

Conversão de álcool furfurílico em levulinatos de hexila e octila utilizando zeólitas dessilicadas

Amanda S. Mello^{1,2}, Paulla B. F. Sousa², Marco A. Fraga^{1,2,3*}

¹Instituto Militar de Engenharia - IME; ²Instituto Nacional de Tecnologia - INT; ³DEQM/PUC-Rio.

*Autor correspondente: marco.fraga@int.gov.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Os levulinatos de alquila têm grande potencial como combustíveis e biolubrificantes. Sua produção a partir de álcoois de cadeia longa exige modificações nos catalisadores para superar limitações de difusão das zeólitas convencionais. Este trabalho investiga a conversão de álcool furfurílico em levulinatos de alquila com zeólitas dessilicadas, visando melhorar o acesso aos sítios ativos. A metodologia envolve síntese por dessilicação, caracterização físico-química e testes catalíticos. As caracterizações, feitas antes e depois da dessilicação mostraram a preservação da estrutura cristalina por DRX, o aumento no volume e tamanho dos poros pela fissorção de N₂, e a redução na razão SAR pelo FRX. As análises por FTIR-Py e TPD-NH₃ indicaram a presença de sítios de natureza Brønsted e Lewis, de força média a forte em diferentes concentrações. Todos os catalisadores foram seletivos para éteres formados entre o álcool furfurílico e os álcoois superiores e, em menor grau, para levulinatos de hexila e octila, com a zeólita tratada com maior concentração de NaOH apresentando as maiores seletividades. Esses resultados foram atribuídos à presença de mesoporos e aumento da concentração de sítios ácidos, que facilitaram o acesso dos reagentes e a difusão dos produtos.

Palavras-chave: Zeólitas beta, Dessilicação, Álcool furfurílico, Levulinato de alquila, Biolubrificantes.

ABSTRACT - Alkyl levulinates have great potential as fuels and biolubricants. Their production from long-chain alcohols requires catalyst modifications to overcome diffusion limitations typical of conventional zeolites. This work investigates the conversion of furfuryl alcohol into alkyl levulinates using desilicated zeolites, aiming to improve access to active sites. The methodology involves desilication synthesis, physicochemical characterization, and catalytic tests. XRD analysis showed the preservation of the crystalline structure before and after the desilication process. By N₂ physisorption, an increase in pore volume and size was observed. Also, a reduction in the SiO₂/Al₂O₃ ratio (SAR) was confirmed by XRF analysis. FTIR-Py and NH₃-TPD analyses indicated the presence of Brønsted and Lewis acid sites, of medium to strong strength in different concentrations. All catalysts were selective to the ethers formed between furfuryl alcohol and higher alcohols. The hexyl and octyl levulinates were identified in minor content. Also, the zeolite treated with a higher concentration of NaOH renders the highest selectivities. These results were attributed to mesopores and the increased concentration of acid sites, which facilitated reagent access and product diffusion.

Keywords: Beta Zeolites, Desilication, Furfuryl Alcohol, Alkyl Levulinate, Biolubricants.

Introdução

A crescente necessidade de reduzir o uso de fontes de energia não renováveis tem incentivado a busca por alternativas sustentáveis. Essa mudança vem contribuindo para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa ao promover a substituição de fontes fósseis tradicionais, como o petróleo, o gás natural e o carvão (1-2). A biomassa lignocelulósica tem se destacado no Brasil e em outros países, tornando-se uma opção abundante para a geração de energia e produção de compostos químicos (1-2). O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é fundamental para separar a celulose, hemicelulose e lignina, viabilizando a

produção de biocombustíveis, biolubrificantes e outros compostos renováveis (3). Entre esses produtos, destacam-se o álcool furfurílico (AFF), o ácido levulínico (AL) e os levulinatos de alquila (LA).

Os levulinatos de alquila têm se evidenciado por suas aplicações como solventes sustentáveis, aditivos de combustíveis, lubrificantes e aditivos alimentares. Levulinatos de metila, etila e butila são bons aditivos de combustível, melhorando a eficiência dos combustíveis em misturas adequadas (4). Dessa forma, a maioria dos estudos sobre levulinatos de alquila foca na síntese de compostos de cadeia carbônica curta, especialmente a partir da esterificação do ácido levulínico com etanol (5). No entanto,

levulinatos de cadeia carbônica maior, como levulinato de hexila (LH) e levulinato de octila (LO), estão sendo investigados como biolubrificantes para aplicações específicas devido ao seu alto ponto de fulgor, elevado índice de viscosidade, lubricidade e biodegradabilidade (4,6).

A principal rota para a produção de levulinatos de alquila é através da esterificação do ácido levulínico, sendo um processo simples, mas que requer ácido levulínico puro, que é caro devido à complexidade da obtenção a partir de biomassa ou processos tradicionais (7). Porém o álcool furfurílico, derivado do furfural ou diretamente da xilose, pode ser usado via reações de alcoólise devido à sua disponibilidade e eficiência. (7). Catalisadores ácidos com sítios de Brønsted (BAS) são empregados nessas reações, sendo uma rota conveniente e econômica para se obter levulinatos de alquila com valor agregado (4).

As zeólitas são catalisadores promissores para a produção de levulinatos de alquila. Porém, os problemas de difusão de moléculas volumosas em seus canais e cavidades são frequentes devido ao tamanho de seus microporos. Assim, a acessibilidade de reagentes em reações de valorização de biomassa é limitada (8).

Diversas abordagens podem ser adotadas para resolver esse problema, uma delas sendo a introdução de uma rede de poros secundária entre as estruturas microporosas das zeólitas. Essa modificação visa melhorar a difusão e a acessibilidade dos reagentes nas reações catalíticas (9). A síntese pode ser feita pelo método "top-down", como desaluminação e dessilicação. A desaluminação remove átomos de alumínio, aumentando a proporção de silício e alterando a acidez e estabilidade térmica. Já a dessilicação remove silício, criando poros maiores e facilitando a difusão dos reagentes nas reações catalíticas.

Vários estudos utilizaram zeólitas modificadas como catalisadores, observando diferenças de conversão e seletividade em comparação com as zeólitas comerciais, podendo-se mencionar a benzilação do ácido acético e a esterificação de ácido levulínico em levulinato de etila, levulinato de hexila e levulinato de octila (10-13). No entanto, são restritos os estudos focando no processo de alcoólise do álcool furfurílico, especialmente utilizando álcoois de cadeia carbônica mais longa.

Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar o desempenho de zeólitas dessilicadas como catalisadores para obtenção de levulinatos de alquila de cadeia longa, especialmente levulinatos de hexila e octila, a partir da alcoólise do álcool furfurílico.

Experimental

Dessilicação da zeólita beta.

As zeólitas dessilicadas foram obtidas a partir da lixiviação alcalina da zeólita Beta comercial (SAR = 25,

Thermoscientific, forma amoniacal), nomeada como Beta 25. Para isso, 7 g da amostra Beta 25 foi agitada com 210 mL de solução de NaOH (Sigma-Aldrich, 97% de pureza, anidro, em lentilhas) a 50 °C, por um certo tempo (0,1 mol L⁻¹ por 60 min; e 0,2 mol L⁻¹ por 30 min). Após o tratamento alcalino, lavou-se as amostras até pH neutro.

Em seguida, as trocas iônicas foram realizadas em triplicata com solução de 1 mol L⁻¹ de NH₄Cl a 80 °C por 3 h, para remover sódio e obter a forma amoniacal (NH₄⁺). As amostras foram centrifugadas, lavadas e secas a 100 °C por 12 h, depois calcinadas a 550 °C para decompor íons amônio e formar a zeólita ácida. Os catalisadores obtidos foram denominados X-Beta Y-Z, onde X é o cátion de compensação, Y a concentração de NaOH e Z o tempo de tratamento. Por fim, a zeólita protonada H-Beta 25 foi obtida a partir da calcinação da amostra Beta 25 a 500 °C por 6 h.

Caracterização físico-química dos catalisadores.

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro D8 da Bruker, operado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), equipado com um filtro de Ni, ajustado a 40 kV e 20 mA, utilizando uma faixa de ângulo de Bragg de $2\theta = 5^\circ$ a 50° , com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e um tamanho de passo de $0,01^\circ$. Para a análise das propriedades texturais, a técnica fisisorção de nitrogênio foi empregada utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2420. As áreas específicas foram calculadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto a área e o volume de microporos foram obtidos por meio do método t-plot e o volume de mesoporos pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH). Para determinar quantitativamente a razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR), os catalisadores foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A análise foi realizada com o espectrômetro de raios X dispersivo de comprimento de onda sequencial S8 (Bruker).

Para examinar as características ácidas dos materiais, foi realizada uma dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). As amostras foram pré-tratadas a 500 °C sob fluxo de hélio (30 mL min⁻¹) por 30 min. A adsorção de NH₃ foi realizada a 100 °C utilizando um fluxo de 4% NH₃/He (30 mL min⁻¹) por 1 h. Após a adsorção, a dessorção de NH₃ foi conduzida aquecendo as amostras até 500 °C, sob fluxo de hélio (30 mL min⁻¹). A identificação da natureza dos sítios ácidos foi feita por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier usando piridina como molécula sonda (FTIR-Py). As medidas foram feitas em célula de Pyrex com janelas de CaF₂ e refrigeração. As amostras foram pré-tratadas a 400 °C por 30 min sob N₂ (50 mL min⁻¹), resfriadas a 25 °C e analisadas. Em seguida, foram expostas a piridina (10 Torr), e o excesso foi removido com auxílio de uma bomba de vácuo e

aquecimento a 150 °C. As análises foram feitas na faixa de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras por espectro.

Testes catalíticos.

As reações de alcoólise do álcool furfurílico foram realizadas em um reator do tipo batelada, a 150 °C durante 1 h, sob 15 bar de N_2 , 0,0375 g de catalisador, em 0,46 mL de solução de 0,21 mol L^{-1} de álcool furfurílico em 1-hexanol ou 1-octanol como solventes. As alíquotas da mistura reacional foram coletadas e analisadas quantitativamente por cromatografia a gás (Agilent Technologies/7890B) equipada com coluna HP-Innowax (30 m $\times$ 530 μm $\times$ 1 μm), com fluxo de N_2 de 1 mL min^{-1} e uma rampa de aquecimento de 80 °C a 240 °C. A temperatura de injeção foi de 280°C, com volume de injeção de 1 μL em triplicata, razão de divisão 10:1 e fluxo total de 11 mL min^{-1} .

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química do catalisador.

"Os padrões de DRX para as amostras antes e após o processo de dessilicação (H-Beta 25, Na-Beta 0.1-60, Na-Beta 0.2-30) são observados na Figura 1. As análises indicaram a manutenção da estrutura cristalina das zeólitas, apesar uma pequena perda na cristalinidade devido ao processo de lixiviação do silício.

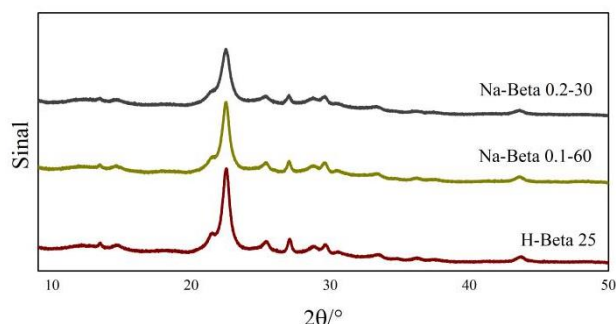


Figura 1. Padrões de DRX dos catalisadores obtidos em diferentes condições de dessilicação.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros texturais dos catalisadores em estudo. Observa-se que a área específica total (S_{BET}) aumentou com o grau de concentração de NaOH tratadas nas zeólitas, atingindo 549 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para a amostra H-Beta 0.2-30. Houve uma redução progressiva na área e volume de microporos (S_{micro} e V_{micro}), acompanhada de um aumento expressivo na área e volume de mesoporos (S_{meso} e V_{meso}), especialmente em H-Beta 0.2-30, que atingiu 331 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 1,01 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Esses resultados indicam uma efetiva geração de mesoporos com o tratamento alcalino de dessilicação. Além disso, a razão

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) diminuiu de 26 para 18, refletindo, coerentemente, na remoção seletiva de silício durante a dessilicação, o que pode impactar positivamente na acidez e na atividade catalítica das amostras.

Tabela 1. Área específica (S_{BET}), área de microporos (S_{micro}), área de mesoporos (S_{meso}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}), razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) dos catalisadores estudados.

Catalisador	H-Beta 25	H-Beta 0.1-60	H-Beta 0.2-30
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	497	478	549
S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	288	252	218
S_{meso} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	209	226	331
V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,13	0,09	0,06
V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,63	0,78	1,01
SAR	26	22	18

De fato, a distribuição de tamanho de poros obtido a partir das análises de fisissorção de N_2 revelaram que todas as amostras apresentaram poros predominantemente na faixa mesoporosa, entre 2 e 50 nm de diâmetro. Destaca-se a amostra H-Beta 0.2-30, que apresentou maior volume de poros em praticamente toda essa faixa, indicando uma estrutura mais aberta e acessível.

A Figura 2 mostra os perfis de TPD- NH_3 dos catalisadores.

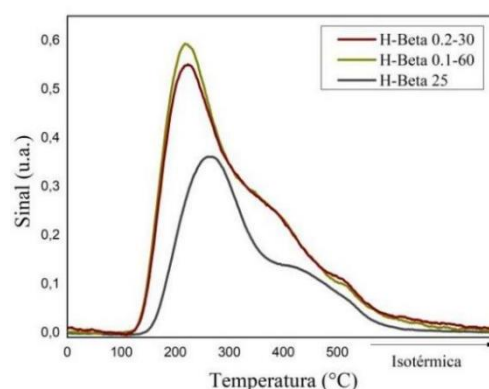


Figura 2. Perfis de TPD- NH_3 dos catalisadores estudados.

Observa-se a presença de picos de dessorção na faixa de 150 °C a 300 °C, atribuídos a sítios ácidos de força média e picos acima de 300 °C, atribuídos a sítios ácidos fortes. Os catalisadores dessilicados apresentaram o pico de dessorção mais intenso, indicando maior concentração de sítios ácidos, o que pode ser correlacionado com o tratamento alcalino e

consequente diminuição da razão entre silício e alumínio na rede das zeólitas. Porém, a força desses sítios ácidos é menor em comparação à H-Beta 25. Esses resultados são coerentes com a literatura que mostra que a redução da SAR por meio da dessilicação resulta em um aumento na acidez do catalisador, porém uma diminuição na força (9).

A identificação da natureza dos sítios pelos espectros de FTIR das amostras após adsorção de piridina evidenciou a presença de sítios ácidos do tipo Brønsted (B) e Lewis (L), como pode-se observar na Figura 3.

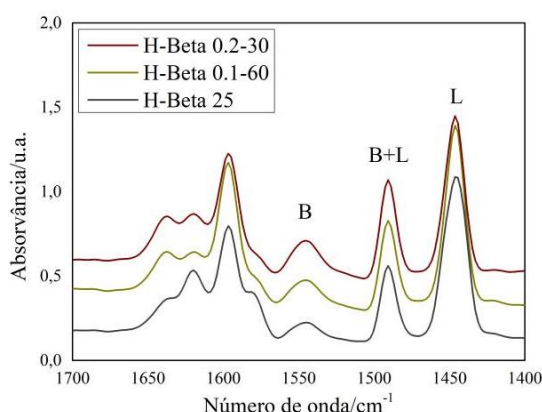


Figura 3. Análise por FTIR-Py na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita H-Beta 25, H-Beta 0.1-30 e H-Beta 0.2-30 a 25°C.

As bandas em torno de 1540 cm^{-1} atribuídas aos sítios Brønsted e aquelas próximas de 1450 cm^{-1} indicando os sítios Lewis foram registradas nos espectros. A presença da banda que traz a contribuição tanto dos sítios de Lewis quanto de Brønsted, em 1490 cm^{-1} , reforçou a coexistência dos dois tipos de acidez. As amostras dessilicadas (H-Beta 0.1-60 e 0.2-30) exibiram bandas de ambos os tipos de sítios com maior intensidade em comparação à H-Beta 25.

Teste catalíticos

Todos os catalisadores foram avaliados nas reações de alcoólise do álcool furfurílico com 1-hexanol e 1-octanol. Os dados de conversão são apresentados na Figura 4. Observa-se que ambas as zeólitas dessilicadas mostraram desempenho superior em relação à zeólita H-Beta 25, indicando que o processo de dessilicação contribuiu positivamente para a melhora da atividade catalítica. O catalisador H-Beta 0.2-30 apresentou a maior atividade catalítica, com conversões de 78% para 1-hexanol e 61% para 1-octanol. Esses resultados são significativos e destacam a importância do catalisador na reação, considerando que as reações sem uso de catalisador (branco) apresentou conversões significativamente menores. Esses resultados sugerem que o aumento de mesoporosidade e acessibilidade aos sítios ácidos nas amostras dessilicadas favoreceram, de fato, a conversão dos álcoois.

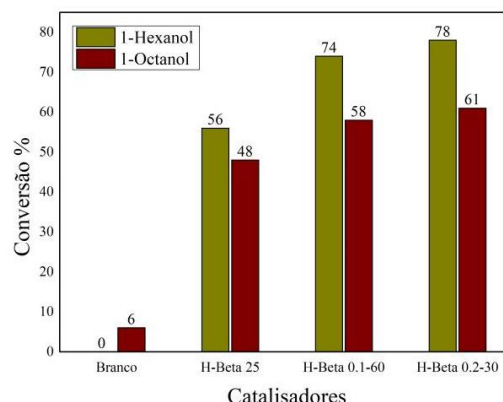


Figura 4. Conversão do álcool furfurílico nas reações sem catalisador (branco) e com o uso das zeólitas (H-Beta 25, H-Beta 0.1-60 e H-Beta 0.2-30).

A Figura 5 apresenta os dados de seletividade para as reações tanto utilizando 1-hexanol quanto 1-octanol. Independentemente do catalisador utilizado, foram observados quatro produtos, essencialmente éteres e ésteres.

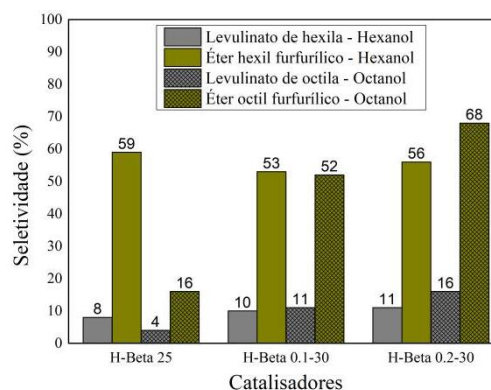


Figura 5. Seletividade aos produtos obtidos na alcoólise do álcool furfurílico com 1-hexanol e 1-octanol utilizando as zeólitas, H-Beta 25, H-Beta 0.1-60 e H-Beta 0.2-30.

Os éteres furfurílicos (éter hexil furfurílico e éter octil furfurílico) foram os produtos majoritários, com destaque para a H-Beta 0.2-30, que apresentou a maior seletividade para o éter octil furfurílico (68%) e para o éter hexil furfurílico (56%). As seletividades para os levulinatos foram consideravelmente menores, sendo que os catalisadores modificados apresentaram desempenho apenas levemente superior em relação à zeólita H-Beta 25.

Esses resultados mostram a prevalência, nas condições reacionais utilizadas neste trabalho, da reação de eterificação dos álcoois presentes no meio reacional. De fato, a literatura dedicada ao estudo mecanístico dessa reação propõe que a formação de levulinatos ocorre pela eterificação do álcool furfurílico e posterior abertura do anel

levando à formação dos levulinatos, como esquematizado na Figura 6 (14).

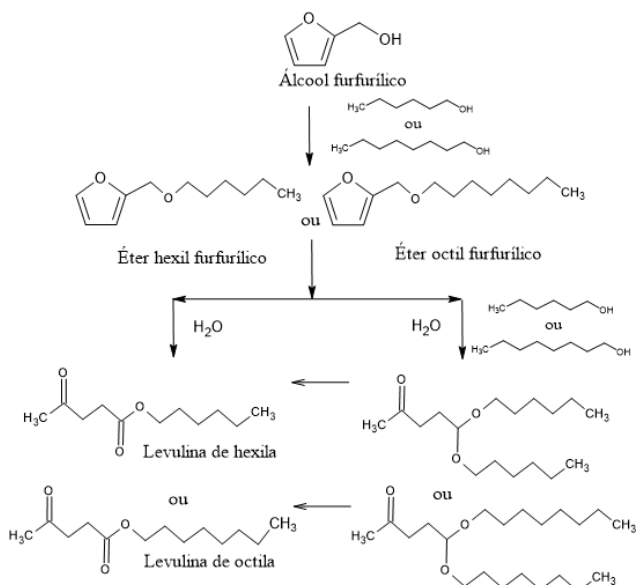


Figura 6. Esquema reacional da reação de alcoólise do álcool furfurílico.

Dessa forma, o comportamento registrado neste trabalho, com baixa seletividade a levulinatos de alquila, pode estar relacionado ao curto tempo de reação empregado (1 h). Mohammadbagheri e Chermahini (15) relataram que, ao utilizar catalisadores à base de nanossílicas fibrosas dendríticas modificadas, a reação conduzida por 1 h a 130 °C resultou em cerca de 25% de seletividade para o levulinato de n-hexila, e com 4 horas de reação essa seletividade ultrapassou 50%. Um outro estudo indicou uma seletividade inferior a 35% ao utilizar catalisadores de fosfotungstato em 1 hora de reação, e alcançou valores superiores a 40% quando o tempo foi estendido em 3h, sob temperatura de 140 °C (16). Esses resultados evidenciam que o tempo reacional exerce um papel crítico na formação seletiva do produto desejado. Dessa forma, a menor seletividade obtida neste trabalho pode estar diretamente relacionada ao tempo reduzido adotado. Nesse caso, a conversão completa dos éteres intermediários a levulinatos não foi possível de ser atingida. No entanto, esses resultados evidenciam que a estrutura zeolítica mais aberta e com maior acessibilidade aos sítios ativos, proporcionada pelo processo “top-down” de dessilicação realizado na zeólita Beta comercial, favorece a reação de alcoólise do álcool furfurílico, permitindo o uso de álcoois de cadeia longa para obtenção de produtos de valor agregado e relevância para o setor de energia. Portanto, essa abordagem tem potencial de ampliar o uso de zeólitas em processos de conversão de biomassa.

Conclusões

Neste estudo, foi possível avaliar o desempenho catalítico de diferentes zeólitas H-Beta 25 e as modificadas) na alcoólise do álcool furfurílico com álcoois de cadeia longa (1-hexanol e 1-octanol). As caracterizações mostraram que as zeólitas modificadas apresentaram maior acidez e maior acessibilidade, devido à presença de mesoporos. Essas características contribuíram para o aumento da atividade catalítica. Dentre os catalisadores avaliados, a H-Beta 0.2-30 destacou-se por apresentar a maior conversão de álcool furfurílico e as maiores seletividades para os éteres, especialmente o éter octil furfurílico (68%). A baixa formação de levulinatos foi associada ao curto tempo de reação, que não seria suficiente para a conversão completa dos intermediários. Ainda assim, a maior acessibilidade dos poros e a adequada distribuição de sítios ácidos nos catalisadores modificados mostraram ser uma estratégia eficiente para melhorar o desempenho das reações de transformação de biomassa, levando à formação de produtos de maior interesse para aplicações químicas e energéticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, ao IME e ao INT pelo apoio financeiro e infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Referências

1. T. A. de Souza; F. J. Nogueira. *Caderno de Estudos em Engenharia Elétrica*. **2022**, 4, 1-32.
2. L. A. B. Cortez; E. E. S. Lora. E. O. Gómez, *Biomassa para energia*, Editora da Unicamp, Campinas, 2014.
3. P. Eichler; F. Santosa; M. Toledo; P. Zerbina, G. Schmitza; C. Alves; L. Riesa; F. Gomes, *Química Nova*, **2015**, 38, 828-835.
4. D. D. M. D. Buchhianico; Y. Wang; J. C. Buvat; Y. Pan; V. C. Moreno; S. Leveneur, *Green Chemistry*, **2022**, 24, 614-646.
5. Y. Wang; J. Ma; Q. Zheng; Y. Ma; S. Jia; X. Li, *BioResources*, **2023**, 18, 5765-5776.
6. A. F. S. Moreira; C. B. Souza; W. Pinheiro; F. A. de Freitas; E. R. Lachter, *Revista Virtual de Química*, **2022**, 14, 1-13.
7. D. Zhao; P. Prinsen; Y. Wang; W. Ouyang; F. Delbecq; C. Len; R. Luque, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2018**, 6, 6901-6909.
8. Y. Wei. T. E. Parmentier; K. P. de Jong; J. Zečević, *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 7234-7261.
9. S. Fernandez; M. L. Ostraat; K. Zhang. *AIChE Journal*, **2020**, 66, 16943-16959.
10. H. Koshti; M. Bandyopadhyay; R. Bandyopadhyay. *ChemistrySelect*, **2023**, 8, 3639-3650.
11. C. R. Patil; P. S. Niphadkar; V. V. Bokade; P. N. Joshi, *Catalysis Communications*, **2014**, 43, 188-191.



12. K Y. Nandiwale; V. V. Bokade, *Process Safety and Environmental Protection*, **2016**, 99, 159-166.
13. K Y. Nandiwale; S. K. Yadava; V. V. Bokade, *Journal of Energy Chemistry*, **2014**, 23, 535-541.
14. G. M. G. Maldonado; Rajeev S. Assary; J. Dumesic; L. A. Curtiss. *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5, 8990-8997.
15. Z. Mohammadbagheri; A.N. Chermahini, *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361, 450-460.
16. Y. Wang, J. Ma, Q. Zheng, Y. Ma, S. Jia, X. Li, *BioResources*, 2023, 18, 5765-5776.