez nos materiais.



**FIGURA 5-8** – Distribuição dos sítios ácidos forte, moderado e fraco para a acidez total do catalisador. Obtidos para os (A) fosfatos e fosfatos de Sn; Ti e Zr tratados com HNO<sub>3</sub> e (B) para os óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados, pela técnica de TPD-NH<sub>3</sub>.

Em relação aos óxidos metálicos, **TABELA 5-5**, os TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> foram os catalisadores mais ácidos, com cerca de 1,3 mmol sítio ácido g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para ambos os catalisadores. Já, o SnO<sub>2</sub> aparece com a menor concentração de sítios ácidos totais entre os óxidos metálicos, com 0,81 mmol sítio ácido g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Entre os SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> nota-se, também, uma grande variedade na distribuição da

força ácida dos sítios (**FIGURA 5-8**). No  $\text{SnO}_2$ , por exemplo, os sítios ácidos fortes são predominantes (cerca de 85 %), enquanto que o  $\text{TiO}_2$  apresenta 98 % de sítios ácidos moderados (**FIGURA 5-8**). Já, o  $\text{ZrO}_2$ , apresenta uma maior heterogeneidade na distribuição dos sítios ácidos com cerca de 38 % de sítios ácidos fracos, 40 % de sítios ácidos fortes e 20 % de sítios ácidos moderados (**FIGURA 5-8**).

O procedimento de fosfatação dos óxidos metálicos, levou a modificações nos valores de acidez dos catalisadores. No caso do  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ , por exemplo, se observa que a concentração dos sítios ácidos é de 0,12 mmol sítio ácido  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , representando uma diminuição dos sítios ácidos de cerca de 6 vezes, se comparado a seu óxido precursor ( $\text{SnO}_2 = 0,81$  mmol sítio ácido total  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Resultado que possivelmente é consequência da diminuição da área superficial do  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  em relação ao  $\text{SnO}_2$ . A fosfatação do  $\text{SnO}_2$  levou também a modificações na distribuição dos sítios ácidos do material, com o  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  apresentando predominantemente sítios ácidos moderados (cerca de 70 %), diferentemente do  $\text{SnO}_2$ , que apresentava 85 % de sítios ácidos fortes (**FIGURA 5-8**).

Enquanto no caso dos  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  é observado um aumento na acidez dos materiais com o procedimento de fosfatação dos óxidos metálicos. Para os  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  é observado uma acidez total de 1,62 e 2,03 mmol sítio ácido  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente, sendo valores superiores aos observados para seus óxidos metálicos precursores (que apresentaram cerca de 1,3 mmol sítio ácido  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Ao analisar os valores de em  $\text{mmol sítio ácido m}^{-2}_{\text{cat}}$  esse aumento fica mais evidente, com os  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  apresentando 0,095 e 0,169 mmol sítio ácido  $\text{m}^{-2}_{\text{cat}}$ . O que indica que o procedimento de fosfatação foi realmente efetivo nesses materiais, uma vez nota-se um considerável aumento na acidez desses catalisadores após o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Com relação a distribuição dos sítios ácidos (**FIGURA 5-8**), o  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$ , se caracteriza por apresentar cerca de 70 % de sítios ácidos fortes, diferentemente da predominância de sítios ácidos moderados observados no  $\text{TiO}_2$ . Com relação a fosfatação do  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  a fosfatação levou a ausência de sítios ácidos fracos acompanhado de um aumento nos sítios ácidos moderados e fortes, os quais correspondem a cerca de 42 e 55 %, respectivamente, de todos os sítios ácidos presentes no catalisador (**FIGURA 5-8**).

### **5.2.1.5 Conclusão parcial sobre a caracterização dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados**

Com a análise das caracterizações dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados foi observado que os procedimentos de sínteses utilizados levaram a formação de estruturas que se assemelham a oxifosfatos de metal para os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  e  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  e de estruturas semelhantes a óxidos de metal fosfatados para os  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  e  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$ .

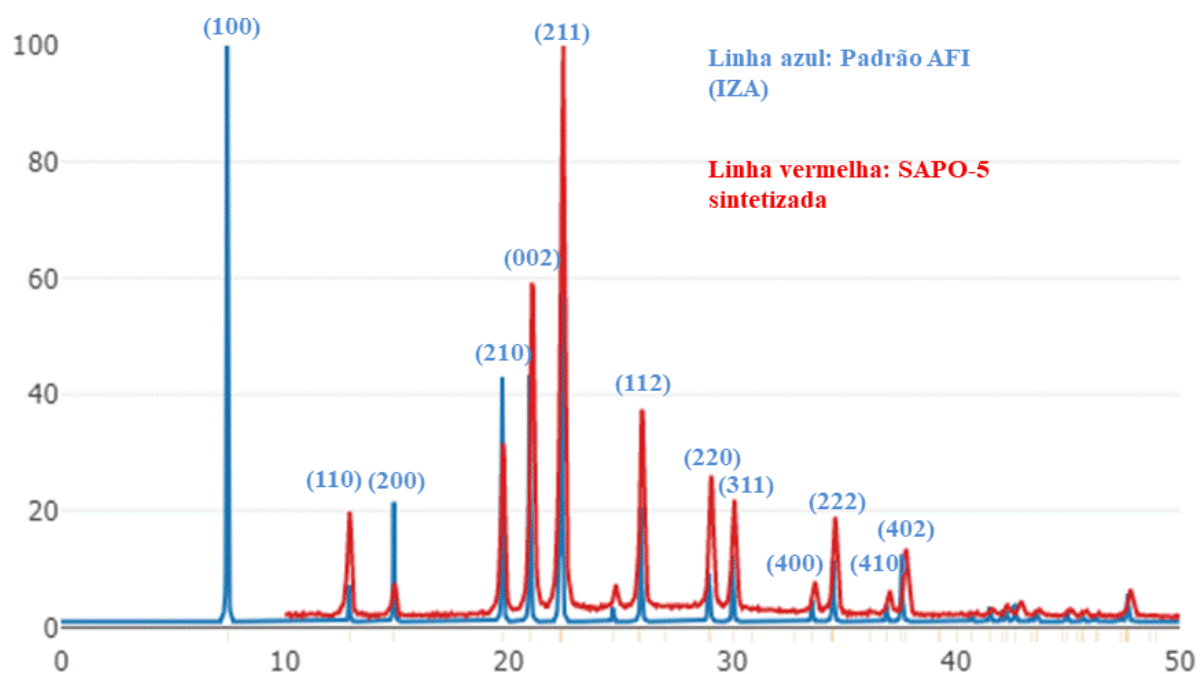
Além disso, foi observado que o tratamento com  $\text{HNO}_3$  realizado nos fosfatos levou a uma condensação de grupos fosfatos de superfície em espécies de grupos fosfatos de menor grau de protonação, resultando em uma diminuição da área superficial e, também, uma redução na concentração dos sítios ácidos nos catalisadores tratados com  $\text{HNO}_3$ . Porém, embora apresentem diferentes concentrações, todos os fosfatos, óxidos e óxidos de metal fosfatados sintetizados apresentaram acidez, o que é extremamente desejado do ponto de vista catalítico.

## **5.2.2 Caracterização dos SAPO-5, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e MAPOs**

### **5.2.2.1 Difração de raios X (DRX)**

A caracterização estrutural do silicoaluminofosfato (SAPO-5), aluminofosfato ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) e os aluminofosfatos modificados com 1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr (MAPOs) foi realizada por DRX. Na **FIGURA 5-9** está mostrado uma

comparação do DRX obtido para a SAPO-5 sintetizada (linha vermelha) com o difratograma de raios X padrão estabelecido pela IZA (*International Zeolite Association*) (linha azul) para estruturas com topologia AFI.<sup>231–233,264–266</sup>



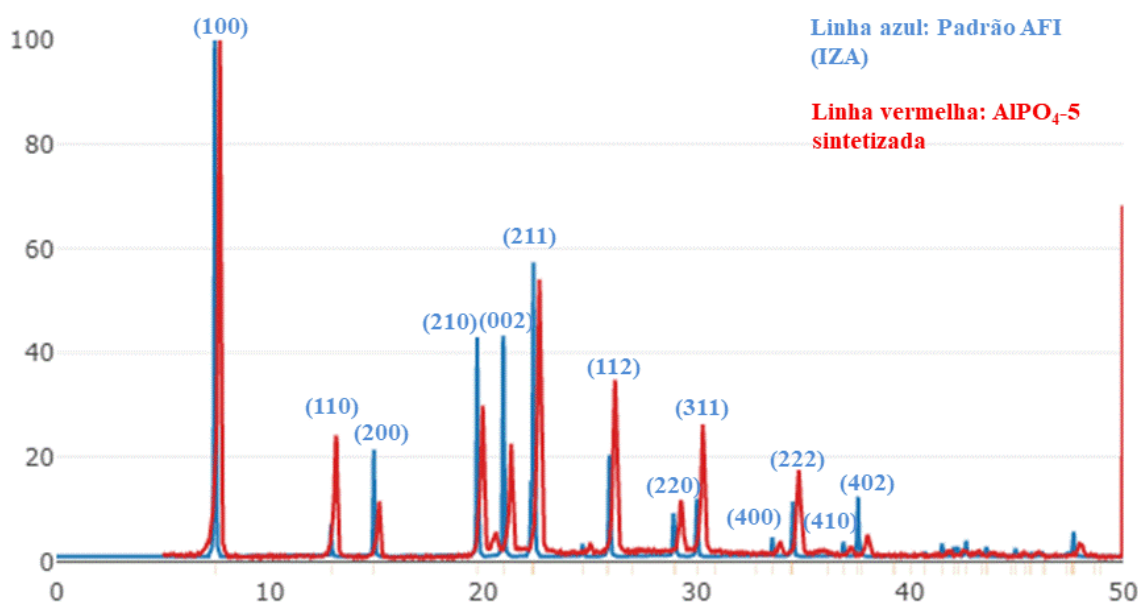
**FIGURA 5-9** – Comparação do difratograma de raios X da amostra de SAPO-5 sintetizada (linha vermelha) com o difratograma de raios X padrão definido pela IZA (*International Zeolite Association*) (linha azul) para estruturas AFI.

Pela análise do resultado de DRX da SAPO-5, **FIGURA 5-9**, se observa um difratograma de raios X com a presença de picos finos e intensos, o qual é característico de amostras com elevada cristalinidade.<sup>267</sup> Aonde é notado a presença de dois picos em regiões  $2\theta$  próximas a 12 e 15 °, os quais são atribuídos aos planos (110) e (200) de difração do cristal.<sup>267–271</sup> Além de 3 picos em regiões  $2\theta$  entre 19 a 24 ° (19,8, 21,3 e 22,5 °) que são atribuídos aos planos (210), (002) e (211) respectivamente.<sup>267–271</sup> E picos de menor intensidade em regiões de 25, 26, 29, 30, 33, 34, 37 e 37,7 °, os quais correspondem aos planos de difração (112), (220), (311), (400), (222), (410), (402) e (213) do cristal, respectivamente.<sup>267–271</sup> Ao se analisar a posição dos picos do DRX da amostra sintetizada com o padrão para topologias AFI, se observa uma similaridade entre os dois difratogramas de

raios X, mostrando que a SAPO-5 sintetizada apresenta a formação da fase cristalina puramente AFI, com ausência de contaminação ou formação de outra fase cristalina.<sup>231–233,264–271</sup>

Na **FIGURA 5-10** está mostrado o resultado de DRX obtido para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizada juntamente com o padrão para estruturas com topologia AFI definido pela IZA.<sup>231–233,264–266</sup> Aonde também é possível observar uma similaridade entre o DRX da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizada com o padrão utilizado pela IZA para definir estruturas com topologia AFI. Indicando, assim, a obtenção da fase cristalina AFI como fase principal cristalina do material sintetizado.<sup>231–233,264–271</sup>

Além disso nota-se um pico de menor intensidade em região próxima ao ângulo  $2\theta$  de  $20,8^\circ$ , o qual corresponde a uma impureza da fase cristalina LTA. Que é uma fase cristalina de menor estabilidade, comumente observada durante as etapas de cristalização do material, aonde é gradualmente convertida na fase cristalina AFI de maior estabilidade.<sup>272,273</sup>



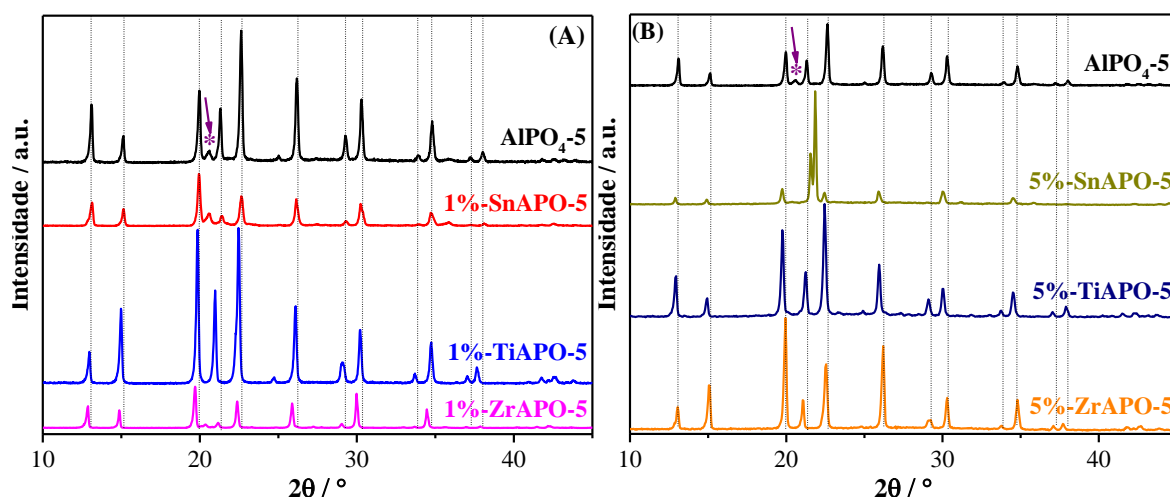
**FIGURA 5-10** - Comparação do difratograma de raios X da amostra de  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizada (linha vermelha) com o difratograma de raios X padrão definido pela IZA (*International Zeolite Association*) (linha azul) para estruturas AFI.

Outro detalhe que pode ser observado ao se comparar o DRX da SAPO-5 e  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizados com o difratograma de raios X padrão utilizado pela IZA para estruturas com topologia AFI (**FIGURA 5-9** e **FIGURA 5-10**) é uma diferença na intensidade e um pequeno deslocamento dos picos para a direita. Fato que pode estar relacionado a uma variação no tamanho dos cristais das amostras sintetizadas com o padrão utilizado pela IZA e, também, a questões relacionadas a expansão e contração dos parâmetros de rede do cristal.<sup>267,271</sup>

Com o objetivo de inserir isomorficamente Sn, Ti ou Zr na estrutura da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  para obtenção dos MAPOs ( $M = \text{Sn, Ti ou Zr}$ ) diferentes sínteses presentes na literatura foram realizadas, porém as sínteses mostraram-se pouco reprodutíveis.<sup>274-276</sup> Com os principais problemas de reprodução das sínteses associados a obtenção de estruturas contendo misturas de fases cristalinas ou a presença do heteroátomo extra rede na forma de óxido metálico. Dessa forma, uma nova metodologia foi desenvolvida mediante a adaptação das metodologias sugeridas pela IZA para a síntese de  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ,<sup>233,277</sup> buscando a inserção de 1 e 5 % de Sn, Ti ou Zr no aluminossilicato (MAPOs,  $M = 1$  ou 5 % de Sn, Ti ou Zr). Dessa forma, o procedimento experimental utilizado, mediante a adaptação da metodologia sugerida pela IZA, se encontra detalhado na seção **4.1.3.2.1**.

Com isso, após sintetizados os MAPOs foram inicialmente caracterizados estruturalmente por análises de DRX, e os resultados obtidos para os MAPOs com valores nominais de 1 e 5 % de Sn, Ti ou Zr estão mostrados na **FIGURA 5-11 (A)** e **(B)**, respectivamente. Além disso, para uma melhor visualização dos difratogramas de raios X, no **Anexo. 9-3** estão mostrados os resultados individuais de DRX para todos os MAPOs sintetizados.





**FIGURA 5-11** - Resultados de DRX dos aluminofosfatos modificados com 1 % e 5 % de Sn, Ti ou Zr (MAPOs), (A) e (B), respectivamente. \* impureza LTA.

Pela análise dos resultados mostrados na **FIGURA 5-11** (A) e (B) nota-se que todas as MAPOs sintetizadas, com exceção da 5%-SnAPO-5, apresentam um resultado de DRX semelhante ao da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Caracterizando a formação de estruturas com fase cristalina de topologia AFI predominante no material.<sup>231–233,264–266</sup> No caso da 5%-SnAPO-5 sintetizada é observado todos os picos característicos da topologia AFI,<sup>231–233,264–266</sup> porém nota-se em ângulo  $2\theta$  próximo a  $20 - 22^\circ$  a presença de mais dois picos, os quais associados a presença da fase cristalina LTA.<sup>231–233,264–266,268</sup> Indicando, assim, que o 5%-SnAPO-5 apresenta uma mistura de fases AFI + LTA em sua estrutura.<sup>231–233,264–266,268</sup>

### 5.2.2.2 *Resultados de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e análises de colorimetria*

A quantificação da composição química dos SAPO-5;  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados foi obtida por análises de ICP-OES e colorimetria (para identificação do fósforo). Os resultados obtidos estão mostrados na **TABELA 5-6**.

**TABELA 5-6** – Resultados análises de ICP-OES e colorimetria (identificação do fósforo) para os SAPO-5;  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizadas (M = 1 ou 5 % de Sn; Ti ou Zr). Porcentagem (%) em massa de Alumínio, fósforo, Metal presente nas amostras e razão molar entre Al / P e Metal / Al.

Catalisador	% em massa / g			Composição elementar / mol			Razão molar	
	Al /	P /	M	Al	P	Metal	Al / P	M/ Al
	%	%	/ %					
<b>SAPO-5</b>	21	16	68	2,52	0,51	2,43	4,9	0,96
<b><math>\text{AlPO}_4\text{-5}</math></b>	22	21	-	0,82	0,69	-	1,2	-
<b>1%-SnAPO-5</b>	22	20	0,56	0,83	0,65	0,005	1,3	0,01
<b>1%-TiAPO-5</b>	22	20	0,43	0,81	0,66	0,009	1,2	0,01
<b>1%-ZrAPO-5</b>	24	23	0,08	0,90	0,75	0,010	1,2	0,01
<b>5%-SnAPO-5</b>	23	24	8,42	0,85	0,77	0,071	1,1	0,08
<b>5%-TiAPO-5</b>	25	19	0,56	0,92	0,61	0,012	1,5	0,01
<b>5%-ZrAPO-5</b>	25	22	3,26	0,93	0,72	0,036	1,3	0,04

Pela análise dos resultados obtidos para a SAPO-5 (**TABELA 5-6**) nota-se a presença de 21 % de Al, 16 % de P e 68 % de Si na estrutura do material sintetizado resultando em uma razão molar Al/P de 5 e de Si/Al igual 0,96. Além disso, é possível observar a presença molar de 2,52 mol Al, 0,51 mol de P e de 2,43 mol de Si, respectivamente.

Quando comparado esses resultados com a literatura e tomando como base a composição molar do gel de síntese utilizado no preparo da SAPO-5 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:1,0\text{P}_2\text{O}_5:1,0\text{EA}:0,6\text{SiO}_2$ )<sup>230,269,278-280</sup> nota-se que a SAPO-5 sinterizada apresenta uma presença real de Al muito superior (2,52 mol, **TABELA 5-6**) ao 1 mol utilizado. Além disso, é observado também a presença de 0,51 mol P na SAPO-5 sinterizada (**TABELA 5-6**), que é inferior ao 1 mol utilizado no preparo do gel de síntese. Fato que pode ser atribuído a uma menor condensação dos tetraedros de ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) durante a etapa de cristalização da SAPO-5, que,

consequentemente, levou a um aumento na quantidade de Al presente no material. Outro resultado observado na SAPO-5 é que o material sintetizado apresentou valores muito superiores de Si (2,43 mol) se comparados aos 0,6 mol utilizado no preparo do gel de síntese. Onde se sugere que essa diferença nos valores reais e teóricos de Si seja também resultado da menor condensação dos tetraedros de P, levando, consequentemente, a um aumento no teor de Si presente na estrutura do material.

Contudo, a menor condensação dos tetraedros de P e o aumento do teor de Al e Si observados na SAPO-5, se comparados aos valores utilizado no preparo do gel de síntese do material, não levou ao comprometimento da topologia do material, uma vez que a fase cristalina unicamente AFI foi observada na SAPO-5 (vide **FIGURA 5-9**).

Ademais, foi proposto a fórmula química teórica para a SAPO-5, levando em consideração a concentração dos reagentes utilizados no preparo do gel de síntese do material ( $\text{Al}_2\text{O}_3:1,0\text{P}_2\text{O}_5:1\text{EA}:0,6 \text{SiO}_2^{230}$ ) e, também, foi proposto uma fórmula química para a SAPO-5 sintetizada, levando em consideração os resultados da quantificação de P, Al e Si obtidos por ICP-OES para esse material, conforme mostrado na **TABELA 5-6**. Em ambos os casos, foi levado em consideração que os elementos Al, P e Si apresentam os estados de oxidação +3, +5 e +4 na estrutura do material, respectivamente.

**TABELA 5-7** – Composição química proposta para a SAPO-5 (Teórica) e para a SAPO-5 sintetizada.

Catalisador	Composição química
SAPO-5 (teórico)	$(\text{Al}_1\text{P}_1\text{Si}_{0,60})\text{O}_{5,2}$
SAPO-5	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,20}\text{Si}_{0,96})\text{O}_{3,60}$

Com a análise da composição química proposta para a SAPO-5 **TABELA 5-7** se observa uma diferença na composição dos átomos de Al, P e Si

na amostra teórica (SAPO-5 teórico) para a SAPO-5 sintetizada. As quais estão associadas as menores condensações dos tetraedros de P, conforme já discutido.

Em relação aos resultados de ICP-OES da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs, **TABELA 5-6**, pode ser observado que a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  apresenta cerca de 22 % de Al e 21 % de P, resultando em uma razão molar Al/P próximo de 1, a qual é uma razão Al/P muito próxima do observado na literatura para esse tipo de material.<sup>36281,282</sup> Além disso, pode ser observado também a presença elementar de 0,82 e 0,69 mol de Al e de P, respectivamente. Nos MAPOs sintetizados é possível observar resultados similares quanto a presença de Al e P nos materiais se comparado aos resultados observados na  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizada, aonde a porcentagem de Al permanece entre 22 e 25 % (com 0,8 – 0,9 mol de Al) e de P permanecendo entre 19 e 24 %, com cerca de 0,7 mol de P em todas as MAPOs (**TABELA 5-6**). Resultando, assim, em uma razão Al/P próxima de 1 para todos os MAPOs, indicando que a inserção dos heteroátomos não comprometeu a relação  $\text{Al/P} = 1$  que é característico das estruturas tipo  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .<sup>36281,282</sup>

Sobre a quantificação dos heteroátomos presentes nas MAPOs se observa uma diferença entre a quantidade real de heteroátomo presente nos materiais sintetizados e a quantidade nominal, empregada no preparo do gel de síntese do material, conforme resultados mostrados na **TABELA 5-6**. Nos 1%-SnAPO-5, 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5, por exemplo, foi observado 0,56, 0,43 e 0,88 % de Sn, Ti e Zr, respectivamente. Já, os materiais com carga nominal de 5 % de heteroátomo (5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5) apresentaram, respectivamente, 8,42, 0,56 e 3,26 % de Sn, Ti e Zr após a síntese.

De forma geral, foi observado (**TABELA 5-6**) a menor presença real do heteroátomo, se comparado ao valor nominal, nas 1%-SnAPO-5, 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5. De certa forma, a menor presença real do metal, quando comparado aos valores nominais, é um resultado já esperado, uma vez que a inserção de heteroátomos em estruturas cristalinas é baixa, principalmente em se tratando de estruturas com arranjo topológico do tipo

AFI, que é caracterizado por apresentar uma fase altamente cristalina e estável tornando a inserção de heteroátomos desfavorecida.<sup>283,284</sup> Dessa forma, o heteroátomo que não é incorporado a estrutura do aluminofosfato permanece em solução durante o preparo do gel de síntese e é lixiviado durante o procedimento de lavagem no preparo do material.<sup>285-287</sup>

Quando se analisa em específico os MAPOs contendo Ti (1%-TiAPO-5 e 5%-TiAPO-5), **TABELA 5-6**, se observa a menor presença do heteroátomo (abaixo de 0,6 %) entre todos os MAPOs sintetizados. Resultado associado ao fato da inserção do Ti nos aluminofosfatos ser possível apenas em baixas razões molares  $Ti/(Ti + Al + P)$  sem comprometimento da fase cristalina, especialmente para fases AFI.<sup>283</sup> Além disso, no pH ácido utilizado na síntese dos MAPOs as espécies hidrocomplexo  $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$  são as espécies de Ti predominantes,<sup>288</sup> as quais tendem a permanecer insolúveis no gel de síntese e são lixiviadas nas etapas de lavagem durante a síntese do material.

Já, no caso do 5%-SnAPO-5 foi observado uma maior presença do Sn (8,42 %) do que o valor nominal de 5% (**TABELA 5-6**). Nesse material, a menor condensação e cristalização das espécies de Al e P, podem ter levado ao aumento da porcentagem de Sn presente no material. Além disso, a inserção de elevados teores de Sn nas  $AlPO_4-5$  é desfavorecido e apenas baixas concentrações (máximo de 0,06 mol %) de Sn é passível de se inserir isomórficamente na estrutura de aluminofosfatos sem comprometimento da fase cristalina do material.<sup>124,268</sup> Resultado que corrobora com o observado para a 5%-SnAPO-5 sintetizada, em que o DRX do material apresentou uma mistura de fases cristalinas AFI + AEL (**FIGURA 5-10**), possivelmente devido a elevada presença de Sn no material.

Da mesma forma que foi proposto para a SAPO-5, para a  $AlPO_4-5$  e MAPOs sintetizadas também foram propostas fórmulas químicas obtidas para os materiais. Nesses casos, a fórmula química teórica da  $AlPO_4-5$  ( $AlPO_4-5$  teórico) foi proposto com base no gel de síntese de seguinte composição molar utilizado

$\text{Al}_2\text{O}_3:1,3\text{P}_2\text{O}_5:1,6\text{TEA}:1,3\text{HF}:425\text{H}_2\text{O}:6 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .<sup>231–233</sup> Enquanto que, no caso da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizadas foi tomado por base a quantificação elementar realizada por ICP-OES (mostrada na **TABELA 5-6**). E, em todos os casos, foi tomado como base que os elementos Al, P e o heteroátomo se encontram no estado de oxidação (III), (V) e (IV), respectivamente. Os resultados obtidos composição química proposta para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (teórica), a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e as MAPOs sintetizadas estão mostrados na **TABELA 5-8**.

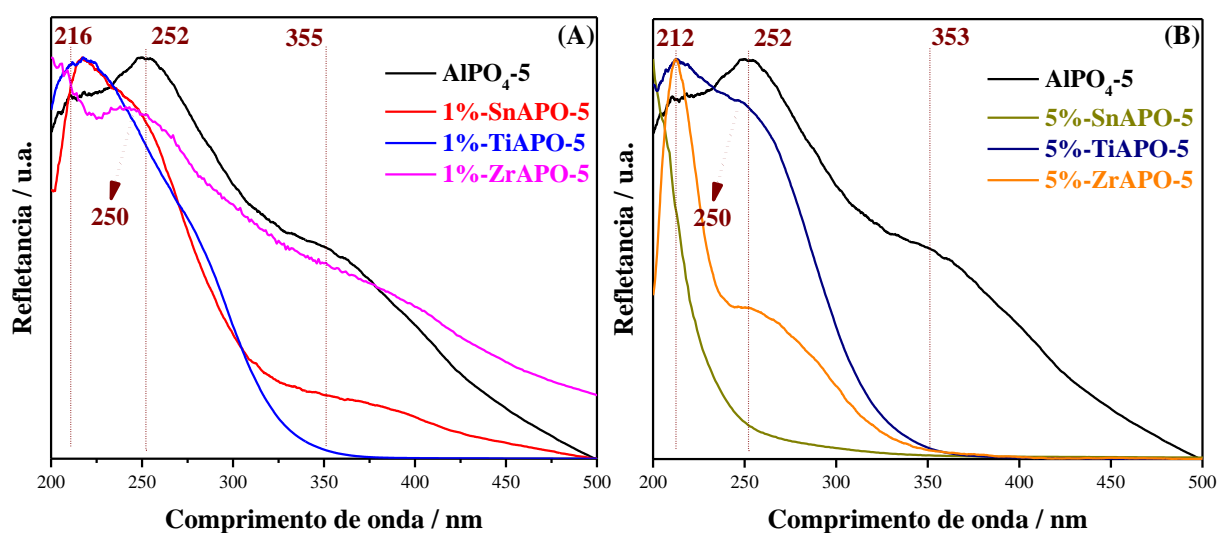
**TABELA 5-8** – Composição química proposta para os  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (teórico),  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados

<b>Catalisador</b>	<b>Composição química</b>
<b><math>\text{AlPO}_4\text{-5}</math> (teórico)</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{1,3})\text{O}_{4,75}$
<b><math>\text{AlPO}_4\text{-5}</math></b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,84})\text{O}_{3,60}$
<b>1%-SnAPO-5</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,78}\text{Sn}_{0,006})\text{O}_{3,46}$
<b>1%-TiAPO-5</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,81}\text{Ti}_{0,011})\text{O}_{3,55}$
<b>1%-ZrAPO-5</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,83}\text{Zr}_{0,011})\text{O}_{3,60}$
<b>5%-SnAPO-5</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,90}\text{Sn}_{0,083})\text{O}_{3,92}$
<b>5%-TiAPO-5</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,66}\text{Ti}_{0,013})\text{O}_{3,18}$
<b>5%-ZrAPO-5</b>	$(\text{Al}_1\text{P}_{0,77}\text{Zr}_{0,039})\text{O}_{3,50}$

Conforme pode ser observado na **TABELA 5-8** a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  teórica apresenta uma composição química  $(\text{Al}_1\text{P}_{1,3})\text{O}_{4,75}$ . Contudo, nota-se uma diferença na composição química proposta para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e para as MAPOs sintetizadas da composição química teórica, o que está associado a questões como menor condensação dos tetraedros de Al e P, ou a lixiviação do heteroátomos no momento da síntese, conforme já discutido.

### 5.2.2.3 Espectroscopia de refletância difusa na região do visível (UV-Vis)

Análises de UV-Vis por refletância difusa foram realizadas para confirmar a introdução dos heteroátomos Sn, Ti e Zr na estrutura das MAPOs. Os resultados obtidos para as MAPOs com carga metálica nominal de 1 e 5% estão mostrados na **FIGURA 5-12 (A)** e **(B)**, respectivamente. Além disso, em ambos os espectros estão mostrados o resultado de UV-Vis por refletância difusa obtido para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  para uma melhor comparação dos resultados. Os espectros de UV-Vis obtidos para todas as amostras analisadas também estão mostrados individualmente no **Anexo. 9-4**.



**FIGURA 5-12** – Espectro de refletância difusa UV-Vis da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs modificados 1 % e 5 % de metal sintetizados **(A)** e **(B)**, respectivamente.

Analisando os resultados mostrados na **FIGURA 5-12 (A)** nota-se que a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  apresenta uma banda centrada em aproximadamente 250 nm, a qual é atribuída a transferência de carga do oxigênio para o alumínio.<sup>286</sup> E, nota-se também, a presença de uma segunda banda em região próxima a 350 nm, que é atribuída a desdobramentos químicos relacionados a estrutura do aluminofosfato.<sup>286</sup>

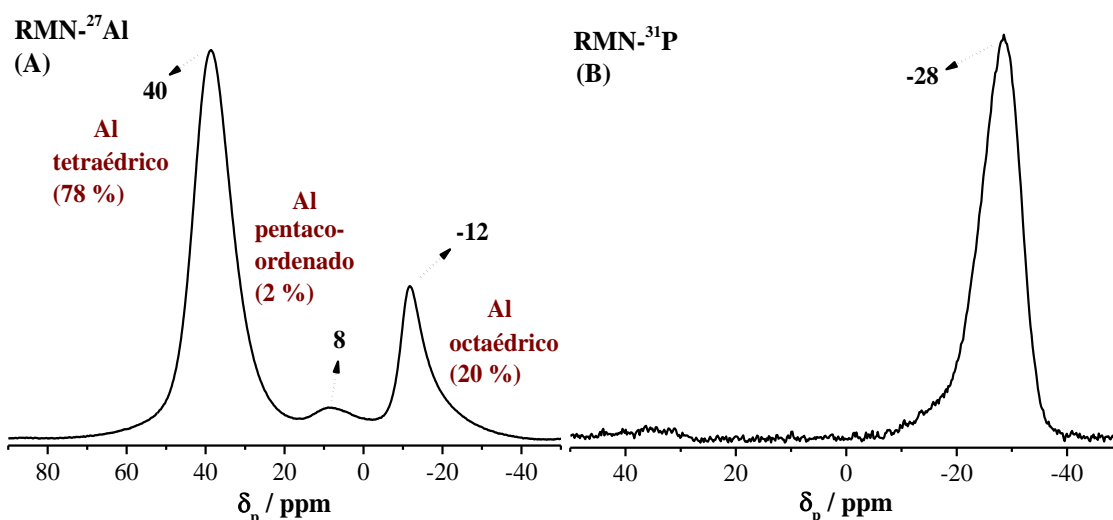
Em relação aos espectros de UV-Vis por refletância difusa das MAPOs, **FIGURA 5-12 (A) e (B)**, se observa uma banda em região próxima a 210 nm para todas as MAPOs. A qual é característica do metal tetraedricamente coordenado a estrutura do aluminofosfato, indicando a inserção isomórfica do metal na estrutura da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .<sup>67,142,289–295</sup> Além disso, para as 1%-SnAPO-5; 1%-ZrAPO-5; 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 se observa a presença de uma segunda banda em região próxima a 250 nm, a qual é característica do metal hexacoordenado,<sup>67,142,289–295</sup> que é devido aos cátions substituídos na rede da MAPOs, porém coordenados com moléculas de água.<sup>67,289,294,295</sup>

Com os resultados das análises de UV-Vis por refletância difusa ficou confirmado a presença do Sn, Ti e Zr tetraédrico substituído isomorficamente na estrutura cristalina dos aluminofosfatos. Além disso, não foi observado a formação de óxidos metálicos extra rede, fato que, aliado com os resultados de DRX mostram a eficácia do procedimento de síntese desenvolvido, quanto a inserção do heteroátomo na rede do aluminofosfato, sem comprometimento da fase cristalina e sem a formação de óxidos metálicos extra rede.

#### **5.2.2.4 Ressonância magnética nuclear de Al (RMN-<sup>27</sup>Al) e de fósforo (RMN-<sup>31</sup>P) no estado sólido**

A análise das espécies de Al e de P na estrutura dos aluminofosfatos foi avaliada por <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P-MAS-RMN, respectivamente. Os resultados de <sup>27</sup>Al-MAS-RMN e <sup>31</sup>P-MAS-RMN obtidos para a SAPO-5 sintetizada estão mostrados na **FIGURA 5-13 (A) e (B)**, respectivamente. Além disso, foi realizada a deconvolução dessas bandas para calcular a contribuição das diferentes espécies de Al na estrutura do material, conforme mostrado na **FIGURA 5-13 (A)**.



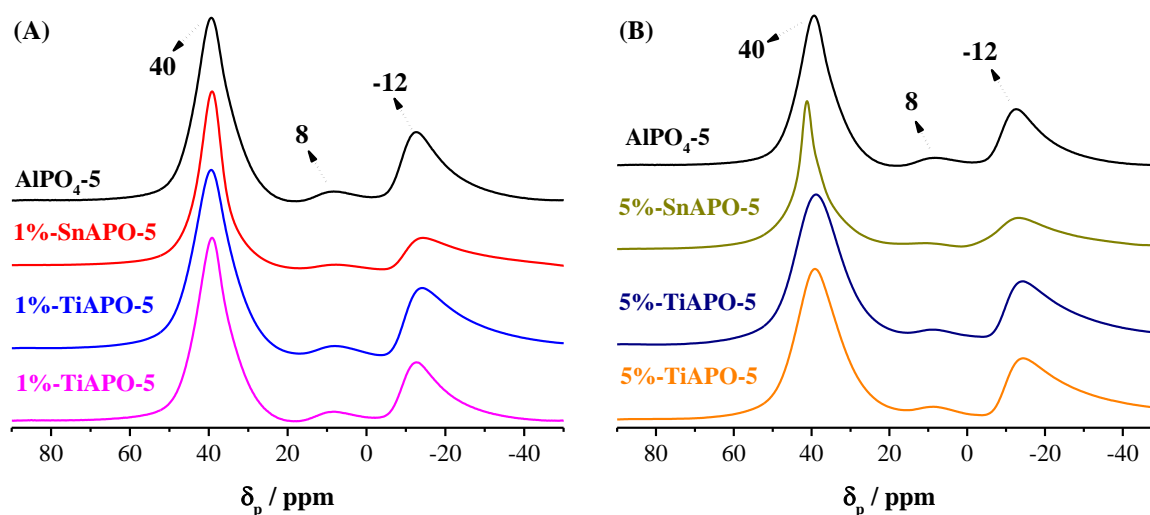


**FIGURA 5-13** – Espectro de (A)  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN e (B)  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN obtidos para a SAPO-5.

Analisando o resultado de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN obtido para a SAPO-5 [FIGURA 5-13 (A)] se observa um espectro com uma banda de maior intensidade em região próxima a 40 ppm, que é atribuída aos deslocamentos químicos associados as espécies de Al coordenadas tetraedricamente a estrutura cristalina do silicoaluminofosfato,<sup>296</sup> as quais correspondem a cerca de 78 % de todas as espécies de Al presentes na estrutura do catalisador. Além disso, é observado duas bandas de menor intensidade em regiões próximas a 8 e -12 ppm, atribuídas aos deslocamentos químicos correspondentes as espécies penta e hexacoordenadas de Al, resultantes da coordenação dos tetraedros de do Al com moléculas de água.<sup>230,296–299</sup> As quais correspondem a 2 e 20 %, respectivamente, das espécies de Al presentes no SAPO-5 sintetizado.

O resultado de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN da SAPO-5 mostra um espectro com uma única banda, centrada em região próxima a -28 ppm [FIGURA 5-13 (B)], atribuída a deslocamentos químicos do fósforo para espécies  $[\text{PO}_4^{-3}]$  coordenadas tetraedricamente a estrutura do sicoaluminofosfato.<sup>296,300</sup> Dessa forma, as análises de  $^{31}\text{P}$  e  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN [FIGURA 5-13 (A) e (B)] mostram que as espécies de  $[\text{AlO}_4^-]$  e  $[\text{PO}_4^{-3}]$ , responsáveis pela formação dos tetraedros da estrutura da SAPO-5 são as principais espécies de Al e P presentes no material sintetizado.

Os resultados de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN obtidos para as  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizadas estão mostrados na **FIGURA 5-14 (A)** e **(B)**. Além disso, os espectros individuais dessas amostras estão mostrados no **Anexo. 9-5**. A contribuição das diferentes espécies de Al presentes nos  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs também foi calculada e os resultados obtidos estão mostrados na **TABELA 5-9**.



**FIGURA 5-14** – Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN **(A)**  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ; 1%-SnAPO-5; 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5 e **(B)**  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ; 5%-SnAPO-5; 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5.

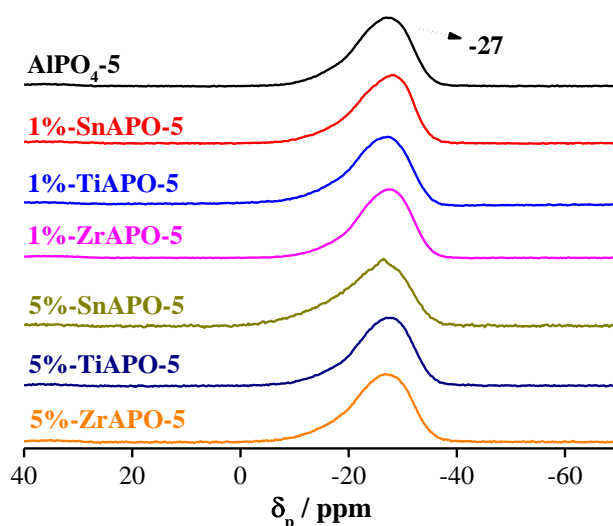
Os espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de todos os catalisadores sintetizados [**FIGURA 5-14 (A)** e **(B)**] são caracterizados por apresentar três bandas em regiões próximas a 40, 8 e -12 ppm, com a banda em região próxima a 40 ppm sendo a mais intensa entre as 3 bandas observadas. A atribuição dessas bandas mostra que a banda em região próxima a -40 ppm é associada ao deslocamento químico do Al para espécies tetraedricamente coordenada a estrutura cristalina do aluminofosfato, como, por exemplo, espécies  $[\text{Al}(\text{OP})_4]$ .<sup>274,296,301</sup> Além disso, conforme mostrado na **TABELA 5-9**, as espécies de Al tetraédrico representam de 64 – 72 % das espécies observadas nos materiais, correspondendo as principais espécies de Al presentes nos MAPOs sintetizados.

A atribuição das bandas em regiões próximas a 8 e -12 ppm estão associadas ao deslocamento químico para espécies de Al pentacoordenada e octaédrica, respectivamente.<sup>274,296,299,301</sup> Alguns autores associam a presença de Al pentacoordenado devido a formação de complexos entre alumínio e íons fluoretos remanescentes da síntese, formando espécies F-Al.<sup>274,296-298,301</sup> A contribuição das espécies de Al pentacoordenado é baixa (cerca de 1 a 3 %) para todos os catalisadores sintetizados, enquanto que a contribuição de espécies octaédricas de Al está entre 25 e 32 %.

**TABELA 5-9** – Contribuição das diferentes espécies de alumínio presentes na  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs. Determinados com base no valor das áreas de Al tetraédrico, pentacoordenado e octaédrico obtidos por análises de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN.

Catalisador	Contribuição relativa das diferentes espécies de Al presentes no catalisador/ %		
	tetraédrico	pentacoordenado	octaédrico
<b><math>\text{AlPO}_4\text{-5}</math></b>	70	2	28
<b>1%-SnAPO-5</b>	72	2	27
<b>1%-TiAPO-5</b>	64	2	34
<b>1%-ZrAPO-5</b>	72	3	25
<b>5%-SnAPO-5</b>	70	1	29
<b>5%-TiAPO-5</b>	68	1	31
<b>5%-ZrAPO-5</b>	67	1	32

A identificação do ambiente químico do P nos  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e [M]AlPOs sintetizados, obtidos por análises de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN (**FIGURA 5-15**), revela um espectro com uma única banda centrada em região próxima a -30 ppm para todos os catalisadores sintetizados. A qual está associada ao deslocamento químico do P tetraédrico na estrutura do aluminofosfato  $[\text{PO}_4^{-3}]$ .<sup>268,274,301-303</sup>



**FIGURA 5-15** – Resultados de  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN no estado sólido para as amostras  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ; 1%-SnAPO-5; 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5; 5%-SnAPO-5; 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5.

Com a análise dos resultados de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN e  $^{31}\text{P}$ -MAS-RMN da  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados foi observado que as espécies tetraédricas de Al e P são predominantes na estrutura cristalina dos materiais. Indicando assim, que a inserção isomórfica dos diferentes heteroátomos (Sn, Ti e Zr) não levou ao comprometimento do arranjo tetraédrico de  $[\text{AlO}_4^-]$  e  $[\text{PO}_4^{3-}]$  na estrutura cristalina dos aluminofosfatos.

#### 5.2.2.5 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando amônia como molécula sonda (FTIR-NH<sub>3</sub>)*

A concentração dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted da SAPO-5,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizadas foi determinada por análises de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de *Fourier*, utilizando  $\text{NH}_3$  como molécula sonda (FTIR-NH<sub>3</sub>). Para isso, as análises foram realizadas mediante a adsorção e, posterior, total dessorção da  $\text{NH}_3$  fisissorvida

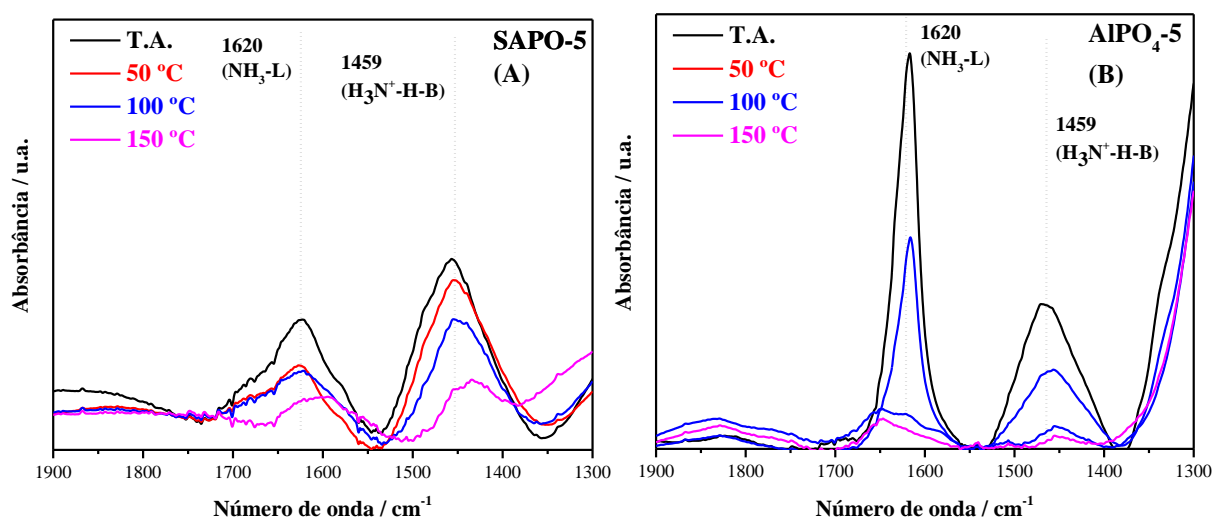
no catalisador com aumento da temperatura de dessorção sob fluxo constante de He.

Sendo assim, os espectros normalizados de FTIR de dessorção da  $\text{NH}_3$  na faixa de 1900 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  coletados na temperatura ambiente, e nas temperaturas de 50, 100 e 150 °C (TPD- $\text{NH}_3$ ) obtidos para todos os materiais analisados estão mostrados nas **FIGURA 5-16** e **FIGURA 5-17**.

Analisando os espectros de FTIR obtidos é possível observar a presença de duas bandas, em 1450 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , para todos os materiais analisados. A banda em 1450  $\text{cm}^{-1}$  é associada aos estiramentos assimétricos dos íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), proveniente dos sítios ácidos de Brönsted presentes na superfície do catalisador ( $\text{H}_3\text{N}^+\text{-H-B}$ ).<sup>62,304</sup> Já a banda em 1620  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico da amônia coordenada aos sítios ácidos de Lewis presentes no catalisador ( $\text{NH}_3\text{-L}$ ).<sup>62,304</sup>

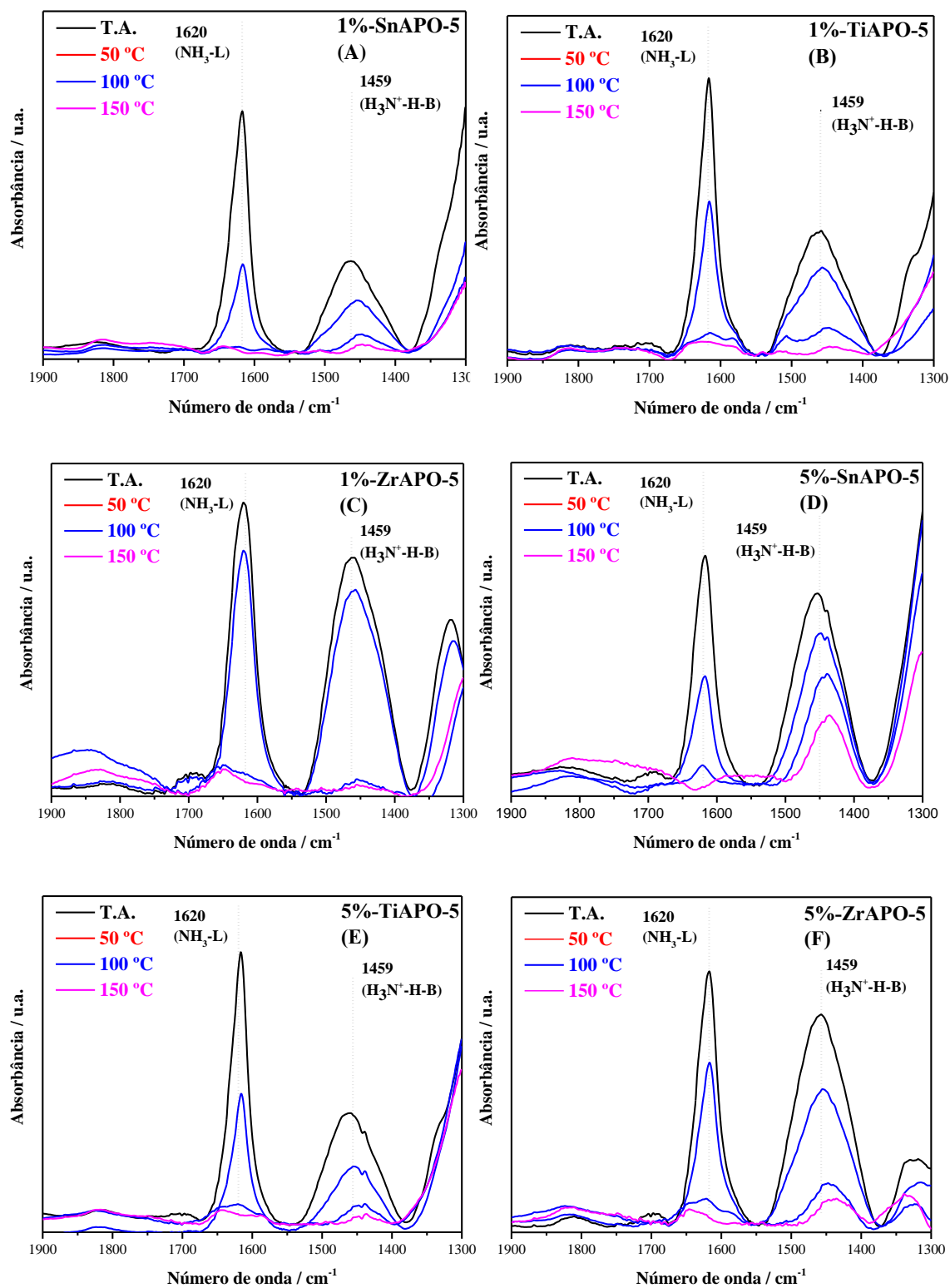
No caso da SAPO-5, os resultados de TPD- $\text{NH}_3$  obtidos [**FIGURA 5-16 (A)**], mostram uma redução gradativa nas bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted (1620 e 1459  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) com o aumento da temperatura de dessorção da  $\text{NH}_3$  até deixarem de ser visualizadas na temperatura de 150 °C, indicando que toda a  $\text{NH}_3$  foi dessorvida do material. Com isso, é possível observar a presença de sítios ácidos fracos (observados na dessorção da  $\text{NH}_3$  até 100 °C)<sup>305</sup> e sítios ácidos de força moderada (observados entre 100 a 150 °C).<sup>305</sup> Indicando que a SAPO-5 sintetizada apresenta predominantemente sítios ácidos fracos e de força moderada em sua estrutura.

A análise do TPD- $\text{NH}_3$  obtido para  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , **FIGURA 5-16 (B)**, também revela uma diminuição gradativa na intensidade das bandas atribuídas a  $\text{NH}_3$  coordenada aos sítios ácidos de Lewis (em 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) e ao íon  $\text{NH}_4$  proveniente dos sítios ácidos de Brönsted (1459  $\text{cm}^{-1}$ ) em decorrência do aumento da temperatura de dessorção. Em 150 °C não é mais observado nenhuma banda correspondente aos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted no material, indicando a presença de sítios ácidos de força fraca e moderada na  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizada.<sup>305</sup>



**FIGURA 5-16** - Espectros de FTIR de dessorção da NH<sub>3</sub> fisissorvida mediante o aumento da temperatura normalizados (TPD-NH<sub>3</sub>) nos (A) SAPO-5 e (B) AlPO<sub>4</sub>-5 sintetizados.

Os espectros de FTIR normalizados do TPD-NH<sub>3</sub> obtidos para as MAPOs [FIGURA 5-17 (A) – (F)] indicam um perfil muito semelhante ao observado para a AlPO<sub>4</sub>-5 quanto a força dos sítios ácidos presentes na estrutura nos materiais sintetizados. Em que, nota-se uma diminuição gradativa nas bandas atribuídas as interações da NH<sub>3</sub> com os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted nos espectros de FTIR mediante o aumento da temperatura de dessorção, aonde em temperaturas de 150 °C não são mais observadas as bandas que correspondem aos sítios ácidos. Indicando, assim, que nos MAPOs os sítios ácidos fracos e de força moderada também são presentes.<sup>305</sup>



**FIGURA 5-17** - Espectros de FTIR de desorção da  $\text{NH}_3$  fisissorvida mediante o aumento da temperatura (TPD- $\text{NH}_3$ ) normalizados (A) 1%-SnAPO-5, (B) 1%-TiAPO-5, (C) 1%-ZrAPO-5, (D) 5%-SnAPO-5, (E) 5%-TiAPO-5 e (F) 5%-ZrAPO-5.

Utilizando como base a intensidade das bandas referente aos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted obtidos nos espectros de FTIR-NH<sub>3</sub>, e levando em consideração o coeficiente de extinção das espécies ácidas de Lewis e de Brönsted presentes nos catalisadores sintetizados, foram determinadas as concentrações dos sítios ácidos presentes na SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs. Além disso, foi também determinado a razão entre os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted (L/B), conforme resultados mostrados na **TABELA 5-10**.

Dessa forma, analisando as concentrações dos sítios ácidos da SAPO-5 (**TABELA 5-10**) é possível observar que o material apresenta 382  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $g_{\text{cat}}^{-1}$  a temperatura ambiente, e que o aumento da temperatura de dessorção da NH<sub>3</sub> para 100 °C leva a uma redução para 207  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $g_{\text{cat}}^{-1}$  representando uma redução na concentração dos sítios ácidos de Lewis de cerca de 45 %. Assumindo, dessa forma, que aproximadamente metade dos sítios ácidos de Lewis presentes na SAPO-5 sintetizada são sítios ácidos fracos. Com relação aos sítios ácidos de Brönsted (**TABELA 5-10**), pode-se observar que a temperatura ambiente a SAPO-5 apresenta 146  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $g_{\text{cat}}^{-1}$  e o aumento da temperatura de dessorção da NH<sub>3</sub> para 100 °C leva a uma redução para 96  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $g_{\text{cat}}^{-1}$ , representando uma redução de cerca de 34 % na concentração dos sítios ácidos de Brönsted desse material. Nesse caso, o que se observa é que os sítios ácidos de Brönsted presentes na SAPO-5 sintetizada são majoritariamente de força moderada. Concluindo, assim, que os sítios ácidos de Lewis presentes na SAPO-5 são majoritariamente sítios ácidos fracos, enquanto que os sítios ácidos de Brönsted são majoritariamente sítios ácidos moderados.<sup>305</sup>

Além disso, ao se analisar as concentrações dos sítios ácidos na temperatura de dessorção da NH<sub>3</sub> de 100 °C, a qual corresponde a sítios de força moderada e é a temperatura comumente utilizada na literatura para analisar a concentração de sítios ácidos de um material. Pode-se observar que a SAPO-5 apresentou uma concentração de 207  $\mu\text{mol}$   $g_{\text{cat}}^{-1}$  de sítios ácidos de Lewis e 97



$\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  de sítios ácidos de Brönsted, respectivamente, resultando em uma concentração de 303  $\mu\text{mol}$  de sítio ácido total e uma razão entre os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted (L/B) de 2, similar aos resultados relatados na literatura para esse tipo de material.<sup>230,268,306,307</sup>

A concentração dos sítios ácidos presentes na  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  observados com o TPD- $\text{NH}_3$  (**TABELA 5-10**), mostram que na temperatura ambiente a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  contém 2222  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  enquanto que, o aumento da temperatura para 100 °C levou a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  a apresentar 191  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  representando uma redução de 90 % nos sítios ácidos de Lewis desse material. E, o aumento da temperatura de dessorção de  $\text{NH}_3$  para 150 °C levou ao desaparecimento dos sítios ácidos de Lewis do material. No caso dos sítios ácidos de Brönsted (**TABELA 5-10**), se observa que a temperatura ambiente a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  apresenta 189  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  e que a 100 °C essa concentração passa a ser de 31  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  representando uma redução de 83 %. Indicando que os sítios de Lewis e de Brönsted fracos são predominantes na  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  sintetizada.<sup>305</sup>

O TPD- $\text{NH}_3$  obtidos para as MAPOs (**TABELA 5-10**) mostraram que a 1%-SnAPO-5, por exemplo, apresentou uma redução de 97 % na concentração dos sítios ácidos de Lewis com o aumento da temperatura de dessorção para  $\text{NH}_3$  para 100 °C, as quais passam de 2191  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  (a T.A.) para 52  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  (a 100 °). Uma redução na concentração de cerca de 80 % nos sítios ácidos de Brönsted foi observada com o aumento da temperatura de dessorção para  $\text{NH}_3$  para 100 °C para a 1%-SnAPO-5, aonde a temperatura ambiente a 1%-SnAPO-5 apresentou 196  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  e a 100 °C essa concentração se reduziu para 196  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Com isso, os resultados de TPD- $\text{NH}_3$  obtidos para a 1%-SnAPO-5 mostram que esse material é caracterizado por apresentar principalmente sítios ácidos de Lewis e de Brönsted fracos.<sup>305</sup>

Essa mesma característica foi pode ser observada para todos os demais MAPOs sintetizados (1%-TiAPO-5, 1%-ZrAPO-5, 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%Zr-AlPO-5), conforme mostrado na **TABELA 5-10**. Aonde, reduções na concentração dos sítios ácidos de Lewis e de Brönsted superiores a 80 % são observadas para todos os MAPOs sintetizados com o aumento da temperatura de dessorção da  $\text{NH}_3$  para 100 °C. Indicando a presença predominante de sítios ácidos fracos nas estruturas desses materiais.<sup>305</sup>

Um interessante resultado observado é que a 150 °C a  $\text{AlPO}_4$ -5 não apresenta mais sítios ácidos de Lewis, porém, nessa mesma temperatura todas as MAPOs (com exceção da 5%-SnAPO- 5) apresentam uma concentração significativa do sítio ácido de Lewis no material. O que sugere que a inserção isomórfica do heteroátomo na estrutura do aluminofosfato levou a um aumento na concentração e na força dos sítios ácidos de Lewis nos MAPOs sintetizados.

A comparação da concentração dos sítios ácidos presentes nos  $\text{AlPO}_4$ -5 e MAPOs na temperatura de dessorção da  $\text{NH}_3$  de 100 mostrou que no caso da  $\text{AlPO}_4$ -5 o material apresenta  $191 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  de sítios ácidos de Lewis,  $31 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  de sítios ácidos de Brönsted e uma concentração de sítios ácidos totais de  $222 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ , o qual é similar aos resultados mostrados na literatura para esse tipo de material,<sup>268,307,308</sup> com uma relação L/B de 6 (**TABELA 5-10**).

**TABELA 5-10** - Variação na concentração dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs sintetizados com o aumento da temperatura de dessorção da NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>).

Catalisador	Sítios ácidos $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$																			
	T.A			Razão		50 °C			Razão		100 °C			Razão		150 °C			Razão	
	L	B	L+B	L/B		L	B	L+B	L/B		L	B	L+B	L/B		L	B	L+B	L/B	
<b>SAPO-5</b>	382	146	528	3		251	130	381	2		207	96	303	2		119	55	174	2	
<b>AlPO<sub>4</sub>-5</b>	2222	189	2411	12		1181	102	1283	12		191	31	222	6		0	17	17	0	
<b>1%-SnAPO-5</b>	2191	196	2387	11		792	111	903	7		52	39	91	1		20	16	36	1	
<b>1%-TiAPO-5</b>	1656	176	1832	9		915	124	1039	7		137	39	176	4		81	7	88	11	
<b>1%-ZrAPO-5</b>	2164	414	2578	5		1806	358	2164	5		150	23	173	6		74	13	87	6	
<b>5%-SnAPO-5</b>	732	144	876	5		342	114	456	3		64	83	147	1		0	51	51	0	
<b>5%-TiAPO-5</b>	1356	130	1486	10		646	69	715	9		99	22	121	4		48	9	57	5	
<b>5%-ZrAPO-5</b>	640	126	766	5		406	81	487	5		64	24	88	3		24	15	39	2	

Tomando como referência os resultados observados para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , se observa uma diminuição na concentração dos sítios ácidos de Lewis das MAPOs, com a maior redução sendo observada para o 1%-SnAPO-5 (com 52  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Os 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5 passaram a apresentar 137 e 150  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto que ambos 5%-SnAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 apresentaram 64  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , por fim, foi observado que o 5%-TiAPO-5 apresentou 99  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Lewis  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Essa redução na concentração dos sítios ácidos de Lewis explica a diminuição na razão L/B observado nas MAPOs sintetizadas, se comparado a razão L/B = 6 observado para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (com exceção da 1%-ZrAPO-5 que manteve uma razão L/B = 6), conforme mostrado na **TABELA 5-10**. Uma vez que os 1%-SnAPO-5, 1%-TiAPO-5, 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 apresentaram uma razão L/B de 1, 4, 1, 4 e 3, respectivamente.

A concentração dos sítios ácidos de Brönsted sofreu uma menor variação do que o observado para a concentração dos sítios ácidos de Lewis nas MAPOs na dessorção da  $\text{NH}_3$  de 100 °C, considerando com os resultados obtidos para a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  como referência. Os 1%-SnAPO-5 e 1%-TiAPO-5, por exemplo, apresentaram concentração dos sítios ácidos de Brönsted similares à  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (39  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  para ambos os catalisadores). Enquanto os 1%-ZrAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 apresentaram uma redução para valores entre 22 e 24  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Um aumento para 83  $\mu\text{mol}$  sítio ácido de Brönsted  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  foi observado no 5%-SnAPO-5 (**TABELA 5-10**).

De uma forma geral, não foi possível traçar uma tendência em relação a inserção dos heteroátomos no aluminofosfato com a mudança na concentração dos sítios ácidos de Lewis ou de Brönsted nos MAPOs. Porém foi observado que todos os MAPOs sintetizados, bem como a  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e SAPO-5, apresentam ambos os sítios ácidos (Lewis e Brönsted) em valores muito próximos aos observados na literatura para esse tipo de material.<sup>268,307-309</sup> O que, do ponto

de vista de aplicações catalíticas é muito importante. Uma vez que a aplicação do sólido como catalisador é extremamente dependente de sua acidez.<sup>310</sup>

### **5.2.3 Conclusões parciais sobre a síntese e caracterização dos SAPO-5; AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs**

A caracterização da SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs sintetizados revelou a formação de estruturas contendo a topologia predominantemente AFI e que a inserção dos heteroátomos na rede cristalina do aluminofosfato não comprometeu essa formação topológica e nem a orientação predominante dos tetraedros de [AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>], responsáveis pela formação estrutural dos materiais. Além disso, foi possível observar a formação de catalisadores ácidos bifuncionais, com sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, e que a inserção do heteroátomo levou a um aumento na força e na concentração dos sítios ácidos de Lewis nos MAPOs sintetizados.

De uma forma geral, pode ser constatado que o desenvolvimento de um novo procedimento de síntese para as MAPOs mediante a adaptação da metodologia da IZA, foi efetiva para a obtenção de estruturas contendo os heteroátomos substituídos isomórficamente na rede cristalina dos aluminofosfatos.

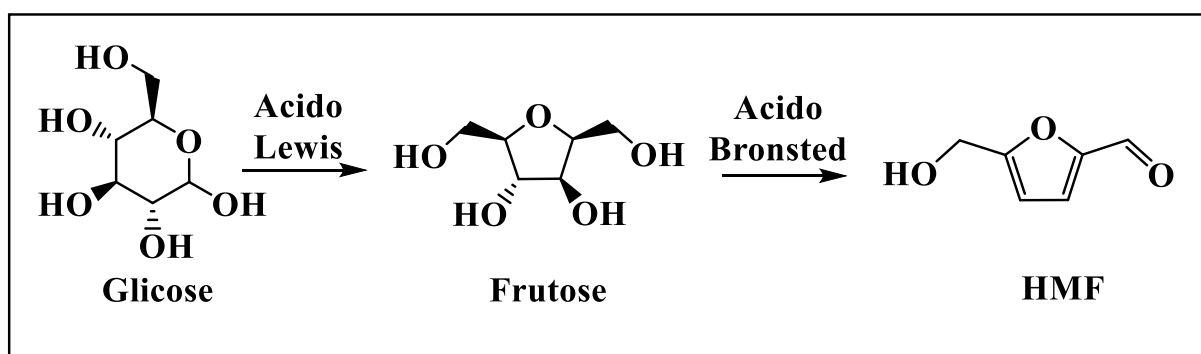
## **5.3 Testes catalíticos**

### **5.3.1 Testes catalíticos de conversão da glicose e da xilose**

#### **5.3.1.1 *Reações de conversão da glicose***

Conforme discutido os fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados sintetizados, bem como os AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs são caracterizados por apresentar bifuncionalidade ácida e elevada estabilidade hidrotérmica, tornando-os promissores catalisadores para promover as reações de conversão direta de glicose em HMF. Aonde os sítios ácidos de Lewis seriam os responsáveis por catalisar as reações de isomerização da glicose em frutose, enquanto os sítios

ácidos de Brønsted seriam os responsáveis por catalisar as reações de desidratação da frutose em HMF,<sup>165</sup> conforme ilustrado na **FIGURA 5-18**. Além disso, a formação de HMF a partir da frutose apresenta maiores rendimentos e seletividades, se comparada a formação diretamente da glicose por catálise ácida de Brønsted, devido a maior presença do isômero de 5 membros furanósico na frutose. O que realça ainda mais a potencialidade de catalisadores bifuncionais ácidos para essa reação.<sup>16,68,164</sup>

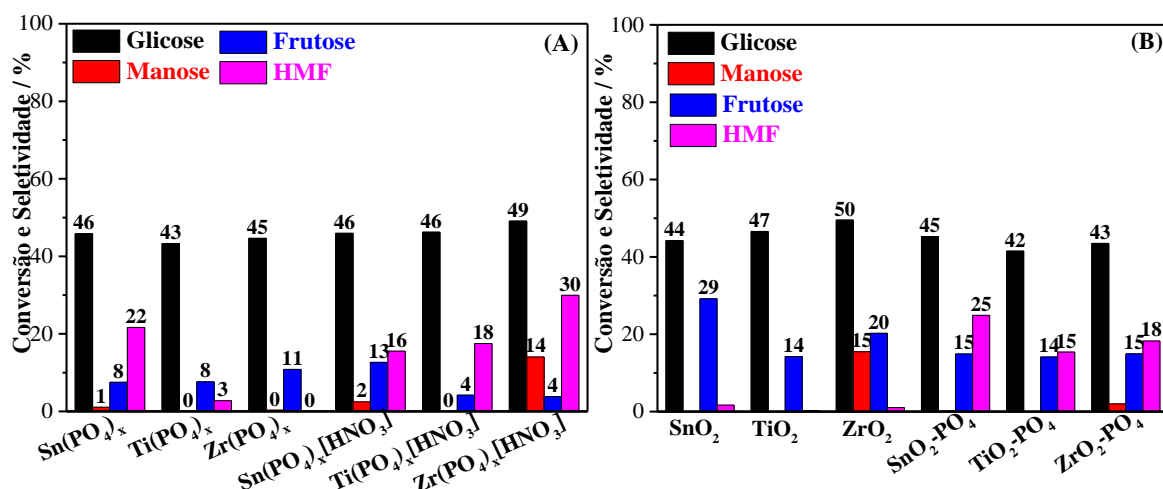


**FIGURA 5-18** – Ilustração da conversão direta de glicose em HMF.

Sendo assim, para a comparação da atividade catalítica entre os fosfatos de Sn, Ti e Zr, óxidos de Sn, Ti e Zr e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados sintetizados, serão apresentados os resultados obtidos em conversões da glicose na faixa de 40 – 50 %. Porém, para alcançar essa faixa de conversão foram realizados inúmeros ensaios catalíticos variando parâmetros como massa de catalisador e tempo de reação obtendo-se uma grande quantidade de resultados. Os quais estão mostrados, individualmente para cada catalisador testado, no **Anexo. 9-7**.

Em todos os ensaios catalíticos de conversão da glicose a temperatura utilizada foi de 130 °C e a mistura reacional formada por 80 % de tetraidrofurano (THF) e 20 % de H<sub>2</sub>O (4THF:1H<sub>2</sub>O) com 2 % de glicose. Os resultados obtidos nos testes catalíticos de conversão da glicose utilizando os fosfatos de Sn, Ti e Zr e fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com HNO<sub>3</sub> estão mostrados na **FIGURA 5-19**

(A), enquanto que os resultados obtidos utilizando os óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados estão mostrados na **FIGURA 5-19 (B)**, respectivamente.



**FIGURA 5-19** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da glicose, seletividade para manose, frutose e 5-hidrometilfurfural (HMF) obtidos para (A) fosfatos e fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com HNO<sub>3</sub> (B) óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de H<sub>2</sub>O e 2 % de glicose. Tempo de reação e massa de catalisador foram variados para se obter a conversão desejada.

Com a análise dos resultados obtidos para os fosfatos de Sn, Ti e Zr [FIGURA 5-19 (A)] pode-se observar que o Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] é o catalisador mais ativo para promover a formação do HMF que, conforme discutido, é oriundo de reações de desidratação,<sup>62,69,311</sup> com cerca de 30 % de seletividade, seguido pelo Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (cerca de 22 % de seletividade). Enquanto que o Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] e Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] apresentaram entre de 18 – 20 % de seletividade para formação do HMF. O Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> apresentaram seletividade menor que 5 % para HMF, sendo a frutose o principal produto da reação para esses dois catalisadores (seletividades entre 10 – 15 %), a qual é oriunda de reações de isomerização da glicose.<sup>62,69,311</sup>

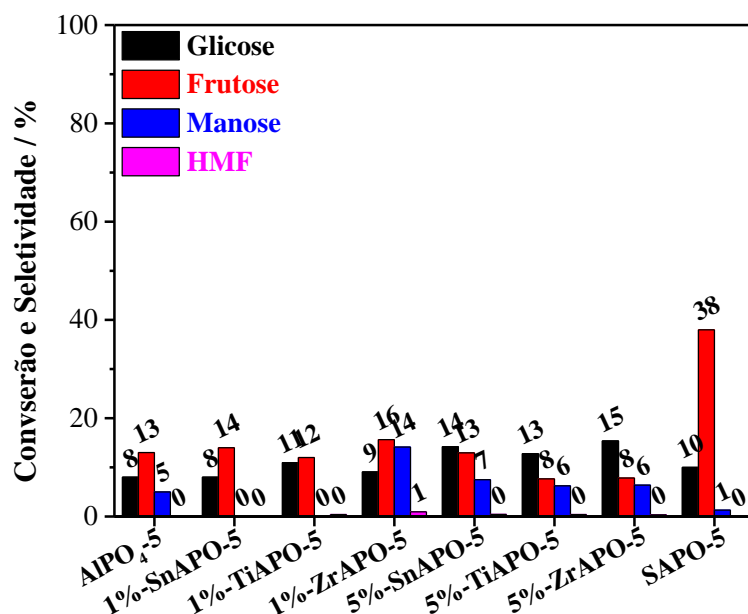
Os resultados da reação de conversão da glicose utilizando os óxidos de Sn, Ti e Zr e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados [**FIGURA 5-19 (B)**] mostram que a frutose é o principal produto da reação para a reação catalisada por esses materiais. Com o SnO<sub>2</sub> sendo o catalisador mais ativo para promover a formação da frutose, cerca de 30 % de seletividade. Seguido pelo ZrO<sub>2</sub> (cerca de 22 % de seletividade para frutose) e pelo TiO<sub>2</sub> (cerca de 18 % de seletividade para a frutose). Além disso, também apresentou cerca de 18 % de seletividade para formação de manose, que é formada por reações de epimerização da glicose.<sup>168,169,311</sup>

A formação de frutose nas reações catalisadas pelos SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> e também de manose (utilizando o ZrO<sub>2</sub> como catalisador) é um resultado já esperado, visto que são produtos oriundos de reações catalisadas por centros ácidos de Lewis,<sup>62,69,311</sup> Que são justamente os sítios ácidos predominantes nos óxidos de metal (IV).<sup>7,26-29,31</sup>

Seletividades para formação de frutose entre 15 – 20 % foram observadas utilizando os SnO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> e ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> como catalisadores [**FIGURA 5-19 (B)**]. Porém, com a utilização desses três catalisadores pode ser constatado o aparecimento do HMF como produto da reação (entre 18 a 25 % de seletividade), indicando que o procedimento de fosfatação dos óxidos de metal (IV) de fato levou a formação de sítios ácidos de Brönsted na estrutura dos materiais, os quais são responsáveis por promover as reações de desidratação da frutose em HMF.<sup>62,69,311</sup>

Os aluminofosfatos com estrutura zeolítica (SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs) sintetizados também foram testados nas reações de conversão da glicose. Porém nesses testes a massa de catalisador e o tempo de reação foram mantidos constantes em todos os ensaios, utilizando 0,2 g e 120 min, respectivamente. Os resultados obtidos nesses ensaios estão mostrados na **FIGURA 5-20**.





**FIGURA 5-20** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da glicose, com seletividade para manose, frutose e 5-hidrometilfurfural (HMF) obtidos nos testes utilizando os SAPO-5; AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs como catalisadores. Temperatura do teste catalítico: 130 °C. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de H<sub>2</sub>O com 2 % de glicose. Tempo de reação: 120 min. Massa de catalisador: 0,2 g.

Com a análise dos resultados dos testes de conversão da glicose utilizando os SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs sintetizados (**FIGURA 5-20**) foi possível observar a frutose como principal produto da reação. A SAPO-5 apresentou a maior atividade para promover a formação da frutose, com cerca de 40 % de seletividade e 16 % de conversão da glicose. Os AlPO<sub>4</sub>-5, 1%-SnAPO-5, 1%-TiAPO-5, 1%-ZrAPO-5, 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 apresentaram seletividades para frutose entre 15 – 20 %, em conversões da glicose também na faixa de 15 – 20 %. Além disso, notou-se a formação de manose (seletividades entre 9 – 15 %) mas reações catalisadas pelos o AlPO<sub>4</sub>-5, 1%-ZrAPO-5, 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5.

De forma geral, o que se observa nos resultados de conversão da glicose são seletividades máximas para HMF de 30 %, o que é muito abaixo do

esperado para catalisadores ácidos bifuncionais, que apresentam seletividades superiores a 50 %, conforme mostrado em diferentes trabalhos da literatura.<sup>16,17,62,69-79,168,169</sup> Esse resultado possivelmente está associado a baixa atividade dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores sintetizados nas condições de reação estudadas, que não são ativos o suficiente para promover a desidratação da frutose em HMF. E, como é de conhecimento, altas concentrações de frutose no meio reacional juntamente com a presença de sítios ácidos de Lewis levam a uma condição indesejada, com o favorecimento da degradação da frutose em huminas e, conseqüentemente, na diminuição na formação e seletividade para HMF.

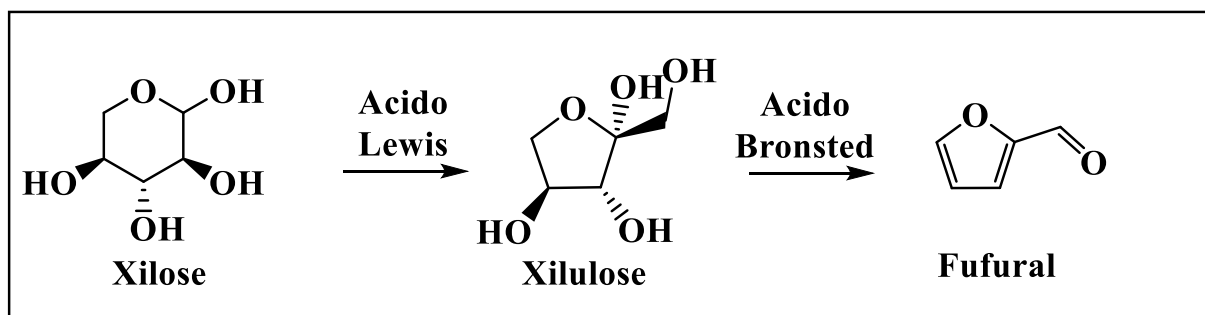
### **5.3.1.2 Reações de conversão da xilose**

Na conversão da xilose a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted no mesmo catalisador também favorece a formação direta do furfural. Aonde a xilose é isomerizada em xilulose, pelos sítios ácidos de Lewis, e posteriormente desidratada *in situ* em furfural, pelos sítios ácidos de Brønsted,<sup>170</sup> conforme ilustrado na **FIGURA 5-21**. Além disso, as reações de conversão da xilose costumam acontecer de forma menos sensível ao sítio ativo ácido do catalisador.

Sendo assim, os catalisadores sintetizados mais uma vez aparecem como potenciais candidatos para promover as reações de conversão direta da xilose em furfural, pela presença da bifuncionalidade ácida inerente nessas estruturas. Dessa forma, os fosfatos de Sn, Ti e Zr, óxidos de Sn, Ti e Zr e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados, SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs sintetizados foram testados nas reações de conversão da xilose.

Da mesma forma como mencionado nos resultados de conversão da glicose, na conversão da xilose também foram realizados inúmeros testes variando o tempo de reação e a massa de catalisador empregado nas reações, com os resultados obtidos para cada catalisador testado mostrado de forma individual no

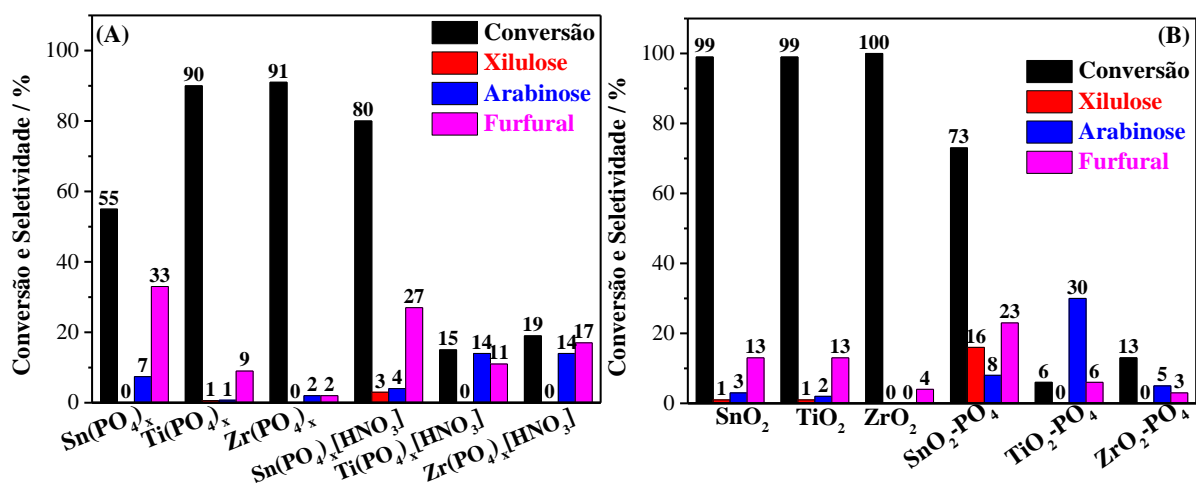
**Anexo. 9-8.** Em todos os ensaios de conversão da xilose a temperatura de reação também foi mantida em 130 °C, utilizando 80 % de THF e 20 % de H<sub>2</sub>O com 2 % de xilose como mistura reacional.



**FIGURA 5-21** – Ilustração da reação de conversão direta de xilose em fufural.

Na comparação da atividade dos catalisadores na conversão da xilose, estão mostrados os resultados obtidos nos ensaios utilizando 0,2 g de catalisador com 60 min de reação. Dessa forma, na **FIGURA 5-22 (A)** estão mostrados os resultados obtidos nos testes catalíticos utilizando os fosfatos de Sn; Ti e Zr e os fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com HNO<sub>3</sub>, enquanto que na **FIGURA 5-22 (B)**, estão mostrados os resultados obtidos utilizando os óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados sintetizados.

Entre todos os fosfatos metálicos testados [**FIGURA 5-22 (A)**], pode-se verificar que o Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> foi o catalisador mais ativo para formação de fufural, apresentando aproximadamente 32 % de seletividade com cerca de 55 % de conversão da xilose. Com os Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> a seletividade para fufural foi inferior a 10 % com 90 % de conversão da xilose, em ambos os catalisadores. O que indica que o Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> e o Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> são ativos na conversão da xilose, porém pouco seletivos para formação dos produtos de interesse, como xilulose ou fufural.



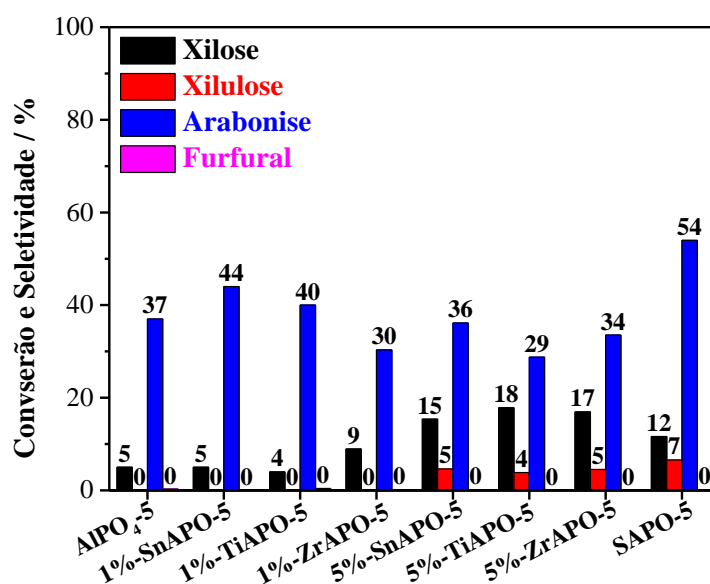
**FIGURA 5-22** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da xilose, com seletividade para xilulose, arabinose e furfural obtidos nos testes utilizando os (A) fosfatos e fosfatos de Sn, Ti e Zr tratados com HNO<sub>3</sub> e (B) óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados. Temperatura do teste catalítico: 130 °C. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de H<sub>2</sub>O com 2 % de xilose. Tempo de reação: 60 min. Massa de catalisador: 0,2 g.

O tratamento com HNO<sub>3</sub> realizado nos fosfatos levou a uma pequena modificação no comportamento catalítico desses materiais. O Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>], continuou sendo o catalisador mais seletivo para formação de furfural (cerca de 28 % de seletividade), com 80 % de conversão da xilose [FIGURA 5-22 (A)]. Para o Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>], nota-se o aparecimento da arabinose e furfural nos produtos da reação (7 e 18 % de seletividade, respectivamente, com 18 % de conversão da xilose). Já, utilizando o Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>] foi observado seletividade de 17 % para arabinose e de 19 % para furfural, com cerca de 20 % de conversão da xilose.

Os óxidos metálicos de Sn, Ti e Zr testados mostraram alta atividade para converter a xilose, porém baixa seletividade para formação de xilulose, arabinose ou furfural. Conforme resultados mostrados na FIGURA 5-22 (B) é possível observar que em conversões da xilose acima de 90 %, a seletividade para xilulose, arabinose ou furfural ficou abaixo de 12 % utilizando os SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> como catalisadores.

A fosfatação dos óxidos metálicos levou a um pequeno aumento na formação de furfural, especialmente para o  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ , [FIGURA 5-22 (B)], que apresentou seletividade para furfural de cerca de 22 %, cerca de 18 % de seletividade para xilulose e 8 % de seletividade para arabinose, com 70 % de conversão da xilose. O  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  apresentou cerca de 30 % de seletividade para formação de arabinose e cerca de 8 % de seletividade para formação de furfural, com cerca de 8 % de conversão da xilose [FIGURA 5-22 (B)]. Enquanto que o  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  mostrou pouco ativo para a reação, sendo observadas seletividades para xilulose, arabinose e furfural na faixa de 5 % com cerca de 12 % de conversão da xilose [FIGURA 5-22 (B)].

Com relação a SAPO-5,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e as MAPOs testadas nas reações de conversão da xilose, o tempo de reação foi mantido em 120 min e a massa de catalisador utilizada foi de 0,2 g para todos os ensaios. Os resultados obtidos estão mostrados na FIGURA 5-23.



**FIGURA 5-23** – Resultado dos testes catalíticos de conversão da xilose, com seletividade para xilulose, arabinose e furfural obtidos nos testes utilizando os  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados. Temperatura do teste catalítico: 130 °C. Composição da mistura reacional: 80 % de tetraidrofurano (THF), 20 % de  $\text{H}_2\text{O}$  com 2 % de xilose. Tempo de reação: 120 min. Massa de catalisador: 0,2 g.

Os resultados dos testes de conversão da xilose utilizando os SAPO-5,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs sintetizados como catalisadores (**FIGURA 5-23**) revelaram uma alta atividade desses materiais para formar a arabinose, que é produto de epimerização da xilose, e é catalisada por sítios ácidos de Lewis. Em conversões da xilose na faixa de 5 a 10 %, foi observado que os  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , 1%-SnAPO-5, 1%-TiAPO-5 e 1%-ZrAPO-5 apresentaram seletividades para manose entre 35 e 45 %. Os 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 mantiveram essa mesma faixa de seletividade para manose (entre 35 e 45 %) em conversões da manose na faixa de 15 a 20 %. Já, a SAPO-5 apresentou as maiores seletividades para formação da manose (cerca de 58 %), com 16 % de conversão da xilose. Além disso, seletividades para xilulose abaixo de 10 % também foram observadas nas reações catalisadas pelos 5%-SnAPO-5, 5%-TiAPO-5, 5%-ZrAPO-5 e SAPO-5.

Com a análise dos resultados obtidos nos ensaios utilizando os SAPO-5,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs nas reações de conversão da xilose, foi observado a formação quase que exclusiva de manose, e uma pequena formação (seletividades inferiores a 10 %) de xilulose (**FIGURA 5-23**). O que evidencia que nas condições de reação utilizadas, os sítios ácidos de Lewis foram mais ativos nesses catalisadores, haja visto que são os sítios responsáveis por promover ambas as reações, de isomerização da xilose em xilulose, e de epimerização da xilose e manose.

De uma forma geral, foi observado máximos de 30 % de seletividade para formação de furfural utilizando o  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$ , o que também é muito abaixo do esperado para catalisadores ácidos bifuncionais na conversão da xilose, que geralmente apresentam seletividades na faixa de .60 %.<sup>17,18,62,69-79,121-123,170-172,176-</sup>

<sup>181</sup> Aonde se observa que nas condições de reação estudadas, os catalisadores foram ativos para converter a xilose porém pouco ativos para formação furfural, aonde as reações de degradação da xilulose possivelmente estão sendo predominantes no sistema.

### ***5.3.1.3 Observações gerais em relação aos resultados de conversão da glicose e da xilose***

Como observação geral dos resultados de conversão da glicose e da xilose para formação de HMF e furfural, respectivamente, nota-se que os catalisadores apresentam atividade para promover a reação porém com resultados medianos se comparados os observados na literatura para catalisadores ácidos bifuncionais empregados nessa reação.<sup>16-18,62,69-79,121-123,168-172,176-181</sup> No caso da formação da formação do HMF a partir da glicose, as seletividades comumente observadas na literatura são de 50 %, enquanto que as seletividades do furfural a partir da xilose giram em torno de 60 %, respectivamente.<sup>17,18,76-79,121-123,170-172,62,176-181,69-75</sup> O que foi diferente do observado nos resultados utilizando os catalisadores sintetizados, que apresentaram seletividades máximas para HMF e furfural na faixa de 30 %.

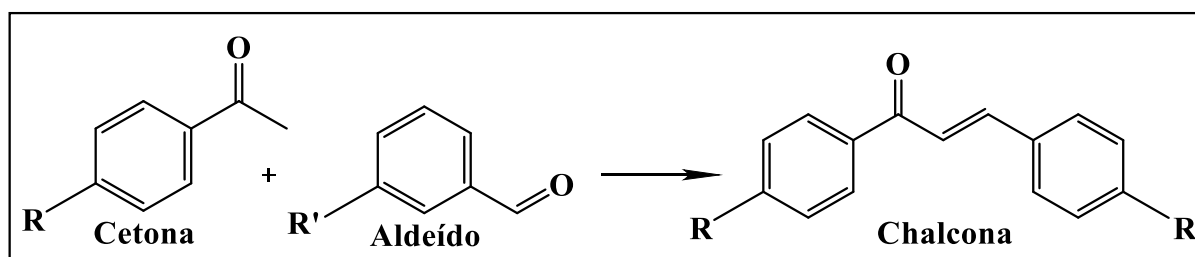
Conforme mencionado, esse resultado possivelmente está associado ao fato dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores sintetizados não estarem sendo ativos o suficiente para promover as reações de desidratação dos produtos isomerizados (frutose e xilulose), que por serem muito reativos, acabam se degradando em sub produtos e, como consequência, levam a uma diminuição na seletividade para HMF e furfural. Além disso, a razão entre os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted nos catalisadores sintetizados possivelmente não é a razão ideal para promover as reações de conversão direta da glicose em HMF e xilose em furfural, respectivamente. O qual é um parâmetro fundamental observado nos catalisadores bifuncionais na conversão da glicose e da xilose.<sup>62</sup>

### **5.3.2 Testes catalíticos de condensação entre cetonas e aldeídos para formação das chalconas**

As chalconas são conhecidas e importantes moléculas utilizadas na indústria farmacológica, sendo utilizada como molécula de partida para o desenho

de novos fármacos. A sua síntese é geralmente realizada em meio alcalino homogêneo (KOH ou NaOH, por exemplo) utilizando cetonas e aldeídos cíclicos contendo diferentes grupos funcionais e compostos orgânicos como solventes da reação.<sup>95,97,108,207,228,229</sup> Porém, embora amplamente difundida, a química das chalconas ainda é motivo de intenso estudo e pesquisa, principalmente com relação a busca por procedimentos de reação mais brandos e no desenvolvimentos de catalisadores heterogêneos que apresentem atividade semelhante aos resultados obtidos em meio homogêneo.<sup>95,97,108,207,228,229</sup> Nesse sentido, os fosfatos metálicos, óxidos de metal (IV) e óxidos de metal (IV) fosfatados se mostram potenciais candidatos para catalisar essa reação, principalmente pela sua atividade em promover reações de condensação,<sup>24,27-29,31,35,50-58,97</sup> e a elevada estabilidade dessa classe de materiais no meio reacional. Tornando possível a utilização desses materiais por vários reusos sem perda na atividade.<sup>4-8,23,25,31,114,120-123</sup>

Sendo assim, os fosfatos de Sn, Ti e Zr, óxidos de Sn, Ti e Zr e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatos, além dos SAPO-5, AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs sintetizados foram testados nas reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação das chalconas, conforme mostrado na **FIGURA 5-24**.



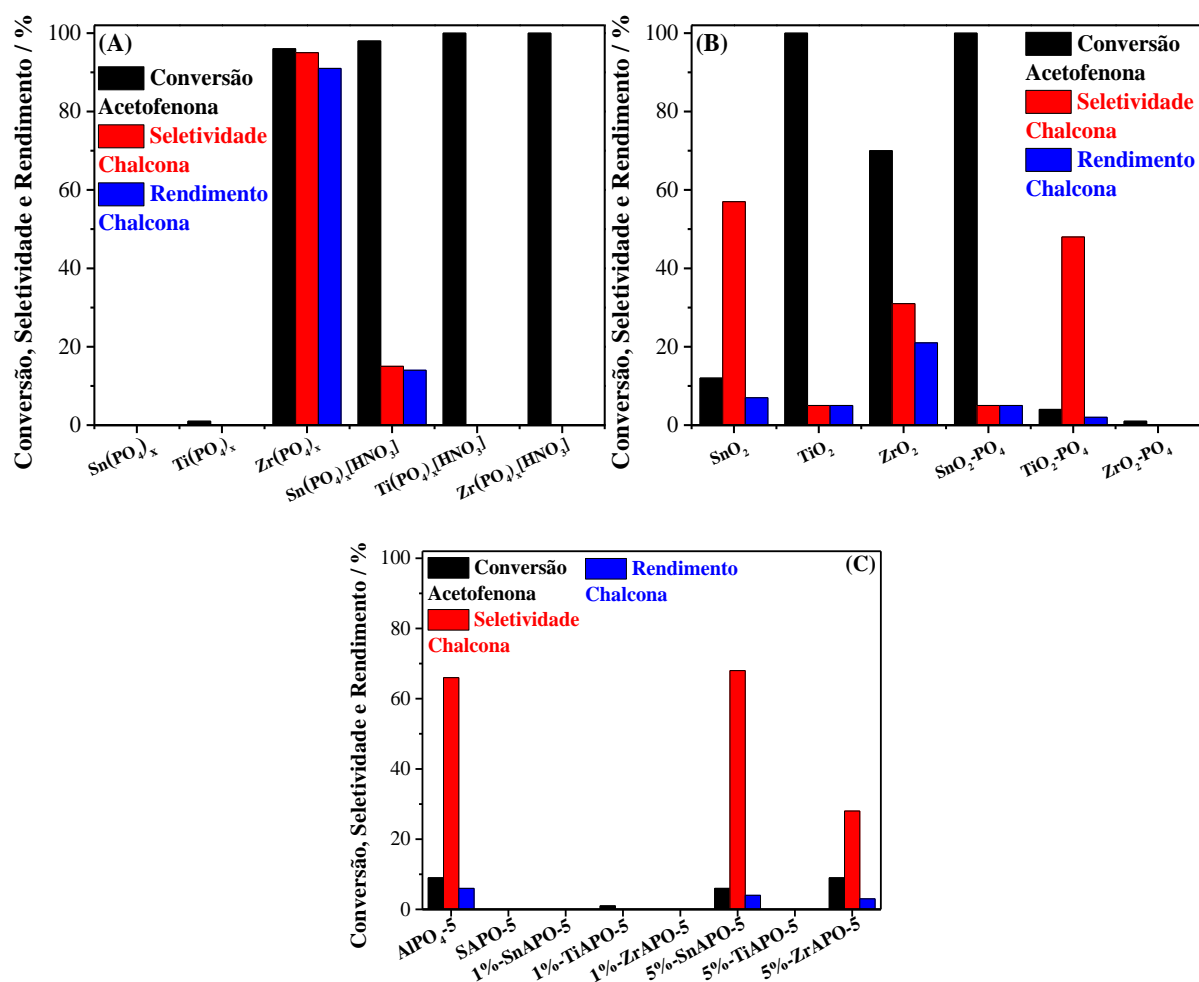
**FIGURA 5-24** – Ilustração da reação entre uma cetona e um aldeído para formação da chalcona.

Nos ensaios buscando avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados na síntese das chalconas diversos parâmetros como tipo e quantidade de catalisador, tempo de reação, classe e volume de solventes e a utilização de aldeídos e cetonas contendo diferentes substituintes foram variados. Sempre



buscando encontrar a condição de reação que levasse aos melhores rendimentos para a chalcona.

Sendo assim, em um primeiro momento foi realizado um *screening* testando todos os catalisadores sintetizados nas mesmas condições de reação, buscando avaliar o desempenho dos materiais sintetizados na síntese das chalconas. Para isso, foi utilizado tolueno (1 mL) como solvente da reação, 30 mmol % de catalisador durante 24 h de reação a uma temperatura de 90 °C, utilizando acetofenona (1 mmol) e benzaldeído (1 mmol) como precursores da reação. Os resultados obtidos nesses ensaios estão mostrados na **FIGURA 5-25** (A); (B) e (C).



**FIGURA 5-25** – Resultados de Conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para chalcona obtidos na reação entre acetofenona e benzaldeído utilizando (A) Fostatos e fostatos de Sn; Ti e Zr tratados com HNO<sub>3</sub>; (B) Óxidos

e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (C) SAPO-5;  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  e MAPOs (1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr). Dados da reação: 30 mmol % de catalisador; Tempo: 24 h; Temperatura: 90 °C; Solvente: tolueno (1 mL) e Acetofenona (1mmol) : Benzaldeído (1mmol).

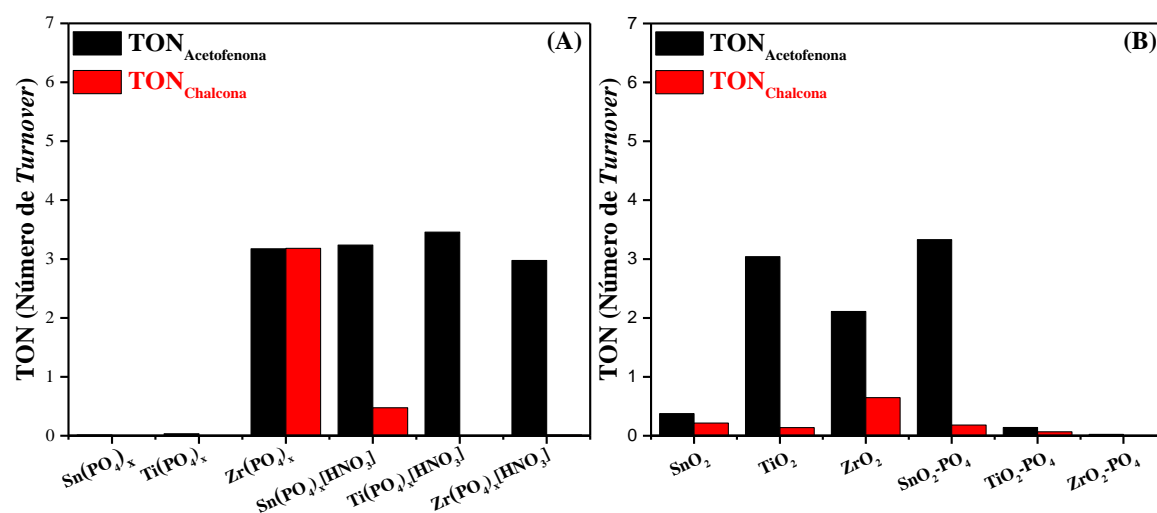
Com a análise dos resultados mostrados na **FIGURA 5-25 (A); (B)** e (C) fica evidente a maior atividade do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  na formação da chalcona frente aos demais catalisadores. O catalisador apresentou rendimento para a chalcona de 90 %, com seletividades de 93 % e conversão da acetofenona acima de 90 %. O  $\text{ZrO}_2$  foi o segundo catalisador mais ativo para promover a reação, porém os rendimentos para a chalcona foram cerca de 22 % ( com 30 % de seletividade), e 70 % de conversão da acetofenona [**FIGURA 5-25 (B)**]. O  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  também apresentou uma pequena atividade para formação da chalcona, com rendimentos na faixa de 15 % e conversão da acetofenona superior a 90 % [**FIGURA 5-25 (A)**]. Os  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , SAPO-5, 5%-SnAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 apresentarem rendimentos inferiores a 10 % [**FIGURA 5-25 (A), (B) e (C)**], enquanto que os demais catalisadores não apresentaram atividade para formação da chalcona.

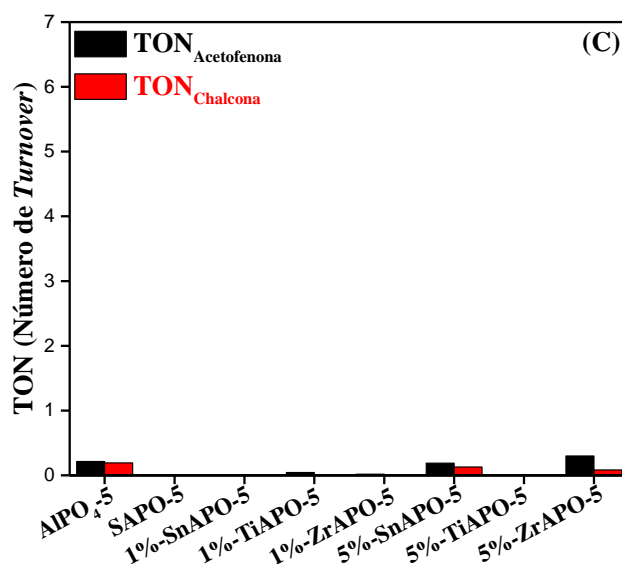
No geral, se observa nos primeiros ensaios realizados que o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  é o catalisador mais ativo para promover a reação entre todos os catalisadores testados. Porém, quando se correlaciona os resultados catalíticos obtidos com as propriedades dos catalisadores como, por exemplo, a concentração de sítios ácidos, área superficial ou presença de diferentes espécies de grupos fosfatos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ ) não é alcançado nenhuma correlação satisfatória. No entanto, uma tendência quanto a eletronegatividade do metal é observada.

Quando comparado ao Ti e Sn, o Zr é o elemento menos eletronegativo e que, conseqüentemente, apresenta um aumento do caráter iônico da ligação entre o metal e os grupos fosfatos. Essa condição acerca da

eletronegatividade do metal se sobrepõe, então, as propriedades como concentração de sítios ou área superficial do catalisador. Além disso, essa tendência também foi observada para esses catalisadores em reações de conversão da glicose para formação de HMF<sup>182</sup> e em reações de condensação Prins entre formaldeído e isobuteno para síntese de isopropeno.<sup>312</sup>

O Número de *Turnover* (TON) é outro importante parâmetro a ser considerado na comparação da atividade entre diferentes catalisadores, o qual leva em consideração a concentração de produto formado ou reagente consumido, a massa e os sítios ativos do catalisador utilizado. Contudo, a comparação do TON deve ser realizada quando os catalisadores foram testados nas mesmas condições de reação. Dessa forma, o TON de formação da chalcona ( $\text{TON}_{\text{chalcona}}$ ) e de consumo da acetofenona ( $\text{TON}_{\text{acetofenona}}$ ) foi calculado para o *screening* catalítico realizado, conforme mostrado na **FIGURA 5-26 (A), (B) e (C)**. É importante mencionar que embora tenha-se utilizado dois reagentes como materiais de partida (acetofenona e benzaldeído) nas mesmas concentrações molares, a acetofenona geralmente atua como o reagente limitante da reação e por conta disso o TON de consumo apenas da acetofenona está mostrado.





**FIGURA 5-26** – Comparação dos resultados de  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  e de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  para as reações de condensação entre acetofenona e benzaldeído para formação da chalcona em tolueno (1 mL) utilizando (A) Fosfatos, fosfatos tratados com  $\text{HNO}_3$ , óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (B) SAPO-5; AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs (1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr).

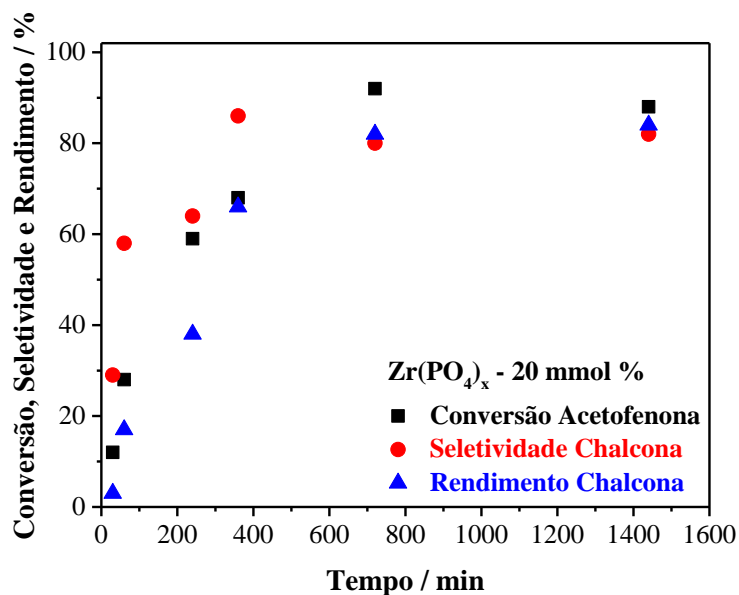
Conforme mostrado na **FIGURA 5-26 (A), (B) e (C)**, os resultados de  $\text{TON}_{\text{acetofenona}}$  e  $\text{TON}_{\text{chalcona}}$  mantém a mesma tendência dos resultados de conversão da acetofenona e de rendimento para a chalcona [**FIGURA 5-25 (A); (B) e (C)**]. Com o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  sendo muito superior aos demais catalisadores na atividade para formação da chalconas. Apresentando o maior  $\text{TOF}_{\text{Chalcona}}$  (próxima de 3,2) entre todos os catalisadores testados. Os  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$  apresentaram  $\text{TOF}_{\text{chalcona}}$  entre 0,5 – 0,6. Enquanto que os demais catalisadores com atividade para formar a chalcona,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , SAPO-5, 5%-SnAPO-5 e 5%-ZrAPO-5 apresentaram valores para o  $\text{TOF}_{\text{chalcona}}$  inferiores a 0,2. Sendo assim, os resultados de  $\text{TOF}_{\text{chalcona}}$  observados confirmam que nessas condições de reação o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  foi de fato o catalisador mais ativo da reação.

Com relação aos resultados de  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  [**FIGURA 5-26 (A), (B) e (C)**], os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$ , apresentam valores próximos ao observado para o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ , que foi de

cerca de 3,5, no entanto conforme discutido, não foi observado a formação da chalcona ( $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$ ) nesses catalisadores. Esse comportamento pode estar associado ao consumo do material de partida (acetofenona) para formação de sub produtos (como ácido benzóico, por exemplo), ou a formação de sub produtos oriundos de reações de polimerização da acetofenona e benzaldeído. Além disso, a ausência da chalcona nos produtos observados, aponta que esses catalisadores  $[\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3], \text{Ti}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3], \text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3], \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2]$  são pouco seletivos para formar a chalcona.

Diante dos resultados obtidos e visto a maior atividade do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  frente aos demais catalisadores nas reações de formação da chalcona, novos testes foram realizados buscando explorar as condições de reação, mantendo o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  como catalisador. Dessa forma, foram realizados ensaios catalíticos diminuindo para 20 mmol % a quantidade de  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  utilizado na reação. Buscando avaliar o efeito da redução de catalisador na atividade para formação da chalcona. Além disso, uma cinética da reação foi realizada, buscando avaliar também o comportamento do catalisador em função da variação do tempo de reação. Os demais parâmetros (1 mL de tolueno e 1 mmol Acetofenona + 1 mmol de benzaldeído) foram mantidos. Os resultados obtidos nesses ensaios estão mostrados na **FIGURA 5-27**.

Sendo assim, de forma resumida, nesses ensaios foram utilizados 20 mmol % de catalisador, 1 mL de tolueno como solvente. Mantendo a relação de acetofona e benzaldeído em 1 mmol. Os resultados obtidos estão mostrados na **FIGURA 5-27**.



**FIGURA 5-27** – Cinética da reação de formação da chalcona utilizando 20 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$ . Dados da reação: 20 mmol % de catalisador; Temperatura: 90 °C. Solvente: tolueno (1 mL) e 1mmol Acetofenona (1 mmol) : Benzaldeído (1 mmol).

Com base nos resultados obtidos com a cinética da reação (**FIGURA 5-27**) nota-se que a seletividade para a chalcona tem um máximo de cerca de 90 % com 360 min acompanhado por uma pequena queda, para cerca de 80 %, em tempos maiores de reação. Esse comportamento é associado a formação de uma pequena quantidade de subprodutos com tempos maiores de reação (como produtos de polimerização dos materiais precursores, por exemplo), o que acaba diminuindo a seletividade para a chalcona. Nota-se também, que os valores de conversão da acetofenona e de rendimento para a chalcona são muito próximos com 12 e com 24 h de reação (cerca de 83 – 85 % de rendimento).

Outro interessante resultado observado é que a redução de 20 para 30 mmol %, na quantidade de  $Zr(PO_4)_x$  utilizado na reação de não levou a perdas significativas no rendimento para a chalcona. Conforme pode ser acompanhado na **FIGURA 5-25 (A)** a utilização de 30 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$  resultou em rendimentos para chalcona de cerca de 90 %, e a redução para 20 mmol % na

quantidade de  $Zr(PO_4)_x$  empregado na reação levou a rendimentos para a chalcona de 83 – 85%. Resultado muito interessante, haja visto a possibilidade de diminuição na quantidade de catalisador utilizado na reação sem perdas nos rendimentos, e também, na possibilidade de redução para 12 h no tempo de reação sem comprometimento da atividade para formação da chalcona.

Dessa maneira, novos ensaios catalíticos foram realizados buscando explorar a utilização da menor quantidade possível de  $Zr(PO_4)_x$  sem perdas na atividade para formação da chalcona. Para isso, foram realizados ensaios empregando 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$  na reação. Além disso, outro parâmetro avaliado nessa série de experimentos foi a influência do volume de solvente empregado na reação. Aonde foram realizados ensaios utilizado apenas 0,7 mL de tolueno, suficiente para realizar a dispersão do catalisador e misturar o meio reacional e, também, utilizado um volume muito superior de tolueno (5 mL), além de manter o volume de 1 mL utilizado nos testes iniciais. Utilizando, em todos os testes, 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$  e 12 h de reação, visto que nesse tempo de reação resultados semelhantes aos obtidos com 24 h de reação já foram alcançados (vide **FIGURA 5-27**). Conforme resultados mostrados na **TABELA 5-11**.

**TABELA 5-11** – Resultados de conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para chalcona e de  $TOF_{Chalcona}$  e  $TOF_{Acetofenona}$  para as reações utilizando 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$  variando o volume de tolueno da reação. Dados da reação: Temperatura: 90 °C. Tempo: 12 h.

Tolueno / mL	Conversão acetofenona / %	Seletividade chalcona / %	Rendimento chalcona / %	TON (Número de <i>Turnover</i> )	
				$TON_{Chalcona}$	$TON_{Acetofenona}$
0,7 mL	80	98	79	54	55
1 mL	98	72	70	47	65
5 mL	61	95	58	38	40

Conforme pode ser observado na **TABELA 5-11**, a reação com 0,7 mL de tolueno apresentou menor conversão da acetofenona (80 %) se comparado a reação utilizando 1 mL do solvente (98 % de conversão da acetofenona). No entanto o rendimento para formação da chalcona no ensaio utilizando 0,7 mL de tolueno foi o maior entre todos os testes realizados (79 % de rendimento) utilizando 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$ . Enquanto que os rendimentos, para as reações com 1 e 5 mL de tolueno foram, de 70 e 58 %, respectivamente.

Os menores rendimentos na reação utilizando 5 mL de tolueno podem estar relacionados a diluição dos precursores devido ao drástico aumento do volume de solvente empregado na reação. Além disso, essa mudança na atividade em função da variação do volume de solvente utilizado na reação pode ser melhor visualizada observando os resultados de  $TON_{Chalcona}$  e  $TON_{Acetofenona}$ , que acompanham a mesma tendência observada nos resultados de conversão, seletividade e rendimento.

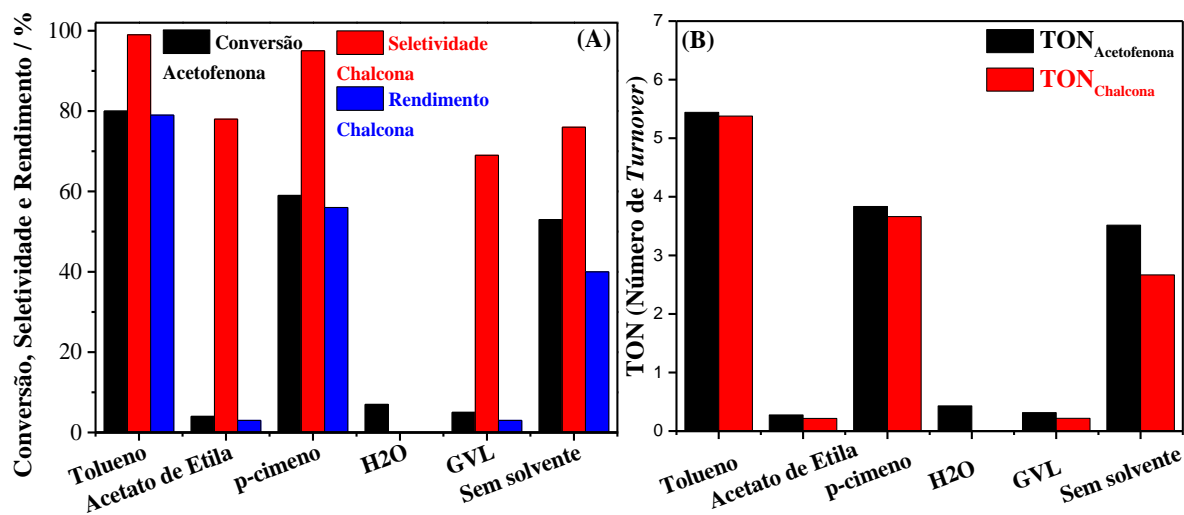
Nas reações utilizando 0,7; 1 e 5 mL de tolueno, o  $TON_{Chalcona}$  foi de 54, 47 e 38, respectivamente, comprovando a maior formação da chalcona no meio reacional contendo 0,7 mL de solvente. Já, no  $TON_{Acetofenona}$  foi de 55; 65 e 40 para as reações com 0,7; 1 e 5 mL de tolueno, respectivamente. Indicando que na reação com 1 mL de tolueno ocorreu um maior consumo da acetofenona, entretanto, uma menor formação da chalcona. Possivelmente devido a um aumento na formação de subprodutos (como produtos de polimerização, por exemplo). Com base nos resultados de variação do volume de solvente (**TABELA 5-11**), ficou evidente que nas condições estudadas a utilização de solvente é sim necessária para facilitar o transporte e contato dos reagentes até os sítios ativos do catalisador. Porém, um volume muito elevado de solvente acaba reduzindo a concentração dos materiais precursores e, conseqüentemente, as taxas de reações.<sup>105</sup> Ademais, um ponto ótimo foi encontrado com a utilização de 0,7 mL de tolueno, aonde os maiores rendimentos (79 %) e seletividades (98 %) para a chalcona foram observados.



Além disso, os resultados mostrados na **TABELA 5-11** mostram que a redução para 15 mmol % de  $Zr(PO_4)$  empregado na reação (utilizando 0,7 mL de solvente) levou a resultados semelhantes aos observados nas reações utilizando 30 e 20 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$  (**FIGURA 5-27**), que apresentaram rendimento para a chalcona de cerca de 83 – 90 % de. Mostrando, assim, a possibilidade de redução de 50 % na quantidade de catalisador empregado na reação sem perdas tão significativas nos rendimentos para a chalcona. Diante dos resultados observados quanto a redução na quantidade de catalisador, no volume de solvente e no tempo de reação utilizados nas reações para formação da chalcona, novos testes foram realizados buscando agora avaliar a utilização de outras classes de solvente para a reação.

Apesar do tolueno ter apresentado bons resultados como solvente nas reações de formação da chalcona, a diminuição na utilização de solventes derivados de fontes fósseis, ou de solventes com grau de toxicidade, como é o caso do tolueno,<sup>313</sup> é objeto de intenso estudo. Principalmente em se tratando do desenvolvimento de procedimentos mais brandos de reação e de síntese. Sendo assim, novas classes de solventes foram exploradas na reação (p-cimeno, gama valero lactona (GVL),  $H_2O$ , acetato de etila), mantendo as melhores condições reacionais encontradas até o momento: 0,7 mL de solvente, 15 mmol % de catalisador e 12 h de reação. Além de realizar um teste na ausência de solvente.

Os resultados obtidos nos ensaios variando a classe de solvente da reação estão mostrados na **FIGURA 5-28 (A)**. Enquanto que, na **FIGURA 5-28 (B)**, estão mostrados os valores de TON de consumo da acetofenona ( $TON_{Acetofenona}$ ) e de formação da chalcona ( $TON_{Chalcona}$ ) calculados para essa reação.



**FIGURA 5-28** – Resultados de (A) Conversão da Acetofenona; Seletividade e Rendimento para Chalcona e (B)  $\text{TON}_{\text{chalcona}}$  e  $\text{TON}_{\text{acetofenona}}$  obtidos nos ensaios variando a classe de solventes da reação. Dados da reação: 15 mmol % de  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$ ; tempo de reação: 12 h; temperatura de reação:  $90^\circ\text{C}$ ; Solvente: 0,7 mL.

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios variando o solvente utilizado na reação [FIGURA 5-28 (A)], nota-se dois promissores resultados quanto a utilização de p-cimeno como solvente, a qual apresentou 56 % de rendimento para a chalcona, com seletividade de 95 % e conversão da acetofenona de 60 %. E, também, na reação realizada na ausência de solvente, que apresentou rendimentos e seletividades para a chalcona de 40 e 76 %, respectivamente, com 53 % de conversão da acetofenona. Já, as reações em acetato de etila,  $\text{H}_2\text{O}$  e GVL apresentaram resultados pouco promissores, com rendimentos para a chalcona abaixo de 5 %.

Os resultados de  $\text{TON}_{\text{chalcona}}$  e  $\text{TON}_{\text{acetofenona}}$  [FIGURA 5-28 (B)], confirmam os promissores resultados observados utilizando o p-cimeno e no sistema sem solvente. Com valores de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  entre 3 – 3,5 e  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  próximo de 3,8. Além disso, os resultados utilizando esses dois sistemas (p-cimeno e sem solvente) se tornam ainda mais interessante pela possibilidade de substituição de um sistema que utiliza um solvente derivado de fonte fóssil e com grau de toxicidade, como é o caso do tolueno, por um sistema utilizando p-cimeno

que é considerado um solventes verde.<sup>314,315</sup> No caso da reação na ausência de solvente, a diminuição na utilização de reagentes e na geração de resíduos são dois principais fatores que tornam a exploração desses sistemas tão importante.

Contudo, os resultados obtidos nas reações em p-cimeno ou na ausência de solvente [FIGURA 5-28] apresentam menores rendimentos que as reações realizadas em tolueno nas condições de reação testadas. Dessa forma, novos testes foram realizados explorando a mudança de parâmetros da reação empregando o p-cimeno e sem solvente, buscando um aumento nos rendimentos para a chalcona, haja visto a importância do desenvolvimento de um sistema mais ameno de reação.

Assim sendo, em um primeiro momento foi explorado como o aumento do tempo de 12 para 24 h na reação realizada em p-cimeno iria afetar o rendimento para a chalcona. Mantendo em 15 mmol % a quantidade de  $Zr(PO_4)_x$  utilizada, utilizando acetofenona (1 mmol) e benzaldeído (1 mmol) como materiais de partida. Os resultados obtidos nesse ensaio estão mostrados na TABELA 5-12, aonde se encontra os resultados obtidos na reação utilizando tolueno (0,7 mL) nessas mesmas condições de reação, apenas para uma melhor comparação dos resultados.

**TABELA 5-12** – Resultados de conversão da acetofenona; seletividade e rendimento para a chalcona,  $TON_{chalcona}$  e  $TON_{acetofenona}$  para as reações utilizando p-cimeno e tolueno (0,7 mL). Dados da reação: Tempo de reação: 24 h; 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$ ; Solvente: 0,7 mL.

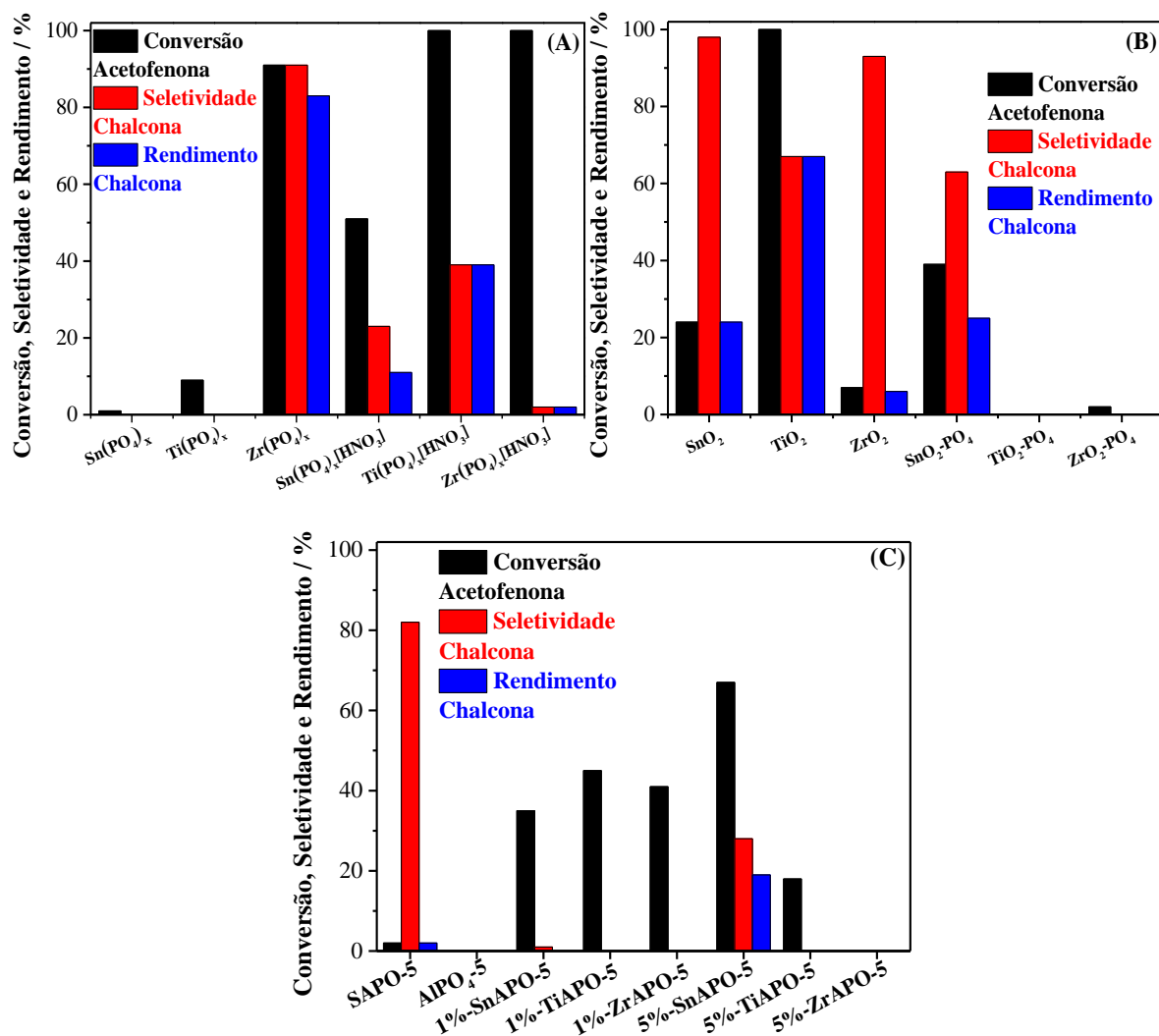
<b>Tempo de reação: 24 h</b>					
<b>Solvente (0,7 mL)</b>	<b>Conversão acetofenona / %</b>	<b>Seletividade chalcona / %</b>	<b>Rendimento chalcona / %</b>	<b>TON</b>	
				<b>TON chalcona</b>	<b>TON Acetofenona</b>
<b>Tolueno</b>	99	83	82	53	64
<b>p-cimeno</b>	91	91	83	60	64

Com o aumento de 12 para 24 h no tempo de reação em 0,7 mL de p-cimeno, os resultados obtidos são semelhantes as reações realizadas em tolueno nessa mesma condição (**TABELA 5-12**). Com rendimentos para a chalcona de 83 %, com 91 % de seletividade e 91 % de conversão da acetofenona. Analisando o  $TON_{Chalcona}$  e  $TON_{Acetofenona}$  entre as reações utilizando os dois solventes nota-se também uma semelhança nos resultados, com o  $TON_{Chalcona}$  para o sistema em p-cimeno e em tolueno apresentando valores de 60 e 53 (**TABELA 5-12**), respectivamente, enquanto o  $TON_{Acetofenona}$  ficou em 64 para a reação nos dois sistemas de solventes (**TABELA 5-12**). Mostrando, dessa forma, a possibilidade de mudança para um sistema reacional mais brando, utilizando o p-cimeno, sem perda na atividade para a formação da chalcona.

Dessa forma, visto a possibilidade da utilização do p-cimeno (0,7 mL) como solvente sem perda nos rendimentos para formação da chalcona, foi realizado um novo *screening* utilizando todos os catalisadores. Utilizando, dessa vez, 0,7 mL de p-cimeno como solvente, e 15 mmol % de catalisador, com 24 h de reação. Os resultados obtidos nesse *screening* está mostrado na **FIGURA 5-29 (A), (B) e (C)**.

Nas reações realizadas em p-cimeno [**FIGURA 5-29 (A), (B) e (C)**], o  $Zr(PO_4)_x$  continuou apresentando os maiores rendimentos para formação da chalcona entre todos os catalisadores testados. Aonde é observado rendimentos e seletividades para a chalcona de 83 e 91 %, respectivamente, com 91 % de conversão da acetofenona. Porém, diferentemente do que foi observado no *screening* realizado em tolueno, na reação em p-cimeno foi possível observar um aumento nos rendimentos para os demais catalisadores testados. Utilizando o  $TiO_2$ , por exemplo, foi observado rendimentos para a chalcona de 67 %, com 67 % de seletividade e 98 % de conversão da acetofenona. Enquanto que, utilizando o  $Ti(PO)_x[HNO_3]$  foram observados rendimentos para a chalcona na faixa de 40 %, com 40 % de seletividade e conversões da acetofenona superiores a 90 %

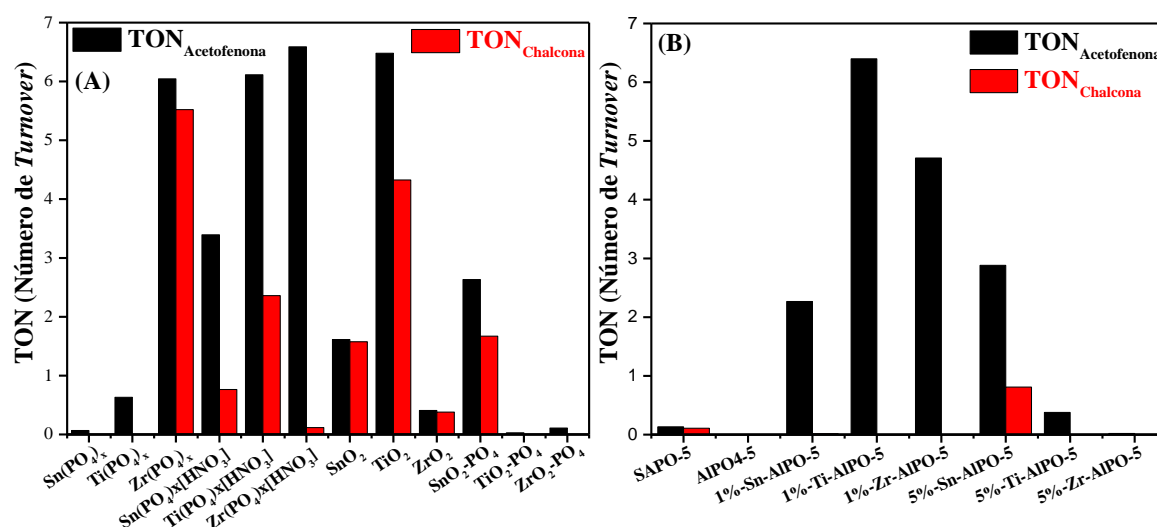
[FIGURA 5-29 (A)]. Rendimentos para chalcona entre 20 – 25 % foram obtidos utilizando os  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-PO}_4$  e 5%- $\text{SnAPO-5}$ . Os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x[\text{HNO}_3]$ ,  $\text{ZrO}_2$  e SAPO-5 também apresentaram atividade para formação da chalcona, porém com rendimentos inferiores a 10 % [FIGURA 5-29 (A), (B) e (C)].



**FIGURA 5-29** – Resultados de Conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para chalcona obtidos na reação entre acetofenona e benzaldeído utilizando (A) Fosfatos e fosfatos de Sn; Ti e Zr tratados com  $\text{HNO}_3$ ; (B) Óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (C) SAPO-5; AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs (M = 1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr). Dados da reação: 15 mmol % de catalisador; Tempo: 24 h; Temperatura: 90 °C; Solvente: p-cimeno (0,7 mL) e Acetofenona (1mmol) : Benzaldeído (1mmol).

Esse aumento na atividade dos catalisadores para promover a formação da chalcona, como o observado para o  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, pode estar associada a uma melhor dispersão do catalisador no meio reacional. Devido a menor quantidade de catalisador utilizado, que nesse teste foi de 15 mmol %, diferente dos 30 mmol % que tinha sido utilizado nos testes em tolueno.

O comportamento dos catalisadores no *screening* utilizando p-cimeno como solvente também foi comparado através de cálculos de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  e  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$ . Conforme mostrado na **FIGURA 5-30 (A) e (B)**.



**FIGURA 5-30** – Comparação dos resultados de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  e de  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  para as reações de condensação entre acetofenona e benzaldeído para formação da chalcona em p-cimeno (0,7 mL) utilizando (A) Fosfatos, fosfatos tratados com  $\text{HNO}_3$ , óxidos e óxidos de Sn; Ti e Zr fosfatados e (B) SAPO-5;  $\text{AlPO}_4$ -5 e MAPOs (M = 1 e 5 % de Sn; Ti ou Zr).

Assim como nos demais resultados discutidos, os resultados de  $\text{TON}_{\text{chalcona}}$  e  $\text{TON}_{\text{acetofenona}}$  calculados para os ensaios em p-cimeno [**FIGURA 5-30 (A) e (B)**], seguem a mesma tendência dos resultados de rendimento, conversão e seletividade observados na reação. Com o  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  apresentando os

maiores valores de  $\text{TON}_{\text{Chalcona}}$  dentre todos os catalisadores testados (próximo a 6), seguido pelo  $\text{TiO}_2$  (4,5) e pelo  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x\text{HNO}_3$ , com valores próximos a 2,5.

Valores altos de  $\text{TON}_{\text{Acetofenona}}$  (iguais ou superiores a 3,5) são observados para praticamente todos os fosfatos [exceto os  $\text{Sn}(\text{PO}_4)_x$  e  $\text{Ti}(\text{PO}_4)_x$ ], óxidos e óxidos fosfatados testados. Possivelmente devido o consumo da acetofenona em a reações de degradação, haja visto a baixa formação da chalcona para esses materiais. De forma geral, os resultados utilizando p-cimeno como solvente da reação mostraram ótimos resultados, evidenciando a possibilidade da utilização de um solvente verde sem perda de rendimentos na formação da chalcona. Conforme discutido acerca dos resultados obtidos nas reações variando o tipo de solvente utilizado [**FIGURA 5-28 (A) e (B)**] a reação na ausência de solvente também apresentou promissores resultados, com rendimentos para a chalcona de 40 %. Tornando interessante um estudo mais aprofundado desse sistema de reação, com a finalidade de aumento nos rendimentos para chalcona. Sendo assim, ensaios catalíticos foram realizados aumentando para 24 h o tempo de reação e variando a razão entre acetofenona (A) e benzaldeído (B). Conforme resultados mostrados na **TABELA 5-13**.

Pela análise dos resultados obtidos com a variação da razão entre acetofenona (A) e benzaldeído (B), nota-se que o aumento de 12 para 24 h no tempo de reação não levou grandes mudanças na conversão, seletividade e rendimento da reação, os quais se mantiveram próximos de 53; 76 e 40 %, respectivamente (**TABELA 5-13, Exp. 2**). Porém, a variação da razão A : B levou a mudanças mais significativas nos resultados obtidos.

A utilização de um excesso de acetofenona (2A:1B) [**TABELA 5-13, Exp. 3**], por exemplo, levou a uma queda na conversão do reagente limitante, no caso o benzaldeído, para 49 %. Acompanhado de uma diminuição para 57 % na seletividade e para 28 % no rendimento para a chalcona. Essa queda na seletividade e rendimento para a chalcona pode estar associado a dois fatores, no primeiro pode-se atribuir a auto condensação entre duas moléculas da acetofenona

no meio reacional, devido ao excesso do reagente no meio reacional. O qual é promovido pelo ataque do enol (proveniente da cetona) recém formado, ao  $\alpha$ -H de outra molécula de acetofenona, levando a uma diminuição nas taxas de reação de condensação entre o enol formado e o aldeído. Outro fator que pode explicar essa queda no rendimento para a chalcona nesse sistema é a degradação do produto formado

**TABELA 5-13** – Resultados de conversão da acetofenona; seletividade e rendimento para a chalcona, nas reações variando a concentração dos materiais de partida na ausência de solvente. Dados da reação: 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$ ; sem solvente. Tempo de reação: 12 e 24 h.

Exp.	Razão A:B <sup>a</sup>	Tempo / h	Conversão / % <sup>b</sup>	Seletividade chalcona / % <sup>b</sup>	Rendimento chalcona / % <sup>b</sup>
1	1A:1B		53	76	40
2	1A:1B	24	69	56	39
3	2A:1B	24	49	57	28
4	1A:2B	24	97	89	87
5	1A:5B	24	84	64	54

**a:** Razão em mmol Acetofenona (A) : Benzaldeído (B); **b:** Cálculo baseado no reagente limitante.

Já, utilizando um pequeno excesso de benzaldeído no meio reacional (1A : 2B) foram obtidos os maiores rendimentos para a chalcona (87 %), com conversão da acetofenona e seletividade para a chalcona de 97 e 89 %, respectivamente (**TABELA 5-13, Exp. 4**). Fato que também pode ser explicado pelo mecanismo envolvido na reação. Uma vez que, com uma menor concentração de acetofenona no meio reacional, todo o enol recém formado acaba atacando as moléculas de benzaldeído. Não ocorrendo a auto condensação entre



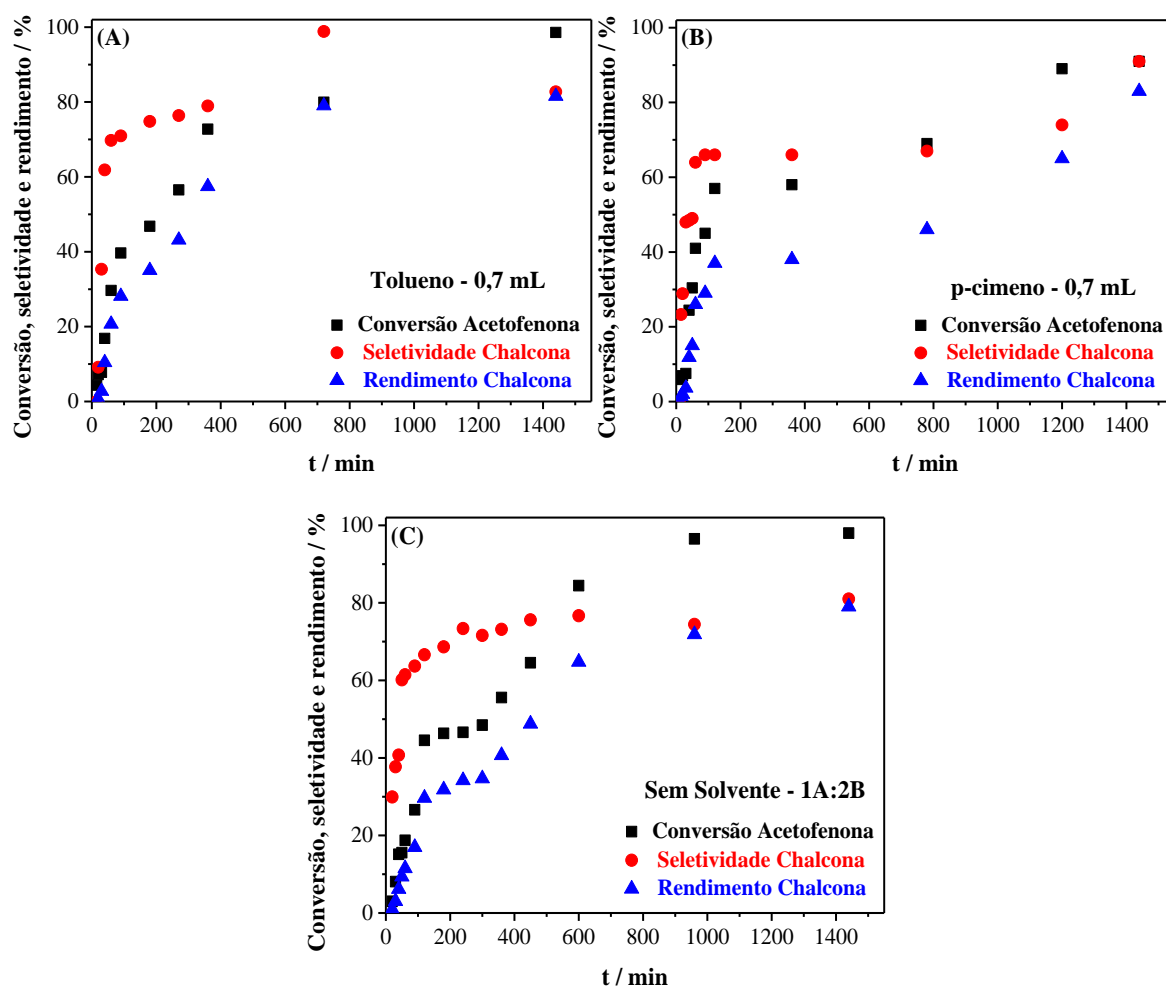
as moléculas de cetona aumentando, conseqüentemente, a taxa de formação da chalcona. Além disso, devido o aldeído possuir um H menos ácido que o  $\alpha$ -H da acetofenona, a sua auto condensação é desfavorecida.

Porém, com o drástico aumento do volume de benzaldeído no sistema (1A : 5B) obteve-se uma diminuição para 54 % no rendimento para a chalcona (**TABELA 5-13, Exp. 5**). Esse comportamento já foi relatado na literatura e é associado ao fato do grande excesso de benzaldeído atuar bloqueando os sítios ativos do catalisador, além disso, o grande excesso de benzaldeído acaba diluindo da acetofenona no meio reacional. O que dificulta o contato das moléculas da cetona com os sítios ativos do catalisador, levando ao menor rendimento para o produto de condensação.<sup>97</sup> Dessa forma, foi observado que um pequeno excesso de benzaldeído (1A:2B) [**TABELA 5-13, Exp. 4**] é necessário para aumentar os rendimentos para a chalcona. Além disso, foi observado a possibilidade da obtenção de elevados rendimentos para a chalcona (84 %) utilizando um sistema de reação sem solvente, que do ponto de vista ambiental e econômico é extremamente desejável.

Como relatado até agora, o  $Zr(PO_4)_x$  foi o catalisador mais ativo para promover a reação de formação da chalcona nas diferentes condições de solventes testados, apresentando rendimentos para a chalcona que se assemelham aos obtidos em meios homogêneos utilizados classicamente para a síntese do produto.<sup>87-93</sup> Além disso, foi observado que 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$  apenas 0,7 mL de solvente foram os melhores parâmetros para a síntese, aonde rendimentos entre 80 – 85 % foram alcançados, ademais, foi possível observar que a utilização de sistemas mais brandos de síntese, mediante a utilização de solventes verdes ou na ausência de solvente, não levou a perdas significativas no rendimento para a chalcona.

Dessa forma, uma nova etapa do trabalho se deteve em avaliar a Frequência de *Turnover* (TOF) inicial de formação da chalcona e de consumo da acetofenona,  $TOF_{chalcona}$  e  $TOF_{acetofenona}$ , respectivamente, nos três melhores

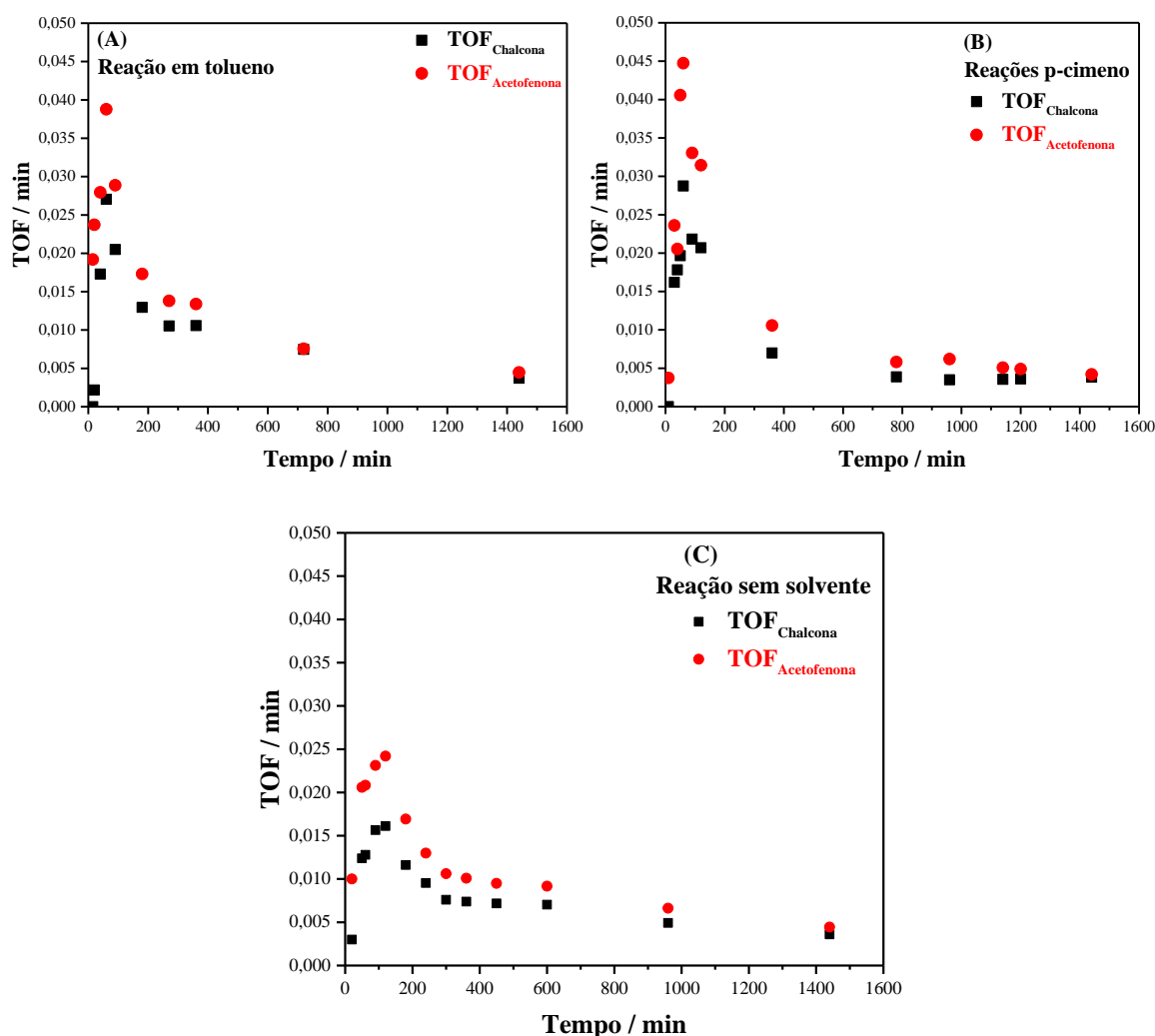
sistemas de reação observados (tolueno, *p*-cimeno e na ausência de solvente). Justamente por o TOF ser um importante parâmetro que determina a concentração de produto formado ou de reagente consumido por sítio ativo do catalisador em uma unidade de tempo.<sup>316</sup> Sendo assim, inicialmente foram realizadas cinéticas da reação utilizando tolueno, *p*-cimeno e na ausência de solvente. As quais estão mostradas na **FIGURA 5-31 (A), (B) e (C)**.



**FIGURA 5-31** – Cinética das reações de formação da chalcona utilizando (A) tolueno (0,7 mL); (B) *p*-cimeno (0,7 mL) e (C) reação realizada na ausência de solvente. Dados da reação:  $Zr(PO_4)_x$  15 mmol %; Temperatura da reação: 90 °C.

Com a análise das cinéticas obtidas [FIGURA 5-31 (A), (B) e (C)], nota-se valores de conversão da acetofenona, seletividade e rendimento para a chalcona semelhante para os três sistemas de reação testados. Além disso, a curva

das cinéticas é outra similaridade observada nos sistemas em tolueno, p-cimeno e sem solvente. Aonde é observado um aumento quase que linear do consumo da acetofenona e da formação da chalcona até cerca de 12 h de reação. Após esse tempo, as reações realizadas em tolueno e na ausência de solvente procedem de forma mais lenta, não havendo grandes diferenças nos valores observados com 12 e 24 h de reação. Enquanto que na reação em p-cimeno nota-se um aumento contínuo na conversão, seletividade e rendimento até o tempo máximo de 24 h de reação [FIGURA 5-31 (A), (B) e (C)]. De posse dos cálculos de TOF e dos resultados obtidos nas cinéticas da reação, foram montados os gráficos de TOF vs Tempo. Os quais estão mostrados na FIGURA 5-32 (A), (B) e (C).

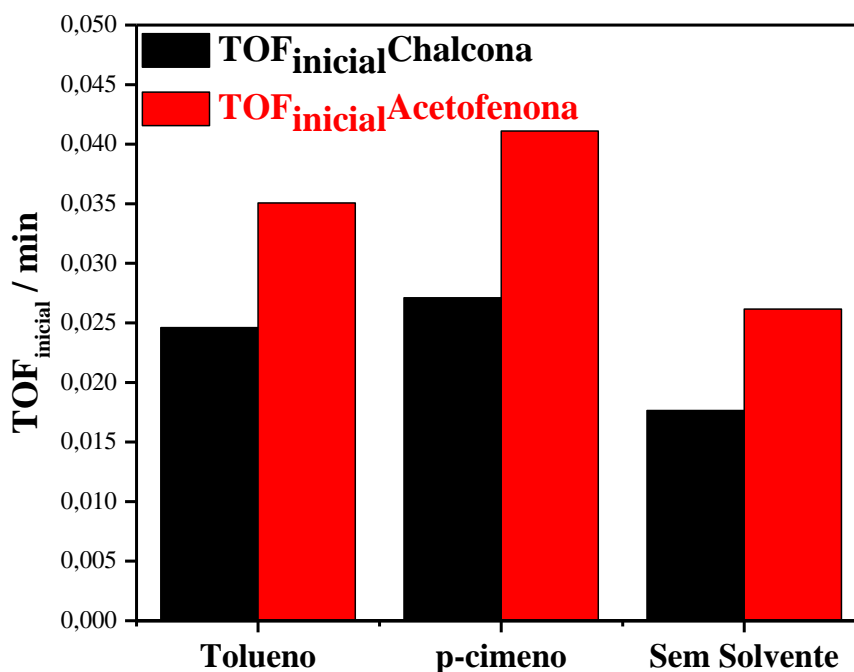


**FIGURA 5-32** – Gráficos de TOF vs Tempo calculado para as cinéticas das reações em (A) 0,7 mL tolueno; (B) 0,7 mL de p-cimeno e (C) sem solvente.

Conforme observado na **FIGURA 5-32 (A), (B) e (C)**, as reações realizadas em tolueno, p-cimeno e na ausência de solvente apresentam um perfil de reação que é caracterizado por um aumento quase que linear do  $\text{TOF}_{\text{Chalcona}}$  e  $\text{TOF}_{\text{Acetofenona}}$  nos tempos iniciais de reação até um ponto máximo. Após atingido esse ponto máximo, nota-se uma diminuição de ambos os TOF seguido de uma estabilização. Esse aumento linear do TOF seguido de diminuição e, posteriormente, estabilização é associado na literatura a etapas de indução e ativação do catalisador, seguido pela sua estabilização.<sup>316-318</sup>

Com base nos gráficos de TOF vs Tempo foi, então, determinado o TOF inicial de formação da chalcona e de consumo da acetofenona ( $\text{TOF}_{\text{inicialChalcona}}$  e  $\text{TOF}_{\text{inicialAcetofenona}}$ , respectivamente). A determinação desses valores foi realizada através de cálculos de regressão linear (mostrados no **Anexo 9.9**) na faixa de conversão da acetofenona entre 30 – 60 %. Os resultados obtidos estão mostrados na **FIGURA 5-33**.

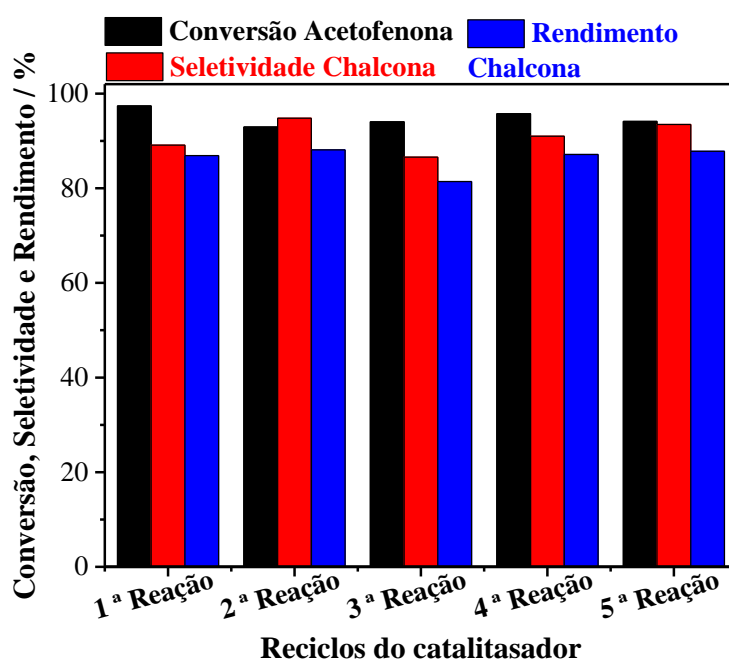
Através da comparação dos  $\text{TOF}_{\text{inicialChalcona}}$  (**FIGURA 5-33**) foi possível observar valores de muito próximos para todos os sistemas em tolueno e p-cimeno, que apresentaram valores entre 0,025 e 0,030  $\text{min}^{-1}$ , enquanto que o  $\text{TOF}_{\text{inicialChalcona}}$  no sistema sem solvente foi de 0,017. Os resultados de  $\text{TOF}_{\text{inicialAcetofenona}}$  mostraram também valores muito próximos para os três sistemas testados, com os resultados da reação em tolueno e p-cimeno ficando entre 0,035 – 0,040  $\text{min}^{-1}$  e o sistema sem solvente apresentando valores de 0,030  $\text{min}^{-1}$ .



**FIGURA 5-33** – Resultados do TOF<sub>inicial</sub>Chalcona e TOF<sub>inicial</sub>Acetofenona inicial obtidos nas reações de formação da chalcona utilizando p-cimeno (0,7 mL); tolueno (0,7 mL) e no teste catalítico na ausência de solvente.

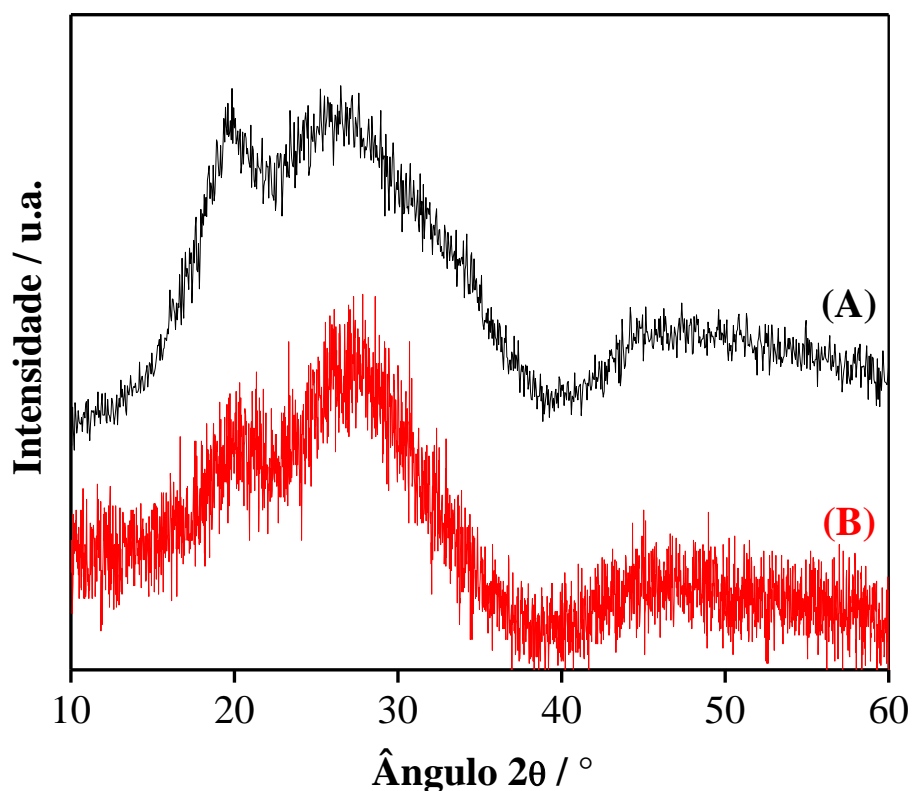
Esses resultados obtidos com os cálculos de TOF inicial de consumo da acetofenona ou de formação da chalcona salientam os promissores resultados obtidos com a utilização de sistemas mais amenos de reação (sem solvente ou em p-cimeno). Uma vez que utilizando esses sistemas mais brandos não foi observado diminuições significativas nas velocidades iniciais de formação da chalcona ou de consumo da acetofenona, mostrando que a utilização desse tipo de sistema não afeta a velocidade de formação da chalcona.

Outra importante propriedade requerida para a aplicação de um catalisador sólido é sua capacidade de reuso em um meio reacional sem perda da sua atividade mediante os ciclos. Sabendo disso, e aliando com os resultados obtidos mediante as reações de variação da classe de solventes, foram realizados testes de reuso no  $Zr(PO_4)_x$ , utilizando 0,7 mL de p-cimeno como solvente da reação. Com os resultados obtidos mostrados na **FIGURA 5-34**.



**FIGURA 5-34** – Teses de reciclo do  $Zr(PO_4)_x$  para a reação em p-cimeno (0,7 mL) por 24 h e utilizando 15 mmol % de catalisador.

Com os resultados mostrados na **FIGURA 5-34**, fica evidenciado a capacidade de reuso do  $Zr(PO_4)_x$  sem diminuição de sua atividade. Conforme observado, o catalisador foi reutilizado por 5 vezes e não foi relatado perda de sua atividade, com a conversão, seletividade e rendimento para a chalcona se mantendo em 95; 89 e 87 %, respectivamente. Além disso, a estrutura do catalisador não sofreu nenhuma alteração com após os 5 reusos, conforme confirmado pelo resultado de DRX mostrado na **FIGURA 5-35**. Em que o difratograma de raios X obtidos para o  $Zr(PO_4)_x$  antes de ser testado na reação e após os 5 testes de reuso se manteve muito semelhante. Além disso, o procedimento utilizado para separação e recuperação do  $Zr(PO_4)_x$  da mistura reacional foi uma simples etapa de centrifugação e secagem a 100 °C do material. Não sendo necessárias etapas complexas envolvendo, por exemplo, calcinação a altas temperaturas para regeneração do catalisador.



**FIGURA 5-35** – Comparação dos difratogramas de raios X (DRX) do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  (A) antes das reações de formação da chalcona e (B) do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  após 5 testes de reciclo.

Com os testes de reciclo do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  ficou clara a possibilidade de reuso do material por vários ciclos sem perda da atividade catalítica ou a modificação de sua estrutura. Além disso, o procedimento de recuperação do catalisador foi simples, evidenciando a viabilidade de utilização desse material nas reações para formação da chalcona.

A atividade do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  como catalisador também foi avaliada utilizando cetonas e aldeídos contendo diferentes substituintes como materiais de partida. Além de avaliar o desempenho do  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_x$  para catalisar as reações utilizando os materiais de partida contendo diferentes substituintes, essa investigação é importante pois a obtenção de chalconas contendo diferentes grupos substituintes flexibilizaria as possibilidades de sua funcionalização quando necessário.

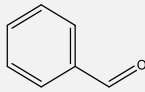
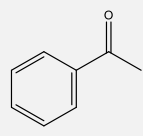
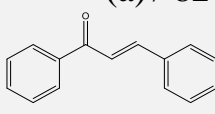
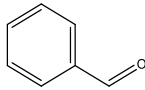
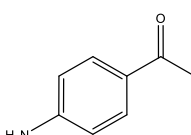
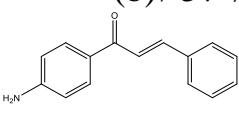
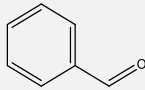
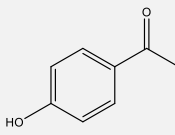
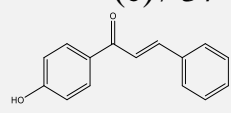
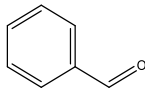
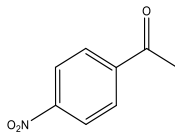
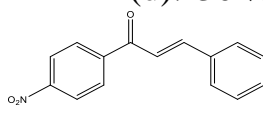
Sendo assim, na **TABELA 5-14** estão mostrados os resultados obtidos utilizando cetonas contendo diferentes substituintes, mantendo o benzaldeído como fonte de aldeído da reação. Em todos os ensaios de variação foram utilizados 15 mmol % de  $Zr(PO_4)_x$ .

Na **TABELA 5-14, entrada 1**, está mostrado novamente o rendimento obtido na reação padrão utilizando o benzaldeído e acetofenona como materiais precursores apenas para uma melhor comparação. Aonde é possível observar que os rendimentos para a chalcona foram de 82 %. Utilizando cetonas com grupamentos  $NH_2$ ;  $OH$  e  $NO_2$ , **entradas 2; 3 e 4, TABELA 5-14**, respectivamente, nota-se uma queda no rendimento para valores abaixo de 60 %. A utilização da cetona contendo grupo  $NH_2$  na posição *para* (**TABELA 5-14, entrada 2**) apresentou o maior rendimento dentre todos os ensaios utilizando as cetonas substituídas, com 57 % de rendimento para a chalcona substituída (**b**). Enquanto que, a utilização de cetonas contendo grupamentos  $OH$  e  $NO_2$  (**TABELA 5-14, entrada 3 e 4**, respectivamente) levaram a rendimentos entre 30 e 40 % para a formação das chalconas (**c**) e (**d**), respectivamente

Esses resultados sugerem que a utilização de uma cetona com forte grupo doador, como é o caso da 4-Aminoacetofenona, favorece a formação do intermediário enolato. O qual é o responsável pelo ataque a carbonila do aldeído que leva a condensação, posteriormente, das duas moléculas para formar a chalcona.



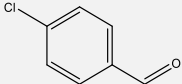
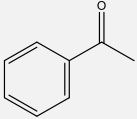
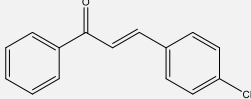
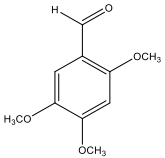
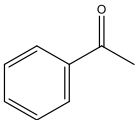
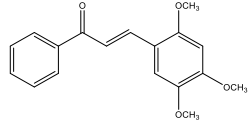
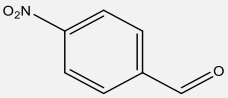
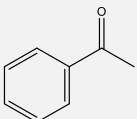
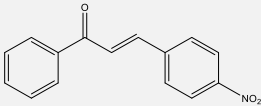
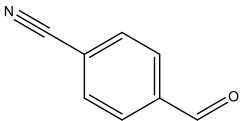
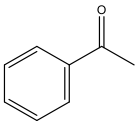
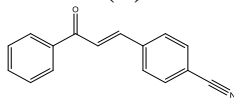
**TABELA 5-14** – Resultados dos testes catalíticos utilizando cetonas com diferentes grupos funcionais. Dados da reação: Temperatura: 90 °C, tempo: 24 h; Catalisador: 15 mmol %  $Zr(PO_4)_x$ ; Solvente: Tolueno (0,7 mL). Rendimentos calculados por RMN- $H^1$ .

Entrada	Aldeído	Cetona	(Produto) / Rendimento %
1 <sup>a</sup>	Benzaldeído 	Acetofenona 	(a) / 82 % 
2	Benzaldeído 	Aminoacetofenona 	(b) / 57 % 
3	Benzaldeído 	hidroxiacetofenona 	(c) / 37 % 
4	Benzaldeído 	4-Nitroacetofenona 	(d) / 30 % 

<sup>a</sup>: rendimento calculado por GC-MS

A utilização de aldeídos contendo diferentes grupos funcionais, mantendo a acetofenona como cetona da reação, também foi avaliada e os resultados obtidos estão mostrados na **TABELA 5-15**.

**TABELA 5-15** - Resultados dos testes catalíticos utilizando Acetofenona como cetona e aldeídos contendo diferentes grupos funcionais. Dados da reação: Temperatura: 90 °C, tempo: 24 h; Catalisador: 15 mmol %  $Zr(PO_4)_x$ ; Solvente: Tolueno (0,7 mL). Rendimentos calculados por RMN- $H^1$ .

Entrada	Aldeído	Cetona	(Produto) / Rendimento %
5	4-Clorobenzaldeído 	Acetofenona 	(e) / 42 % 
	2,4,5- Trimetoxibenzaldeído 	Acetofenona 	(f) / 69% 
7	4- Nitrobenzaldeído 	Acetofenona 	(g) / 57 % 
8	4-Cianobenzaldeído 	Acetofenona 	(h) / 86 % 

Com a utilização dos aldeídos com grupamentos 2,4,5 O-CH<sub>3</sub>; NO<sub>2</sub> e ciano, entradas **6**, **7** e **8**, **TABELA 5-15**, respectivamente, se observa rendimentos para formação de chalconas substituídas acima de 57 %. Chegando a resultados semelhantes aos obtidos na reação utilizando acetofenona e benzaldeído como precursores, acima de 80 %. Utilizando o 2,4,5-Trimetoxibenzaldeído, **entrada 6**, se observa rendimentos para formação do

produto **(f)** de 69 %. Enquanto, a utilização de 4-Nitrobenzaldeído e de 4-Cianobenzaldeído, **entradas 7 e 8, TABELA 5-15**, respectivamente, levaram a rendimentos para formação das chalconas substituídas **(h)** e **(i)** de 57 e 86 %, respectivamente. Mostrando, assim, que a utilização de um aldeído com forte grupo retirador de elétrons, como é o caso do 4-Cianobenzaldéido, apresenta os melhores rendimentos para promover a formação da chalcona. Esse resultado possivelmente está associado ao fato do grupamento ciano estar deslocando os elétrons da molécula para a posição *para*. Deixando, assim, a carbonila do aldeído mais susceptível ao ataque do intermediário enolato da cetona. Promovendo, conseqüentemente, uma maior taxa de condensação do íon enolato com o aldeído para formação da chalcona.

De modo geral, embora tenha-se observado menores rendimentos para chalcona, se comparado a reação utilizando acetofenona e benzaldeído como precursores, a utilização do  $Zr(PO_4)_x$  promoveu de forma eficiente a obtenção de diferentes chalconas substituídas. Esse resultado torna o trabalho ainda mais promissor, uma vez que abre a possibilidade da utilização desse catalisador para síntese de chalconas substituídas contendo diferentes propriedades biológicas e farmacológicas.

## 6 CONCLUSÃO

Conforme observado, a síntese dos fosfatos, óxidos e óxidos de Sn, Ti e Zr fosfatados foi realizada através de uma simples metodologia que envolveu procedimentos de precipitação do precursor metálico. Com isso, as caracterizações mostraram que os materiais obtidos se assemelham a oxifosfatos metálicos e a óxidos metálicos fosfatados. Além disso, toda essa classe de catalisadores apresentou acidez, que é uma importante característica para aplicações catalíticas.

Além disso, também foi desenvolvido com eficiência um procedimento de síntese de aluminofosfatos ácidos bifuncionais com estrutura zeolítica modificados com Sn, Ti e Zr (MAPOs), contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Aonde estruturas contendo unicamente a topologia AFI foram obtidas, com o heteroátomos coordenado tetraedricamente a estrutura do aluminofosfato.

A atividade de todos os materiais sintetizados foi testada em duas diferentes reações químicas. Na conversão de glicose e xilose, buscando a formação de HMF e furfural, respectivamente, e nas reações de condensação entre cetonas e aldeídos para formação da chalcona. Sendo assim, foi observado que, nas condições de síntese utilizadas, os catalisadores apresentaram atividade para conversão da glicose ou da xilose, porém foram pouco seletivos para promover a formação do HMF ou do furfural. Com resultados medianos, quando comparados a resultados já mostrados na literatura.

Contudo, ótimos resultados foram observados nas reações de condensação entre aldeídos e cetonas para formação da chalcona. Com destaque para o  $Zr(PO_4)_x$ , que apresentou rendimentos para a chalcona superiores a 80 %, que são semelhantes aos obtidos em sistemas que utilizam catalisadores homogêneos alcalinos. Além disso o catalisador se mostrou muito estável, com sua estrutura e atividade se mantendo inalterada por 5 reusos, com um procedimento de recuperação do catalisador muito simples. Outro destaque do

trabalho foi a realização da reação de formação da chalcona em de *p*-cimeno ou na ausência de solvente sem comprometimento da velocidade inicial de formação da chalcona ou de consumo da acetofenona, mostrando a possibilidade de utilização de sistemas mais brandos de reação sem comprometimento da atividade dos catalisadores. Além disso, o  $Zr(PO_4)_x$  também foi ativo para catalisar as reações de condensação utilizando aldeídos e cetonas contendo diferentes grupos funcionais, o que é muito promissor, haja visto a possibilidade de síntese de chalconas contendo propriedades farmacológicas específicas utilizando o  $Zr(PO_4)_x$  sintetizado como catalisador.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras para o aprimoramento e continuação do trabalho podem ser divididas tópicos distintos. No primeiro tópico pode-se destacar o aprimoramento da caracterização dos catalisadores empregados nas reações de conversão da glicose e da xilose e, num segundo tópico, no emprego dos catalisadores sintetizados em diferentes reações catalíticas.

### 7.1 Tópico 1: Caracterização dos catalisadores

Em relação a conversão dos açúcares, novas caracterizações buscando um melhor entendimento quanto a natureza e concentração dos sítios ácidos (Lewis e Brønsted) e, também, quanto ao tamanho e distribuição de poros, iriam auxiliar o entendimento dos resultados obtidos nas reações de conversão da glicose e da xilose. O que possibilitaria uma discussão mais aprofundada acerca dos dados observados nos ensaios catalíticos e as propriedades dos catalisadores.

### 7.2 Tópico 2: Ensaios catalíticos

Outro tópico passível de ser abordado, e que se mostra muito promissor, é o emprego do  $Zr(PO_4)_x$  como catalisador para promover a formação de chalconas contendo propriedades farmacológicas específicas. Visto que o  $Zr(PO_4)_x$  mostrou atividade para promover as reações de condensação entre cetonas e aldeídos contendo diferentes grupos funcionais.

Além disso, o emprego dos catalisadores sintetizados em diferentes reações envolvendo a conversão da biomassa também se mostra um promissor campo a ser explorado. Nesse sentido, a esterificação do ácido oleico para formação do biodiesel é uma importante reação em que os materiais sintetizados se mostram promissores catalisadores para promover a reação.

## 8 REFERÊNCIAS

- (1) Farnetti, E.; Monte, R. Di; Kašpar, J. HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS. In *INORGANIC AND BIO-INORGANIC CHEMISTRY – Vol. II*.
- (2) Wang, Z.; Jiang, Y.; Baiker, A.; Huang, J. Pentacoordinated Aluminum Species: New Frontier for Tailoring Acidity-Enhanced Silica–alumina Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00459>.
- (3) Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- (4) Lyon, C. J.; Sarsani, V. R.; Subramaniam, B. 1-Butene + Isobutane Reactions on Solid Acid Catalysts in Dense CO<sub>2</sub>-Based Reaction Media: Experiments and Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (16), 4809–4814.
- (5) Liu, Y.; Guan, Y.; Li, C.; Lian, J.; Joo Gan, G.; Lim, E. C.; Kooli, F. Effect of ZnO Additives and Acid Treatment on Catalytic Performance of Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> for n-C<sub>7</sub> Hydroisomerization. *J. Catal.* **2006**, *244* (1), 17–23.
- (6) Rosenberg, D. J.; Bachiller-Baeza, B.; Dines, T. J.; Anderson, J. A. Nature of Surface Sulfate Species and the Generation of Active Sites on Silica–Zirconia Mixed-Oxide Catalysts. *J. phys. chem. B* **2003**, *107* (27), 6526–6534.
- (7) Altass, H. M. Mesoporous Metal ( IV ) Phosphates as High Performance Acid Catalysts for the Synthesis of Photochromic Bis-Naphthopyran via Claisen Rearrangement. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, *117* (2), 745–759. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0963-8>.
- (8) Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; Germany, 1992.
- (9) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Martí, L. Process Intensification with Bifunctional Heterogeneous Catalysts: Selective One-Pot Synthesis of 2'-

- Aminochalcones. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 157–166. <https://doi.org/10.1021/cs5011713>.
- (10) Friend, C. M.; Xu, B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (3), 517–521. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00510>.
- (11) Breslow, R. Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes: Catalysis by Design. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28* (3), 146–153.
- (12) Gardner, R. The Outlook for Energy: A View to 2040. In *2015 EDI Proceedings*; ASEE Conferences. <https://doi.org/10.18260/1-2--25190>.
- (13) Lee, M.; Chen, B.-Y.; Den, W. Chitosan as a Natural Polymer for Heterogeneous Catalysts Support: A Short Review on Its Applications. *Appl. Sci.* **2015**, *5* (4), 1272–1283. <https://doi.org/10.3390/app5041272>.
- (14) Chughtai, A. H.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Laypkov, A.; Verpoort, F. Metal–Organic Frameworks: Versatile Heterogeneous Catalysts for Efficient Catalytic Organic Transformations. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (19), 6804–6849. <https://doi.org/10.1039/C4CS00395K>.
- (15) Pascanu, V.; González Miera, G.; Inge, A. K.; Martín-Matute, B. Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (18), 7223–7234. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00733>.
- (16) Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Mellmer, M. A.; Dumesic, J. A. Production and Upgrading of 5-Hydroxymethylfurfural Using Heterogeneous Catalysts and Biomass-Derived Solvents. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 85–90. <https://doi.org/10.1039/C2GC36536G>.
- (17) Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Mellmer, M. A.; Yeap, J. H.; Wong, H. C.; Dumesic, J. A. Production of Furfural from Lignocellulosic Biomass Using Beta Zeolite and Biomass-Derived Solvent. *Top. Catal.* **2013**, *56* (18–20), 1775–1781. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0113-3>.
- (18) Gallo, J. M.; Trapp, M. The Chemical Conversion of Biomass-Derived



- Saccharides: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28* (9), 1586–1607. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170009>.
- (19) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- (20) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- (21) Kumar, V. V.; Naresh, G.; Sudhakar, M.; Tardio, J.; Bhargava, S. K.; Venugopal, A. Role of Brønsted and Lewis Acid Sites on Ni/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Vapour Phase Hydrogenation of Levulinic Acid: Kinetic and Mechanistic Study. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *505*, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.031>.
- (22) Barbaro, P.; Liguori, F.; Linares, N.; Marrodan, C. M. Heterogeneous Bifunctional Metal/Acid Catalysts for Selective Chemical Processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (24), 3807–3823. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200529>.
- (23) Souza, A. O. De; Rangel, M. do C.; Alves, O. L. Síntese e Caracterização de Alfa-Fosfato de Zircônio(IV) Contendo Agregados de Cobre Metálico. *Quim. Nova* **2005**, *28* (1), 46–49. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000100009>.
- (24) Weingarten, R.; Kim, Y. T.; Tompsett, G. A.; Fernández, A.; Han, K. S.; Hagaman, E. W.; Conner, W. C.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Conversion of Glucose into Levulinic Acid with Solid Metal(IV) Phosphate Catalysts. *J. Catal.* **2013**, *304*, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.023>.
- (25) Clearfield, A. *Inorganic Ion Exchange Materials*; CRC Press: Boca Raton, Ed.; Florida, 1982.
- (26) Patel, S. M.; Chudasama, U. V.; Ganeshpure, P. A. Metal(IV) Phosphates as Solid Acid Catalysts for Selective Cyclodehydration of 1,n-Diols. *Green*

- Chem.* **2001**, 3 (3), 143–145. <https://doi.org/10.1039/b100503k>.
- (27) Clearfield, A.; Thakur, D. S. ZIRCONIUM AND TITANIUM PHOSPHATES AS CATALYSTS: A REVIEW. *Appl. Catal.* **1986**, 1 (26).
- (28) Ginestra, A. La; Patrono, P.; Berardelli, M. L.; Galli, P.; Ferragina, C.; Massucci, M. A. Catalytic Activity of Zirconium Phosphate and Some Derived Phases in the Dehydration of Alcohols and Isomerization of Butenes. *J. Catal.* **1987**, 103 (2).
- (29) Costa, M. C. C.; Johnstone, R. A. W.; Whittaker, D. Properties of Polymeric Zirconium Phosphates as Friedel-Crafts Catalysts. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1995**, 103 (3), 155–162. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00123-9](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00123-9).
- (30) Takita, Y.; Tanabe, T.; Ito, M.; Ogura, M.; Muraya, T.; Yasuda, S.; Nishiguchi, H.; Ishihara, T. Decomposition of CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub> (134a) over Metal Phosphate Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (11), 2585–2590. <https://doi.org/10.1021/ie0106229>.
- (31) Rocha, G. M. S. R. O.; Johnstone, R. A. W.; Neves, M. G. P. M. S. Catalytic Effects of Metal(IV) Phosphates on the Oxidation of Phenol and 2-Naphthol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, 187 (1), 95–104. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00064-X).
- (32) Spielbauer, D.; Mekhemer, G. A. H.; Riemer, T.; Zaki, M. I.; Knözinger, H. Structure and Acidic Properties of Phosphate-Modified Zirconia. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (23), 4681–4688. <https://doi.org/10.1021/jp963785x>.
- (33) Tadashi, H.; Akimitsu, I.; Yuichi, M. Acidity of Crystalline Zirconium Phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40 (6), 1107–1111.
- (34) Finger, P. H.; Osmari, T. A.; Cabral, N. M.; Bueno, J. M. C.; Gallo, J. M. R. Direct Synthesis of Cu Supported on Mesoporous Silica: Tailoring the Cu Loading and the Activity for Ethanol Dehydrogenation. *Catal. Today* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.019>.
- (35) Patel, S. M.; Chudasama, U. V; Ganeshpure, P. A. Metal(IV) Phosphates as Solid Acid Catalysts for Selective Cyclodehydration of 1,n-Diols. *Green*

- Chem.* **2001**, 3 (3), 143–145. <https://doi.org/10.1039/b100503k>.
- (36) Yu, J.; Xu, R. Insight into the Construction of Open-Framework Aluminophosphates. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (7), 593–604. <https://doi.org/10.1039/b505856m>.
- (37) Corà, F.; Catlow, C. R. A. Ionicity and Framework Stability of Crystalline Aluminophosphates. *J. phys. chem. B* **2001**, 105 (42), 10278–10281.
- (38) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 559–614.
- (39) Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, 417 (6891), 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>.
- (40) Zones, S. I. Translating New Materials Discoveries in Zeolite Research to Commercial Manufacture. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 144 (1–3), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.039>.
- (41) Tsunoji, N.; Shimonon, D.; Tsuchiya, K.; Sadakane, M.; Sano, T. Formation Pathway of AEI Zeolites as a Basis for a Streamlined Synthesis. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (1), 60–74. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02227>.
- (42) Nagaraju, N.; Kuriakose, G. A New Catalyst for the Synthesis of N,N-Biphenylurea from Aniline and Dimethyl Carbonate. *Green Chem.* **2002**, 4, 269–271. <https://doi.org/10.1039/B200431N>.
- (43) Zhao, R.; Wang, Y.; Guo, Y.; Guo, Y.; Liu, X.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Zhan, W.; Lu, G. A Novel Ce / AlPO-5 Catalyst for Solvent-Free Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane by Oxygen. *Green Chem.* **2006**, 8, 459–466. <https://doi.org/10.1039/b517656e>.
- (44) Kianfar, E. Synthesis and Characterization of AlPO<sub>4</sub>/ZSM-5 Catalyst for Methanol Conversion to Dimethyl Ether. *Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, 91 (10), 1711–1720. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100208>.
- (45) Campelo, J. M.; Garcia, A.; Herencia, J. F.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Conversion of Alcohols ( $\alpha$ -Methylated Series) on ALPO<sub>4</sub>

- Catalysts. *J. Catal.* **1995**, *151* (2), 307–314. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1032>.
- (46) Nagaraju, N.; Kuriakose, G. Activity of Amorphous V-AlPO<sub>4</sub> and Co-AlPO<sub>4</sub> in the Selective Synthesis of N-Monoalkylated Aniline via Alkylation of Aniline with Methanol or Dimethyl Carbonate. *New J. Chem.* **2003**, *27* (4), 765–768. <https://doi.org/10.1039/b208085k>.
- (47) Xie, W.; Yang, D. Transesterification of Soybean Oil over WO<sub>3</sub> Supported on AlPO<sub>4</sub> as a Solid Acid Catalyst. *Bioresour. Technol.* **2012**, *119*, 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.110>.
- (48) Zhang, L.; Xu, D.; Hu, C.; Shi, Y. Framework Cu-Doped AlPO<sub>4</sub> as an Effective Fenton-like Catalyst for Bisphenol A Degradation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *207*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.002>.
- (49) Priya, S. S.; Kumar, V. P.; Kantam, M. L.; Bhargava, S. K.; Chary, K. V. R. Catalytic Performance of Pt/AlPO<sub>4</sub> Catalysts for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol in the Vapour Phase. *RSC Adv.* **2014**, *4* (94), 51893–51903. <https://doi.org/10.1039/C4RA09357G>.
- (50) Costa, M. C. C.; Hodson, L. F.; Johnstone, R. A. W.; Liu, J.-Y.; Whittaker, D. The Mechanism of Gas-Phase Dehydration of Cyclohexanol and the Methylcyclohexanols Catalysed by Zirconium Phosphate and Zirconium Phosphite. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *142* (3), 349–360.
- (51) Clearfield, A.; Thakur, D. S. The Acidity of Zirconium Phosphates in Relation to Their Activity in the Dehydration of Cyclohexanol. *J. Catal.* **1980**, *65* (1), 185–194.
- (52) Ferragina, C.; Ginestra, A. La; Massucci, M. A.; Mattogno, G.; Patrono, P.; Giannoccaro, P.; Cafarelli, P.; Arfelli, M. Intercalation Compounds of  $\alpha$ -Zirconium Hydrogen Phosphate with RhIII Ions and RhIII-Diamine Complexes. Part 1.—Preparation, Thermal Behaviour and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 461–467.

- (53) Johnstone, R. A. W.; Liu, J.-Y.; Whittaker, D. Mechanism of Cyclohexanol Dehydration Catalysed by Zirconium Phosphate. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2 (6), 1287–1288.
- (54) Al-Qallaf, F. A. H.; Hodson, L. F.; Johnstone, R. A. W.; Liu, J.-Y.; Lu, L.; Whittaker, D. Heterogeneous Liquid Phase Catalysis by Metal (IV) Phosphates of Cyclic Ether Formation and a Reverse Prins Reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 152 (1–2).
- (55) Costa, M. C. C.; Johnstone, R. A. W.; Whittaker, D. Catalysis of Terpene Rearrangements by Zirconium Phosphates and Zirconium Organo-Substituted Phosphonates. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, 129 (1), 79–89.
- (56) Rocha, G. M. S. R. O.; Johnstone, R. A. W.; Neves, M. G. P. M. S. Catalytic Effects of Metal(IV) Phosphates on the Oxidation of Phenol and 2-Naphthol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, 187 (1), 95–104.
- (57) Rocha, G. O.; Rocha, J.; Lin, Z. Study of Catalyst Selectivity in the Oxidation of Phenol. *Catal. Lett.* **2003**, 89, 69–74.
- (58) Srilakshmi, C.; Ramesh, K.; Nagaraju, P.; Lingaiah, N.; Prasad, P. S. S. Studies on Preparation, Characterization and Ammoxidation Functionality of Zirconium Phosphate-Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts. *Catal. Letters* **2006**, 106, 115–122.
- (59) Serre, C.; Auroux, A.; Gervasini, A.; Hervieu, M.; Férey, G. Hexagonal and Cubic Thermally Stable Mesoporous Tin(IV) Phosphates with Acidic and Catalytic Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, 41 (9), 1594–1597. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020503\)41:9<1594::AID-ANIE1594>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020503)41:9<1594::AID-ANIE1594>3.0.CO;2-W).
- (60) Li, Q.; Wu, G.; Cullen, D. A.; More, K. L.; Mack, N. H.; Chung, H. T.; Zelenay, P. Phosphate-Tolerant Oxygen Reduction Catalysts. *ACS Catal.* **2014**, 4 (9), 3193–3200. <https://doi.org/10.1021/cs500807v>.
- (61) Kongstein, O. E.; Berning, T.; Børresen, B.; Seland, F.; Tunold, R. Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole

- (PBI) Membranes. *Energy* **2007**, 32 (4), 418–422.
- (62) Vieira, J. L.; Paul, G.; Iga, G. D.; Cabral, N. M.; Bueno, J. M. C.; Bisio, C.; Gallo, J. M. R. Niobium Phosphates as Bifunctional Catalysts for the Conversion of Biomass-Derived Monosaccharides. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, 617 (November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118099>.
- (63) 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 Chem.* **2010**, 12 (4), 539. <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
- (64) Gibson, G. EVOLUTION: The Synthesis and Evolution of a Supermodel. *Science* (80-. ). **2005**, 307 (5717), 1890–1891. <https://doi.org/10.1126/science.1109835>.
- (65) Taylor, R.; Nattrass, L.; Alberts, G.; Robson, P.; Chudziak, C.; Bauen, A.; Van Ree, R. *From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals*; 2015.
- (66) Nikolla, E.; Rom, Y.; Moliner, M.; Davis, M. E. “One-Pot” Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)Furfural from Carbohydrates Using Tin-Beta Zeolite. **2011**, 408–410.
- (67) Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E. Tin-Containing Zeolites Are Highly Active Catalysts for the Isomerization of Glucose in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, 107 (14), 6164–6168. <https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107>.
- (68) Pagán-Torres, Y. J.; Wang, T.; Gallo, J. M. R.; Shanks, B. H.; Dumesic, J. A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. *ACS Catal.* **2012**, 2 (6), 930–934. <https://doi.org/10.1021/cs300192z>.
- (69) Lucas, J.; Almeida-trapp, M.; Mithöfer, A.; Plass, W.; Marcel, J.; Gallo, R. Rationalizing the Conversion of Glucose and Xylose Catalyzed by a Combination of Lewis and Brønsted Acids. *Catal. Today* **2018**, No.

- October, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>.
- (70) Kreissl, H. T.; Nakagawa, K.; Peng, Y.-K.; Koito, Y.; Zheng, J.; Tsang, S. C. E. Niobium Oxides: Correlation of Acidity with Structure and Catalytic Performance in Sucrose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural. *J. Catal.* **2016**, *338*, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.007>.
- (71) Carniti, P.; Gervasini, A.; Bossola, F.; Dal Santo, V. Cooperative Action of Brønsted and Lewis Acid Sites of Niobium Phosphate Catalysts for Cellobiose Conversion in Water. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *193*, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.012>.
- (72) Gromov, N. V.; Taran, O. P.; Semeykina, V. S.; Danilova, I. G.; Pestunov, A. V.; Parkhomchuk, E. V.; Parmon, V. N. Solid Acidic NbOx/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Transformation of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural in Pure Hot Water. *Catal. Letters* **2017**, *147* (6), 1485–1495. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2056-y>.
- (73) Catrinck, M. N.; Ribeiro, E. S.; Monteiro, R. S.; Ribas, R. M.; Barbosa, M. H. P.; Teófilo, R. F. Direct Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using a Mixture of Niobic Acid and Niobium Phosphate as a Solid Acid Catalyst. *Fuel* **2017**, *210*, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.035>.
- (74) Fang, C.; Wu, W.; Li, H.; Yang, T.; Zhao, W.; Wang, Z.; Yang, S. Production of Bio-Based Furfural from Xylose over a Recyclable Niobium Phosphate (NbOPO<sub>3</sub>) Catalyst. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2017**, *39* (21), 2072–2077. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1402103>.
- (75) Li, X.; Peng, K.; Liu, X.; Xia, Q.; Wang, Y. Comprehensive Understanding of the Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Glucose Conversion into 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemCatChem* **2017**, *9* (14), 2739–2746. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601203>.
- (76) Gupta, N. K.; Fukuoka, A.; Nakajima, K. Amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a

- Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2430–2436. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03682>.
- (77) Aronne, A.; Di Serio, M.; Vitiello, R.; Clayden, N. J.; Minieri, L.; Imparato, C.; Piccolo, A.; Pernice, P.; Carniti, P.; Gervasini, A. An Environmentally Friendly Nb–P–Si Solid Catalyst for Acid-Demanding Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (32), 17378–17389. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05886>.
- (78) Guo, B.; Ye, L.; Tang, G.; Zhang, L.; Yue, B.; Tsang, S. C. E.; He, H. Effect of Brønsted/Lewis Acid Ratio on Conversion of Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural over Mesoporous Nb and Nb-W Oxides. *Chinese J. Chem.* **2017**, *35* (10), 1529–1539. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700084>.
- (79) do Prado, N. T.; Souza, T. E.; Machado, A. R. T.; Souza, P. P.; Monteiro, R. S.; Oliveira, L. C. A. Enhanced Catalytic Activity for Fructose Conversion on Nanostructured Niobium Oxide after Hydrothermal Treatment: Effect of Morphology and Porous Structure. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *422*, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.021>.
- (80) Padaratz, P.; Fracasso, M.; Campos-buzzi, F. De; Corrêa, R.; Niero, R.; Monache, F. D.; Cechinel-filho, V. Antinociceptive Activity of a New Benzofuranone Derived from a Chalcone. *Nord. Pharmacol. Soc. Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* **2009**, *105*, 257–261. <https://doi.org/10.1111/j.1742-7843.2009.00441.x>.
- (81) Corrêa, R.; Pereira, M. A. .; Buffon, D.; dos Santos, L.; Cechinel-filho, V.; Santos, A. R. .; Nunes, R. J. Antinociceptive Properties of Chalcones . Structure-Activity Relationships. *Arch. der Pharm. An Int. J. Pharm. Med. Chem.* **2001**, *334* (10), 332–334.
- (82) Nowakowska, Z. A Review of Anti-Infective and Anti-Inflammatory Chalcones. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.09.019>.



- (83) Sultan, A.; Shajahan, S.; Ahamad, T.; Alshehri, S. M.; Sajjad, N.; Mehr-un-Nisa; Rehman, M. H. U.; Torun, L.; Khalid, M.; Acevedo, R. Silica-Supported Heterogeneous Catalysts-Mediated Synthesis of Chalcones as Potent Urease Inhibitors: In Vitro and Molecular Docking Studies. *Monatshefte fur Chemie* **2020**, *151* (1), 123–133. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02534-z>.
- (84) Downs, L. E.; Wolfe, D. M.; Schreiner, P. R. Organic Base-Mediated Condensation of Pyridinecarboxaldehydes to Azachalcones. *Adv Synth Catal* **2005**, *347*, 235–238. <https://doi.org/10.1002/adsc.200404318>.
- (85) Prakash, O.; Kumar, A.; Sadana, A.; Prakash, R.; Singh, S. P.; Claramunt, R. M.; Sanz, D.; Alkorta, I.; Elguero, J. Study of the Reaction of Chalcone Analogs of Dehydroacetic Acid and O-Aminothiophenol: Synthesis and Structure of 1,5-Benzothiazepines and 1,4-Benzothiazines. *Tetrahedron* **2005**, *61* (27), 6642–6651.
- (86) Prasad, Y. R.; Rao, A. L.; Prasoon, L.; Murali, K.; Kumar, P. R. Synthesis and Antidepressant Activity of Some 1,3,5-Triphenyl-2-Pyrazolines and 3-(2''-Hydroxy Naphthalen-1''-Yl)-1,5-Diphenyl-2-Pyrazolines. *Bioorg Med Chem Lett* **2005**, *15* (22), 5030–5034. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.08.040>.
- (87) K. Sahu, N.; S. Balbhadra, S.; Choudhary, J.; V. Kohli, D. Exploring Pharmacological Significance of Chalcone Scaffold: A Review. *Curr. Med. Chem.* **2012**, *19* (2), 209–225. <https://doi.org/10.2174/092986712803414132>.
- (88) Romanelli, G.; Pasquale, G.; Sathicq, Á.; Thomas, H.; Autino, J.; Vázquez, P. Synthesis of Chalcones Catalyzed by Aminopropylated Silica Sol–Gel Undersolvent-Free Conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *340*, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.03.004>.
- (89) Eddarir, S.; Cotellet, N.; Bakkour, Y.; Rolando, C. An Efficient Synthesis of Chalcones Based on the Suzuki Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5359–

5363. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)01140-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)01140-7).
- (90) Guida, A.; Lhouty Hassane, M.; Tichit, D.; Figueras, F.; Geneste, P. Hydrotalcites as Base Catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt Condensation of Acetonycetone and Synthesis of Chalcone. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *164*, 251–264.
- (91) Calvino, V.; Picallo, M.; López-Peinado, A. .; Martín-Aranda, R. .; Durán-Valle, C. . Ultrasound Accelerated Claisen – Schmidt Condensation : A Green Route to Chalcones. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6071–6074. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.006>.
- (92) Gupta, J. K.; Singh, S. V; Gupta, K. R. Chalcones : A Review on Synthesis, Chemical Properties and Biological Activities. *Res. Pharm.* **2017**, *1* (2), 1–10.
- (93) Gassull, E. .; Silber, J. .; Blanco, S. .; Tomas, F.; Ferreti, F. . A Theoretical and Experimental Study of the Formation Mechanism of 4-X-Chalcones by the Claisen–Schmidt Reaction. *J. Mol. Struct.* **2000**, *503* (3), 131–144.
- (94) Solhy, A.; Tahir, R.; Sebti, S.; Skouta, R.; Bousmina, M.; Zahouily, M.; Larzek, M. Efficient Synthesis of Chalcone Derivatives Catalyzed by Re-Usable Hydroxyapatite. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *374* (1–2), 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.008>.
- (95) Zali, A.; Ghani, K.; Shokrolahi, A.; Keshavarz, M. H. Carbon-Based Solid Acid as an Efficient and Reusable Catalyst for Cross-Aldol Condensation of Ketones with Aromatic Aldehydes under Solvent-Free Conditions. *Chinese J. Catal.* **2008**, *29* (7).
- (96) Hathaway, B. A. An Aldol Condensation Experiment Using a Number of Aldehydes and Ketones. *ournal Chem. Educ.* **1987**, *64* (4), 367.
- (97) Li, W.; Xu, K.; Xu, L.; Hu, J.; Ma, F.; Guo, Y. Applied Surface Science Preparation of Highly Ordered Mesoporous AISBA-15–SO<sub>3</sub>H Hybrid Material for the Catalytic Synthesis of Chalcone under Solvent-Free Condition. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3183–3190.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.003>.
- (98) Krishnakumar, B.; Velmurugan, R.; Swaminathan, M. As a Novel Solid Acid Catalyst for Highly Efficient, Solvent Free and Easy Synthesis of Chalcones under Microwave Irradiation. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (5), 375–379. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.10.015>.
- (99) Catharin, C. W.; Chaves, A. R.; de Souza, P. S.; Pérez, C. N. Babassu Activated Carbon as Catalyst for Chalcone Production by Claisen–Schmidt Reaction: Kinetic Study, Mechanism Proposal and Continuous Flow Bed Reactor. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2020**, *37* (2), 415–423. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00034-w>.
- (100) López-Pestaña, J. .; Ávila-Rey, M. .; Martín-Aranda, R. . Ultrasound-Promoted N-Alkylation of Imidazole. Catalysis by Solid-Base, Alkali-Metal Doped Carbons. *Green Chem.* **2002**, *4*, 628–630. <https://doi.org/10.1039/b208479c>.
- (101) Yadav, P.; Yadav, M.; Gaur, R.; Gupta, R.; Arora, G.; Rana, P.; Srivastava, A.; Sharma, R. K. Fabrication of Copper-Based Silica-Coated Magnetic Nanocatalyst for Efficient One-Pot Synthesis of Chalcones via A3 Coupling of Aldehydes-Alkynes-Amines. *ChemCatChem* **2020**, *12* (9), 2488–2496. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000148>.
- (102) Climent, M.; Corma, A.; Iborra, S.; Velyt, A. Activated Hydrotalcites as Catalysts for the Synthesis of Chalcones of Pharmaceutical Interest. *J. Catal* **2004**, *221* (2), 474–482.
- (103) Álvarez, M. G.; Crivoi, D. G.; Medina, F.; Tichit, D. Synthesis of Chalcone Using LDH/Graphene Nanocatalysts of Different Compositions. *ChemEngineering* **2019**, *3* (1), 1–17. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010029>.
- (104) Dubey, A. Synthesis and Catalytic Applications of CMK-LDH (Layered Double Hydroxides) Nanocomposite Materials. *Green Chem.* **2007**, *9* (5), 424–442. <https://doi.org/10.1039/b616482j>.

- (105) Sebti, S.; Solhy, A.; Tahir, R.; Abdelatif, S.; Boulaajaj, S.; Mayoral, J. A.; García, J. I.; Fraile, J. M.; Kossir, A.; Oumimoun, H. Application of Natural Phosphate Modified with Sodium Nitrate in the Synthesis of Chalcones : A Soft and Clean Method. *J. Catal.* **2003**, *213*, 1–6.
- (106) Bentahar, S.; Taleb, M. A.; Sabour, A.; Dbik, A.; Khomri, M. El; Messaoudi, N. El; Lacherai, A. The Use of Modified Clay as an Efficient Heterogeneous and Ecofriendly Catalyst for the Synthesis of Chalcones via Claisen-Schmidt Condensation. *Russ. J. Appl. Chem.* **2020**, *93* (7), 983–990. <https://doi.org/10.1134/S107042722007006X>.
- (107) Bentahar, S.; Taleb, M. A.; Sabour, A.; Dbik, A.; El Khomri, M.; El Messaoudi, N.; Lacherai, A.; Mamouni, R. Potassium Fluoride-Modified Clay as a Reusable Heterogeneous Catalyst for One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55* (9), 1423–1431. <https://doi.org/10.1134/S1070428019090240>.
- (108) Ballini, R.; Bosica, G.; Ricciutelli, M.; Maggi, R.; Sartori, G.; Sartorio, R.; Righi, P. Clay-Catalysed Solventless Synthesis of Trans-Chalcones. *Green Chem.* **2001**, *3* (4), 178–180. <https://doi.org/10.1039/b101355f>.
- (109) Macquarrie, D. J.; Nazih, R.; Sebti, S. KF/Natural Phosphate as an Efficient Catalyst for Synthesis of 2'-Hydroxychalcones and Flavanones. *Green Chem.* **2002**, *4* (1), 56–59. <https://doi.org/10.1039/b109015c>.
- (110) Climent, M. ; Corma, A.; Iborra, S.; Vely, A. Activated Hydrotalcites as Catalysts for the Synthesis of Chalcones of Pharmaceutical Interest. *J. Catal.* **2004**, *221* (2), 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.012>.
- (111) Choudary, B. M.; Ranganath, K. V. S.; Yadav, J.; Lakshmi Kantam, M. Synthesis of Flavanones Using Nanocrystalline MgO. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (8), 1369–1371. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.12.078>.
- (112) Romanelli, G.; Pasquale, G.; Sathicq, Á.; Thomas, H.; Autino, J.; Vázquez, P. Synthesis of Chalcones Catalyzed by Aminopropylated Silica Sol-Gel under Solvent-Free Conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *340* (1–2), 24–

32. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.03.004>.
- (113) Al-Qallaf, F. A. H.; Hodson, L. F.; Johnstone, R. A. W.; Liu, J. Y.; Lu, L.; Whittaker, D. Heterogeneous Liquid Phase Catalysis by Metal (IV) Phosphates of Cyclic Ether Formation and a Reverse Prins Reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *152* (1–2), 187–200. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00296-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00296-4).
- (114) Nakajima, K.; Noma, R.; Kitano, M.; Hara, M. Selective Glucose Transformation by Titania as a Heterogeneous Lewis Acid Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *388–389*, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.012>.
- (115) SONG, X.; SAYARI, A. Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress. *Catal. Rev.* **1996**, *38* (3), 329–412. <https://doi.org/10.1080/01614949608006462>.
- (116) Dalai, A. K.; Sethuraman, R.; Katikaneni, S. P. R.; Idem, R. O. Synthesis and Characterization of Sulfated Titania Solid Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (10), 3869–3878. <https://doi.org/10.1021/ie980091x>.
- (117) Yadav, G. D.; Nair, J. J. Sulfated Zirconia and Its Modified Versions as Promising Catalysts for Industrial Processes. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33* (1–3), 1–48. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00147-X).
- (118) Li, H.; Sun, C.; Ali, M.; Zhou, F.; Zhang, X.; MacFarlane, D. R. Sulfated Carbon Quantum Dots as Efficient Visible-Light Switchable Acid Catalysts for Room-Temperature Ring-Opening Reactions. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (29), 8540–8544. <https://doi.org/10.1002/ange.201501698>.
- (119) Popova, M.; Shestakova, P.; Lazarova, H.; Dimitrov, M.; Kovacheva, D.; Szegedi, A.; Mali, G.; Dasireddy, V.; Likozar, B.; Wilde, N.; Gläser, R. Efficient Solid Acid Catalysts Based on Sulfated Tin Oxides for Liquid Phase Esterification of Levulinic Acid with Ethanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *560*, 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.041>.

- (120) Curini, M.; Rosati, O.; Costantino, U. Heterogeneous Catalysis in Liquid Phase Organic Synthesis, Promoted by Layered Zirconium Phosphates and Phosphonates. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *8* (7), 591–606. <https://doi.org/10.2174/1385272043370735>.
- (121) Weingarten, R.; Kim, Y. T.; Tompsett, G. A.; Fernández, A.; Han, K. S.; Hagaman, E. W.; Conner, W. C.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Conversion of Glucose into Levulinic Acid with Solid Metal(IV) Phosphate Catalysts. *J. Catal.* **2013**, *304*, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.023>.
- (122) West, R. M.; Braden, D. J.; Dumesic, J. A. Dehydration of Butanol to Butene over Solid Acid Catalysts in High Water Environments. *J. Catal.* **2009**, *262* (1), 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.009>.
- (123) Pagán-Torres, Y. J.; Gallo, J. M. R.; Wang, D.; Pham, H. N.; Libera, J. A.; Marshall, C. L.; Elam, J. W.; Datye, A. K.; Dumesic, J. A. Synthesis of Highly Ordered Hydrothermally Stable Mesoporous Niobia Catalysts by Atomic Layer Deposition. *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1234–1245. <https://doi.org/10.1021/cs200367t>.
- (124) Flavell, W. R.; Nicholson, D. G.; Nilsen, M. H.; Ståhl, K. X-Ray Powder Diffraction and EXAFS Studies on SnAPO-5 and Cu:SnAPO-5. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (2), 620–627. <https://doi.org/10.1039/b005321j>.
- (125) Jimmy, C.; Zhang, L.; Zheng, Z.; Zhao, J. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity: Supporting Information. *Chem. Mater.* **2003**, No. 15, 2280–2286.
- (126) Peng, T.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (11), 4947–4952. <https://doi.org/10.1021/jp044771r>.
- (127) Busca, G.; Lorenzelli, V.; Galli, P.; La Ginestra, A.; Patrono, P. A Fourier-Transform Infrared and Catalytic Study of the Evolution of the Surface Acidity of Zirconium Phosphate Following Heat Treatment. *J. Chem. Soc.*

- Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1987**, 83 (3), 853.  
<https://doi.org/10.1039/f19878300853>.
- (128) Rao, K. N.; Sridhar, A.; Lee, A. F.; Tavener, S. J.; Young, N. A.; Wilson, K. Zirconium Phosphate Supported Tungsten Oxide Solid Acid Catalysts for the Esterification of Palmitic Acid. *Green Chem.* **2006**, 8 (9), 790–79. <https://doi.org/10.1039/b606088a>.
- (129) Weingarten, R.; Tompsett, G. A.; Jr, W. C. C.; Huber, G. W. Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites. *J. Catal.* **2011**, 279 (1), 174–182.
- (130) Carlini, C.; Patrono, P.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G. Heterogeneous Catalysts Based on Vanadyl Phosphate for Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 275 (1–2), 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.026>.
- (131) Carlini, C.; Giuttari, M.; Maria Raspolli Galletti, A.; Sbrana, G.; Armaroli, T.; Busca, G. Selective Saccharides Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde by Heterogeneous Niobium Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 183 (2), 295–302. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00064-2).
- (132) Benvenuti, F.; Carlini, C.; Patrono, P.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G.; Massucci, M. A.; Galli, P. Heterogeneous Zirconium and Titanium Catalysts for the Selective Synthesis of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde from Carbohydrates. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, 193 (1–2), 147–153. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00424-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00424-X).
- (133) Armaroli, T.; Busca, G.; Carlini, C.; Giuttari, M.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G. Acid Sites Characterization of Niobium Phosphate Catalysts and Their Activity in Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 151 (1–2), 233–243. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00248-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00248-4).
- (134) Wang, X.; Liang, F.; Huang, C.; Li, Y.; Chen, B. Highly Active Tin(IV) Phosphate Phase Transfer Catalysts for the Production of Lactic Acid from

- Triose Sugars. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (9), 4410–4421. <https://doi.org/10.1039/c5cy00647c>.
- (135) Gu, M.; Yu, D.; Zhang, H.; Sun, P.; Huang, H. Metal ( IV ) Phosphates as Solid Catalysts for Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Catal Lett* **2009**, No. 133, 214–220. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0142-5>.
- (136) Patel, S. M.; Chudasama, U. V.; Ganeshpure, P. A. Cyclodehydration of 1,4-Butanediol Catalyzed by Metal(IV) Phosphates. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *76* (2), 317–325. <https://doi.org/10.1023/A:1016544213522>.
- (137) Patel, S. M.; Chudasama, U. V.; Ganeshpure, P. A. Ketalization of Ketones with Diols Catalyzed by Metal(IV) Phosphates as Solid Acid Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *194* (1–2), 267–271. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00538-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00538-1).
- (138) Kamiya, Y.; Sakata, S.; Yoshinaga, Y.; Ohnishi, R.; Okuhara, T. Zirconium Phosphate with a High Surface Area as a Water-Tolerant Solid Acid. *Catal. Letters* **2004**, *94* (1–2), 45–47. <https://doi.org/10.1023/b:catl.0000019329.82828.e4>.
- (139) Ermilova, M. M.; Sukhanov, M. V.; Borisov, R. S.; Orekhova, N. V.; Pet’Kov, V. I.; Novikova, S. A.; Il’In, A. B.; Yaroslavtsev, A. B. Synthesis of the New Framework Phosphates and Their Catalytic Activity in Ethanol Conversion into Hydrocarbons. *Catal. Today* **2012**, *193* (1), 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.029>.
- (140) Wilson, S. T. Phosphate-Based Molecular Sieves: Novel Synthetic Approaches to New Structures and Compositions. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 229–260. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(01\)80247-0](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(01)80247-0).
- (141) Hartmann, M.; Elangovan, S. P. Catalysis with Microporous Aluminophosphates and Silicoaluminophosphates Containing Transition Metals. *Advances in Nanoporous Materials*. Elsevier 2010, pp 237–312. [https://doi.org/10.1016/S1878-7959\(09\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1878-7959(09)00104-2).
- (142) Rios, S. P. O.; Pereira, R.; Cardoso, D. Synthesis and Characterization of



- the TAPO-5 Molecular Sieve. *Synthesis (Stuttg)*. **2002**, 5 (3), 1–6.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000300016>.
- (143) Pastore, H. de O. A Lógica Da Substituição Isomórfica Em Peneiras Moleculares. *Quim. Nova* **1996**, 19 (4), 372–376.
- (144) Potter, M. E. Down the Microporous Rabbit Hole of Silicoaluminophosphates: Recent Developments on Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications. *ACS Catal.* **2020**, 10 (17), 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>.
- (145) Structure Commission of the International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php).
- (146) Girmus, I.; Jancke, K.; Vetter, R.; Caro, J.; Chemie, A.; Chaussee, R. Large ALP04-5 Crystals by Microwave Heating. *Zeolites* **1995**, 15 (ii), 33–39.
- (147) Mintova, S.; Mo, S.; Bein, T. Nanosized AlPO 4 -5 Molecular Sieves and Ultrathin Films Prepared by Microwave Synthesis. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (12), 4030–4036. <https://doi.org/10.1021/cm980459g>.
- (148) Mascarenhas, A. J. .; Oliveira, E. C. .; Pastore, H. . Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas Por Seu Tamanho. *Cad. Temáticos Química Nov. na Esc.* **2001**.
- (149) Rabo, J. A.; Gajda, G. J. Acid Function in Recent Progress. *Catal. Rev. Sci. Eng* **1989**, 90 (31), 385–430.
- (150) Pozas, C. de las; Lopez-Cordero, R.; Gonzalez-Morales, J. A.; Travieso, N.; R.Roque-Malherbe. Effect of Pore Diameter and Acid Strength in Ethanol Dehydration on Molecular Sieves. *J. Mol. Catal.* **1993**, 83 (1–2), 145–156.
- (151) Martens, J.; Jacobs, P.; Jansen, J.; Stocker, M.; Karge, H.; Weitkamp, J. Crystalline Microporous Phosphates - A Family of Versatile Catalysts and Adsorbents. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 653–685. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60781-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60781-8).
- (152) Meier, W. M.; Olson, D. H. Atlas of Zeolite Structure Types. In *Zeolites*;

- 1992; pp III–V.
- (153) Siva Kumar, V.; Padmasri, A. H.; Satyanarayana, C. V. V.; Ajit Kumar Reddy, I.; David Raju, B.; Rama Rao, K. S. Nature and Mode of Addition of Phosphate Precursor in the Synthesis of Aluminum Phosphate and Its Influence on Methanol Dehydration to Dimethyl Ether. *Catal. Commun.* **2006**, 7 (10), 745–751. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.02.025>.
- (154) Sundaravel, B.; Babu, C. M.; Palanisamy, B.; Palanichamy, M.; Shanthi, K.; Murugesan, V. Praseodymium Incorporated AlPO-5 Molecular Sieves for Aerobic Oxidation of Ethylbenzene. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, 13 (4), 2507–2516. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7415>.
- (155) Sundaravel, B.; Mohan, C.; Vinodh, R.; Seog, W. Synthesis of Campholenic Aldehyde from  $\alpha$ -Pinene Using Bi-Functional PrAlPO-5 Molecular Sieves. *J. Taiwan Chem. Eng.* **2016**, 63, 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.028>.
- (156) Álvaro-Muñoz, T.; Márquez-Álvarez, C.; Sastre, E. Applied Catalysis A : General Aluminium Chloride : A New Aluminium Source to Prepare SAPO-34 Catalysts with Enhanced Stability in the MTO Process. *Appl. Catal. A, Gen.* **2014**, 472, 72–79.
- (157) Janssens, T. V. W.; Svelle, S.; Olsbye, U. Kinetic Modeling of Deactivation Profiles in the Methanol-to- Hydrocarbons ( MTH ) Reaction : A Combined Autocatalytic – Hydrocarbon Pool Approach. *J. Catal.* **2013**, 308, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.035>.
- (158) Mores, D.; Kornatowski, J.; Olsbye, U.; Weckhuysen, B. M. Coke Formation during the Methanol-to-Olefin Conversion : In Situ Microspectroscopy on Individual H-ZSM-5 Crystals with Different Brønsted Acidity. **2011**, 2874–2884. <https://doi.org/10.1002/chem.201002624>.
- (159) Olsbye, U.; Weckhuysen, B. M. Space- and Time-Resolved In-Situ Spectroscopy on the Coke Formation In. **2008**, 11320–11327.

- <https://doi.org/10.1002/chem.200801293>.
- (160) Wragg, D. S.; Brien, M. G. O.; Bleken, F. L.; Michiel, M. Di; Olsbye, U. Watching the Methanol-to-Olefin Process with Time- and Space- Resolved High-Energy Operando X-Ray Diffraction \*\* *Angewandte*. **2012**, 1–5. <https://doi.org/10.1002/ange.201203462>.
- (161) Ning, H.; Song, J.; Hou, M.; Yang, D.; Fan, H.; Han, B. Efficient Dehydration of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquids Catalyzed by Tin(IV) Phosphonate and Zirconium Phosphonate. *Sci. China Chem.* **2013**, 56 (11), 1578–1585. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4944-3>.
- (162) Noma, R.; Nakajima, K.; Kamata, K.; Kitano, M.; Hayashi, S.; Hara, M. Formation of 5-(Hydroxymethyl)Furfural by Stepwise Dehydration over TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (30), 17117–17125. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03290>.
- (163) E4tech; Re-Cord; Wur. From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals. *Final Rep. Eur. Comm. Dir. Energy* **2015**, 183. [https://doi.org/contract No. ENER/C2/423-2012/SI2.673791](https://doi.org/contract%20No.%20ENER/C2/423-2012/SI2.673791).
- (164) James A. Dumesic, Jean Marcel Ribeiro Gallo, D. A. Method to Convert Monosaccharides to 5-(Hydroxymethyl) Furfural (Hmf) Using Biomass-Derived Solvents. US20140107355 A1, 2014.
- (165) John F. Robyt. No Title. In *Essentials of Carbohydrate Chemistry*; New York, 1998; pp 48–74.
- (166) Antal, M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N. Mechanism of Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde from d-Fructose and Sucrose. *Carbohydr. Res.* **1990**, 199 (1), 91–109. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(90\)84096-D](https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84096-D).
- (167) Guan, J.; Cao, Q.; Guo, X.; Mu, X. The Mechanism of Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Metal Chlorides in Ionic Liquid: A Theoretical Study. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 963 (2–3), 453–462.

- <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.11.012>.
- (168) Pimenta Lorenti, J.; Scolari, E.; Cabral, N. M.; Bisio, C.; Gallo, J. M. R. Isomerization and Epimerization of Glucose Catalyzed by Sn-Containing Mesoporous Silica. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (35), 12821–12833. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01781>.
- (169) Lorenti, J. P.; Scolari, E.; Albuquerque, E. M.; Fraga, M. A.; Gallo, J. M. R. Tailoring Sn-SBA-15 Properties for Catalytic Isomerization of Glucose. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *581*, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.009>.
- (170) Choudhary, V.; Pinar, A. B.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G.; Lobo, R. F. Xylose Isomerization to Xylulose and Its Dehydration to Furfural in Aqueous Media. *ACS Catal.* **2011**, *1* (12), 1724–1728. <https://doi.org/10.1021/cs200461t>.
- (171) Swift, T. D.; Nguyen, H.; Erdman, Z.; Kruger, J. S.; Nikolakis, V.; Vlachos, D. G. Tandem Lewis Acid / Brønsted Acid-Catalyzed Conversion of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural Using Zeolite Beta. *J. Catal.* **2016**, *333*, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.009>.
- (172) Gallo, J. M. R.; Alamillo, R.; Dumesic, J. A. Acid-Functionalized Mesoporous Carbons for the Continuous Production of 5-Hydroxymethylfurfural. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *422*, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.005>.
- (173) Hara, M.; Nakajima, K.; Kamata, K. Recent Progress in the Development of Solid Catalysts for Biomass Conversion into High Value-Added Chemicals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (3), 034903. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/034903>.
- (174) Clearfield, A.; Troup, J. M. Mechanism of Ion Exchange in Crystalline Zirconium Phosphates. VII. Crystal Structure of .Alpha.-Zirconium Bis(Ammonium Orthophosphate) Monohydrate. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77* (2), 243–247. <https://doi.org/10.1021/j100621a022>.

- (175) Okazaki, S.; Wada, N. Surface Properties and Catalytic Activities of Amorphous Niobium Phosphate and a Comparison with Those of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Treated Niobium Oxide. *Catal. Today* **1993**, *16* (3–4), 349–359. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80074-B](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80074-B).
- (176) Cheng, M.-J.; Goddard, W. A. The Critical Role of Phosphate in Vanadium Phosphate Oxide for the Catalytic Activation and Functionalization of n - Butane to Maleic Anhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4600–4603. <https://doi.org/10.1021/ja3115746>.
- (177) Datta, A.; Agarwal, M.; Dasgupta, S. Novel Vanadium Phosphate Phases as Catalysts for Selective Oxidation. *J. Chem. Sci.* **2002**, *114* (4), 379–390. <https://doi.org/10.1007/BF02703828>.
- (178) Xu, L.; Guo, G.; Uy, D.; O'Neill, A. .; Weber, W. .; Rokosz, M. .; McCabe, R. . Cerium Phosphate in Automotive Exhaust Catalyst Poisoning. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *50* (2), 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.017>.
- (179) Zanchet, D.; Santos, J. B. O.; Damyanova, S.; Gallo, J. M. R.; C. Bueno, J. M. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3841–3863. <https://doi.org/10.1021/cs5020755>.
- (180) Wang, X.; Wang, Y.; Tang, Q.; Guo, Q.; Zhang, Q.; Wan, H. MCM-41-Supported Iron Phosphate Catalyst for Partial Oxidation of Methane to Oxygenates with Oxygen and Nitrous Oxide. *J. Catal.* **2003**, *217* (2), 457–467. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00077-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00077-0).
- (181) Wang, Y.; Otsuka, K. Partial Oxidation of Ethane by Reductively Activated Oxygen over Iron Phosphate Catalyst. *J. Catal.* **1997**, *171* (1), 106–114. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1803>.
- (182) Ordonsky, V. V; Sushkevich, V. L.; Schouten, J. C.; Van Der Schaaf, J.; Nijhuis, T. A. Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural over Phosphate Catalysts. *J. Catal.* **2013**, *300*, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.028>.

- (183) Jain, A.; Shore, A. M.; Jonnalagadda, S. C.; Ramanujachary, K. V.; Mugweru, A. Conversion of Fructose, Glucose and Sucrose to 5-Hydroxymethyl-2-Furfural over Mesoporous Zirconium Phosphate Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *489*, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.020>.
- (184) Atanda, L.; Shrotri, A.; Mukundan, S.; Ma, Q.; Konarova, M.; Beltramini, J. Direct Production of 5-Hydroxymethylfurfural via Catalytic Conversion of Simple and Complex Sugars over Phosphated TiO<sub>2</sub>. *ChemSusChem* **2015**, *8* (17), 2907–2916. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500395>.
- (185) Dutta, A.; Patra, A. K.; Dutta, S.; Saha, B.; Bhaumik, A. Hierarchically Porous Titanium Phosphate Nanoparticles: An Efficient Solid Acid Catalyst for Microwave Assisted Conversion of Biomass and Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (28), 14094. <https://doi.org/10.1039/c2jm30623a>.
- (186) Dutta, A.; Gupta, D.; Patra, A. K.; Saha, B.; Bhaumik, A. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Carbohydrates Using Large-Pore Mesoporous Tin Phosphate. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 925–933. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300766>.
- (187) Hou, Q.; Zhen, M.; Liu, L.; Chen, Y.; Huang, F.; Zhang, S.; Li, W.; Ju, M. Tin Phosphate as a Heterogeneous Catalyst for Efficient Dehydration of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *224* (September), 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.049>.
- (188) Asghari, F. S.; Yoshida, H. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Sub-Critical Water over Heterogeneous Zirconium Phosphate Catalysts. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341* (14), 2379–2387. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.06.025>.
- (189) Daorattanachai, P.; Khemthong, P.; Viriya-empikul, N.; Laosiripojana, N.;

- Faungnawakij, K. Conversion of Fructose, Glucose, and Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural by Alkaline Earth Phosphate Catalysts in Hot Compressed Water. *Carbohydr. Res.* **2012**, *363*, 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.09.022>.
- (190) Nakajima, K.; Baba, Y.; Noma, R.; Kitano, M.; N. Kondo, J.; Hayashi, S.; Hara, M. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4224–4227. <https://doi.org/10.1021/ja110482r>.
- (191) Antonetti, C.; Melloni, M.; Licursi, D.; Fulignati, S.; Ribechini, E.; Rivas, S.; Parajó, J. C.; Cavani, F.; Raspolli Galletti, A. M. Microwave-Assisted Dehydration of Fructose and Inulin to HMF Catalyzed by Niobium and Zirconium Phosphate Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *206*, 364–377. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.056>.
- (192) Dibenedetto, A.; Aresta, M.; Pastore, C.; Di Bitonto, L.; Angelini, A.; Quaranta, E. Conversion of Fructose into 5-HMF: A Study on the Behaviour of Heterogeneous Cerium-Based Catalysts and Their Stability in Aqueous Media under Mild Conditions. *RSC Adv.* **2015**, *5* (34), 26941–26948. <https://doi.org/10.1039/c5ra03358f>.
- (193) Alam, M. I.; De, S.; Singh, B.; Saha, B.; Abu-Omar, M. M. Titanium Hydrogenphosphate: An Efficient Dual Acidic Catalyst for 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *486*, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.019>.
- (194) Goyal, K.; Kaur, R.; Goyal, A.; Awasthi, R. Chalcones: A Review on Synthesis and Pharmacological Activities. *J. Appl. Pharm. Sci.* **2021**, *11* (Supplement 1), 1–14. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2021.11s101>.
- (195) Awasthi, S. K.; Mishra, N.; Kumar, B.; Sharma, M.; Bhattacharya, A.; Mishra, L. C.; Bhasin, V. K. Potent Antimalarial Activity of Newly Synthesized Substituted Chalcone Analogs in Vitro. *Med. Chem. Res.* **2009**.
- (196) Cheng, M. S.; Li, R. S.; Kenyon, G. A Solid Phase Synthesis of Chalcones

- by Claisen-Schmidt Condensations. *Chinese Chem. Lett.* **2000**, *11*, 851–854.
- (197) Liu, M.; P Wilairat, M. L. G. Antimalarial Alkoxyated and Hydroxylated Chalcones [Corrected]: Structure-Activity Relationship Analysis. *J Med Chem* **2001**, *44* (8). <https://doi.org/10.1021/jm0101747>.
- (198) Doroteio, N. L. Síntese de Análogos de Bis-Chalconas Simétricos e Não Simétricos, Universidade de Brasília, 2016.
- (199) Sathya, S.; Jonathan, D. R.; Prathebha, K.; Usha, G.; Jovita, J. (E)-3-(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)-1-(4-Hydroxyphenyl)Prop-2-En-1-One. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2014**, *70* (5). <https://doi.org/10.1107/S1600536814008757>.
- (200) Castro, M. R. C. de. Síntese, Caracterização Físico Química e Avaliação Citotóxica de Chalconas, Chalconas Sulfonamidas e Quinolinonas, Universidade Federal de Goiás, 2017.
- (201) Taline Canto Tristão. Triagem Para a Atividade Antimicrobiana e Potencial Tóxico de Uma Série de Chalconas Sintéticas e Seus Derivados Análogos, Universidade Vale do Itajaí, 2008.
- (202) Rong, T. Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *Nutrients*. **2010**, *12*, 1231–1246. <https://doi.org/10.3390/nu2121231>.
- (203) Farooq, S.; Ngaini, Z. Recent Synthetic Methodologies for Chalcone Synthesis (2013-2018). *Curr. Organocatalysis* **2019**, *6* (3), 184–192. <https://doi.org/10.2174/2213337206666190306155140>.
- (204) S. Straub, T. Epoxidation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones with Sodium Perborate. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (5), 663–664. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02346-D](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02346-D).
- (205) Gupta, S.; Maurya, P.; Upadhyay, A.; Kushwaha, P.; Krishna, S.; Siddiqi, M. I.; Sashidhara, K. V; Banerjee, D. Synthesis and Bio-Evaluation of Indole-Chalcone Based Benzopyrans as Promising Antiligase and Antiproliferative Agents. *Eur J Med Chem* **2018**, *143*, 1981–1996.



- <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.11.015>.
- (206) Srinivasa Rao, M.; Kotes, J.; Narukulla, R.; Duddeck, H. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Some Chromanochalcones and Their Dihydro Derivatives. *Arkivoc* **2004**, *xiv*, 96–102.
- (207) Nasir, S.; Bukhari, A.; Jasamai, M.; Jantan, I.; Ahmad, W. Review of Methods and Various Catalysts Used for Chalcone Synthesis. *Curr. Organocatalysis* **2013**, *6* (3), 73–83. <https://doi.org/10.2174/2213337206666190306155140>.
- (208) Fukui, K.; Matsumoto, T.; Nakamura, S.; Nakayama, M. Studies of the Flavone Derivatives. VII. The Synthesis of Jaceidin. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1968**, *41*, 1413–1417.
- (209) Eddarir, S.; Cotelle, N.; Bakkour, Y.; Rolando, C. An Efficient Synthesis of Chalcones Based on the Suzuki Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (28), 5359–5363.
- (210) Al-Masum, M.; Ng, E.; Wai, M. Palladium-Catalyzed Direct Crosscoupling of Potassium Styryltrifluoroborates and Benzoyl Chlorides a One Step Method for Chalcone Synthesis. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (9), 1008–1010.
- (211) Narender, T.; Papi Reddy, K. A Simple and Highly Efficient Method for the Synthesis of Chalcones by Using Borontrifluoride-Etherate. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (18), 3177–3180.
- (212) Bohm, A. *Introduction to Flavonoids*; Harwood Academic Pub, Ed.; London, 1998.
- (213) Kumar, A.; Sharma, S.; Tripathi, V. D.; Srivastava, S. Synthesis of Chalcones and Flavanones Using Julia–Kocienski Olefination. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *66* (48), 9445–9449.
- (214) Zangade, S.; Mokle, S.; Vibhute, A.; Vibhute, Y. An Efficient and Operationally Simple Synthesis of Some New Chalcones by Using Grinding Technique. *Chem. Sci. J.* **2011**, *2011*, 1–5.
- (215) Ananthang, G. S.; Adhikari, A.; Balakrishna, M. . S. Iron-Catalyzed

- Aerobic Oxidative Aromatization of 1,3,5-Trisubstituted Pyrazolines. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 240–243.
- (216) Zhang, Z.; Wang, Y.; Wang, M.; Lu, J.; Zhang, C.; Li, L.; Jiang, J.; Wang, F. The Cascade Synthesis of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones via Oxidative C–C Coupling of Ketones and Primary Alcohols over a Ceria Catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, No. 6, 1693–1700. <https://doi.org/10.1039/C5CY01607J>.
- (217) Rajendra Prasad, Y.; Lakshmana Rao, A.; Rambabu, R.; Ravi Kumar, P. Synthesis and Biological Evaluation of Some Novel Chalcone Derivatives. *Orient. J. Chem* **2007**, *23*, 927–937.
- (218) Calvino, V. . P.; M.; López-Peinado A, J.; Martín-Aranda, R. M.; Durán-Valle C, J. Ultrasound Accelerated Claisen–Schmidt Condensation: A Green Route to Chalcones. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6071–6074.
- (219) Vogel, A. . *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.*, 5a Edição.; Sons, J. W. &, Ed.; Nova York, 1989.
- (220) MC MURRY, J. *Química Orgânica*, 4th ed.; LTC, Ed.; Rio de Janeiro, 1997.
- (221) COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, V. *Substâncias Carboniladas e Derivados.*; Bookmam, Ed.; Porto Alegre, 2005.
- (222) Széll, T.; SohárI. New Nitsochalcones. IX. *Canadian J. Chernistr* **1969**, *47*, 1254–1258.
- (223) Calloway, N. O.; Green, L. D. Reactions in the Presence of Metallic Halides. I.  $\beta$ -Unsaturated Ketone Formation as a Side Reaction in Friedel—Crafts Acylations. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59* (5), 809–811.
- (224) Narender, T.; K. Papi Reddy. A Simple and Highly Efficient Method for the Synthesis of Chalcones by Using Borontrifluoride-Etherate. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (18), 3177–3180.
- (225) Breslow, D. S.; Hauser, C. R. Condensations.1 XI. Condensations of Certain Active Hydrogen Compounds Effected by Boron Trifluoride and

- Aluminum Chloride<sup>2</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62 (9), 2385–2388. <https://doi.org/10.1021/ja01866a035>.
- (226) Krishnakumar, B.; Swaminathan, M. Solvent Free Synthesis of Quinoxalines, Dipyrrophenazines and Chalcones under Microwave Irradiation with Sulfated Degussa Titania as a Novel Solid Acid Catalyst. *Journal Mol. Catal. A, Chem.* **2011**, 350 (1–2), 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.026>.
- (227) Mameda, N.; Peraka, S.; Kodumuri, S.; Chevella, D.; Banothu, R.; Amrutham, V.; Nama, N. Synthesis of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones from Alkynes and Aldehydes over H $\beta$  Zeolite under Solvent-Free Conditions. *RSC Adv.* **2016**, 6 (63), 58137–58141. <https://doi.org/10.1039/c6ra11593d>.
- (228) Hijlderich, W. F.; Heitmann, G. Synthesis of Intermediate and Fine Chemicals on Heterogeneous Catalysts with Respect to Environmental Protection. *Catal. Today* **1997**, 38, 227–233. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00071-0).
- (229) Gilbert, L.; Mercier, C. Solvent Effects in Heterogeneous Catalysis: Application to the Synthesis of Fine Chemicals. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 78, 51–66.
- (230) Sinha, A. K.; Sainkar, S.; Sivasanker, S. An Improved Method for the Synthesis of the Silicoaluminophosphate Molecular Sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 31 (3), 321–331. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00081-5).
- (231) International Zeolite Association (IZA) [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_pat.php?STC=AFI&ID=AFI\\_0](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat.php?STC=AFI&ID=AFI_0) (accessed Jun 1, 2019).
- (232) Gorte, R. J. Characterization of Mg and Mn Substitution in AIPO<sub>4</sub>-5. **1992**, 385.
- (233) Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table. In *In Studies in Surface Science*

- and Catalysis*; Elsevier, Ed.; 1986; pp 103–112.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60862-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60862-4).
- (234) Emeis, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.* **1993**, *141* (2), 347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>.
- (235) Taouli, A.; Reschetilowski, W. Comparative Study of MCM-41 Acidity by Using the Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Adsorbed Ammonia. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1315–1322. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(02\)80295-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(02)80295-6).
- (236) Dutta, A.; Patra, A. K.; Uyama, H.; Bhaumik, A. Template-Free Synthesis of a Porous Organic – Inorganic Hybrid Tin(IV) Phosphonate and Its High Catalytic Activity for Esterification of Free Fatty Acids. **2013**, No. Iv. <https://doi.org/10.1021/am402714r>.
- (237) Yenyol, S.; He, Z.; Yüksel, B.; Boylan, R. J.; Ürgen, M.; Özdemir, T.; Ricci, J. L. Antibacterial Activity of As-Annealed TiO<sub>2</sub> Nanotubes Doped with Ag Nanoparticles against Periodontal Pathogens. **2014**, *2014*.
- (238) Mostaghni, F.; Abed, Y. Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Co-TiO<sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Technique. **2016**, *19* (4), 741–745.
- (239) Chenari, H. M.; Seibel, C.; Hauschild, D.; Reinert, F.; Ave, N.; Hubland, A. Titanium Dioxide Nanoparticles : Synthesis , X-Ray Line Analysis and Chemical Composition Study 2 . Experimental Methods. **2016**, *19* (6), 1319–1323.
- (240) Al-taweel, S. S.; Saud, H. R. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research , 2016 , 8 ( 2 ): 620-626 Research Article New Route for Synthesis of Pure Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Ultrasound- Assisted Sol-Gel Method  $D = \beta \cos \theta$ . **2016**, *8* (2), 620–626.
- (241) Acosta-torres, L. S.; Luz, M. L.; Elvira, R. N.; Casta, V. M.; Hern, G. Biocompatible Metal-Oxide Nanoparticles : Nanotechnology. **2011**, *2011*. <https://doi.org/10.1155/2011/941561>.

- (242) Hague, D. C.; Mayo, M. J. Controlling Crystallinity during Processing of Nanocrystalline Titania. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77* (7), 1957–1960.
- (243) Klein, S. M.; Choi, J. H.; Pine, D. J.; Lange, F. F. Synthesis of Rutile Titania Powders: Agglomeration, Dissolution, and Reprecipitation Phenomena. *J. Mater. Res.* **2003**, *18* (6), 1457–1464. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0200>.
- (244) Lee, K.-M.; Lee, D.-J.; Ahn, H. XRD and TEM Studies on Tin Oxide (II) Nanoparticles Prepared by Inert Gas Condensation. *Mater. Lett.* **2004**, *58* (25), 3122–3125. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.002>.
- (245) Baraton, M.-I.; Merhari, L. Influence of the Particle Size on the Surface Reactivity and Gas Sensing Properties of SnO<sub>2</sub> Nanopowders. *Mater. Trans.* **2001**, *42* (8), 1616–1622. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1616>.
- (246) V, M. J.; Caballero, A.; A, F.; J. P, E.; Ocaña, M.; González-Elipe, A. R. Structural Characterization of Partially Amorphous SnO<sub>2</sub> Nanoparticles by Factor Analysis of XAS and FT-IR Spectra. *Solid State Ionics* **1999**, *116* (1–2), 117–127. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00271-9).
- (247) Wu, D. S.; Han, C. Y.; Wang, S. Y.; Wu, N. L.; Rusakova, I. A. Microwave-Assisted Solution Synthesis of SnO Nanocrystallites. *Mater. Lett.* **2002**, *53* (3), 155–159. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00468-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00468-2).
- (248) Tang, X.; Qian, J.; Wang, Z.; Wang, H.; Feng, Q.; Liu, G. Comparison of Low Crystallinity TiO<sub>2</sub> Film with Nanocrystalline Anatase Film for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 386–391.
- (249) Shen, Y.; Eltzholtz, J. R.; Iversen, B. B. Controlling Size, Crystallinity, and Electrochemical Performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 5023–5030.
- (250) Karimi, R.; Bayati, B.; Aghdam, N. C.; Ejtemaee, M.; Babaluo, A. A. Studies of the Effect of Synthesis Parameters on ZSM-5 Nanocrystalline Material during Template-Hydrothermal Synthesis in the Presence of

- Chelating Agent. *Powder Technol.* **2012**, 229 (229–236).
- (251) Davar, F.; Hassankhani, A.; Loghman-Estarki, M. R. Controllable Synthesis of Metastable Tetragonal Zirconia Nanocrystals Using Citric Acid Assisted Sol–Gel Method. *Ceram. Int.* **2013**, 39 (3), 2933–2941. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.067>.
- (252) Han, L.; Chen, Q.; Chen, H.; Yu, S.; Xiao, L.; Ye, Z. Synthesis and Performance of Functionalized  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Modified with Octadecyl Isocyanate. *J. Nanomater.* **2018**, 2018, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/5873871>.
- (253) Bouali, I.; Rocca, E.; Veys-Renaux, D.; Khalil, A.; Rhouta, B.; Ait Aghzzaf, A.  $\alpha$ -Zirconium Orthophosphate as a New Zn-Free Anticorrosive Pigment in Organic Coatings. *J. Solid State Electrochem.* **2021**, 25 (3), 831–840. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04862-1>.
- (254) Zhang, Y.; Wang, J.; Ren, J.; Liu, X.; Li, X.; Xia, Y.; Lu, G.; Wang, Y. Catalysis Science & Technology Mesoporous Niobium Phosphate: An Excellent Solid Acid for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Water. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2485–2491. <https://doi.org/10.1039/c2cy20204b>.
- (255) Paul, G.; Bisio, C.; Braschi, I.; Cossi, M.; Gatti, G.; Gianotti, E.; Marchese, L. Combined Solid-State NMR, FT-IR and Computational Studies on Layered and Porous Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (15), 5684–5739. <https://doi.org/10.1039/C7CS00358G>.
- (256) Sarkar, A.; Pramanik, P. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of Mesoporous Niobium Oxophosphate Using Niobium Tartrate Precursor by Soft Templating Method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117 (3), 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.001>.
- (257) Sinhamahapatra, A.; Sutradhar, N.; Roy, B.; Tarafdar, A.; Bajaj, H. C.; Panda, A. B. Mesoporous Zirconium Phosphate Catalyzed Reactions: Synthesis of Industrially Important Chemicals in Solvent-Free Conditions.

- Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 385 (1–2), 22–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.016>.
- (258) Veliscek-Carolan, J.; Rawal, A.; Luca, V.; Hanley, T. L. Zirconium Phosphonate Sorbents with Tunable Structure and Function. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, 252, 90–104.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.059>.
- (259) Jones, D. J.; Aptel, G.; Brandhorst, M.; Jacquin, M.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P.; Piwonski, I.; Rodríguez-Castellón, E.; Zajac, J.; Rozière, J. High Surface Area Mesoporous Titanium Phosphate: Synthesis and Surface Acidity Determination. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10 (8), 1957–1963. <https://doi.org/10.1039/b002474k>.
- (260) Nakayama, H. Structural Study of Phosphate Groups in Layered Metal Phosphates by High-Resolution Solid-State  $^{31}\text{P}$  NMR Spectroscopy. **1997**, 7, 1063–1066.
- (261) Hudson, M. J.; Workman, A. D. And " ' Sn Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Studies of Amorphous and Microcrystalline Layered Metal ( IV ) Hydrogenphosphates. **1991**, 1 (3), 375–379.
- (262) No Title. **2019**, 1902 (64), 1–13.
- (263) Selvan, B. R.; Dasthaiah, K.; Suneesh, A. S.; Venkatesan, K. A.; Antony, M. P.; Gardas, R. L. Diglycolic Acid Modified Zirconium Phosphate and Studies on the Extraction of Am ( III ) and Eu ( III ) from Dilute Nitric Acid Medium. **2017**, No. Iii. <https://doi.org/10.1515/ract-2016-2668>.
- (264) Qiu, S.; Pang, W.; Mat, L. De; Nationale, E. Synthesis and Structure of the [  $\text{AlPO}_4$  ] LZ  $\text{Pr}_4\text{NF}$  Molecular Sieve with AFI Structure. **1989**, 9 (December 1988), 440–444. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(89\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0144-2449(89)90101-2).
- (265) Corporation, U. C.; Pluth, J. J.; Smith, J. V. Crystal Structure of Tetrapropylammonium Hydroxide-Aluminum Phosphate Number 5. **1983**, No. 5.

- (266) Meinhold, R. H.; Tapp, N. J. D.; R. **1990**, No. d, 219–220.
- (267) Basina, G.; AlShami, D.; Polychronopoulou, K.; Tzitzios, V.; Balasubramanian, V.; Dawaymeh, F.; Karanikolos, G. N.; Al Wahedi, Y. Hierarchical AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5 Microporous Molecular Sieves with Mesoporous Connectivity for Water Sorption Applications. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *353*, 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>.
- (268) Sánchez-Sánchez, M.; van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Melero, J. a. On the Sn(II) and Sn(IV) Incorporation into the AFI-Structured AlPO<sub>4</sub>-Based Framework: The First Significantly Acidic SnAPO-5. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (37), 6833. <https://doi.org/10.1039/b905057d>.
- (269) Sastre, G.; Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A. Modeling of Silicon Substitution in SAPO-5 and SAPO-34 Molecular Sieves. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (27), 5249–5262. <https://doi.org/10.1021/jp963736k>.
- (270) Suib, S. L.; Winiecki, A. M.; Kostapapas, A. Surface Chemical States of Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Molecular Sieves. *Langmuir* **1997**, *3* (4), 483–488.
- (271) Zhao, C.; Yang, Y.; Chen, W.; Wang, H.; Zhao, D.; Webley, P. A. Hydrothermal Synthesis of Novel AlPO<sub>4</sub>-5 Brooms and Nano-Fibers and Their Templated Carbon Structures. *CrystEngComm* **2009**, *11* (5), 739. <https://doi.org/10.1039/b821296c>.
- (272) Fayad, E. J.; Bats, N.; Kirschhock, C. E. A.; Rebours, B.; Quoineaud, A.-A.; Martens, J. A. A Rational Approach to the Ionothermal Synthesis of an AlPO<sub>4</sub> Molecular Sieve with an LTA-Type Framework. *Angew. Chemie* **2010**, *122* (27), 4689–4692. <https://doi.org/10.1002/ange.201000304>.
- (273) Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (4), 756–768.
- (274) Dongare, M. K.; Sabde, D. P.; Shaikh, R. A.; Kamble, K. R.; Hegde, S. G. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of ZrAPO-5. *Catal.*



- Today* **1999**, 49 (1–3), 267–276. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00433-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00433-7).
- (275) Flavell, W. R.; Nicholson, D. G.; Nilsen, H.; Sta, K. X-Ray Powder Diffraction and EXAFS Studies on SnAPO-5 and Cu : SnAPO-5 { . **2001**, No. X, 620–627. <https://doi.org/10.1039/b005321j>.
- (276) Tapp, N. J.; Cardile, C. M. Characterization of a Tin-Containing ALPO4-5 Molecular Sieve ( SnAPO-5 ). *Zeolites* **1990**, 10 (May 1988), 680–684.
- (277) BENNETT, J. M.; COHEN, J. P.; FLANIGEN, E. M.; PLUTH, J. J.; SMITH, J. V. Crystal Structure of Tetrapropylammonium Hydroxide—Aluminum Phosphate Number 5; 1983; pp 109–118. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0218.ch006>.
- (278) Hedge, S. G.; Ratnasamy, P.; Kustov, L. M.; Kazansky, V. B. Acidity and Catalytic Activity of SAPO-5 and AlPO-5 Molecular Sieves. *Zeolites* **1988**, 8 (2), 137–141. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(88\)80080-0](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80080-0).
- (279) Chen, J.; Wright, P. A.; Natarajan, S.; Thomas, J. M. Understanding The Brønsted Acidity of Sapo-5, Sapo-17, Sapo-18 and SAPO-34 and Their Catalytic Performance for Methanol Conversion to Hydrocarbons; 1994; pp 1731–1738. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63726-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63726-X).
- (280) Martens, J. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. Catalytic Activity and Si, Al, P Ordering in Microporous Silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 Type. *J. Catal.* **1990**, 126 (1), 299–305. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90068-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90068-U).
- (281) Choi, M.; Srivastava, R.; Ryoo, R. Organosilane Surfactant-Directed Synthesis of Mesoporous Aluminophosphates Constructed with Crystalline Microporous Frameworks. *Chem. Commun.* **2006**, No. 42, 4380–4382. <https://doi.org/10.1039/b612265e>.
- (282) Onoda, H.; Sakai, R.; Nakahira, A.; Tanaka, I. Synthesis of Porous Aluminum Phosphate Bulks by Hydrothermal Hot Pressing Process and Their Analytical Characterizations. *Inorg. Mater.* **2009**, 45 (9), 1048–1052.

<https://doi.org/0.1134/S0020168509090180>.

- (283) Ulagappan, N.; Krishnasamy, V. Titanium Substitution in Silicon-Free Molecular Sieves : Anatase-Free TAPO4-5 and TAPO4-11 Synthesis and Characterisation for Hydroxylation of Phenol. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 3, 373. <https://doi.org/10.1039/c39950000373>.
- (284) Lopes, C. W.; Gómez-Hortigüela, L.; Rojas, A.; Pergher, S. B. C. Fluoride-Mediated Synthesis of TON and MFI Zeolites Using 1-Butyl-3-Methylimidazolium as Structure-Directing Agent. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, 252, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.017>.
- (285) Sasidharan, M.; Bhaumik, A. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of SnAPO-5 in Hydrogenation Reaction. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2011**, 50 (2), 149–155.
- (286) Chakraborty, D.; Ganguli, J. N.; Satyanarayana, C. V. V. Incorporation of Zirconium in Medium-Pore Aluminophosphate Molecular Sieves with AFO Framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 137 (1–3), 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.08.022>.
- (287) Ganguli, J. N.; Chakraborty, D.; Satyanarayana, C. V. V. Incorporation of Zirconium in Medium-Pore Aluminophosphate Molecular Sieves with AEL Framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 108 (1–3), 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.044>.
- (288) Kotsyubynsky, V. O.; Myronyuk, I. F.; Myronyuk, L. I.; Chelyadyn, V. L.; Mizilevska, M. H.; Hrubciak, A. B.; Tadeush, O. K.; Nizamutdinov, F. M. The Effect of PH on the Nucleation of Titania by Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Materwiss. Werksttech.* **2016**, 47 (2–3), 288–294. <https://doi.org/10.1002/mawe.201600491>.
- (289) Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. Hydroxylation of Phenol over Sn-Silicalite-1 Molecular Sieve: Solvent Effects. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, 105 (3), 149–158. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00204-9).

- (290) Chaudhari, K.; Das, T. K.; Rajmohanan, P. R.; Lazar, K.; Sivasanker, S.; Chandwadkar, A. J. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mesoporous Tin-Containing Analogs of MCM-41. **1999**, *291*, 281–291.
- (291) Jiao, X.; Chen, D.; Pang, W.; Yue, Y. Solvothermal Synthesis and Characterization of TiAPO-41. **2001**, No. November, 236–239.
- (292) Tuel, A. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Titanium Silicoaluminophosphate TAPSO-5. *Zeolites* **1995**, *15* (3), 228–235. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00036-R](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00036-R).
- (293) Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Leofanti, G.; Petrini, G. And Superoxo Complexes in Titanium Silicalite H<sub>2</sub>O. **1992**, *16*, 109–115.
- (294) Lv, B.; Lu, T. Catalysis Science & Technology Promotion Effect of Mg on a Post-Synthesized Sn- Beta Zeolite for the Conversion of Glucose To. **2020**, 700–709. <https://doi.org/10.1039/c9cy02376c>.
- (295) Gaydhankar, T. R.; Joshi, P. N.; Kalita, P.; Kumar, R. Optimal Synthesis Parameters and Application of Sn-MCM-41 as an Efficient Heterogeneous Catalyst in Solvent-Free Mukaiyama-Type Aldol Condensation. **2007**, *265*, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.041>.
- (296) Xu, J.; Chen, L.; Zeng, D.; Yang, J.; Zhang, M.; Ye, C.; Deng, F. Crystallization of AlPO<sub>4</sub>-5 Aluminophosphate Molecular Sieve Prepared in Fluoride Medium: A Multinuclear Solid-State NMR Study. *J. phys. chem. B* **2007**, *111*, 7105–7113.
- (297) Akporiaye, D. .; Fjellvag, H.; Halvorsen, E. N.; Hustveit, J.; Karlsson, A. UiO-7: A New Aluminophosphate Phase Solved by Simulated Annealing and High-Resolution Powder Diffraction. *J. phys. chem* **1996**, *100*, 16641–16646.
- (298) Gougeon, D.; Brouwer, E. B.; Bodart, P. R.; Delmotte, L.; Marichal, C.; Chézeau, J.; Harris, R. K. Solid-State NMR Studies of the As-Synthesized AlPO<sub>4</sub>-5 / TPAF Microporous Aluminophosphate. *J. phys. chem. B* **2001**,

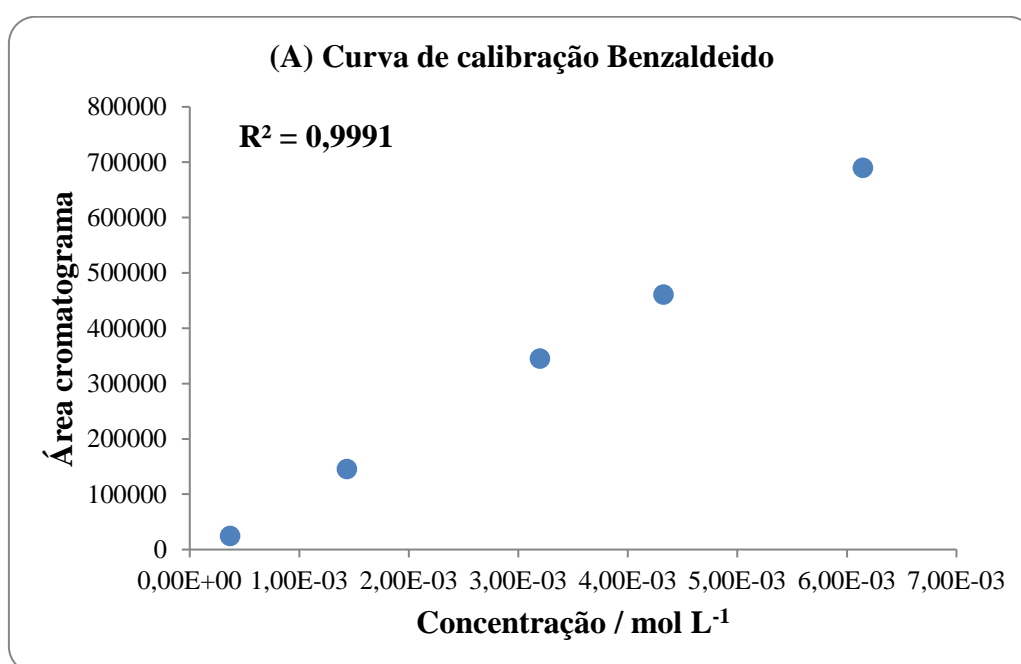
- 105, 12249–12256.
- (299) Sayari, A.; Moudrakovski, I.; Reddy, J. S.; Gk, C.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Preston, K. F. Synthesis of Mesostructured Lamellar Aluminophosphates Using Supramolecular Templates †. **1996**, 4756 (11), 2080–2088.
- (300) Ashbrook, S. E.; Cutajar, M.; Pickard, C. J.; Walton, R. .; Winperis, S. Structure and NMR Assignment in Calcined and As-Synthesized Forms of AlPO-14 : A Combined Study by First-Principles Calculations and High-Resolution  $^{27}\text{Al}$  –  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Correlation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5754–5764. <https://doi.org/10.1039/b805681a>.
- (301) Müller, D.; Jahn, E.; Fahlke, B.; Ladwig, G.; Haubenreisser, U. High Resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  n.m.r. Studies of the Aluminium Phosphate Molecular Sieve  $\text{AlPO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Zeolites* **1985**, 5 (1), 53–56. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(85\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90013-2).
- (302) Chatterjee, S.; Shyamal, S.; Chandra, D.; Hara, M.; Bhaumik, A. Ti ( IV ) -Containing Aluminophosphate Material TAPO-25 for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Mol. Catal.* **2020**, 486 (February), 110876. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110876>.
- (303) Chatterjee, S.; Bhanja, P.; Paul, L.; Ali, M.; Bhaumik, A. MnAPO-5 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Liquid Phase Partial Oxidation Reactions. **2018**, 791–798. <https://doi.org/10.1039/c7dt03897f>.
- (304) Sun, Q.; Fu, Y.; Yang, H.; Auroux, A.; Shen, J. Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{NbOPO}_4$  Catalysts : Microcalorimetric and FT-IR Studies. **2007**, 275, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.06.008>.
- (305) Zholobenko, V.; Garforth, A.; Clark, L.; Dwyer, J. FTIR Study of the Acidic Properties of Substituted Aluminophosphates. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; 1995; pp 359–366. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81909-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81909-9).

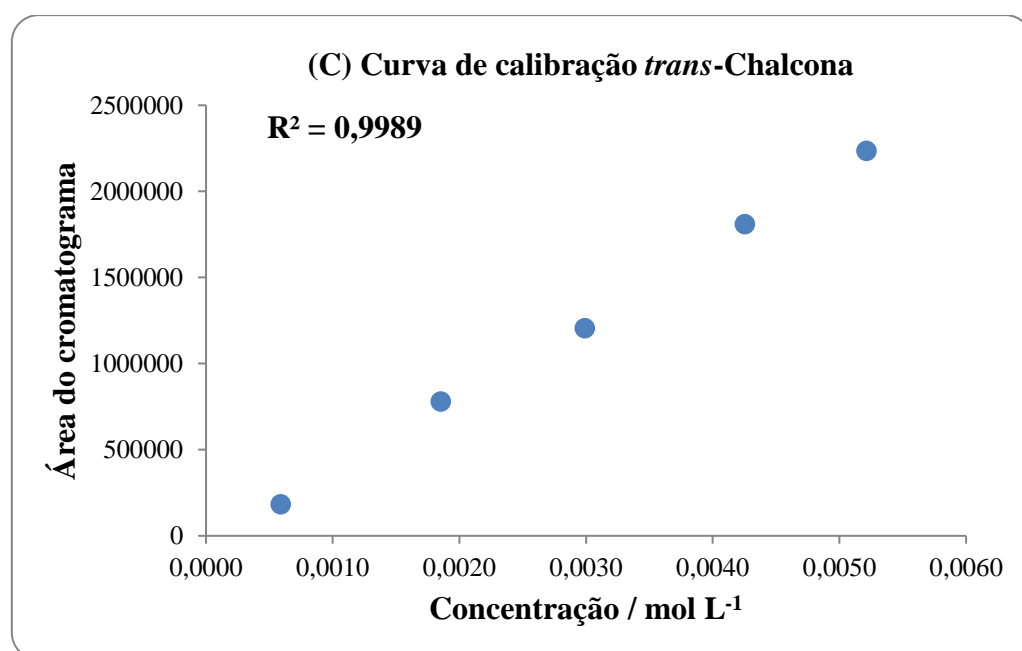
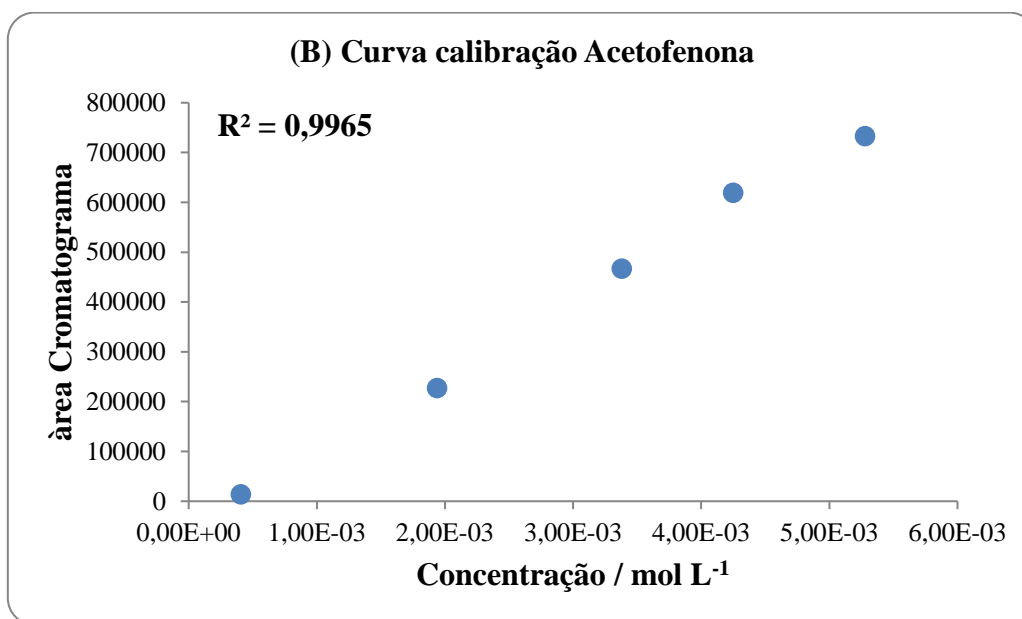
- (306) Wang, X.; Liu, Z.; Wei, X.; Guo, F.; Li, P.; Guo, S. SYNTHESIS OF 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE OVER SAPO-11, SAPO-5 AND MORDENITE MOLECULAR SIEVES. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2017**, *34* (1), 295–306. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170341s20160120>.
- (307) Sun, H.; Sun, H.; Zhang, X.; Yu, Q.; Zeng, P.; Guo, Q.; Wang, D.; Wen, G.; Zhang, W.; He, S.; Shen, B. Effect of Divalent Tin on the SnSAPO-5 Molecular Sieve and Its Modulation to Alumina Support To Form a Highly Efficient NiW Catalyst for Deep Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *ACS Catal.* **2019**, *9* (8), 6613–6623. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01668>.
- (308) Sun, H.; Wang, Q.; Zhang, X.; Yu, Q.; Li, L.; Wang, Y.; Shen, B. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over NiW/(SnAlPO<sub>4</sub>-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Catalyst, the Tuning Effect of SnAlPO<sub>4</sub>-5 to the Desulfurization Reaction Pathway. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *563*, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.008>.
- (309) . S. K.; . D. N.; . S. A.; . N. L. Use of AlPO-11, SnAPO-11, SAPO-31 and SAPO-41 Elaborated Solid Materials as Catalysts in Ammonia Alkylation Reaction. *J. Appl. Sci.* **2007**, *7* (16), 2371–2375. <https://doi.org/10.3923/jas.2007.2371.2375>.
- (310) Liu, B.; Jiang, P.; Zhang, P.; Zhao, H.; Huang, J. Aluminum Phosphate-Based Solid Acid Catalysts: Facile Synthesis, Characterization and Their Application in the Esterification of Propanoic Acid with n -Butanol. *Comptes Rendus Chim.* **2017**, *20* (5), 540–548. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.07.006>.
- (311) Lorenti, J. P.; Scolari, E.; Albuquerque, E. M.; Fraga, M. A.; Marcel, J.; Gallo, R. Tailoring Sn-SBA-15 Properties for Catalytic Isomerization of Glucose. *Appl. Catal. A, Gen.* **2019**, *581* (May), 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.009>.
- (312) Sushkevich, V. L.; Ordonsky, V. V.; Ivanova, I. I. Synthesis of Isoprene

- from Formaldehyde and Isobutene over Phosphate Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *441–442*, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.034>.
- (313) Arnold, G. B.; Coghlan, C. A. Toluene Extraction from Petroleum with Water. *Ind. Eng. Chem* **1950**, *42*, 177–182. <https://doi.org/10.1021/ie50481a046>.
- (314) Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, E.; Sneddon, H. F. Updating and Further Expanding GSK's Solvent Sustainability Guide. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3879–3890. <https://doi.org/10.1039/c6gc00611f>.
- (315) Faria, A. D. C.; Oliveira, K. C. B.; Monteiro, A. C.; Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V. New Scents Using Eco-Friendly Solvents: Oxo Synthesis of Aldehydes from Caryophyllane Sesquiterpenes. *Catal. Today* **2018**, No. March, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.024>.
- (316) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>.
- (317) Uhe, A.; Kozuch, S.; Shaik, S. Automatic Analysis of Computed Catalytic Cycles. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (5), 978–985. <https://doi.org/10.1002/jcc.21669>.
- (318) Kozuch, S.; Shaik, S. A Combined Kinetic–Quantum Mechanical Model for Assessment of Catalytic Cycles: Application to Cross-Coupling and Heck Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (10), 3355–3365. <https://doi.org/10.1021/ja0559146>.

## 9 ANEXOS

**9.1 Curvas de calibrações utilizadas para determinar a concentração dos materiais de partida (acetofenona e benzaldeído) e da *trans*-chalcona nas reações de condensação *Claisen-Shimidt* para formação da chalcona.**

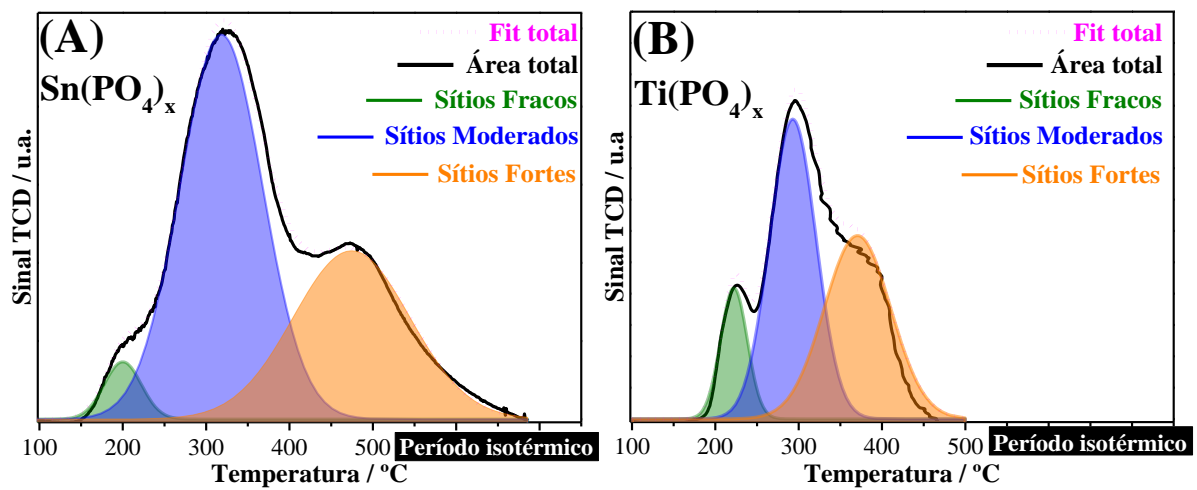


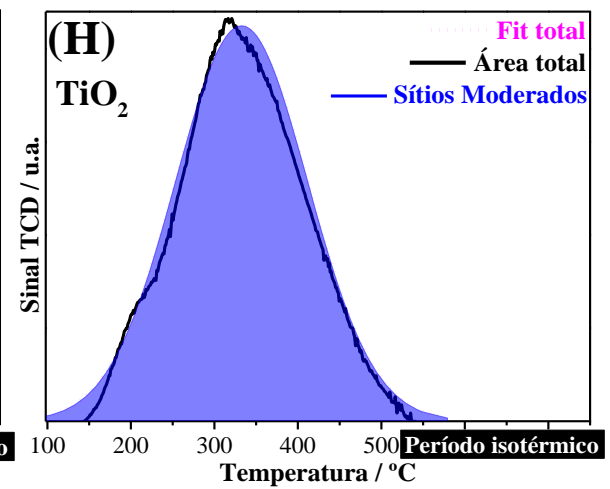
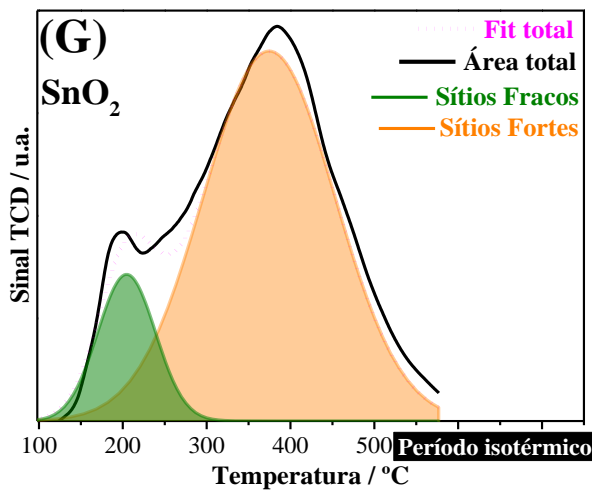
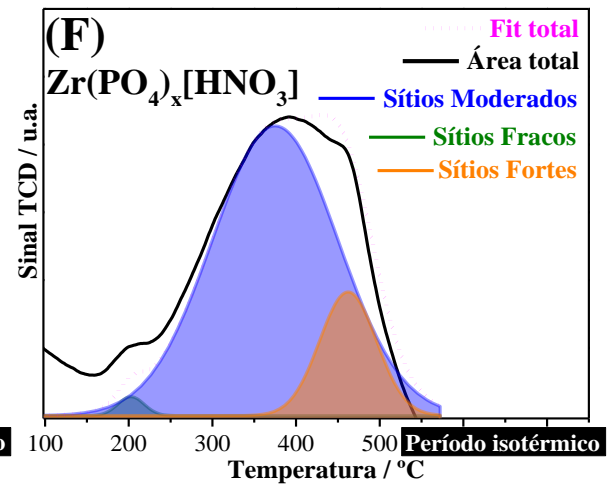
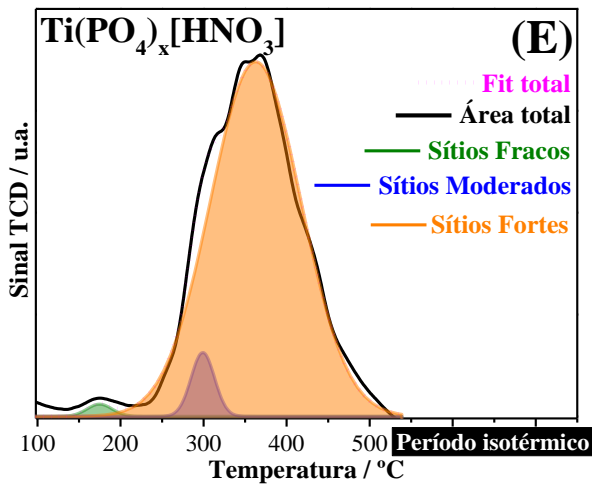
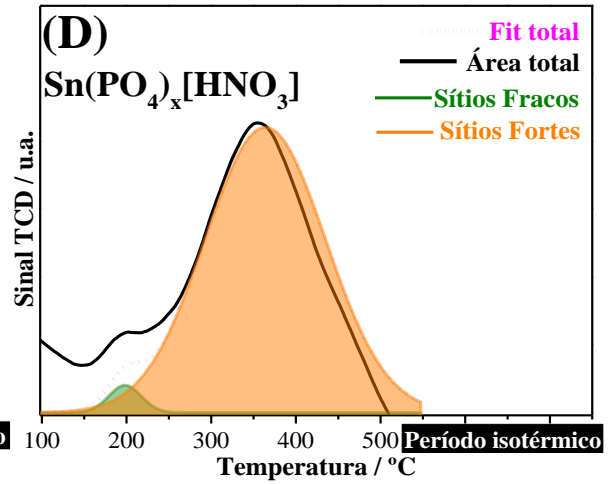
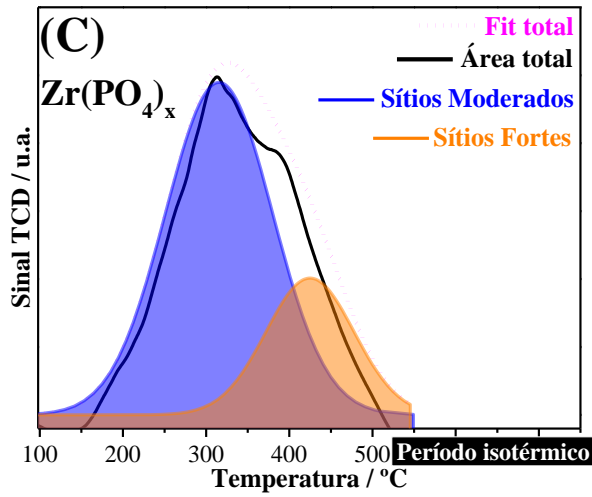


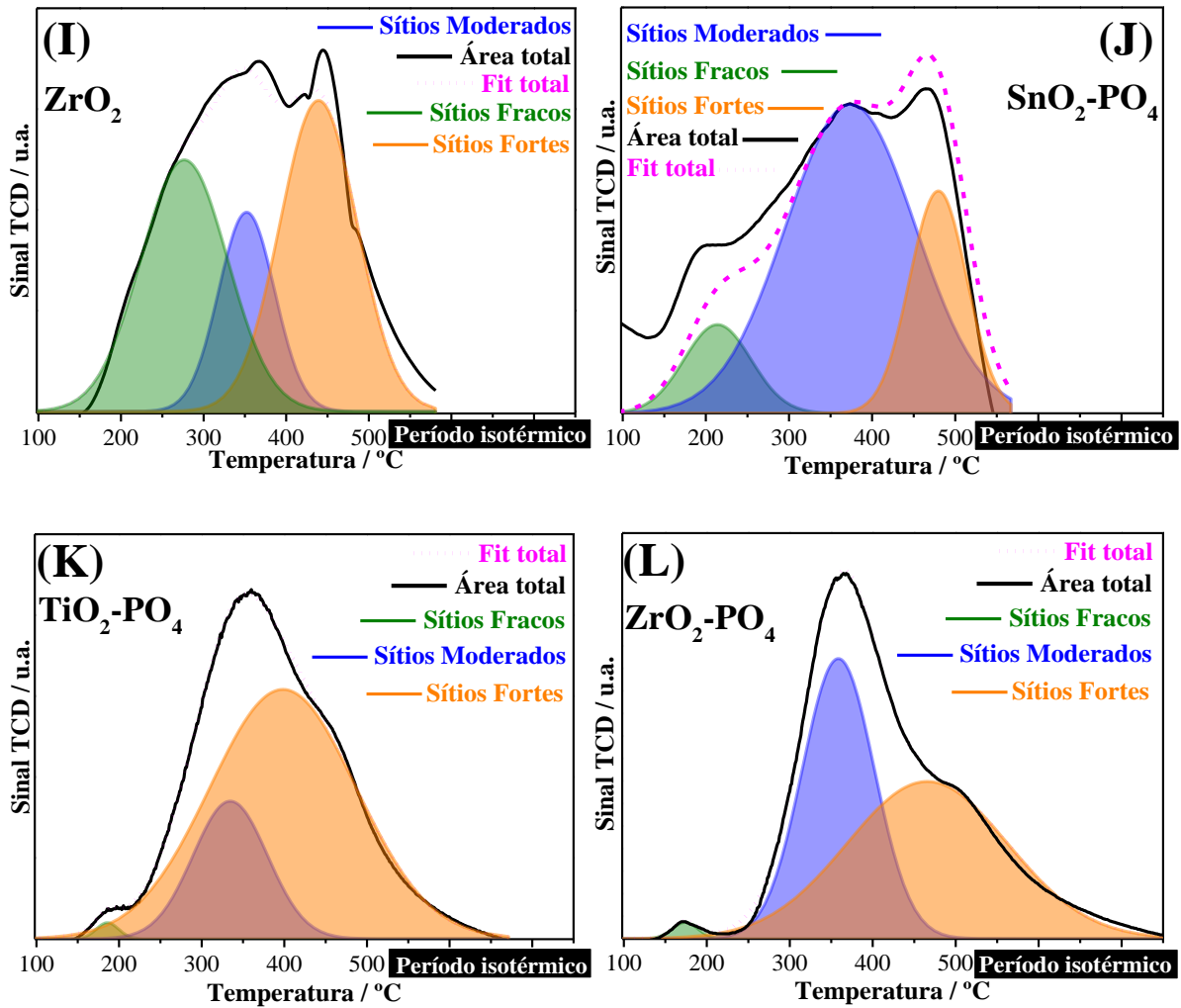
**Anexo. 9-1.** Curvas de calibrações para determinação da concentração do (A) Benzaldeído, (B) Acetofenona e (C) *trans*-Chalcona nas reações de condensação *Claisen-Schimidt* entre cetona e aldeído para formação da chalcona.



## 9.2 Gráficos de distribuição da densidade ácida dos fosfatos, óxidos e óxidos fosfatados de Sn, Ti e Zr. Obtidos por análises de TPR-NH<sub>3</sub>.

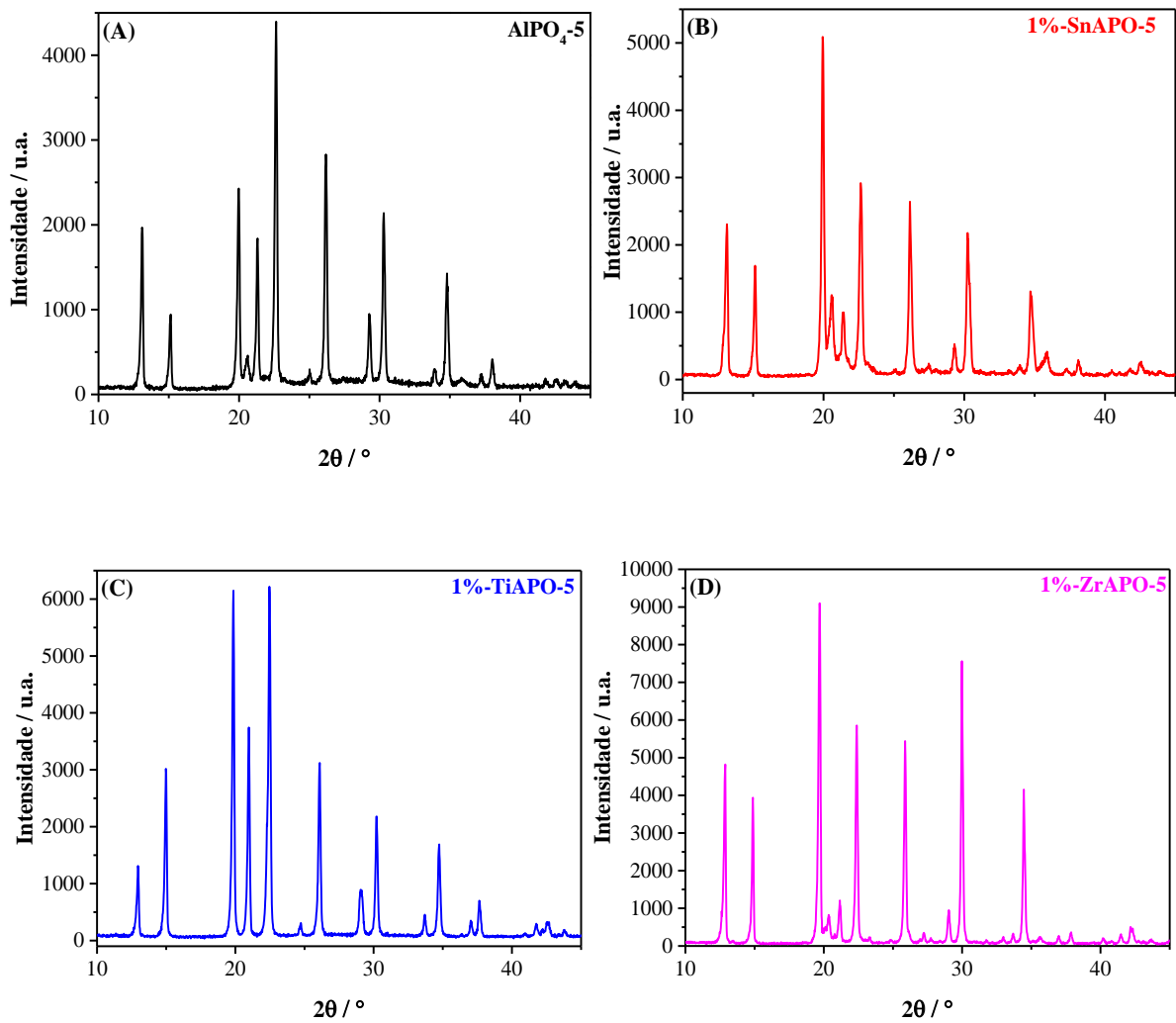


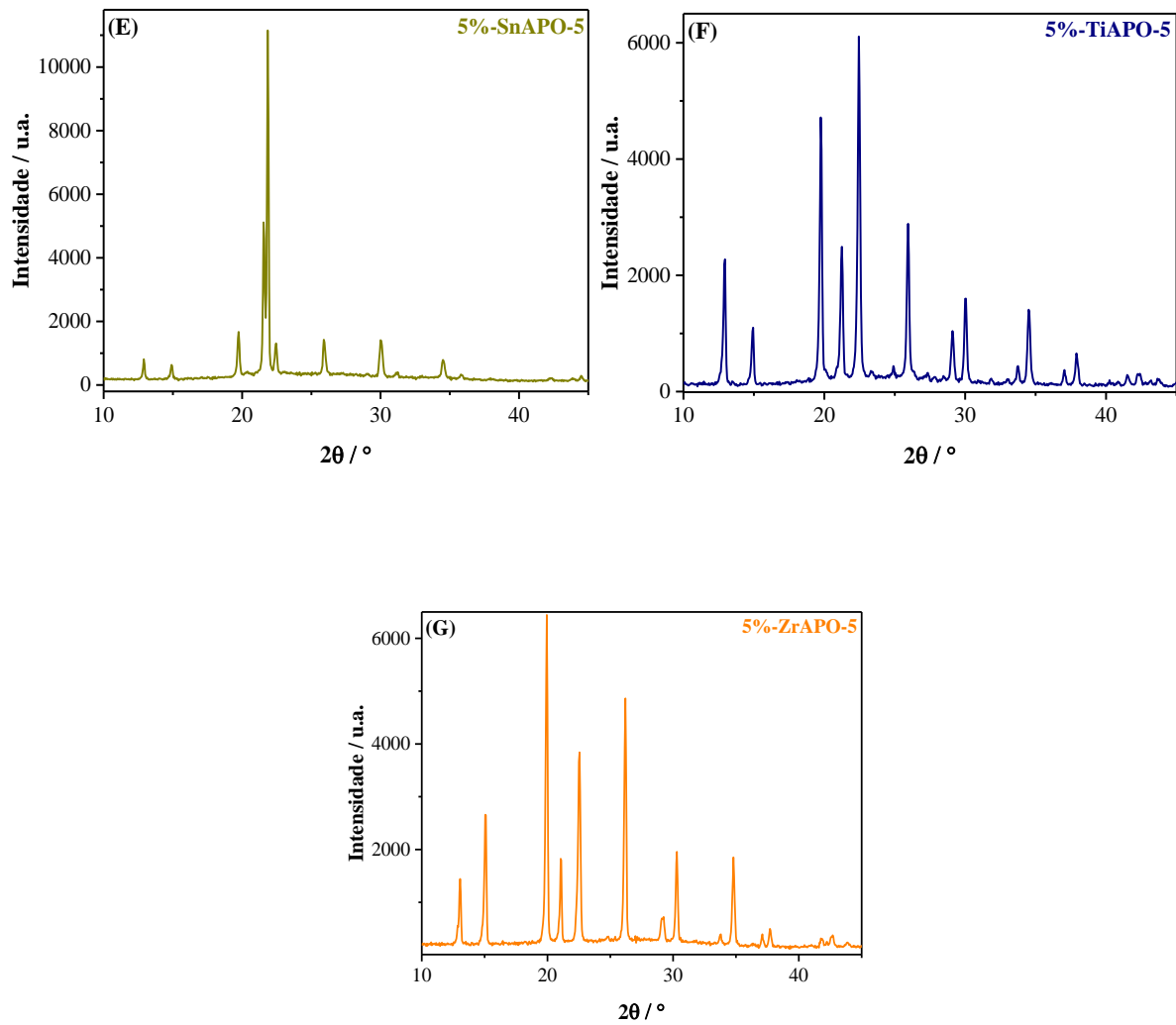




**Anexo. 9-2.** Resultado da distribuição dos sítios ácidos nos catalisadores obtidos por análises de TPD-NH<sub>3</sub>. (A) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (B) Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (C) Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (D) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (E) Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (F) Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (G) SnO<sub>2</sub>; (H) TiO<sub>2</sub>; (I) ZrO<sub>2</sub>; (J) SnO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>; (K) TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> e (L) ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>.

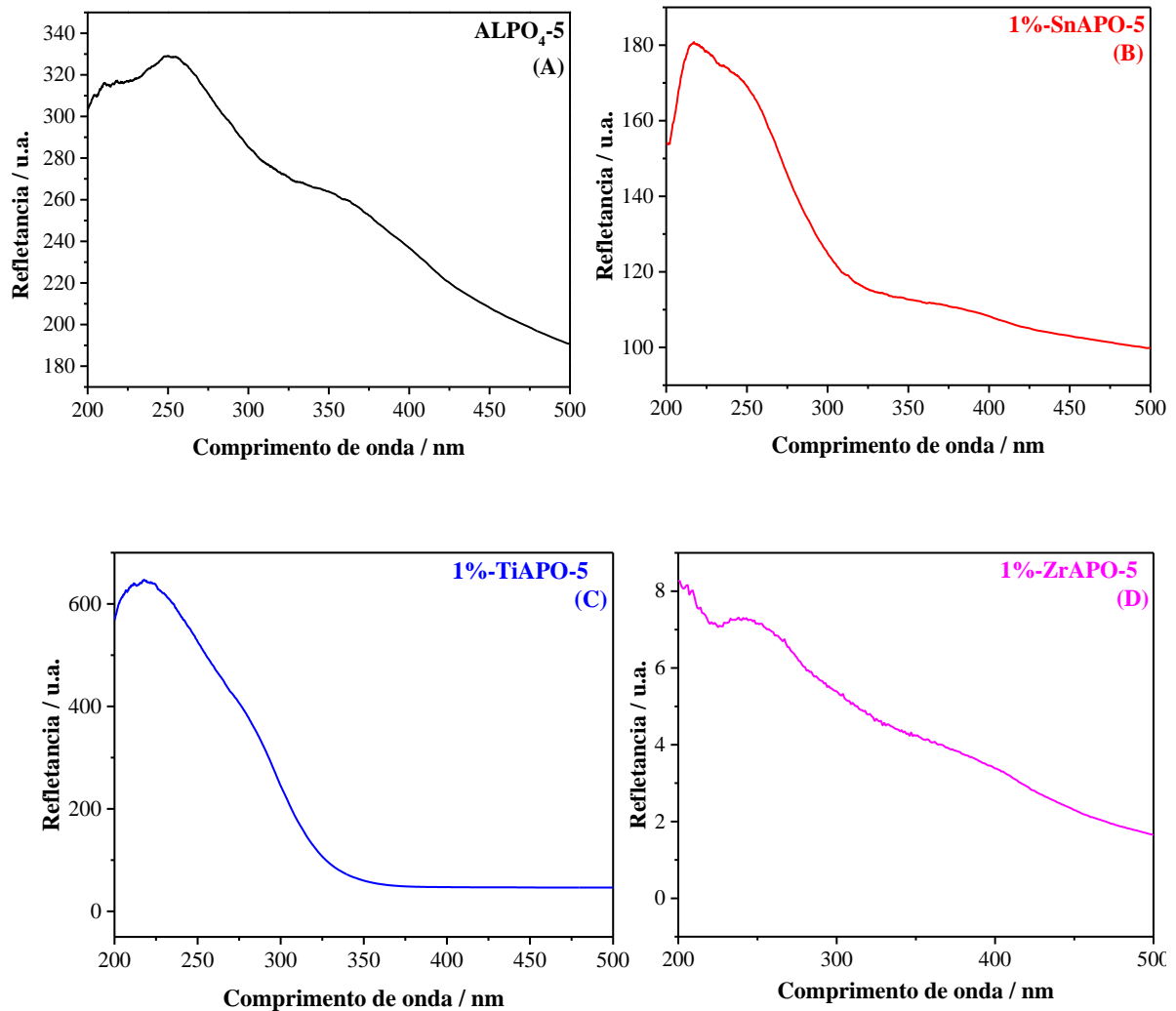
### 9.3 Difractogramas individuais de DRX para todos os MAPOs sintetizados

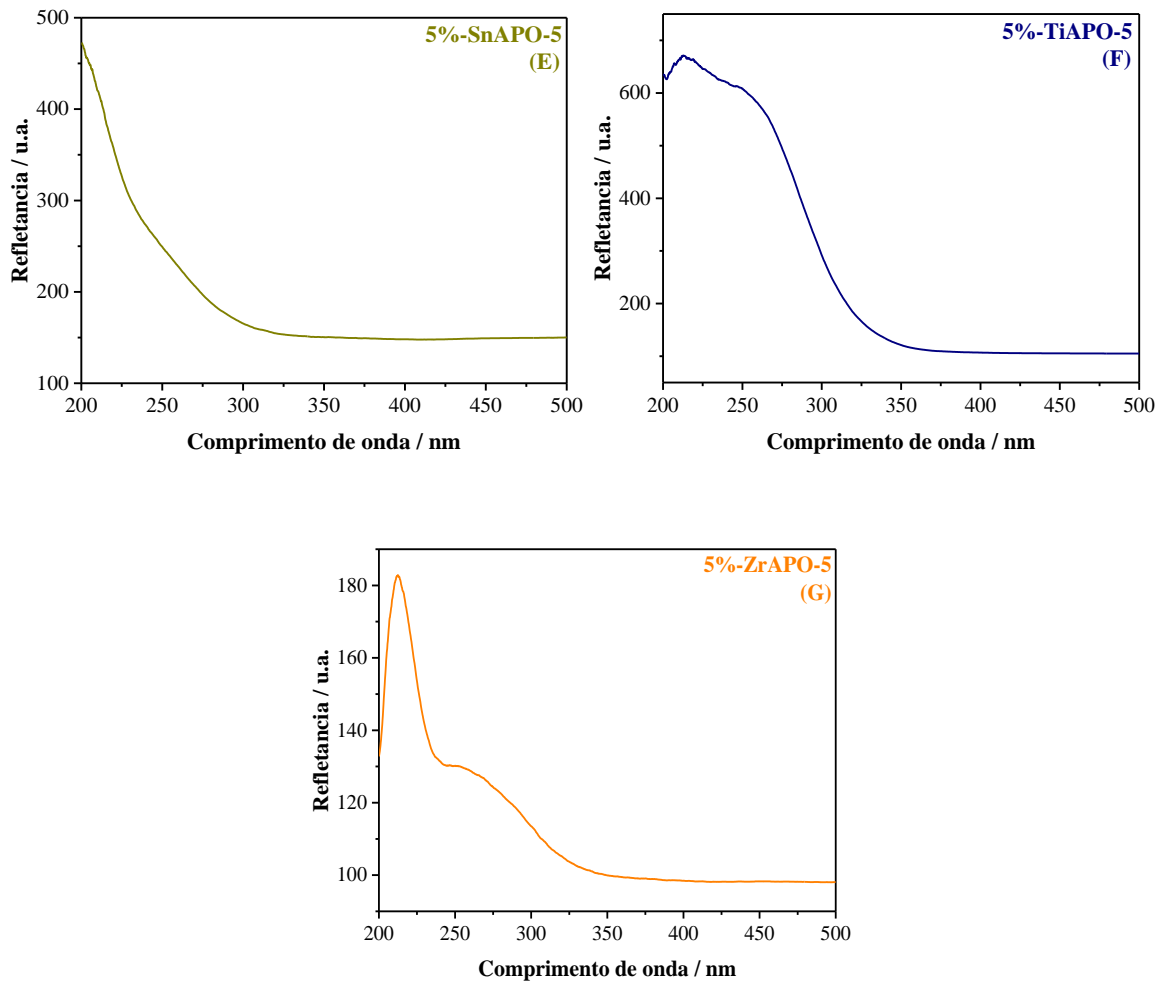




**Anexo. 9-3.** Difractogramas de raios X de todos os catalisadores sintetizados. **(A)**  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ; **(B)** 1%-SnAPO-5; **(C)** 1%-TiAPO-5; **(D)** 1%-ZrAPO-5; **(E)** 5%-SnAPO-5; **(F)** 5%-TiAPO-5 e **(G)** 5%-ZrAPO-5.

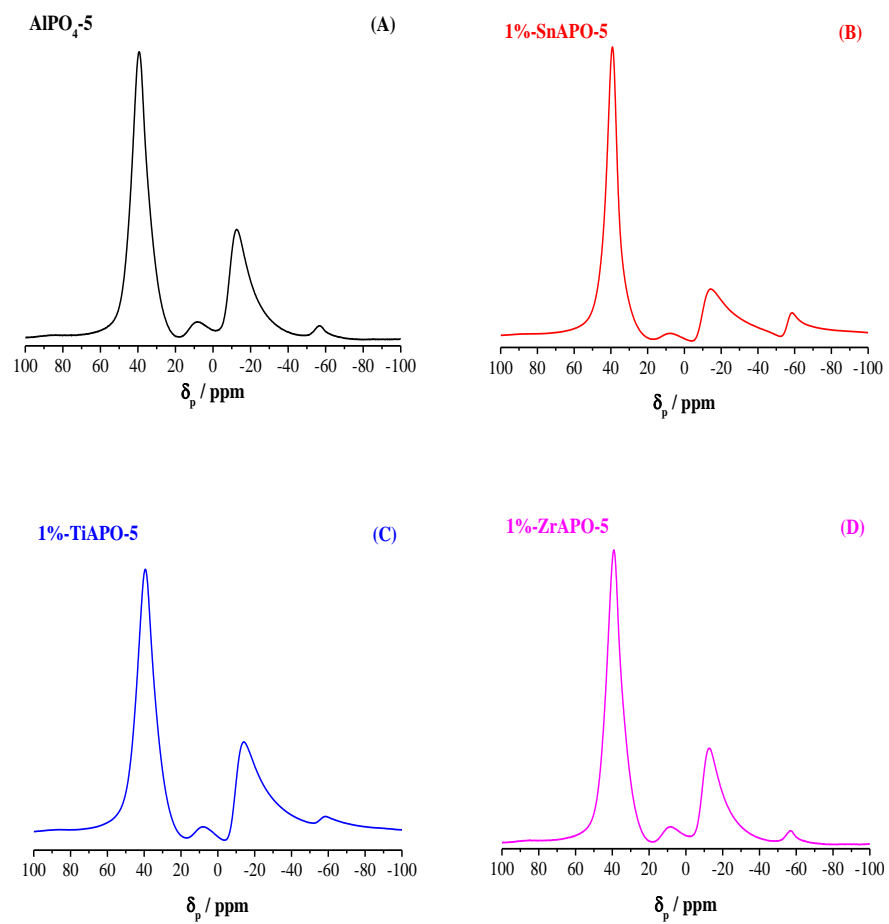
## 9.4 Espectros individuais de UV-Vis obtidos para as $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e MAPOs (1 e 5 % de Sn; Ti e Zr)



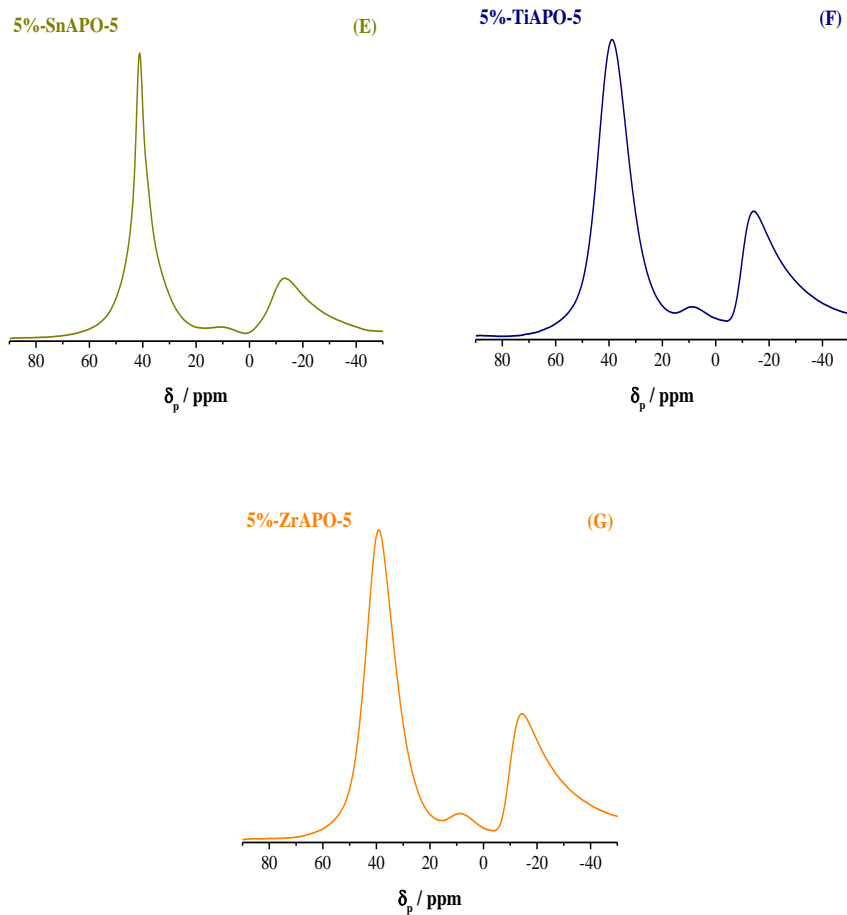


**Anexo. 9-4.** Espectros individuais de UV-Vis (A) AlPO<sub>4</sub>-5; (B) 1%-SnAPO-5; (C) 1%-TiAPO-5; (D) 1%-ZrAPO-5; (E) 5%-SnAPO-5; (F) 5%-TiAPO-5; (G) 1%-ZrAPO-5.

**9.5 Espectros de RMN-<sup>27</sup>Al no estado sólido obtidos para os AlPO<sub>4</sub>-5 e MAPOs (M = 1 e 5% de Sn; Ti e Zr) mostrados individualmente.**

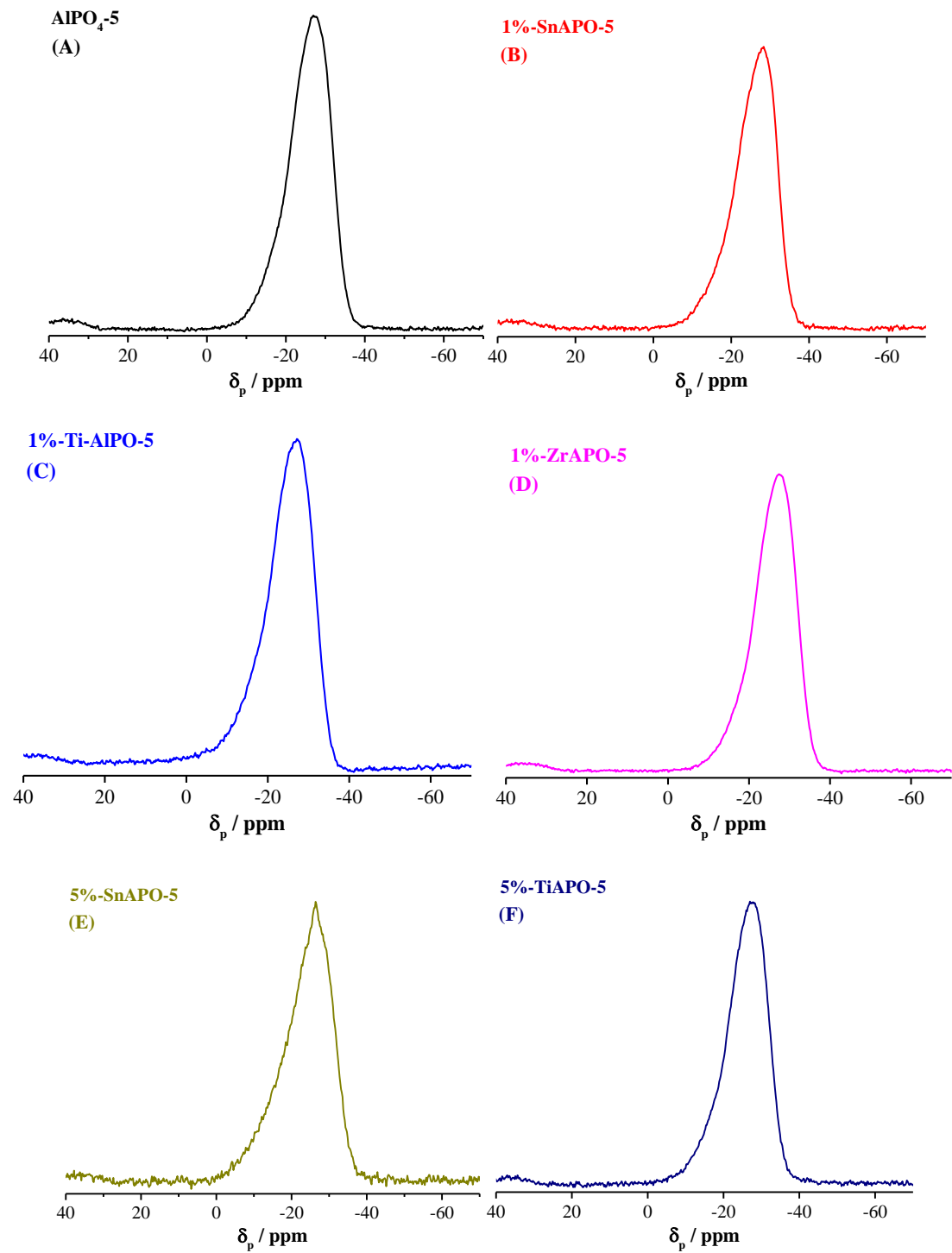


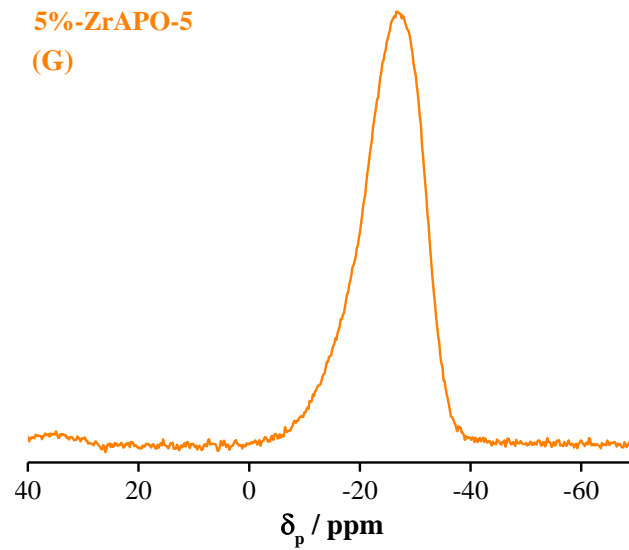




**Anexo. 9-5.** Espectros individuais de RMN-<sup>27</sup>Al no estado sólido obtidos para (A) AlPO<sub>4</sub>-5; (B) 1%-SnAPO-5; (C) 1%-TiAPO-5; (D) 1%-ZrAPO-5; (E) 5%-SnAPO-5; (F) 5%-TiAPO-5 e (G) 5%-ZrAPO-5.

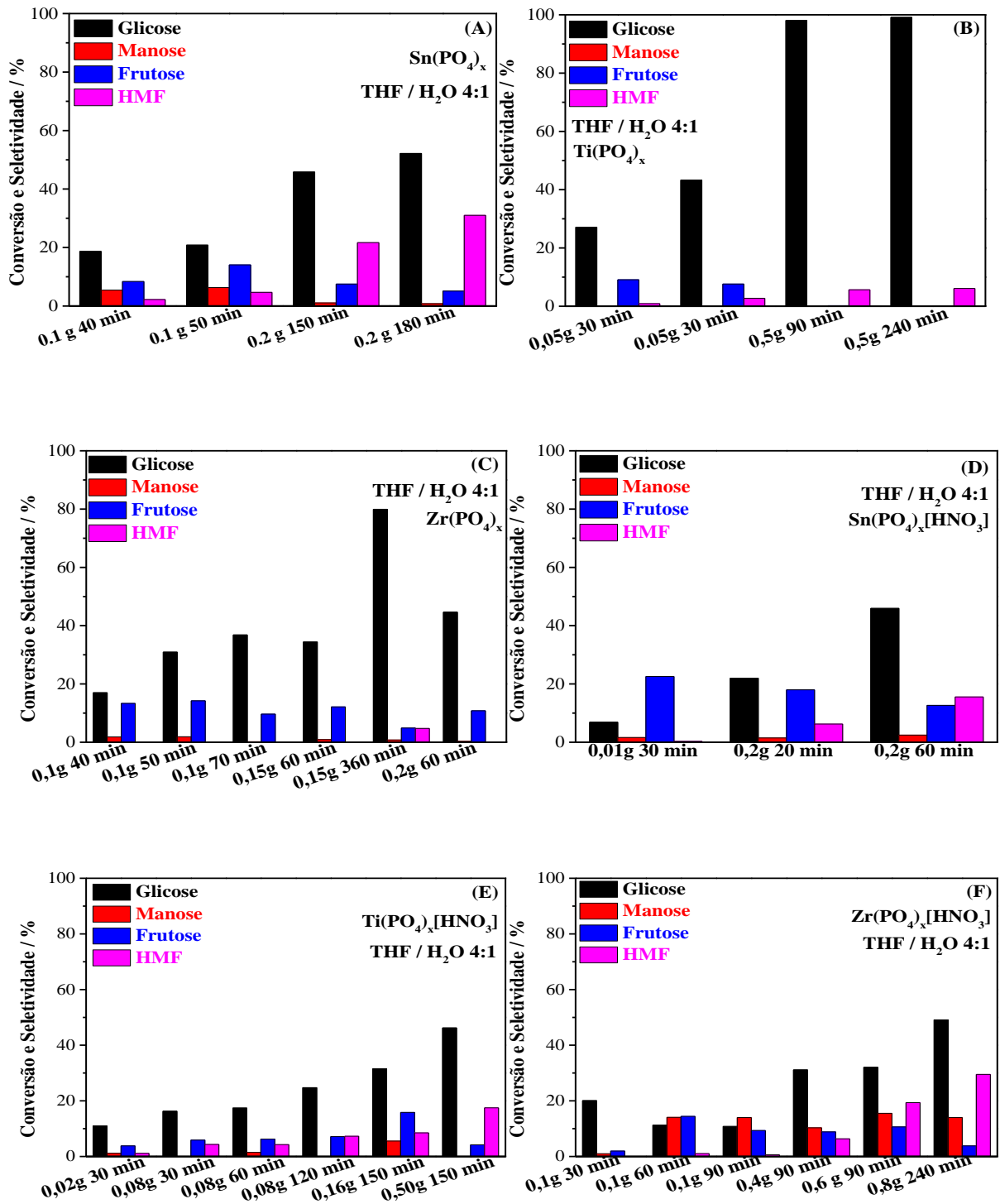
## 9.6 Espectros individuais de RMN- $^{31}\text{P}$ no estado sólido obtidos para a $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e MAPOs (M = 1 ou 5 % de Sn, Ti ou Zr)

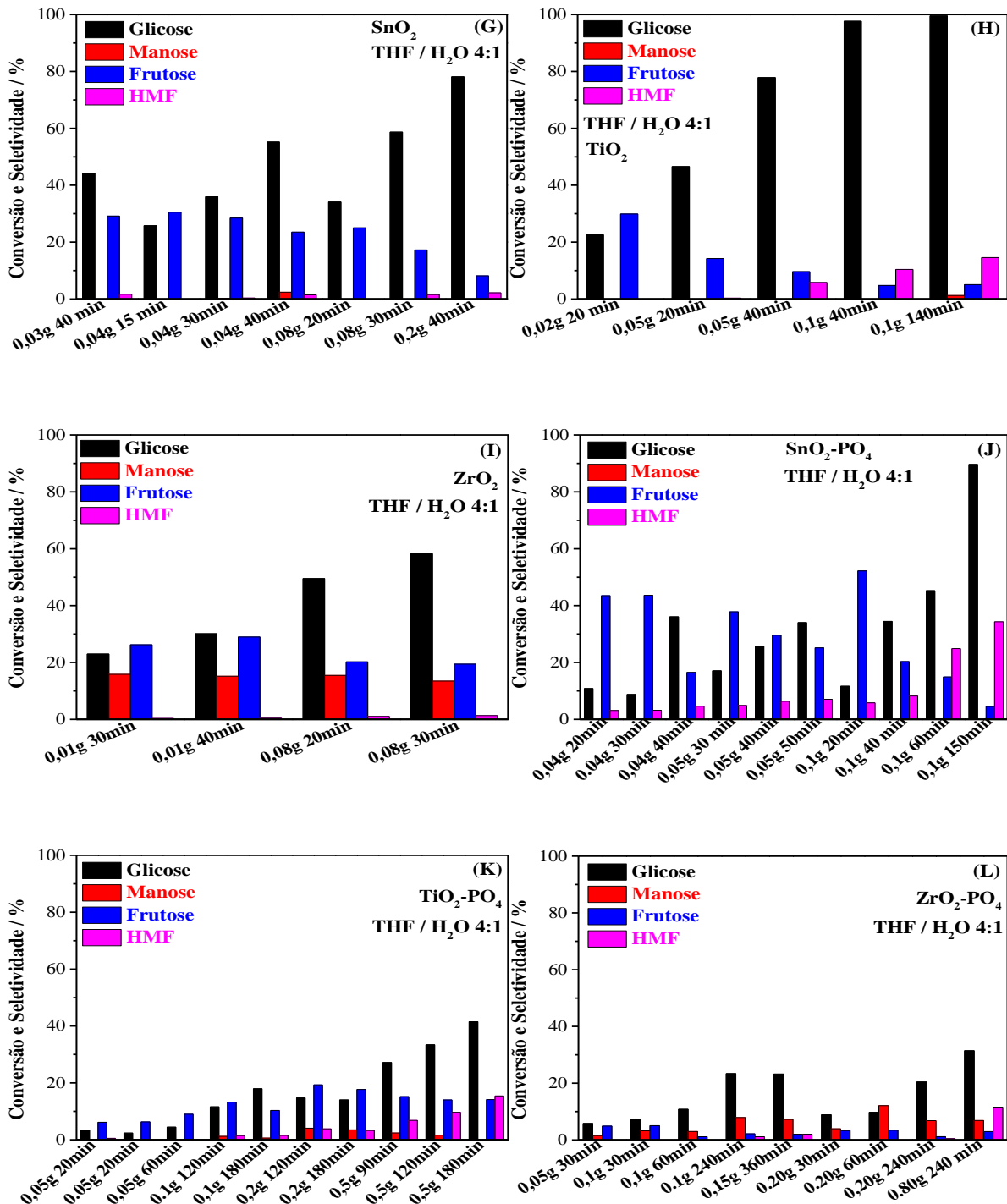




**Anexo. 9-6.** Espectros individuais de RMN-<sup>31</sup>P no estado sólido obtidos para **(A)** AlPO<sub>4</sub>-5; **(B)** 1%-SnAPO-5; **(C)** 1%-TiAPO-5; **(D)** 1%-ZrAPO-5; **(E)** 5%-SnAPO-5; **(F)** 5%-TiAPO-5 e **(G)** 5%-ZrAPO-5.

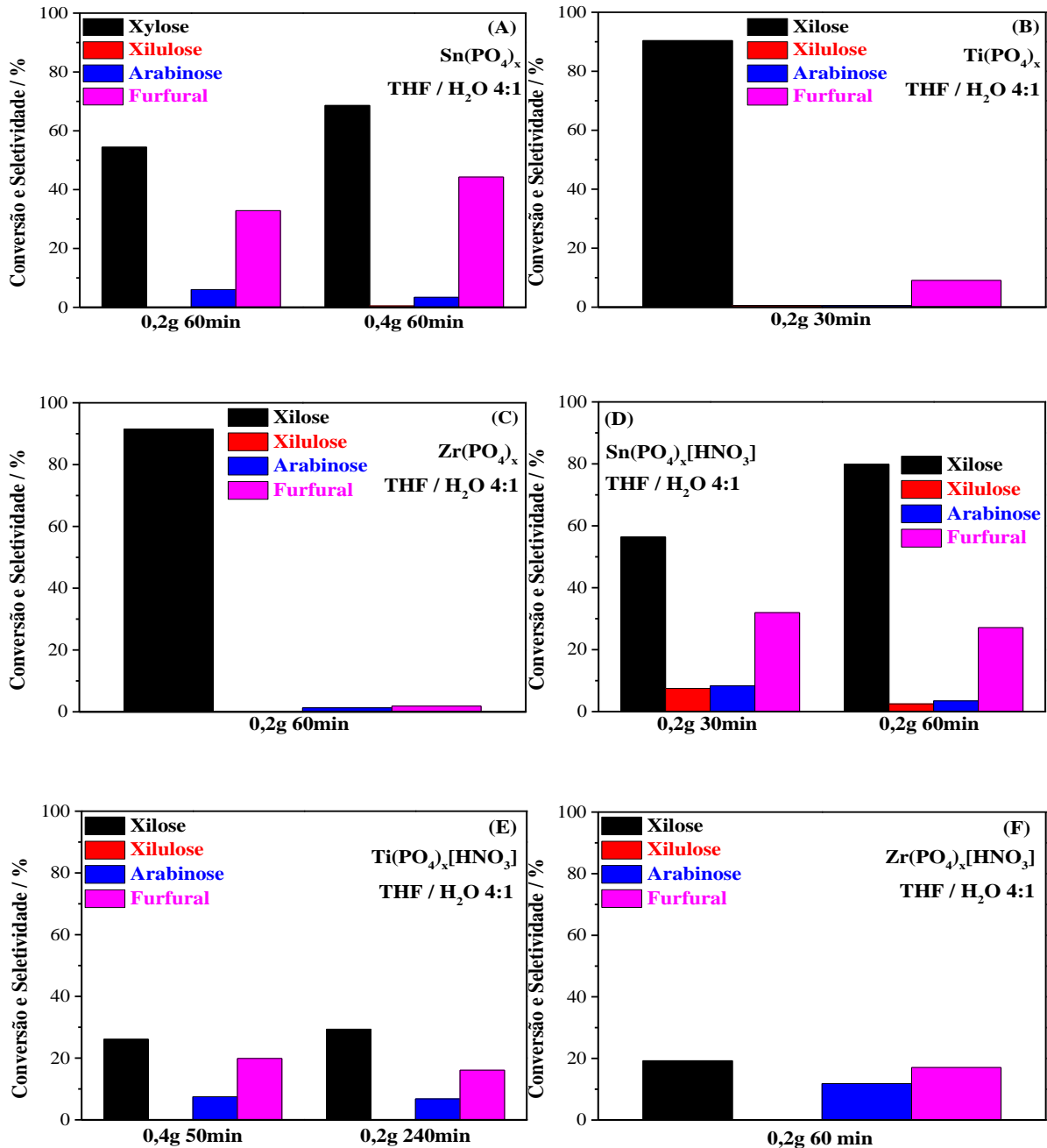
## 9.7 Resultados dos testes catalíticos de conversão da glicose variando a massa de catalisador e tempo de reação, mostrados individualmente para todos os catalisadores testados

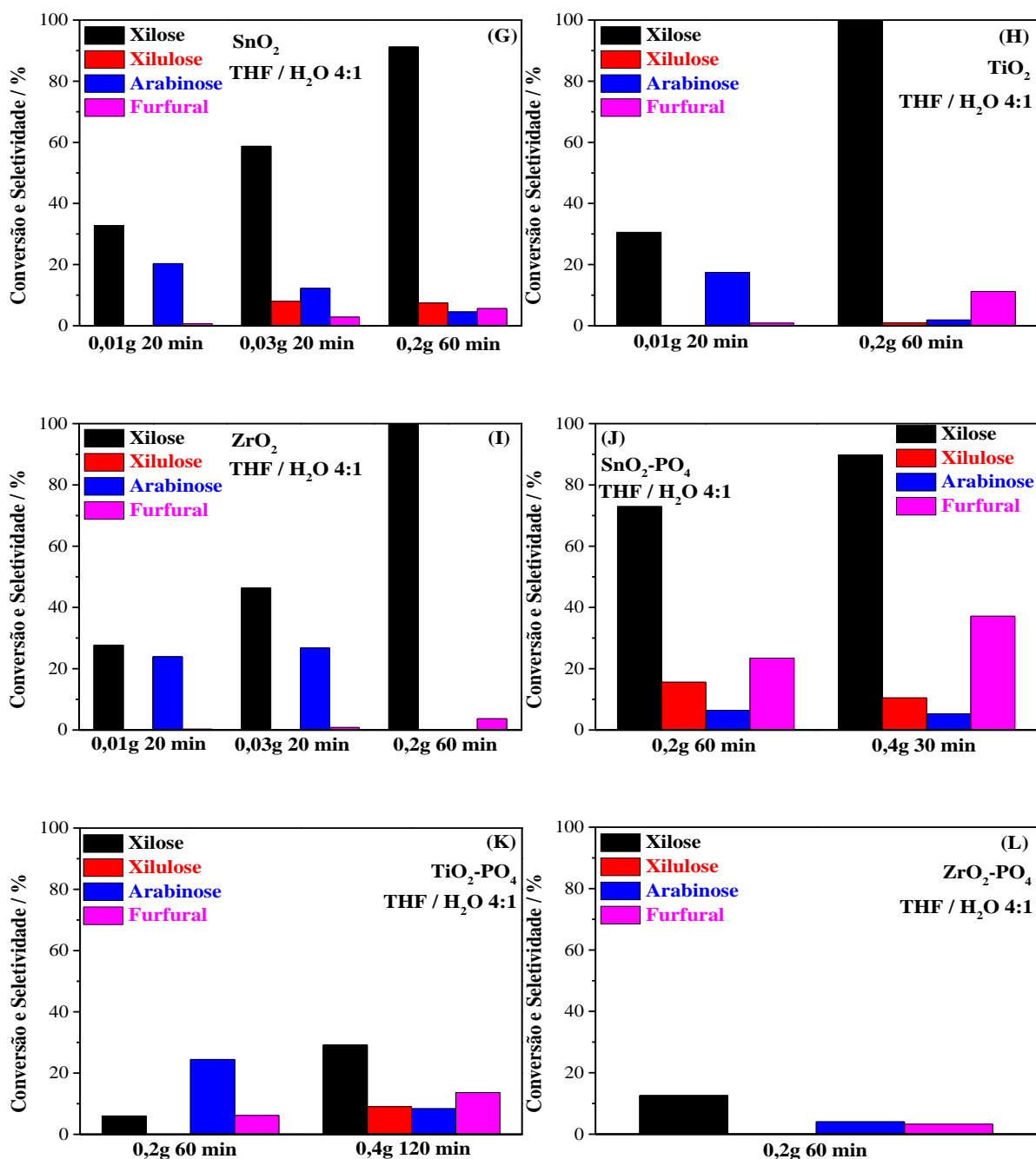




**Anexo. 9-7.** Resultados dos testes catalíticos de conversão da glicose (2 %): (A) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (B) Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (C) Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (D) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (E) Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (F) Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (G) SnO<sub>2</sub>; (H) TiO<sub>2</sub>; (I) ZrO<sub>2</sub>; (J) SnO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>; (K) TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> e (L) ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>. Dados dos testes catalíticos: T° C de reação: 130 °C; Composição da mistura reacional: 4 THF / 1 H<sub>2</sub>O e 2 % de glicose; Tempo de reação e massa de catalisador foram variados em cada experimento, com a quantidade de catalisador e o tempo de reação mostrados na figura.

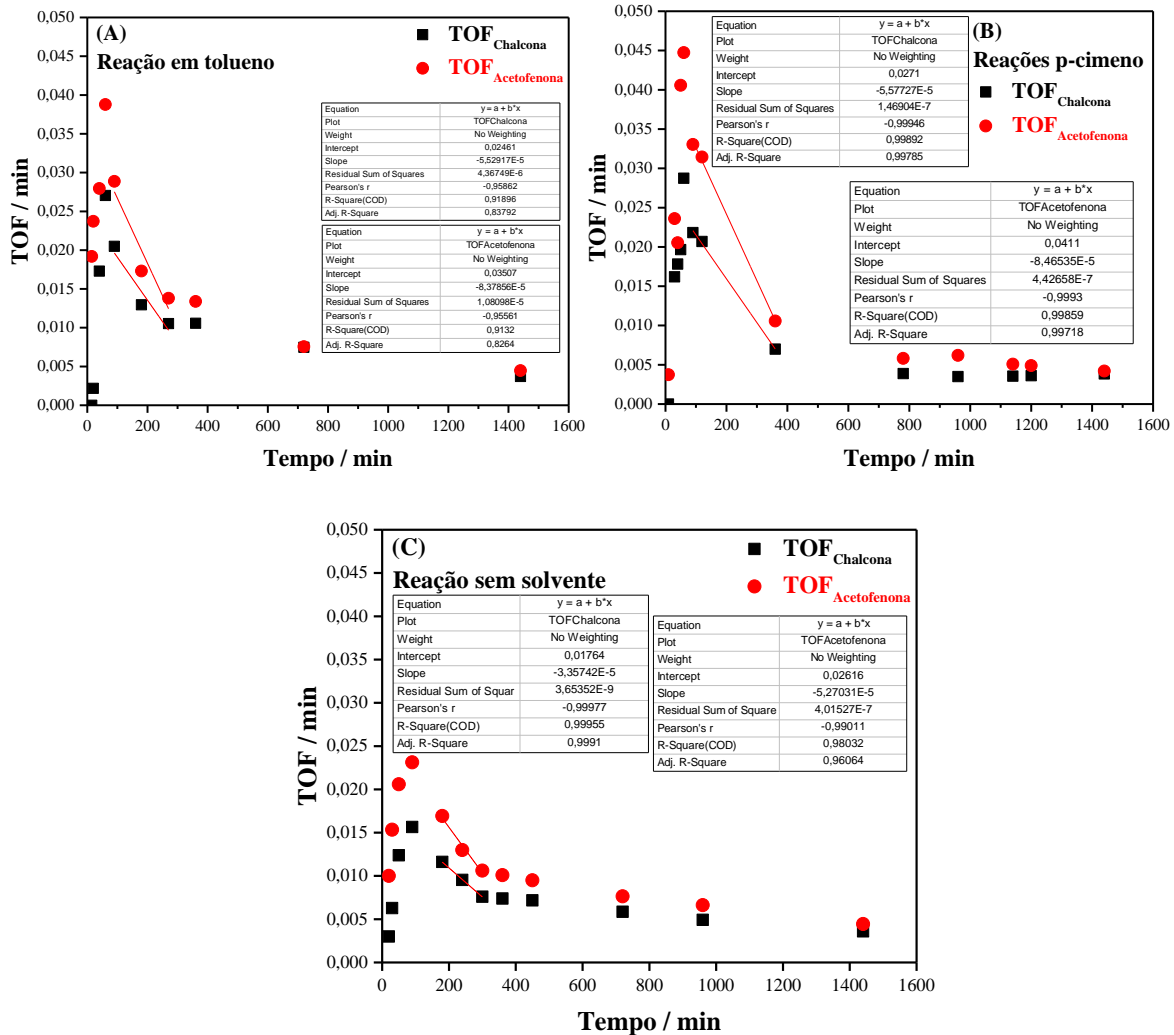
## 9.8 Resultados dos testes catalíticos de conversão da xilose variando a massa de catalisador e tempo de reação, mostrados individualmente para todos os catalisadores testados





**Anexo. 9-8.** Resultados dos testes catalíticos de conversão da xilose (2 %): (A) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (B) Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (C) Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>; (D) Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (E) Ti(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (F) Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[HNO<sub>3</sub>]; (G) SnO<sub>2</sub>; (H) TiO<sub>2</sub>; (I) ZrO<sub>2</sub>; (J) SnO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>; (K) TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> e (L) ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>. Dados dos testes catalíticos: Temperatura de reação: 130 °C; Composição da mistura reacional: 4 THF / 1 H<sub>2</sub>O e 2 % de xilose; Tempo de reação e massa de catalisador foram variados em cada experimento, com a quantidade de catalisador e o tempo de reação mostrados na figura.

## 9.9 Resultados de TOF em função do tempo de reação e cálculos para determinação do TOF inicial da reação de formação da chalcona nas reações sem solvente, com p-cimeno ou tolueno.



**Anexo. 9-9.** Gráficos de TOF (Frequência de *Turnover*) em função do tempo de reação (min) para as reações de formação da chalcona e terminação do TOF inicial pelo fit da regressão linear das reações em (A) tolueno (0,7 mL); (B) p-cimeno (0,7 mL) e (C) na ausência de solvente.