Síntese de levulinato de etila a partir da alcoólise do álcool furfurílico sobre catalisadores a base de nióbio

Camila Calicchio Lopes,1,2Alanna Silveira de Moraes,1 Marco A. Fraga1,2\*

*1 Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Rio de Janeiro/RJ*

*2 Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro/RJ.*

*\*marco.fraga@int.gov.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - Os levulinatos de alquila são derivados de biomassa e considerados produtos versáteis para diversos setores da indústria química como, por exemplo, polímeros, fragrâncias e aditivos de combustível. A obtenção desses compostos a partir da biomassa lignocelulósica pode ser feita por duas rotas, ambas catalisadas por sítios ácidos. Neste estudo, a conversão do álcool furfurílico em levulinato de etila foi investigada usando catalisadores a base de nióbio: fosfato e óxido de nióbio. Relações entre os resultados de estudos catalíticos e as propriedades ácidas e texturais dos catalisadores foram estabelecidas. O produto de interesse, levulinato de etila, foi formado com seletividade de até 32%, a 3 h reação (99% de conversão do AFF).

*Palavras-chave: álcool furfurílico,alcoólise,catalisadores ácidos, levulinatos de alquila*

ABSTRACT - Alkyl levulinates are derived from biomass and are considered versatile products for the chemical industry, such as polymers, fragrances and fuel additives. Obtaining these compounds from lignocellulosic biomass can be done by two routes, both reactions catalyzed by acid sites. In this study, the conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate was investigated using niobium-based catalysts: niobium phosphate and niobium oxide. The relationships between the catalytic results and the acid and textural properties of the catalysts were established. The main product, ethyl levulinate, was formed with a selectivity of up to 32%, at 3 h reaction (99% FFA conversion).

*Keywords: furfuryl alcohol, alcoholysis, acid catalysis, alkyl levulinates*

## Introdução

A atual atenção significativa de pesquisadores para a conversão de recursos renováveis de biomassa em produtos químicos de alto valor agregado se justifica pela emergência climática e necessidade de diversificação das fontes de energia (1).

Dentre os produtos químicos derivados de biomassa lignocelulósica, os levulinatos de alquila como o levulinato de etila (LE), são conhecidos pela miscibilidade com gasolina e diesel, natureza não tóxica, alta lubricidade, estabilidade do ponto de inflamação, baixo teor de enxofre e suas propriedades de fluxo a frio, além de potenciais aplicações na indústria de aromas e fragrâncias (2). Geralmente, a produção de LE é feita pela esterificação direta do ácido levulínico (AL). No entanto, sendo o AL uma matéria-prima de alto custo para esta finalidade, devido ao seu elevado ponto de ebulição e atividade, torna-se atrativa a busca de uma alternativa ao AL, como o uso do álcool furfurílico (AFF), muitas vezes usado como composto modelo de derivados de biomassa lignocelulósica na conversão em LE através da reação de alcoólise (3).

Catalisadores ácidos homogêneos, como HCl e H2SO4, são tradicionalmente usados nessa reação. Porém, desvantagens associadas à separação da mistura reacional e problemas de corrosão do equipamento podem ser evitados ao se empregar catalisadores heterogêneos (4). Nesse contexto, catalisadores heterogêneos a base de nióbio que apresentam tanto acidez de Lewis quanto de Brönsted, importantes na conversão de AFF em LE, foram avaliados nesse trabalho.

## Experimental

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram amostras comerciais de óxido (Nb2O5.nH2O) e fosfato de nióbio (NbOPO4.nH2O),gentilmente fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), etanol (C2H6O)99,5% da Merck® e álcool furfurílico (C5H6O2) 98% da Sigma Aldrich®. Os materiais não foram submetidos a nenhum tratamento térmico antes das reações. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de N2 e sua acidez total foi avaliada por termodessorção programada de amônia (TPD-NH3) utilizando uma unidade multipropósito acoplada com detector de condutividade térmica. As amostras foram pré-tratadas e expostas a NH3 para que então a dessorção fosse conduzida de 100 °C a 500 °C (taxa de aquecimento de 20 °Cmin-1) durante 30 min sob fluxo de 30 mLmin-1 de He.

A reação de alcoólise do AFF foi realizada em um reator do tipo Parr4875 sob pressão de N2 (15 bar). As reações com fosfato de nióbio *in natura* (NbP-in) foram conduzidas a 78, 120 e 150°C.Para avaliação da atividade catalítica foram feitas reações sem catalisador e com óxido de nióbio *in natura* (Nb2O5-in). O etanol foi usado em excesso (razão molar OH/AFF = 5) e a razão mássica catalisador/AFF foi de 0,10.O catalisador foi separado da mistura reacional por centrifugação e o produto líquido resultante foi analisado em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massas 5975C InertXl MSD (GC/MS).

## Resultados e Discussão

Os resultados de DRX sugerem que os dois catalisadores avaliadossão amorfos, em concordância com a literatura, que menciona surgimento de cristalinidade nesses materiais somente quando calcinados acima de 500°C (5). Os resultados de fisissorção de N2 mostraram que o NbP-in possui área específica menor do que o Nb2O5-in, 101 e 191 m2g-1, respectivamente. Embora as isotermas obtidas para o óxido seja distinta daquela observada para o fosfato (Figura 1), ambas podem ser classificadas como do tipo IV a com histerese do tipo H1, típicas de materiais contendo mesoporoso, segundo a classificação da IUPAC e são compatíveis com a literatura para esses tipos de catalisadores.



**Figura 1.**Isotermas de adsorção e dessorção de N2

No que diz respeito à acidez, os resultados obtidos por TPD-NH3 revelaram uma densidade de sítios ácidos totais maior (5,6 μmolNH3m-2) para o fosfato em comparação com o óxido (2,3μmolNH3m-2).

A avaliação do impacto da temperatura de reação na alcoólise do AFF foi feita com o catalisador NbP-in e os resultados são apresentados na Figura 2.

Verifica-se que o aumentona temperatura de reação leva ao aumento progressivo da conversão, fazendo com que a conversão aumentasse de aproximadamente 40% a 78 oC para 99% a 150 oC.Um efeito de temperatura semelhante foi relatado por Zhang e colaboradores para a reação de alcoólise do AFF (6).



**Figura 2.**Conversão de álcool furfurílico (curvas) e seletividade a levulinato de etila (barras) em função da temperatura de reação (78 °C, 120 °C e 150 °C) em t = 1h e t = 3h.

Os catalisadores NbP-in e Nb2O5-in foram então comparados a 150 oC e os resultados em 3 h de reação (Tabela 1) mostram que ambos os sistemas são ativos para alcoólise, considerando que uma conversão de apenas 14% foi alcançada na ausência de catalisador. Destaca-se ainda a maior atividade do NbP-in, que pode ser relacionada à maior densidade de sítios ácidos neste catalisador.

**Tabela 1.**Conversão de ácido levulínico e seletividade a levulinato de etila na alcoólise do AFF, com 10% de catalisador, razão álcool/AFF = 5, pressão de N2 = 15 bar, 150°C.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Catalisador | Conversão (%) | Seletividade (%) |
| Controle | 14 | 6 |
| NbP-in | 99 | 32 |
| Nb2O5-in | 77 | 18 |

Os baixos valores de seletividade a LE podem ser explicados com base no complexo mecanismo de reação, uma vez que o AFF pode ser convertido em LE por meio de diferentes vias e, em paralelo, diferentes reações secundárias ocorrem. De fato, outros produtos como 2-etoximetilfurano, 5,5-dietoxi-2-pentanona, α- e β-angélica lactonas foram obtidos, além de uma série de outros compostos ainda não identificados. Lange e colaboradores (7), por sua vez, reportaram a formação preferencial de éteres etílicos nesse processo, especialmente sobre materiais tipicamente microporosos, uma vez que os sítios ácidos nesses catalisadores seriam mais facilmente acessados pelo etanol do que pelo AFF. Essa limitação impacta negativamente a formação do LE via alcoólise. Neste presente trabalho, no entanto, apenas uma pequena produção de éter etílico foi observada. Dessa forma, pode-se especular que a maior seletividade ao LE do NbP-in está parcialmente relacionada à presença mais significativa de mesoporos neste catalisador.

## Conclusões

Os catalisadores avaliados nesse trabalho são ativos na reação do álcool furfurílico (AFF) com etanol para obtenção de levulinato de etila (LE), de modo que o fosfato de nióbio desponta como um catalisador potencial para a reação. Valores elevados de conversão foram alcançados, com seletividade a levulinato de etila em torno de 32%. A atividade do NbP-in possivelmente está relacionada com a maior densidade de sítios ácidos desse material, quando comparado com o óxido de nióbio.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq. ASM agradece ao PCI/INT/CNPq (Proc. 301059/2023-3) pela bolsa concedida.

## Referências

1. G. Zhao; M. Liu; X. Xia; L. Li; B. Xu, Molecules**2019**, 24, 1881-1890.
2. M. Zainol; W. Nazreen; P. Ylang; T. Hoe; M. Yussuf; N. Amin, Chem. Eng. Trans., **2020**, 78, 547-552.
3. P. Neves; S. Lima; M. Pillinger;S. Rocha; J. Rocha; A. Valente, Cat. Today, **2013**, 218-219, 76-84.
4. S. Kang; R. Miao; J. Guo; J. Fu, Cat. Today, **2021**, 374, 61-76.
5. A. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal doParaná, 2016.
6. Z. Zhang, K. Dong, Z. Zhao ChemSusChem, **2011**, 4 112-118
7. J.Lange; W. Graaf; R. Haan, ChemSusChem, **2009**, 2 437-441.