



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Rayanne Cugler da Silva

**Estudo do uso de estanhas sulfatadas como catalisadores ácidos  
para produção de bioaditivo de diesel**

Rio de Janeiro

2023

Rayanne Cugler da Silva

**Estudo do uso de estanhas sulfatadas como catalisadores ácidos para produção de bioaditivo de diesel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Química Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Angela Sanches Rocha

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S586 Silva, Rayanne Cugler da.

Estudo do uso de estanhas sulfatadas como catalisadores ácidos para produção de bioaditivo de diesel. – 2023.  
77 f.

Orientador (a): Angela Sanches Rocha

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Biodiesel – Teses. 2. Esterificação – Tese. 3. Ácido levulínico – Tese. I. Rocha, Angela Sanches. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 662.756.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Documento assinado digitalmente  
 RAYANNE CUGLER DA SILVA  
Data: 19/05/2024 18:12:54-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Assinatura

19/05/2024  
Data

Rayanne Cugler da Silva

**Estudo do uso de estanhas sulfatadas como catalisadores ácidos para produção de bioaditivo de diesel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovada em 07 de junho de 2023.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela Sanches Rocha (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof. Dr. André Von-Held Soares  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaqueline Dias Senra  
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2023

## AGRADECIMENTOS

Minha pesquisa acadêmica foi marcada pela pandemia Covid-19, todos os experimentos que havíamos planejados e executados com resultados até o momento do início da quarentena foram perdidos. Com o retorno das atividades laboratoriais, após vários meses de quarentena, houve então a necessidade de ajustar e alterar a pesquisa, ou seja, iniciei quase do zero mais uma vez. Por isso não posso deixar de ser grata por estar concluindo algo que sempre desejei. Até aqui muitas pessoas, que de alguma forma, foram responsáveis por essa conquista também.

Agradeço primeiramente a Deus, pelo sustento em todos os momentos bons e ruins durante essa caminhada, e pela força em prosseguir.

Agradeço ao meu marido Juan pelo apoio, compreensão e cuidado. Muito obrigada por sempre se dispor e nem erámos casados, em me buscar quando eu ficava até tarde na UERJ.

Ao meu pai e minha vizinha, sempre me ajudando e incentivando em tudo o que fosse preciso para realização dos meus sonhos, vocês são minha luz.

A minha orientadora e amiga: Professora Angela. Muito obrigada por todo apoio, conselhos, puxões de orelha e acima de tudo pela sua generosidade. Me sinto honrada em ter você e o fofinho na minha vida.

Aos professores do PPGQ nas disciplinas que cursei, por toda troca e dedicação em lecionar com excelência.

As amigadas que o LaMaSE DFQ me trouxe, em especial Talitinha.

Ao secretário Luiz do PPGQ, por sempre ser solícito em ajudar e educado com todos os alunos.

Agradeço também aos professores da banca que se disponibilizaram aceitando o convite. Muito obrigada.

Ao PPGQ pela oportunidade em realizar o mestrado. Ao CETEM e o IQ/UFRJ pela realização de algumas análises do meu material.

A CAPES pela bolsa concedida.

O próprio Senhor irá a sua frente e estará com você; Ele nunca o deixará ou abandonará. Não tenha medo! Não desanime!

*Deuteronômio 31:8*

## RESUMO

SILVA, Rayanne Cugler da. *Estudo do uso de estanhas sulfatadas como catalisadores ácidos para produção de bioaditivo de diesel*. 2023. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A biomassa pode ser processada para obtenção de inúmeros insumos de interesse, o que inclui os combustíveis, o que é particularmente interessante por ser renovável. Dentre os métodos de processamento da biomassa mais utilizados está a hidrólise ácida, que gera algumas moléculas plataforma que podem ser convertidas em outras substâncias. Uma dessas moléculas é o ácido levulínico, que pode ser convertido cataliticamente em levulinato de etila, que é um aditivo oxigenado que pode ser misturado ao diesel, melhorando o seu ponto de fulgor e diminuindo as emissões de enxofre pela sua queima. A reação de esterificação de ácidos carboxílicos geralmente ocorre na presença de catalisadores ácidos e, como os ácidos minerais homogêneos têm sido substituídos por sólidos, como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vários materiais ácidos vêm sendo estudados nesta reação. Dentre estes catalisadores heterogêneos é possível destacar os óxidos sulfatados, que são classificados como superácidos, por apresentarem elevada acidez. Destaca-se a estanha sulfatada, pois em estudos anteriores este tipo de materiais apresentou elevada atividade, mas todos sulfatados por método de tratamento usando excesso de solução sofriam desativação na esterificação do ácido levulínico com etanol em fase líquida. Nesta perspectiva, o objetivo deste trabalho foi sintetizar estanhas sulfatadas por impregnação ao ponto úmido sob diferentes condições, caracterizar os materiais obtidos e avaliá-los na esterificação do ácido levulínico com etanol a 70 °C, pressão atmosférica, 2,5% em massa de sólido e razão molar etanol: ácido de 5:1, em reator batelada. Os métodos de caracterização utilizados foram análise textural, difração de raios X, FTIR, análise elementar e TPD de NH<sub>3</sub>. Quatro sólidos sulfatados por impregnação foram avaliados, além de um por tratamento usado como referência e outro de estanha pura. Verificou-se que as estanhas sulfatadas com teores nominais de 2,5 e 5% de enxofre apresentaram cristalinidade típica da cassiterita, e valores de área específica e acidez maiores do que a estanha pura. Estes resultados explicam a maior atividades dos materiais sulfatados que o óxido puro. Os espectros de FTIR indicam a presença de diferentes espécies sulfato nos sólidos sulfatados e os materiais mais ativos apresentam bandas compatíveis com espécies monodentadas deste grupo. Os três catalisadores mais ativos foram submetidos ao reuso, apresentando desativação, mas o catalisador obtido por impregnação usando ácido sulfúrico com maior teor de sulfato foi o que sofreu menor redução de atividade. As análises de caracterização dos catalisadores usados indicaram diminuição do teor de enxofre, indicando lixiviação dos grupos sulfato superficiais, apesar das propriedades texturais terem sido preservadas.

Palavras-chave: ácido levulínico; esterificação; levulinato de etila.

## ABSTRACT

SILVA, Rayanne Cugler da. *Study of the use of sulfated tin as acid catalysts for the production of diesel bioadditive*. 2023. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Biomass can be processed to obtain numerous inputs of interest, including fuels, which is particularly interesting because it is renewable. Among the most used biomass processing methods is acid hydrolysis, which generates some platform molecules that can be converted into other substances. One of these molecules is levulinic acid, which can be catalytically converted into ethyl levulinate, which is an oxygenated additive that can be mixed with diesel, improving its flash point and reducing sulfur emissions from burning it. The esterification reaction of carboxylic acids usually occurs in the presence of acid catalysts and, as homogeneous mineral acids have been replaced by solids, such as HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, several acidic materials have been studied in this reaction. Among these heterogeneous catalysts, it is possible to highlight the sulfated oxides, which are classified as superacids, due to their high acidity. Sulphated tin stands out, as in previous studies this type of material showed high activity, but all sulfated by treatment method using excess solution suffered deactivation in the esterification of levulinic acid with ethanol in liquid phase. In this perspective, the objective of this work was to synthesize sulfated tins by wet-spot impregnation under different conditions, to characterize the materials obtained and to evaluate them in the esterification of levulinic acid with ethanol at 70 °C, atmospheric pressure, 2.5% by mass of solid and ethanol: acid molar ratio of 5:1, in a batch reactor. The characterization methods used were textural analysis, X-ray diffraction, FTIR, elemental analysis and NH<sub>3</sub> TPD. Four sulfated solids per impregnation were evaluated, in addition to one per treatment used as a reference and another of pure tin. It was found that sulfated tin with nominal contents of 2.5 and 5% of sulfur showed typical cassiterite crystallinity, and specific area and acidity values greater than pure tin. These results explain the higher activities of sulfated materials than the pure oxide. FTIR spectra indicate the presence of different sulfate species in sulfated solids and the most active materials show bands compatible with monodentate species of this group. The three most active catalysts were submitted to reuse, showing deactivation, but the catalyst obtained by impregnation using sulfuric acid with a higher sulfate content was the one that suffered the smallest reduction in activity. The characterization analyzes of the catalysts used indicated a decrease in the sulfur content, indicating leaching of the surface sulfate groups, although the textural properties were preserved.

Keywords: levulinic acid; esterification; ethyl levulinate.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Moléculas de glicose unidas por ligação glicosídica.....	18
Figura 2 - Unidades de formação da hemicelulose.....	19
Figura 3 - Unidades de formação da lignina.....	19
Figura 4 - Composição do material lignocelulósico .....	20
Figura 5 - Rotas e produtos da hidrólise ácida da biomassa.....	23
Figura 6 - Molécula de ácido levulínico .....	26
Figura 7 - Mecanismos na formação do ácido levulínico .....	27
Figura 8 - Derivados do ácido levulínico .....	28
Figura 9 - Mecanismo da esterificação do ácido levulínico com etanol.....	30
Figura 10 - Relação entre acidez de Hammet e temperatura de dessorção da piridina.....	37
Figura 11 - Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado.....	38
Figura 12 - Conversão do ácido levulínico sobre diferentes catalisadores ácidos .....	39
Figura 13 - Programação de aquecimento para calcinação dos catalisadores.....	42
Figura 14 - Difractogramas da estanha pura e dos catalisadores sulfatados...	51
Figura 15 - Isotermas de adsorção de nitrogênio para as estanhas sulfatadas com ácido sulfúrico.....	54
Figura 16 - Distribuição de volume de poros obtidos na dessorção do nitrogênio para as estanhas sulfatadas com ácido sulfúrico.....	55
Figura 17 - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores sulfatados e da estanha pura, de 1350 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	57

Figura 18 - Perfis de TPD de NH <sub>3</sub> de todos os catalisadores sulfatados e da estanha.....	59
Figura 19 - Resultados de conversão do ácido levulínico, com o tempo, na esterificação a 70 °C, com os catalisadores sulfatados e a estanha pura.....	61
Figura 20 - Resultados de reuso dos catalisadores selecionados na conversão do ácido levulínico a 70 °C, após 5 h de reação.....	64
Figura 21 - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores GIA 5%, GIA 2,5% e GTA 2,5% virgens e após o primeiro uso, de 1350 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	65
Figura 22 - Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> para os catalisadores sulfatados e da estanha pura.....	77
Figura 23 - Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> para os catalisadores sulfatados utilizados e virgens....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Teores de enxofre como percentagem mássica nas amostras sulfatadas.....	49
Tabela 2 -	Resultados de análise textural dos catalisadores.....	53
Tabela 3 -	Resultados de TPD de Amônia (densidade de sítios ácidos) ....	58
Tabela 4 -	Resultados de fração de sítios ácidos por força de acidez, segundo resultados de TPD de Amônia.....	60
Tabela 5 -	Resultados de conversão do ácido levulínico, após 5 h de esterificação, a 70°C e 2,5% em massa de todos os catalisadores.....	62
Tabela 6 -	Teores de enxofre como percentagem mássica nas amostras sulfatadas testadas.....	66
Tabela 7 -	Resultados de área específica dos catalisadores após primeiro e segundo uso na esterificação do ácido levulínico .....	66

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
1.1	<b>Biomassa características principais</b> .....	18
1.2	<b>Processamento da biomassa: Aspectos da hidrólise ácida</b> .....	21
1.3	<b>Biocombustíveis</b> .....	24
1.4	<b>Ácido levulínico como molécula plataforma</b> .....	26
1.5	<b>Esterificação do ácido levulínico</b> .....	28
1.6	<b>Catalisadores sólidos ácidos na esterificação do ácido levulínico com etanol</b> .....	31
1.7	<b>Óxidos sulfatados como catalisadores ácidos e uso na esterificação</b> .....	34
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
2.1	<b>Síntese dos catalisadores</b> .....	41
2.2	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	43
2.2.1	<u>Difratometria de Raios X (DRX)</u> .....	43
2.2.2	<u>Análise Textural</u> .....	43
2.2.3	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u> .....	44
2.2.4	<u>Análise Elementar</u> .....	44
2.2.5	<u>Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH<sub>3</sub>)</u> .....	45
2.3	<b>Teste catalítico</b> .....	46
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
3.1	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	49
3.1.1	<u>Análise Elementar</u> .....	49
3.1.2	<u>Difratometria de Raios X</u> .....	50
3.1.3	<u>Análise Textural</u> .....	53

3.1.4	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</u>	55
3.1.5	<u>Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH<sub>3</sub>).....</u>	58
3.2	<b>Testes catalíticos.....</b>	60
	<b>CONCLUSÃO.....</b>	68
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	72
	<b>APÊNDICE A</b> – Espectros de absorção na região do Infravermelho do óxido de estanho puro e sulfatado.....	77
	<b>APÊNDICE B</b> – Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras usadas no teste de esterificação do ácido levulínico com etanol e das respectivas amostras virgens.....	78

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diversos estudos e pesquisas aplicadas à geração de combustíveis a partir de fontes renováveis, teve seu exponencial aumento pela busca da ciência em fontes ambientalmente corretas. A geração de energia a partir de fontes renováveis é importante para os países que são dependentes dos países detentores das reservas energéticas provenientes de fontes fósseis, e pelos impactos ambientais positivos do uso de biocombustíveis.

Toda produção agrícola no Brasil, geram resíduos onde muitas vezes não são aproveitados, a biomassa de resíduos agrícolas pode ser destinada a produção de energia sustentável. A biomassa é um recurso renovável e a sua utilização na produção de biocombustíveis tem um grande potencial, pela sua capacidade de formar diversos produtos de alto valor agregado.

Os biocombustíveis de primeira geração como o bioetanol e o biodiesel já são produzidos e utilizados em larga escala. Todavia, a produção desses biocombustíveis tem como matéria prima os produtos agrícolas destinados ao consumo humano, por exemplo, a cana de açúcar, sendo assim muitos estudos têm sido ampliados com o objetivo de utilizar outros tipos de biomassa.

Dessa forma, a produção de biocombustíveis a partir de resíduos agrícolas e florestais, denominados como biocombustíveis de segunda geração, vem ganhando destaque. Para a conversão da biomassa lignocelulósica em produtos energéticos existem métodos como a gaseificação e pirólise. Esses métodos possuem a desvantagem de empregarem altas temperaturas, o que demanda uma grande quantidade de energia. Entretanto, a hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica, transforma os componentes do material lignocelulósico em produtos químicos mais simples em temperaturas moderadas, esses produtos são precursores de moléculas plataformas, que podem ser eficientemente aplicadas em diversas áreas da química.

Uma das moléculas plataformas provenientes da biomassa, é o ácido levulínico este ácido carboxílico é um dos principais produtos da hidrólise ácida da biomassa. Seu destaque como molécula plataforma é devido a sua capacidade de ser precursor em uma

gama de outros produtos químicos de grande importância na indústria química. O ácido levulínico poderá ser transformado em levulinato de etila, um éster formado a partir da esterificação do ácido levulínico com etanol, usando um catalisador ácido.

Os ésteres são compostos utilizados em diversos ramos da indústria, sobretudo como essências, sendo largamente empregado em alimentos. Por outro lado, os levulinatos de alquila se destacam por terem características combustíveis interessantes.

O levulinato de etila é particularmente atrativo porque pode ser usado como aditivo de diesel, podendo ser gerado em condições amenas pela esterificação do ácido levulínico com etanol sobre catalisadores ácidos, fazendo com que o levulinato de etila seja um bioaditivo para o diesel, atribuindo características verdes a este combustível fóssil de caráter poluidor.

A reação de esterificação do ácido levulínico a levulinato de etila ocorre na presença de catalisadores ácidos, os ácidos minerais ( $H_2SO_4$ , HF,  $H_3PO_4$  etc.) são usualmente empregados na reação como catalisadores homogêneos. Toda via, o uso destes, trazem diversos problemas como a corrosão, e a dificuldade da sua separação do meio reacional impossibilitando a sua reutilização. Visando a resolução de tais problemas, a escolha pelos catalisadores heterogêneos torna-se uma opção ambientalmente e economicamente interessante.

Muitos sólidos ácidos têm sido investigados nos últimos anos para esta reação, destacando-se as resinas Amberlyst, zeólitas, diversos óxidos, óxidos sulfatados, materiais carbonáceos sulfonados, dentre outros. O emprego do óxido de estanho como catalisador ácido, é relatado na literatura. Esses óxidos de metais têm sua acidez aumentada após a sulfatação, ou seja, são empregados os grupos sulfatos em sua superfície conferindo-lhes características superácidas. Em trabalho anterior Fernandes *et al.* (2012) sintetizou e investigou as atividades catalítica dos óxidos de estanhos sulfatados na esterificação do ácido levulínico com etanol.

Contudo, esses materiais apresentaram desativação após a sua reutilização, o problema dos catalisadores funcionalizados é a desativação devido à lixiviação, de modo que os grupos ácidos são removidos da superfície do catalisador. Por conseguinte, a metodologia empregada na síntese do catalisador, e o método utilizado para sulfatação é importante para sua atividade catalítica em reações de interesse. Por esse motivo, abre

possibilidades de estudos de metodologias eficientes de síntese, no qual o catalisador não perca sua atividade mesmo após diversos usos.

Considerando os aspectos mencionados, essa dissertação tem o objetivo de investigar a atividade catalítica do óxido de estanho sulfatado, sintetizado por diferentes metodologias de impregnação do grupo sulfato na esterificação do ácido levulínico com etanol a pressão atmosférica e 70 °C, comparando a sua atividade catalítica no primeiro e segundo uso desses catalisadores. Para tal, os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas e avaliados quanto a atividade de converter o ácido levulínico em levulinato de etila.

## **OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho é estudar a atividade de estanhas sulfatadas, como catalisadores sólidos ácidos, na síntese de levulinato de etila a partir da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol. Além de demonstrar, o desempenho catalítico desses catalisadores, será evidenciado quais permanecem ativos após reutilização, assim como, os fatores que justificam tal comportamento.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar estanhas sulfatadas por impregnação usando ácido sulfúrico e sulfato de amônio.
- Caracterizar os catalisadores para investigação de suas propriedades físico-químicas.
- Realizar o teste catalítico na produção de levulinato de etila, um bioaditivo de diesel, em condições amenas de temperatura e pressão com todos os materiais sintetizados.
- Correlacionar o desempenho catalítico dos sólidos com suas propriedades físico-químicas.
- Investigar o reuso dos catalisadores mais ativos.
- Caracterizar os catalisadores reutilizados.

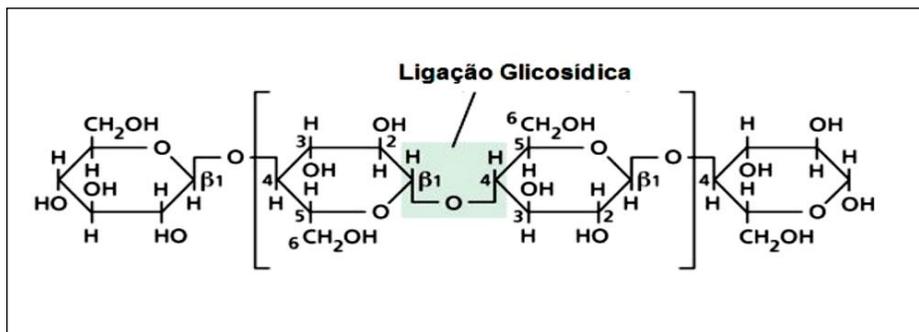
## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Biomassa: Características principais

A biomassa é toda matéria orgânica proveniente de fontes renováveis, pela sua composição química intrínseca ela pode ser aplicada para produção energética, mais especificamente a biomassa lignocelulósica é originária de resíduos agroindustriais, vegetais, plantas aquáticas e entre outros. Os materiais lignocelulósicos da biomassa são formados por biopolímeros, são eles: celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose é um polímero composto de monômeros de D-glicose e representa, unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, apresentada na figura 1 e compreende cerca de 40%(m/m) da composição da biomassa conforme explica Gomes (2013).

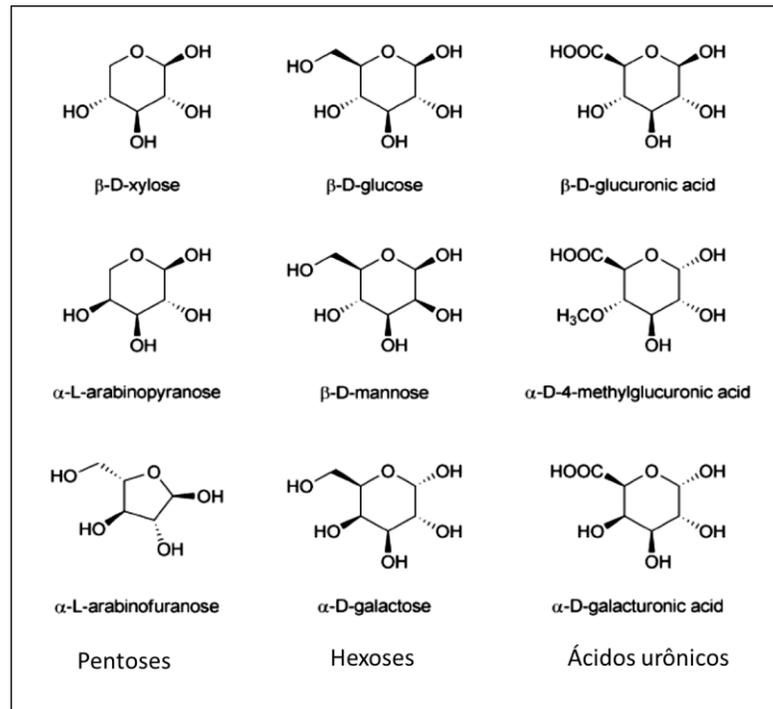
Figura 1 – Moléculas de glicose unidas por ligação glicosídica



Fonte: Farinas, 2011.

A hemicelulose (Figura 2) é formada por monossacarídeos de pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, galactose e manose) e ácidos urônicos. Esses açúcares estão ligados entre si, principalmente por ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas e corresponde cerca de 28% (m/m) da biomassa, Stöcker (2008). A celulose atua como suporte estrutural para as paredes celulares das plantas, possui regiões cristalinas e amorfas com ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, ocorre interação com os polissacarídeos de hemicelulose que confere estabilidade e flexibilidade, Leal (2018).

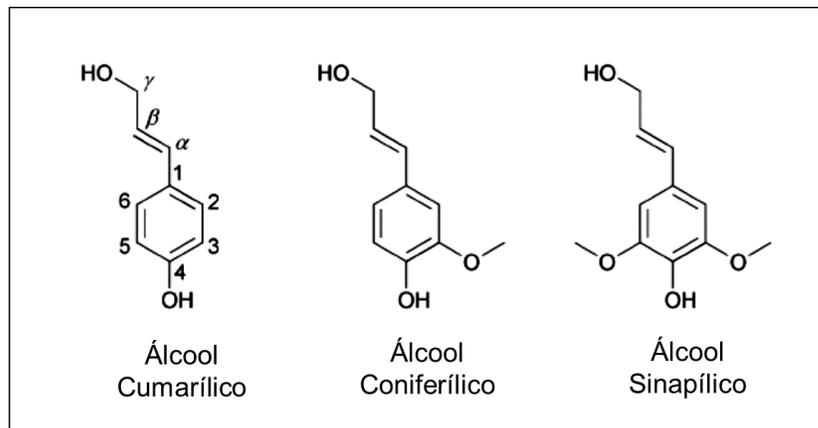
Figura 2 – Unidades de formação da hemicelulose



Fonte: Gomes, 2013.

A lignina é um polímero rígido com alta massa molar, formada por álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, representados na Figura 3, Cheah *et al.* (2020). Dependendo da fonte da biomassa lignocelulósica, outros compostos podem ser encontrados como, proteínas, óleos, gorduras e compostos inorgânicos, Gomes (2013).

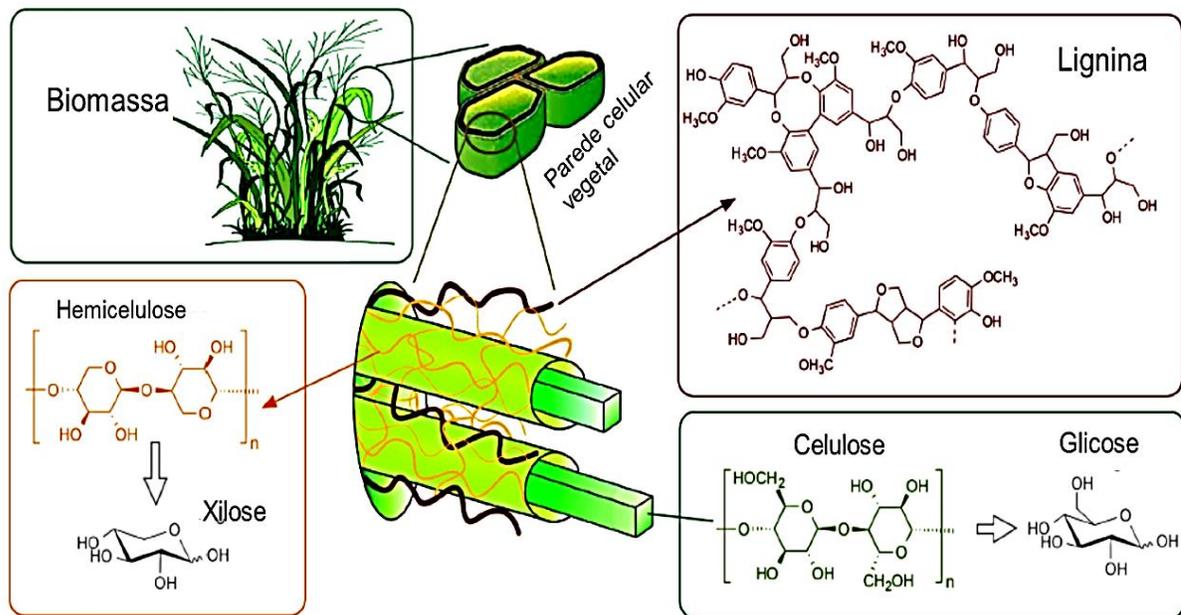
Figura 3 – Unidades de formação da lignina



Fonte: Gomes, 2013.

A lignina envolve a celulose e hemicelulose, o esquema é ilustrado na Figura 4, sendo responsável pela proteção celular contra ataques de micro-organismos e resistência mecânica, conferindo-lhe robustez ao material lignocelulósico, Leal (2018). De modo geral, a biomassa lignocelulósica é uma estrutura formada por microfibrilas (corresponde a 40 moléculas de celulose) mantidas por ligações de hidrogênio, associadas entre si formando as macrofibrilas com hemiceluloses envolvidas por matriz de lignina, Woiciechowski *et al.* (2020).

Figura 4- Composição do material lignocelulósico



Fonte: Modificado de Mika *et al.*, 2017.

Dentre as frações da biomassa, a celulose e a hemicelulose vêm ganhando destaque devido à grandes variedades de seus derivados que poderão ser blocos de construção para outras moléculas. No entanto, para ser utilizada como matéria prima é necessário realizar pré-tratamentos, com objetivo de separar cada fração da biomassa, para posterior hidrólise e serem transformadas em diversos produtos de alto valor agregado, Woiciechowski *et al.* (2020).

No atual cenário mundial, marcados pela pandemia covid-19 e a guerra na Ucrânia, a demanda energética cresce juntamente com a crise econômica, com elevados

preços de combustíveis de fontes fósseis. A produção de energia a partir da biomassa é um caminho promissor e altamente sustentável, Ivanovski *et al.* (2022).

## 1.2 Processamento da biomassa: Aspectos da hidrólise ácida

Os principais processos empregados na conversão da biomassa lignocelulósica em produtos energéticos são: (I) gaseificação, (II) pirólise e (III) hidrólise ácida.

A conversão da biomassa por gaseificação produz combustíveis gasosos utilizando um agente de gaseificação podendo ser: o ar, vapor de água, oxigênio ou a mistura destes. O processo envolve a oxidação parcial a temperaturas elevadas em torno de 800°C a 1100°C e em pressões atmosféricas ou até maiores chegando a 33 bar, sendo então um processo termoquímico de conversão. Os produtos da gaseificação são os gases CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e são chamados de gás síntese, pela possibilidade de conversão em várias outras substâncias, dependendo das condições reacionais, Lora; Venturini (2012).

Na pirólise ocorre degradação termoquímica com total ausência do agente oxidante, para que a reação ocorra é necessária uma fonte externa de calor porque o processo é endotérmico. A transformação termoquímica da biomassa via pirólise forma três frações: sólida, líquida e gasosa. O produto da fração sólida é o biocarvão, a fração líquida é formada por bio-óleo, uma mistura complexa de hidrocarboneto, os aromáticos e alifáticos oxigenados. A fração gasosa é composta por gás síntese (CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) CO<sub>2</sub> e outros hidrocarbonetos, Makkawi *et al.* (2023).

Os produtos da pirólise e as suas características dependem de alguns fatores como as condições empregadas no processo, tais como: a temperatura, taxa de aquecimento, o tempo e as características da biomassa; que interferem no produto principal. Com isso, há diversos métodos de pirólise que variam as condições empregadas para chegar ao produto desejado, Lora; Venturini (2012).

No entanto, o processo ideal de conversão em uma biorrefinaria é o que visa à redução do gasto energético, e como a gaseificação e a pirólise necessitam de altas

temperaturas, estes dois processos têm elevados custos na geração dos produtos, Donate (2014).

O material lignocelulósico apresenta resistência biológica, química e mecânica; que dificultam a sua conversão, devido a fortes interações intermoleculares a hidrólise ácida pode ser empregada para romper a matriz lignocelulósica, desestruturando a parede celular vegetal através da quebra das ligações glicosídicas liberando os polissacarídeos.

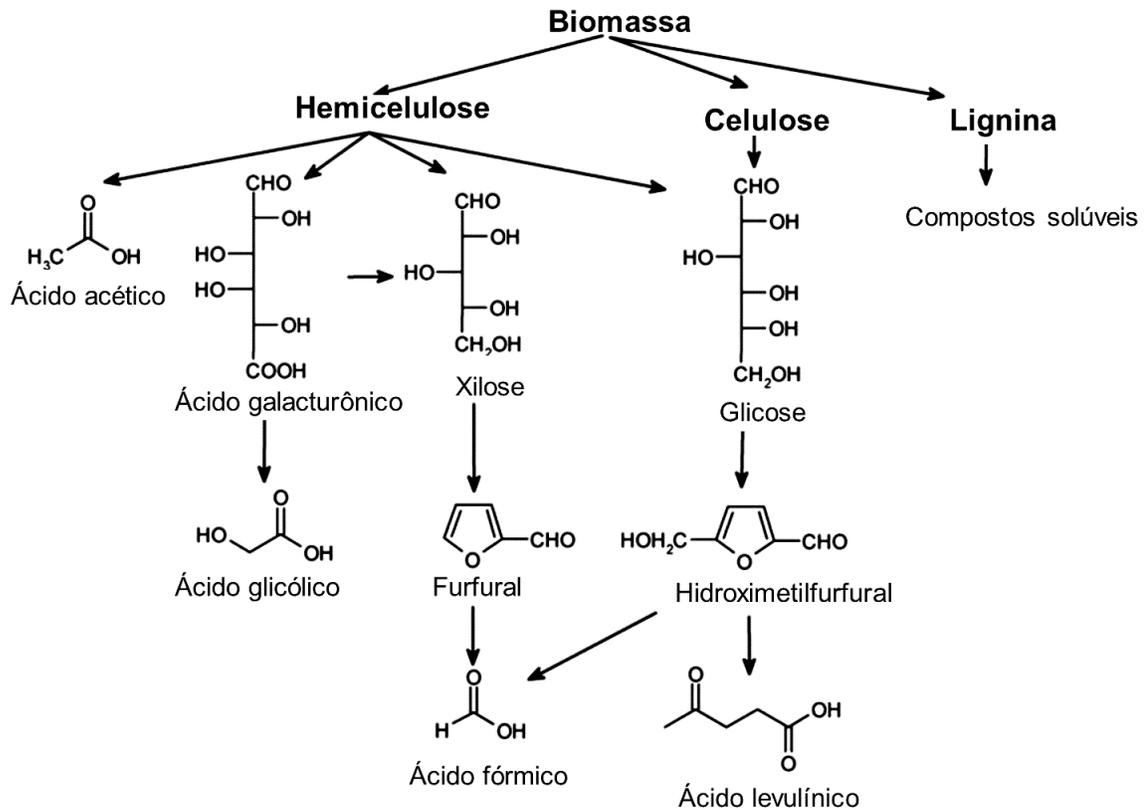
A hidrólise ácida, ocorre em temperaturas moderadas geralmente inferiores a 250°C, sendo diferente da pirólise e gaseificação, na presença de algum ácido, podendo ser ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico concentrados ou diluídos, Gomes (2013). O tratamento por hidrólise ácida envolve a formação de vários compostos, a rota de degradação de cada fração do material lignocelulósico são apresentadas na Figura 5.

Dependendo do objetivo final, ou seja, o biocombustível de interesse; a hidrólise ácida pode ser empregada como pré-tratamento para posterior conversão ou como hidrólise ácida sem tratamento prévio. O pré-tratamento correspondem ao processo que antecede o processo de conversão, estes processos preparam a matéria-prima com a finalidade de melhorar a digestibilidade dos constituintes, ou seja, tornar o constituinte de interesse acessível para o processo de transformação e, conseqüentemente, aumentar o rendimento do biocombustível, Karapatsia *et al.* (2016); Kumar *et al.* (2009).

Por exemplo, na produção de bioetanol a partir da biomassa o material lignocelulósico receberá o pré-tratamento por hidrólise ácida com ácidos diluídos, onde os açúcares liberados na hidrólise sejam fermentados pelos microrganismos e produzam etanol.

A hemicelulose é hidrolisada a pentoses, hexoses e ácidos como: xilose, ácido galacturônico, ácido acético e glicose são liberados, da mesma forma a celulose é hidrolisada em glicose. O furfural é formado da degradação das pentoses e o hidroximetilfurfural das hexoses, este quando reidratado formam o ácido fórmico e o ácido levulínico. A lignina quando hidrolisada produz diversos produtos solúveis em ácido, Girisuta; Janssen; Heeres (2006).

Figura 5 – Rotas e produtos da hidrólise ácida da biomassa



Fonte: Modificado de Girisuta; Janssen; Heeres, 2006.

O mecanismo da hidrólise, é baseado na clivagem das ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 e os produtos formados da degradação da glicose: hidroximetilfurfural, ácido levulínico e furfural, por exemplo, inibem o crescimento de microrganismos fermentadores de etanol, Costa *et al.* (2021). Por outro lado, esses mesmos produtos obtidos que inibem a produção de etanol vêm sendo amplamente estudados como produtos químicos intermediários de plataforma. O furfural, hidroximetilfurfural e o ácido levulínico podem usados como plataforma na produção de biocombustíveis, além de serem precursores para outras aplicações, Kang; Fu; Zhang (2018).

Sendo assim, a hidrólise ácida da biomassa tem recebido atenção devido a sua capacidade em gerar produtos considerados “plataformas” que podem ser transformados em variadas substâncias de alto valor agregado utilizando-se um método adequado.

### 1.3 Biocombustíveis

Grande parte do consumo energético que utilizamos hoje é proveniente de fontes não renováveis, e o uso desses recursos a longo prazo torna-se um grande problema ambiental. Por conseguinte, alternativas renováveis estão sendo exploradas para obter fontes de energias sustentáveis. Dentre algumas fontes de energias renováveis se encontra a solar, eólica e a biomassa; esse último tem chamado atenção pela capacidade de obtenção de energia, produção de combustíveis, aditivos e produtos químicos, Gomes (2013).

Essa alternativa promissora é mais viável economicamente por ser mais barata, já que a biomassa é obtida pela decomposição da matéria orgânica, encontradas em resíduos agrícolas como lenha, madeira, plantas e dentre outros, por exemplo. Sendo assim, utilizar a biomassa lignocelulósica, residual de plantas como fonte de combustíveis resulta na diminuição da dependência do uso dos combustíveis fósseis, Adsul *et al.* (2020). Em uma biorefinaria, a biomassa poderá ser convertida em biocombustíveis, eletricidade e em biomateriais. O etanol e o biodiesel proveniente da biomassa são amplamente utilizados em vários países, Kamil *et al.* (2019).

Os veículos a diesel influenciam na emissão antropogênica de poluentes na atmosfera durante sua combustão, o enxofre é um poluente em potencial e vários de seus compostos são emitidos, como sulfeto de hidrogênio, óxidos de enxofre, tiofenos, sulfetos, tióis e outros, Corrêa; Arbilla (2008).

Os produtos das reações químicas de combustão dos motores a diesel podem ser gasosos ou em materiais particulados. Esses compostos podem ser classificados em dois tipos: os que não causam prejuízo direto à saúde; e os que causam prejuízo à saúde humana. Sendo este último dividido em emissões que são regulamentadas e não regulamentadas, Souza (2015).

Existem mecanismos complexos envolvidos na emissão dos compostos de enxofre através do óleo diesel, com o uso de bioaditivos podem-se alterar as propriedades físico-químicas, como a densidade, viscosidade, tensão superficial, ponto de inflamação e índice de cetano, Corrêa; Arbilla (2008).

O biodiesel não é tóxico e não prejudica o meio ambiente, além disso, a taxa de biodegradação do biodiesel comparado ao óleo diesel pode chegar a 98%, contudo o estudo do biodiesel é um campo ainda em crescimento, Kong; Liu; Zheng (2020).

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), através da Resolução nº 16/2018 autorizou a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis o aumento para 11% do teor do volume mínimo de biodiesel acrescido ao óleo diesel, o percentual mínimo aumentará 1% a cada ano até 2023.

Os combustíveis de fontes renováveis, também chamados de biocombustíveis causam menos danos ao meio ambiente comparados aos combustíveis derivados do petróleo. Existem os biocombustíveis de primeira geração: bioetanol e biodiesel, por exemplo, ambos têm a biomassa como matéria prima. O bioetanol de primeira geração é produzido através da fermentação da cana de açúcar e o biodiesel através de óleos (triglicerídeos) de alimentos, Siddique *et al.* (2021). A primeira geração de biocombustíveis, apresentam sérios riscos ao meio ambiente, por sua matéria prima ser provenientes de alimentos, resultando no desmatamento de florestas, pastagens em terras cultivadas, Sun *et al.* (2023).

O uso da biomassa, nesse aspecto é um problema porque utilizam-se os recursos agrícolas necessários (como fertilizantes, água e terra) para a sua produção, que também são utilizados para a alimentação humana. Como consequência, há um impacto nos preços dos alimentos Kamil *et al.* (2019).

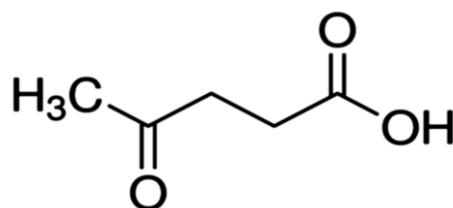
Nesse atual cenário, há um crescente desejo de substituir os biocombustíveis de primeira geração, derivados da biomassa de alimentos em biocombustíveis mais sustentáveis utilizando a biomassa não comestível, com objetivo de não haver competição entre produções de biocombustíveis e alimentos, Siddique *et al.* (2021).

Uma alternativa para superar os problemas relacionados aos biocombustíveis de primeira geração, são os biocombustíveis de segunda geração: sua matéria prima é a biomassa lignocelulósica não comestível, eles são mais eficientes e baratos porque suas fontes são os resíduos: agrícolas, florestais, madeira, lixo etc, Osman *et al.* (2021).

#### 1.4 Ácido levulínico como molécula plataforma

O ácido levulínico, também conhecido como ácido 4-oxopentanóico, é um ácido carboxílico de baixa massa molecular, derivado da hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica. É uma molécula altamente versátil, podendo ser chamada de “molécula plataforma” ou “bloco de construção” pela sua capacidade precursora de formar outras substâncias, Kothe *et al.* (2020). O ácido levulínico tem fórmula molecular  $C_5H_8O_3$  e a fórmula estrutural é apresentada na Figura 6 a sua alta reatividade é devido aos dois centros eletrofílicos presentes em sua estrutura: um grupo carbonila cetônica e a carboxila do ácido.

Figura 6 – Molécula de ácido levulínico



Fonte: A autora, 2023.

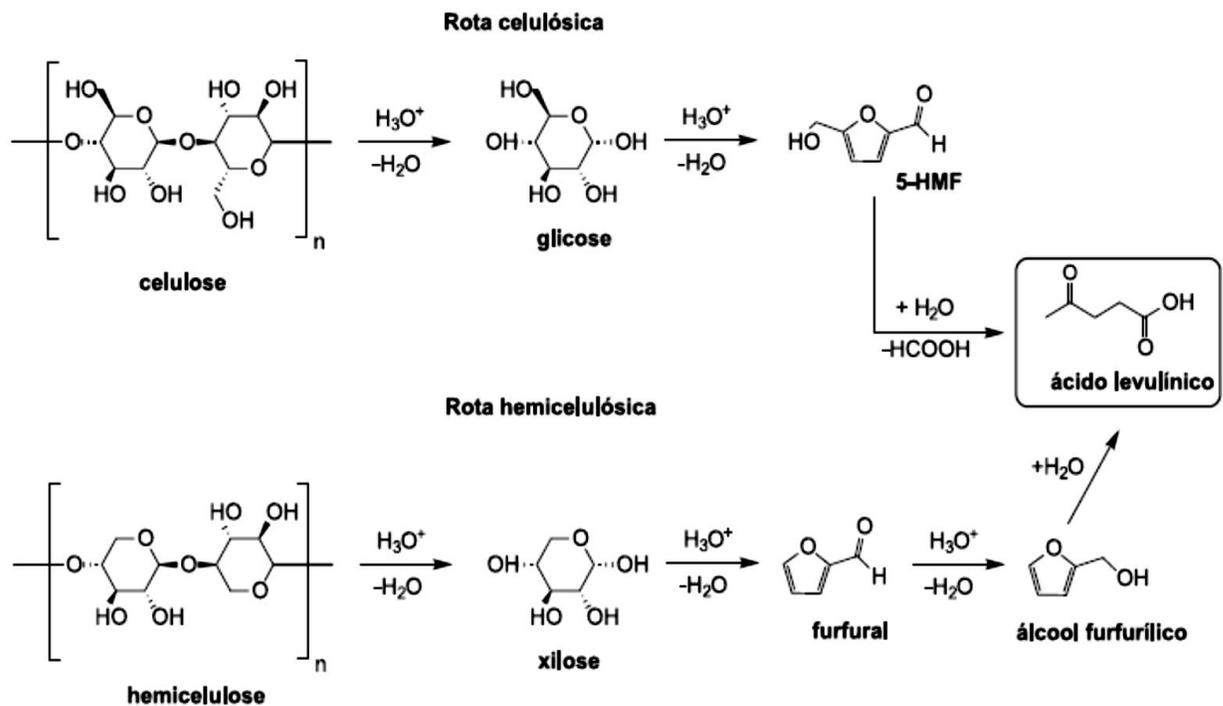
A primeira síntese do ácido levulínico ocorreu em 1840, mas a sua comercialização ocorreu somente em 1940, nos Estados Unidos. A produção do AL era realizada pela conversão das hexoses na presença de ácidos minerais como HCl e  $H_2SO_4$ . A conversão do ácido levulínico a partir do material lignocelulósico foi proposto e desenvolvido pela Biofine Renewables.

Pela rota celulósica e hemicelulósica, cujos mecanismos são demonstrados na Figura 7, o ácido levulínico pode ser sintetizado, a decomposição da celulose e hemicelulose por meio da hidrólise ácida forma a glicose, a glicose é isomerizada em frutose antes de sofrer desidratação para formar 5-HMF, este posteriormente é reidratado em ácido levulínico.

O furfural é produzido a partir da desidratação dos açúcares (xilose e arabinose) da hidrólise ácida da hemicelulose. O furfural é reduzido a álcool furfurílico seguido por

hidrólise ácida e formando o ácido levulínico. No entanto, o estudo sobre o ácido levulínico ainda pode ser considerado recente, pois teve seu início na década de 1940, o que talvez se deva ao fato de o rendimento ser baixo nos processos antigos, o que o tornava caro, Corma; Iborra; Velty (2007).

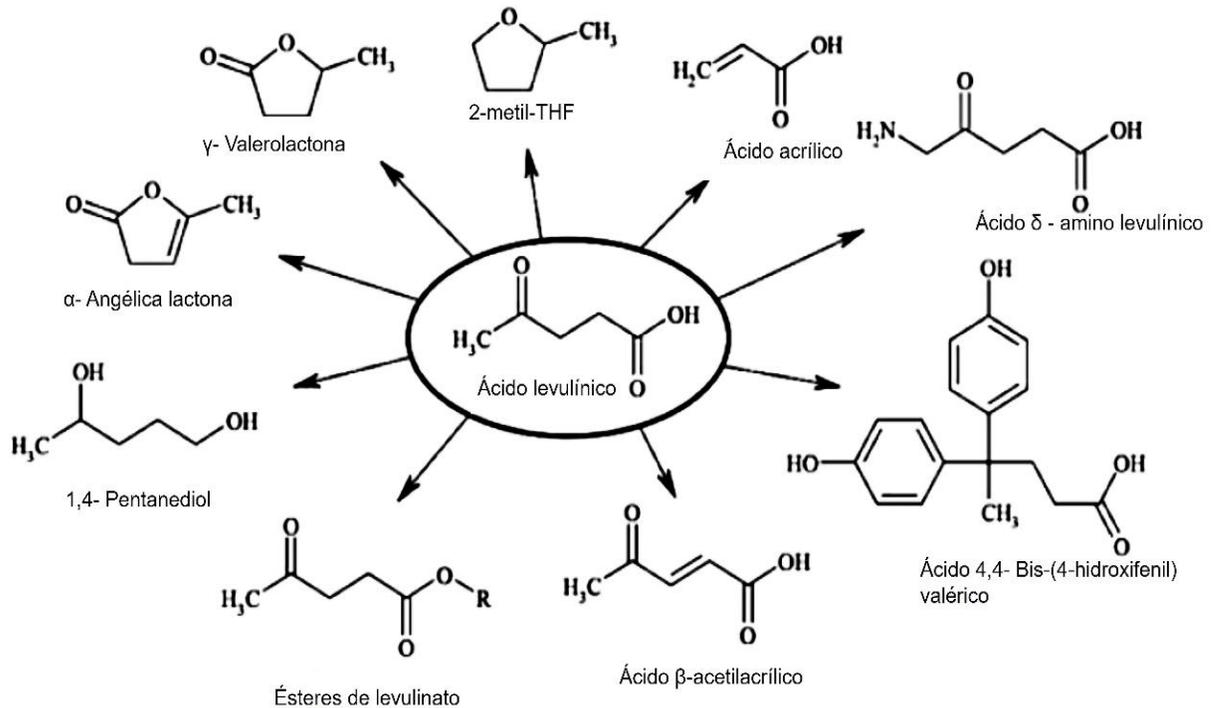
Figura 7 - Mecanismos na formação do ácido levulínico



Fonte: Modificado de Mika *et al.*, 2017.

Este ácido carboxílico pode ser obtido a partir de várias fontes e por meio de diversos processos de produção, que, por conseguinte, influenciam nos custos relativos à sua produção, porque a matéria-prima utilizada varia em cada região. Apesar disso, devido à sua alta reatividade e com o avanço da ciência e tecnologia, o estudo do ácido levulínico vem ganhando cada vez mais ênfase, Leal Silva *et al.* (2017). Na Figura 8, é possível observar os derivados do ácido levulínico.

Figura 8 - Derivados do ácido levulínico



Fonte: Modificado de Girisuta; Janssen; Heeres, 2006.

Alguns derivados do ácido levulínico como o levulinato de etila,  $\gamma$ -valerolactona e  $\alpha$ -angelica lactona, podem ser facilmente empregados como aditivo oxigenado em combustíveis, melhorando o seu desempenho, além disso por serem derivados da biomassa contribuem para a química verde, ou seja, para redução da dependência de combustíveis fósseis e a emissão de poluentes atmosféricos.

### 1.5 Esterificação do Ácido Levulínico

O processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila ( $-\text{OH}$ ) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila ( $-\text{OR}$ ), proveniente do álcool, e geralmente, na presença do catalisador, é chamado de esterificação. Nessa reação, os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres através de uma reação de

condensação catalisada por ácido, orgânico ou inorgânico, forte como ilustrado na Figura 3, Čebular; Božić; Stavber (2019). A esterificação vem sendo considerada uma rota promissora para a obtenção do biodiesel. São aplicados nesse tipo de processo, de uma forma geral, apenas álcoois de cadeia curta, como o metanol e o etanol. Isso acontece porque estes álcoois apresentam uma maior reatividade química e uma menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico, já que os grupos grandes, próximos a área de reação, reduzem a reatividade dos reagentes devido ao grande volume que as moléculas ocupam, Osatiashtiani *et al.* (2016).

A esterificação é a transformação de ácidos ou seus derivados em ésteres na presença de um álcool. A síntese de ésteres pela reação de ácidos carboxílicos com álcoois é uma reação reversível. O levulinato de etila, pode ser obtido pela esterificação do ácido levulínico com etanol, a sua síntese ganhou destaque pelas suas aplicações em diversas áreas e segmentos da indústria podendo ser utilizado em fragrâncias, plastificantes, herbicida, indústria de alimentos, aditivos de combustíveis, fármacos etc.

A aplicação em potencial do levulinato de etila como aditivo oxigenado em combustíveis é amplamente investigada, quando adicionado sua queima é mais limpa, além de melhorar a lubrificação, o ponto de fulgor e reduzir o conteúdo de enxofre da fração do petróleo, Joshi *et al.* (2011).

Em regiões frias uma das limitações do uso de biocombustíveis, como o biodiesel é devido ao seu ponto de fusão entre 3 e 7 °C, devido a esse problema ao adicionar o levulinato de etila o ponto de congelamento será menor Heda *et al.* (2019).

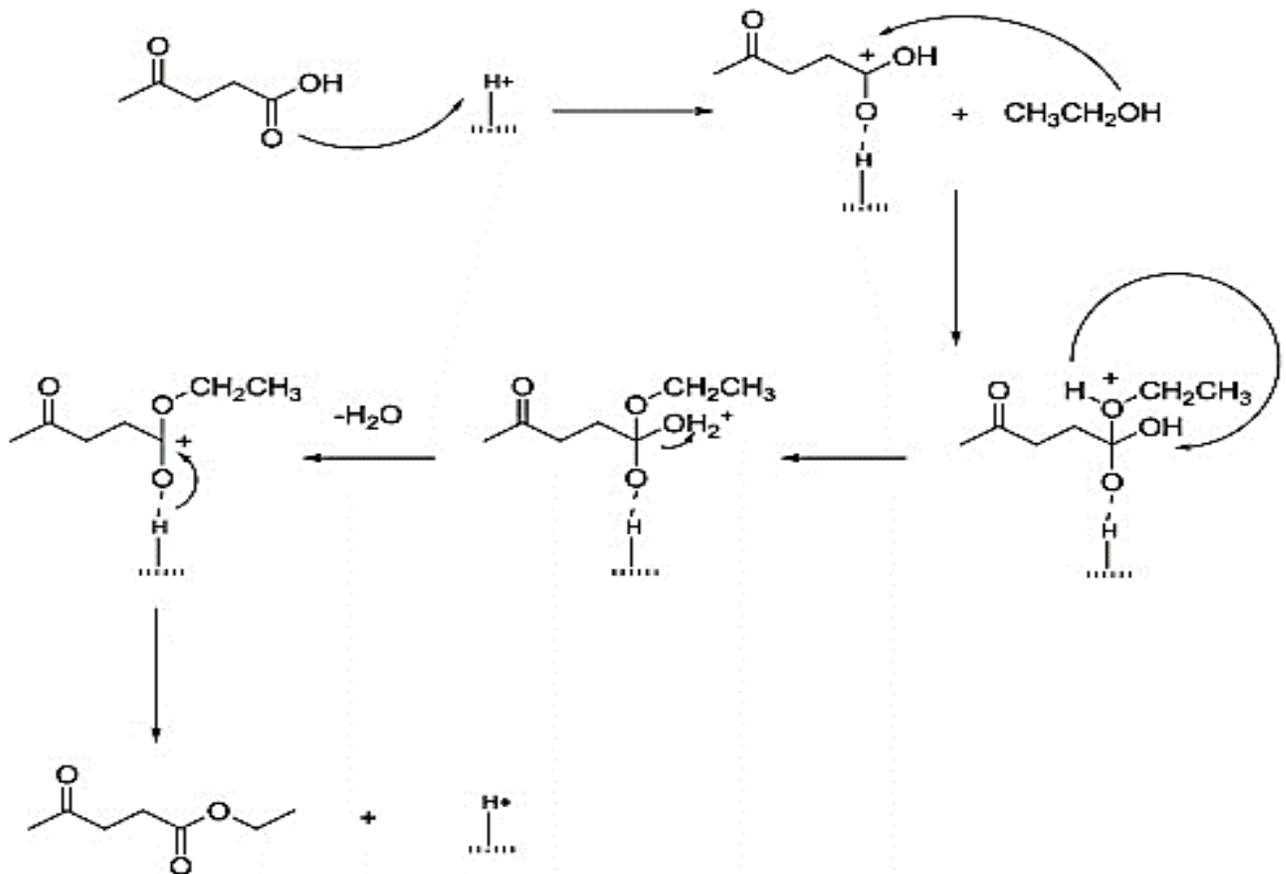
As reações de esterificação são realizadas em fase líquidas catalisadas por ácidos minerais, como HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por catálise homogênea, Fernandes *et al.* (2012). No entanto, o uso dos catalisadores homogêneos tem várias desvantagens, sendo que a reutilização deles é um grande empecilho para seu uso em larga escala, por ser necessário a neutralização após o uso, além de ser altamente corrosivo, prejudicando equipamentos.

A substituição por catalisadores ambientalmente corretos e economicamente viáveis é altamente desejável. Pasquale *et al.* (2012) propuseram um mecanismo da esterificação do ácido levulínico com etanol catalisada por sólidos ácidos, apresentados

na Figura 9. O mecanismo proposto é uma esterificação de Fischer, em várias etapas descritas a seguir:

- (I) O ácido levulínico é adsorvido na superfície do catalisador nos sítios ácidos de Bronsted formando um intermediário do ácido levulínico protonado, por consequência aumenta a eletrofilicidade do carbono da carbonila;
- (II) O carbono da carbonila está susceptível ao ataque nucleofílico do oxigênio do etanol levando à formação de um íon oxônio;
- (III) O próton do íon oxônio é transferido levando a formação de um novo íon oxônio;
- (IV) E, por fim, a perda de água do último íon oxônio, e a desprotonação do sítio ácido do catalisador leva ao éster, com o catalisador regenerado.

Figura 9 - Mecanismo da esterificação do ácido levulínico com etanol



Fonte: Pasquale *et al.*, 2012.

Cada vez mais o uso de catalisadores sólidos ácidos em síntese orgânica vêm ganhando destaque, uma vez que a catálise heterogênea possibilita a separação e o reuso do catalisador tornando o processo mais econômico e limpo.

### 1.6 Catalisadores sólidos ácidos na esterificação do ácido levulínico com etanol

O estudo pioneiro, de Fernandes *et al.* (2012) verificou e comparou a atividade de diferentes zeólitas, estanhas sulfatadas e a resina de troca iônica comercial Amberlyst-15 como catalisadores sólidos ácidos na esterificação do ácido levulínico com etanol. As zeólitas estudadas foram: HUSY, HBEA, HMOR, HZSM-5, HMCM-22. Sob condições brandas empregadas no teste catalítico, a reação ocorreu em 70°C por 5h, sob agitação de 700rpm, 2,5% em peso de cada catalisador e com razão molar ácido:etanol 1:5.

Todas as zeólitas utilizadas apresentaram conversões inferiores a 15%, sendo a HMCM-22 a mais ativa com conversão de 12%. A atividade de cada catalisador na esterificação do ácido levulínico, é da seguinte ordem: HMCM-22 > HUSY > HBEA > HZSM 5 > HMOR. Os autores relataram que a medida da acidez não tem correlação com a atividade catalítica, de modo que a zeólita USY tem a menor acidez comparado as outras zeólitas, no entanto sua atividade catalítica foi a segunda melhor.

Deste modo, a atividade das zeólitas está diretamente relacionada com sua estrutura de poros e o tamanho das cavidades, ou seja, como elas podem acomodar os intermediários e estados de transição da esterificação do ácido levulínico dentro dos canais além da superfície do catalisador apresentar sítios protônicos que influenciam na atividade, as zeólitas HMCM-22 e HUSY apresentaram grandes cavidades nos poros, por isso apresentaram melhores resultados.

A resina Amberlyst-15 demonstrou ser o catalisador mais ativo com conversão em 54%, e manteve sua atividade em torno de 50% de conversão mesmo após quatro ciclos de reação. A cada ciclo da reação o catalisador era filtrado, lavado com etanol, seguido de secagem a 120 °C por 24 h e reutilizado sob as mesmas condições de reação.

O desempenho catalítico e a estabilidade da resina de troca iônica podem ser explicados pelos grupos de ácido sulfônico presentes em sua superfície, sendo considerada um forte catalisador ácido, não sofrendo lixiviação.

Dentre as vantagens e o ótimo desempenho da resina como catalisador sólido ácido na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, existe a desvantagem pois sob condições de altas temperaturas a Amberlyst-15 é destruída.

Os autores não reutilizaram as zeólitas para comparar sua atividade e nem testaram outros parâmetros de reação.

Recentemente, Gautam *et al.* (2022) investigaram alguns parâmetros na reação de esterificação do ácido levulínico para produzir levulinato de etila, utilizando a zeólita Y sulfatada com ácido sulfúrico como catalisador para encontrar os parâmetros ótimos de reação e estudar a reutilização do catalisador em 4 ciclos. Os parâmetros avaliados foram: desempenho catalítico das zeólitas, a concentração do catalisador, a razão molar do ácido levulínico:etanol, a temperatura de reação, e os efeitos de diferentes tipos de álcoois na reação foram avaliados.

O parâmetro da quantidade em peso do catalisador, foi investigada de 2% a 12% em massa. O estudo mostrou um aumento da taxa de conversão conforme o aumento da massa do catalisador, porém esse aumento de conversão tem seu máximo em 10% em massa do catalisador, atingindo 96% em conversão que decresce quando o catalisador está 12%(m/m). Esse comportamento foi esperado devido a quantidade de sítios ativos e sua disponibilidade na reação com o aumento da massa do catalisador, mas quando o catalisador esteve em excesso a reação procedeu no sentido inverso.

Os autores relataram que o efeito da razão molar também influencia na reação, onde a razão de 1:1 a 1:13 foram investigados e concluíram que a conversão aumenta com aumento na proporção de ácido:etanol, atingindo seu máximo em 1:11, acima disso a conversão diminui porque o excesso de etanol bloqueia os sítios ácidos do catalisador. Ao avaliar o tempo de reação, eles observaram a maior taxa de conversão em 5h de reação e após isso há formação de moléculas de água, gerando a hidrólise do éster.

A temperatura ótima que os autores relataram foi de 80°C, acima disso a conversão diminuiu. Os diferentes tipos de álcoois foram testados e avaliados, o etanol apresentou a melhor conversão, seguido do propanol e butanol, esse fato foi devido ao

efeito estérico dos álcoois de cadeia mais longas, dificultando a taxa de conversão dos reagentes em produtos.

A reação da esterificação do ácido levulínico com etanol com catalisador sulfatado apresentou 96% de conversão, em 10% em peso do catalisador, a temperatura a 80°C em 5h de reação com 1:11 razão molar do ácido:etanol. Comparado com o teste em branco e o teste com a zeólitas Y que obtiveram taxas de conversão de 7,81% e 45,37%, respectivamente. Com isso, esses parâmetros foram considerados ótimos e utilizados em 4 ciclos na reutilização da zeólita sulfatada, a cada ciclo houve grande queda na conversão, chegando 11,52% no quarto ciclo devido a lixiviação dos grupos sulfatos.

Apesar do estudo e investigação de diferentes parâmetros com alta taxa de conversão da zeólita tratada com ácido sulfúrico, infelizmente os autores não relataram o método que empregaram na sulfatação da zeólitas.

Nanotubos de carbono foram funcionalizados com grupos de ácido sulfônico em diferentes temperaturas (150, 180, 210, 230, 250 e 280 °C), e avaliados como catalisadores na esterificação do ácido levulínico com etanol por Oliveira; Silva (2014).

Os autores observaram que os materiais sulfonados entre 150 °C e 230 °C apresentaram maiores acidez comparados aos materiais submetidos a temperaturas superiores como 250 °C e 280 °C além disso, a atividade catalítica está relacionada a quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador, desta forma, os catalisadores sintetizados abaixo de 250 °C demonstraram maior atividade catalítica devido a maior densidade de sítios ácidos.

Para efeito de referência os autores utilizaram a resina Amberlyst-15 no teste catalítico, e os catalisadores sintetizados a 250 °C e 280 °C apresentaram conversões muito baixas comparado a resina. Outro fato importante é a síntese de catalisadores que poderão ser reutilizados, neste trabalho os catalisadores sofreram desativação devido adsorção do ácido levulínico na superfície, impossibilitando seu reuso.

## 1.7 Óxidos sulfatados como catalisadores ácidos e uso na esterificação

As soluções mais concentradas de ácidos, são medidas por funções de acidez, a escala de pH em alguns casos têm suas limitações. As funções de acidez se baseiam no grau de transformação de uma base em seu ácido conjugado, Noda (1996).

As reações ácido-base podem ser descritas das seguintes formas (1) e (2):



Nas soluções diluídas considera-se que as soluções se comportem idealmente e as atividades são iguais as concentrações das espécies. De acordo com as equações acima, pode-se definir a constante de acidez  $K_a = [H^+][A^-]/[AH]$ , que geralmente é expressa pelo seu logaritmo  $pK_a = -\log K_a$ , e a constante de basicidade  $K_{BH} = [B][H^+]/[BH^+]$  expressa pelo logaritmo  $pK_{BH} = -\log K_{BH}$ .

A função de acidez de Hammett ( $H_0$ ) foi proposta em 1930 a partir de estudos de indicadores básicos que mudam de cor de acordo com a acidez, o método consiste em adicionar diferentes indicadores em soluções aquosas. Se o indicador mantiver sua cor, a acidez da solução não é mais forte do que o ácido conjugado do indicador. Se a cor mudar, então a solução apresenta acidez maior que o indicador ácido conjugado. Para determinar a acidez de materiais superácidos em meio aquoso e pode ser definida pela equação (3):

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log[BH^+] / [B] \quad (3)$$

onde  $K_{BH^+}$  é a constante de ionização, referida à água como solvente, do ácido conjugado  $BH^+$  de um indicador básico adequado B, e  $[BH^+]/[B]$  é a taxa de ionização, Gillespie (1975).

Superácidos foram descritos pela primeira vez na literatura em 1927, o termo surgiu através do estudo da atividade do íon hidrogênio em solução ácida não aquosa, onde o ácido sulfúrico e ácido perclórico em ácido acético glacial eram capazes de

protonar aldeídos e cetonas que são bases orgânicas fracas, formando sais, realizados em soluções aquosas desses ácidos, isso não ocorreu, Noda (1996).

O ácido sulfúrico 100% concentrado, de acordo com a escala de Hammett apresenta uma acidez de  $H_0 = -12$ , todo ácido que possui valores inferiores na escala de Hammett são considerados superácidos. Esses superácidos foram desenvolvidos desde 1960, misturando um flúor contendo ácido de Bronsted (HF, HSO<sub>3</sub>F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, etc.) e um ácido de Lewis fluorado (BF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub> etc.) Arata (1996).

Inicialmente, os indicadores de Hammett eram utilizados somente em soluções aquosas, após certo tempo seu uso foi ampliado para medição de acidez em sólidos. Um sólido ácido pode ter sua força definida como a capacidade da superfície do sólido de converter uma base neutra adsorvida em seu ácido conjugado. Assim, a cor de indicadores de Hammett adsorvidos em uma superfície pode demonstrar a medida de sua acidez pela mudança de coloração.

Por exemplo, se a cor resultante for igual a forma ácida do indicador, isso indica que não há presença de sítios ácidos mais fortes na superfície do que o ácido conjugado do indicador, deste modo, o valor da função Hammett  $H_0$  da superfície do sólido é igual ou menor que o  $pK_a$  do indicador como ácido conjugado. Se houver alteração na cor do indicador, isso demonstra que há sítios ácidos mais fortes, e os materiais que apresentam valores mais baixos de  $H_0$  indicam apresentar a forças ácidas maiores. Para medição da acidez em sólidos, o indicador deverá ser dissolvido em solvente adequado, geralmente solvente apolar devido a fracas interações com a superfície do sólido, Arata; Hino (1990).

No estudo da esterificação do ácido levulínico, muitos catalisadores heterogêneos ácidos têm sido investigados como potencial catalisador nessa reação. O uso de diversos catalisadores heterogêneos como: zeólitas, óxidos e superóxidos, resinas de troca iônica, líquidos iônicos, materiais a base de carbono, óxidos sulfatados já foram relatados Morena (2011). Esses tipos de catalisadores são alternativas para substituir ácidos como: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido fluorídrico (HF), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl) entre outros, de modo que são aplicados na reação de esterificação via catálise homogênea sendo altamente eficientes, em contrapartida, a sua remoção do meio reacional após a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres impossibilita a sua reutilização. De fato, o

catalisador ideal sempre deverá ser eficiente em condições brandas e manter sua atividade mesmo em reuso.

Alguns óxidos metálicos podem ser submetidos a processos de funcionalização para aumentar sua acidez, os mais utilizados são a sulfatação, sulfonação e fosfatação, nos quais grupos sulfato, sulfônico e fosfato são incorporados à superfície do material, conferindo-lhes características intrínsecas para a reação, Costa (2021).

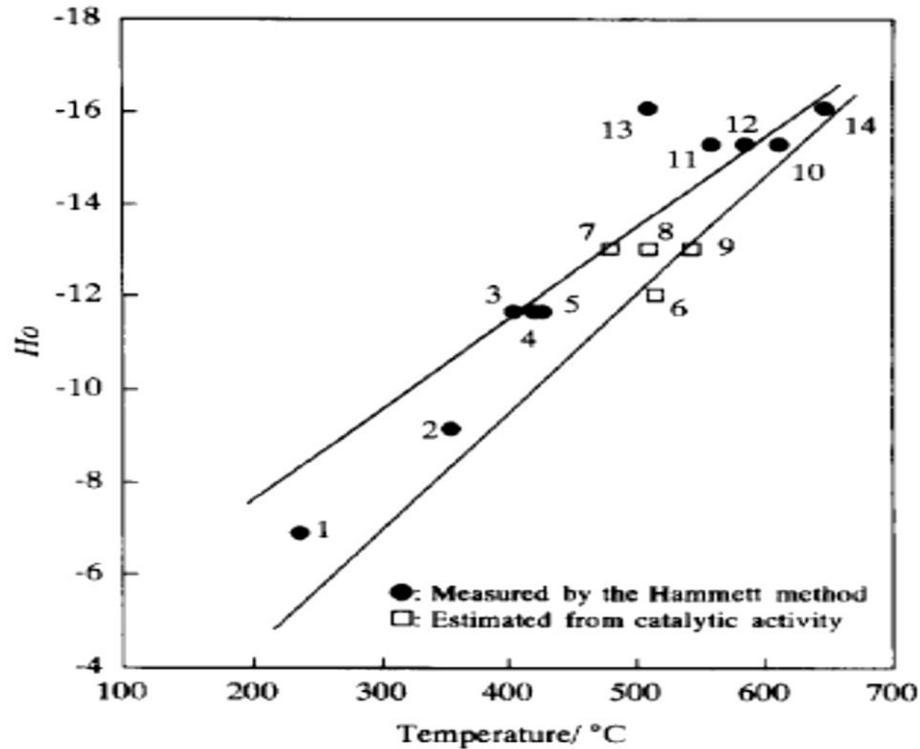
Os óxidos metálicos sulfatados são exemplos de sólidos altamente ácidos, sendo denominados como superácidos, é possível verificar as características superácidas destes materiais pela escala de indicador de Hammet, Furuta *et al.* (2004).

Arata (1996) estudaram a síntese de catalisadores sólidos superácidos, com uma força ácida de até  $H_0 \leq -16,04$  na superfície de diversos óxidos metálicos sulfatados. Para estimar a força ácida, desses superácidos, a avaliação foi feita por dessorção à temperatura programado (TPD) usando a piridina como molécula sonda. O Gráfico 1 mostra a relação entre os valores da acidez de alguns óxidos pela função de Hammet e a temperatura dessorção da piridina, com a estimada atividade catalítica.

Os valores obtidos pela função de Hammet estão proporcionais a temperatura de dessorção da piridina, exceto o  $\text{SnO}_2$  sulfatado que demonstrou uma temperatura de dessorção abaixo do esperado.

O aumento da acidez desses óxidos é devido aos sítios ácidos Bronsted serem próximos dos sítios ácidos de Lewis na superfície do catalisador, ao comparar o ácido sulfúrico puro a acidez formada pela modificação desses óxidos com os ânions sulfato é mais forte, Popova *et al.* (2018).

Figura 10 - Relação entre acidez de Hammet e temperatura de dessorção da piridina

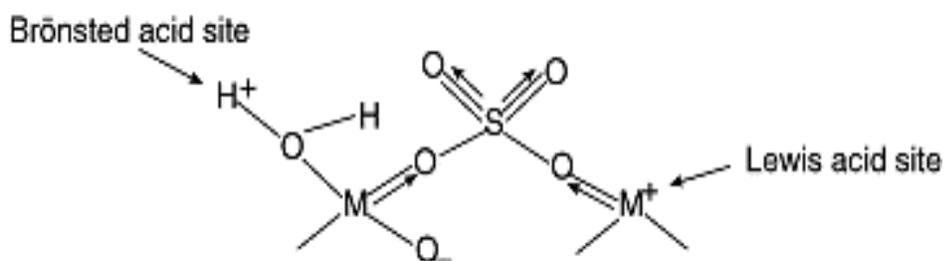


Legenda: (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (2)  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ; (3)  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ; (4)  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ; (5)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (6)  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (7)  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ ; (8)  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ; (9)  $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (10)  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (11)  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ ; (12)  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ; (13)  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ ; (14)  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ .

Fonte: Arata, 1996.

Nona *et al.* (2005) atribuíram a acidez desses materiais após a sulfatação devido aos sítios ácidos de Brønsted criados ou já existentes aumentados pela presença de sítios ácidos de Lewis fortes, na Figura 10 é possível observar que os sítios ácidos de Lewis são fortes devido ao efeito indutivo exercido pelo sulfato ao cátion metálico deficiente de elétrons, ambos os sítios aumentam consideravelmente a acidez do catalisador.

Figura 11 – Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado



Fonte: Nona *et al.*, 2005.

Para obter os óxidos superácidos sulfatados são necessárias algumas etapas de tratamento. O material é preparado nas formas de géis de óxido de metal amorfo para subsequente tratamento com íons sulfato, o gel do óxido é exposto a uma solução precursora de sulfato, geralmente é utilizada uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentração específica, por fim o material sulfatado é calcinado a uma determinada temperatura Furuta *et al.* (2004). De todo modo, as características do óxido sulfatado obtido dependem dos fatores experimentais: o método de preparação, o teor de sulfato e a temperatura de calcinação que influenciam diretamente na formação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, Noda *et al.* (2005).

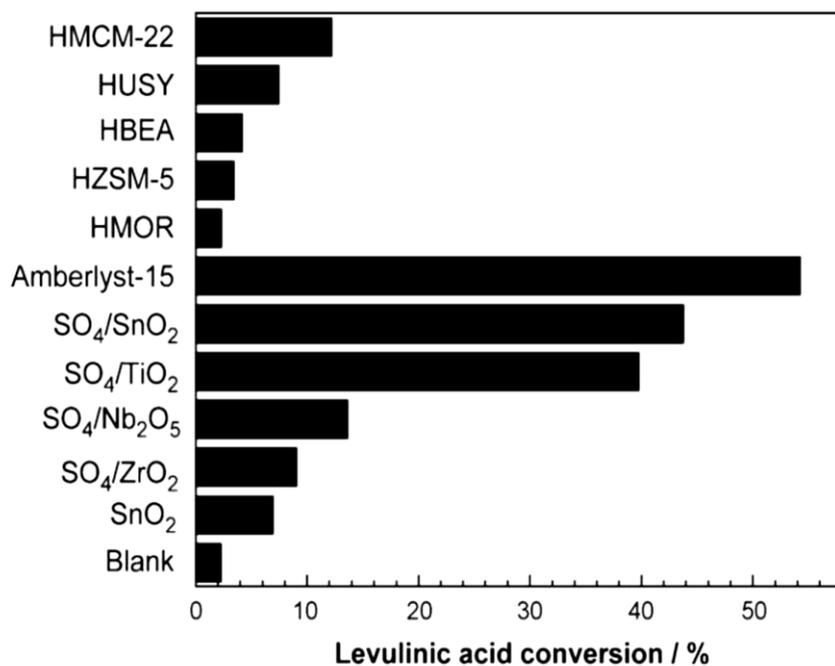
Em um estudo feito por Popova *et al.* (2018), nanomateriais de SnO<sub>2</sub> foram preparados por síntese hidrotérmica em diferentes temperaturas. O ácido sulfúrico foi o precursor dos grupos sulfato, a suspensão foi seca e calcinada em 3 horas a 300°C. Os materiais mostraram ser catalisadores altamente ativos para a esterificação do ácido levulínico com etanol. Os autores observaram que a morfologia, estrutura química e atividade catalítica dos materiais à base de óxido de estanho sulfatado obtidos dependem da sua síntese e dos precursores da sulfatação.

Recentemente em outro estudo, Lanaya *et al.* (2022) sintetizaram nanopartículas de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) mesoporosa por uma metodologia específica, e em seguida, os óxidos de zircônia nanoestruturados sintetizados foram funcionalizadas com ácido sulfúrico para obter óxidos sulfatados. Os catalisadores sintetizados submetidos a sulfatação e os óxidos não sulfatados foram testados na esterificação do ácido levulínico com etanol, as conversões quantitativas do ácido levulínico para levulinato de etila foram avaliados após 8 horas de reação.

Os autores relataram que as amostras de zircônia não sulfatadas apresentaram atividade catalítica muito baixa, não ultrapassando 2% após 8 horas de reação. No entanto, as amostras sulfatadas apresentaram maiores desempenhos catalíticos, com 95% de conversão a levulinato de etila. De acordo com os resultados da atividade catalítica, os autores concluíram que devido ao aumento dos poros e dos sítios ácidos dos catalisadores por consequência da sulfatação, esses óxidos obtiveram maior atividade catalítica comparado aos não sulfatados.

Em trabalho anterior do grupo, Fernandes *et al.* (2012) estudaram catalisadores sólidos ácidos como as estanhas sulfatadas, zeólitas com diferentes tamanhos de poros e a resina Amberlyst-15 para a esterificação do ácido levulínico em etanol e observaram que as estanhas sulfatadas e a Amberlyst-15 apresentaram maior conversão comparada as das zeólitas, os resultados são mostrados na Figura 11

Figura 12 - Conversão do ácido levulínico sobre diferentes catalisadores ácidos



Fonte: Fernandes *et al.*, 2012.

Para obtenção desses catalisadores SO<sub>4</sub>/ SnO<sub>2</sub>, os óxidos de estanho receberam tratamentos para a funcionalização com os grupos sulfatos, SnO<sub>2</sub> foi submetido a uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M durante 45 minutos, seguidos de filtração e secagem a 373K e

calcinação por 773K por 3 horas. Após essa metodologia obtiveram o óxido de estanho sulfatado.

Fernandes *et al.* (2012) quiseram avaliar a importância do parâmetro de acidez nessa reação com os materiais sulfatados, desta forma os óxidos de estanho receberam até quatro tratamentos sucessivos de sulfatação antes da calcinação, com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M, seguida da secagem a 373 K durante a noite.

Os autores observaram que há um aumento da quantidade de sítios ácidos proporcionais a quantidade de tratamentos sucessivos de ressulfatação, e a atividade catalítica das estanhas, seguiram o seguinte padrão:  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3\text{x} > \text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}2\text{x} > \text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}1\text{x} > \text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}4\text{x}$ . Apesar dos tratamentos sucessivos de ressulfatação, os teores de enxofre nas amostras não sofreram variação significativa.

O óxido de estanho ressulfatado 4x demonstrou menor atividade apesar de possuir maior quantidade de sítios ácidos, esse fato demonstra que além da quantidade de sítios ácidos, a natureza (Lewis ou Bronsted) e força (fraca, intermediária ou forte) dos mesmos é muito importante. A amostra  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3\text{x}$  apresentou 40,3% de sítios ácidos fortes enquanto a amostra  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}4\text{x}$  28,2% dos sítios ácidos fortes, ou seja, a força ácida desses sítios tem uma grande influência na atividade catalítica.

Com a importância de sintetizar catalisadores que sejam eficientes mesmo após a várias reutilizações, a estanha sulfatada e Amberlyst-15 foram avaliadas em quatro ciclos de reações, a atividade das estanhas sulfatadas no segundo ciclo de reação diminuiu e foi decrescendo até o quarto ciclo, enquanto a da Amberlyst-15 se manteve a mesma após quatro ciclos de reações.

Por conseguinte, os resultados sugeriram a lixiviação dos grupos sulfatos no meio reacional. Nesse contexto, vale ressaltar a importância do estudo de catalisadores sólidos que sejam baratos e ativos mesmo após várias reutilizações. Infelizmente neste trabalho não se investigaram outros métodos de obtenção da estanha sulfatada, o que abre a possibilidade de investigar diferentes métodos de síntese para melhorar suas características para essa reação específica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão descritas as metodologias de síntese dos catalisadores, as técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos e a metodologia empregada nos testes catalíticos.

### 2.1 Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados 5 catalisadores, sendo 4 óxidos de estanho sulfatados, além do óxido de estanho puro, ou estanha.

Para síntese, a primeira etapa é a obtenção do gel de oxi-hidróxido de estanho. Este é obtido dissolvendo-se  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em água, seguido de precipitação pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  P.A. O gel formado é filtrado sob vácuo e lavado com solução de acetato de amônio 4% em peso, para eliminar os íons cloreto, verificado com solução de nitrato de prata, e depois secos durante 1 hora em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , sendo este sólido denominado como gel seco. A lavagem com água dissolve parcialmente o precipitado, diminuindo o rendimento, por este motivo se usa esta solução. Quatro catalisadores com concentrações nominais em massa do enxofre de 2,5% e 5% foram obtidos por sulfatação, sendo dois catalisadores submetidos ao tratamento de impregnação do gel com soluções aquosas do ácido sulfúrico e dois catalisadores por sulfato de amônio. A Estanha pura foi obtida calcinando-se o gel seco nas mesmas condições dos catalisadores sulfatados conforme será descrito mais detalhadamente.

A influência do método de sulfatação foi estudada obtendo-se materiais por impregnação do gel seco com soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguida de secagem e calcinação. Os materiais obtidos por impregnação foram chamados de GIA 2,5%, GIA 5%, GIS 2,5% e GIS 5% onde G significa gel, I de impregnado e A de ácido sulfúrico, S de sulfato de amônio e (X%) o teor nominal de enxofre.

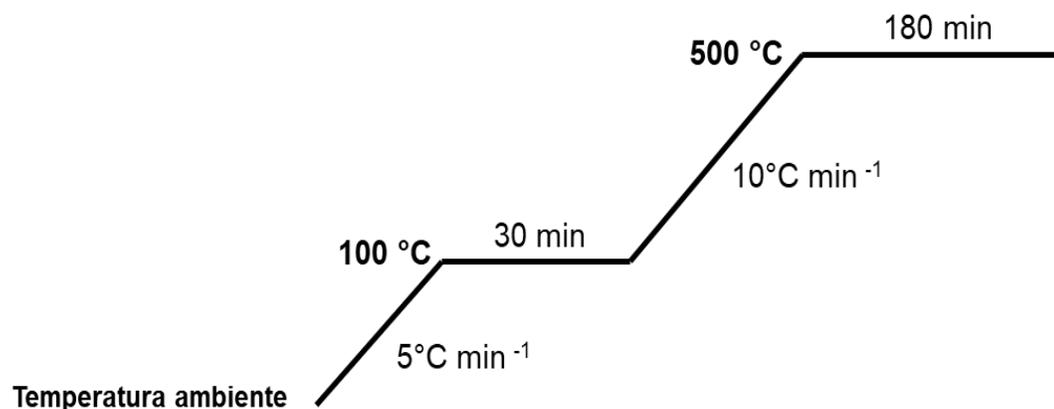
Os catalisadores denominados de GIA (X%) e GIS (X%) foram obtidos por impregnação do gel oxi-hidroxi de estanho calcinado e seco a 100°C em estufa, com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  da seguinte forma:

(i) Impregnação do gel seco com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para obter materiais com quantidades de 2,5% e 5% em peso de S seguido de secagem.

(ii) impregnação do gel seco com uma solução  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para obter materiais com quantidades de 2,5% e 5% em peso de S seguido de secagem.

Após a sulfatação por impregnação os catalisadores foram calcinados em mufla até 500 °C, primeiramente aquecidos da temperatura ambiente até 100 C, mantendo-se por 30 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada até 500 °C, sendo esta temperatura mantida por 180 minutos. A forma esquemática da rampa de aquecimento, encontra-se na Figura 12.

Figura 13 – Programação de aquecimento para calcinação dos catalisadores



Fonte: A autora, 2022.

Após o tratamento térmico dos catalisadores sintetizados através das metodologias de impregnação, foram realizadas as caracterizações dos materiais.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram submetidos à investigação de suas propriedades físico-químicas por meio de diferentes técnicas de caracterização. As técnicas utilizadas foram: difratometria de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio e análise elementar.

### 2.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de Raios X (DRX) é uma técnica usada para obter informações sobre a estrutura atômica e molecular do cristal. Os catalisadores foram analisados, com o objetivo de verificar possíveis mudanças na sua estrutura cristalina, após a impregnação dos íons sulfato. Os difratogramas foram obtidos em um gerador de raios X miniflex do fabricante Rigaku, sendo operado a 45 kV e com uma corrente de 45 mA. Utilizou-se a radiação  $K_{\alpha}$  do Cu, filtro de Ni e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg entre  $20^{\circ}$  e  $90^{\circ}$  com passos de  $0,05^{\circ}$ , sendo o tempo de contagem fixo em 2 segundos/ passo.

### 2.2.2 Análise Textural

Os catalisadores foram caracterizados, através da adsorção/dessorção de nitrogênio para determinação da área específica, a distribuição do tamanho e do volume de poros. As medidas de análise textural foram realizadas por ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020 da Micromeritics a 77K.

Todas as amostras primeiramente foram secas na estufa e receberam um pré-tratamento sob vácuo para secagem e degasagem. Para determinação das áreas

específicas utilizou-se o método BET, o volume de poros e o diâmetro médio dos poros através das isotermas de adsorção/dessorção, empregando o modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH). Também se utilizou o método t-plot para avaliar existência e quantificar a área de microporos.

### 2.2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais presentes na amostra analisada. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Dessa forma, a análise permite caracterizar os grupos funcionais específicos presentes no catalisador sintetizado: o grupo sulfato na superfície.

Os catalisadores foram analisados por FTIR, na forma de pastilhas diluídas em KBr. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento da Nicolet, modelo Magna IR 760, localizado no DQI/IQ/UFRJ, equipado com detector DTGS de KBr, divisor de feixe de KBr, 32 scans e ganho de 4.0, na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.4 Análise Elementar

Com o objetivo de quantificar as composições químicas das estanhas sulfatadas e determinação do teor de enxofre com a finalidade de analisar a incorporação do mesmo no processo da síntese dos catalisadores, foram realizadas a caracterização por meio da técnica de espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de

As determinações de enxofre foram realizadas em analisador elementar de carbono e enxofre (C/S), modelo SC 632 da LECO, localizado no CETEM. Foi utilizado

padrão de referência 502-319 para calibração e controle do equipamento durante as análises.

#### 2.2.5 Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH<sub>3</sub>)

As medidas dos valores de acidez dos sólidos foram realizadas empregando-se o método frontal de dessorção de amônia, NH<sub>3</sub>, com programação de temperatura, por ser uma molécula básica que quimissorve em sítios ácidos. A técnica é chamada de dessorção termoprogramada de amônia adsorvida, ou TPD do inglês *Thermal Programmed Desorption*.

Os experimentos foram realizados em uma unidade de bancada dotada de um controlador de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) ligado a um painel de controle (MKS, modelo Type 247). A programação de aquecimento era realizada usando-se um forno controlado por um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P). As medidas dos gases que saiam do reator eram realizadas continuamente, usando-se um espectrômetro quadrupolo de massas (Balzers, PRISMA) em linha, com aquisição de dados computadorizada, que permite o monitoramento de vários sinais em tempo real.

Antes de realizar a adsorção da molécula sonda, os catalisadores eram secos com 50 mL min<sup>-1</sup> de hélio por 30 min a 500 °C, e uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Ao término desse tratamento, a amostra era resfriada até 150 °C, temperatura na qual procedia-se a adsorção de NH<sub>3</sub> passando-se 60 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura 20,86 % (v/v) NH<sub>3</sub>/He através da amostra, em condições suficientes para saturar a amostra com amônia adsorvida, tipicamente 30 min.

Após esse tempo a mistura era então substituída por 60 mL min<sup>-1</sup> de He, permanecendo assim por 1 h para remoção de amônia fisissorvida. Então se realizava o aquecimento da amostra sob corrente de He a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> até 600 °C, provocando a dessorção da amônia. O sinal m/z =15 característico da amônia era monitorado, tornando possível a construção de perfis de dessorção de amônia em função da temperatura.

A quantidade de  $\text{NH}_3$  adsorvida nas amostras foi calculada a partir da área dos picos de dessorção, utilizando-se um fator de calibração obtido dividindo-se a área de um pulso de  $\text{N}_2$  pela área de um pulso da mistura 20,86 % (v/v)  $\text{NH}_3/\text{He}$ , sabendo-se que cada pulso contém 22,32  $\mu\text{mol}$  de gás. Neste procedimento o nitrogênio é usado como padrão. No início de cada análise realizava-se esta calibração e no final procedia-se o pulso de  $\text{N}_2$ .

A acidez total da amostra era obtida integrando-se a área abaixo do perfil de dessorção de amônia em relação à área do pulso de nitrogênio, usando-se a seguinte fórmula (4):

$$Acidez(\mu\text{mol}) = \frac{A_{des} \times 22,32 \times 0,203}{A_{N_2} \times f_{cal}} \quad (4)$$

Sendo  $A_{des}$  = a área do pico de dessorção de  $\text{NH}_3$ , quantidade de gás em cada pulso é 22,32  $\mu\text{mol}$ , o teor de  $\text{NH}_3$  na mistura  $\text{NH}_3/\text{He}$  é 0,203,  $A_{N_2}$  é a área do pulso de  $\text{N}_2$  dado após a análise e  $f_{cal}$  e o fator de calibração.

### 2.3 Teste Catalítico

No processo catalítico, correlaciona-se o estudo da caracterização do catalisador e seu desempenho em uma determinada reação.

Foi avaliada a atividade dos catalisadores, através da reação de esterificação do ácido levulínico (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$  % pureza) com etanol (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5$  % pureza) visando a sua conversão em levulinato de etila.

A seguir, apresenta-se a equação (5) da reação de esterificação do ácido levulínico com o etanol, gerando o levulinato de etila:



Os testes catalíticos para obtenção do levulinato de etila, através da esterificação do ácido levulínico com etanol foram realizadas no Laboratório de Físico-Química do IQ/UERJ, à pressão atmosférica e 70 °C, durante 3 horas.

Nos testes catalíticos, utilizou-se um reator do tipo batelada composto por um balão de vidro de três bocas acoplado a um condensador de refluxo resfriado por circulação de água. A temperatura era controlada por banho, sob agitação e refluxo.

No sistema catalítico, o balão contém três bocas, na boca central do balão, foi acoplado um condensador para o refluxo dos vapores que ascendiam do meio reacional. Em duas das bocas laterais do reator foram inseridos septos de borracha, facilitando a adição do catalisador ao meio e as retiradas periódicas das alíquotas do meio reacional. Foram utilizados uma seringa de 1 mL com filtro de 45 µm, para separar o catalisador das alíquotas retiradas do sistema.

Utilizou-se 12,3 mL de ácido levulínico e 35 mL de etanol, o que equivale a uma razão molar ácido levulínico:etanol de 1:5 e uma quantidade de catalisador equivalente a 2,5 % (m/m). A reação é realizada a pressão atmosférica, sob agitação magnética de 700 rpm e 70 °C por 3 h. As amostras foram retiradas periodicamente para levantamento da curva cinética, após 15, 30,60, 90, 120, 180 min do início da reação.

As alíquotas retiradas do meio reacional foram analisadas por meio de titulação ácido-base. As titulações foram realizadas em triplicatas, adicionou-se gelo ao Erlenmeyer no momento da titulação para que o equilíbrio não se desloque no sentido de formação dos reagentes. A reação de neutralização entre o ácido levulínico e NaOH, consome o ácido e desloca o equilíbrio para formação de mais reagente: ácido levulínico, desta forma diminuindo a temperatura, a reação não ocorrerá, permitindo a quantificação do ácido levulínico por meio da titulação com solução de NaOH padronizadas utilizando fenolftaleína como indicador.

A conversão do ácido levulínico foi obtida por meio da Equação 6:

$$X \% = \frac{C_{HLev}^0 - C_{HLev}^t}{C_{HLev}^0} \times 100 \quad (6)$$

onde  $X \%$  representa a conversão percentual,  $C^0_{\text{HLev}}$  a concentração molar (mol/L) de ácido levulínico no início da reação e  $C^t_{\text{HLev}}$  a concentração molar (mol/L) de ácido levulínico em um determinado tempo de reação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos e as respectivas discussões serão apresentados em duas partes, primeiro as propriedades físico-químicas obtidas por meio das medidas de caracterização e, depois, os testes catalíticos, de modo a facilitar a correlação entre características e desempenhos catalíticos dos materiais.

#### 3.1 Caracterização dos catalisadores

##### 3.1.1 Análise Elementar

Na Tabela 1 estão apresentados os teores de enxofre (S) nas amostras de estanhas sulfatadas, obtidas utilizando o LECO, na forma de percentagem mássica de enxofre elementar e enxofre como sulfato. A amostra GTA 2,5%, cujos resultados também são apresentados, é uma estanha sulfatada por meio de tratamento com solução 3 M de ácido sulfúrico, que será utilizada como material de referência nesta dissertação, e foi investigada por nosso grupo em trabalho anterior Fernandes *et al.* (2012); Rocha *et al.* (2023).

Tabela 1 - Teores de enxofre como percentagem mássica nas amostras sulfatadas

Catalisador	% S	% SO <sub>4</sub>
GIA 2,5%	1,91	4,78
GIA 5%	2,27	5,68
GIS 2,5%	2,24	5,60
GIS 5%	2,53	6,32
GTA 2,5%	2,54	6,34

Fonte: A autora, 2022.

A incorporação de enxofre na estanha, a partir da impregnação do gel com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio, é confirmada pelos dados apresentados na Tabela 1, porém em proporção diferente do teor nominal, que deveria ser maior em todos os casos, indicando perda de sulfato durante a síntese, provavelmente na calcinação. As amostras sulfatadas com ácido sulfúrico apresentam teores de enxofre menores do que com sulfato de amônio, a amostra com maior teor, GIS 5%, tem uma percentagem de enxofre igual à da amostra de referência GTA 2,5%.

Rocha *et al.* (2023) estudaram estanhas sulfatadas por tratamento com soluções de ácido sulfúrico com diferentes concentrações nomeada de GTA 2,5% foi a com maior teor de enxofre, apesar de ter sido utilizada uma solução de concentração intermediária. Comparando com nossas estanhas sulfatadas por impregnação, cujos teores nominais foram 2,5 e 5% em massa, mas os teores obtidos foram no máximo 2,53%, é possível inferir que existe um teor máximo de incorporação de enxofre na forma de sulfato pelo óxido de estanho calcinado a 500 °C, em torno de 2,5% em massa deste elemento. No entanto, para confirmar esta proposição, seria necessário sintetizar mais estanhas sulfatadas com diferentes teores e diferentes fontes de sulfato.

### 3.1.2 Difratometria de Raios X

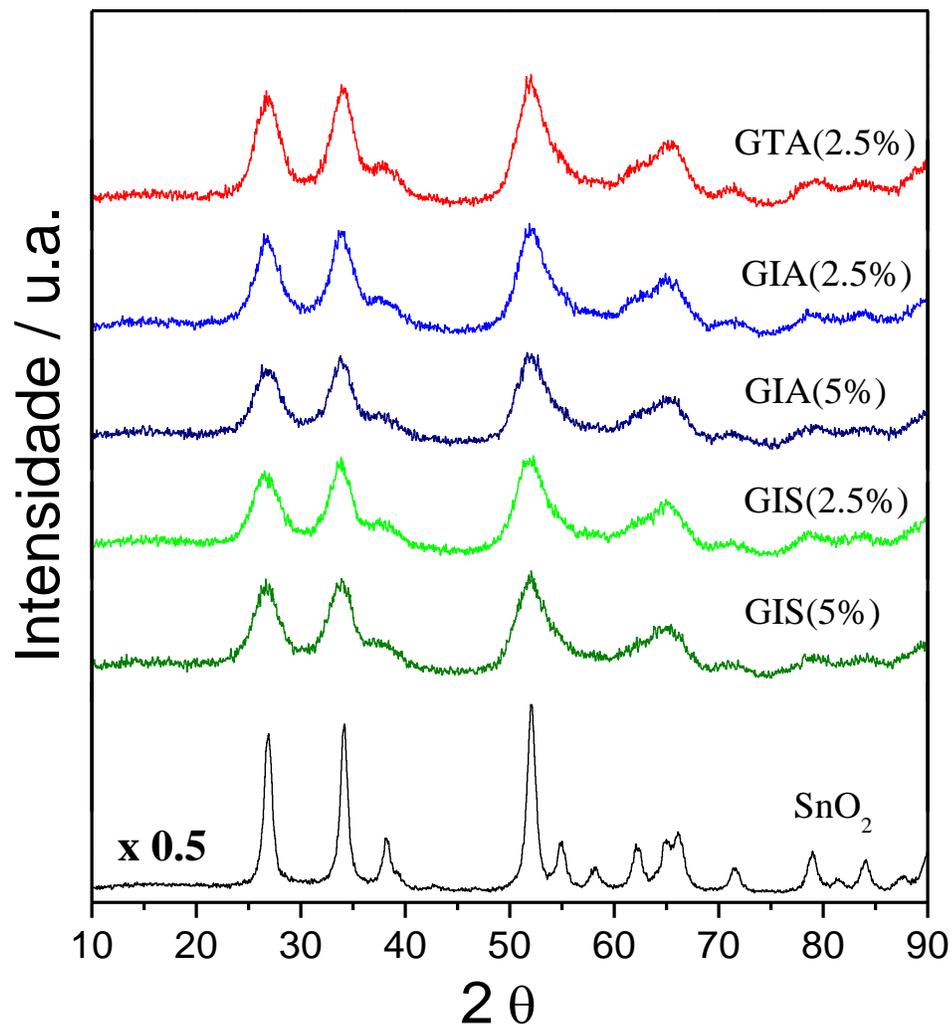
Todas as amostras foram analisadas por DRX, com o objetivo de estudar a cristalinidade da estanha pura e dos materiais sulfatados. Os resultados dos difratogramas da estanha pura, das sulfatadas por impregnação e da usada como referência (GTA) estão apresentados na Figura 13.

Todas as amostras são cristalinas e apresentam picos de difração em  $2\theta = 26,5$ ,  $33,8$  e  $51,8^\circ$ , atribuídos à cassiterita (JCPDS No. 41-1445). Os tamanhos médios de partículas foram obtidos usando a equação de Scherrer (7) para o pico mais intenso a  $2\theta = 51,81^\circ$ :

$$d = \frac{0,9 \lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (7)$$

Sendo  $d$  = diâmetro do cristalito; 0,9 = constante dependente da forma dos cristalitos;  $\lambda$  = comprimento de onda incidente (0,15406 nm); FWHM = largura do pico a meia altura;  $\theta$  = ângulo de Bragg ( $25,095^\circ$ ).

Figura 14 – Difratomogramas da estanha pura e dos catalisadores sulfatados



Fonte: A autora, 2022.

Observa-se que todas as estanhas sulfatadas são menos cristalinas que a estanha pura, uma vez que, mesmo nas amostras que apresentam picos de difração, estes são

de menor intensidade que na estanha pura. O diâmetro médio de cristalito na estanha pura é 9,6 nm, enquanto que todas as amostras sulfatadas apresentam diâmetros muito próximos, na faixa de 3,0 a 3,4 nm, indicando que os cristalitos são em média muito menores nas amostras sulfatadas do que no óxido puro.

Este comportamento relativo à cristalinidade de óxidos puros e sulfatados estão em acordo com resultados da literatura para diferentes óxidos. Em relato antigo, Arata (1996) verificou este comportamento para diferentes óxidos, concluindo que o tratamento ácido para sulfatação retardava a cristalização do óxido. Então os óxidos sulfatados só apresentavam estrutura mais cristalina a temperaturas mais elevadas de calcinação.

Em outro trabalho pioneiro, Santos; Kover; Faro Jr (1997) investigaram  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$  aditivados com sulfato por tratamento com solução de ácido sulfúrico e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aditivado com sulfato e fosfato usando-se soluções dos respectivos ácidos. Os autores também verificaram que os óxidos aditivados eram muito menos cristalinos que os óxidos puros, sendo que em alguns casos as amostras aditivadas eram completamente amorfas enquanto os óxidos puros eram cristalinos.

Resultados de nosso grupo com nióbias sulfatadas e fosfatadas também indicaram que tanto a incorporação de sulfato quanto de fosfato no óxido de nióbio perturbou a formação de fases cristalinas de óxido durante a calcinação, identificada por DRX Rocha *et al.* (2017); Rocha *et al.* (2020). Este comportamento pode estar associado à formação de pequenos cristalitos não detectados por DRX ou à formação de sólidos realmente amorfos.

### 3.1.3 Análise Textural

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos na análise textural dos materiais a partir da técnica de adsorção de nitrogênio. Por falta de tempo, apenas as amostras sulfatadas usando o ácido sulfúrico foram submetidas a análise completa, enquanto as outras amostras foram submetidas apenas a análise para determinação de área específica pelo método BET.

Pode-se observar que as incorporações de enxofre promoveram o aumento de área em todos os catalisadores em relação à estanha pura. Este resultado é compatível com os resultados observados na literatura para diferentes óxidos, como a zircônia e nióbia, por exemplo, além da própria estanha El-sharkawy; Al-shihry (2010); Alhassan *et al.* (2014); Fernandes *et al.* (2012); Celdeira (2014).

Tabela 2 – Resultados de análise textural dos catalisadores

<b>Amostra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (nm)</b>
SnO <sub>2</sub>	40	n.r.	n.r.
GIS 2,5%	120	n.r.	n.r.
GIS 5%	151	n.r.	n.r.
GIA 2,5%	103	0,0670	2,5
GIA 5%	136	0,1016	3,2
GTA 2,5%	130	0,0860	2,8

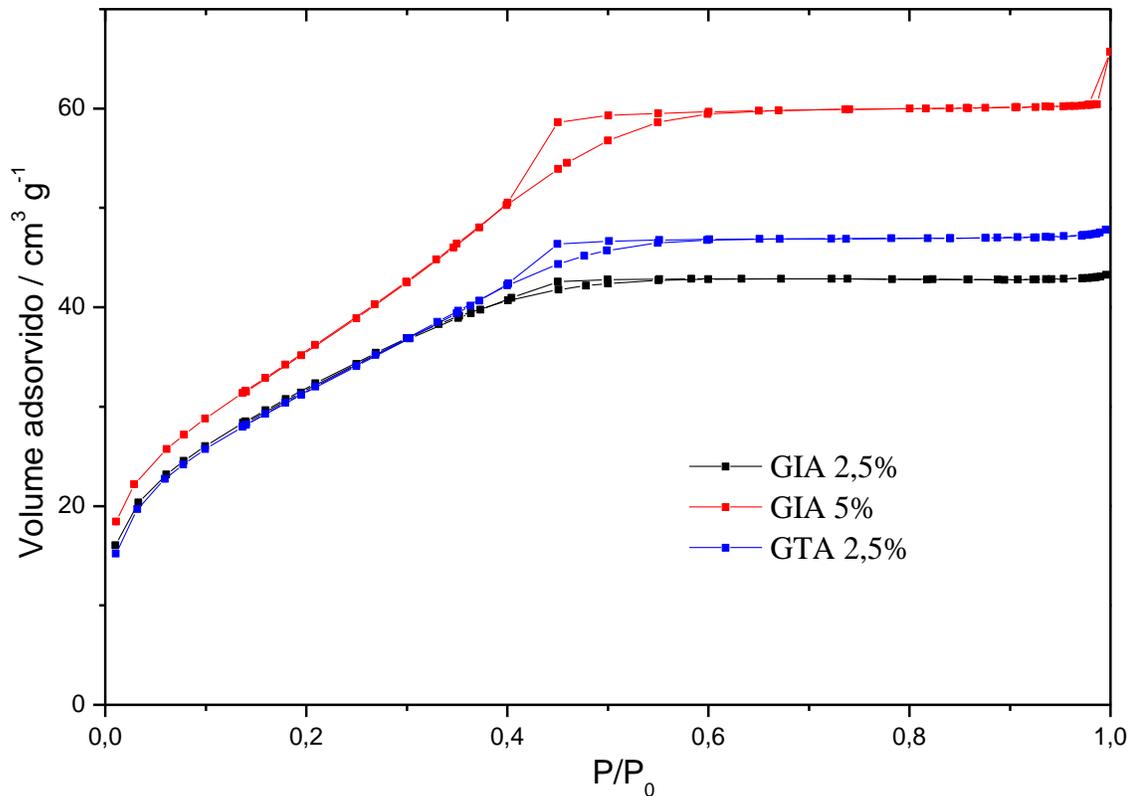
Legenda: Área = Área específica obtida pelo método BET; V<sub>p</sub> = volume de poros (método BJH); D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros (método BJH); n.r.=não realizada.

Fonte: A autora, 2023.

As áreas específicas de todos os catalisadores óxidos sulfatados foram muito maiores comparado ao óxido sem tratamento isso é comprovado também pelos resultados do difratograma de raios- X, as amostras sulfatadas apresentaram retardos na cristalização, ou seja, são mais amorfas comparado ao óxido puro devido ao aumento da área específica.

As isotermas obtidas para análises completas realizadas estão apresentadas na Figura 11. Observa-se a presença de um *loop* de histerese para as três amostras analisadas, típicas de isotermas do tipo IV, conforme classificação da IUPAC, indicando a presença de mesoporos. As amostras GIA 5% e GTA 2,5% apresentam áreas superiores a amostra GIA 2,5%, que tem poros menores e um *loop* de histerese menos acentuado.

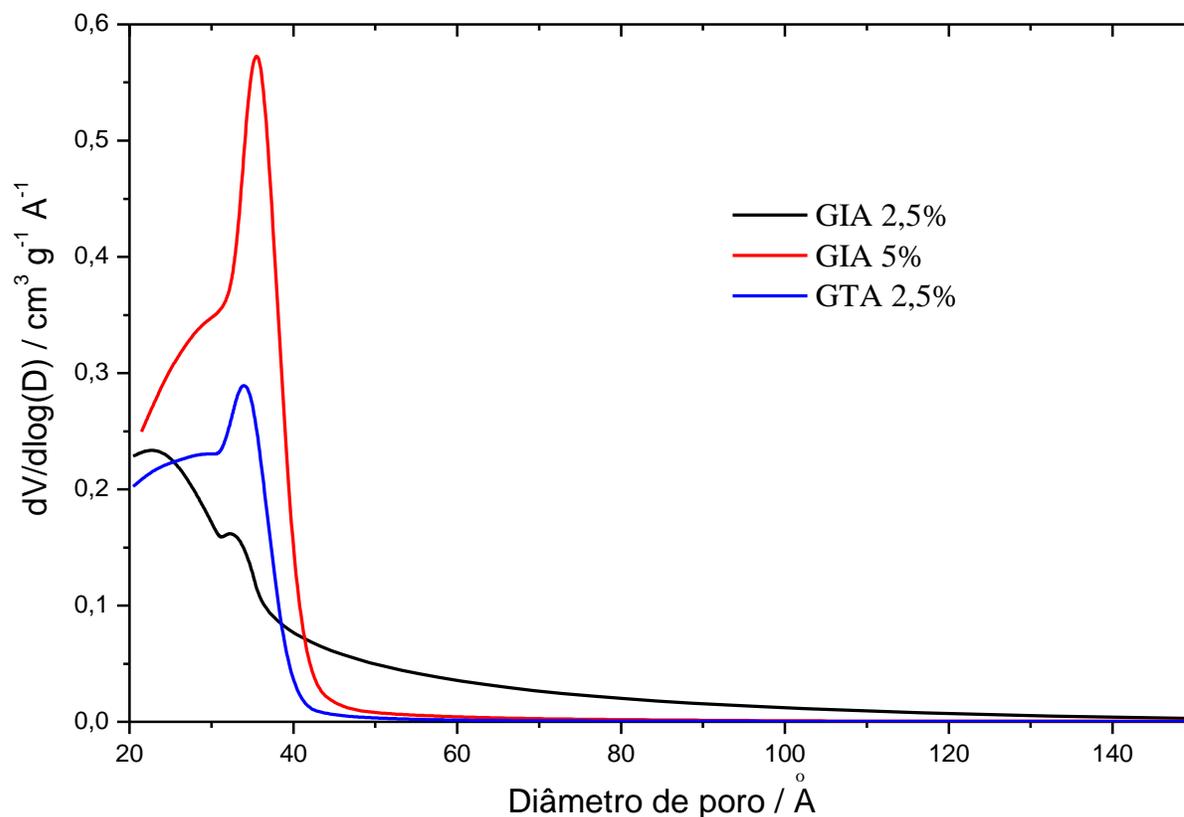
Figura 15 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para as estanhas sulfatadas com ácido sulfúrico



Fonte: A autora, 2022.

A Figura 12 apresenta a distribuição de volume de poros destas amostras submetidas a análise completa, para o ramo da dessorção. sulfatadas e da estanha. Para estudo da distribuição dos tamanhos dos poros utilizou-se a classificação de IUPAC, que classifica os poros nas seguintes classes: microporos < 20 Å, mesoporos de 20 Å a 500 Å e macroporos > 500 Å. As amostras GIA 5% e GTA 2,5% apresentam uma distribuição com máximo em 35,5 Å, típico de mesoporos, mas a amostra GIA 2,5% apresentou uma distribuição mais larga, com máximo em 23 Å e um ombro em 33 Å, indicando mesoporosidade, mas com poros menores que das outras duas amostras. Uma possibilidade é que o ácido sulfúrico ataque a superfície da estanha formando estes mesoporos e, quanto maior a quantidade de sulfato, maiores são os poros em média.

Figura 16 – Distribuição de volume de poros obtidos na dessorção do nitrogênio para as estanhas sulfatadas com ácido sulfúrico



Fonte: A autora, 2022.

### 3.1.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 13 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da estanha pura e das estanhas sulfatadas obtidos na forma de pastilhas de KBr na região de interesse, de 1500 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros completos podem ser encontrados na Figura 18 disponível no APÊNDICE A.

Fazendo uma análise comparativa dos espectros, é possível confirmar que houve a incorporação de enxofre na forma de espécies do tipo sulfato, com o procedimento de sulfatação, pois na região entre 900 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ , é possível observar várias bandas no

espectro das amostras sulfatadas, sendo que estas bandas não estão presentes no espectro da estanha pura.

Pietre *et al.* (2010) verificaram que nesta região aparecem as vibrações de ligações S-O e S=O, por isso é possível confirmar a existência de espécies contendo enxofre nas amostras sulfatadas.

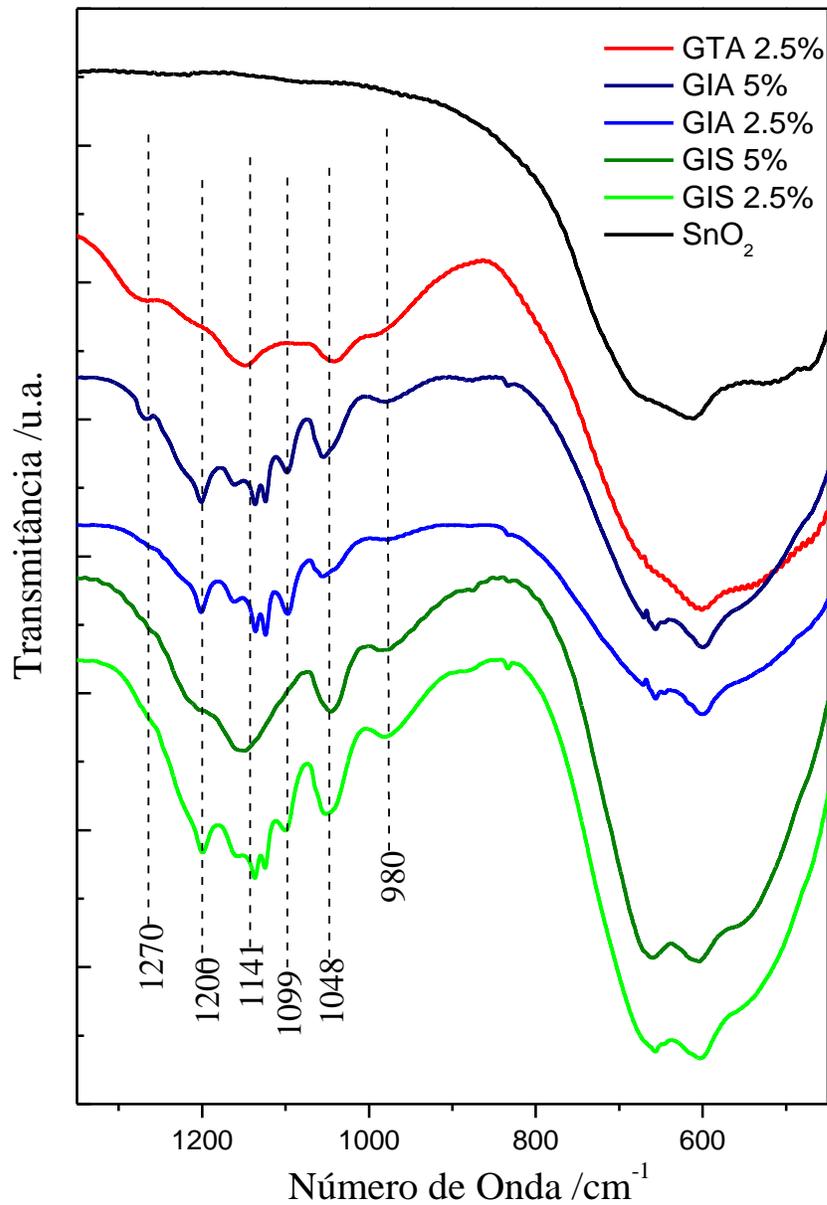
Estanha sulfatada foi estudada por Marikutsa *et al.* (2018), de modo que eles identificaram três picos a 1150, 1045, 975  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos a vibrações angulares simétricas e assimétricas de espécies  $\text{SO}_4^{2-}$  bidentadas ligadas a cátions  $\text{Sn}^{+4}$ . Eles também verificaram espécies tridentadas ou devido ao sulfato bulk pela presença de uma banda fraca a 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

Por outro lado, espécies de sulfato monodentadas ligadas ao átomo de estanho na superfície do óxido foram identificadas pelo aparecimento de bandas em 1140 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as espécies bidentadas estavam identificadas por bandas em 1140 e 988  $\text{cm}^{-1}$  Keshavaraja *et al.* (1995).

Os espectros obtidos no presente trabalho apresentam bandas em 1141, 1048 e 980  $\text{cm}^{-1}$ , que podem indicar espécies sulfato bidentadas e monodentadas na superfície dos catalisadores, mas nenhuma banda foi identificada acima de 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, verificamos bandas em 1270, 1200 e 1099  $\text{cm}^{-1}$ , que não foram reportados neste e em outros trabalhos, indicando que diferentes espécies sulfato poderiam estar presentes na superfície da estanha.

Em trabalho de colaboração com um grupo de Química Teórica, as espécies sulfato na superfície da estanha tiveram suas geometrias otimizadas por meio de cálculo DFT, indicando que o sulfato monodentado apresenta banda em 1271, 1146 e 1069  $\text{cm}^{-1}$ , e o bidentado é caracterizado pelos mesmos modos vibracionais em 1218, 1125 e 1025  $\text{cm}^{-1}$  Rocha *et al.* (2023). A proposta é então que existam espécies monodentadas e bidentadas em todas as amostras, mas apenas as amostras GIA 5% e GTA 2,5% apresentam a banda em torno de 1270  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída então ao sulfato monodentado, deslocado para um número de onda mais alto do que nas outras amostras.

Figura 17 – Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores sulfatados e da estanha pura, de 1350 a 400  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: A autora, 2022.

Além das bandas atribuídas aos grupos sulfato é também possível observar as bandas presentes na estanha pura, entre 800 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.5 Dessorção Termoprogramada de Amônia adsorvida (TPD de NH<sub>3</sub>)

Todos os catalisadores foram analisados por TPD de amônia adsorvida para estudo de acidez, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Observa-se que os tratamentos de sulfatação aumentaram muito a acidez da estanha, pois as estanhas sulfatadas apresentam uma acidez total muito maior que a da estanha pura e o dobro da densidade de sítios ácidos por área que o óxido puro.

Tabela 3 – Resultados de TPD de Amônia (densidade de sítios ácidos)

<b>Catalisador</b>	<b>NH<sub>3</sub> quimissorvido (mmol/g<sub>cat</sub>)</b>	<b>NH<sub>3</sub> quimissorvido (mmol/m<sub>cat</sub><sup>2</sup>)</b>
SnO <sub>2</sub>	175	4,4
GIA 2,5%	911	8,8
GIA 5%	1048	7,7
GIS 2,5%	984	8,2
GIS 5%	1067	7,1
GTA 2,5%	1094	8,4

Fonte: A autora, 2022.

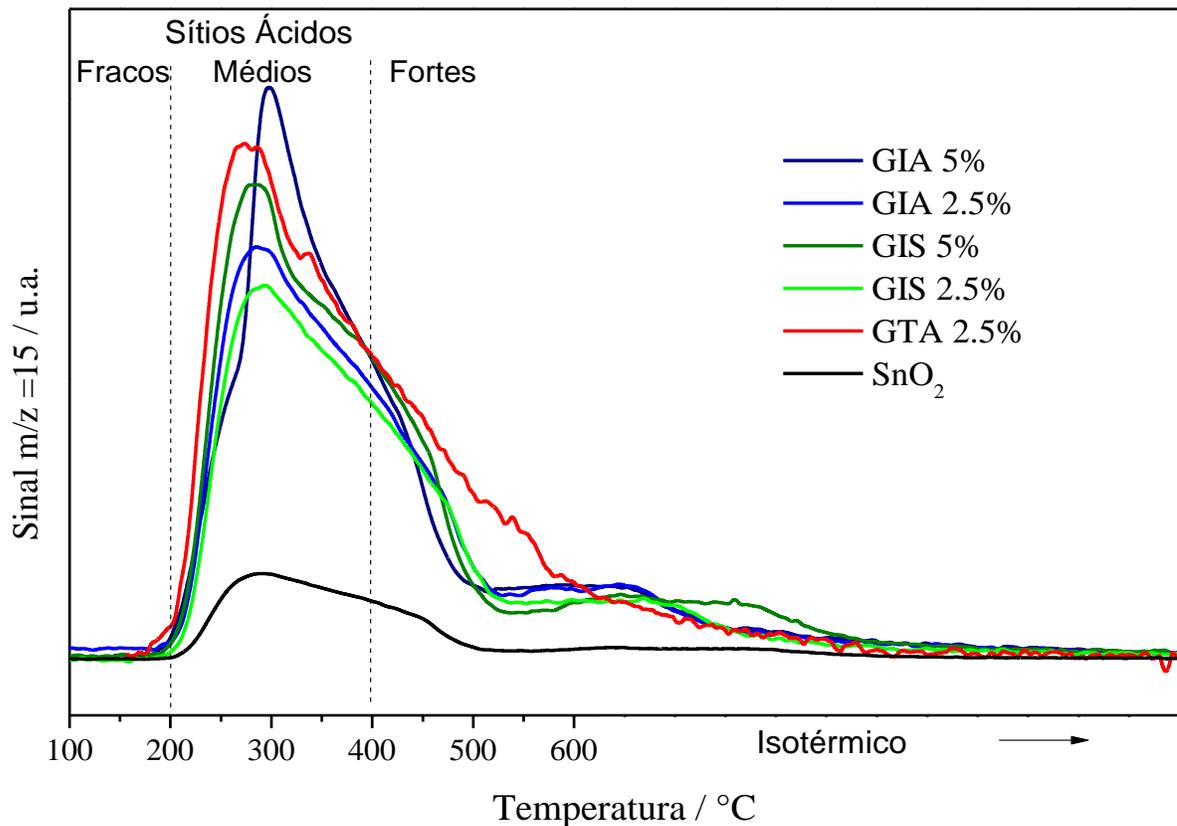
Na Figura 14, estão apresentados os perfis de TPD de amônia dos catalisadores de estanhas sulfatadas e da estanha pura.

Para analisar os perfis de dessorção de amônia sabe-se que, quanto maior a temperatura de dessorção, mais forte é o sítio ácido e vice-versa. Alguns autores consideram que amônia adsorvida em sítios fracos dessorvem até 200 °C, de força média entre 200 e 400 °C e sítios fortes acima de 400 °C, e utilizamos este critério para avaliar a força ácidas dos sítios presentes nas estanhas. Marikutsa *et al.* (2018); Huang *et al.* (2016); Li *et al.* (2015).

Em relação ao formato das curvas, verifica-se que a GIA 5% apresenta um máximo bem definido em 300 °C enquanto nas outras amostras o máximo está em torno de 285 °C, indicando uma força ácida um pouco menor predominantemente nas outras amostras

em relação à GIA 5%. predominância de sítios ácidos com força compatível com a dessorção de amônia nesta temperatura na GIA 5%. Na estanha pura, praticamente toda amônia se dessorve até 500°C, enquanto que nas amostras sulfatadas existem sítios ácidos fortes de tal maneira que a linha base só retorna mantendo-se a 600 °C por certo tempo.

Figura 18 – Perfis de TPD de NH<sub>3</sub> de todos os catalisadores sulfatados e da estanha



Fonte: A autora, 2022.

Para analisar a densidade de sítios com diferentes forças ácidas segundo os critérios utilizados por faixas de temperatura de dessorção, realizou-se a integração das áreas abaixo das curvas e os resultados na forma de fração dos sítios ácidos estão apresentados na Tabela 4.

Verifica-se que a fração de sítios ácidos fracos em todos os catalisadores é muito pequena, mesmo na estanha não sulfatada. Por outro lado, cerca de 60% dos sítios têm força intermediária e 40% são fortes.

Tabela 4 – Resultados de fração de sítios ácidos por força de acidez, segundo resultados de TPD de Amônia

<b>Catalisador</b>	<b>Sítios Fracos</b>	<b>Sítios Médios</b>	<b>Sítios Fortes</b>
SnO <sub>2</sub>	0,1	61,1	38,8
GIA 2,5%	0,3	62,2	37,5
GIA 5%	0,2	60,4	39,3
GIS 2,5%	0,1	57,8	42,1
GIS 5%	0,2	60,4	39,3
GTA 2,5%	0,5	59,8	39,7

Fonte: A autora, 2022.

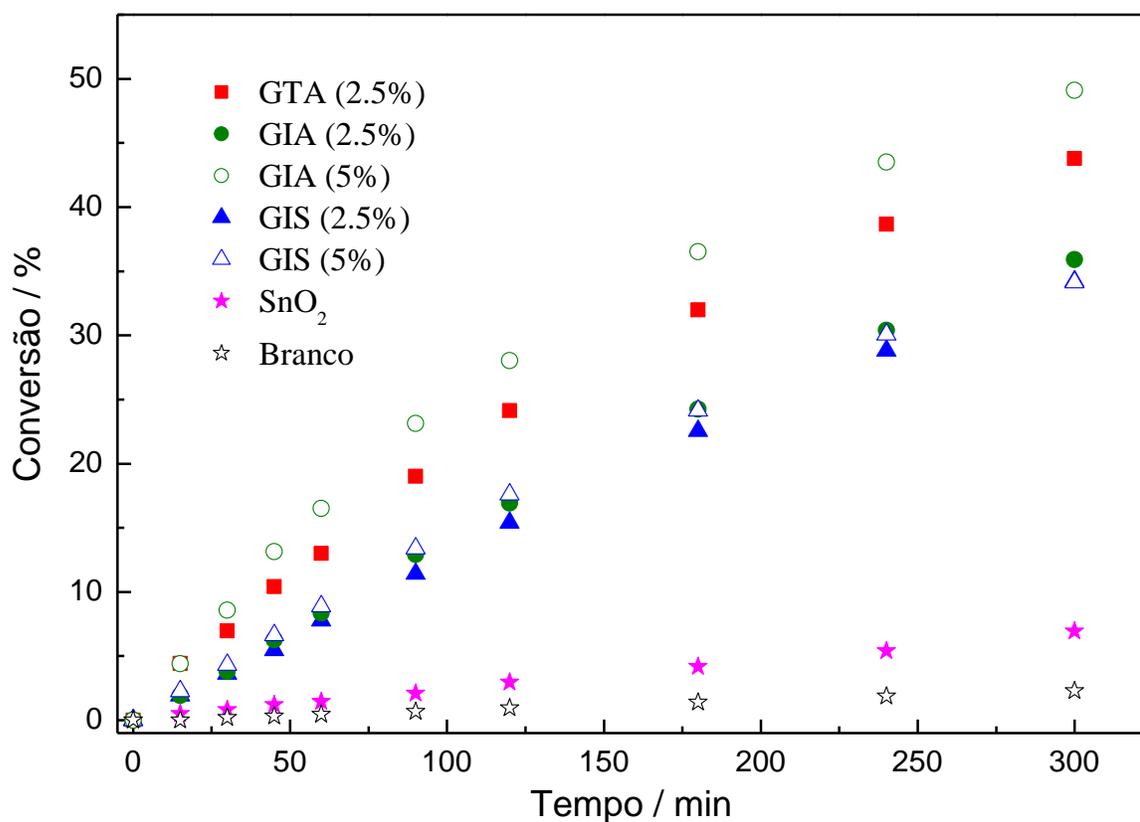
### 3.2 Testes catalíticos

Todos os catalisadores sintetizados foram avaliados na esterificação do ácido levulínico com etanol. Os resultados correspondentes à esterificação do ácido levulínico utilizando a estanha e os catalisadores sulfatados estão apresentados na Figura 8, além do teste em branco sem catalisador. Optou-se por trabalhar com valores de conversão baixos, valores próximos dos esperados para reator diferencial, para se evitar efeitos de nivelamento, e, assim, ser possível verificar melhor as diferenças entre os desempenhos dos catalisadores. Quando as condições reacionais em reatores de batelada levam a conversões muito elevadas no início da reação, próximas da conversão de equilíbrio, torna-se mais difícil comparar o desempenho de catalisadores diferentes, pois eles acabam por apresentar conversões elevadas e próximas, e a este efeito chama-se de nivelamento. Em uma etapa seguinte, torna-se interessante estudar as condições reacionais para aumentar os valores de conversão final, de modo a se alcançar a conversão de equilíbrio rapidamente, o que é industrialmente interessante.

Em relação aos resultados da Figura 15, observa-se que a reação ocorre mesmo na ausência de catalisador, mas a conversão é muito maior na presença dos sólidos testados. Neste conjunto de catalisadores, a estanha pura é o menos ativo, indicando

que o tratamento de sulfatação aumenta muito a atividade da estanha, como esperado. Estes resultados estão em concordância com os resultados de caracterização, pois a sulfatação aumentou a área específica e a acidez da estanha.

Figura 19– Resultados de conversão do ácido levulínico, com o tempo, na esterificação a 70 °C, com os catalisadores sulfatados e a estanha pura



Fonte: A autora, 2022.

Todos os valores de conversão após 5 h de reação de esterificação estão resumidos na Tabela 5, tornando mais fácil a comparação entre os sólidos. Torna-se evidente que as estanhas sulfatadas são muito mais ativas que a estanha pura. A GIA 5% é o catalisador mais ativo dentre as amostras obtidas por impregnação, sendo inclusive mais ativa que o catalisador de referência GTA 2,5%, convertendo quase metade do levulinato de etila após 5 h de reação.

Tabela 5 – Resultados de conversão do ácido levulínico, após 5 h de esterificação, a 70 °C e 2,5 % em massa de todos os catalisadores

<b>Catalisador</b>	<b>Conversão de Hlev (%)</b>
Branco	2,3
SnO <sub>2</sub>	6,9
GIA 2,5%	35,9
GIA 5%	49,1
GIS 2,5%	34,2
GIS 5%	34,1
GTA 2,5%	43,8

Fonte: A autora, 2022.

O catalisador GIA 2,5% tem atividade muito semelhante aos dois obtidos por impregnação usando o sulfato de amônio, nos dois teores nominais diferentes.

O catalisador GIA 5% demonstrou maior conversão, esse fato pode estar relacionado também a estrutura amorfa desse material, de acordo com os resultados do difratogramas de raios-X comparado aos outros catalisadores, ele apresentou ser o material menos cristalino. Outro fato importante é que apesar do GIA 5% ser o segundo catalisador de maior área específica, o primeiro é o GIS 5%, este obtendo menor conversão, pode-se observar que os precursores dos grupos sulfatos influenciam na síntese e conseqüentemente na atividade catalítica

Para explicar estes padrões de atividade, tenta-se comparar as propriedades físico-químicas dos materiais. Em termos de teor de enxofre, existiu uma relação direta entre a quantidade deste elemento e a quantidade de sítios ácidos, portanto quanto maior o teor de enxofre, maior a quantidade de sítios ácidos, e o GTA 2,5% apresentou a maior acidez, seguido do GIS 5% e do GIA 5%, sendo esses materiais os de maior área específica também. No entanto, o catalisador GIS 5% apresentou uma atividade muito menor do que a destes outros materiais de maior acidez.

Uma possibilidade para este comportamento está na natureza dos sítios ácidos. Apesar da distribuição de força ácida dos catalisadores serem aproximadamente as mesmas, pelos resultados de FTIR foi possível verificar que existem grupos sulfatos

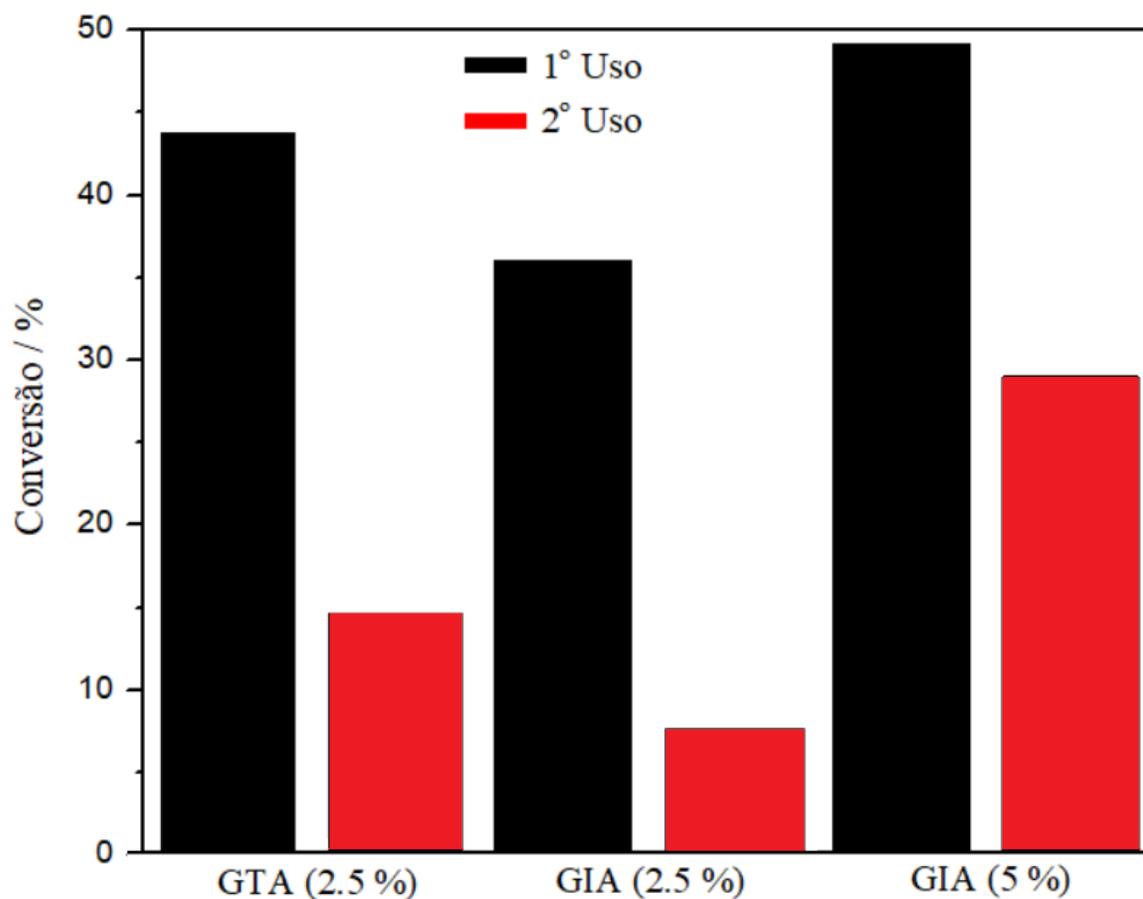
diferentes nos materiais e, apenas os catalisadores GTA 2,5% e GIA 5% apresentaram uma banda pequena em torno de  $1270\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos a espécies mais ativas. Segundo resultados teóricos obtidos em colaboração, esta banda é compatível com grupos sulfato monodentados com hidrogênio altamente protonável, ou fortemente ácido Rocha *et al.* (2023).

Uma característica muito importante e desejável em catalisadores heterogêneos é a estabilidade, almejando-se que estes tenham atividade elevada após vários ciclos de uso. Por este motivo investigou-se o reuso dos três catalisadores sintetizados a partir do ácido sulfúrico, sendo que o GIA 2,5% foi escolhido por ter atividade semelhante à dos materiais obtidos com sulfato de amônio e o GIA 5% e GTA 2,5% foram os mais ativos. Os resultados da reutilização destes catalisadores após 5 h de reação estão apresentados na Figura 16.

Verifica-se que todas as estanhas sulfatadas testadas sofrem desativação, pois a atividade no segundo uso é menor, mas a GIA 5% é a que apresenta maior atividade ao ser reutilizada.

Dentre as possibilidades para este comportamento, um dos mais prováveis é a perda de grupos sulfato por lixiviação, ocorrida ao se realizar a reação em fase líquida em reator batelada, como observado para outros materiais Wang *et al.* (2020); Li; Gonzalez (1998). Para verificar se este comportamento ocorreu, realizamos análise de FTIR das amostras após o primeiro uso.

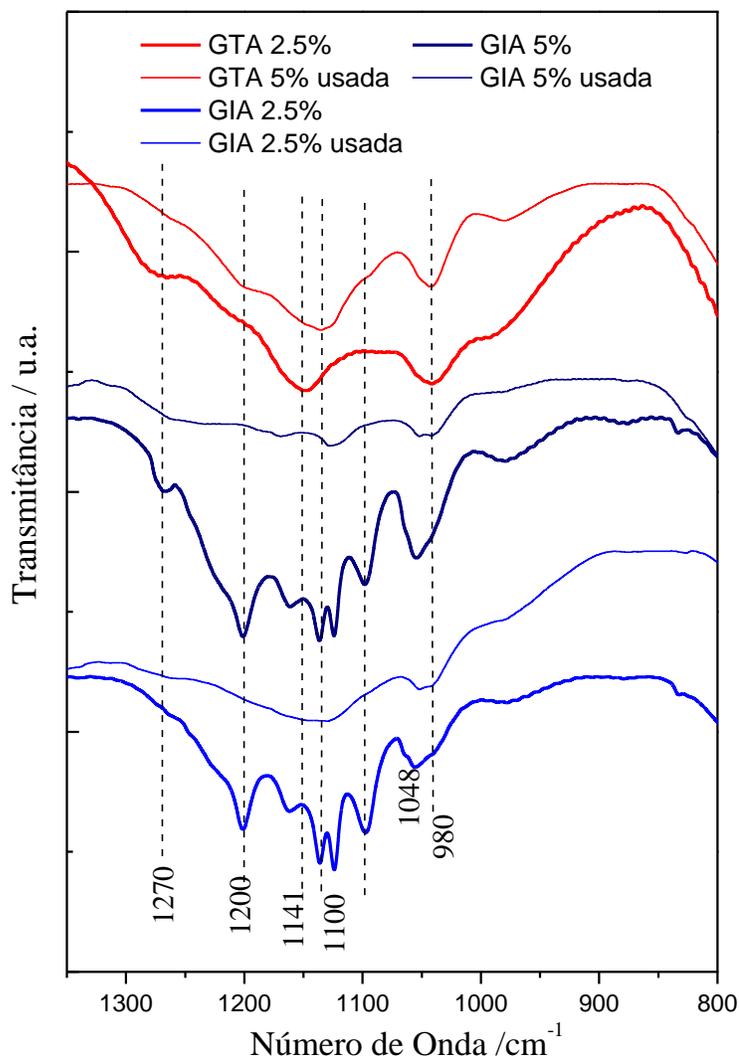
Figura 20 – Resultados de reuso dos catalisadores selecionados na conversão do ácido levulínico a 70 °C, após 5 h de reação



Fonte: A autora, 2022.

A Figura 17 apresenta os espectros de FTIR das amostras assim que sintetizadas (virgens) e após o primeiro uso na região das bandas atribuídas aos grupos sulfatos, sendo que os espectros completos estão no APÊNDICE B, Figura 19.

Figura 21 – Espectros de absorção na região do Infravermelho dos catalisadores GIA 5%, GIA 2,5% e GTA 2,5% virgens e após o primeiro uso, de 1350 a 400  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: A autora, 2022.

Observa-se que as bandas típicas de sulfato diminuem de intensidade após o teste catalítico, o que pode ser um indício de perda de grupos sulfato. No entanto, como as análises foram feitas na forma de pastilhas em KBr, os espectros não são quantitativos e por isso não é possível fazer uma análise quantitativa de perda de enxofre.

Neste sentido, realizamos a análise química para determinação de enxofre por FRX de todos os catalisadores e os resultados estão apresentados na Tabela 6. Todos os materiais sofreram perda de enxofre, o que explica a desativação, sendo que representam mais de 50% de diminuição em todas as amostras. Este resultado indica

que é necessário investir em metodologias de incorporação de enxofre que acarretem espécies mais fortemente ligadas à superfície da estanha, como derivados de compostos orgânicos ao invés de sulfato, por exemplo.

Tabela 6 - Teores de enxofre como percentagem mássica nas amostras sulfatadas testadas

Catalisador	% mássica S	
	Virgem	Após 1º uso
GIA 2,5%	1,91	0,90
GIA 5%	2,27	0,98
GIS 2,5%	2,24	0,91
GIS 5%	2,53	0,85
GTA 2,5%	2,54	1,15

Fonte: A autora, 2022.

Também foram realizadas medidas para determinação de área específica das amostras após o primeiro e o segundo uso, para verificar se houve comprometimento das propriedades texturais. A Tabela 7 mostra os resultados de área específica determinada pelo método BET para as amostras virgens e após o primeiro e segundo uso.

Tabela 7 – Resultados de área específica dos catalisadores após primeiro e segundo uso na esterificação do ácido levulínico

Amostra	Área ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )		
	Virgem	1º Uso	2º Uso
GIA 2,5%	103	118	110
GIA 5%	136	132	144
GTA 2,5%	130	131	136

Fonte: A autora, 2022.

Os resultados de área específica indicam que não houve comprometimento das propriedades texturais dos materiais mesmo após o segundo uso na esterificação do ácido levulínico nas condições empregadas, pois os valores obtidos ficam dentro da faixa de erro da técnica, que é 10%.

Sendo assim, é possível concluir que os catalisadores à base de estanha sulfatada a partir do ácido sulfúrico, apesar de apresentarem elevada atividade, sofre desativação nas condições em que as reações foram realizadas, compatível com a lixiviação e perda de grupos sulfato, sem comprometimento da estrutura da estanha, que continua com elevada área.

## CONCLUSÃO

O estudo de catalisadores para produção de biocombustíveis está em acordo com os princípios da química verde e com o desenvolvimento de processos sustentáveis, ambientalmente mais amigáveis, e tem sido realizado por grupos de pesquisa em todo mundo.

Nesta perspectiva, podemos destacar o aproveitamento da biomassa por meio da hidrólise ácida, que gera como um dos principais produtos o ácido levulínico, uma molécula plataforma, que pode ser utilizada na geração de uma série de outros insumos, como o levulinato de etila. Este éster pode ser adicionado ao diesel, atribuindo-lhe características renováveis, e assim transformando-o no biodiesel. Sendo assim, é interessante realizar a esterificação do ácido levulínico para produção de levulinato por meio de reação com álcoois usando-se catalisadores ácidos. O uso do etanol é particularmente interessante por também ser um composto oriundo de matéria-prima renovável.

É essencial que os catalisadores sejam ativos, seletivos e estáveis na reação de esterificação do ácido levulínico em condições amenas de temperatura e pressão, de modo que o processo seja barato e energeticamente ameno.

Neste trabalho, avaliamos catalisadores do tipo estanha sulfatada, que são conhecidos por serem superácidos, isto é, sólidos com acidez maior que a do ácido sulfúrico.

Em trabalhos anteriores do grupo, foi verificado que estanhas sulfatadas por meio de tratamento com soluções de ácido sulfúrico de diferentes concentrações eram muito ativas, mas sofriam desativação, abrindo a possibilidade de investigação de novas metodologias. Utilizamos a incorporação de grupos sulfatos por meio de impregnação ao ponto úmido da estanha não calcinada com soluções de ácido sulfúrico e sulfato de amônio.<sup>7</sup>

Foram sintetizadas quatro estanhas por impregnação com teores nominais de 2,5 e 5% de enxofre, mas os resultados de análise química indicaram uma incorporação menor do que a utilizada. Provavelmente ocorre perda de sulfato na calcinação, mas este

processo térmico é também essencial para promover a estabilidade química e física de sólidos, com uma ancoragem forte dos grupos superficiais. Portanto, é possível investigar essa incorporação no sentido de aumentar o teor de sulfato, por exemplo.

Os resultados de difração de raios X mostraram que os sólidos sulfatados são cristalinos, com estrutura típica da cassiterita, mas são menos cristalinos que a estanha pura. Este efeito de retardamento da cristalização do óxido pela incorporação de grupos sulfato é conhecido na literatura e ocorre com outros grupos, como o fosfato, por exemplo.

A incorporação de sulfato faz com que o óxido tenha uma área específica maior do que o óxido puro, comportamento conhecido na literatura para diferentes óxidos de metais de transição. As amostras, cujas isotermas completas foram obtidas, apresentaram loop de histerese compatível com a presença de mesoporos.

Os resultados de FTIR evidenciaram a presença de diversas espécies sulfato, dependendo do precursor de sulfato utilizado e do método de incorporação, quer seja impregnação, quer seja tratamento. Os catalisadores GIA 5% e GTA 2,5% apresentaram uma banda compatível com sulfatos superficiais monodentados.

Assim como esperado, a sulfatação aumentou muito a acidez da estanha, sendo que todos os catalisadores apresentaram sítios ácidos predominantemente médios e fortes, conforme resultados de TPD de amônia.

Os catalisadores sulfatados apresentaram atividade na esterificação do ácido levulínico com etanol a 70 °C muito maior que a da estanha pura, sendo que o catalisador obtido por impregnação usando ácido sulfúrico, GIA 5% foi o mais ativo de todos, seguido pela estanha sulfatada de referência obtida por tratamento com solução de ácido sulfúrico, GTA 2,5%. Os resultados de caracterização apontam no sentido de que a maior atividade destes materiais está relacionada à presença destes grupos sulfatos monodentados, apesar de outros grupos sulfato também agregarem atividade aos materiais.

Infelizmente os três catalisadores mais ativos cujos testes de reuso foram realizados apresentaram desativação significativa. A investigação dos motivos deste comportamento indica que, apesar das propriedades texturais dos sólidos serem preservadas, ocorreu lixiviação dos materiais nas condições reacionais utilizadas, com perda de grupos sulfatos.

Sendo assim, apesar dos materiais serem muito ativos, a desativação é um fator negativo, sendo importante melhorar a ancoragem dos grupos ácidos na superfície da estanha, para que os sólidos possam ser reutilizados.

## SUGESTÕES

Este trabalho abre a perspectiva para realização de alguns trabalhos futuros, dentre os quais podemos destacar o desenvolvimento de estanhas sulfatadas sob outras condições. Como a estanha sulfatada com solução 3M de ácido sulfúrico apresentou elevada atividade, a GTA 2,5%, mas sofreu desativação, a sulfatação poderia ser realizada em outras condições. Este material foi obtido por sulfatação a temperatura ambiente por 1 h, portanto poderia se estudar diferentes períodos de tempo e temperaturas, na tentativa de obter grupos sulfatos mais fortemente ancorados à superfície.

A investigação da reação utilizando-se zeólitas ácidas poderia ser uma opção interessante, visto que os grupos ácidos das zeólitas são muito estáveis e poderiam resistir ao meio reacional. Vale ressaltar que no início do presente trabalho, investigamos zeólitas Y ácidas com diferentes valores de razão sílica/alumina, mas alguns resultados foram perdidos durante a pandemia de COVID-19 por pane no computador, o que também impediu repetições dos mesmos testes perdidos.

## REFERÊNCIAS

- ADSUL, M. et al. Designing a cellulolytic enzyme cocktail for the efficient and economical conversion of lignocellulosic biomass to biofuels. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 133, p.109442-109453, 2020.
- ARATA, K.; HINO, M. Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action. *Materials Chemistry and Physics*, v. 26, p. 213-237, 1990.
- ARATA, K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Applied Catalysis A: General*, v. 146, p. 3-32, 1996.
- CHEAH, W. Y. et al. Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects. *Biofuel Research Journal*, v. 7, n. 1, p. 1115-1127, 1, 2020.
- CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (Brasil). Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. *Diário oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 29 out. 2018.
- COSTA, G. C. *Nióbias sulfatadas e fosfatadas como catalisadores ácidos na esterificação de ácido acético com etanol visando o beneficiamento de bio-óleo*. 2021. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p.2411-2502, 2007.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Mercaptans emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 28, p. 6721-6725, 2008.
- DONATE, P. M. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, p. 101-117, 2014.
- DUGKHUNTOD, P. et al. Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate. *RSC Advances*, v. 9, n. 32, p.18087-18097, 2019.
- FERNANDES, D.R. et al. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 425-426, p.199-204, 2012.
- FURUTA, S. et al. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 269, n. 1-2, p. 187-191, ago. 2004.

GAUTAM, P. et al. Catalytic synthesis of energy-rich fuel additive levulinate esters from levulinic acid using modified ultra-stable zeolite Y. *Chemistryselect*, v. 7, n. 40, p. 1-9, out. 2022.

GILLESPIE, R. J. Proton acids, lewis acids, hard acids, soft acids and superacids. *Proton-Transfer Reactions*, p. 1-29, 1975.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Green chemicals. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 5, p.339-349, 2006.

GOMES, B. L. O. *Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila e  $\gamma$ -valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos*. 2013. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

HEDA, J. et al. Efficient synergetic combination of H-USY and SnO for direct conversion of glucose into ethyl levulinate (biofuel additive). *Energy & Fuels*, v. 33, n. 3, p. 2319-2327, fev. 2019.

HUANG, H. et al. Effect of Phosphorus addition on the performance of hierarchical ZSM-11 catalysts in methanol to propene reaction. *Catalysis Letters*, v. 146, n.11, p. 2357-2363, 2016.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IVANOVSKI, M. et al. Improving lignocellulosic and non-lignocellulosic biomass characteristics through torrefaction process. *Applied Sciences*, v. 12, n. 23, p. 12210, nov. 2022.

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

KAMIL, M. et al. Emissions from combustion of second-generation biodiesel produced from seeds of date palm fruit (*Phoenix dactylifera* L.). *Applied Sciences*, v. 9, n. 18, p. 3720-3744, 6, 2019.

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

KESHAVARAJA, A. et al. Effect of surface modification due to superacid species in controlling the sensitivity and selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 23, n. 1, p. 75-81, 1995.

- KONG, J.; LIU, H.; ZHENG, Z. Chemical kinetics study on combustion of ethanol/biodiesel/n-heptane. *Renewable Energy*, v. 148, p. 150-167, abr. 2020.
- KOTHE, V. et al. Thermodynamic analysis, experimental and kinetic modeling of levulinic acid esterification with ethanol at supercritical conditions. *Fuel*, v. 260, p. 116376-116385, jan. 2020.
- LANAYA, S. et al. Sulfated well-defined mesoporous nanostructured zirconia for levulinic acid esterification. *Acs Omega*, v. 7, n. 32, p. 27839-27850, ago. 2022.
- LEAL, G. F. *Estudo estrutura-funcionalidade de catalisadores de Ni suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e aplicação na conversão catalítica da biomassa lignocelulósica*. 2018. 207 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Orgânica e Biológica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- LEAL SILVA, J. F. et al. Making levulinic acid and ethyl levulinate economically viable: a worldwide techno-economic and environmental assessment of possible routes. *Energy Technology*, v. 6, n. 4, p. 613-639, 5 out. 2017.
- LI, H. et al. Designed SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> solid acids for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: the acid sites control and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 466-476, 2015.
- LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. *Biocombustíveis*. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.
- MAKKAWI, Y. et al. A comparative analysis of second-generation biofuels and its potentials for large-scale production in arid and semi-arid regions. *Fuel*, v. 343, p. 127893, jul. 2023.
- MARIKUTSA, A. et al. Acidic and catalytic co-functionalization for tuning the sensitivity of sulfated tin oxide modified by ruthenium oxide to ammonia gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 255, n. 3, p. 3523-3532, 2018.
- MIKA, L. T. et al. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 2, p. 505-613, 2017.
- NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. *Química Nova*, v. 19, n. 2, p. 135-147, 1996.
- NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 225, n. 1, p. 39-46, jan. 2005.
- SILVA, J. F. L. Making levulinic acid and ethyl levulinate economically viable: a worldwide techno-economic and environmental assessment of possible routes. *Energy Technology*, v. 6, n. 4, p. 613-639, 5 out. 2017.

ROCHA, A. S. et al. Acidity enhancement of niobia by sulfation: an experimental and DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, v. 186, p. 138-145, 2017.

ROCHA, A. S. et al. Insights into the phosphate species on niobia treated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Catalysis Letters*, v. 150, p. 1496-1504, 2020.

ROCHA, A. S. et al. Influence of the sulfation method over the characteristics of tin oxide and its activity in levulinic acid esterification. *Applied Catalysis A: General*, em preparação, 2023.

SANTOS, A. C. B.; KOVER, W. B.; FARO JR, A. C. Transition metal oxides adductivated with sulphate or phosphate as catalysts for the cracking of cumene and supports for sulphided nickel-tungsten hydrocracking catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 153, p. 83-101, 1997.

SOUZA, C. V. *Perfil dos HPA prioritários na exaustão de veículo a diesel, no combustível diesel utilizado durante os ensaios de emissão veicular e no óleo lubrificante do motor*. 2015. 99f. Tese (Doutorado em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

OLIVEIRA, B. L.; SILVA, V. T. Sulfonated carbon nanotubes as catalysts for the conversion of levulinic acid into ethyl levulinate. *Catalysis Today*, v. 234, p. 257-263, out. 2014.

OSMAN, A. I. et al. Bioethanol and biodiesel: bibliometric mapping, policies and future needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 152, p. 111677-111695, dez. 2021.

PASQUALE, G. et al. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. *Catalysis Communications*, v. 18, p. 115-120, fev. 2012.

PIETRE, M. K.; ALMEIDA, L. C. P.; LANDERS, R.; VINHAS, R. C. G.; LUNA, F. J. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v. 99, n. 2, p. 269-280, 2010.

POPOVA, M. et al. Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 560, p. 119-131, jun. 2018.

SIDDIQUE, N. et al. Process optimization for continuous production of sustainable biodiesel from completely non-edible biomass, lignocellulosic hydrous ethanol and waste fatty acids. *Fuel*, v. 289, p. 119884-119890, abr. 2021.

SOUZA, C. V. *Perfil dos HPA prioritários na exaustão de veículo a diesel, no combustível diesel utilizado durante os ensaios de emissão veicular e no óleo*

*lubrificante do motor*. 2015. 99f. Tese (Doutorado em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

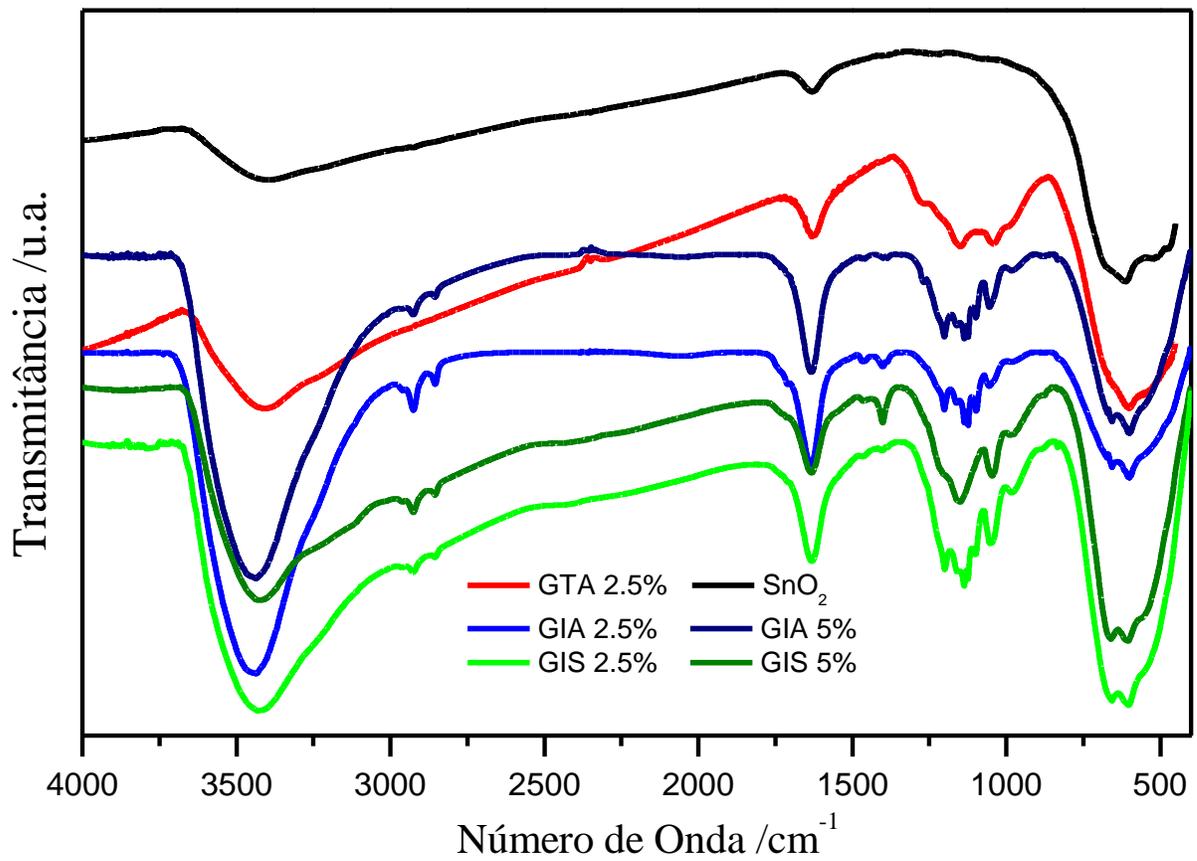
STÖCKER, M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, n. 48, p. 9200-9211, nov. 2008.

SUN, C. et al. Exploring how lignin promoting the co-pyrolysis with polylactic acid: artificial neural network modeling, kinetic analysis and product distribution. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 35, p. 549-564, abr. 2023.

WOICIECHOWSKI, A. L. et al. Lignocellulosic biomass: acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance: conventional processing and recent advances. *Bioresource Technology*, v. 304, p. 122848-122857, maio 2020.

**APÊNDICE A - Espectros de absorção na região do Infravermelho do óxido de estanho puro e sulfatado**

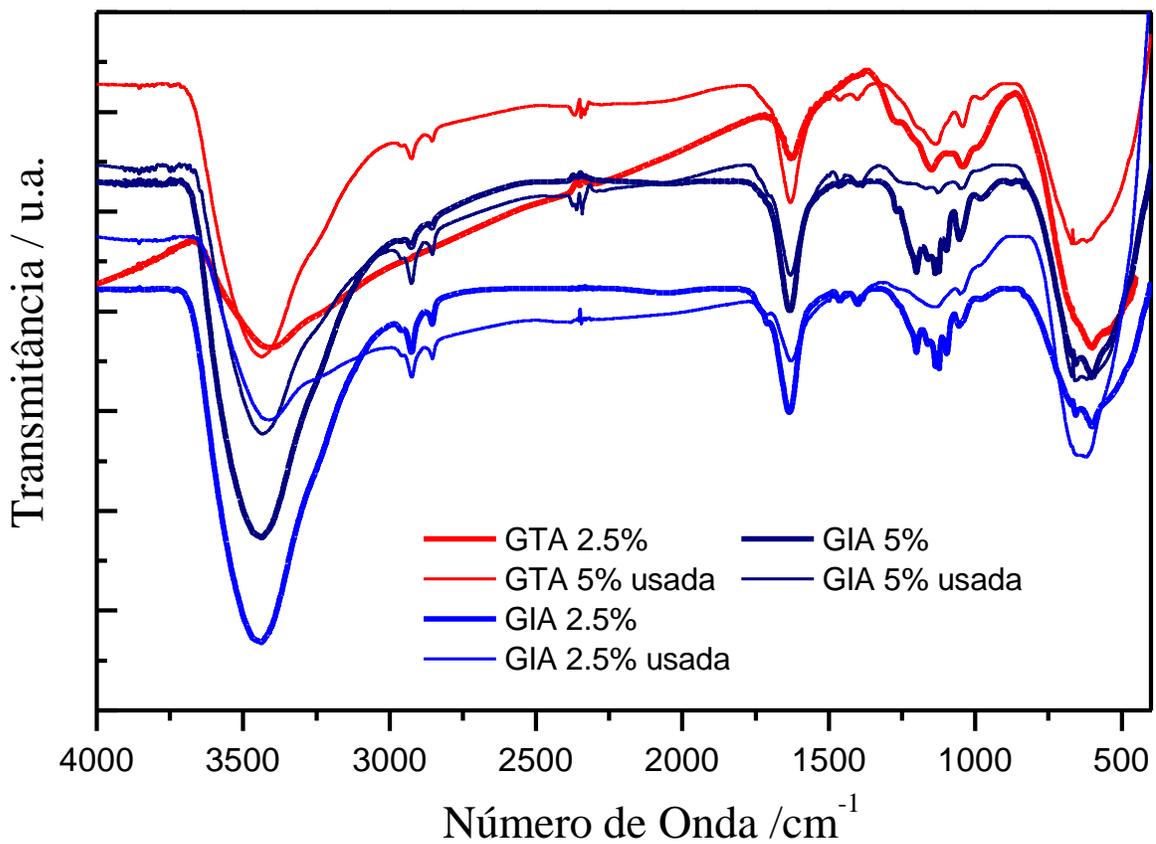
Figura 22 – Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para os catalisadores sulfatados e da estanha pura



Fonte: A autora, 2022.

**APÊNDICE B** - Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras usadas no teste de esterificação do ácido levulínico com etanol e das respectivas amostras virgens

Figura 23 – Espectros de absorção na região do Infravermelho de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para os catalisadores sulfatados utilizados e virgens



Fonte: A autora, 2022.