

Esterificação do ácido levulínico com álcoois catalisada por sólidos ácidos

Anderson F. S. Moreira¹, Larissa de Oliveira Augusto¹, Daniella Rodrigues Fernandes¹, Elizabeth Roditi Lachter^{1*}

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica. *lachter@iq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os ésteres derivados do ácido levulínico (AL) encontram aplicação como solventes, aditivos para combustíveis, entre outros, e a obtenção dessas moléculas a partir da biomassa é atraente do ponto de vista da sustentabilidade. Esse trabalho avaliou as reações do ácido levulínico com álcoois (C4 e C8) catalisada por uma sílica mesoporosa contendo grupo propil-sulfônico, a qual foi sintetizada e caracterizada por FTIR, SAXS, TGA, RMN de ¹³C e ²⁹Si de sólidos e quantidade de sítios ácidos. A conversão do AL foi avaliada também na ausência de catalisador e na presença de ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS) e resina Amberlyst-15 para efeitos de comparação. Na reação catalisada pelo APTS, a seletividade em éster foi de 100%, enquanto que na reação catalisada pela sílica mesoporosa contendo o grupo propil-sulfônico, formou-se uma lactona além do éster de interesse. Avaliou-se a influência de parâmetros reacionais como tempo, razão molar ácido:álcool e quantidade de catalisador. Verificou-se que um aumento da quantidade de álcool levou a uma diminuição da conversão do ácido em éster. Obteve-se conversões de 82% e 79,5% com o 1-butanol e 1-octanol, respectivamente.

Palavras-chave: ácido levulínico, biomassa, catálise ácida, esterificação, SBA-15

ABSTRACT - Esters derived from levulinic acid (LA) find application as solvents, fuel additives, among others, and obtaining these molecules from biomass is attractive from a sustainability point of view. This work evaluated the reactions of levulinic acid with alcohols (C4 and C8) catalyzed by a mesoporous silica containing propylsulfonic group, which was synthesized and characterized by FTIR, SAXS, TGA, ¹³C and ²⁹Si NMR of solids and number of acidic sites. The AL conversion was evaluated in the absence of catalyst and in the presence of *p*-toluene sulfonic acid (APTS) and Amberlyst-15 resin for comparison purposes. In the reaction catalyzed by APTS, ester selectivity was 100%, while in the reaction catalyzed by mesoporous silica, a lactone was formed in addition to the ester of interest. The influence of reaction parameters such as time, acid/alcohol molar ratio and amount of catalyst was evaluated. It was found that an increase in the amount of alcohol led to a decrease in acid to ester conversion. Conversions of 82% and 79.5% were obtained with 1-butanol and 1-octanol, respectively.

Keywords: levulinic acid, biomass, acid catalysis, esterification, SBA-15

Introdução

A biomassa é uma matéria prima barata, renovável e pode ser utilizada para a produção de diferentes produtos químicos, como por exemplo, o ácido levulínico (ou ácido 4-oxo-pentanóico), o qual é obtido a partir da desidratação ácida de carboidratos da lignocelulose (1-2). O ácido levulínico (AL) apresenta em sua estrutura um grupo carbonila de cetona e um grupo ácido carboxílico, e pode ser transformado em vários produtos de interesse para a indústria química (1-2). Dentre os derivados do ácido levulínico podemos destacar os ésteres de alquila (ou levulinatos de alquila), que podem ser usados como solventes, aditivos para combustíveis (diesel, gasolina e biodiesel), lubrificantes entre outros (3-4). Os ésteres do ácido levulínico podem ser obtidos pela conversão direta de carboidratos (e.g. hexoses e celulose), alcoólise do álcool furfurílico e pela reação do ácido levulínico com álcoois em meio homogêneo catalisada por ácidos como o ácido sulfúrico (5-7). Entretanto, a catálise ácida homogênea apresenta limitações relacionadas à corrosão de equipamentos, utilização de reagentes tóxicos e ainda a geração de resíduos resultantes do processo de

neutralização. Na catálise heterogênea, reagentes e catalisadores se encontram em fases distintas, ou seja, o catalisador pode ser facilmente retirado do meio reacional e reutilizado em outros ciclos catalíticos, minimizando os resíduos gerados (8). A maioria dos trabalhos relatados na literatura se refere a produção de ésteres de cadeia curta como os levulinatos de metila e etila. Fernandes *et al.* avaliaram a reação do ácido levulínico com etanol catalisada por óxidos sulfatados, zeólitas e a resina sulfônica comercial Amberlyst-15. O melhor resultado de conversão do ácido levulínico foi obtido com a resina sulfônica. A conversão do ácido levulínico foi de 50% após 5 horas de reação, relação molar ácido:álcool de 1:5 e 2,5% de catalisador (5). Zeólitas, MCM-41, MOFs, grafeno funcionalizados e óxidos sulfatados têm sido avaliados na reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois de cadeia curta. Entretanto altas temperatura (120-150° C), relação molar ácido:álcool (1:3-1:7) e longo tempo de reação (8-24 h), além do uso de solventes como tolueno são necessários para se atingir conversões superiores a 50% na presença desses materiais (2-6). Outro tipo de catalisador reportado na literatura é a sílica mesoporosa SBA-15 contendo grupo sulfônico (7-8). Conversões superiores a 70% foram alcançadas após 4 h,

nas reações de esterificação do ácido levulínico com metanol, etanol, isopropanol e 2-butanol catalisada pela sílica mesoporosa SBA-15 contendo o grupo propil-sulfônico. A relação molar álcool:ácido empregada foi de 4,86:1 e a temperatura foi de 117 °C (8). O principal objetivo desse trabalho foi o estudo da reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois de cadeia longa (C4 e C8) via catálise ácida heterogênea. Foram avaliados na reação de esterificação do ácido levulínico a resina sulfônica comercial Amberlyst-15 e a sílica mesoporosa funcionalizada com grupos sulfônicos.

Experimental

Materiais

Os principais reagentes e solventes utilizados no presente trabalho foram o Ácido levulínico, Amberlyst 15 (A15; 4,7 mmol g⁻¹ de grupo ácido), 1-butanol, 1-octanol, 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTMS), Pluronic (P123) e o Tetraetoxissilano (TEOS).

Síntese da sílica/pr-SO₃H

A sílica funcionalizada com o grupo propil-sulfônico (Sílica/pr-SO₃H) foi sintetizada conforme descrito na literatura pelo método *in situ* (8). A reação foi realizada em bécher de 250 mL, onde 4 g do Pluronic (P123) foram dissolvidos em 125 mL de solução de HCl 1,9 M sob agitação à temperatura ambiente durante 60 min. Após, a mistura foi aquecida a 40 °C e adicionou-se 8 mL (0,0369 mol) de TEOS, lentamente. Após 60 min, acrescentou-se 0,8 mL (0,0041 mol) do MPTMS e 1,33 mL (0,369 mol) de H₂O₂ 30% v/v. Em seguida, deixou-se a mistura em agitação à 40 °C por 20 horas. A mistura reacional foi transferida para uma garrafa de polipropileno com capacidade de 500 mL e colocada na estufa a 100 °C por 24 horas. Após esse tempo, a mistura foi filtrada a vácuo, o sólido foi lavado com etanol e seco a temperatura ambiente. O sólido obtido passou por uma extração com etanol em soxhlet, em condições de refluxo por 24 horas para retirada do polímero (Pluronic), empregado na síntese como direcionador da estrutura, para a obtenção do material mesoporoso. Após a extração, o material foi seco em estufa por 2 horas a temperatura de 100 °C.

Caracterização do Catalisador sílica/pr-SO₃H

A caracterização do catalisador foi realizada por espectroscopia na região do IV, RMN de ¹³C e ²⁹Si de sólidos, análise térmica, adsorção e dessorção de nitrogênio (instrumento Quantachrome), fluorescência de Raio X (FRX; instrumento EDX700) e difração de raio X em baixo ângulo (SAXS).

O equipamento empregado para as análises de IV foi Nicolet 6700-FTIR. O equipamento para as análises de RMN de sólidos foi o espectrômetro da Bruker, modelo

Avance III 400 (9,4 T) do LABRMN1- IQ-UFRJ. A medida de análise térmica foi feita no equipamento TA Instruments modelo SDT 2960 de 28°C até 900°C com uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera de N₂. As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) da SBA-15 funcionalizada foram feitas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no equipamento “Empyrean Panalytical”, equipado com um iCore/dCore optics e radiação CuKα (k = 1,54056 Å), operando a 45 kV e 40 mA, na faixa de 1 a 8° com passo de 0,02°. A determinação do número de sítios ácidos do catalisador seguiu a metodologia de titulação com hidróxido de sódio, previamente padronizado com solução de biftalato de potássio, descrita na literatura (8).

Avaliação dos catalisadores nas reações de esterificação do ácido levulínico com álcoois

Para se avaliar o desempenho dos catalisadores, as reações foram conduzidas da seguinte forma: utilizou-se razão molar ácido:álcool de 1:2, temperatura de 80 °C (no banho de óleo) e tempo de 2 horas. Então, a cada 30 minutos de reação, retirou-se alíquotas do meio reacional para a análise por cromatografia gasosa. Avaliou-se também a relação molar ácido:álcool (1:2-1:6), a quantidade de catalisador (quantidade que representasse 0,050 - 1,000 mmol H⁺) e o tempo de reação (30 a 240 min.).

A caracterização do éster foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Reuso do catalisador

Ao final da reação, o catalisador sílica/pr-SO₃H foi isolado do meio por centrifugação, lavados com etanol e secos na estufa a 100 °C por 2 horas e então, foram pesados e reutilizados para a mesma reação. A reação foi repetida duas vezes.

Resultados e Discussão

Caracterização do catalisador

A sílica/pr-SO₃H apresentou 1,1 mmol g⁻¹ de grupos ácidos e foi similar ao valor encontrado na literatura que foi de 1,0 mmol g⁻¹ (8).

A análise do espectro de IV (Figura 1) do catalisador confirma que ocorreu a funcionalização da sílica, devido a presença da banda de estiramento da ligação C-H de grupo CH₂ em 2934 cm⁻¹. A oxidação do grupo SH em SO₃H foi comprovada pela ausência da banda em 2575 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação S-H. A banda de estiramento da ligação O-H em 3437 cm⁻¹ refere-se a presença de grupos OH dos silanóis presentes na sílica, bem como do grupo SO₃H. A banda localizada em 470 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Já a banda em

1082 cm^{-1} foi associada à deformação assimétrica da ligação Si-O-Si (9).

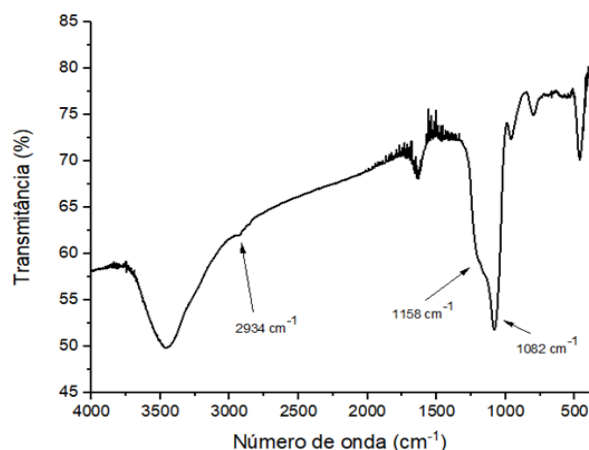


Figura 1. Espectro de IV da sílica/pr-SO₃H.

As Figuras 2 e 3 apresentam os espectros de RMN de ¹³C e ²⁹Si de sólidos, respectivamente.

Espectro RMN ²⁹Si sílica/pr-SO₃H

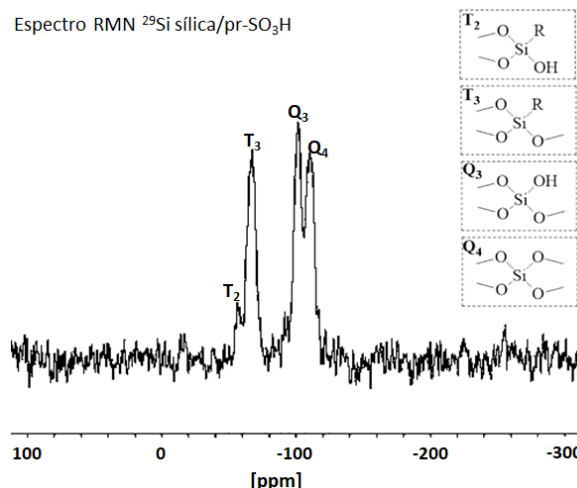


Figura 3. Espectro de RMN CPMAS de ²⁹Si da sílica /pr-SO₃H.

Na Figura 4 é apresentado o resultado da caracterização termogravimétrica do catalisador funcionalizado.

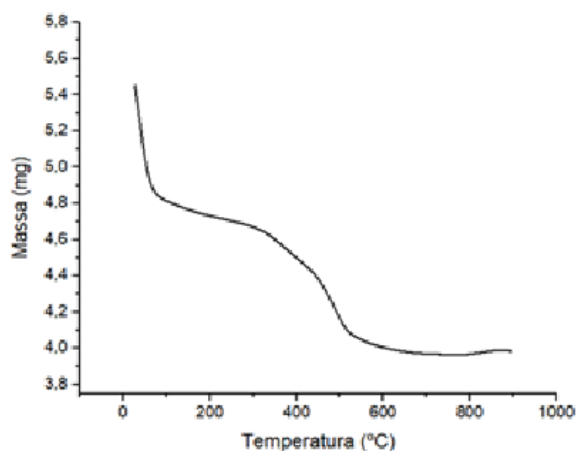


Figura 4. Análise termogravimétrica da sílica/pr-SO₃H.

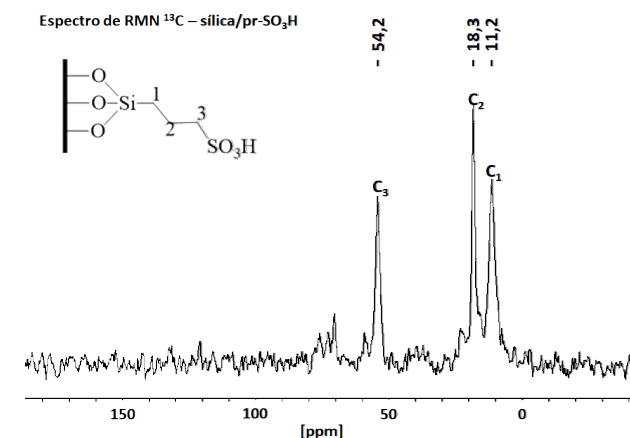


Figura 2. Espectro de RMN CPMAS de ¹³C da sílica/pr-SO₃H.

O sinal em 11,2 ppm refere-se ao carbono vizinho ao silício (C1), o sinal em 18,3 ppm refere-se ao carbono vizinho ao grupo SO₃H (C3) e confirma a funcionalização da SBA-15 (9). São observados alguns outros sinais, em menor intensidade, que pertencem ao polímero Pluronic (P123), que não foi completamente removido, mesmo após a extração com etanol (9).

Os sinais em -110 ppm, -100 ppm e -92 ppm, respectivamente, são os sinais Q que são referentes aos grupos de silício em ponte (Si-O-Si) ou grupos silanóis (Si-OH) da sílica SBA-15 (10). Já os sinais em -65 ppm e -57 ppm, respectivamente, são sinais T referentes a Si-C e que

É possível observarmos duas regiões de perda de massa na figura 4. Na primeira região, que vai até cerca de 100 °C, pode-se relacionar a perda de massa da amostra com a eliminação da água adsorvida no catalisador. Já a segunda região, que vai de aproximadamente 200 °C até próximo de 500 °C pode ser associada à degradação do ácido propil-sulfônico do material e do *template* (P123) que permaneceu no sólido mesmo após a etapa de extração com etanol. Na literatura consultada, este mesmo comportamento é observado [9].

Na Figura 5 é apresentado o resultado do espalhamento de raios-X a baixo ângulo. O perfil de difração sugere que a estrutura hexagonal do catalisador foi perdida. Esse

comportamento pode ser atribuído ao alto grau de funcionalização da sílica/pr-SO₃H. No trabalho de Cattaneo *et al.*, os autores obtiveram o mesmo resultado na síntese do catalisador de SBA-15 funcionalizada com ácido propil-sulfônico [11].

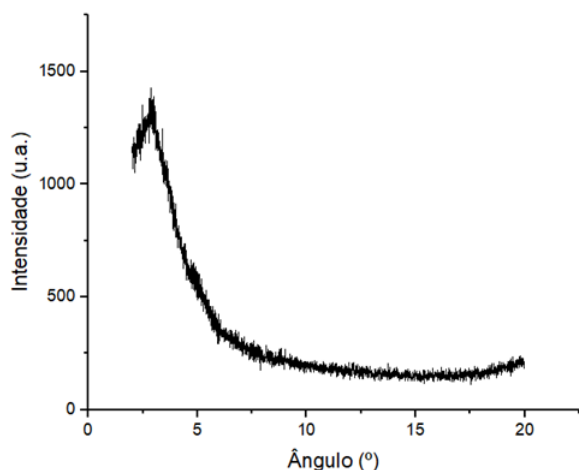


Figura 5. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo da sílica/pr-SO₃H.

Na tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos pela análise de adsorção/dessorção de N₂ e fluorescência de Raio X.

Tabela 1. Propriedades texturais e dados do teor de S sílica/pr-SO₃H.

Área específica ¹ (m ² g ⁻¹)	Volume de poros ² (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro ² (nm)	%S
515,5	0,68	4,97	13,7

1. Método BET; 2. Método BJH

A sílica/pr-SO₃H apresentou área específica de 515 m²g⁻¹, volume de poros 0,68 cm³g⁻¹, diâmetro de poros de 4,97 nm. O teor de enxofre encontrado foi de 13,7%. Os resultados estão de acordo com Tabrizi *et al.* (7).

Esterificação do ácido levulínico com álcoois

Os catalisadores Amberlyst-15 e sílica/pr-SO₃H foram avaliados na reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois. A reação sem catalisador também foi avaliada (Figura 6).

A reação na ausência de catalisador apresentou conversão de 16,3% após 2 h de reação, devido provavelmente a ação catalítica do próprio ácido levulínico. Na reação catalisada pela resina Amberlyst-15, a conversão do ácido em éster foi de 19,7%. Os melhores resultados foram obtidos com a

sílica/pr-SO₃H. Alcançou-se conversão de 48,8% após 2 horas de reação.

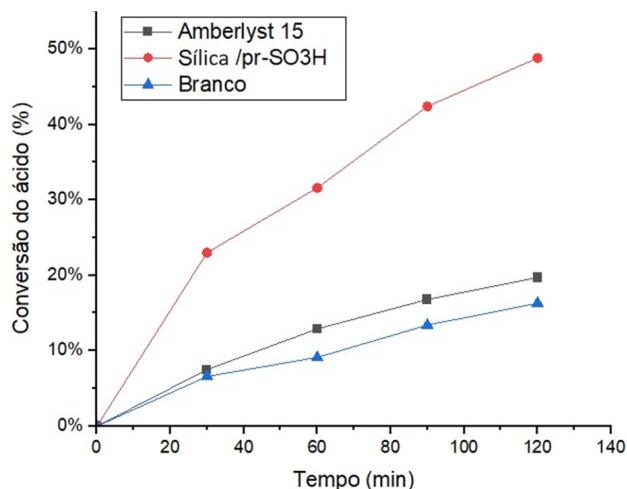


Figura 6. Reação de esterificação do ácido levulínico com butanol.

Os resultados do efeito da razão molar ácido:álcool estão apresentados na figura 7.

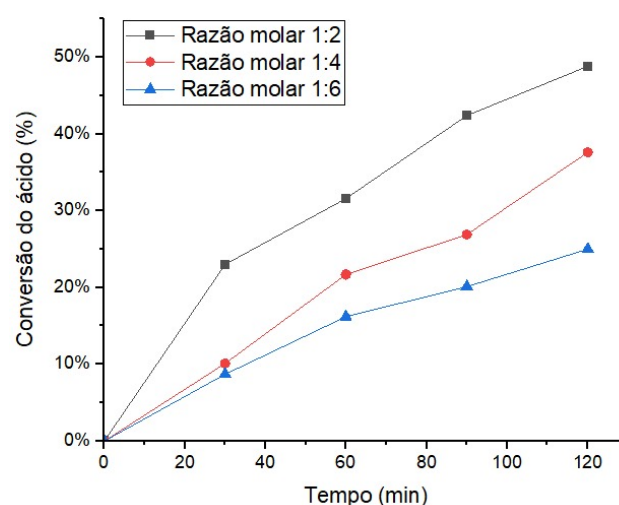


Figura 7. Efeito da razão molar ácido:álcool na conversão do ácido levulínico.

Verificou-se que um aumento da quantidade de álcool leva a uma diminuição na conversão do ácido. Este fato se deve provavelmente ao excesso de álcool que deve se acumular na superfície do catalisador, e como consequência, bloqueia os sítios ácidos e diminui a conversão de ácido em éster. O mesmo resultado foi encontrado por Trabizi *et al.* (7) no estudo da reação do ácido levulínico catalisada pela sílica mesoporosa SBA-15 contendo o grupo sulfônico.

Os resultados do efeito da quantidade de catalisador na conversão do ácido levulínico na reação catalisada pela sílica/pr-SO₃H estão apresentados na figura 8.

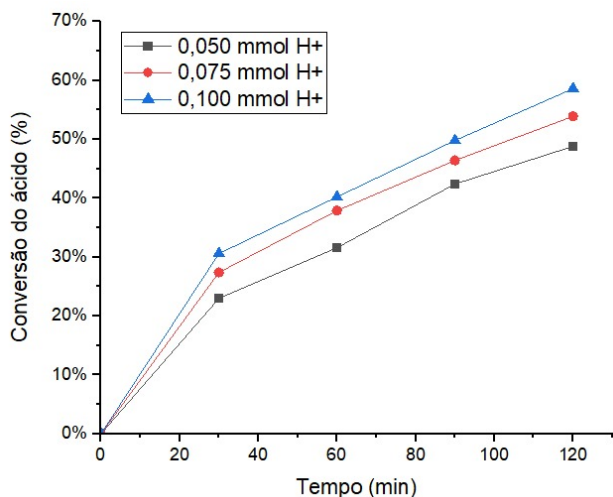


Figura 8. Efeito da quantidade de catalisador na conversão do ácido levulínico.

Verificou-se que um aumento da quantidade de catalisador aumentou a conversão do ácido em éster. O aumento do número de mols de H⁺ no catalisador possivelmente promove uma maior ativação do grupo carbonila na superfície do catalisador, e pode favorecer a reação de esterificação do ácido.

Avaliou-se também a influência do tempo de reação na conversão de ácido. Os resultados estão apresentados na Figura 9.

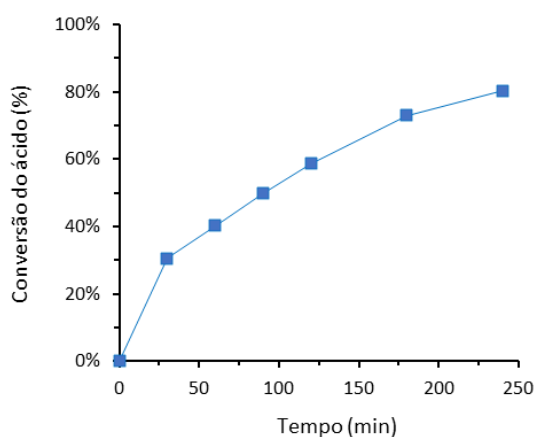


Figura 9. Efeito do tempo na conversão do ácido levulínico.

Verificou-se que um aumento no tempo de reação levou a um aumento na conversão do ácido.

A reação de esterificação do ácido levulínico com 1-octanol catalisada pela sílica funcionalizada também foi avaliada e os resultados estão apresentados na Figura 10.

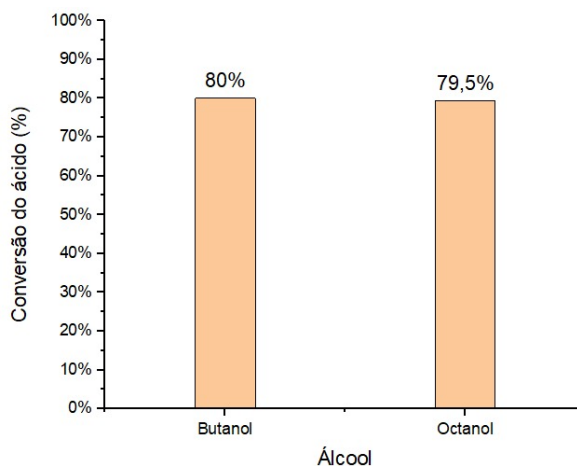


Figura 10. Reação do ácido levulínico com 1-butanol e 1-octanol.

As conversões do ácido nas reações de esterificação com 1-butanol e 1-octanol foram similares.

Reuso do catalisador

Os resultados do reuso do catalisador estão apresentados na Figura 11. O catalisador demonstrou uma baixa reusabilidade, com perda de atividade considerável no segundo ciclo. Entretanto, o tratamento do catalisador foi possivelmente pouco efetivo para retirada de possíveis compostos menos polares adsorvidos na superfície do catalisador, uma vez que foi lavado apenas com etanol.

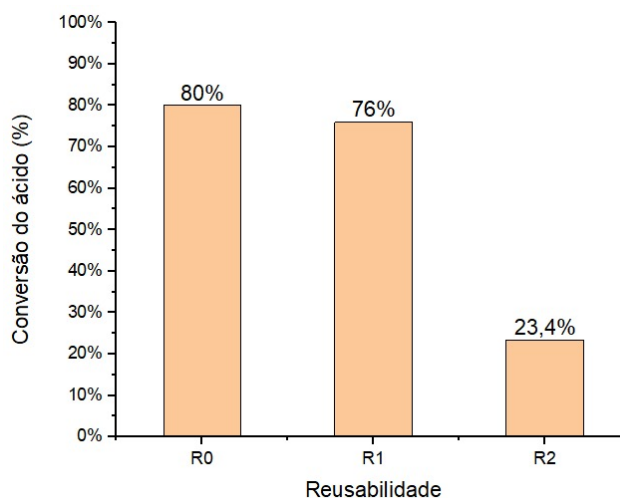


Figura 11. Reuso do catalisador.

As reações de esterificação do ácido levulínico com 1-butanol e 1-octanol foram realizadas na presença de ácido *p*-tolueno-sulfônico, visando a formação dos levulinatos de butila e de octila, respectivamente. Os resultados foram analisados por CG-EM e o cromatograma da reação com 1-octanol encontra-se na Figura 12.

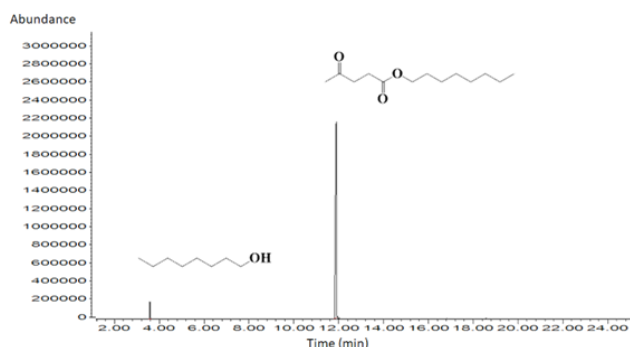


Figura 12. Resultado da conversão de ácido levulínico em levulinato de octila na presença de ácido *p*-tolueno-sulfônico.

Na presença de APTS, os ésteres do ácido levulínico foram formados seletivamente, demonstrando que a esterificação ocorre mesmo na presença de álcoois maiores. Entretanto, ao realizar a reação de esterificação do ácido levulínico com 1-butanol e 1-octanol na presença da sílica/pr-SO₃H, verificou-se a formação de uma lactona como intermediário (Figura 13), que ao longo da reação é transformada no éster de interesse. Zhao *et al* reportaram a formação de um *pseudo* levulinato de alquila (lactona), que pela ação do catalisador é transformado no éster de interesse ao longo do tempo (12).

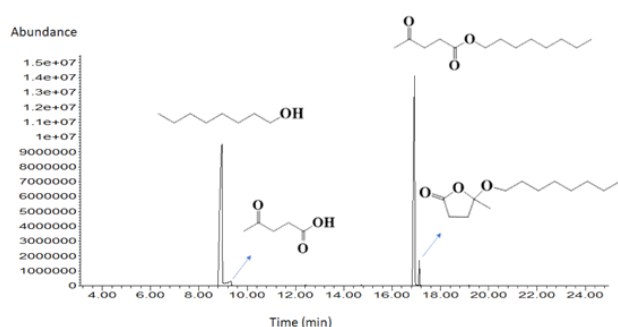


Figura 13. Resultado da conversão de ácido levulínico em levulinato de octila na presença de sílica/pr-SO₃H.

Verificou-se que a seletividade em éster na reação com 1-butanol e 1-octanol foi superior a 95% nos dois casos, na presença da sílica funcionalizada.

Conclusões

O método de síntese (*in situ*) empregado no trabalho mostrou que houve a formação da sílica mesoporosa funcionalizada, mas a estrutura hexagonal foi perdida.

A esterificação do ácido levulínico na presença de 1-butanol em seu respectivo levulinato de butila pela ação dos sólidos ácidos Amberlyst-15 e sílica/pr-SO₃H foi satisfatória. A sílica/pr-SO₃H mostrou maior atividade catalítica e seletividade ao éster, frente ao catalisador comercial Amberlyst-15. As condições ótimas de reação foram: 4 horas de reação, razão molar ácido:álcool de 1:2 e 1,00 mmol de H⁺ no catalisador. Além disso, avaliou-se a produção dos levulinatos provenientes de álcoois C4 e C8 sobre o ácido *p*-tolueno sulfônico, mostrando que as reações são seletivas aos respectivos ésteres, o que não foi observado na presença de sílica/pr-SO₃H como catalisador. Apesar de sua boa atividade, a sílica/pr-SO₃H não apresentou boa reusabilidade com o tratamento do catalisador pós uso.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro. Ao Laboratório de RMN de sólidos do IQ/UFRJ, ao CBPF e ao IMA-UFRJ pelas análises do catalisador.

Referências

1. A. L. de Lima, C. J. A. Mota, D. R. Fernandes, B. P. Pinto, *Levulinic Acid: A Sustainable Platform Chemical for Value-Added Products*, John Wiley & Sons, 2023.
2. A. F. S. Moreira, C. B. Souza, W. Pinheiro, F. A. de Freitas, E. R. Lachter, *Rev. Virtual Quim.* **2022**, *14*, 380-392.
3. K. C. Badgujar, V. C. Badgujara, B. M. Bhanagea, *Fuel Processing Technology* **2020**, *197*, 106213.
4. A. Demolis, N. Essayem, F. Rataboul, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1338-1352.
5. D. R. Fernandes; A. S. Rocha; E. F. May; C. J. A. Mota; V. T. da Silva, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425-426*, 199-204.
6. J. N. Appaturi, J. Andas, Y.K. Ma, B. L. Phoon, S. M. Batagarawa, F. Khoerunnisa, M. H. Hussin, E. P. Ng, *Fuel* **2022**, *323*, 124362.
7. M. M. Tabrizi, A. N. Chermahini, Z. Mohammadbagheri, *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103420.
8. Melero J, Morales G, Iglesias J, Paniagua M, Hernández B, Penedo S., *Appl Catal A* **2013**, *466*, 116-22.
9. W. Xie, C. Zhang, Wenlei Xie, Chi Zhang, Xie & Zang, 2016 Zhao, *Food Chemistry* **2016**, *211*, 74-82.
10. E. J. Nassar, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Quim. Nova* **2002**, *25*, 27-31.
11. A. S. Cattaneo, C. Ferrara, D. C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, *219*, 219-229.
12. W. Zhao, H. Ding, J. Zhu, X. Liu, Q. Xu, D. Yin. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, *5*, 291-299.