

Fosfato de nióbio como catalisador para síntese de levulinatos de alquila: efeito do comprimento da cadeia de álcoois lineares

Camila Calicchio Lopes;^{*1,2} Alanna Silveira de Moraes;¹ Marco A. Fraga^{1,2}

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

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

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - A conversão de derivados da biomassa em compostos de maior valor agregado, como ésteres levulínicos, representa uma rota promissora para a produção de biocombustíveis e aditivos sustentáveis. Neste trabalho, investigou-se o efeito do comprimento da cadeia carbônica de diferentes álcoois lineares (etanol, 1-butanol, 1-hexanol e 1-octanol) sobre a conversão do álcool furfúlico (AFF) e a seletividade a levulinatos de alquila, utilizando fosfato de nióbio (NbP) como catalisador heterogêneo. As reações foram conduzidas em reator pressurizado, sob 15 bar de N₂, com concentração inicial de AFF de 2,5 mol L⁻¹, razão molar AFF:álcool de 1:5, 10% de NbP (m/m), temperatura de 150 °C e tempo de reação de 6 horas. Observou-se que a extensão da cadeia carbônica influenciou diretamente o desempenho catalítico: etanol e 1-butanol proporcionaram elevadas conversões de AFF (>75%) e seletividade ao respectivo levulinato, enquanto álcoois de cadeia mais longa resultaram em menor conversão e maior formação de subprodutos e intermediários. Os resultados indicam um efeito estérico e difusional significativo, associado à inserção de álcoois de maior massa molar na matriz porosa do NbP.

Palavras-chave: levulinatos de alquila, biomassa lignocelulósica, química verde.

ABSTRACT - The conversion of biomass-derived compounds into higher-value products, such as levulinate esters, represents a promising route for producing sustainable biofuels and additives. This study evaluated the effect of carbon chain length in linear alcohols (ethanol, 1-butanol, 1-hexanol, and 1-octanol) on the conversion of furfuryl alcohol (FA) and selectivity toward alkyl levulinates, using niobium phosphate (NbP) as a heterogeneous catalyst. Reactions were performed in a pressurized batch reactor under 15 bar of N₂, with an initial FA concentration of 2,5 mol L⁻¹, FA:alcohol molar ratio of 1:5, 10 wt% of NbP, at 150 °C for 6 hours. The results showed that carbon chain extension strongly influenced catalytic performance: ethanol and 1-butanol promoted high FA conversions (>75%) and high selectivity to the corresponding levulinate, while longer-chain alcohols led to lower conversions and greater formation of by-products and intermediates. These trends point to relevant steric and diffusional effects associated with the incorporation of bulkier alcohols into the porous NbP matrix.

Keywords: alkyl levulinates; lignocellulosic biomass; green chemistry.

Introdução

A valorização de compostos derivados da biomassa lignocelulósica por meio de reações catalíticas em fase líquida tem se destacado como estratégia viável para a produção de combustíveis e insumos sustentáveis. Os ésteres levulínicos, obtidos a partir da alcoólise do álcool furfúlico (AFF), são compostos versáteis com potencial aplicação como aditivos ou substitutos de combustíveis.

Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos, os materiais à base de nióbio, como o fosfato de nióbio (NbP), têm sido amplamente estudados devido à sua estabilidade, acidez ajustável e disponibilidade nacional.

Este trabalho tem como objetivo investigar a influência do comprimento da cadeia carbônica de diferentes álcoois lineares sobre a conversão e seletividade na alcoólise do AFF em presença de NbP, contribuindo para a compreensão das limitações envolvidas.

Experimental

O catalisador utilizado foi o fosfato de nióbio (NbOPO₄.nH₂O) comercial, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), na forma de pó branco. Nenhum tratamento térmico foi aplicado antes dos testes catalíticos.

As caracterizações físico-químicas incluíram: (i) difração de raios X (DRX), para avaliação da cristalinidade; (ii) espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), para determinação da razão atômica P/Nb; (iii) adsorção e dessorção de N₂ a 77 K (método BET) para obtenção da área específica, volume e distribuição de poros; e (iv) espectroscopia de RMN de ³¹P no estado sólido (modo MAS), para identificação das espécies fosfatadas presentes na superfície do catalisador. A análise quantitativa dessas espécies foi feita por deconvolução matemática, utilizando três componentes Gaussianas fixadas em -7, -14 e -21 ppm.

Os testes catalíticos foram realizados em reator batelada de aço inox (Parr Instruments), sob atmosfera inerte (N_2 , 15 bar), concentração inicial de AFF de 2,5 mol L⁻¹, volume total de 80 mL e 10% de NbP em relação à massa de AFF. As reações foram conduzidas a 150 °C durante 6 horas, sob agitação constante de 600 rpm. Os álcoois empregados foram etanol, 1-butanol, 1-hexanol e 1-octanol. Os produtos foram analisados por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas (CG/EM), com identificação baseada em bibliotecas espectrais (Wiley7Nist05) e padrões analíticos quando disponíveis.

Resultados e Discussão

A caracterização do fosfato de nióbio (NbP) foi conduzida de forma a compreender sua estrutura e propriedades ácidas. A análise de difração de raios X (DRX) revelou um padrão predominantemente não cristalino, característica típica de fosfatos de nióbio comerciais. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmou a presença de fósforo, com uma razão atômica P/Nb de 0,77. Esse valor está de acordo com a faixa relatada na literatura para a formação dessa classe de compostos.^[1,2] A análise por adsorção de N_2 indicou área específica de 101 m² g⁻¹, volume de poros de 0,286 cm³ g⁻¹ e distribuição mesoporosa com diâmetro médio de 8,6 nm, condizente com a presença de poros acessíveis e potencialmente adequados à difusão de moléculas orgânicas.

Buscando um entendimento das diferentes espécies de fósforo presentes no NbP, o catalisador foi analisado por espectroscopia de RMN de ³¹P no estado sólido. Conforme pode ser observado na Figura 1, as componentes fixadas em -7 ppm, -14 ppm e -21 ppm são relativas aos grupamentos di-hidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}), respectivamente, sugerindo uma superfície com múltiplos ambientes fosfatados ativos.^[2,3]

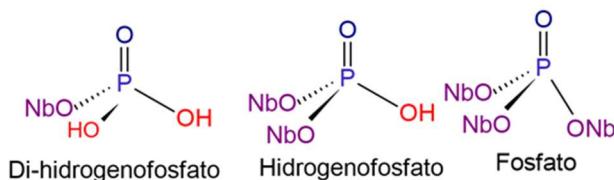


Figura 1. Estrutura dos grupamentos di-hidrogenofosfato, hidrogenofosfato e fosfato.

As deconvoluções matemáticas permitiram avaliar as contribuições relativas de cada espécie de fósforo. O catalisador comercial NbP apresentou predominância de di-hidrogenofosfatos (56%), seguido por hidrogenofosfatos (35%) e uma menor proporção de espécies fosfato (9%). Com base nesses resultados, é possível inferir a presença de sítios ácidos de Brønsted, atribuída às frações relativas de

hidrogenofosfato (-14 ppm) e di-hidrogenofosfato (-21 ppm)^[2,3]. A presença dessas diferentes espécies pode ser correlacionada à força dos sítios ácidos de Brønsted, sendo esta crescente na ordem $PO_4^{3-} < HPO_4^{2-} < H_2PO_4^-$, em função do número de prótons ligados ao fósforo, os quais podem ser doados pelas espécies de hidrogenofosfato e di-hidrogenofosfato.

Em seguida, foram avaliados os resultados dos testes catalíticos de alcoólise de AFF com diferentes álcoois lineares. A Figura 2 apresenta os resultados de conversão e seletividade ao levulinato de alquila correspondente ao álcool utilizado, isômeros de angélica lactona e ácido levulínico.

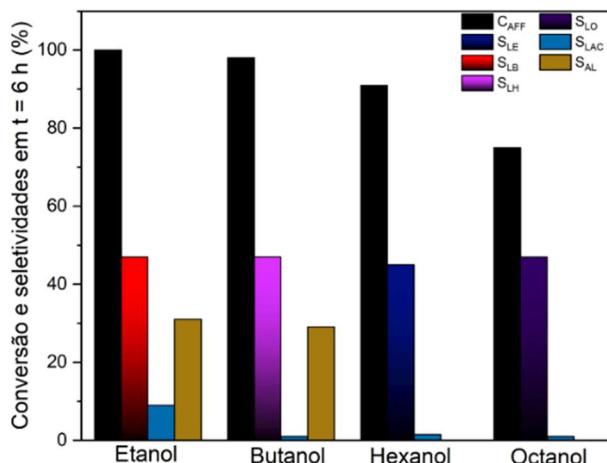


Figura 2. Conversão de AFF, seletividade ao levulinato de alquila correspondente ao álcool utilizado (S_{LE} = levulinatos de etila, S_{LB} = levulinatos de butila, S_{LH} = levulinatos de hexila, S_{LO} = levulinatos de octila), seletividade à isômeros de angélica-lactona (S_{LAC}) e seletividade à ácido levulínico (S_{AL}).

É possível observar que, à medida que a cadeia carbônica do álcool utilizado na reação foi aumentada, houve uma queda na conversão de AFF. A seletividade aos levulinatos de alquila foi praticamente constante, atingindo valores em torno de 47% para todos os álcoois avaliados. Com relação à formação de isômeros de angélica-lactonas, observou-se queda significativa quando a cadeia alquílica foi aumentada. Da mesma forma, a presença de ácido levulínico foi observada apenas com os menores álcoois, etanol e butanol. Em todas as reações com os diferentes álcoois avaliados sobre NbP, observou-se a formação do 2-(alcoximetil)-furano, de modo que o radical alcóxi em cada reação está diretamente relacionado com o álcool empregado.

De forma notória, o aumento do tamanho da cadeia dificulta a formação de levulinatos de alquila, de modo que os rendimentos são menores quanto maior é a cadeia do álcool. Esse comportamento se alinha às observações da literatura,^[4] que atribuem a menor formação de levulinato de octila, quando comparado com a formação de levulinato

de hexila, aos efeitos de impedimento estérico ocasionados pelo aumento do tamanho da cadeia carbônica.

Conclusões

O catalisador NbP mostrou-se promissor para a alcoólise do álcool furfúlico, especialmente na presença de álcoois lineares de cadeia curta, resultando em conversões superiores a 75% e boa seletividade para levulinatos de alquila. O desempenho catalítico foi diretamente relacionado às propriedades texturais e ácidas do material, destacando-se a presença de sítios ácidos de Brønsted, associados às espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} identificadas por RMN de ^{31}P . Por outro lado, álcoois de maior massa molar sofreram limitações estéricas e difusionais, com redução na conversão. Esses resultados reforçam a relevância de alinhar a estrutura do catalisador às características do substrato, destacando o NbP como uma plataforma catalítica eficaz e seletiva para a valorização de compostos oriundos de biomassa lignocelulósica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, à CBMM pelo fornecimento do catalisador comercial e ao Laboratório Institucional de Ressonância Magnética Nuclear (LIRMN) da Unicamp pelas análises de RMN.

Referências

1. Y. Huang; Q. Li; A.H. Jensen; M. Yin; J.O. Jensen; E. Christensen; C. Pan; N.J. Bjerrum; W. Xing, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 22452–22458;
2. J.L. Vieira; G. Paul; G.D. Iga; N.M. Cabral; J.M.C. Bueno; C. Bisio; J.M.R. Gallo, *Appl. Catal. A* 2021, 617, 118099;
3. V.W. Faria; K.M.A. Santos; A.M. Calazans; M.A. Fraga, *ChemCatChem* 2023, 15, e202300447.
4. Y. Wang; J. Ma; Q. Zheng; Y. Ma; S. Jia; X. Li, *BioResour.* 2023, 18(3).