

UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**ETANÓLISE DO ÁCIDO LEVULÍNICO EMPREGANDO CATALISADORES DE
ESTANHO(IV)**

EVELLYN PATRICIA SANTOS DA SILVA

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

EVELLYN PATRICIA SANTOS DA SILVA

**ETANÓLISE DO ÁCIDO LEVULÍNICO EMPREGANDO CATALISADORES DE
ESTANHO(IV)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Ciências na área de Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simoni M. Plentz Meneghetti

Maceió – AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

- S586e Silva, Evellyn Patrícia Santos da.
Etanolise do ácido levulínico empregando catalisadores de estanho (IV) /
Evellyn Patrícia Santos da Silva. – 2021.
90 f. : il., figs. e tabs. color.
- Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-
Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.
- Bibliografia: f. 78-90.
1. Ácido levulínico. 2. Catálise. 3. Estanho (IV). 4. Esterificação
(Química). 5. Levulinato de etila. I. Título.

CDU: 544.47



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda EVELLYN PATRICIA SANTOS DA SILVA intitulada: “ETANÓLISE DO ÁCIDO LEVULÍNICO EMPREGANDO CATALISADORES DE ESTANHO(IV)”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 22 de fevereiro de 2021, às 14h, por meio de videoconferência.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Examinador Interno - PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
Examinador Externo – PPGEQ/CTEC/UFAL

Com amor, dedico aos meus pais Antonio e Elianai, a minha irmã Emilly e ao meu namorado Igor.

AGRADECIMENTOS

À Santíssima Trindade, por me permitir dar mais um passo na minha caminhada acadêmica e por bênçãos e graças alcançadas.

Aos meus pais Antonio e Elianai e minha irmã Emilly, por todo amor, carinho, compreensão, ajuda, incentivo e orações. Amo vocês!

Ao meu namorado Igor, por palavras de conforto, de ânimo, todo o incentivo, ajuda, apoio, denço, abraços apertados, beijos e orações, conversas sobre os mais variados temas, livros lidos e filmes assistidos. Te amo!

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Simoni Meneghetti, uma profissional muito inspiradora, sempre pronta a ajudar... Solícita, acolhedora e compreensiva, muito obrigada por fazer parte da minha trajetória acadêmica e por ter depositado confiança em mim para o desenvolvimento do projeto. Me orientou no TCC e agora no mestrado.

Aos demais professores do PPGQB/IQB/UFAL por terem contribuído para minha formação na pós-graduação. Um agradecimento especial para prof. Mario Meneghetti, prof.^a Janaína Bortoluzzi e prof. Vanderson Bernardo (LPqRN/IQB/UFAL).

Aos professores que aceitaram o convite para participar da minha banca examinadora, Prof. Dr. Wander Botero e Prof. Dr. Antonio Osimar Silva, obrigada por todas as contribuições para o enriquecimento do trabalho.

Ao Grupo Utopia, por todos os momentos de estudo e lazer. Vocês são muito queridos!

Aos meus colegas do GCAR: Cristian Giertyas, Thatiane Veríssimo, Jailton Alves, Débora Olímpio, Dhara Pryston, Lucas Natã, Igor Amorim por toda ajuda seja nos equipamentos de análise, nas reações, no Origin... Obrigada também pelas conversas diárias e pelos momentos de descontração. Não posso esquecer da Pretinha e do Fred meus companheiros fiéis de laboratório. E também aos colegas do IQB: Ledja Brittes, Igor Ferreira, Vitor Venâncio e Jôse Raymara.

A todos aqueles que oram e torcem por mim.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

“Faz o que podes e reza pelo que não podes, para que Deus permita que o possas”

- Santo Agostinho

RESUMO

A biomassa lignocelulósica representa um recurso renovável de carbono abundante e de custo relativamente baixo que pode ser utilizado para produzir insumos químicos, como o ácido levulínico (AL). Este cetoácido é uma plataforma versátil para uma ampla variedade de aplicações que podem substituir ou complementar as fontes fósseis, o que é desejável para melhorar a sustentabilidade global. Derivados ésteres do ácido levulínico podem ser desenvolvidos como promissores aditivos para oxigenar os combustíveis, o que não apenas aumenta a eficiência do motor, mas também diminui as emissões gasosas e particuladas. Assim, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar sistemas catalíticos comerciais a base de estanho (IV), entre eles: ácido butilestanóico (BTA), triclororeto de butilestanho (BTC), dicloreto de dibutilestanho (DBDC) e dicloreto de dimetilestanho (DMDC) comparativamente às reações sem o uso de catalisador, na esterificação do ácido levulínico com etanol (EtOH) para produzir levulinato de etila. As reações foram conduzidas a 70, 80, 90 e 110 ° C em tempos de reação que variaram de 0,25 a 6h com proporções molares de AL/EtOH/CAT de x/y/z, em que x = 1, y = 4, 5 e 6 e z = 0,01 e velocidade de agitação de 1000 rpm. Os experimentos foram realizados em reatores de vidros fechados do tipo *vial*. A quantificação do ácido levulínico remanescente nas misturas reacionais foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os resultados foram expressos em termos de conversão (%) do AL. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e foi possível verificar as vibrações características de cada um. Os resultados demonstraram que o complexo organometálico triclororeto de butilestanho apresentou melhor atividade catalítica com conversão do AL de 92,2 % em 6 horas de reação, utilizando 1/6 de AL/EtOH conduzida a 110°C e 0,01 de catalisador. Tal eficiência pode estar associada ao aumento da acidez de Lewis no centro metálico devido à presença de substituintes eletronegativos, da temperatura e da proporção de álcool. A constante aparente de velocidade ($k_{ap} \times 10^3$) para a reação sem catalisador na proporção molar 1/6/0,01 de AL/EtOH/CAT foi estimada em 50,9 h⁻¹ enquanto que na presença do BTC nos mesmos parâmetros foi de 1135, 8 h⁻¹, um aumento de velocidade de 95,5 % ao processo. Quando comparadas as reações na ausência e na presença do BTC em diferentes temperaturas na proporção molar de 1/5/0,01, de AL/EtOH/CAT a energia de ativação foi estimada com redução de 21 %.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa, catálise, organoestânicos(IV), levulinato de etila, esterificação.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass represents an abundant and relatively low-cost renewable carbon resource that can be used to produce chemical inputs such as levulinic acid (LA). This ketoacid is a versatile platform for a wide variety of applications that can replace or complement fossil sources, which is desirable to improve global sustainability. Ester derivatives of levulinic acid can be developed as promising additives to oxygenate fuels, which not only increases the efficiency of the engine, but also decreases gas and particulate emissions. Thus, the present work aims to evaluate commercial tin (IV) based catalytic systems, including butylstannoic acid (BTA), butyltin trichloride (BTC), dibutyltin dichloride (DBDC) and dimethyltin dichloride (DMDC) compared to reactions without the use of catalyst, in the esterification of levulinic acid with ethanol (EtOH) to produce ethyl levulinate. The reactions were conducted at 70, 80, 90 and 110 °C for reaction times ranging from 0.25 to 6 h with AL/EtOH/CAT molar ratios of x/y/z, where x = 1, y = 4, 5 and 6 and z = 0.01 and stirring speed of 1000 rpm. The experiments were carried out in closed glass vial-type reactors. The quantification of the remaining levulinic acid in the reaction mixtures was performed by high performance liquid chromatography (HPLC) and the results were expressed in terms of conversion (%) of AL. The catalysts were characterized by absorption spectroscopy in the mid-infrared region with Fourier transform (FTIR) and it was possible to verify the characteristic vibrations of each one. The results showed that the organometallic complex butyltin trichloride showed better catalytic activity with AL conversion of 92.2 % in 6 hours of reaction using 1/6 AL/EtOH conducted at 110°C and 0.01 catalyst. Such efficiency may be associated with increased Lewis acidity at the metal center due to the presence of electronegative substituents, temperature and alcohol proportion. The apparent rate constant ($k_{app} \times 10^3$) for the reaction without catalyst at the molar ratio 1/6/0.01 = AL/EtOH/CAT was estimated to be 50.9 h⁻¹ while in the presence of the BTC at the same parameters was 1135.8 h⁻¹, an increase of 95.5 % to the process. When comparing the reactions in the absence and in the presence of BTC at different temperatures at a molar ratio of 1/5/0.01 = AL/EtOH/CAT, the activation energy was estimated to be reduced by 21 %.

KEY WORDS: biomass, catalysis, organotin(IV), ethyl levulinate, esterification.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas parciais dos componentes da biomassa lignocelulósica	22
Figura 2 - Diferenciação esquemática das vias para a produção dos produtos	24
Figura 3 - Conversão da biomassa via celulose em intermediários químicos	29
Figura 4 - Estrutura química do ácido levulínico	29
Figura 5 - Reatividade química do ácido levulínico	30
Figura 6 - Alguns derivados do ácido levulínico	31
Figura 7 - Reação de esterificação do ácido levulínico (direta) e hidrólise (inversa) catalisada por ácidos de Brønsted	32
Figura 8 - Mecanismo da esterificação do ácido levulínico para produzir etil levulinato catalisada por ácido de Brønsted	33
Figura 9 - Síntese de levulinatos de alquila a partir de vários reagentes provenientes da biomassa	37
Figura 10 - Diagrama de energia para uma reação genérica e o perfil da reação	39
Figura 11 - Pesquisa no Web of Science para os termos a) “levulinic” e b) “ethyl levulinate” comparando a quantidade de publicações por ano	46
Figura 12 - Ilustração do sistema utilizado para realização dos testes catalíticos	51
Figura 13 - Curva de calibração para quantificação do AL remanescente	52
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho médio para os complexos de Sn (IV): A = BTC, B = DMDC, C = BTA e D = DBDC	55
Figura 15 - Conversão (%) do AL a 70° C empregando BTA, DMDC, DBDC, BTC e reação sem catalisador com razão molar de 1/5/0,01 (AL/EtOH/CAT)	58
Figura 16 - Aspecto visual das misturas reacionais antes (A) e depois (B) da reação com BTA conduzidas a 70° C com razão molar AL/EtOH/CAT = 1/5/0,01	61
Figura 17 - Gráficos do ln AL (%) em função do tempo reacional (0-1h) com os diferentes catalisadores e na reação na ausência do catalisador, a 70° C na razão molar de 1/5/0,01 (AL/EtOH/CAT): A= Sem Cat, B= BTA, C= DMDC, D= BTC e E=DBDC	63

Figura 18 - Influência da temperatura reacional na conversão (%) do AL em reações conduzidas a 50, 70, 90 e 110° C utilizando proporção molar 5:1 de EtOH/AL em a) 1% de catalisador BTC em peso de AL e b) na ausência de catalisador.....	65
Figura 19 - Gráficos do ln AL (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes temperaturas na proporção de AL/EtOH de 1/5 na ausência do catalisador. Em a) sem catalisador e em b) com catalisador BTC 0,01	67
Figura 20 - Conversão do AL (%) empregando diferentes proporções molares de AL/EtOH sendo 1/4, 1/5 e 1/6 conduzidas a 110° C e em a) utilizando 0,01 de BTC e b) na ausência de catalisador	70
Figura 21 - Gráficos de ln de AL (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes proporções molares de AL/EtOH em que x/y sendo x = e y = 4, 5 e 6 na temperatura de 110°C a) reações na ausência de catalisador e b) com BTC	71
Figura 22 - Espectros na região do infravermelho médio do AL, solução-estoque e mistura reacional conduzida a 110° C utilizando BTC como catalisador e proporção molar 1/6 de AL/EtOH	73
Figura 23 - Espectros na região do infravermelho médio para levulinato de etila e diclorometano	74
Figura 24 - Cromatograma da análise em GC-MS referente ao levulinato de etila	75

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação dos ésteres de levulinato e aditivos de combustíveis oxigenados	34
Tabela 2 - Resumo dos diferentes catalisadores heterogêneos empregados na síntese dos ésteres de levulinato	41
Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza	49
Tabela 4 - Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV) empregados nas reações deste trabalho	50
Tabela 5 - Principais atribuições observadas nos espectros na região do infravermelho médio dos catalisadores	56
Tabela 6 - Conversão do ácido levulínico (%) detalhada em reações conduzidas a 70° C em diferentes tempos reacionais	58
Tabela 7 - Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) de conversão de AL conduzidas a 70° C e com razão molar 5:1 de EtOH/AL, relativas aos resultados de logaritmo natural de conversão (%) em função do tempo e R^2	62
Tabela 8 - Comparação dos valores de conversão (%) do ácido levulínico em reações conduzidas a 50, 70, 90 e 110° C utilizando proporção molar 5:1 de EtOH/AL na ausência e na presença de 1% de BTC	65
Tabela 9 - Valores da conversão do AL (%) empregando diferentes proporções molares de AL/EtOH sendo 1/4, 1/5 e 1/6 conduzidas a 110° C e utilizando 0,01 de BTC	70

Lista de Equações

Equação 1	52
Equação 2.....	54
Equação 3.....	54
Equação 4.....	62
Equação 5.....	62

Lista de siglas e abreviaturas

1,4-PDO	1,4-pentanodiol
^{119}Sn	isótopo do estanho
2-Me-THF	2-metiltetrahidrofurano
$(\text{CH}_2\text{O})_n$	fórmula geral do carboidrato
ACS	American Chemical Society
AL	ácido levulínico
ATR	reflexão total atenuada
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BTA	ácido butilestanóico
BTC	tricloreto de butilestanho
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CAS	Chemical Abstracts Service (serviços de resumos químicos)
CAT	catalisador
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
Co. Ltd.	company limited (companhia limitada)
COP-21	21ª Conferência das Partes
d.i.	diâmetro interno
DALA	ácido δ-aminolevulínico
DBDC	dicloro dibutilestanho
DCM	diclorometano
DMDC	dicloro dimetilestanho
DPA	ácido difenólico

EA	energia de ativação
EtOH	etanol
EUA	Estados Unidos da América
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FDCA	ácido furandicarboxílico
FI	fator de impacto
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
Funtec	Fundo de desenvolvimento técnico-científico Tecnópolis
GCAR	Grupo de Catálise e Reatividade Química
GC-MS	cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
GVL	gama-valerolactona
H	horas
H ₂	hidrogênio molecular
HCl	ácido clorídrico
HMF	5-hidroximetilfurfural
IEA	International Energy Agency (agência internacional de energia)
Inc.	Incorporated (incorporação)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (painel intergovernamental sobre mudanças climáticas)
IR	índice de refração
ISI	Institutos SENAI de Inovação
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
KBr	brometo de potássio
LLC.	Limited Liability Company (empresa de responsabilidade limitada)
LNBR	Laboratório Nacional de Biorrenováveis
Min	minutos
mm	milímetros
MMF	metoximetilfurfural
MOF's	Metal-Organic Frameworks (estruturas metalorgânicas)

MTBE	2-metóxi-2-metilpropano
NOx	termo genérico para óxidos de nitrogênio
NREL	National Renewable Energy Laboratory (laboratório nacional de energias renováveis)
ONU	Organização das Nações Unidas
P&D	pesquisa e desenvolvimento
PADIC	Plano de Inovação e Investimento da Indústria Química
PEF	polietileno furanoato
ppm	partes por milhão
RSC	Royal Society of Chemistry
Rpm	rotações por minuto
SBQ	Sociedade Brasileira de Química
Sn(IV)	estanho (IV)
SOx	termo genérico para óxidos de enxofre
TAME	2-metóxi-2-metilbutano
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Considerações Iniciais	20
3.2 Biomassa	21
3.3 Biorrefinaria, Química Verde e Sustentabilidade	23
3.3.1 Conversão da biomassa lignocelulósica: formação do ácido levulínico	28
3.4 Ácido Levulínico	29
3.4.1 Reação de esterificação do AL.....	32
3.5 Ésteres de Levulinato	34
3.6 A Catálise e Sua Importância	38
3.6.1 Catalisadores utilizados na esterificação do AL.....	40
3.6.2 Uma nova proposta: catalisadores baseados em Sn(IV)	43
3.7 Breve prospecção científica sobre o AL, levulinato de etila e Sn(IV)	45
4 METODOLOGIA	49
4.1 Caracterização dos catalisadores	49
4.2 Reagentes, solventes e catalisadores utilizados	49
4.3 Testes catalíticos	50
4.4 Quantificação do ácido levulínico remanescente	51
4.5 Caracterização do levulinato de etila	53
4.6 Dados matemáticos para determinação dos cálculos cinéticos	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 Caracterização dos catalisadores	55

5.2 Testes catalíticos	56
5.2.1 Influência da natureza dos catalisadores e critérios de escolha dos parâmetros reacionais iniciais	56
5.2.2 Influência da temperatura reacional	64
5.2.3 Influência da proporção molar AL/EtOH	69
5.2.4 Confirmação da formação do AL	72
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	76
6.1 Considerações finais	76
6.2 Perspectivas	77
REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo energético e de produtos químicos, ocasionado pelo aumento populacional e de acessibilidade aos meios de transportes, assim como a perspectiva de esgotamento dos recursos fósseis, nos leva a buscar alternativas de fontes de matérias-primas para compor a matriz energética mundial, a partir das fontes renováveis. Então, para reduzir a dependência do petróleo e carvão e também as emissões de carbono fóssil, houve um esforço de longo prazo da pesquisa científica para compreender os processos de conversão da biomassa lignocelulósica em combustíveis e produtos químicos (CHRISTENSEN et al., 2011).

Diante dessa situação, o uso de insumos verdes, que podem pelo menos substituir ou minimizar o uso de matérias-primas provenientes do petróleo, tem se tornado promissor para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas (SILVA et al., 2017). Logo, as biorrefinarias desempenham papel importante na conversão da biomassa, pois por meio de várias rotas sintéticas, são produzidas substâncias de alto valor agregado e interesse industrial (DEUSS et al, 2014; LEAL et al., 2018a).

Um dos processos realizados no escopo da biorrefinaria é a conversão da biomassa lignocelulósica, que envolve um pré-tratamento de despolimerização da celulose, tornando-a suscetível à hidrólise ácida, a partir da qual são geradas as unidades monoméricas de glicose, que posteriormente são transformadas em vários produtos intermediários, entre eles o ácido levulínico (AIDA et al., 2007; ANTONETTI et al., 2016; MORONE et al., 2015; YAN & JARVES, 2015; LEAL et al., 2018b).

O ácido levulínico (AL) é um cetoácido e isso o torna uma plataforma química versátil, constituindo um bloco de construção na obtenção de diversos produtos. (MIKA et al., 2018; DÉMOLIS et al., 2014). Merecem destaque os ésteres de levulinato, os quais podem ser produzidos por várias rotas utilizando diferentes substratos provenientes da biomassa. Porém, por meio da esterificação do ácido levulínico há formação minimizada de subprodutos, o que ocasiona aumento do rendimento ao produto desejado (AHMAD et al., 2016; SIGNORETTO et al., 2019).

Pesquisas recentes demonstram algumas aplicações para os ésteres de levulinato, entre eles solventes, plastificantes e aromatizantes (CIRUJANO et al., 2015; POPOVA et al., 2018; FERNANDES et al., 2012). Porém, a aplicação mais

atraente é como aditivo de combustível (LAWAN et al., 2019; WANG et al., 2012; CLIMENT et al., 2013). Inúmeras vantagens são apresentadas para esta aplicação, mas pode-se destacar a necessidade do desenvolvimento de combustíveis menos poluentes, pois a adição de compostos oxigenados gera combustão completa, o que diminui a emissão de gases e material particulado. Além disso, pode melhorar o funcionamento dos motores principalmente em ambientes de clima frio, devido ao seu baixo ponto de congelamento, sugerindo ser um componente anticongelante (LEI et al., 2013; JOSHI et al., 2011; BADGUJAR et al., 2020).

A esterificação do ácido levulínico é relatada com o uso de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, nanotubos de carbono, resinas sulfônicas, heteropoliácidos, óxidos metálicos sulfatados, nanopartículas metálicas, líquidos iônicos, fluídos supercríticos, MOF's, entre outros (PASQUALE et al., 2012; LI et al., 2012; YAN et al., 2013; MAHERIA et al., 2013; OLIVEIRA & SILVA, 2014; PILEIDES et al., 2014; YANG et al., 2018). Porém, muitos desses catalisadores são onerosos, podem apresentar lixiviação e até mesmo podem não demonstrar bom desempenho. É também relatado, o uso de catalisadores ácidos de Brønsted, tais como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e o ácido orgânico p-toluenossulfônico. Entretanto, são inconvenientes pois causam corrosão nos reatores, possíveis descartes inadequados no meio ambiente, sendo necessário realizar neutralização e etapas de purificação (YANG & TANG, 2019; PASHA et al., 2019).

Buscando resolver tais desafios, é desejável a substituição desses sistemas catalíticos por outros que apresentem boa eficiência catalítica com conversões e rendimentos satisfatórios e que já sejam estudados e utilizados em rotas de biorrefinaria. Apesar de já serem empregados na conversão de carboidratos (DOS SANTOS et al., 2013; DOS SANTOS et al., 2015), na obtenção de ésteres por (trans)esterificação (MENEGETTI & MENEGETTI, 2015; DE MENDONÇA et al., 2009; DA SILVA, et al., 2012; SERRA et al., 2011; FERREIRA et al., 2007; BRITO et al., 2012), na hidrólise de triacilglicerídeos (DA SILVA et al., 2016) e na síntese de poliuretanas (SUAREZ et al., 2007), os complexos de estanho(IV) não foram relatados como catalisadores, até o presente momento, na esterificação do ácido levulínico.

Portanto, o presente trabalho busca avaliar diferentes parâmetros (influência do ligante coordenado ao centro do metal, tempo de reação, temperatura e agente de alcoólise) à atividade catalítica, no intuito de estimar o potencial dos catalisadores baseados em Sn(IV) para a reação de esterificação do ácido levulínico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar sistemas catalíticos a base de estanho (IV) em reações de esterificação do ácido levulínico livre de solvente, empregando diferentes parâmetros reacionais, para a obtenção de ésteres de levulinatos.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar potenciais complexos organoestânicos(IV) para catalisar as reações de esterificação;
- Caracterizar os sistemas catalíticos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar o efeito das variáveis de processo (temperatura, catalisador, tempo e razão molar AL/EtOH) sobre a conversão do ácido levulínico;
- Determinar a conversão reacional, via a quantificação do ácido levulínico remanescente, empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Estudar o perfil cinético dos diferentes catalisadores selecionados nas reações de esterificação;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações Iniciais

Atualmente, a matriz energética mundial é baseada em recursos fósseis como o petróleo, o gás natural e o carvão (80%) (IEA, 2019), o que significa que o mundo ainda é dependente dessas fontes para prover suas necessidades de energia e produtos químicos. Contudo, os mesmos não são renováveis e causam danos ao meio ambiente, pois emitem gases que geram o efeito estufa e conseqüentemente ocasionam o aquecimento global, entre outros problemas (IPCC, 2019). Assim, surge a necessidade da mudança na matriz energética mundial, não só por questões ambientais, mas também por instabilidades econômicas (crises do petróleo), geopolíticas e discussões acerca da finitude do petróleo (KREWITT et al., 2007).

Buscando diminuir ou até substituir essas fontes, alternativas energéticas renováveis como a solar, eólica, hidráulica e biomassa passassem a ser exploradas. Esta última, além de produzir energia também pode ser utilizada para obter insumos químicos e biocombustíveis, sendo uma candidata no suprimento da demanda de combustíveis no planeta (JOHANSSON et al., 2010; XUE et al., 2019).

Esforços da sociedade, da pesquisa científica e dos governos estimulados a diminuir as problemáticas ambientais e a dependência dos combustíveis fósseis, realizaram acordos internacionais sobre o meio ambiente: Conferência de Estocolmo (1972), Protocolo de Kyoto (1997), Acordo de Copenhague (2009), Emenda de Doha (2012) e Acordo de Paris (2015). A partir desse último foi lançada a Agenda 2030 (ONU) com metas para o mundo alcançar um desenvolvimento sustentável. Entre os objetivos da agenda está o uso de recursos renováveis que corrobora com os Princípios da Química Verde cunhados por Anastas e Warner em 1998. Além disso, incentivos e investimentos em desenvolvimento tecnológico, inovação e sustentabilidade, assim como legislações ambientais mais rígidas têm sido debatidas, aplicadas e praticadas.

Ainda em 2015 na Conferência das Partes (COP-21) da Convenção-Quadro da ONU sobre Mudanças Climáticas, cada país tinha uma contribuição nacionalmente determinada, no qual o Brasil apresentou o compromisso de aumentar a participação de bioenergia na matriz energética brasileira para aproximadamente 18% até 2030.

Diante disso, a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), foi instituída pela Lei 13.576/2017, com o objetivo de estabelecer metas nacionais anuais para o setor de combustíveis, de forma a incentivar o aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do país (BRASIL, 2017).

A União Europeia estabeleceu um plano, no qual cada Estado membro deve garantir a participação de pelo menos 10% de energia renovável em combustíveis de transporte até 2020 e instituiu uma meta de participação energética renovável mínima de 27% para garantir futuras demandas de energia até 2030 (BADGUJAR et al., 2020).

Em 2004, o Departamento de Energia dos EUA compilou um relatório fixando pontos a serem alcançados para uma transição de produtos provenientes de fósseis a renováveis, o qual deu origem a uma lista com os principais produtos químicos de maior valor agregado, provenientes da plataforma de base biológica, sendo potenciais candidatos da biomassa. E entre tais produtos, ácido levulínico foi destacado como um candidato intermediário na síntese de aditivos e combustíveis (NREL, 2004).

Desde então, as pesquisas sobre a conversão catalítica de biomassa e derivados em produtos químicos e combustíveis resultou num aumento anual de 20% no número de publicações sobre o assunto (BESSON et al., 2014). Percebe-se o engajamento a nível global e assim, espera-se que utilização da biomassa e o desenvolvimento das biorrefinarias para a produção de biocombustíveis e insumos químicos, sejam ferramentas promissoras para resolver esses problemas apresentados, contribuindo com o desenvolvimento sustentável.

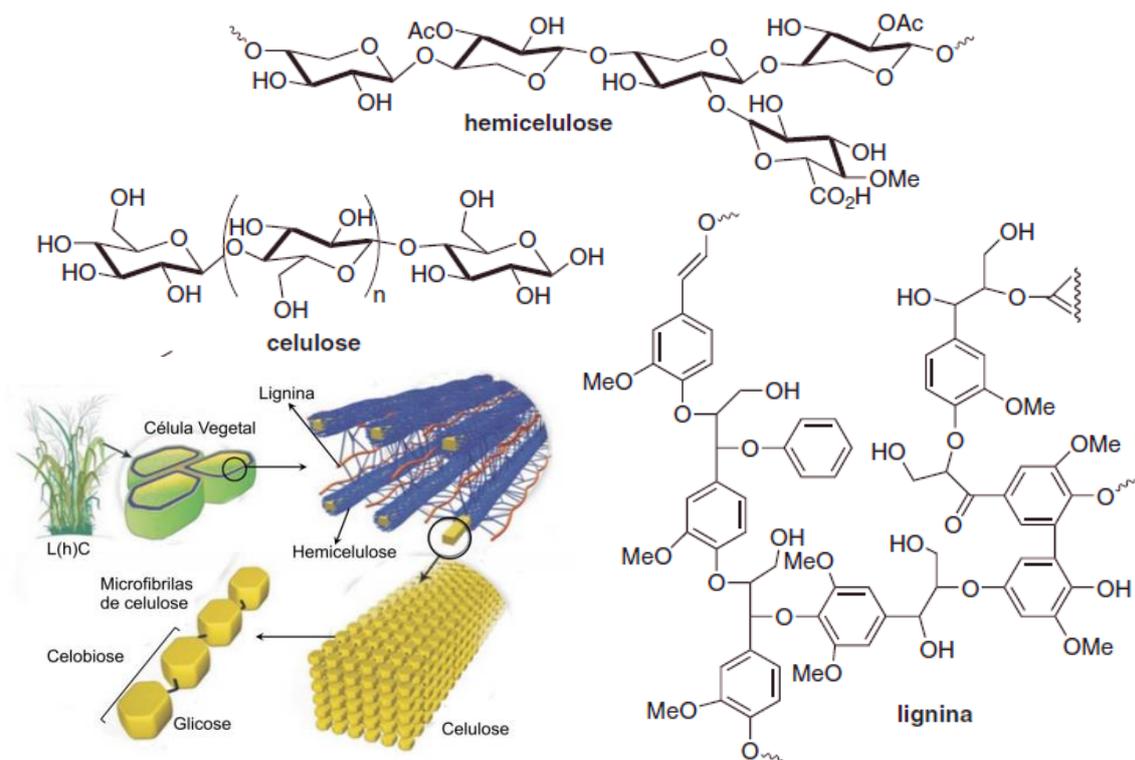
3.2 Biomassa

A biomassa é definida como qualquer matéria-prima orgânica renovável que pode ser transformada em insumos químicos, combustível e energia. É rica em carboidratos que podem ser transformados em um amplo *portfólio* de moléculas de interesse industrial, e isso tem gerado o desenvolvimento de novas estratégias químicas e catalíticas para sua valorização (MORONE et al., 2015).

A biomassa lignocelulósica (Figura 1) presente nas paredes das células vegetais consiste de elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre em menor proporção (GUEDES et al., 2010). Ela é composta principalmente por: i) celulose como homopolímero de unidades de glicose com ligações β (1-4) glicosídicas, ii) hemicelulose como um heteropolímero composto de xilose, manose,

galactose, ramnose e arabinose, iii) lignina como heteropolímero aromático amorfo classificado como polifenol e monômeros com unidades de fenilpropano substituídas e iv) uma pequena porção de sais orgânicos, aminoácidos, proteínas, terpenos, lipídeos, vitaminas, carotenoides, alcaloides, pigmentos e flavorizantes (FERREIRA & ROCHA, 2009; RODRIGUES, 2011; KANG et al., 2018; MIKA et al., 2018; PILEIDIS & TITIRICI, 2016; ALONSO et al., 2010).

Figura 1 - Estruturas parciais dos componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de FERREIRA & ROCHA, 2009; SANTOS et al., 2012.

O material lignocelulósico é de baixo custo, acessível globalmente e com disponibilidade suficiente para substituir uma parcela significativa das matérias-primas não renováveis. O que antes era considerado lixo, desperdício ou utilizado para queima no setor industrial, no fornecimento de calor ao processo, pode ser uma alternativa valiosa na obtenção de materiais funcionais (XUE et al., 2019). No Brasil, sua utilização é atrativa, visto que a posição do país é privilegiada com grande extensão territorial, clima favorável, solo de qualidade e recursos hídricos disponíveis (FERREIRA et al., 2013), fazendo com que a produção de resíduos lignocelulósicos seja volumosa (cerca de 330 milhões de toneladas ao ano). Além disso, o Brasil pode

desenvolver suas próprias tecnologias para direcioná-los à cadeia produtiva de biocombustíveis (VAZ JÚNIOR, 2017).

Importante salientar que existe um debate entre biomassa comestível *versus* não comestível muito pertinente, pois a sua utilização não deve desestabilizar outras cadeias de suprimento, principalmente a alimentar (MARION et al., 2017; WILSON et al., 2014).

Em relação à composição elementar, existem algumas diferenças entre recursos fósseis e recursos de base biológica que, neste último, é demonstrado pelo alto teor de oxigênio (que pode chegar até 40%), baixo teor de enxofre e maior funcionalização das moléculas (DEUSS et al., 2014; MIKA et al., 2018; JONG & JUNGMEIER, 2015).

A biomassa vegetal tem grande potencial energético e é a única fonte de carbono renovável comparável e equivalente ao petróleo (SERRANO-RUIZ et al., 2011; YAN et al., 2015). Seu processo de produção ocorre por reações fotossintéticas, em que a energia solar é disponibilizada para a planta e juntamente com o gás dióxido de carbono e água produz os carboidratos $(CH_2O)_n$ e gás oxigênio. O processo torna-se cíclico com um mecanismo de compensação: as emissões de CO_2 são continuamente utilizadas pelas plantas para produzir biomassa (FERREIRA et al., 2013; MIKA et al., 2018; HUBER et al., 2006; SHELDON, 2016a).

Portanto, fazer uso desse recurso sustentável e naturalmente abundante (produção anual estimada em 170 bilhões de toneladas ao ano, desses apenas 3% é utilizada pelos humanos para fins alimentares e não alimentares) é de grande importância na busca por um futuro sustentável, onde o desenvolvimento das biorrefinarias se torna um grande desafio mundial (ZHANG et al., 2017; BADGUJAR et al., 2020; RACKEMANN & DOHERTY, 2011).

3.3 Biorrefinaria, Química Verde e Sustentabilidade

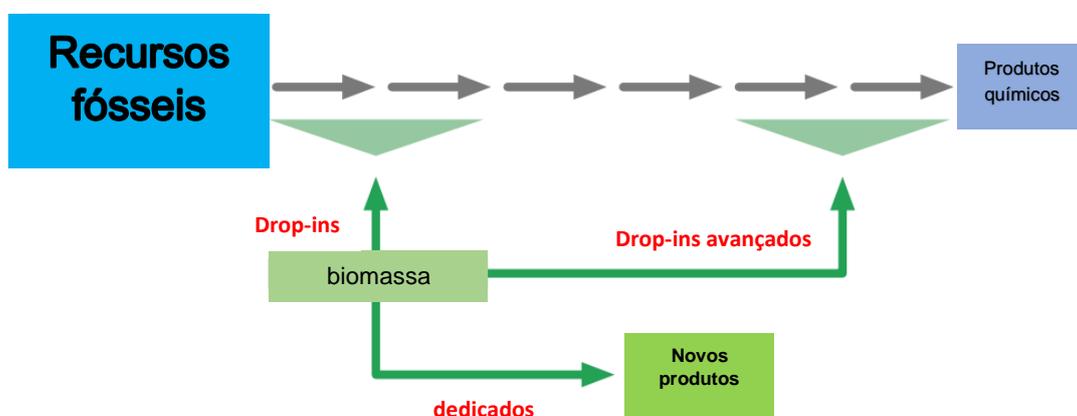
A sustentabilidade tem se tornado palavra de ordem no século XXI, um imperativo global que vem promovendo as biorrefinarias como solução nesse cenário de “esverdeamento” na fabricação de produtos químicos e combustíveis. Conceitos relativamente novos como biorrefinaria, química verde e desenvolvimento sustentável vem estimulando e promovendo a química renovável que se baseia na utilização da biomassa como matéria-prima. Ambos os conceitos se complementam e criam uma

sinergia, principalmente em relação a minimização de resíduos e impactos ambientais, gerando uma economia circular (DE JESUS, 2019). O mercado mundial de insumos químicos é estimado em US\$ 100 bilhões de dólares por ano, dos quais apenas 3% desse valor está relacionado a produtos derivados da biomassa (VAZ JÚNIOR, 2017).

O conceito da Química Verde embasada na Lei de Prevenção da Poluição dos EUA em 1990, fez aumentar a procura pelos produtos verdes, que não só oferecem oportunidades de novas tecnologias, empregos e uma melhora gradual ao meio ambiente, mas também desafios relacionados aos preços de mercado para que os produtos se tornem competitivos. É visado pelos países uma independência econômica, pois não estariam mais sujeitas as flutuações de mercado ao preço do petróleo (ALVIM et al., 2014).

Embora o uso da biomassa represente um avanço, existem percalços relacionados ao seu processamento, pois muitas rotas diferentes fornecem uma ampla variedade de insumos (DÉMOLIS et al., 2014). Por isso, Mika e colaboradores (2018) defendem que estratégias podem ser aplicadas como a *drop-in*¹ que converte a biomassa em produtos químicos semelhantes aos petroquímicos. Já Esposito & Antonietti (2015) explicam que a biorrefinaria deve fornecer novos blocos de construção não convencionais a fim de preparar novos materiais, não competindo assim com os petroquímicos, sendo inovadores, denominados de produtos emergentes ou dedicados (CARUS et al., 2017), vide Figura 2.

Figura 2 - Diferenciação esquemática das vias para a produção dos produtos



Fonte: Adaptado de CARUS et al., 2017

¹ Termo geralmente utilizado para produtos químicos *commodities*. Enquanto que os drop-ins avançados ou inteligentes se aplicam a *commodities* de menor volume (insumos químicos de especialidade).

Essa segunda abordagem é preferível a longo prazo e exige uma multidisciplinaridade entre ciências biológicas, químicas, físicas, econômicas, sociais e tecnológicas, para que rotas sejam elaboradas e estabelecidas nas biorrefinarias.

Segundo Waal & Jong (2016), o sucesso das moléculas *drop-in* depende principalmente da concorrência de preços com os produtos petroquímicos equivalentes e, no caso das moléculas com novas funcionalidades, seu sucesso depende de critérios de desempenho.

Felizmente, muitos pesquisadores têm direcionado esforços em colaborar com a transformação da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e produtos químicos, seja pelo desenvolvimento de catalisadores ou propostas de síntese que possam ser implementadas nas biorrefinarias para lidar com a urgente demanda energética (YU et al., 2019).

Segundo a Agência Internacional de Energia (2013), biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos químicos comercializáveis e energia. Uma biorrefinaria pode usar todos os tipos de biomassa provenientes da silvicultura, agricultura, aquicultura, resíduos industriais e domésticos, culturas agrícolas, resíduos orgânicos provenientes de plantas e animais, resíduos florestais (madeira), biomassa aquática (algas e algas marinhas) e etc. Mas biorrefinaria não é um conceito novo, pois muitas tecnologias tradicionais de conversão de biomassa como usina de açúcar e álcool, indústrias de amido e celulose e processos oleoquímicos podem ser considerados biorrefinarias (JONG & JUNGMEIER, 2015).

De acordo com Kamm & Kamm (2004) e Kamm et al. (2006) as biorrefinarias podem ser classificadas segundo:

- Seu *status* de implementação tecnológica: convencionais e avançadas; biorrefinarias de primeira, segunda e terceira geração;
- Os tipos de matéria-prima utilizadas: oleoquímica, lignocelulósica, recursos marinhos, etc.
- Os tipos de intermediários produzidos: açúcares, gás de síntese, etc;
- Os principais tipos de processos de conversão aplicados: termoquímica, bioquímica, quimio-catalíticas, etc.

Com relação à classificação, os processos termoquímicos, pelo fato de requererem maior quantidade de energia, não são preferíveis pela indústria, exceto

pela gaseificação para geração de CO e H₂, os quais são utilizados em rotas sintéticas como precursores do processo Fischer-Tropsch (GOMES, 2013; VAZ JÚNIOR, 2017).

Um dos processos de conversão da biomassa mais utilizados, que recebem investimentos P&D, é o quimio-catalítico, como a conversão por meio da hidrólise ácida, por exemplo. Um desses métodos (Processo Biofine) ocorre em temperaturas moderadas demandando menor custo e gasto energético consistindo em uma etapa eficaz para produzir moléculas de interesse industrial a partir da biomassa (GOMES, 2013; SIGNORETTO et al., 2019).

Algumas empresas surgiram com o foco na transformação do material lignocelulósico por meio da hidrólise ácida como a *Blue-Fire Renewables* que utiliza resíduos celulósicos (madeira, palhas de arroz e trigo) para produzir bioetanol. A *Virdia Inc.* desenvolve tecnologias de extração dos componentes da biomassa lignocelulósica para produzir carboidratos. A *Renmatix* realiza recuperação seletiva de pentoses da hemicelulose e hexoses da celulose (TUCK et al., 2012). Além dessas pode-se destacar também *Avantium Chemicals BV*, *Biofine Internacional Inc*, *Dupont*, *GF Biochemicals* e *Sigma-Aldrich GF Biochemicals* que produzem AL e derivados em escala comercial diretamente da hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica (HAYES & BECER, 2020). Vale ressaltar que a maioria das plantas comerciais, que produzem ácido levulínico e derivados, utilizam a tecnologia Biofine (MORONE et al., 2015).

Empresas chinesas também se destacam na produção do AL, são elas: *Hebei Langfang Triple Well Chemicals Co. Ltd.*, *Hebei Shijiazhuang Worldwide Furfural & Furfuryl Alcohol Furan Resin Co. Ltd.*, *Jiangsu Yancheng China Flavor Chemicals Co. Ltd.*, *Shijiazhuang Pharmaceutical Group*, *Ouyi Pharmaceutical Co. Ltd.*, e *Shanghai Apple Flavor & Fragrance Co. Ltd* (WAAL & JONG, 2016).

Algumas indústrias já consolidadas no mercado passaram a produzir insumos químicos verdes como a *Dow Chemical Company* e a *Solvay Group – Rhodia* que produzem e utilizam etileno “verde”, onde essa última empresa fabrica polivinilcloro (PVC) a partir do etileno (BOZELL & PETERSEN 2010). As empresas *Rennovia Inc.* e *Rivertop Renewables Inc.* produzem em escala piloto os ácidos glucônico, glucárico, adípico, e o composto 1,6-hexanodiol por oxidação da glicose (CHATTERJEE et al., 2015). Outras empresas também são citadas como a *Green Future SRL*, *BioMetrics Inc.*, *Segetis* e *Tate & Lyle* (FILIZ et al., 2017; CHUNG et al., 2015), essa última com patentes depositadas sobre conversão do ácido levulínico.

Por sua vez, a *Licella*, empresa australiana, desenvolveu um catalisador para converter palha de milho e de cana-de-açúcar em biocarvão e bio-óleo. A partir desse bio-óleo obtido no processo pode ser produzido biocombustíveis (TUCK et al., 2012). Existem mais de 40 biorrefinarias em funcionamento na Europa, que têm seus projetos financiados pela União Europeia para utilização de matérias-primas lignocelulósicas (HASSAN et al., 2019). Chen e colaboradores (2016) compilaram uma lista de biorrefinarias que produzem álcool de segunda geração nos EUA.

A *Avantium Chemicals* produz metoximetilfurfural (MMF) que é posteriormente convertido em ácido furandicarboxílico (FDCA), um dos dois componentes básicos de base biológica para obter o polímero (PEF) polietileno furanoato, possível substituinte do polietileno tereftalato (PET) (WAAL & JONG, 2016).

No Brasil, o baixo custo da cana-de-açúcar no país, a oscilação dos preços do petróleo, o clima e o solo favoráveis aumentou o interesse pela desidratação do etanol para a produção de etileno. A empresa brasileira Braskem, a maior produtora de plásticos do Brasil, produz polietileno verde *I'm greenTM* com capacidade de 200 mil t.ano⁻¹ (CHATTERJEE et al., 2015; BOZELL; PETERSEN 2010). Pode-se destacar também a GranBio que desenvolve biotecnologia para converter a biomassa lignocelulósica da cana-de-açúcar por meio de processamento enzimático em bioetanol e a CiBiogás que é uma instituição científica, tecnológica e de inovação que desenvolve ações de gestão de resíduos orgânicos pela biodigestão anaeróbica de resíduos para produção biogás e biometano, para serem utilizados como fonte de energia renovável.

Nos últimos dez anos recursos vem sendo investidos para a produção de produtos químicos renováveis no Brasil e várias iniciativas merecem destaque, tais como: investimentos do BNDES, via o Fundo Tecnológico (Funtec), para desenvolvimento de produtos da biomassa; investimentos do BNDES e da Finep via o Plano de Inovação e Investimento da Indústria Química (PADIC); tecnologias e produtos da química verde para o Brasil pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE); criação de centros de pesquisa como o Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) e do Centro Nacional de Pesquisa em Agroenergia da Embrapa (Embrapa Agroenergia); criação dos Institutos SENAI de Inovação (ISI) para pesquisas em química verde e biossintéticos; realização de eventos como Simpósio Nacional de Biorrefinarias da Embrapa, a conferência de química verde da IUPAC e os encontros da Escola Brasileira de Química Verde; e esforços da SBQ com um

fascículo especial de Química Nova em 2009 dedicado à exploração de recursos naturais pela academia e pela indústria (VAZ JÚNIOR, 2017).

Desse modo, o Brasil encontra-se relativamente bem posicionado no cenário mundial da química renovável.

3.3.1 Conversão da biomassa lignocelulósica: formação do ácido levulínico

Uma das principais razões pelas quais o AL é importante para a química sustentável é a possibilidade de sua produção em escala industrial a partir da biomassa lignocelulósica.

A conversão da biomassa lignocelulósica consiste na despolimerização e hidrólise ácida da celulose, no qual a glicose torna-se susceptível para a reação de isomerização formando a frutose, depois a frutose é desidratada produzindo o hidroximetilfurfural (HMF) e este é reidratado obtendo os ácidos orgânicos fórmico e levulínico (DONATE, 2014), vide Figura 3. Esse processamento foi desenvolvido pela *Biofine Renewables LLC Co.* que utiliza dois reatores: no primeiro a biomassa é hidrolisada em HMF utilizando catalisador ácido mineral (1-4%) em 200-230° C e pressão de 20-25 bar. O HMF é transferido para o segundo reator com temperatura de 190-220° C e pressão de 10 a 15 bar, resultando em AL recuperado com cerca de 60% de rendimento (BESSION et al., 2014; YAN et al., 2015; MORONE et al., 2015).

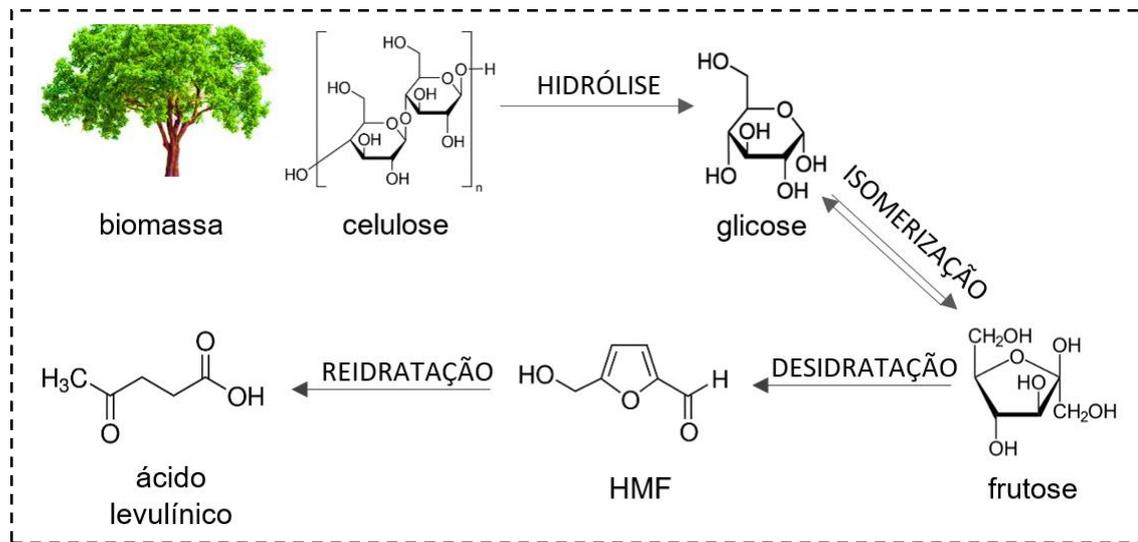
Além disso, o AL pode ser formado a partir da hemicelulose em que a xilose é desidratada a furfural, que posteriormente é hidrogenado (reduzido) à álcool furfurílico e por fim, pela abertura do anel, a formação do ácido levulínico (LIGUORI et al., 2015; TIONG et al., 2018).

No entanto, sob condições severas os produtos intermediários de ambas rotas (via celulose ou hemicelulose), pode reagir com açúcares remanescentes e formar os produtos de decomposição, denominados huminas (TIONG et al., 2018).

Outras rotas sintéticas também são citadas, como por exemplo, Qi e colaboradores (2018) relataram a produção de AL e HMF diretamente do melaço da cana-de-açúcar utilizando catalisadores ácidos minerais, porém apresentou baixa seletividade requerendo um pré-tratamento do melaço.

A rota petroquímica para produção do AL foi citada por Rackemann & Doherty (2011) e Waal & Jong (2016), utilizando anidrido maleico, porém relataram que essa síntese é onerosa se comparada com a produção a partir da biomassa lignocelulósica.

Figura 3 - Conversão da biomassa via celulose em intermediários químicos

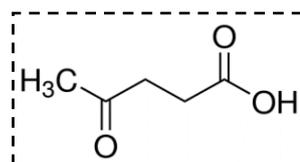


Fonte: Autora, 2020.

3.4 Ácido Levulínico

O AL conhecido como ácido β -acetilpropiónico, ácido 4-oxovalérico, ácido γ -cetovalérico e ácido 4-oxopentanoico pela IUPAC (CAS 123-76-2), possui fórmula de Hill $C_5H_8O_3$ e fórmula química $CH_3COCH_2CH_2COOH$, massa molar $116,2 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade $1,14 \text{ g.mL}^{-1}$, pKa 4,5, ponto de ebulição entre $245\text{-}246^\circ \text{ C}$, ponto de fusão entre $33\text{-}35^\circ \text{ C}$ e índice de refração de 1,47 (ZHANG et al., 2012; YAN et al., 2015). Considerado um bloco de construção C-5, pode ser classificado como um ácido carboxílico de cadeia curta, possuindo aroma adocicado e cor levemente amarelada, é solúvel em água e solventes orgânicos polares (OMORUYI et al., 2016; MORONE et al., 2015).

Figura 4 - Estrutura química do ácido levulínico



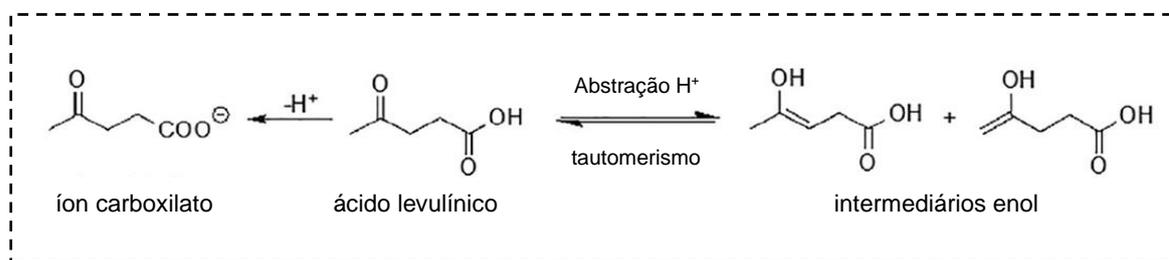
Fonte: autora, 2020

Ao analisar a estrutura do AL (Figura 4), a ligação dupla oxigênio-carbono possui uma forte polaridade, pois o átomo de oxigênio tem uma capacidade de atração

de elétrons quando comparado ao átomo de carbono, no qual os elétrons da ligação π são transferidos para o oxigênio eletronegativo, conduzindo à formação de uma carga parcial positiva no átomo de carbono, tornando-se um centro eletrofílico (susceptível ao ataque nucleofílico), que desempenha um papel importante em reações químicas. Devido ao efeito receptor de elétrons no átomo de oxigênio da carbonila, esse ácido tem constantes de dissociação maiores que um ácido orgânico saturado comum (ZHANG et al., 2012; OMORUYI et al., 2016).

Além disso, ele produz isômeros enol, por tautomeria, que são reativos após a abstração de um próton adjacente. O próton ácido do grupo carboxílico é facilmente desprotegido formando um íon carboxilato, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Reatividade química do ácido levulínico



Fonte: adaptado de OMORUYI et al., 2016

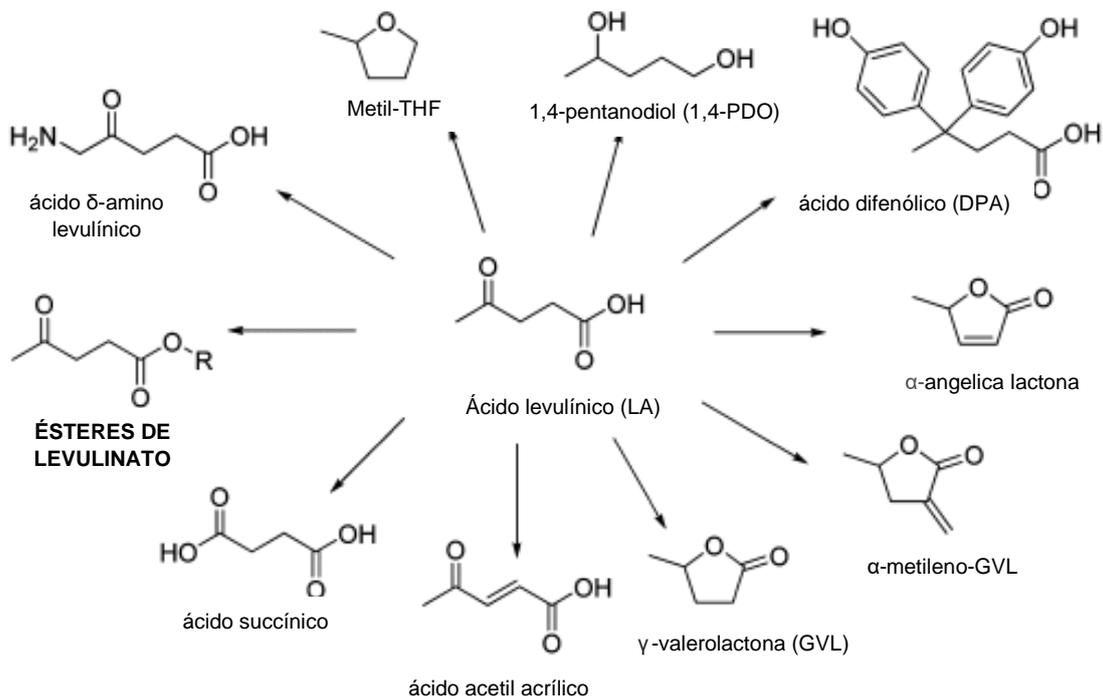
O AL foi observado e descrito pela primeira vez por Mulder em 1840 como produto da degradação da sacarose na presença de ácidos minerais, mas só foi nomeado como AL em 1875 por Grote. Tal nome é relacionado com a levulose (frutose), pois apresenta aroma semelhante (MIKA et al., 2018; YAN et al., 2015). Em 1940 foi realizada a primeira produção em escala comercial de AL nos EUA por *AE Staley Manufacturing Company* (hoje *Tate & Lyle Ingredients Americas LLC*) utilizando uma autoclave (MORONE et al., 2015; FANG & HANNA, 2002).

A Agência Internacional de Energia (AIE), que representa 28 países no mundo, reconhece o AL como biomolécula, destacando sua importância e potencial como produto químico plataforma. Estima-se que o valor de mercado global do AL atingiu US\$ 27,6 milhões em 2019 e deve aumentar para US\$ 36,6 milhões até 2025, sendo notável que existe um mercado considerável e crescente (HAYES & BECER, 2020).

O AL é um cetoácido, pois possui funções ácido carboxílico e cetona, o que melhora sua reatividade permitindo sua transformação catalítica pela coordenação a

centros metálicos, fornecendo uma ampla variedade de produtos de interesse industrial e valor agregado, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Alguns derivados do ácido levulínico



Fonte: Adaptado de ADELEYE et al., 2019

Esses produtos podem ser obtidos por várias rotas sintéticas como halogenação, hidrogenação, esterificação, oxidação, condensação, e etc. Por exemplo, o levulinato de cálcio utilizado como fármaco no tratamento da tuberculose e um potencializador da nutrição alimentar. Quanto as aplicações na agricultura, o ácido δ-aminolevulínico (DALA) se torna um potencial herbicida de amplo espectro sendo um desfolhante; e pesquisas recentes reportam seu uso no tratamento contra o câncer. Vale salientar que o DALA é sintetizado biologicamente por células animais, vegetais e bacterianas (MORONE et al., 2015). O levulinato de potássio é um inseticida eficaz e o ácido-2-metil-3-indolacético obtido do AL é um composto utilizado no crescimento das plantas (YAN et al., 2015).

Na indústria alimentícia, o AL e seus derivados como alfa-angelicalactona e gama-valerolactona (GVL) podem ser usados como aditivos alimentares, sendo aromatizantes e até mesmo utilizados na indústria do tabaco e cigarro para atenuação do aroma. O GVL também pode ser usado como solvente verde em combustíveis e

bloco de construção quiral para síntese farmacêutica. O ácido difenólico (DPA) é cogitado como um potencial substituto menos tóxico do bisfenol A, um material primário para síntese de resinas e policarbonatos. O 1,4-pentanodiol (1,4-PDO) possui aplicação para produção de poliésteres biodegradáveis, já o 2-metiltetrahidrofurano (2-Me-THF) surge como uma alternativa verde para ser utilizado como componente aditivo da gasolina (OMORUYI et al., 2016; HAYES & BECER, 2020).

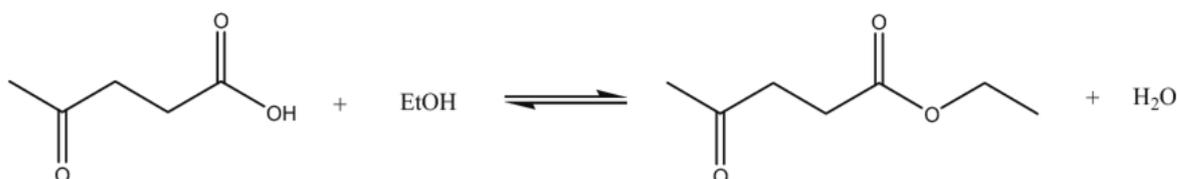
Essas e outras aplicações também são verificadas para o AL e seus derivados, que podem ser empregados como materiais plastificantes, surfactantes, solventes, amaciantes, emulsificantes, lubrificantes, adsorventes, tintas e revestimentos, na nutrição animal e como aditivos de combustível, por exemplo, os ésteres de levulinato (ZHANG et al., 2012; JOSHI et al., 2011; MORONE et al., 2015), pois como o ácido levulínico tem baixa solubilidade em hidrocarbonetos, sua derivatização é necessária para se tornar um combustível ou aditivo e um grupo que se destaca são os ésteres de levulinatos.

3.4.1 Reação de esterificação do AL

Na Figura 7 está apresentado um esquema geral de uma reação de condensação conhecida como esterificação, na qual o ácido carboxílico reage com um álcool formando um éster e eliminando água. Esta reação é um dos métodos mais utilizados em processos industriais para a obtenção de ésteres, sendo um exemplo clássico de reação reversível (SOLOMONS & FRYHLE, 2012).

Em 1895, Fischer e Speier constaram que era possível a obtenção de ésteres por meio dessa rota sintética e por isso ficou conhecida como esterificação de Fischer (COSTA et al., 2004).

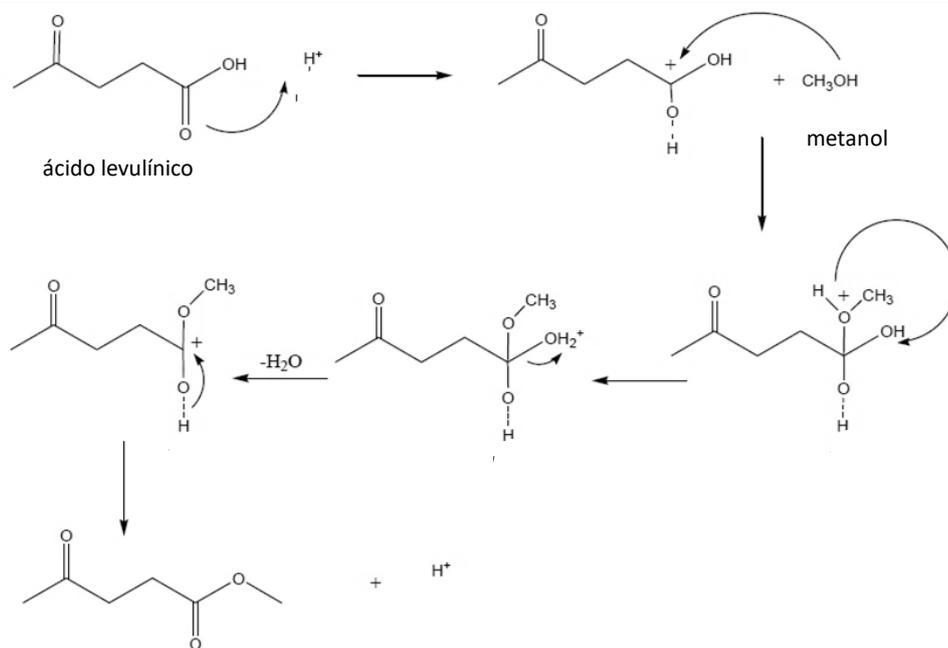
Figura 7 - Reação de esterificação do ácido levulínico (direta) e hidrólise (inversa) catalisada por ácidos de Brønsted



Fonte: adaptado de RAMLI et al., 2017

De um modo geral, as reações de esterificação ocorrem com maior facilidade pelo aumento da temperatura, presença de um catalisador (ácido de Brønsted e de Lewis) e excesso de um dos reagentes. O rendimento é aumentado com a eliminação da água formada ou utilizando excesso de álcool, pois de acordo com Le Chatelier, para deslocar a reação no sentido da formação do éster pode utilizar-se um excesso de um dos reagentes ou remover um dos produtos à medida que a reação ocorre (CAVALCANTE et al., 2015). Ainda, a velocidade de formação do éster pode estar relacionada ao tipo de ácido orgânico e o álcool utilizado. Na Figura 8 está descrita o mecanismo para reação de esterificação do ácido levulínico sob catálise ácida de Brønsted.

Figura 8 - Mecanismo da esterificação do ácido levulínico para produzir etil levulinato catalisada por ácido de Brønsted



Fonte: Adaptado de RAMLI et al., 2017

Inicialmente, ocorre a protonação do oxigênio da carbonila do grupo carboxílico, ativando o ataque nucleofílico pelo álcool formando um intermediário tetraédrico. Por fim, ocorre a desprotonação desse complexo intermediário resultando no éster e a regeneração do catalisador (LIU et al., 2006).

A esterificação do AL produz ésteres de levulinatos que podem ser utilizados como aromatizantes, fragrâncias, plastificantes e promissores aditivos de combustível diesel, devido às propriedades semelhantes aos ésteres metílicos de ácidos graxos

(biodiesel) (CIRUJANO, 2017). Vale ressaltar que um dos princípios da química verde é a eliminação de solventes nocivos, pois muitos são inflamáveis e pode causar efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente (LOMBA et al., 2013). Portanto, as reações do presente trabalho são livres de solvente, e o álcool usado como reagente em excesso funciona como o solvente de reação.

3.5 Ésteres de Levulinato

Nos últimos anos, a poluição resultante do armazenamento e transporte de produtos petroquímicos levantou muitas preocupações. O éter 2-metóxi-2-metilpropano (MTBE), por exemplo, é considerado um provável agente cancerígeno nos Estados Unidos. Devido à sua alta solubilidade em água, o MTBE é um contaminante das águas subterrâneas. Portanto, encontrar um substituto para o MTBE se torna uma pesquisa promissora. A Tabela 1 compara as propriedades físicas básicas dos ésteres de levulinato, MTBE e TAME (2-metóxi-2-metilbutano).

Os ésteres de levulinato são considerados como um potencial aditivo de combustível, devido aos seus altos números de octanas, teores de oxigênio e baixa solubilidade em água. Assim, esses ésteres contribuiriam para a minimização da poluição das águas subterrâneas e seriam promissores substitutos do MTBE. Além disso, duas das matérias-primas utilizadas na produção dos ésteres de levulinato são provenientes de processos renováveis, como o AL e o álcool (CHUNG et al., 2015)

Tabela 1 - Comparação dos ésteres de levulinato e aditivos de combustíveis oxigenados

	Fórmula De Hill	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	P.E. ^a (°C)	Teor de O ₂ (%)	Solubilidade em água (vol. %)	Octanagem
metil levulinato	C ₆ H ₁₀ O ₃	130,1	196	37	miscível	106,5
etil levulinato	C ₇ H ₁₂ O ₃	144,2	205.8	33	12,5	107,5
<i>n</i>-propil levulinato	C ₈ H ₁₄ O ₃	158,2	221.2	30	2,8	105
isopropil levulinato	C ₈ H ₁₄ O ₃	158,2	209.3	30	5,9	105
<i>n</i>-butil levulinato	C ₉ H ₁₆ O ₃	172,2	237,8	28	0,93	102,5

isobutil	C ₉ H ₁₆ O ₃	172,2	230,9	28	1,2	102,5
levulinato						
sec-butil	C ₉ H ₁₆ O ₃	172,2	225,8	28	1,6	102,5
levulinato						
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	88,5	55,1	11	4,3	109
TAME	C ₆ H ₁₄ O	102,2	86,3	16	1,4	105

^aponto de ebulição

Fonte: Adaptado de CHUNG et al., 2015

Há cerca de 150 anos, uma série de estudos descreveu a formação de metil, etil e propil levulinatos a partir do AL na presença de HCl. Esses ésteres podem ser adicionados na faixa de 0,5% a 20% vol. no combustível de transporte, substituindo os aditivos usuais, pois foi demonstrado que a presença desses compostos oxigenados leva a processos de combustão mais limpos com menos emissões de fumaça ou NO_x e SO_x. Outra vantagem relatada é que esses ésteres causam menor degradação de alguns constituintes elastoméricos do motor (inchaço) do que outros aditivos (DÉMOLIS et al., 2014).

Estudos de Wang et al. demonstraram uma diminuição na emissão de fumaça na presença de levulinato de etila adicionado ao diesel (WANG et al., 2012; LEI et al., 2013). Outro estudo de Christensen et al. (2011) comparou a estabilidade das misturas ésteres de levulinato e diesel e observaram que a proporção de 33% do levulinato de etila no diesel faz a mistura se separar a 10 ° C, mas esse fenômeno pode ser limitado na presença do biodiesel como co-solvente. Segundo os autores, isso é menos acentuado com o uso de levulinato de maior cadeia como o butil, pois a mistura é estável -10 ° C. Ambos os ésteres de levulinato melhoraram a lubrificação e a condutividade do combustível, apresenta baixa toxicidade, melhor operabilidade do diesel e podem ser considerados componentes anticongelantes ideais para serem utilizados em motores de transporte em climas frios (LEAL SILVA et al., 2018a).

Como pode ser observado, o tamanho da cadeia alquil dos ésteres de levulinato determina a variabilidade nas suas propriedades físicas. O levulinato de metila que tem a cadeia alquílica mais curta, é um potencial aditivo à gasolina, enquanto etil e butil levulinatos, apresentam melhor solubilidade em combustíveis diesel ricos em aromáticos, sendo potenciais componentes da mistura de diesel e biodiesel. Levulinatos de etila e com cadeias alquil maiores têm pontos de ebulição similares

aos de compostos pesados da gasolina (acima de 200°C) ou do diesel. Assim, sua mistura com o diesel não altera significativamente a volatilidade do óleo diesel, nem exige qualquer modificação no projeto do motor existente (TIONG et al., 2018).

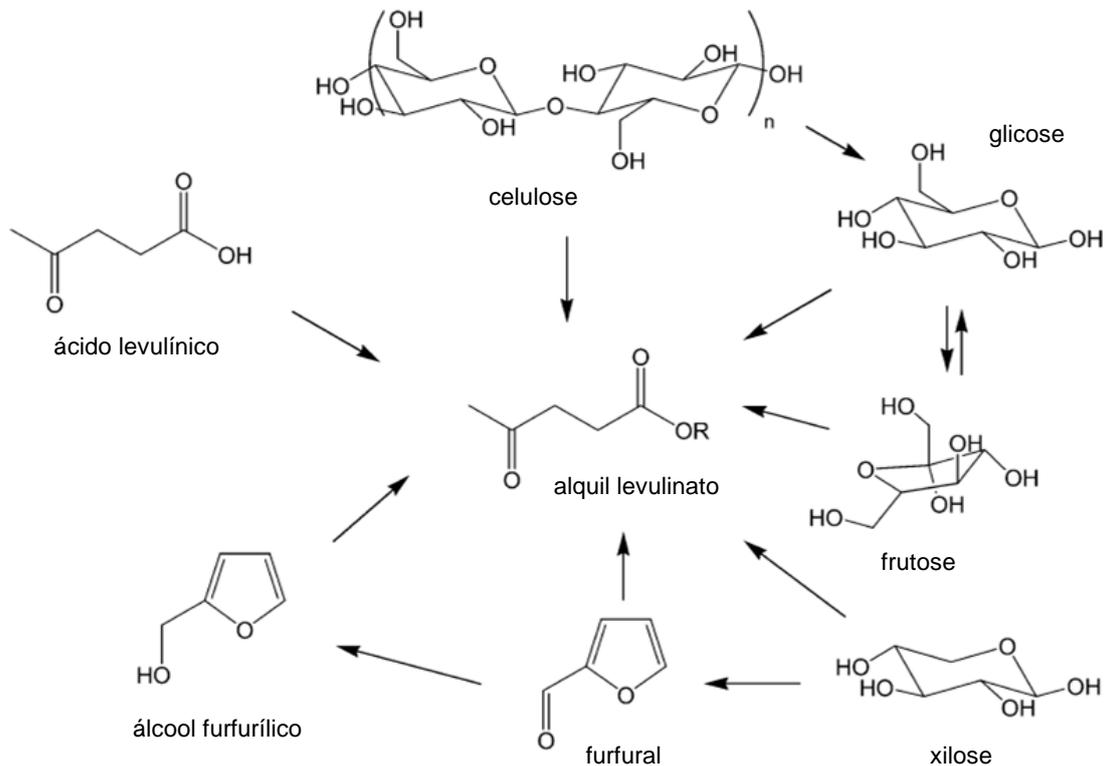
Uma formulação desenvolvida pela *Texaco* consiste em 20% de levulinato de etila, 1% de co-aditivo e 79% de diesel podendo ser utilizada em motores a diesel sem necessidade de mudança nos seus designs, fornecendo cerca de 7% de oxigênio na mistura (o levulinato de etila fornece 33% de oxigênio) resultando numa queima mais limpa (YAN et al., 2015; LEAL SILVA et al., 2018b).

Além de demonstrarem ser efetivos como aditivos de combustíveis, os ésteres de levulinato podem ser utilizados em várias aplicações, substituindo produtos químicos atuais produzidos a partir de rotas petroquímicas por produtos de base biológica como solventes verdes, bio-lubrificantes, plastificantes ou precursores na produção de vários materiais sintéticos como polímeros e resinas, produtos cosméticos e farmacêuticos, composição de revestimento, agente desengordurante de superfície, removedor de manchas e blocos de construção para síntese de policarbonatos e herbicidas devido seus grupos funcionais cetoéster (TIONG et al., 2018; BADGUJAR et al., 2020).

Considerar os compostos de levulinato como "aditivos para combustíveis sustentáveis" tem impacto positivo no crescimento do seu mercado comercial, pois de acordo com a pesquisa de mercado *Grand View*, a demanda mundial de compostos de levulinato no ano de 2014 foi de 32,4 toneladas (no valor de US\$ 8,8 milhões), o que provavelmente atingirá 49,1 toneladas (estimado em US\$ 11,8 milhões) até 2022, com taxa de crescimento anual de 5,3 % (BADGUJAR et al., 2020). Com esses dados é possível observar uma baixa produção desse composto, mas com tendência de aumento no passar dos anos.

As principais indústrias produtoras de ésteres de levulinato são: *Sigma Aldrich Pvt. Ltd.*, *Alfa Aesar Pvt. Ltd.*, *Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.*, *Axxence Aromatic and Ventos Pvt. Ltd.*, *Avantium Chemicals*, *Maine BioProducts*, *Oakwood Products Inc*, *Vigon International*, *Perfumer's World Ltd*, *Penta Manufacturing Company*, *M&U International*, *Lluch Essence SL*, *Indukern Flavor & Fragrance Ingredients Division*, *Fleurchem Inc.*, *Elan Incorporated*, *CTC Organics*, *Berje, Inc.*, *Bedoukian Research e Advanced Biotech Inc.*

Figura 9 - Síntese de levulinatos de alquila a partir de vários reagentes provenientes da biomassa



Fonte: adaptado de DÉMOLIS et al., 2014

Basicamente, existem quatro rotas para sintetizar os ésteres de levulinato, como pode ser visualizado na Figura 9:

- i) A síntese do éster de levulinato a partir da biomassa (carboidratos) pelas rotas de isomerização, desidratação, reação de reidratação e alcoólise em meio ácido (LIGUORI et al., 2015; PENG et al., 2011 e 2012). Essa síntese tem poucas vantagens pois requer várias reações para se obter o produto desejado, o que diminui a conversão, rendimento e seletividade ocasionando o surgimento de subprodutos como huminas e éter dialquílico, gerando problemas na recuperação do produto (DÉMOLIS et al., 2014);
- ii) A segunda rota envolve a alcoólise catalítica do álcool furfurílico que fornece diretamente o éster de levulinato (DUTTA et al., 2012; LANGE et al., 2009; PENG et al., 2014). Existem vantagens nesse método como facilidade de reação, maior rendimento, parâmetros de reação moderada e menor formação de subprodutos. Porém a desvantagem está associada a produção e

disponibilidade do álcool furfurílico como em comparação com a biomassa lignocelulósica, tornando esse processo oneroso;

- iii) A terceira rota envolve a redução do furfural ao álcool furfurílico seguido de alcoólise catalítica que oferece diretamente o éster levulinato (ZHU et al., 2016; SONG, et al., 2016). A desvantagem deste método é o uso de gás hidrogênio, um reagente de hidrogenação que utiliza altas pressões e temperaturas de reação, ocasionando maior gasto energético;
- iv) A quarta rota é a esterificação direta do AL utilizando catalisadores ácidos (BADGUJAR et al., 2020; YAN et al., 2017). Esse método é o mais simples e sustentável, pois gera água como produto secundário, sendo a reação investigada no presente trabalho.

Olson et al. (2001) investigou a conversão de resíduos de aglomerado e compensando diretamente em ésteres de levulinato com catalisador ácido mineral H_2SO_4 a $200^\circ C$, apresentando bons resultados iniciando discussões sobre as possíveis aplicações desses ésteres.

Nas últimas décadas, muitas investigações sobre a conversão do AL a ésteres de levulinatos resultaram em importantes avanços e a produção de produtos químicos e biocombustíveis a partir de materiais de biomassa tem se tornado viável. Por outro lado, apesar de muitas pesquisas serem realizadas para a conversão do AL em seus derivados, ainda há muitos desafios a serem superados como desenvolvimento e estudo de sistemas catalíticos, pois é a peça fundamental dessas transformações (YAN et al., 2017).

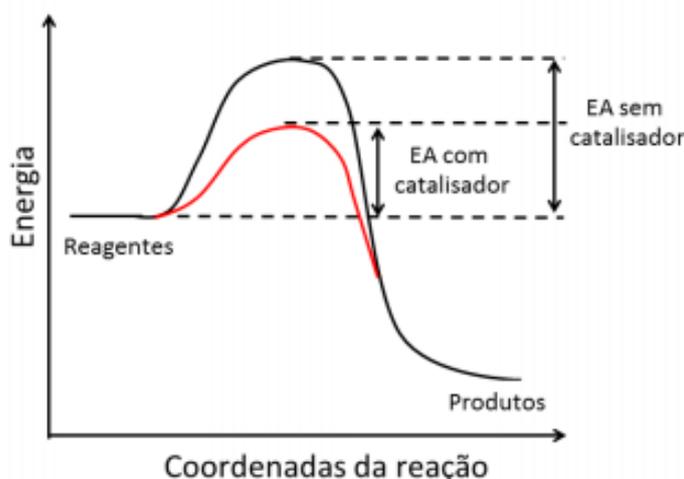
3.6 A Catálise e Sua Importância

O termo Catálise foi cunhado por Berzelius em 1836 extraído do grego que quer dizer soltar, dissolver. A Catálise é uma área da Química que estuda o processo pelo qual a velocidade da reação é aumentada pela adição de uma substância química, denominada de catalisador, que supostamente não sofre nenhuma alteração durante a reação. No entanto, sabe-se que em alguns casos ele pode sofrer modificações e até desativação (VÉDRINE, 2017).

O químico Ostwald (1895) definiu o catalisador como: “uma substância que altera a taxa de uma reação química sem aparecer nos produtos” (VÉDRINE, 2017). A mesma definição também é dada pela IUPAC (1997).

É reconhecido que o catalisador age reduzindo a energia necessária para que dada reação ocorra, tornando-a rápida, ou seja, a energia de ativação (E_a) precisa ser superada para produzir os produtos, como é demonstrado na Figura 10. Importante salientar que a termodinâmica da reação não é alterada sob ação do catalisador, pois seu principal efeito é acelerar a reação, afetando apenas aspectos cinéticos. O catalisador é restaurado após cada ciclo catalítico (SHELDON, 2016b).

Figura 10 - Diagrama de energia para uma reação genérica e o perfil da reação



Fonte: VILANCULO, 2017

Em suma, o catalisador fornece uma nova via de reação com uma menor barreira de ativação que envolve a formação de intermediários e sequência de etapas que chamamos de mecanismo de reação.

Vale lembrar que a Catálise é muito importante para nossa vida, pois cerca de 85-90 % processos químicos industriais utilizam catalisadores para a fabricação de *commodities*, produtos petroquímicos, farmacêuticos, fragrâncias, abatimento de poluentes na indústria automotiva, combustíveis e aditivos. Dessa forma diminuem etapas reacionais, evitam a formação de subprodutos, etapas de purificação e geram economia energética. Além disso, também permitem obter alta conversão, seletividade e rendimento reacionais, porque todos esses pontos envolvem questões

econômicas e ambientais. A utilização de processos catalíticos configura-se nos doze princípios da química verde e o mercado global de catalisadores foi estimado em torno de US\$ 25 bilhões de dólares em 2014 com uma projeção de crescimento anual de cerca de 4 % até 2024 (VÉDRINE, 2017; BERNARDO-GUSMÃO et al., 2017).

As reações químicas também podem ocorrer sem a presença de catalisadores, como por exemplo, a esterificação do AL. Por ser um ácido, este reagente autocatalisa a reação, porém devido sua fraca acidez, a reação é lenta e requer dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas (LIU et al., 2006).

Devido a isso, muitas reações são facilitadas com adição de um catalisador. Portanto, o estudo e desenvolvimento de sistemas catalíticos que demonstrem atividade frente a reações de esterificação do AL é de importância na produção de ésteres de levulinatos, já que grande parte dos trabalhos sobre a transformação do AL está atualmente associada à produção de aditivos oxigenados de combustíveis de transporte, os ésteres de levulinatos (GOMES, 2013). Nos próximos tópicos a abordagem refere-se a alguns catalisadores já utilizados para essa reação e, por fim, os sistemas catalíticos alternativos que são propostos no presente trabalho.

3.6.1 Catalisadores utilizados na esterificação do AL

As reações de esterificação do AL são, convencionalmente, conduzidas na presença de catalisadores de diferentes naturezas como ácidos de Brønsted (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido *p*-toluenossulfônico). Porém, apresentam baixa seletividade gerando subprodutos, pois podem desidratar o álcool (PILEIDIS e TITIRICI, 2016).

Além disso, o uso desses ácidos pode causar problemas associados à corrosão dos reatores nas instalações industriais, dificuldade no manuseio e o seu descarte deve ser bem avaliado para não ocasionar problemas ambientais, sendo necessário etapas de neutralização e sua recuperação visando uma reutilização posterior, que constitui um processo oneroso (DE JESUS, 2019; DA SILVA, 2018).

Também para essa reação são descritos processos enzimáticos (LEE et al., 2010; YANLI et al., 2020; SARNO & IULIANO, 2020). Porém, devido aos inconvenientes quando se utiliza enzimas nestes tipos de reações, isto é, tempo de reação prolongado, alta pureza do reagente, preparo de soluções tampão para a enzima e faixa de temperatura limitada, os processos tornam-se caros. Dessa

maneira, como alternativa, a catálise química apresenta faixa de temperatura operacional mais ampla, catalisadores com vida útil mais longa e melhores conversões (DESPAX et al., 2013; YU et al., 2012; MIKA et al., 2018).

Portanto, para substituir os processos enzimáticos, a catálise química é uma oportunidade benéfica buscando melhores sistemas catalíticos, sendo possível ultrapassar temperaturas e pH usuais.

Diante disso, sistemas catalíticos alternativos são continuamente investigados visando a eficiência na síntese dos ésteres de levulinato. Entre as inúmeras pesquisas, a catálise heterogênea tem sido difundida e alguns desses catalisadores estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo dos diferentes catalisadores heterogêneos empregados na síntese dos ésteres de levulinato

Catalisador	Temperatura da reação (°C)	Álcool e Razão Molar	Conversão (%)	Referência
Amberlyst-15	70	Etanol:LA 5:1	54	Fernandes et al., 2012
MOF (UiO-66, UiO-66-NH ₂)	78, 100 e 120	Etanol:LA 15:1 e 5:1; butanol:LA 6:1	99	Cirujano et al., 2015
(ZrO ₂ /TiO ₂)-SO ₄	105	Etanol:LA 2,5:1	90	Li et al., 2012
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	78	Etanol:LA 64:1	92	Pasquele et al., 2012
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	65 e 75	etanol:LA e metanol:LA	83 75	Yan et al, 2013
H-BEA	120	butanol:LA 7:1	82	Maheria et al, 2013
C-SO ₃ H	80	Etanol:LA 5:1	-	Varkolu et al., 2016
Fe ₂ (SO ₄) ₃	60	Etanol:LA 6:1	-	Martins et al., 2018
HClO ₄ /SiO ₂	100	Etanol	100	Yang & Tang, 2019
ZrO ₂ -SO ₄	70	Etanol:LA 3:1	100	Unlu et al., 2017
SBA-15-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	117	Etanol:LA 5:1	70	Melero et al., 2013

H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ - Si(Ph)Si	65	metanol/ etanol/ butanol:LA 7:1	-	Su et al, 2013
H-BEA	78	etanol:LA 6:1	40	Patil et al, 2014
NTC-SO ₄	70	Butanol:LA 6:1	55	Oliveira e Silva, 2014
HTC	60	Etanol:LA 5:1	97	Pileides et al., 2014
UDCaT-5	160	Etanol:La 20:1	-	Yadav & Yadav, 2014
H-ZSM-5	120 100	Etanol:LA 10:1 Butanol: LA 4:1	79	Nandiwale et al., 2014 e 2015
HMCS- ArSO ₃ H	78	Etanol:LA 7:1	99	Song et al., 2015
HPA-argila	120	Butanol:LA 6:1	98	Dharne & Bokade, 2011
SBA-15/ZrO ₂	250	Metanol:LA 7:1	100	Enumula et al., 2017
WCl ₆	50	1-Hexanol 5:1	99	Jia et al., 2020

Fonte: autora, 2020

Como pode ser observado na Tabela 2, os catalisadores heterogêneos utilizados para reação de esterificação do AL são zeólitas e resinas funcionalizadas, nanotubos de carbono, óxidos sulfatados, nanopartículas, sais e etc.

Apesar de alguns apresentarem bons resultados, muitos deles diminuem a atividade na etapa de reuso e podem lixiviar ou desativar após alguns ciclos, além de possuírem obtenção demorada e serem onerosos.

Com base nisso, a busca por eficiência catalítica adotando uma abordagem no desenvolvimento de novas classes de catalisadores para a esterificação do AL é baseada em complexos que exibem sítios ácidos de Lewis e um dos candidatos potenciais são os complexos de estanho (IV).

3.6.2 Uma nova proposta: catalisadores baseados em Sn(IV)

Um composto organometálico deve conter pelo menos uma ligação carbono-metal, ou seja, consistem de um metal central cercado por ligantes, no qual ambos determinam as propriedades do catalisador. Os organoestânicos, por sua vez, apresentam ao menos uma ligação carbono-estanho (HIRSCHLAND & BANKS, 1957; RABIEE et al., 2019).

Os estudos envolvendo compostos de estanho são bastante antigos. O primeiro composto de estanho sintetizado foi o dietil dicloro estanho (Et_2SnCl_2) por Frankland em 1849, sendo considerado o início da química organometálica. No entanto, somente após quase cem anos eles começaram a ser aplicados industrialmente (MENEGHETTI & MENEGHETTI, 2015).

Os complexos de estanho (IV) atraíram interesse nas últimas décadas devido à sua diversidade em estrutura, atividade biológica e em catálise (VINAYAK & NAYEK, 2019). São uma das espécies organometálicas mais utilizadas no mundo devido suas amplas aplicações tecnológicas, tais como agroquímicos (fungicida, bactericida, inseticida), estabilizador de cloreto de polivinila, tratamento em vidros, vermífugo para aves, aditivos em tintas (resinas alquídicas), antiincrustantes para navios, revestimentos conservadores para madeira, produção de espuma, e também como catalisadores industriais para a síntese de diversos produtos químicos, pois possuem alta atividade catalítica e baixo custo (DAVIEIS, 2010; DE JESUS, 2019; DA SILVA, 2018).

As propriedades catalíticas dos complexos de estanho (IV) surgem devido suas características de ácido de Lewis. O estanho por ser um metal com orbitais $5d$ vazios, permite expandir seu número de coordenação por pares de elétrons livres de átomos como oxigênio e nitrogênio, o que leva à formação de ligações químicas (MENEGHETTI & MENEGHETTI, 2015; RABIEE et al., 2019).

Em estudos anteriores, o Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), estudou de forma sistemática o potencial catalítico dos compostos de estanho (IV) em rotas de biorrefinaria como conversão da celulose e frutose (DOS SANTOS et al., 2015a; DOS SANTOS et al., 2013b), produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos por (trans)esterificação (MENEGHETTI & MENEGHETTI, 2015; MENDONÇA et al., 2009; DA SILVA et al., 2015; DA SILVA, et al., 2017a; DA SILVA et al., 2019b; DE JESUS et al., 2019), hidrólise de triacilglicerídeos (DA SILVA, et al., 2016), síntese de

poliuretanas (SUAREZ et al., 2007) e reações simultâneas de transesterificação/esterificação (BRITO et al., 2012).

Anualmente, cerca de 1000 artigos são publicados em química dos compostos de estanho (IV), o que mostra a relevância do estudo desses complexos. O desenvolvimento de processos químicos inovadores baseados nesses tipos de complexos de metais pode trazer novas projeções para a síntese dos ésteres de levulinato. Ultimamente, trabalhos envolvendo esses catalisadores têm apresentado resultados promissores aplicados a diferentes substratos utilizando quantidade muito pequenas sendo capazes de mostrar altos rendimentos e boas conversões (RABIEE et al., 2019; DA SILVA et al., 2015).

Esses catalisadores baseados em Sn(IV) apresentam diferentes substituintes ligados ao centro metálico (grupos oxo, carbonil, cloro e hidróxi) e a acidez desses catalisadores pode ser ajustada pela presença de grupos alquila. São admitidos dois mecanismos propostos para transesterificação e esterificação, onde os mesmos podem atuar como ácido de Lewis, seguindo por via de troca/inserção. No entanto deve-se notar que nas reações de esterificação catalisada por Sn (IV), pode ocorrer troca de ligantes, no qual esse passo é muito importante porque a capacidade de protonólise do ácido carboxílico é mais alta que a de um álcool (MENEGETTI & MENEGETTI, 2015). Assim, em alguns casos, a liberação de ácidos de Brønsted, como o HCl, também podem participar da esterificação catalisada.

Porém, para verificar se os catalisadores são modificados no meio reacional por troca de substituintes, estudos realizados por Nunes e colaboradores (2017) utilizando complexos de estanho ($n\text{-BuSnCl}_3$) e ($n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$), como catalisadores para esterificação de ácido acético com metanol sob várias condições reacionais, demonstraram por RMN de ^{119}Sn que durante a esterificação, não houve alteração significativa nos substituintes cloro, ou seja, ambos catalisadores devem atuar como ácidos de Lewis (NUNES et al., 2017).

Na indústria, compostos à base de estanho (IV) funcionam como precursores catalíticos homogêneos ou heterogêneos em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, com o objetivo de produzir materiais poliméricos e intermediários (SERRA et al., 2011). No entanto, até onde se sabe, não há informações disponíveis sobre o desempenho dessa classe de catalisadores frente a esterificação do AL.

Para fazer a produção de ésteres de levulinatos comercialmente viável, é interessante encontrar um catalisador eficiente e econômico. Ainda há pouca pesquisa para lidar com essa síntese usando catalisadores homogêneos ácidos de Lewis (LEAL SILVA et al., 2018a) sendo, portanto, a proposta de aplicação do presente trabalho.

3. 7 Breve prospecção científica sobre o AL, levulinato de etila e Sn(IV)

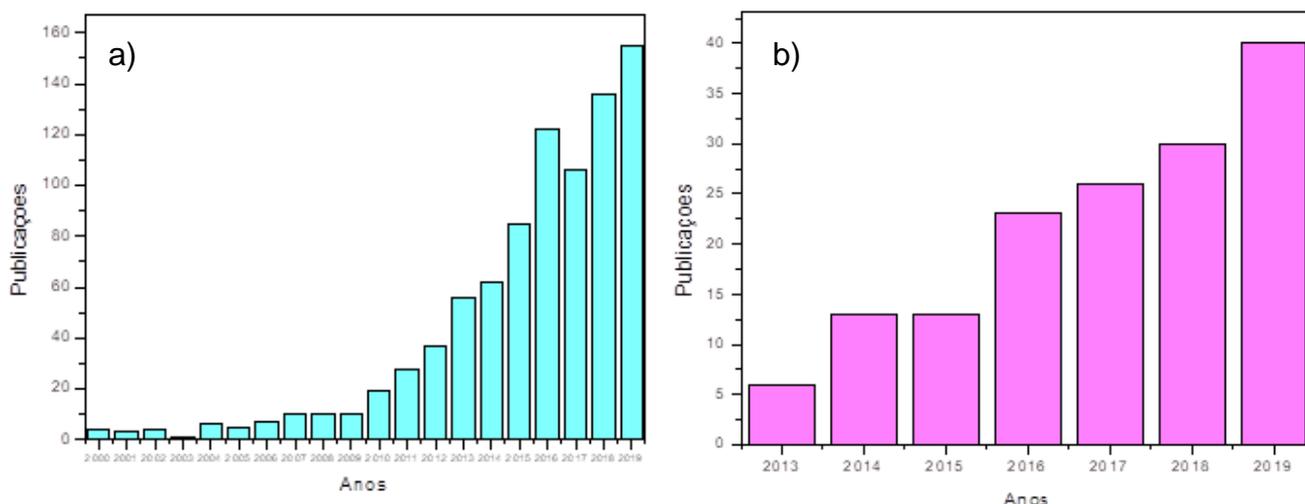
Para conhecer o cenário de produções acerca da utilização do AL e do levulinato de etila, uma breve busca no Catálogo de Teses e Dissertações da CAPES² foi realizada com o termo “levulínico” e exibiu 45 resultados, sendo 29 trabalhos de mestrado (12 alunos e 17 alunas) e 16 de doutorado (8 alunos e 8 alunas), no período de 2000-2019. O ano com mais publicações foi 2018 com 9 trabalhos (8 dissertações e 1 tese) e a instituição com mais pesquisas desenvolvidas foi a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A área de concentração em destaque é a Química e área de conhecimento e avaliação é a Engenharia Química. Os estudos de uma forma geral, envolvem a hidrogenação do AL, produção do AL por meio da biomassa não alimentícia, síntese de heterociclos utilizando AL como precursor, uso da catálise heterogênea para avaliação da conversão do AL, entre outros.

Quanto ao termo “levulinato de etila”, foram encontrados apenas 5 trabalhos, sendo 3 dissertações (2 alunas e 1 aluno) e 2 teses (1 aluno e 1 aluna) no período de 2013-2019. A instituição com mais trabalhos defendidos também foi a UFRJ e, novamente, as áreas de concentração, conhecimento e avaliação são Química e Engenharia Química, respectivamente. Entre esses trabalhos, uma tese e uma dissertação envolveram a esterificação do AL utilizando etanol como agente de alcoólise mas avaliaram a conversão empregando catalisadores heterogêneos. Já os demais são voltados para a produção do levulinato de etila diretamente da biomassa residual.

Para a pesquisa realizada na base Web of Science utilizando o termo em inglês “levulinic” ajustando a busca para os anos de 2000-2019, selecionando apenas o termo no título e no tópico foram encontrados 866 registros, desses sendo 829 artigos e 27 artigos de revisão, como pode ser observada na Figura 11a.

² Disponível em: <https://catalogodeteses.capes.gov.br/catalogo-teses/#/>. Acesso em: 25 jan. 2021.

Figura 11 - Pesquisa no Web of Science para os termos a) “levulinic” e b) “ethyl levulinate” comparando a quantidade de publicações por ano



Fonte: autora, 2021

Desses 866 artigos, 856 estão em idioma inglês, 4 em polonês, 2 em língua coreana, 2 em mandarim, 1 em russo e 1 em espanhol. Os países que mais publicaram nessa temática são a República Popular da China com 269 artigos, seguido de Estados Unidos da América (EUA) e Índia com 140 e 99 artigos, respectivamente. O Brasil por sua vez, ficou em 12º lugar com 24 artigos publicados.

Quando se trata das agências financiadoras dos projetos a tendência China, EUA e Índia permanece com esses países nas três primeiras colocações, ou seja, estão envolvidos a Fundação Nacional de Ciências Naturais da China, o Conselho de Pesquisa Científica e Industrial da Índia e o Departamento de Energia dos Estados Unidos, respectivamente. Essa última sendo a mesma que compilou a lista com os principais produtos químicos de maior valor agregado, provenientes da biomassa lignocelulósica e entre tais produtos, o ácido levulínico foi destacado como um candidato intermediário na síntese de aditivos e combustíveis. A China aparece ainda em outras agências financiadoras como a Academia de Ciências da China, o Conselho de Bolsas de Estudo da China, o Ministério da Ciência e da Tecnologia da China e o Ministério da Educação da China. O Brasil aparece na figura do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) com 14 trabalhos financiados e em 13º lugar no *ranking* da pesquisa.

As áreas de pesquisa que mais se destacam para o termo “levulinic” são Química, Engenharia Ciência e Tecnologia, seguido de Combustíveis Energéticos. As

revistas científicas em destaque são a Green Chemistry (64 artigos) com qualis³ A1 e fator de impacto (FI)⁴ 9,45, a RSC Advances (35 artigos) com qualis A2 e FI 3,12 e ACS Sustainable Chemistry e Engineering com qualis A1 e FI de 7,63 (31 artigos).

Ainda nessa categoria das revistas científicas, os resultados estão bem divididos entre os jornais e entre eles também estão revistas na área de catálise como a ChemCatChem, Catalysis Communications, Applied Catalysis A General, ACS Catalysts, Catalysts e Journal of Catalysis.

Para o termo “ethyl levulinate” foi exibido 151 registros de artigos e artigos de revisão quando a busca foi ajustada entre 2013-2019 e selecionados apenas o termo no título e no tópico (Figura 11b). Todos esses artigos estão em idioma inglês. Já para os países que mais publicaram com essa temática estão República Popular da China (85), Índia (17), Malásia (10), EUA (10) e o Brasil aparece em 6º lugar com 6 artigos publicados.

As três primeiras agências financiadoras em destaque são chinesas: Fundação Nacional de Ciências Naturais da China, Programa Nacional de Pesquisa Básica da China e Fundos de Pesquisa Fundamental para Universidades Centrais Chinesas. O Brasil é representado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), ficando em 14º lugar.

As áreas de pesquisa em destaque são Química, Engenharia e Combustíveis Energéticos. As revistas científicas que se sobressaem continuam sendo Green Chemistry e RSC Advances, mas na terceira posição encontra-se a Energy e Fuels com qualis A2 e FI de 3,42. As revistas com escopo em catálise também foram destaque como a Catalysis Communications, Molecular Catalysis, Applied Catalysis A General e Catalysis Today.

Por fim, os termos “ethyl levulinate” and “tin(IV)” and “Sn(IV)” também foram observados na base do Web of Science no período de 2013-2019 encontrando apenas um registro, o artigo da Popova *et al.*, 2018 no qual os pesquisadores envolvidos estudaram a eficiência de óxidos de estanho sulfatados (por síntese hidrotérmica) na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol utilizando como parâmetros

³ Na classificação de periódicos no quadriênio 2013-2016. Disponível em:

<https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/veiculoPublicacaoQualis/listaConsultaGeralPeriodicos.jsf>. Acesso em 02 de fev. 2021

⁴ Dados de 2019

reacionais a razão molar 5:1 de EtOH/AL, 2,5% em peso de catalisador com agitação de 200 rpm e temperatura 70° C durante 7h. A conversão de AL foi quantificada por cromatografia gasosa e obteve 77% de conversão em 7h e não foi observado lixiviação da fase ativa (SO_4^{2-}) em até 3 ciclos de reuso.

Além desse trabalho, porém um ano anterior ao delimitado pela pesquisa, Fernandes *et al.*, 2012 (Brasil) também avaliaram a atividade catalítica de óxido de estanho sulfatado utilizando como parâmetros reacionais a temperatura de 70° C, agitação de 700 rpm, 2,5% em peso de catalisador e proporção molar 5:1 de EtOH/AL e 5h de reação. A conversão de AL foi quantificada por CLAE e obteve 44% de conversão após 5h. Após 2 ciclos o catalisador diminuiu sua atividade consideravelmente, e para os autores, pode ser resultado da lixiviação da fase ativa ou por forte adsorção do reagente ou produto nos sítios ativos do catalisador ocorrendo uma desativação.

Para os termos “tin(IV) complex” associados ao termo “ethyl levulinate” não foi observado nenhum registro. Esse resultado indica que os complexos de Sn(IV) aplicados às reações de esterificação do ácido levulínico com etanol ainda não foram publicados e o presente trabalho torna-se inédito.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização dos catalisadores

Apesar dos catalisadores serem obtidos comercialmente, foi visto a necessidade de caracterizar os mesmos, empregando espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), com o intuito de confirmar as estruturas dos mesmos e descartar a presença de impurezas.

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR utilizando o método da transmissão com uma porta amostra da PIKE e janela de KBr ou em espectrofotômetro da marca NICOLET IR 200, usando método de reflectância com acessório de ATR. Todos os espectros são resultado da média de 64 varreduras numa resolução de 4 cm⁻¹.

4.2 Reagentes, solventes e catalisadores utilizados

Os experimentos deste trabalho foram realizados com os reagentes apresentados na Tabela 3, que foram obtidos comercialmente e utilizados como recebidos.

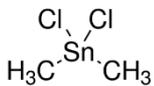
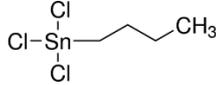
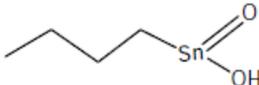
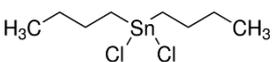
Tabela 3 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza

Reagentes	Pureza	Fornecedor	Representação
Ácido levulínico	99%	Sigma-Aldrich	AL
Ácido butilestanóico	97 %	Sigma-Aldrich	BTA
Butil tricloroestanho	>95 %	Gelest Inc.	BTC
Dimetil dicloroestanho	97 %	Sigma-Aldrich	DMDC
Dibutil dicloroestanho	96%	Sigma-Aldrich	DBDC
Álcool etílico	P.A.	Dinâmica	EtOH
Ácido sulfúrico ACS	P.A.	Neon	H ₂ SO ₄
Água deionizada	-	-	H ₂ O
Sulfato de magnésio anidro	P.A.	Merck	MgSO ₄
Diclorometano	P.A.	Dinâmica	DCM

Fonte: autora, 2020.

Como o objetivo desse trabalho é investigar a atividade catalítica dos catalisadores a base de estanho (IV) nas reações de esterificação de AL com EtOH, sob várias condições reacionais, são apresentadas na Tabela 4 a nomenclatura, as fórmulas de Hill e estrutural dos catalisadores empregados nesse estudo, para facilitar a compreensão do efeito dos diferentes ligantes em torno do átomo central na conversão do AL.

Tabela 4 - Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV) empregados nas reações deste trabalho

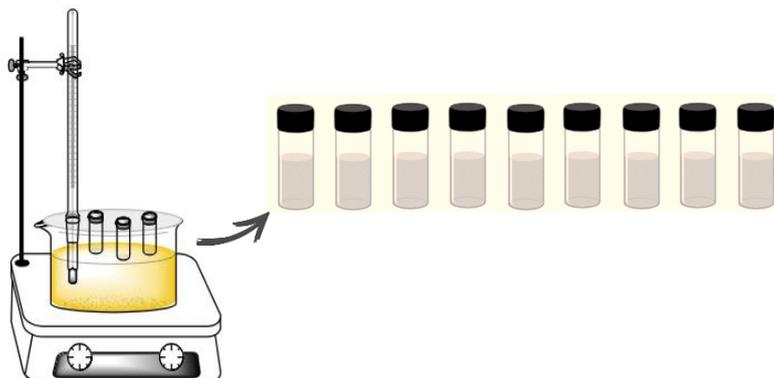
Catalisador	Sigla	Fórmula de Hill	Fórmula estrutural
Dicloreto de dimetilestanho	DMDC	$C_2H_6Cl_2Sn$	
Tricloreto de butilestanho	BTC	$C_4H_9Cl_3Sn$	
Ácido butilestanóico	BTA	$C_4H_{10}O_2Sn$	
Dicloreto de dibutilestanho	DBDC	$C_8H_{18}Cl_2Sn$	

Fonte: autora, 2020 e Sigma Aldrich.

4.3 Testes catalíticos

As reações de esterificação do AL, foram realizadas em reatores de vidro fechado do tipo *vial* (Figura 12) utilizando banho de óleo em chapa aquecedora com agitador magnético (IKA C-MAG HS 7) e termômetro de contato para medição e controle da temperatura (IKA ETS-D5).

Figura 12 - Ilustração do sistema utilizado para realização dos testes catalíticos



Fonte: autora, 2020.

As reações foram conduzidas nas temperaturas de 50, 70, 90 e 110 °C com velocidade de agitação de 1000 rpm e tempo reacional que variou de 0,25 h a 6 h (0,25h, 0,5h, 0,75h, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6h) empregando as proporções molares de AL/EtOH/CAT de $x/y/z$, em que $x = 1$, $y = 4, 5$ e 6 e $z = 0,5, 1$ e 2 % (em mol de AL). Foram realizadas soluções-estoque diárias e com auxílio de uma pipeta graduada, 2,00 mL da mesma foram adicionadas em cada tubo de vidro, na presença ou na ausência de catalisador. Ao término das reações, as amostras foram levadas ao banho de gelo e armazenadas em *ependorfs* para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Todos os testes catalíticos ocorreram no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR/UFAL).

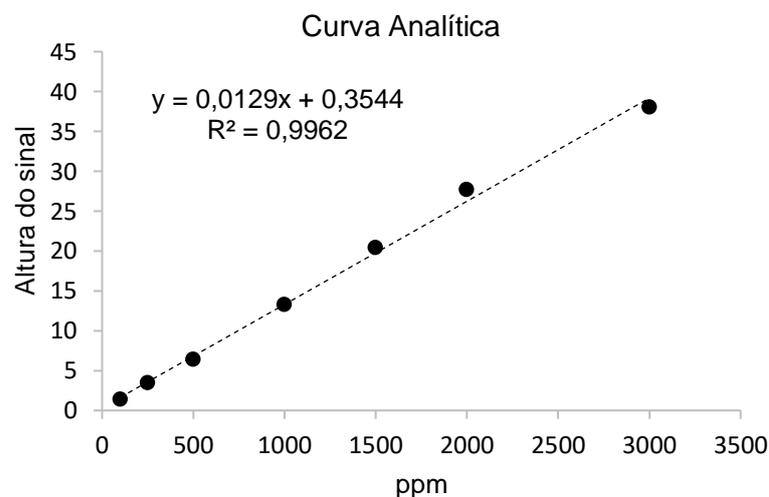
4.4 Quantificação do ácido levulínico remanescente

Alíquotas de 0,10 mL de cada tempo reacional foram diluídas em 10,00 mL de água deionizada (fator de diluição 100x) e posteriormente foram submetidas à filtração em filtro de membrana com porosidade 0,45 μm (Millipore™) para ser injetada no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) (instrumento com bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 μL , detector de índice de refração (IR) modelo 356 LC). A coluna cromatográfica empregada para determinação do AL remanescente foi de aço inox MetaCarb 87H resina de troca iônica (300 mm x 7,8 mm d.i.), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna 50° C, temperatura do injetor 35° C, fase móvel (eluente)

solução aquosa de ácido sulfúrico 0,0056 mol.L⁻¹, fluxo de 0,7 mL.min⁻¹ e tempo de corrida de 45 minutos. Essa metodologia foi adaptada de Dos Santos et al., (2015) e as análises em CLAE também ocorreram no GCAR/UFAL.

Para a quantificação do AL por CLAE foram preparadas soluções padrão, nas concentrações de 100, 250, 500, 1500, 2000 e 3000 ppm do AL em duplicata, para construção da curva de calibração (Figura 13) e detecção do tempo de retenção. Foi obtido uma equação da reta $y = 0,0129x + 0,3544$ com coeficiente de determinação = 0,9959.

Figura 13 - Curva de calibração para quantificação do AL remanescente



Fonte: autora, 2020

A concentração em ppm do AL remanescente foi determinada pela altura da intensidade dos sinais da amostra inicial denominada “tempo zero” e subtraída da concentração em ppm do AL residual de todos os tempos reacionais, conforme a Equação 1, em que C_i é a concentração inicial de ácido levulínico no tempo zero e C_f é a concentração do ácido levulínico remanescente de cada tempo reacional.

$$\text{Conversão \%} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Os cromatogramas foram gerados e processados pelo programa Galaxie Chromatography Data System (Varian). As análises em CLAE também foram realizadas no GCAR/UFAL.

4.5 Caracterização do levulinato de etila

A fim de confirmar a formação do produto, o éster obtido foi purificado pelo método de extração líquido-líquido, no qual a mistura reacional foi diluída em 20,0 mL de diclorometano e posteriormente lavada com 20,0 mL de solução 20 % de bicarbonato de sódio, 20,0 mL de solução saturada de cloreto de sódio e 20,0 mL de água destilada para retirada do ácido levulínico remanescente e possíveis subprodutos solúveis. Após essa etapa, foi adicionado à fase orgânica, sulfato de magnésio anidro para retirada de traços de água. Por fim, foi levado ao evaporador rotativo a 80° C e 80 rpm para retirada do diclorometano e o levulinato de etila foi isolado para posterior análise em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e FTIR.

A caracterização por FTIR utilizou um espectrofotômetro da marca NICOLET IR 200, empregando método de reflectância com acessório de ATR. Os espectros são resultado da média de 64 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} . Tanto o éster quanto o diclorometano puro foram analisados por essa técnica. Essa análise foi realizada no laboratório GCAR/UFAL.

A metodologia adotada para análise em GC-MS utilizou um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu modelo GC-17A, com hélio como gás de arraste a um fluxo de 1,2 mL min^{-1} utilizando uma coluna modelo NST01 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 μm de espessura. O detector também é da marca Shimadzu modelo GCMS-QP5050A. O espectro de massa foi obtido por impacto eletrônico (IE) a 70 eV. A coluna operou a uma temperatura de 50° C, temperatura de injeção 250° C, a injeção da amostra foi realizada com injetor automático no modo split, o tempo de corrida foi 24 min. A rampa de aquecimento utilizada foi iniciada com 5 min a 50° C e aumentou 12° C por minuto até atingir 280° C. A amostra do éster (0,50 μL) foi diluída em 1,0 mL de diclorometano.

Essa metodologia é adotada para análise de compostos orgânicos sintéticos pelo Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPQPN/IQB/UFAL), local onde foi realizada essa análise.

4.6 Dados matemáticos para determinação dos cálculos cinéticos

O programa Microsoft Excel 2019 foi utilizado para o tratamento matemático dos dados e cálculos estatísticos. A inclinação foi determinada pelo cálculo de regressão linear que calcula o ajuste dos mínimos quadrados para uma reta representada pela Equação 2.

$$y = mx + b \quad (2)$$

Em que, m é a inclinação e b o ponto de intersecção. No presente trabalho m representou a constante aparente de velocidade k .

A energia de ativação (EA) foi estimada pela Equação 3, similar à equação de Arrhenius, considerando a taxa de reação dependente da temperatura (DA SILVA et al., 2017a; ALTINO et al., 2021; DA SILVA et al., 2020).

$$k(T) = AT^n e^{-EA/RT} \quad (3)$$

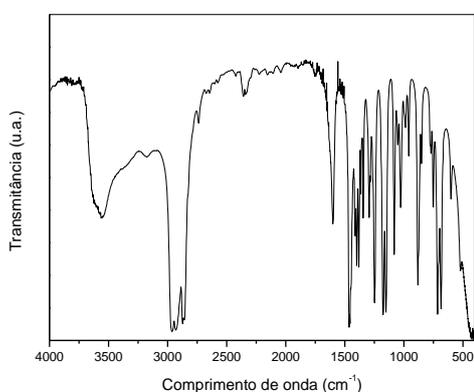
Em que, k = constante de velocidade específica, A = constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato), EA = Energia de ativação, R = constante dos gases, T = temperatura, n = ordem da reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

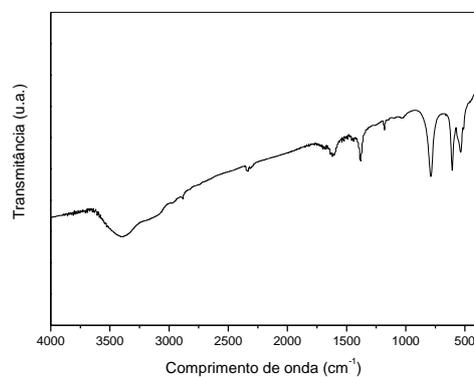
5.1 Caracterização dos catalisadores

As caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foram realizadas com o intuito de confirmar as estruturas dos catalisadores BTC, DMDC, BTA e DBDC, além de atestar a ausência de contaminações significativas. A partir dessas análises, foi possível confirmar a estrutura dos catalisadores (Figura 14) e na Tabela 5 estão apresentadas as principais bandas de absorção, na região do infravermelho médio.

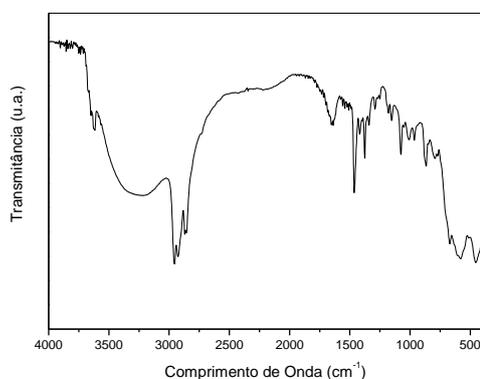
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho médio para os complexos de Sn (IV): A = BTC, B = DMDC, C = BTA e D = DBDC



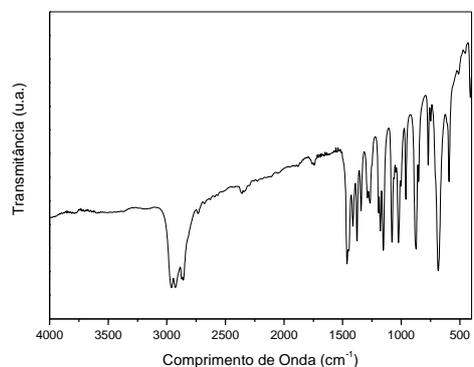
A = BTC



B = DMDC



C = BTA



D = DBDC

Tabela 5 - Principais atribuições observadas nos espectros na região do infravermelho médio dos catalisadores

Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)			
	BTC	DBDC	DMDC	BTA
ν C-C	-	-	1594	1594
ν O-H	3536	-	-	3253
ν_{as} CH ₃	2960	2960	797	2960
ν_{as} CH ₂	2930	2930	2930	2930
ν_s CH ₃	2870	2870	2870	2870
ν_s CH ₂	2853	2853	2853	2853
ν C=O	-	-	-	-
δ_s CH ₂	1466	1466	1466	1466
δ_s CH ₃	1377	1377	1377	1377
ν C-O	-	-	-	-
ρ_{as} CH ₂	709	676	-	-
ν_s Sn-C	597	592	513	-
ν_s O-Sn-O	-	-	-	560
ν_{as} Sn-C	640	676	560	-

Fonte: DA SILVA, 2018; DE JESUS, 2019; LANDRY et al., 1985; NUNES et al., 2017.

Com base nos resultados obtidos da caracterização dos organoestânicos, pode-se prosseguir com suas aplicações como catalisadores para as reações de esterificação, visto que não ficou evidenciado nenhuma contaminação nos espectros de FTIR.

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Influência da natureza dos catalisadores e critérios de escolha dos parâmetros reacionais iniciais

A conversão do ácido levulínico foi investigada, em presença dos sistemas catalíticos descritos, inicialmente na temperatura de 70 °C em nove tempos reacionais

que variaram de 0,25 a 6h, com proporção molar AL/EtOH/CAT de 1/5/0,01. Os catalisadores foram escolhidos por apresentarem resultados promissores em rotas de biorrefinaria estudadas pelo nosso grupo de pesquisa GCAR, tais como conversão de açúcares, reações de transesterificação para produção de biodiesel, hidrólise de triacilglicerídeos e reações de esterificação (DOS SANTOS et al., 2015a; DOS SANTOS et al., 2013b; MENEGHETTI & MENEGHETTI, 2015; MENDONÇA et al., 2009; DA SILVA et al., 2015; DA SILVA, et al., 2017a; DA SILVA et al., 2019b; DE JESUS et al., 2019; DA SILVA, et al., 2016; BRITO et al., 2012).

A temperatura reacional escolhida inicialmente foi baseada numa temperatura próxima da ebulição do álcool (etanol), critério que foi observado em artigos consultados (FERNANDES et al., 2012; UNLU et al., 2017; OLIVEIRA & SILVA, 2014; POPOVA et al., 2018; KUWAHARA et al., 2014).

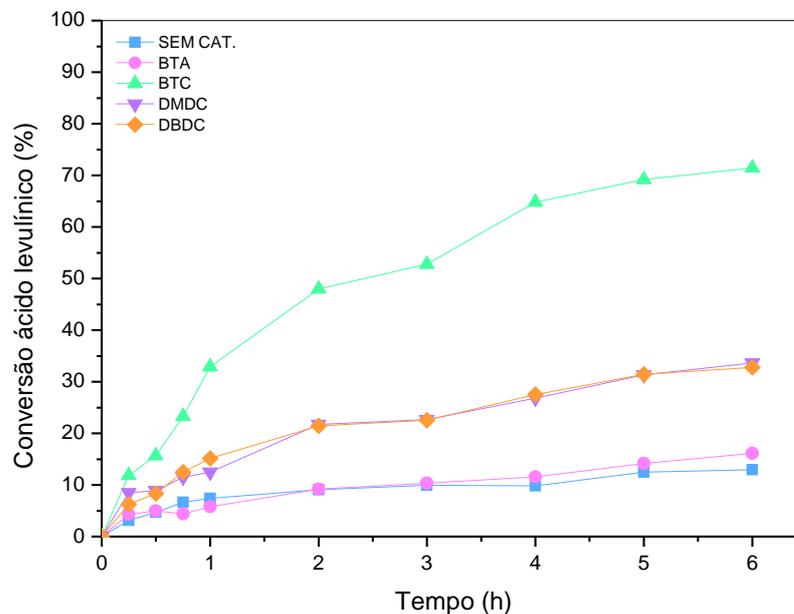
Com relação a proporção molar de ácido levulínico (AL/EtOH) de 1/5, a escolha também foi embasada em artigos pesquisados (CIRUJANO et al., 2014; MELERO et al., 2013; PILEIDES et al., 2014). Por se tratar de uma reação de esterificação e para deslocar o equilíbrio da reação para a formação dos produtos, é necessário utilizar reagente em excesso, nesse caso o álcool ou retirar a água à medida que ela é produzida, como já mencionado na revisão bibliográfica do presente trabalho.

O critério de escolha da quantidade de catalisador baseou-se no trabalho desenvolvido por Maggi e colaboradores (2016) em que utilizaram 1% em mol de carga de catalisador e mostraram que foi uma quantidade suficiente para atingir resultados satisfatórios de conversão do ácido levulínico em testes catalíticos iniciais. Outras quantidades maiores também foram encontradas em outros artigos, variando de 2 a 30% (SU et al., 2013; OLIVEIRA & SILVA, 2014; ENUMULA et al., 2016; PILEIDES et al., 2014; MELERO et al., 2013; MAHERIA et al., 2013; ZAIONOL et al., 2016; PATIL et al., 2014; RAMLI et al., 2016).

No presente trabalho, pode ser observada a eficiente atividade catalítica utilizando apenas 1% de catalisador (proporção molar AL/EtOH/CAT de 1/5/0,01) apresentando 71,4% de conversão em 6 horas de reação empregando o complexo organometálico BTC como catalisador. Então foi de suma importância se apoiar em condições reacionais já utilizadas na literatura, pois facilitam o entendimento dos resultados obtidos e auxiliam na comparação das tendências observadas. A Figura 15 e a Tabela 6 apresentam a conversão do ácido levulínico para todos os sistemas catalíticos estudados no presente trabalho.

Para a reação conduzida sem catalisador e na presença do BTA, observa-se perfis cinéticos similares, com baixa atividade. Em 6 horas, a reação sem catalisador apresentou 12,9% enquanto com o emprego do BTA a conversão foi ligeiramente maior chegando a 16,2%. O emprego do DBDC e do DMDC conduziu a resultados com perfis cinéticos comparáveis apresentando 29,6% e 33,6% de conversão em 6 horas, respectivamente. A partir de 4 horas, as reações sem catalisador e na presença de DBDC sugerem sistemas em equilíbrio, pois não há variação significativa da conversão. Porém, o sistema catalítico BTC se destacou com 71,4% de conversão em 6 horas. À medida que a reação prossegue, é possível observar o aumento da conversão para todos os sistemas catalíticos empregados.

Figura 15 - Conversão (%) do AL a 70° C empregando BTA, DMDC, DBDC, BTC e reação sem catalisador com razão molar de 1/5/0,01 (AL/EtOH/CAT)



Fonte: Autora, 2020.

Tabela 6 - Conversão do ácido levulínico (%) detalhada em reações conduzidas a 70° C em diferentes tempos reacionais

Tempo (h)	Conversão do ácido levulínico (%)				
	BTC	DMDC	DBDC	BTA	Sem Cat.
0,25	11,8	8,5	6,7	4,3	3,1
0,50	15,6	8,9	7,7	4,9	4,7

0,75	23,3	11,5	8,8	4,4	6,6
1	32,9	12,5	12,9	5,8	7,4
2	47,9	21,7	13,3	9,2	9,1
3	52,8	22,7	17,6	10,4	9,8
4	64,8	26,8	28,8	11,5	9,9
5	69,2	31,3	29,4	14,2	12,5
6	71,4	33,6	29,6	16,2	12,9

Fonte: Autora, 2020.

Buscando esclarecer o efeito da natureza química dos substituintes presentes nos catalisadores de estanho (IV), sobre a atividade catalítica dos mesmos, investigou-se o desempenho dos catalisadores BTC, DBDC, DMDC e BTA em reações de esterificação de AL. Como apresentado na Tabela 4, essas espécies diferem entre si pelos diferentes substituintes coordenados ao centro metálico. Os catalisadores contendo o substituinte cloro em sua estrutura foram os mais ativos. No caso do BTC (que contém três substituintes cloro), foi possível observar conversão significativa, pois em 1 hora de reação foi observado praticamente o mesmo valor de conversão que aquele obtido em 6 horas empregando os catalisadores DMDC e DBDC, que possuem dois ligantes cloro.

Importante analisar a compatibilidade física dos mesmos em meio reacional, visto que a reação ocorre sem adição de solvente (sendo o álcool em excesso o solvente da reação). Os catalisadores BTA, DMDC e DBDC são sólidos, enquanto BTC é líquido. Assim, a ordem de reatividade observada nas reações conduzidas a 70° C, na razão molar 1/5/0,001 (AL/EtOH/CAT), é BTC>DMDC~DBDC>BTA, o que está relacionado diretamente ao estado físico dos catalisadores e conseqüentemente a sua compatibilidade com o meio reacional (solubilidade ou insolubilidade). Não se pode descartar a influência desse fator, mesmo que talvez não seja preponderante.

Portanto, para os catalisadores BTC, DMDC e DBDC, é possível estabelecer uma tendência que segue a acidez de Lewis, pois a medida que o número de ligantes alquil aumenta a acidez de Lewis diminui.

É importante salientar que as propriedades catalíticas de complexos organoestânicos surgem, principalmente, devido às suas características de ácido de Lewis (MENEGETTI & MENEGETTI, 2015). Portanto, a natureza dos ligantes está

relacionado ao aumento da acidez de Lewis do centro metálico devido à presença de substituintes eletronegativos cloro (OTERA, 2004).

O mecanismo aceito para reações de esterificação catalisadas por ácidos de Lewis envolve a formação de um complexo ácido-base de Lewis por meio de uma interação entre o ácido carboxílico e o centro do metal, via coordenação do oxigênio do grupo carbonil e/ou do álcool (DA SILVA et al., 2015).

Foi observado também que a atividade catalítica quando os ligantes metil (DMDC) são substituídos pelos butil (DBDC) foram comparáveis, nesse caso os resultados indicam que não houve influência do efeito eletrônico ou estérico dos grupos alquil coordenados ao centro do metal.

As reações conduzidas sem catalisador são importantes para avaliar o efeito de autocatálise causada pelo AL (ácido de Bronsted), reagente da reação, sendo um ácido fraco de pKa 4,5. O uso do BTC como catalisador proporcionou aumento de 81,9% na conversão do AL em 6 horas quando comparada as reações sem catalisador.

O BTC tem se destacado como um eficiente catalisador aplicado às reações de esterificação. Da Silva e colaboradores (2019) avaliaram a esterificação do ácido oleico e glicerol na presença do BTC em reações a 180° C numa proporção molar de 1/1/0,01 em que ácido oleico/glicerol/BTC e nessas condições com apenas 30 minutos de reação, o BTC conduziu a 59% de conversão de ácido oleico e foi observada a formação de 38% de monoacilglicerol e 18% de diacilglicerol.

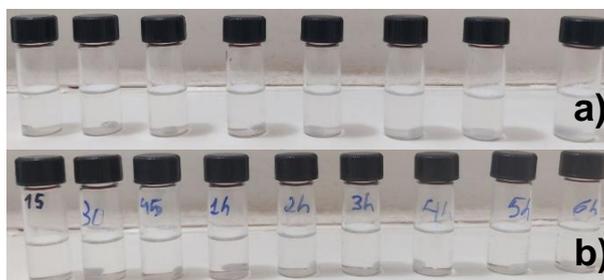
Em trabalhos anteriores dos mesmos pesquisadores, os catalisadores BTC, BTA e DBDC foram testados em reação de transesterificação (glicerólise de triacilglicerídeos) e a ordem de reatividade observada a 220° C com razão molar triacilglicerídeo/glicerol/CAT em que 1/6/0,01 foi BTA>DBDC>BTC, com conversão de 49% de triacilglicerídeo em 1 hora de reação e rendimento de monoacilglicerídeo 19,5% e de diacilglicerídeo de 26,7%. Portanto, os catalisadores baseados em organoestanho hidroxilado exibem melhor atividade para transesterificação (DA SILVA et al., 2017).

Nunes et al. (2017) investigaram os catalisadores BTC e DBDC na esterificação do ácido oleico com metanol conduzida a 150° C na proporção molar ácido oleico/metanol/CAT = 1/4/0,01, observando a conversão de 100 e 82% quando usaram BTC e DBDC, respectivamente.

Recentemente, resultados obtidos com o emprego do BTC na acetilação do glicerol revelou o potencial desse catalisador organometálico levando à conversão total do glicerol com seletividade de 25,7, 43,5 e 30,8% para monoacetina, diacetina e triacetina, respectivamente) sob condições brandas de reação (80 ° C, razão molar ácido acético: glicerol de 4: 1 em 3 h de reação) (DA SILVA et al., 2020).

No presente estudo, as misturas reacionais apresentam aspectos visuais semelhantes antes e depois das reações, apenas levemente amareladas com os sistemas catalíticos avaliados (Figura 16), mas possuem aroma de maçã verde, proveniente da obtenção do levulinato de etila, éster formado, e que corrobora com literatura (WAAL e JONG, 2016).

Figura 16 - Aspecto visual das misturas reacionais antes (A) e depois (B) da reação com BTA conduzidas a 70° C com razão molar AL/EtOH/CAT = 1/5/0,01



Fonte: Autora, 2020

É importante mencionar que a partir da esterificação do AL, possíveis subprodutos podem ser formados como ácido 4-hidroxicinâmico (4-HVA) (LIGUORI et al., 2015), ácido fórmico (LEAL SILVA et al., 2018a) ou éteres provenientes da desidratação intermolecular do álcool (YANG & TANG, 2019; CLIMENT et al., 2014; YANG et al., 2018; YU et al., 2019; DÉMOLIS et al., 2014), 2-Me-THF e 1,4-PDO (TUKACS et al., 2019).

Para avaliação dos resultados apresentados nos gráficos da Figura 17 e Tabela 7, foram obtidas constantes aparentes de velocidade (k_{ap}), na fase do controle cinético (entre 0 e 1h).

Vale ressaltar que em função da natureza e concentrações dos reagentes e produtos envolvidos, bem como o conjunto de etapas que podem ocorrer durante a reação, para tais estudos cinéticos, foi considerado as reações como sendo de

pseudo-primeira ordem ou de segunda ordem. Pois, estudos disponíveis na literatura discutem esses dois modelos de avaliação dos resultados.

No caso de interpretação via pseudo-primeira ordem, foi realizado o tratamento de dados do logaritmo natural da conversão de AL, em função do tempo reacional, permitindo a obtenção de retas, cujas inclinações fornecem valores de constantes aparentes de velocidade (k_{ap}), segundo a Equação 4.

$$\ln AL \% = -kt + \ln 100 \quad (4)$$

No caso de uma possível reação de segunda ordem, os cálculos foram realizados conforme a Equação 5.

$$1/AL \% = kt + 1/100 \quad (5)$$

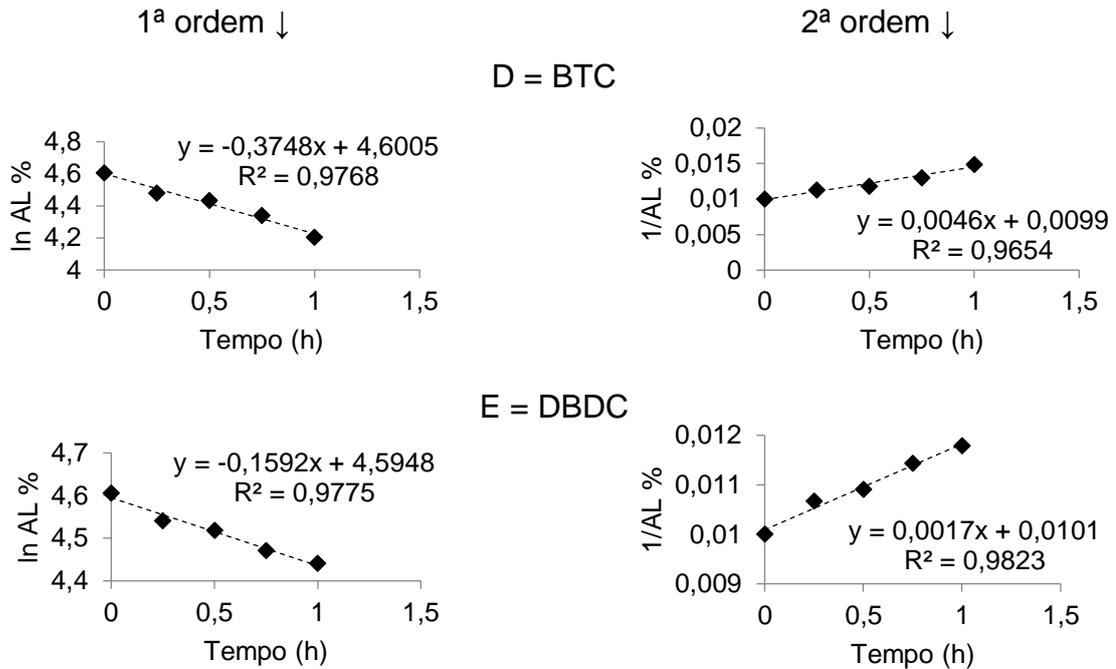
Tabela 6 - Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) de conversão de AL conduzidas a 70° C e com razão molar 5:1 de EtOH/AL, relativas aos resultados de logaritmo natural de conversão (%) em função do tempo e R^2

Catalisador	1ª ordem		2ª ordem	
	$k_{ap} \times 10^3 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_{ap} \times 10^3 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2
Sem Cat.	76,5	0,961	0,8	0,965
BTA	48,1	0,676	0,5	0,680
DMDC	119,9	0,818	1,3	0,830
BTC	374,8	0,977	4,6	0,965
DBDC	159,2	0,976	1,7	0,982

Fonte: autora, 2021

De acordo com os resultados da Tabela 7 e Figura 17, foi possível observar que a constante aparente de velocidade e o coeficiente de determinação são maiores para o BTC o que corrobora com os maiores resultados de conversão (%) apresentadas na Figura 15 e na Tabela 6.

Bart et al. (1994) sugeriu que essa reação de esterificação do AL com butanol na presença de H_2SO_4 como catalisador foi de segunda ordem. Nakhate e Yadav (2016), na esterificação do AL com álcool benzílico na presença de um catalisador



Fonte: autora, 2021

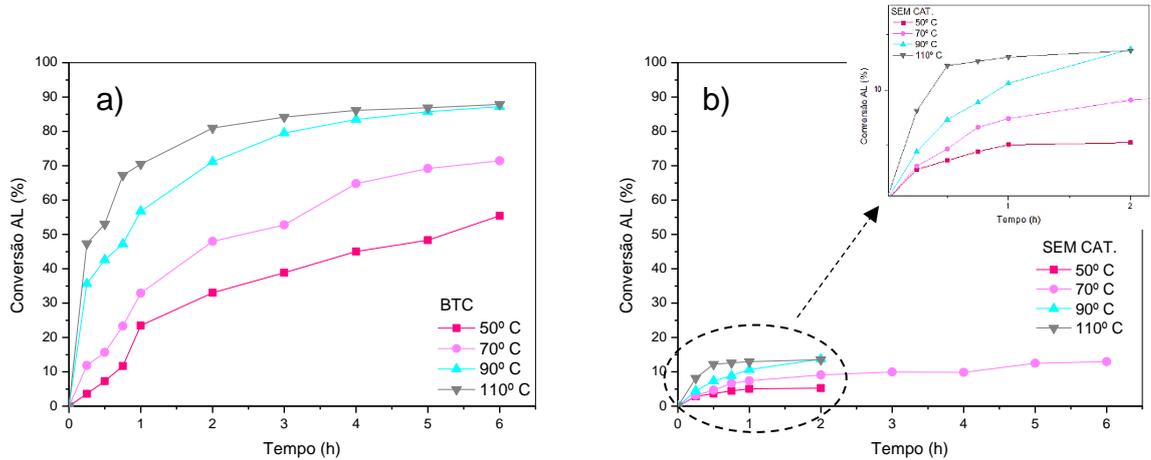
5.2.2 Influência da temperatura reacional

Como observado anteriormente, o catalisador BTC conduziu a conversão de 71,4% de ácido levulínico em 6h, à 70° C e 5/1/0,01 de EtOH/AL/CAT e devido a esse resultado, o mesmo foi escolhido para prosseguimento no estudo o qual foi avaliado em outras condições reacionais para otimizar o seu desempenho catalítico, uma vez que este foi o mais ativo dos complexos estudados.

Então, para avaliar o efeito da temperatura na reação, quatro temperaturas foram avaliadas (50, 70, 90 e 110°C) empregando proporção molar AL/EtOH/BTC em que 1/5/0,01 e tais condições também foram testadas na ausência do catalisador.

Os resultados demonstraram um perfil cinético promissor, pois ocorreu um avanço significativo da conversão à medida que a temperatura foi aumentada, evidenciando que o uso de um catalisador associado ao aumento da temperatura ajuda a aumentar a velocidade da reação, como pode ser visto na Figura 18 e na Tabela 8.

Figura 18 - Influência da temperatura reacional na conversão (%) do AL em reações conduzidas a 50, 70, 90 e 110° C utilizando proporção molar 5:1 de EtOH/AL em a) 1% de catalisador BTC em peso de AL e b) na ausência de catalisador.



Fonte: autora, 2021

A temperatura da reação é um parâmetro crucial a ser considerado tanto quanto o custo da operação como do gasto energético do processo. Nota-se um caráter endotérmico na reação, pois com o aumento da temperatura, mais AL foi convertido.

Portanto, o estudo da influência da temperatura reacional é importante, uma vez que esse fator leva a promover colisões mais efetivas e melhorar a velocidade da reação (BADGUJAR ET AL., 2020).

Tabela 7 - Comparação dos valores de conversão (%) do ácido levulínico em reações conduzidas a 50, 70, 90 e 110° C utilizando proporção molar 5:1 de EtOH/AL na ausência e na presença de 1% de BTC

Conversão do ácido levulínico (%) em diferentes temperaturas								
Tempo (h)	BTC				Sem Cat.			
	50°C	70°C	90°C	110°C	50°C	70°C	90°C	110°C
0,25	3,6	11,8	35,7	47,7	2,8	3,1	4,4	8,1
0,5	7,3	15,6	42,6	53,0	3,6	4,7	7,3	12,2
0,75	11,7	23,3	47,2	67,2	4,4	6,6	8,9	12,6
1	23,5	32,9	56,8	70,4	5,1	7,4	10,6	13,0
2	33,0	47,9	71,2	81,0	5,3	9,1	13,7	13,6

3	38,8	52,8	79,6	84,2	-	9,8	-	-
4	45,0	64,8	83,5	86,1	-	9,9	-	-
5	48,3	69,2	85,7	86,9	-	12,5	-	-
6	55,4	71,4	87,2	87,9	-	12,9	-	-

Fonte: autora, 2021

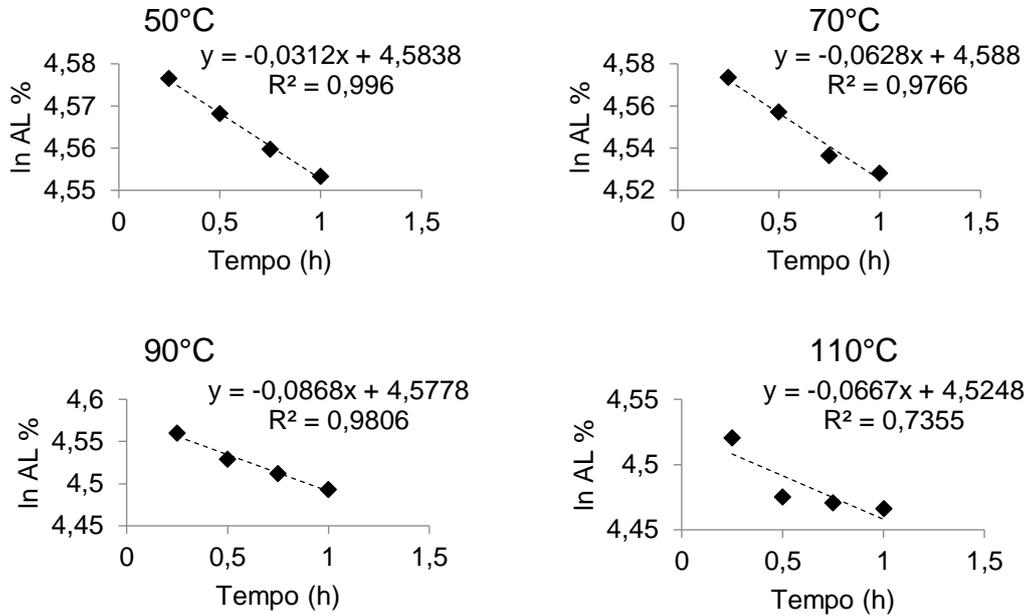
Ao se comparar os resultados obtidos nas quatro temperaturas testadas (Tabela 8), pode ser observado que em todos os casos houve conversão de AL, mas o melhor resultado foi em 6h de reação à 110° C utilizando o catalisador BTC com ~88 % de conversão de AL, indicando forte influência da temperatura na evolução da reação. Importante salientar que ao empregar o BTC em 1 hora de reação conduzida a 110° C foi observada uma conversão próxima aquela de 6 horas de reação na temperatura de 70° C. Isso significa um aumento de 53,3 % de conversão, ou seja, em menores períodos de tempo, maiores conversões de AL foram observadas com aumento de 40° C.

Interessante mencionar também o aumento de 84 % de conversão observada quando as reações à 110°C quando comparada na ausência e na presença do catalisador em 2 h. O aumento da temperatura minimiza problemas relacionadas à transferência de massa no meio reacional, pois quanto maior a temperatura, maior será a homogeneização entre os componentes, facilitando a interação entre o catalisador e o substrato, pela redução da viscosidade do meio e aumento da solubilidade dos reagentes (ALTINO et al., 2021; BADGUJAR et al., 2020; DA SILVA et al., 2019).

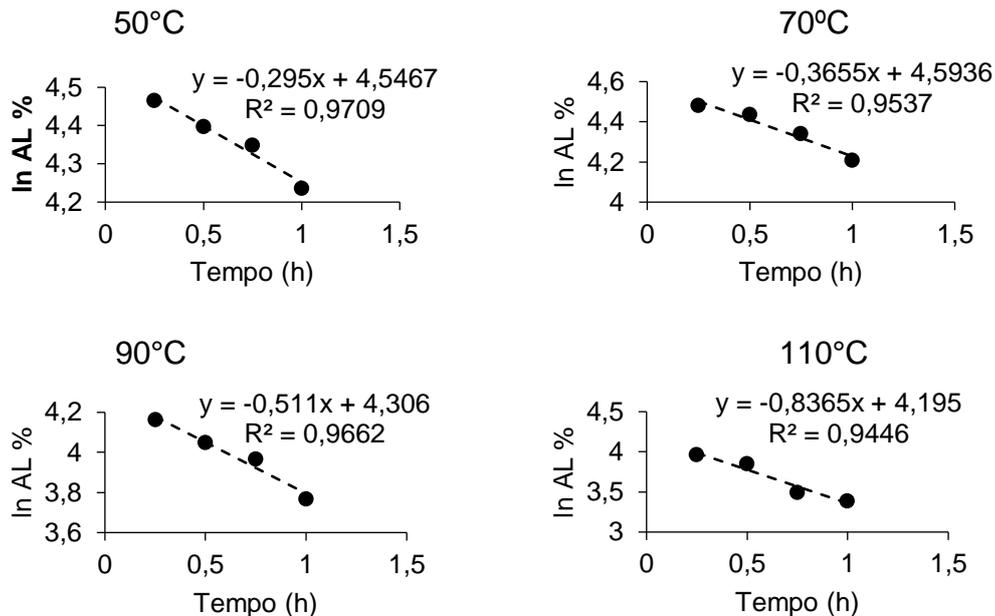
Nas reações que ocorreram na ausência do catalisador, a temperatura também afetou a evolução da reação com valores de $k_{ap} \times 10^3$ de 31,2, 62,8, 86,8 e 66,7 h⁻¹ obtidas nas temperaturas de 50, 70, 90 e 110°C, conforme Figura 19.

Figura 19 - Gráficos do $\ln AL$ (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes temperaturas na proporção de AL/EtOH de 1/5 na ausência do catalisador. Em a) sem catalisador e em b) com catalisador BTC 0,01

a) SEM CATALISADOR



b) BTC



Importante frisar que esses valores de k_{ap} nas reações conduzidas sem o uso do catalisador são referentes a autocatálise que ocorre nas reações de esterificação, pois o AL atua como ácido de Bronsted.

As temperaturas superiores ao ponto de ebulição do álcool empregado permitiram o desenvolvimento de taxas de reações mais rápidas. A literatura aponta

que os complexos de Sn (IV) exibem melhores desempenhos em temperaturas de reação mais altas o que levam a serem ativados de maneira mais eficaz (DA SILVA et al., 2015; FERREIRA et al., 2007; SERRA et al., 2011; MENDONÇA et al., 2009; BRITO et al., 2012; DA SILVA, 2017a).

Como pode ser observado na Figura 19, as constantes aparentes de velocidade ($k_{ap} \times 10^3$) 295, 365,5, 511 e 836,5 h^{-1} foram obtidas nas temperaturas de 50, 70, 90 e 110°C, respectivamente nas reações empregando o catalisador BTC.

Destaca-se ainda que com o aumento da temperatura, não foi observada nenhuma característica indesejada na mistura final, tais como coloração escura ou aroma diferente ao de maçã verde, o qual apresentou-se ainda mais evidente. Já as reações na ausência do catalisador mesmo com o aumento da temperatura, baixas conversões de AL foram observadas quando comparadas as reações na presença do BTC, atingindo valores menores que 14 % em 2h de reação, resultados que podem ser verificados na Tabela 8.

Maggi e colaboradores (2016), constataram que um aumento de 50 para 75° C obteve efeito insignificante no rendimento do levulinato de etila nas condições testadas. Enquanto Li et al., (2019) relataram o aumento do rendimento da reação quando aumentou a temperatura de 40 para 80° C, porém em temperaturas maiores que 80° C apresentou diminuição do rendimento e associaram a evaporação do etanol.

Para um maior entendimento da reação, cálculos cinéticos também foram realizados e a partir das constantes de velocidade aparente, obtidas nas diferentes temperaturas testadas, a energia de ativação relativa à conversão de AL, na ausência e na presença de catalisador pode ser estimada. Para isso foi empregada uma equação similar à equação de Arrhenius (Equação 3) derivada da teoria dos estados de transição, que considera a dependência da taxa de reação em relação à temperatura (DA SILVA et al., 2017a; ALTINO et al., 2021; DA SILVA et al., 2020).

O valor estimado de energia de ativação, para a reação de conversão do AL na presença do catalisador BTC, foi de 13,9 $kJ mol^{-1}$ enquanto que para a reação realizada sem o catalisador, foi de 17,6 $kJ mol^{-1}$, o que representa uma redução de cerca de 21 % em termos de EA para o processo catalítico.

5.2.3 Influência da proporção molar AL/EtOH

Como verificado anteriormente, as reações conduzidas a 110° C com o emprego do catalisador organometálico BTC conduziram às maiores conversões, confirmadas pelos maiores valores de k_{ap} . Então, para ampliar a discussão acerca do comportamento da espécie de estanho como catalisador para esse tipo de reação, a proporção molar AL/ EtOH também foi estudada.

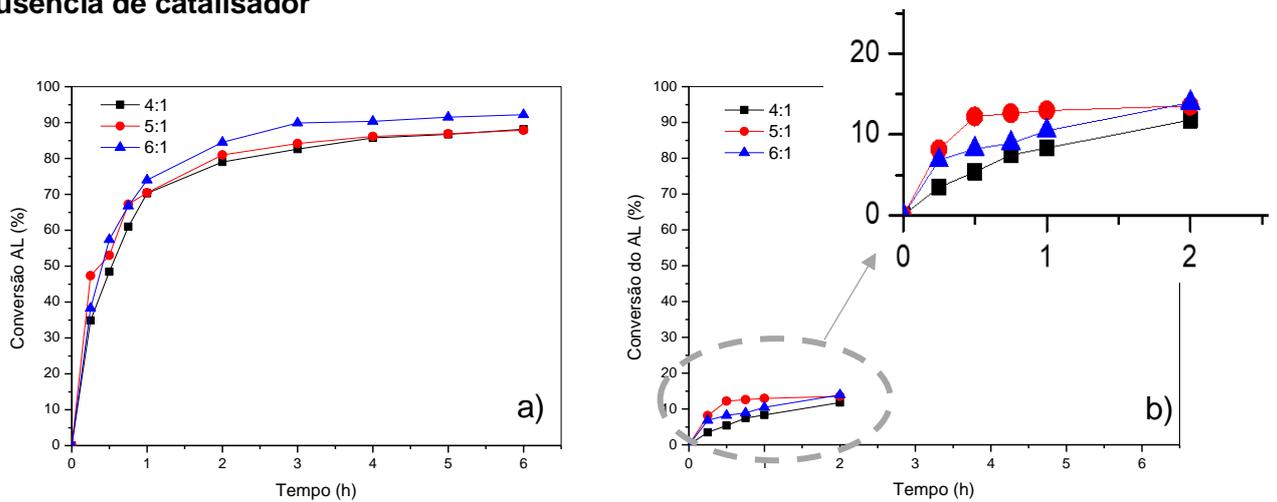
Para investigar o efeito da razão molar, a quantidade de álcool utilizada foi alterada variando em 1/4 e 1/6 AL/EtOH além do 1/5 já testado nos outros parâmetros sendo mantido o 0,01 do catalisador BTC a 110° C.

É sempre interessante do ponto de vista de eficiência do processo, otimizar a proporção molar dos reagentes para alcançar melhores conversões, bem como para evitar reações paralelas e formação de subprodutos.

Maggi e colaboradores (2016) identificaram que a proporção molar AL/EtOH sendo 1/1 foi adequada para melhores resultados. Enquanto Nandiwale et al., (2013) observaram que a conversão foi aumentada à medida que os mols de álcool foram aumentados. Porém, Li e colaboradores (2019) identificaram que a eficiência da reação foi alcançada na proporção molar 1/5 e à medida que aumentaram a quantidade de álcool diminuía o rendimento ao levulinato de etila.

No presente trabalho, foi verificado que a maior razão molar de álcool empregada aumentou a conversão do AL, ou seja, a melhor proporção para os parâmetros estudados foi 1/6 de AL/EtOH, como pode ser visto na Figura 20 e na Tabela 9.

Figura 20 - Conversão do AL (%) empregando diferentes proporções molares de AL/EtOH sendo 1/4, 1/5 e 1/6 conduzidas a 110° C e em a) utilizando 0,01 de BTC e b) na ausência de catalisador



Fonte: autora, 2021

Tabela 8 - Valores da conversão do AL (%) empregando diferentes proporções molares de AL/EtOH sendo 1/4, 1/5 e 1/6 conduzidas a 110° C e utilizando 0,01 de BTC

Proporção Molar AL/EtOH	Conversão do AL (%)					
	BTC			Sem Cat.		
	1/4	1/5	1/6	1/4	1/5	1/6
Tempo (h)						
0,25	34,8	47,4	38,3	3,5	8,1	6,8
0,5	48,5	53,0	57,4	5,4	12,2	8,2
0,75	60,9	67,2	66,7	7,4	12,6	8,9
1	70,3	70,4	74,0	8,3	13,0	10,5
2	79,0	81,0	84,5	11,8	13,6	13,9
3	82,6	84,2	89,8	-	-	-
4	85,7	86,1	90,3	-	-	-
5	86,7	86,9	91,5	-	-	-
6	88,2	87,9	92,2	-	-	-

Fonte: autora, 2021

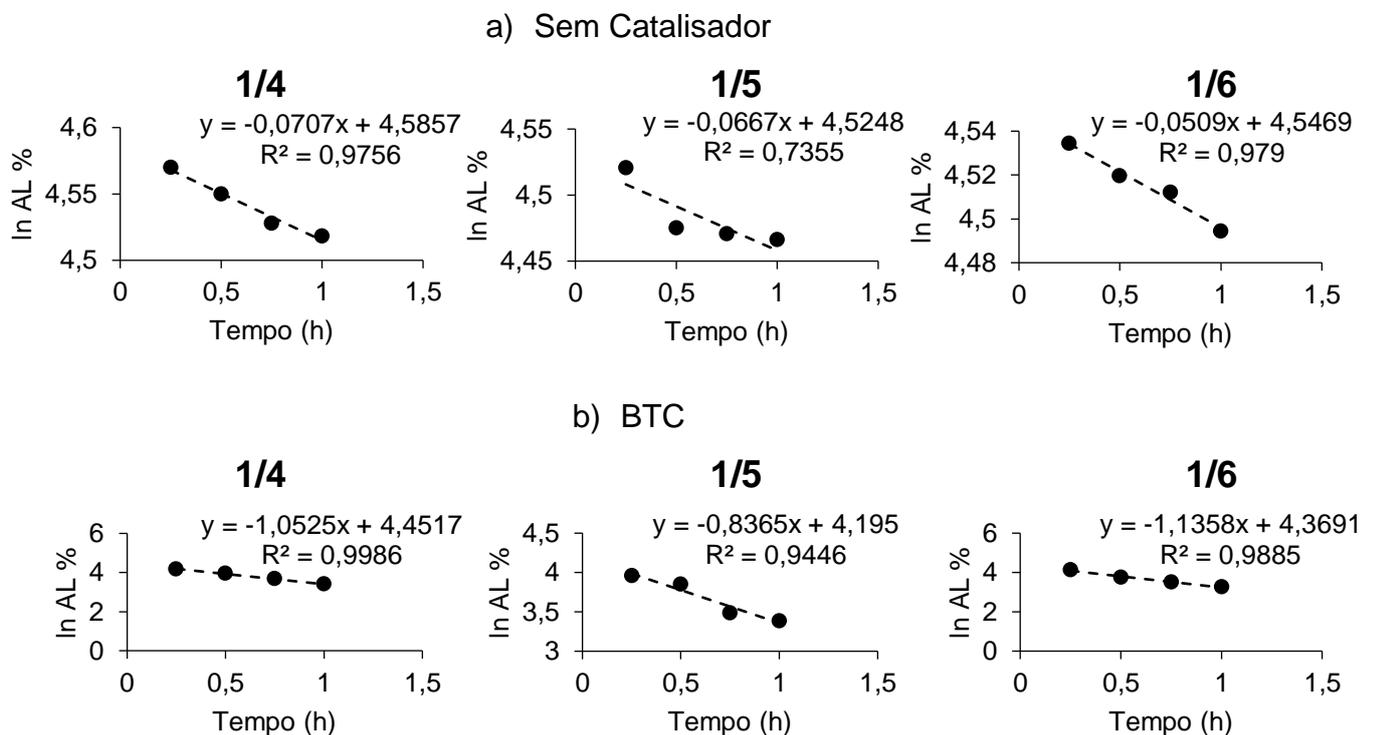
De acordo com a Figura 20 e a Tabela 9, fica evidente que a proporção molar que apresentou melhor conversão de AL (%) foi 1/6 de AL/EtOH com 92,2% em 6

horas de reação empregando o BTC. A partir de 4 horas, as proporções 1/4 e 1/5 tornaram-se bem próximas e tais resultados poderiam atingir os valores de conversão de 1/6 se os tempos de reação fossem maiores. As reações no geral não atingem um platô, mas a conversão do AL apresenta pouca alteração após 4 horas de reação.

As reações sem o catalisador apresentam perfis diferentes quando comparada a proporção molar 1/6 na presença do catalisador, sendo observada conversão menor que a 1/5. E a reação em 2 horas com 1/6 e o BTC apresentou aumento de 83,6% de conversão, o que comprovou o bom desempenho desse sistema catalítico. A proporção 1/6 conduzida a 110° C com o BTC aumentou cerca de 4,7 % em 6 horas de reação quando comparada a proporção 1/5 de AL/EtOH inicialmente avaliada.

Apesar do efeito do aumento da proporção do álcool não ser tão alto, foi observado que a conversão do AL em 3h com 1/6 atingiu um valor próximo em 6h de reação com 1/5. A Figura 21 apresenta os gráficos de ln da conversão do AL (%) em função do tempo para as reações nas diferentes proporções molares avaliadas e suas respectivas constantes aparentes de velocidade.

Figura 21 - Gráficos de ln de AL (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes proporções molares de AL/EtOH em que x/y sendo x = e y = 4, 5 e 6 na temperatura de 110°C a) reações na ausência de catalisador e b) com BTC



Fonte: autora, 2021

É possível observar com base na Figura 21 que as reações sem catalisador obtiveram $k_{ap} \times 10^3$ de 70,7, 66,7 e 50,9 h^{-1} para as proporções de AL/EtOH em que 1/4, 1/5 e 1/6, respectivamente. Esses valores foram bem menores que os observados para os $k_{ap} \times 10^3$ das reações na presença do BTC, 1052,5, 836,5 e 1135,8 h^{-1} nas proporções de AL/EtOH de 4/1, 5/1 e 6/1.

É sabido que o fator de diluição pode acontecer e reduzir a transferência de massa e subsequente a conversão de AL, isso foi observado apenas nas reações sem catalisador. A esterificação é uma clássica reação reversível em que, adicionando reagente em excesso ou retirando algum subproduto à medida que é formado tende a formação do produto de interesse, como já mencionado.

O álcool é adicionado em excesso como reagente e a taxa de reação é aumentada. O uso de quantidade estequiométrica de ambos os reagentes não é recomendado, uma vez que a água pode ocupar os sítios catalíticos e diminuir a atividade do catalisador. Uma forma de evitar isso é justamente utilizar o álcool em excesso suprimindo o papel da água que não é retirada da reação que pode: i) desativar o catalisador; ii) hidrolisar o éster (BADGUJAR et al., 2020).

O próprio álcool é reagente e solvente da reação, mas na literatura outros co-solventes também são utilizados, por exemplo solventes orgânicos polares e apolares, fluidos supercríticos e líquidos iônicos (BADGUJAR et al., 2020).

5.2.4 Confirmação da formação do AL

A conversão de 92,2 % atingida em 6h de reação conduzida a 110°C com o BTC na proporção molar 1/6 de AL/EtOH, direcionou uma análise qualitativa em FTIR e GC-MS para verificar a presença do levulinato de etila formado. A princípio optou-se por comparar a mistura reacional obtida a 6 h de reação com BTC na proporção molar 6/1 de AL/EtOH e o reagente em questão, o ácido levulínico.

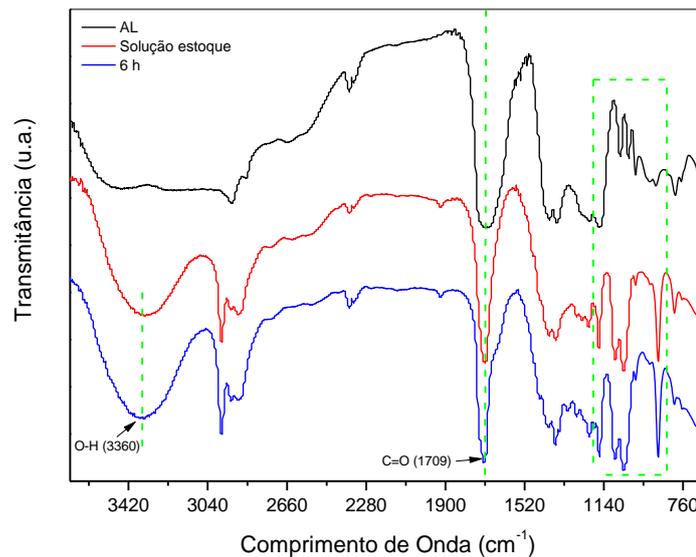
De acordo com a Figura 22, é possível observar bandas referentes as hidroxilas em 3360 cm^{-1} e as carbonilas em 1709 cm^{-1} , porém na faixa de 700 a 1500 cm^{-1} tornou-se inviável uma interpretação dos sinais, devido às sobreposições das bandas dos componentes da mistura reacional.

Observa-se claramente que o AL apresenta espectro típico de ácido carboxílico, principalmente na região entre 3000 - 3500 cm^{-1} , que traduz o efeito da dimerização das espécies. A banda larga na região do estiramento da carbonila pode ser justificada

pela sobreposição do sinal de estiramento C=O do grupamento cetona e do ácido carboxílico.

No espectro da mistura reacional após 6 horas de reação, observa-se claramente uma alteração do perfil da banda na região do estiramento C=O, provavelmente devido à formação do levulinato de etila.

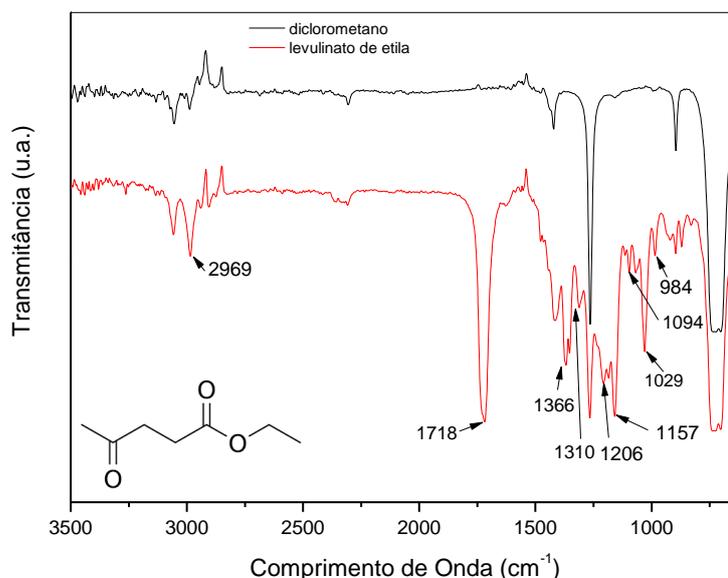
Figura 22 - Espectros na região do infravermelho médio do AL, solução-estoque e mistura reacional conduzida a 110° C utilizando BTC como catalisador e proporção molar 1/6 de AL/EtOH



Fonte: autora, 2021

Com base nisso, o produto foi isolado a fim de melhorar a visualização das bandas e sinais característicos. De acordo com Yadav e Yadav, 2014 e Cavalcante et al., 2015 foi possível identificar as bandas do levulinato de etila no espectro do FTIR, como pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 - Espectros na região do infravermelho médio para levulinato de etila e diclorometano

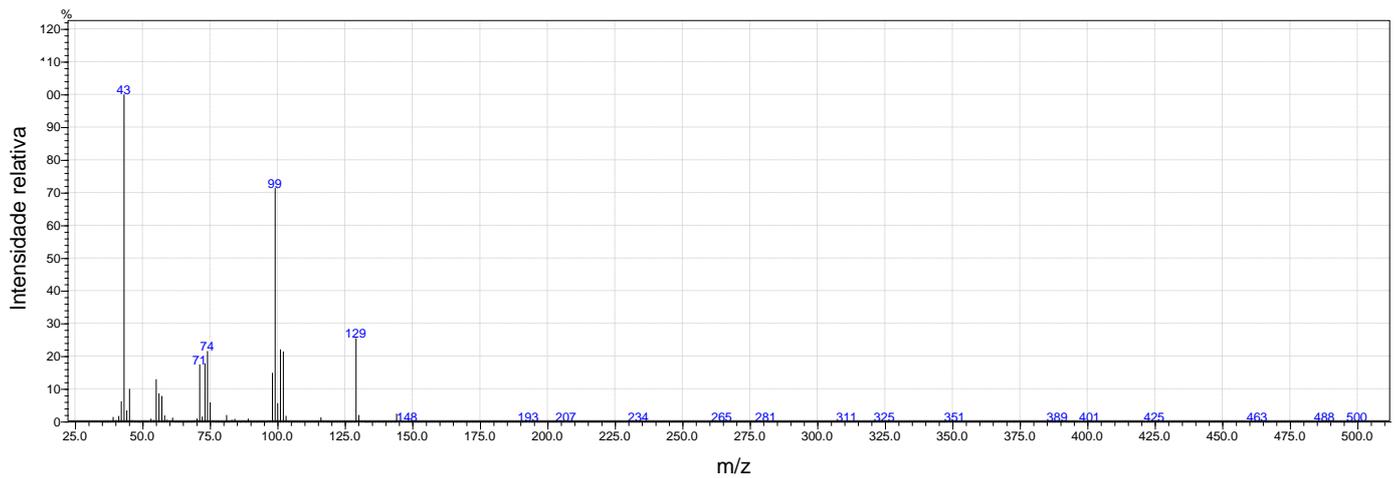


Fonte: autora, 2021

Em 1718 cm⁻¹ é possível verificar a presença da banda de estiramento referente a carbonila, em 2969 cm⁻¹ banda de estiramento da ligação C-H alquil e em 1157 cm⁻¹ e 1206 cm⁻¹ referentes ao estiramento da ligação C-O (YADAV e YADAV, 2014).

O cromatograma obtido por GC-MS está representado na Figura 24. Foi possível observar os fragmentos 43, 71, 74, 99 e 129 m/z, com suas respectivas intensidades relativas e as espécies que correspondem a cada um.

Dessa forma, comprovou-se a formação do levulinato de etila e o bom desempenho do sistema catalítico BTC, com seus altos valores de constante de velocidade aparente e cálculos relativos à redução da EA. Portanto, o presente estudo direciona a aplicação desse organoestânico como catalisador para a reação de esterificação do AL de maneira promissora e bastante atraente para a indústria química.

Figura 24 - Cromatograma da análise em GC-MS referente ao levulinato de etila

Fonte: autora, 2021

O pico basal (mais abundante e intenso) em 43 m/z é referente ao fragmento íon acílio ($R-C\equiv O^+$) proveniente da perda do grupo alcóxi por meio da segmentação alfa de acordo com a Regra de Stevenson. O fragmento 129 m/z é um indicativo do $CH_3CH_2OC=OCH_2CH_2C\equiv O^+$ e o 99 m/z é sugerido ser o $CH_3C=OCH_2CH_2C\equiv O^+$ (PAVIA et al., 2010). Tais resultados foram previstos também por Yadav e Yadav, 2014 e colaboram com os fragmentos obtidos pelo presente trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

6.1 Considerações finais

As caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho médio dos catalisadores atestaram a ausência de contaminações significativas e a partir dessas análises, foi possível confirmar a estrutura dos catalisadores, baseado na literatura consultada.

Com todos os sistemas catalíticos utilizados foi observada a conversão do ácido levulínico na temperatura inicial empregada (70 °C). Porém o catalisador BTC conduziu a uma maior conversão, fator que pode estar associado à natureza dos ligantes coordenados ao centro do metal. Os catalisadores DBDC e DMDC apesar de apresentarem diferentes substituintes alquil, conduziram a conversões similares, enquanto para o BTA a conversão foi ligeiramente maior que àquelas obtidas nas reações realizadas sem o uso de catalisador.

A fim de se obter mais detalhes sobre os sistemas catalíticos, cálculos de constante de velocidade aparente foram realizados. Não foi possível determinar o perfil cinético que mais se adequou, pseudo-primeira ordem ou segunda ordem, pois as mesmas tendências foram observadas e os coeficientes de determinação apresentaram valores comparáveis.

Além disso, com relação ao aspecto visual, as misturas reacionais não apresentaram mudança de coloração com nenhum sistema catalítico testado, mas possuía aroma característico de maçã verde, uma forte evidência da formação do levulinato de etila, segundo a literatura.

Nos estudos da influência da temperatura foi constatado que a maior temperatura avaliada (110°C) conduziu a maiores conversões de AL e o $k_{ap} \times 10^3$ corrobora com esse quesito, visto que o BTC apresentou $836,5 \text{ h}^{-1}$ quando comparado com a temperatura de 70° C avaliada anteriormente, ou seja, um aumento de 55, 2%. A energia de ativação pode ser estimada em uma redução de 21 % ao processo.

Na influência da proporção molar AL/EtOH, foi constatado que quanto maior a quantidade de álcool mais AL foi convertido na presença do BTC. Porém essa relação não foi observada nas reações sem catalisador, sendo a melhor proporção 1/5 de AL/EtOH. A constante aparente de velocidade ($k_{ap} \times 10^3$) para essa proporção foi de

1135,8 h⁻¹, isto é, um aumento de 26,4 % quando comparada a reação a 110°C na proporção 1/5.

No geral, as reações na ausência do catalisador converteram menos de 15 % de AL nas condições estudadas e por conseqüente apresentaram baixos valores de constante aparente de velocidade.

Por fim, para confirmar a síntese do éster e avaliar possíveis subprodutos na reação, o levulinato de etila foi caracterizado por FTIR e GC-MS. Na primeira técnica foi confirmado a formação dos grupos funcionais característicos da molécula em questão e na segunda, a obtenção dos fragmentos e suas intensidades relativas, o que comprovou a obtenção do produto de interesse.

6.2 Perspectivas

O presente trabalho tem como perspectivas:

- Avaliar influência da quantidade de catalisador;
- Utilizar outros álcoois nas melhores condições testadas;
- Testar os catalisadores industriais (p-TSA e HCl) comparativamente ao organoestânico BTC que conduziu a maiores conversões de ácido levulínico nos parâmetros reacionais testados;
- Estudar via Ressonância Magnética Nuclear (RMN) visando determinar a estabilidade do catalisador BTC no meio reacional;
- Verificar a influência de diferentes agitações na reação.
- Caracterizar o produto obtido por RMN ¹H e ¹³C.

REFERÊNCIAS

- ADELEYE, A. T.; LOUIS, H.; AKAKURU, O. U.; JOSEPH, I.; ENUDI, O. C.; MICHAEL, D. P. A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals. **AIMS Energy**, v. 7, n. 2, p. 165, 2019.
- AHMAD, E.; ALAM, M. I.; PANT, K. K.; HAIDER, M. A. Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks. **Green Chemistry**, 18, 18, p. 4804-4823, 2016.
- AIDA, T. M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. **J. of Supercritical Fluids**, 42, p. 110–119, 2007.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1493-1513, 2010.
- ALTINO, F. M. R. S.; DA SILVA, D. S.; BORTOLUZZI, J. H.; MENEGHETTI, S. M. P. Investigation of glycerol acetylation in the presence of Sb catalysts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-10 2021.
- ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R.; Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **J. Bioen. Food Sci**, 01, 3, p. 61-77, 2015.
- ANASTAS, P.T, WARNER, J.C. Theory and practice, Green Chemistry, **Oxford University Press**, New York, USA, 1998.
- ANTONETTI, C.; LICURSI, D.; FULIGNATI, S.; VALENTINI, G.; GALLETTI, A. M. R.; New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. **Catalysts**, 6, 196, p. 1-29, 2016.
- BADGUJAR, K. C.; BADGUJAR, V. C.; BHANAGE, B. M. A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p. 106213, 2020.
- BART, H. J.; REIDETSCHLAGER, J.; SCHATKA, K.; LEHMANN, A. Kinetics of esterification of levulinic acid with n-butanol by homogeneous catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 1, p. 21–25, 1994.
- BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.
- BESSON, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. **Chemical reviews**, v. 114, n. 3, p. 1827-1870, 2014.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R.; Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chem.**, 12, 4, p. 539-554, 2010.

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 27 dez. 2017

BRITO, Y. C.; FERREIRA, D. A. C.; FRAGOSO, D. M. A.; MENDES, P. R.; OLIVEIRA, C. M. J.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin (IV) compounds as catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 443, p. 202-206, 2012.

CARUS, M.; DAMMER, L.; PUENTE, A.; RASCHKA, A.; ARENDT, O. Bio-based drop-in, smart drop-in and dedicated chemicals. **Huerth, Germany, Nova-Institut GmbH**, 2017.

CAVALCANTE, P. M. M.; SILVA, R. L.; FREITAS, J. J. R.; FREITAS, J. C. R.; FILHO, J. R. F. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, v. 26, n. 4, p. 319-329, 2015.

CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A.; Chemical conversion pathways for carbohydrates, **Green Chem.**, 17, p. 40–71, 2015.

CHRISTENSEN, E.; WILLIAMS, A.; PAUL, S.; BURTON, S.; MCCORMICK, R. L.; Properties and Performance of Levulinate Esters as Diesel Blend Components. **Energy & Fuels**, 25, p. 5422-5428, 2011.

CHUNG, Y. H.; PENG, T. H.; LEE, H. Y.; CHEN, C. L.; CHIEN, I. L. Design and control of reactive distillation system for esterification of levulinic acid and n-butanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 13, p. 3341-3354, 2015.

CIRUJANO, F. G. MOFs vs. zeolites: carbonyl activation with M(IV) catalytic sites. **Catalysis Science & Technology**, 7, p. 5482–5494, 2017

CIRUJANO, FG; CORMA, A.; I XAMENA, FX Llabrés. Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. **Chemical Engineering Science**, 124, p. 52-60, 2015.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 516-547, 2014.

COSTA, T. S.; ORNELAS, D. L.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. Confirmando a esterificação de Fischer por meio dos aromas. **Química Nova na Escola**, v. 19, n. 1, p. 36p, 2004.

DA SILVA, D.S.; ALTINO, F.M.R.S.; BORTOLUZZI, J.H.; MENEGHETTI, S.M.P. Investigation of Sn(IV) catalysts in glycerol acetylation. **Molecular Catalysis**, v. 494, p. 111130, 2020.

DA SILVA, E. C.; MENDES, P. R.; BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. P.; Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin (IV) catalysts. **Catalysis Communications**, 78, p. 7-10, 2016.

DA SILVA, J. P. V.; BRITO, Y. C.; FRAGOSO, D. M. A.; MENDES, P. R.; BARBOSA, A. S. L.; BORTOLUZZI, J. H.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Influence of different alkyl and carboxylate substituents on Sn (IV) organometallic catalysts during fatty acid methyl ester production. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 204-208, 2015.

DA SILVA, M. A. **Emprego de complexos de estanho (IV) na glicerólise de triacilglicerídeos e esterificação de ácido graxo e glicerol**. 2018. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2018.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A. S. S.; DOS SANTOS, T. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Organotin(IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **Catal. Sci. Technol.**, 7, p. 5750-5757, 2017a.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A. S. S.; NETO, A. J. S.; GIERTYAS, C. J.; BORTOLUZZI, J. H.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Evaluation of Esterification of Oleic Acid and Glycerol in the Presence of Organotin (IV) Compounds. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 121, n. 6, p. 1900103- 1900112, 2019b.

DAVIES, A. G. Organotin compounds in technology and industry. **Journal of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 181-190, 2010.

DE JESUS, R. A. **Síntese e caracterização de sistemas catalíticos com base em compostos organoestânicos (IV) ancorados em sílica e avaliação de suas atividades catalíticas frente a reações de transesterificação**. 2017. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2019.

DE JESUS, R. A.; DA SILVA, J. P. V.; BRAINER, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; Different Strategies to Anchor Organotin Methoxides on Silica and Their (Re) Use as Heterogeneous Catalysts for Transesterification Reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 9, p. 1976-1987, 2019.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2, 6, p. 1338-1352, 2014.

DESPAX, S.; ESTRINE, B.; HOFFMANN, N.; BRAS, J. L.; MARINKOVIC, S.; MUZART, J.; Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents. **Catalysis Communications**, 39, p. 35–38, 2013.

DEUSS, P. J.; BARTA, K.; VRIE, J. G. Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals. **Catal. Sci. Technol.**, 4, p. 1174-1196, 2014.

DHARNE, S.; BOKADE, V. V. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 18-24, 2011.

DONATE, P. M.; Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital: The Electron. J. Chem.**, 6, 2, p. 101-117, 2014.

DOS SANTOS, J. B.; DA SILVA, F. L.; ALTINO, F. M. R. S.; MOREIRA, T. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Cellulose conversion in the presence of catalysts based on Sn (IV). **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 3, p. 673-678, 2013.

DOS SANTOS, J. B.; DE ALBUQUERQUE, N. J. A.; ZANTA, C. L. P. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. P.; Fructose conversion in the presence of sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Adv.**, 5, p. 90952-90959, 2015.

DUTTA, S.; DE, S.; SAHA, B.; ALAM, M. I. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 10, p. 2025-2036, 2012.

ENUMULA, S. S.; GURRAM, V. R. B.; CHADA, R. R.; BURRI, D. R.; KAMARAJU, S. R. R. Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO₃-SBA-16 catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 30-38, 2017.

ESPOSITO, D.; ANTONIETTI, M. Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5821-5835, 2015.

FANG, Q.; HANNA, M. A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum. **Bioresource Technology**, v. 81, n. 3, p. 187-192, 2002.

FERNANDES, D. R.; ROCHA, A. S.; MAI, E. F.; MOTA, C. J. A. DA SILVA, V. T. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 425, p. 199-204, 2012.

FERREIRA, V. F.; DA ROCHA, D. R.; Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova**, 32, p. 623-638, 2009.

FERREIRA, V. F.; DA SILVA, F. de C; FERREIRA, P. G.; Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina, **Quim. Nova**, 36, 10, p. 1514-1519, 2013.

FILIZ, B. C.; GNANAKUMAR, E. S.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; GENGLER, R.; RUDOLF, P.; ROTHENBERG, G.; SHIJU, N. R. Highly selective hydrogenation of levulinic acid to γ -Valerolactone over Ru/ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 7, p. 1744-1753, 2017.

GOMES, B. L. O. **Conversão de ácido levulinico a levulinato de etila e γ -valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Quim. Nova**, 33, 4, p. 781-786, 2010.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Lignocellulosic Biorefineries in Europe: Current State and Prospects. **Trends in biotechnology**, v. 37, n. 7, p. 789, 2019.

HAYES, G.; BECER, C. R. Levulinic Acid: A Sustainable Platform Chemical for Novel Polymer Architectures. **Polymer Chemistry**, 11, p. 4068–4077, 2020.

HIRSCHLAND, H. E.; BANKS, C. K. Organotin Compounds In _____. Metal-Organic Compounds. **Advances in Chemistry ACS**, 23, p. 204-211, 1959.

HUANG, Y. B.; YANG, T.; CAI, B.; CHANG, X.; PAN, H. Highly efficient metal salt catalyst for the esterification of biomass derived levulinic acid under microwave irradiation. **RSC advances**, v. 6, n. 3, p. 2106-2111, 2016.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A.; Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chem. Rev.**, 106, p. 4044-4098, 2006.

IEA – International Energy Agency. **Key world energy statistics**, 81p, Paris, France, 2019.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. **An IPCC Special Report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems**. Geneva, Switzerland, 43p, 2019.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2 ed. (the "**Gold Book**"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, **Oxford** (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk.

JESUS, R. A. **Síntese e caracterização de sistemas catalíticos com base em compostos organoestânicos (IV) ancorados em sílica e avaliação de suas atividades catalíticas frente a reações de transesterificação**. 2019. Tese (Doutorado em Química Inorgânica e Catálise), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2019.

JIA, S.; MA, J.; WANG, D.; WANG, K.; ZHENG, Q.; SONG, C.; GUO, X. Fast and efficient upgrading of levulinic acid into long-chain alkyl levulinate fuel additives with a tungsten salt catalyst at low temperature. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 4, p. 2018-2025, 2020.

JOHANSSON, K.; LILIEQUIST, K.; OHLANDER, L.; ALEKLETT, K. Agriculture as provider of both food and fuel. **Ambio**, v. 39, n. 2, p. 91-99, 2010.

JONG, E.; JUNGMEIER, G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. **Industrial Biorefineries & White Biotechnology**, p. 3–33, 2015.

JOSHI, H.; MOSER, B. R.; TOLER, J.; SMITH, W. F.; WALKER, T. 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.

KAMM, B.; KAMM, M. J. A. M. Principles of biorefineries. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 64, n. 2, p. 137-145, 2004.

KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R.; KROMUS, S. Biorefinery systems—an overview. **Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions**, p. 1-40, 2006.

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, 2018.

KREWITT, W.; SIMONA, S.; GRAUSH, W.; TESKEC, S.; ZERVOSD, A.; SHÄFERD, O. The 2 C scenario—a sustainable world energy perspective. **Energy Policy**, v. 35, n. 10, p. 4969-4980, 2007.

KUWAHARA, Y.; KABURAGI, W.; NEMOTO, K.; FUJITANI, T. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO₂ solid acid catalyst: Study of the structure–activity relationships. **Applied Catalysis A: General**, v. 476, p. 186-196, 2014.

LANDRY, J. M.; KATON, J. E.; HUGHES, J. M. The polarized infrared spectra and crystal structure of dimethyltin dichloride. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 41, n. 1-2, p. 291-298, 1985.

LANGE, J. P.; VAN DE GRAAF, W. D.; HAAN, R. J. Conversion of furfuryl alcohol into ethyl levulinate using solid acid catalysts. **ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials**, v. 2, n. 5, p. 437-441, 2009.

LAWAN, I.; ZHOU, W.; GARBA, Z. N.; ZHANG, M.; YUAN, Z.; CHEN, L. Critical insights into the effects of bio-based additives on biodiesels properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 83-95, 2019.

LEAL SILVA, J. F.; GREKIN, R.; MARIANO, A. P.; MACIEL FILHO, R. Making Levulinic Acid and Ethyl Levulinate Economically Viable: A Worldwide Technoeconomic and Environmental Assessment of Possible Routes. **Energy Technol.**, 6, p. 613 – 639, 2018a.

LEAL SILVA, J. F.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Optimization of High Temperature Reactive Distillation for Production of Ethyl Levulinate. **Chemical Engineering Transactions**. 69, p. 379-384, 2018b.

- LEE, A.; CHAIBAKHSH, N.; RAHMAN, M. B. A.; BASRI, M.; TEJO, B. A. Optimized enzymatic synthesis of levulinate ester in solvent-free system. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 246-251, 2010.
- LEI, T.; WANG, Z.; LI, Y.; LI, Z.; HE, X.; ZHU, J. Performance of a diesel engine with ethyl levulinate-diesel blends: a study using grey relational analysis. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2696-2707, 2013.
- LI, N.; ZHANG, X.L.; ZHENG, X.C.; WANG, G.H.; WANG, X.Y.; ZHENG, P.G. Efficient Synthesis of Ethyl Levulinate Fuel Additives from Levulinic Acid Catalyzed by Sulfonated Pine Needle-Derived Carbon. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 23, n. 3, p. 171–180, 2019.
- LI, Z.; WNETRZAK, R.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. Synthesis and characterization of sulfated TiO₂ nanorods and ZrO₂/TiO₂ nanocomposites for the esterification of biobased organic acid. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4499-4505, 2012.
- LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P. Environmentally friendly synthesis of γ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1882-1894, 2015.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, n. 1-2, p. 132-140, 2006.
- LOMBA, L.; LAFUENTE, C.; GARCÍA-MARDONES, M.; GASCÓN, I.; GINER, B. Thermophysical study of methyl levulinate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 65, p. 34-41, 2013.
- MAGGI, R.; SHIJU, N. R.; SANTACROCE, V.; MAESTRI, G.; BIGI, F.; ROTHENBERG, G. Silica-supported sulfonic acids as recyclable catalyst for esterification of levulinic acid with stoichiometric amounts of alcohols. **Beilstein journal of organic chemistry**, v. 12, n. 1, p. 2173-2180, 2016.
- MAHERIA, K. C.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over various acidic zeolites. **Catalysis letters**, v. 143, n. 11, p. 1220-1225, 2013.
- MARION, P.; BERNELA, B.; PICCIRILLI, A.; ESTRINE, C; PATOUILLARD, N.; GUILBOT, J.; JÉROME, F. Sustainable chemistry: how to produce better and more from less? **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 4973-4989, 2017.
- MARTINS, F. P.; RODRIGUES, F. A.; SILVA, M. J. Fe₂(SO₄)₃-catalyzed levulinic acid esterification: production of fuel bioadditives. **Energies**, v. 11, n. 5, p. 1263, 2018.
- MELERO, J.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; PANIAGUA, M.; HERNÁNDEZ, B.; PENEDO, S. Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 116-122, 2013.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, R. M.; WOLF, C.R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn (IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors. **Applied Catalysis A: General**, vl.365, p. 105-109, 2009.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; Sn (IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catal. Sci. Technol**, 5, 2, p. 765–771, 2015.

MIKA, L. T.; CSEFALVAY, E.; NEMETH, A. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. **Chemical reviews**, 118, 2, p. 505-613, 2018.

MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 51, p. 548-565, 2015.

NAKHATE, A. V.; YADAV, G. D. Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon-Based Graphene Oxide Monolith by Solvothermal Carbonization for Esterification and Unsymmetrical Ether Formation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 1963–1973, 2016.

NANDIWALE, K.Y.; SONAR, S.K.; NIPHADKAR, P.S.; JOSHI, P.N.; DESHPANDE, S.S.; PATIL, V.S.; BOKADE, V.V. Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 460–461, p. 90–98, 2013.

NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Esterification of renewable levulinic acid to n-butyl levulinate over modified H-ZSM-5. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 2, p. 246-252, 2015.

NANDIWALE, K. Y.; NIPHADKAR, P. S.; DESHPANDE, S. S.; BOKADE, V. V. Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 10, p. 1507-1515, 2014.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Top value-added chemicals from biomass - Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **U.S. Department of Energy**, Tennessee, EUA, 2004.

NUNES, R. S.; ALTINO, F. M. R. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. New mechanistic approaches for fatty acid methyl ester production reactions in the presence of Sn (IV) catalysts. **Catalysis Today**, v. 289, p. 121-126, 2017.

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

- OLSON, E. S.; KJELDEN, M. R.; SCHLAG, A. J.; SHARMA, R. K. Levulinate esters from biomass wastes, **Chemicals and Materials from Renewable Resources**, p. 51-63, 2011.
- OMORUYI, U.; PAGE, S.; HALLETT, J.; MILLER, P. M. Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: to γ -valerolactone and beyond. **ChemSusChem**, 9, p. 2037 – 2047, 2016.
- OTERA, J. Toward Ideal (Trans)Esterification by Use of Fluorous Distannoxane Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 5, p. 288–296, 2004.
- PASHA, N.; LINGAIAH, N.; SHIVA, R. Zirconium exchanged phosphotungstic acid catalysts for esterification of levulinic acid to ethyl levulinate. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 9, p. 2500-2507, 2019.
- PASQUALE, G.; VÁZQUEZ, P.; ROMANELLI, G.; BARONETTI, G. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. **Catalysis Communications**, v. 18, p. 115-120, 2012.
- PATIL, C. R.; NIPHADKAR, P. S.; BOKADE, V. V.; JOSHI, P. N. Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro–mesoporous H/BEA zeolite derivatives. **Catalysis Communications**, v. 43, p. 188-191, 2014.
- PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R., Espectrometria de massa In. _____ **Introdução à Espectroscopia**, 4 ed. Editora: Cengage Learning, 2010.
- PENG, L.; LI, H.; XI, L.; CHEN, K.; CHEN, H. Facile and efficient conversion of furfuryl alcohol into n-butyl levulinate catalyzed by extremely low acid concentration. **BioResources**, v. 9, n. 3, p. 3825-3834, 2014.
- PENG, L.; LIN, L.; LI, H. Extremely low sulfuric acid catalyst system for synthesis of methyl levulinate from glucose. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 136-144, 2012.
- PENG, L.; LIN, L.; LI, H.; YANG, Q. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4590-4596, 2011.
- PILEIDIS, F. D.; TABASSUM, M.; COUTTS, S.; TITIRICI, M. Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 6, p. 929-936, 2014.
- PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. **ChemSusChem**, v. 9, n. 6, p. 562-582, 2016.
- POPOVA, M.; SHESTAKOVA, P.; LAZAROVA, H.; DIMITROV, M.; KOVACHEVA, D.; SZEGEDI, A.; MALI, G.; DASIREDDY, V.; LIKOZAR, B.; WILDE, N.; GLÄSER, R. Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. **Applied Catalysis A: General**, 560, p. 119-131, 2018.

QI, B.; LUO, J.; WAN, Y. Chemical Conversion of Molasses for Production of Levulinic Acid and Hydroxymethylfurfural. **Res. Adv. Environ. Sci.**, 1, p. 22-26, 2018.

RABIEE, N.; SAFARKHANI, M.; AMINI, M. M. Investigating the structural chemistry of organotin (IV) compounds: recent advances. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 13-45, 2019.

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

RAMLI, N. A. S.; ZAHARUDIN, N. H.; AMIN, N. A. S. Esterification of renewable levulinic acid to levulinate esters using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst. **Jurnal Teknologi**, v. 79, n. 1, 2017.

RODRIGUES, J. A. R.; Do engenho à biorrefinaria. a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, **Quim. Nova**, 34, 7, p. 1242-1254, 2011.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T.; Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quim. Nova**, 35, 5, p. 1004-1010, 2012.

SARNO, M.; IULIANO, M. Synthesis of Ethyl Levulinate by a New Bio-nanocatalyst. **Chemical Engineering Transactions**, v. 80, p. 307-312, 2020.

SERRA, T. M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin (IV) complexes. **Fuel**, vl. 90, pp 2203-2206, 2011.

SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A.; Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. **Energy Environ. Sci.**, 4, 1, p. 83-99, 2011.

SHELDON, R. A. Engineering a more sustainable world through catalysis and green chemistry. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 13, n. 116, p. 20160087, 2016b.

SHELDON, R. A. Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy. **Green Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 3180-3183, 2016a.

SIGNORETTO, M.; TAGHAVI, S.; GHEDINI, E.; MENEGAZZO, F. Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass. **Molecules**, v. 24, n. 15, p. 2760, 2019.

SIGNORETTO, M.; TAGHAVI, S.; GHEDINI, E.; MENEZAGGO, F. et al. Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass. **Molecules**, 24, 15, p. 2760, 2019.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SONG, D.; AN, S.; LU, B.; GUO, Y.; LENG, J. Arylsulfonic acid functionalized hollow mesoporous carbon spheres for efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol to ethyl levulinate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 445-457, 2015.

SONG, D.; AN, S.; SUN, Y.; GUO, Y. Efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol into alkyl levulinates catalyzed by heteropoly acid and ZrO₂ bifunctionalized organosilica nanotubes. **Journal of Catalysis**, v. 333, p. 184-199, 2016.

SU, F.; WU, Q.; SONG, D.; ZHANG, X., WANG, M.; GUO, Y. Pore morphology-controlled preparation of ZrO₂-based hybrid catalysts functionalized by both organosilica moieties and Keggin-type heteropoly acid for the synthesis of levulinate esters. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 42, p. 13209-13221, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

TIONG, Y. W.; YAP, C. L.; GAN, S.; YAP, W. S. P. Conversion of biomass and its derivatives to levulinic acid and levulinate esters via ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 14, p. 4749-4766, 2018.

TUCK, C. O.; PÉREZ, E.; HORVÁTH, I. T.; SHELDON, R. A.; POLIAKOFF, M. Valorization of biomass: deriving more value from waste. **Science**, v. 337, n. 6095, p. 695-699, 2012.

UMRIGAR, V.; CHAKRABORTY, M.; PARIKH, P. Esterification and ketalization of levulinic acid with desilicated zeolite β and pseudo-homogeneous model for reaction kinetics. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 51, n. 4, p. 299–308, 2019.

UNLU, D.; ILGEN, O.; HILMIOGLU, N. D. Reactive separation system for effective upgrade of levulinic acid into ethyl levulinate. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 118, p. 248-258, 2017.

VAN DER WAAL, J. C.; JONG, E. Avantium Chemicals: The high potential for the levulinic product tree. **Ind Biorenewables**, v. 4, p. 97-120, 2016.

VARKOLU, M.; MOODLEY, V.; POTWANA, F. S. W.; JONNALADDA, S. B.; ZYL, W. E. V. Esterification of levulinic acid with ethanol over bio-glycerol derived carbon-sulfonic-acid. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 120, n. 1, p. 69-80, 2017.

VAZ JÚNIOR, S. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2017.

VÉDRINE, Jacques C. Heterogeneous catalysis on metal oxides. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 341, 2017.

VILANCULO, C. B. **Avaliação de catalisadores heteropoliácidos na esterificação do ácido levulínico e de seus sais de estanho (II) na transesterificação do óleo da macaúba.** 2017. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

VINAYAK, R.; NAYEK, H. P. Organotin metalloligands for selective sensing of metal ions. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 19, p. 7259-7268, 2019.

WANG, Z. W.; LEI, T. Z.; LIU, L.; ZHU, J. L.; HE, X. F.; LI, Z. F. Performance investigations of a diesel engine using ethyl levulinatediesel blends. **BioResources**, 7, p. 5972–5982, 2012.

WANG, Z.; LEI, T.; LIU, L.; ZHU, J.; HE, X.; LI, Z. Performance investigations of a diesel engine using ethyl levulinate-diesel blends. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5972-5982, 2012.

WILSON, K.; LEE, A. F. Bio-based chemicals from biorefining: carbohydrate conversion and utilisation. In: **Advances in Biorefineries**. Woodhead Publishing, 2014. p. 624-658.

XUE, Z.; YU, D.; ZHAO, X.; MU, T. Upgrading of levulinic acid into diverse N-containing functional chemicals. **Green Chemistry**, v. 21, n. 20, p. 5449-5468, 2019.

YADAV, G. D.; YADAV, A. R. Synthesis of ethyl levulinate as fuel additives using heterogeneous solid superacidic catalysts: Efficacy and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 556-563, 2014.

YAN, K.; JARVIS, C.; GU, J.; YAN, Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 51, p. 986-997, 2015.

YAN, K.; WU, G.; WEN, J.; CHEN, A. One-step synthesis of mesoporous $H_4SiW_{12}O_{40}-SiO_2$ catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel. **Catalysis Communications**, v. 34, p. 58-63, 2013.

YAN, L.; YAO, Q.; FU, Y. Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals. **Green Chemistry**, v. 19, n. 23, p. 5527-5547, 2017.

YANG, F.; TANG, J. Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to levulinate esters using perchloric acid decorated nanoporous silica gels. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 4, p. 1403-1409, 2019.

YANG, J.; LI, G.; ZHANG, L.; ZHANG, S. Efficient production of n-butyl levulinate fuel additive from levulinic acid using amorphous carbon enriched with oxygenated groups. **Catalysts**, v. 8, n. 1, p. 14, 2018.

YANLI, X.; PAN, L.; CHUN, C.; GUIZHUAN, X.; ZEJI, D.; ZIHUA, W. Enzymatic conversion of biobased levulinic acid into alternative biofuel candidate – methyl levulinate. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, v. 22, n. 1, p. 8-16, 2020.

YU, S.; KIM, E.; PARK, S.; SONG, I. K.; JUNG, J. C.; Isomerization of glucose into fructose over Mg–Al hydrotalcite catalysts, **Catalysis Communications**, 29, p. 63–67, 2012.

YU, Z.; LU, X.; XIONG, J.; JI, N. Transformation of levulinic acid to valeric biofuels: a review on heterogeneous bifunctional catalytic systems. **ChemSusChem**, v. 12, n. 17, p. 3915-3930, 2019.

ZAINOL, M. M.; AMIN, N. A. S.; ASMADI, M.; RAMLI, N.A.S. Esterification of Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Using Liquefied Oil Palm Frond-Based Carbon Cryogel Catalyst. **BioEnergy Research**, v. 12, n. 2, p. 359–369, 2019.

ZHANG, J.; WU, S.; LI, B.; ZHANG, H. Advances in the catalytic production of valuable levulinic acid derivatives. **ChemCatChem**, v. 4, n. 9, p. 1230-1237, 2012.

ZHANG, Z.; SONG, J.; HAN, B. Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids. **Chemical reviews**, v. 117, n. 10, p. 6834-6880, 2017.

ZHU, S.; CEN, Y.; GUO, J.; CHAI, J.; WANG, J.; FAN, W. One-pot conversion of furfural to alkyl levulinate over bifunctional Au-H₄SiW₁₂O₄₀/ZrO₂ without external H₂. **Green Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 5667-5675, 2016.