

**MARIANA TEIXEIRA CORDEIRO**

**ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO CATALISADA POR NITRATOS  
METÁLICOS**

Monografia apresentada ao Departamento de  
Química da Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências para a conclusão do  
Curso de Bacharelado em Química.

Orientador: Márcio José da Silva

VIÇOSA – MINAS GERAIS  
2024

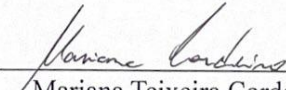
MARIANA TEIXEIRA CORDEIRO

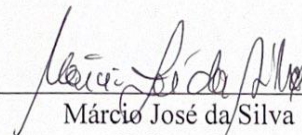
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO CATALISADA POR NITRATOS  
METÁLICOS

Monografia apresentada ao Departamento de  
Química da Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências para a conclusão do  
Curso de Bacharelado em Química.

Orientador: Márcio José da Silva

APROVADO: 11, SETEMBRO, 2024.

  
Mariana Teixeira Cordeiro  
(Autor)

  
Márcio José da Silva  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me dado saúde, força e coragem para subir esse degrau na minha vida.

Ao meu avô José Maria Cordeiro, que mesmo não estando mais presente em nossas vidas foi exemplo de humildade, serenidade e humanidade para meu pai, para mim e todos que cruzaram seu caminho.

À minha família, que sempre me apoiou e puderam tornar meus sonhos realidade, principalmente aos meus pais José e Odete e minha irmã Laura, que me amaram incondicionalmente, me incentivaram e fizeram de tudo para que eu conseguisse atingir meus objetivos. À minha namorada Vanessa e meus amigos, principalmente Vítor e Marcelo, pelo companheirismo de todos os dias e por serem minha alegria nos momentos difíceis em uma cidade tão longe de casa. Amo vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio José da Silva o meu muito obrigada pela oportunidade, todo o conhecimento e sabedoria passados.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT), em especial Ricardo, Alana, Pedro, Matheus e Isadora, pela compreensão diária, amizade e por terem me auxiliado em tudo que precisei. Foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores que marcaram de alguma forma meu caminho, incentivando e passando estimados conhecimentos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu seja hoje quem sou, tanto quanto com essa etapa da minha vida.

## RESUMO

CORDEIRO, Mariana, monografia de conclusão do Curso de Bacharelado em Química. Universidade Federal de Viçosa, setembro, 2024. **Esterificação do ácido levulínico catalisada por nitratos metálicos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Catalisadores são amplamente utilizados na indústria química e têm papel fundamental na síntese de compostos de alto valor agregado e combustíveis, uma vez que uma reação catalítica é mais rápida que uma versão não catalisada da mesma reação. O uso de catalisadores comerciais como sais nitratos metálicos pode ser mais vantajoso que os tradicionais ácidos minerais sulfúrico e clorídrico, que são corrosivos e precisam ser neutralizados após as reações, o que gera resíduos e efluentes. Neste trabalho estudou-se a reação de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol catalisada por nitratos metálicos comerciais, e foram avaliados os principais efeitos que afetam na velocidade, conversão e seletividade da reação. Foram estudados os efeitos dos seguintes parâmetros: *i*) efeito da natureza do cátion metálico presente no sal nitrato catalisador; *ii*) o efeito do número de oxidação do cátion na atividade catalítica de cátions do mesmo elemento; *iii*) efeito da concentração do catalisador; *iv*) efeito da natureza do álcool e *v*) efeito da temperatura. Para realização dos testes catalíticos foi utilizado um reator de vidro de três vias acoplado a um condensador de refluxo à pressão atmosférica submetido a aquecimento com temperatura controlada e agitação magnética. Para monitoramento das reações, foram retiradas alíquotas em intervalos regulares, as quais foram analisadas por cromatografia gasosa. Nas reações, dentre os nitratos metálicos estudados, o que apresentou melhor atividade catalítica foi o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , que em condições otimizadas atingiu excelente conversão (ca. 84%) e alta seletividade (ca. 98%) para levulinato de butila.

*Palavras-chaves:* Catálise. Esterificação. Ácido Levulínico. Nitratos Metálicos.

## ABSTRACT

CORDEIRO, Mariana, Undergraduate Final Paper Submitted to the Department of Chemistry in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Bachelor in Chemistry, Universidade Federal de Viçosa, september, 2024. **Esterification of levulinic acid catalyzed of metal nitrates.** Advisor: Márcio José da Silva.

Catalysts are widely used in the chemical industry and play a crucial role in the synthesis of high-value-added compounds and fuels, as a catalytic reaction is faster than a non-catalyzed version of the same reaction. The use of commercial catalysts such as metal nitrate salts can be more advantageous than traditional mineral acids like sulfuric and hydrochloric acids, which are corrosive and need to be neutralized after reactions, generating waste and effluents. This study examined the esterification reaction of levulinic acid with butan-1-ol catalyzed by commercial metal nitrates and assessed the main effects that influence the reaction's rate, conversion, and selectivity. The effects of the following parameters were studied: *i)* the effect of the nature of the metal cation present in the nitrate salt catalyst; *ii)* the effect of the oxidation state of the cation on the catalytic activity of cations of the same element; *iii)* the effect of the catalyst concentration; *iv)* the effect of the nature of the alcohol and *v)* the effect of temperature. For catalytic tests, a three-neck glass reactor equipped with an atmospheric pressure reflux condenser was used, with controlled heating and magnetic stirring. To monitor the reactions, aliquots were taken at regular intervals and analyzed by gas chromatography. Among the metal nitrates studied,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  exhibited the best catalytic activity, achieving excellent conversion (approx. 84%) and high selectivity (approx. 98%) for butyl levulinate under optimized conditions.

*Keywords:* Catalysis. Esterification. Levulinic acid. Metal Nitrates.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>8</b>
2.1. BIOMASSA E TRANSFORMAÇÃO	8
2.2. APLICAÇÕES E SUBPRODUTOS DO ÁCIDO LEVULÍNICO	9
2.3. LEVULINATOS DE ALQUILA	10
2.4. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO LEVULINATO DE BUTILA	11
2.5. FORMAÇÃO DO PSEUDO-LEVULINATO DE BUTILA	12
2.6. NITRATOS METÁLICOS COMO CATALISADORES	13
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>13</b>
3.1. MATERIAIS	13
3.1.1. REAGENTES	13
3.2. MÉTODOS	14
3.2.1. TESTES CATALÍTICOS	14
3.2.2. MONITORAMENTO DE REAÇÃO E CROMATOGRAFIA	14
3.2.3. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS	15
3.2.4. CONVERSÃO E SELETIVIDADE DOS PRODUTOS	15
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>16</b>
4.1. TESTES CATALÍTICOS	16
4.1.1. EFEITO DA NATUREZA DO CÁTION METÁLICO DO CATALISADOR	16
4.1.2. EFEITO DO NÚMERO DE OXIDAÇÃO DO FERRO	18
4.1.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR	19
4.1.4. EFEITO DA TEMPERATURA	19
4.1.5. FORMAÇÃO CONSECUTIVA DO PSEUDO-ÉSTER E ÉSTER	20
4.1.6. EFEITO DO ÁLCOOL	21
<b>5. CONCLUSÃO</b>	<b>22</b>
<b>6. PERSPECTIVAS</b>	<b>23</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>23</b>
<b>8. ANEXOS</b>	<b>25</b>

## 1. Introdução

A sociedade contemporânea é amplamente dependente de recursos não renováveis que suprem suas necessidades energéticas e de produtos químicos. O crescimento populacional, o aumento da demanda por meios de transporte, juntamente com a perspectiva do esgotamento dos recursos fósseis, motiva a busca por alternativas de fontes de matérias-primas para compor a matriz energética global, priorizando as fontes renováveis. Assim, cada vez mais buscam-se meios de reduzir a dependência do petróleo e do carvão e as emissões de carbono provenientes de sua combustão. Neste sentido, compreender os processos de conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e produtos químicos tem sido alvo da comunidade científica e da indústria química[1,2].

A biomassa oleaginosa é a fonte dos biocombustíveis de primeira geração, mas a biomassa proveniente da madeira e de resíduos agrícolas tem se tornado fonte de biocombustíveis de segunda e terceira geração[3]. Sua composição tem como base três componentes principais: lignina, hemicelulose e celulose. A celulose representa cerca de 45% da biomassa da cana-de-açúcar, sendo seu principal constituinte[4], que, ao passar por uma hidrólise ácida, gera como produtos os ácidos levulínico (AL) e fórmico[5].

Por sua vez, os ésteres do ácido levulínico, denominados alquil levulinatos, apresentam similaridades aos aditivos usados nos combustíveis e até mesmo como seus possíveis substitutos. Uma rota comum para gerar levulinatos consiste na reação do ácido levulínico com um álcool, gerando éster e água. O levulinato de butila (LB), obtido pela esterificação do AL com butan-1-ol, destaca-se como bioaditivo e pode ser misturado à gasolina devido a suas propriedades químicas e físicas similares [6].

A grande maioria das reações químicas não catalíticas requer condições operacionais mais severas ou tempos de reação mais longos, o que as torna pouco viáveis em termos industriais. Por essa razão, se torna necessário empregar catalisadores. Esse princípio também se aplica aos processos de síntese desses ésteres. Estes, geralmente usam catalisadores como os ácidos sulfúrico e clorídrico, os quais são corrosivos e geram consideráveis resíduos e efluentes. Portanto, desenvolver processos catalíticos nos quais esses catalisadores sejam substituídos pode mitigar problemas de corrosão, evitar gastos com equipamentos e etapas de separação, e reduzir a necessidade de neutralização, o que por sua vez diminui custos e minimiza impactos ambientais[7].

Outras alternativas catalíticas para a reação de esterificação do ácido levulínico já foram empregadas na literatura, utilizando como catalisadores compostos contendo metais tais como

heteropoliácidos de Keggin e seus sais, óxidos e sulfatos, e até mesmo zeólitas[8–10]. De fato, catalisadores ácidos de Lewis como sais de metais podem potencialmente ser mais vantajosos que os tradicionais ácidos de Brønsted.

Por isso, neste trabalho, os nitratos metálicos comerciais foram avaliados como catalisadores para reação de esterificação do AL, visando ser uma alternativa para os catalisadores corrosivos, levando à publicação (**Anexo A**).

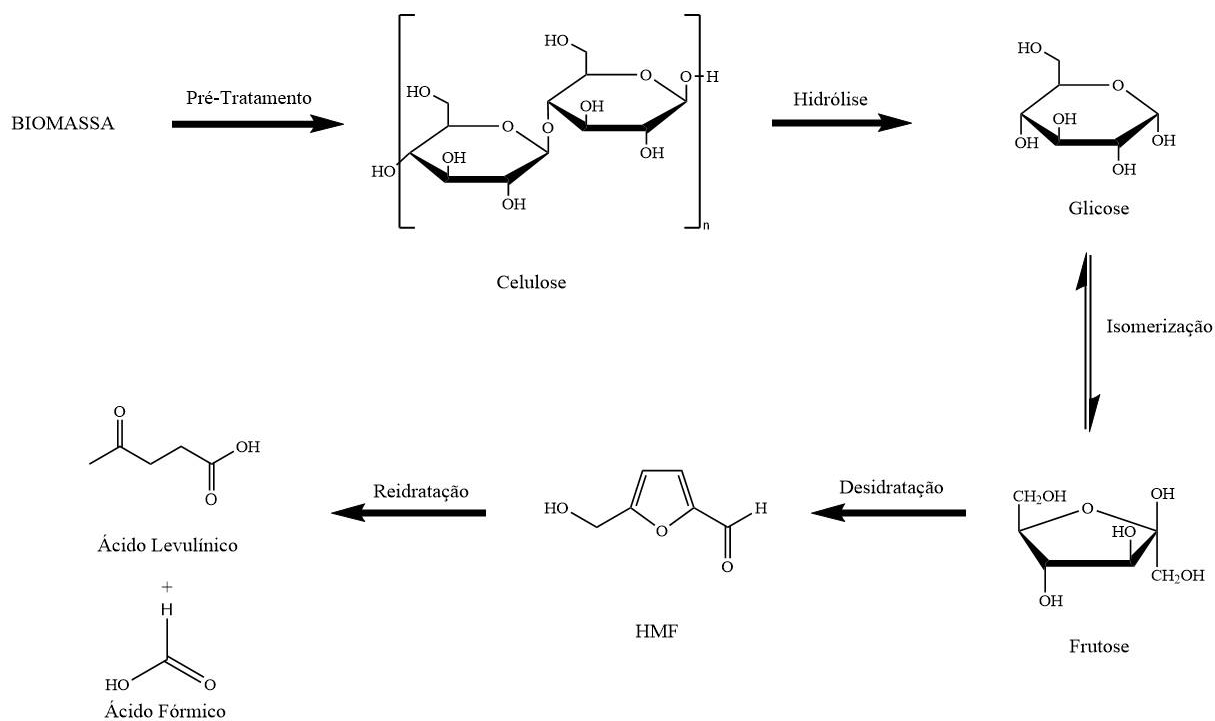
## **2. Revisão de literatura**

### **2.1. *Biomassa e transformação***

Atualmente, há uma significativa dependência da utilização de recursos fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, para satisfazer suas necessidades energéticas. Além disso, uma ampla variedade de produtos modernos, incluindo polímeros, resinas, têxteis, lubrificantes e fertilizantes, também são derivados desses recursos fósseis. No entanto, esses recursos não são renováveis e sua disponibilidade está diminuindo cada vez mais com o passar dos anos.

A escassez dos recursos fósseis e a crescente demanda energética estimulam o desenvolvimento de recursos renováveis para substituição desses recursos. A biomassa é um excelente candidato pois é o único recurso renovável de carbono fixo, que é essencial para a produção de combustíveis líquidos convencionais e vários derivados químicos[11]. Seus principais componentes são: hemicelulose, lignina e celulose. A porcentagem de cada composição para a biomassa da cana de açúcar pode chegar em 45,5% para celulose, 27% para hemicelulose e 21% para lignina[12].

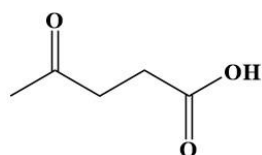
Uma das metodologias mais eficazes para transformação da biomassa, atualmente, é demonstrada pela transformação de seus monômeros com alta concentração de oxigênio, assim como a hemicelulose e a celulose, em ácido levulínico (Figura 1), seguido de sua transformação catalítica em derivados químicos e combustíveis[13,14].



**Figura 1.** Produção do ácido levulínico a partir da biomassa. (Adaptação de [14] e [15])

## 2.2. Aplicações e subprodutos do ácido levulínico

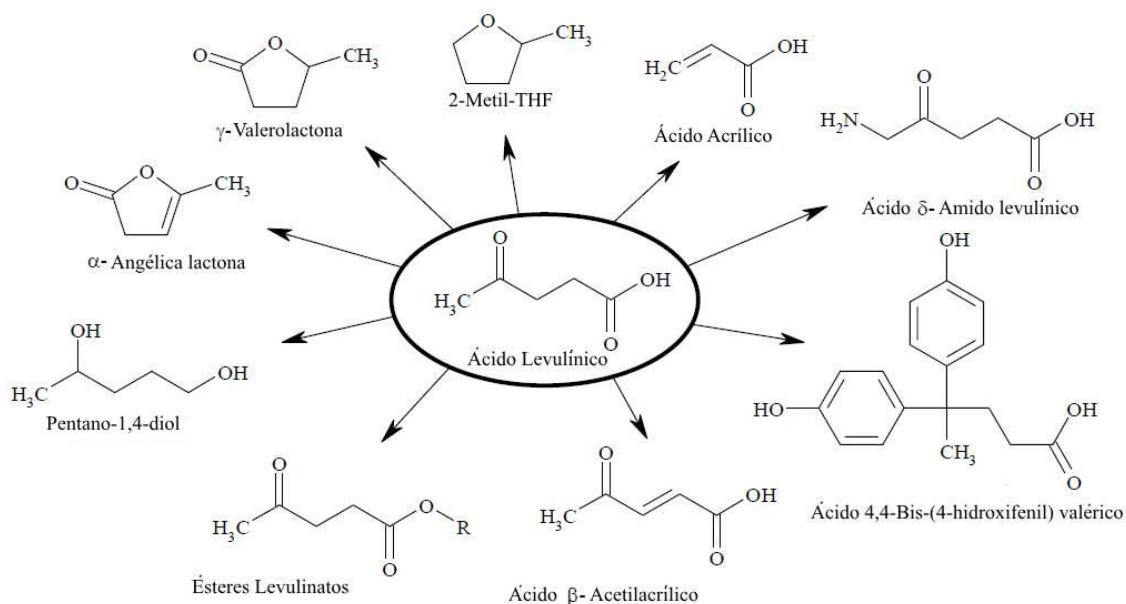
O ácido levulínico, também conhecido como ácido 4-oxopentanóico, ácido  $\beta$ -acetilpropiónico ou ácido  $\gamma$ -cetovalérico, é caracterizado como um ácido carboxílico de cadeia curta e possui duas funções orgânicas diferentes, uma carboxila (-COOH) e uma carbonila (C=O), como demonstra a Figura 2. A presença desses dois grupos funcionais permite que a molécula sofra diversas transformações, produzindo derivados químicos e combustíveis.



**Figura 2.** Estrutura química do ácido levulínico.

O seu uso industrial é versátil, indo de anticongelante a produtos cosméticos e agente aromatizante. Sua aplicação química inclui seu uso como adsorvente, lubrificante, reagente quiral além da indústria de polímeros. Vale ressaltar que, além disso, o AL pode ser convertido em 2-metiltetrahidrofurano e vários levulinatos de alquila (ésteres), que são utilizados como biocombustíveis e aditivos de combustíveis, sendo essa uma das mais importantes aplicações desse cetoácido[13,14].

A Figura 3 ilustra a ampla gama de derivados do ácido levulínico, dos quais os ésteres levulinatos terão enfoque nesse trabalho.



**Figura 3.** Derivados do ácido levulínico. (Adaptação de [16])

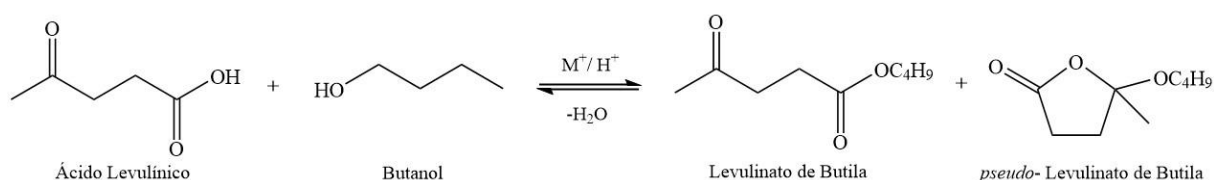
### 2.3. Levulinatos de alquila

Um dos produtos das reações que envolvem o AL são os levulinatos de alquila. Esses ésteres podem ser obtidos pela reação de esterificação do ácido na presença de um álcool. Geralmente essa reação ocorre com maior facilidade com o aumento da temperatura, excesso de um dos reagentes e também com catalisadores, sendo eles ácidos de Lewis ou Brönsted. Na Tabela 1 foram apresentados diferentes catalisadores usados para gerar os ésteres levulinatos.

**Tabela 1.** Esterificação do ácido levulínico com diferentes parâmetros.

Catalisador	Álcool	Temperatura(°C)	Conversão (%)	Referência
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Etanol	60	94	[9]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	Etanol	75	75	[17]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /argilaK10	Butan-1-ol	120	97	[10]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Metanol	25	92	[8]

Quando na presença do butan-1-ol, o ácido levulínico reage gerando o levulinato de butila e o *pseudo*-levulinato de butila, como demonstra a Figura 4. O LB destaca-se na indústria como aditivo do diesel e como seu provável substituto, por possuir semelhanças de propriedades físicas e químicas, sendo categorizado como biodiesel[6].



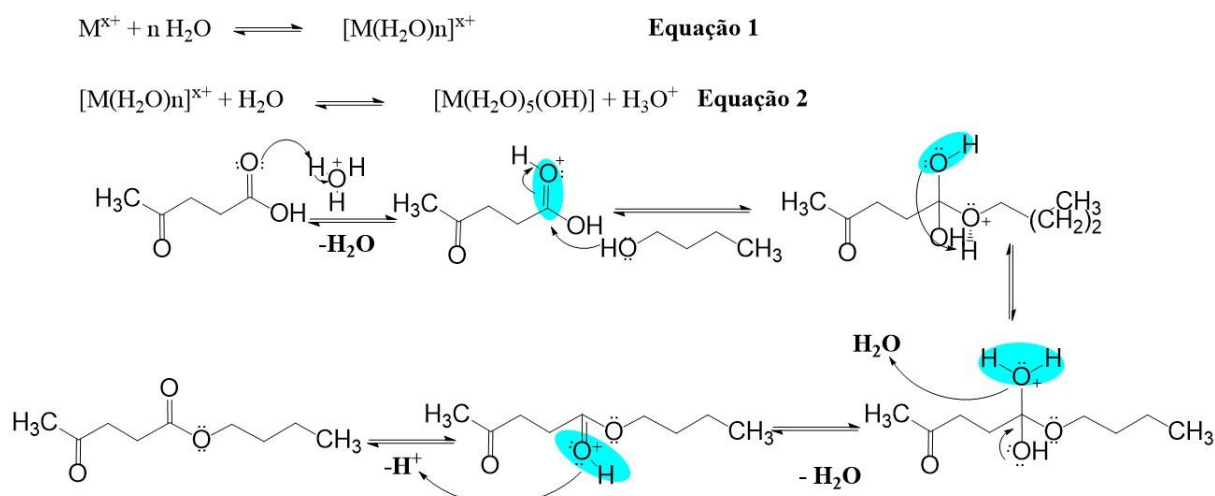
**Figura 4.** Reação de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol.

## 2.4. Mecanismos de formação do levulinato de butila

Quando se trata de sais de nitratos metálicos, são propostos dois tipos de mecanismos para obtenção do levulinato de butila.

Na primeira via, o cátion metálico presente no sal de nitrato pode reagir com moléculas de água da hidratação dos sais, com aquelas presentes no solvente, ou mesmo com aquelas geradas na reação de esterificação, resultando no íon  $H^+$  (Figura 5). Nesse caso, o grupo carbonila do ácido levulínico pode ser protonado por  $H^+$  e seu carbono carbonílico torna-se mais suscetível ao ataque do grupo hidroxila do álcool[18].

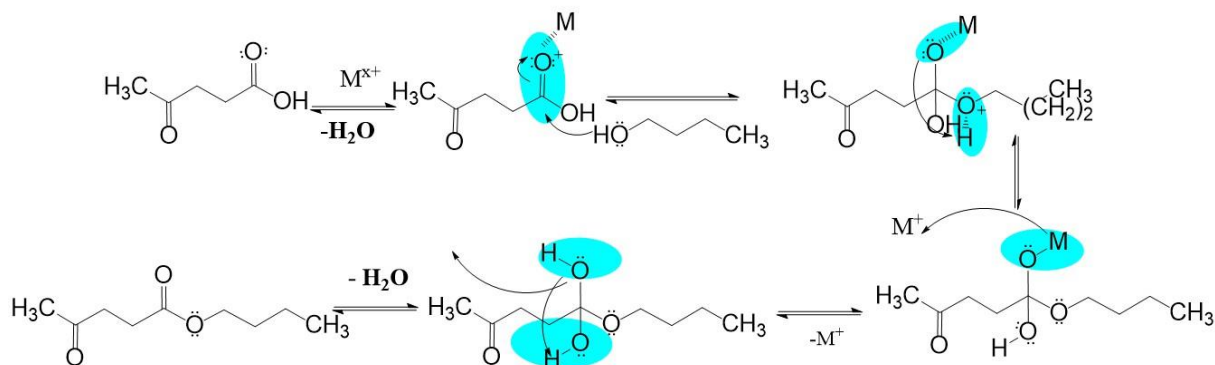
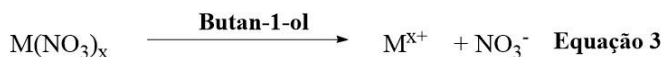
Posteriormente, o intermediário do protonado passa por uma etapa de prototropismo, resultando na liberação de água e outro intermediário do protonado. Esse intermediário tem um grupo carbonila protonado que libera o cátion  $H^+$ , regenerando o catalisador para participar de outro ciclo catalítico e dando éster levulinato de butila[19].



**Figura 5.** Mecanismo proposto para esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol catalisados pelos íons  $H^+$  gerados na hidrólise de nitratos metálicos.

Na segunda via, o próprio cátion metálico  $M^+$ , pode interagir com a carbonila do ácido levulínico. Nesse caso, a dissolução do catalisador promovida pelo butan-1-ol e/ou pela água resulta em cátions  $M^{X+}$ [20]. Para reagir com a água, esses cátions  $M^{X+}$  podem se coordenar com o átomo de oxigênio do grupo carbonila do ácido levulínico, tornando esse carbono mais eletrofílico e aumentando sua afinidade com grupos nucleofílicos tais como a hidroxila do álcool[18]. Quando um cátion metálico muito oxofílico está presente, ele pode se coordenar com o átomo de oxigênio do grupo carbonila do ácido levulínico. Esse efeito de retirada de elétrons induz uma carga positiva no átomo de carbono ligado ao oxigênio, o que o torna mais eletrofílico. Conseqüentemente, quando um próton está presente, a reação prossegue com um ataque nucleofílico do grupo hidroxila do butan-1-ol sobre o carbono carbonílico, seguido pela perda do cátion  $M^+$  e, posteriormente, uma etapa de prototropismo. Então, a liberação de uma

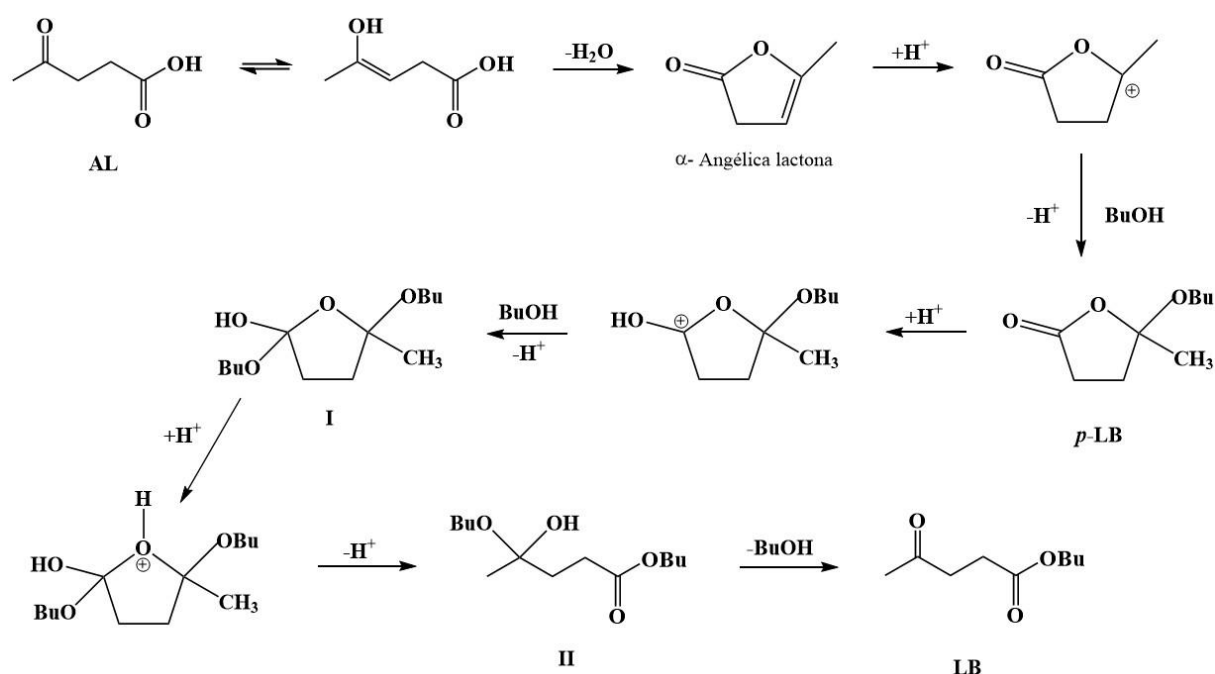
molécula de água resulta no éster de levulinato de butila. Todas essas etapas são demonstradas na Figura 6.



**Figura 6.** Mecanismo proposto para esterificação do ácido levulínico catalisado por cátions  $M^+$  gerados na dissociação de nitratos metálicos.

### 2.5. Formação do pseudo-levulinato de butila

Zhao et al. (2020) propuseram um mecanismo para formação em que o ácido levulínico é convertido primeiramente em *pseudo*-levulinato de butila seguido da formação do levulinato de butila[21]. Esses autores propuseram que inicialmente havia um equilíbrio tautomérico cetono-enol, gerando um intermediário que libera uma molécula de água resultando na  $\alpha$ -angélica lactona, como mostra a Figura 7.



**Figura 7.** Proposta de mecanismo para produção do *pseudo*-levulinato de butila.

O mecanismo proposto não requer necessariamente a presença de cátions  $H^+$  ou um cátion metálico. Posteriormente, a adição de íons  $H^+$  à ligação dupla resulta em um carbocátion terciário estável, que então sofre ataque nucleofílico de álcool butílico resultando no *pseudo*-levulinato de butila. Posteriormente o *p*-LB sofre sucessivas etapas de protonação, gerando intermediários que após liberarem  $H^+$  e butan-1-ol, geram o levulinato de butila.

## 2.6. *Nitratos metálicos como catalisadores*

Embora tenham sido utilizados em reações de esterificação (glicerol e álcoois terpênicos), reações de condensação com aldeídos e cetonas (glicerol, furfural,  $\beta$ -citronelal), o uso de sais nitratos metálicos na esterificação do ácido levulínico permanece pouco ou não explorado[9,18,22].

O estudo mais detalhado foi feito na esterificação oxidativa do benzaldeído com metanol. Nele a maioria dos nitratos obtidos comercialmente conseguiram converter com sucesso o benzaldeído em benzoato de metila, com destaque ao nitrato de ferro III ( $Fe(NO_3)_3$ ), que conseguiu uma conversão de 95% com uma seletividade de 90% para o éster[18].

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. *Materiais*

#### 3.1.1. *Reagentes*

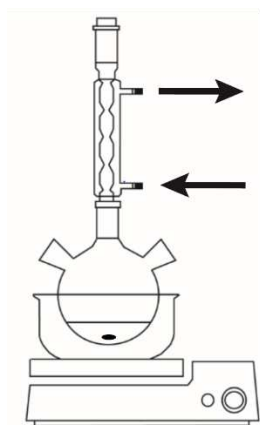
Todos os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Os reagentes, todos obtidos por fontes comerciais, foram usados sem nenhum tipo de tratamento prévio. Os catalisadores utilizados foram:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,5 %), obtido pela ACS Científica,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (98,0 %) e  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  (99,5%), obtidos pela Êxodo Científica,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98,0 %), obtido pela Vetec,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98,0 %), obtido pela Dinâmica Química,  $NaNO_3$  (99,0 %) obtido pela Cinética e  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (99,0%) obtido pela Neon. Os álcoois, que atuaram como solventes e reagentes, foram: metanol (99,8%) e butan-1-ol (97,0 %), obtidos pela Êxodo Científica; etanol (99,8%) e propan-2-ol (99,5%), obtidos pela Dinâmica Química; butan-2-ol (99,5%) e propano-1-ol (99,7%), obtidos pela Sigma-Aldrich e 2-metilpropan-2-ol (99,0%), obtido pela Vetec. O ácido levulínico (97,0 %) foi obtido pela Sigma-Aldrich.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Testes Catalíticos

Para a reação de esterificação do ácido levulínico, foi utilizado um balão reator de três vias acoplado com condensador de refluxo à pressão atmosférica. A temperatura foi mantida em banho de água com auxílio de chapa aquecedora e magnética, no qual o reator esteve em contato com o meio reacional sob agitação magnética constante, conforme demonstra a Figura 8. Ao balão reator foram adicionados em quantidades estequiométricas o substrato (ácido levulínico), butan-1-ol e o catalisador. Para monitorar as reações, foram retiradas alíquotas com cerca de 500 $\mu$ L, em intervalos pré-determinados de: 1,2,4,6 e 8 horas. As alíquotas foram mantidas sob refrigeração e posteriormente analisadas por técnica de cromatografia gasosa.



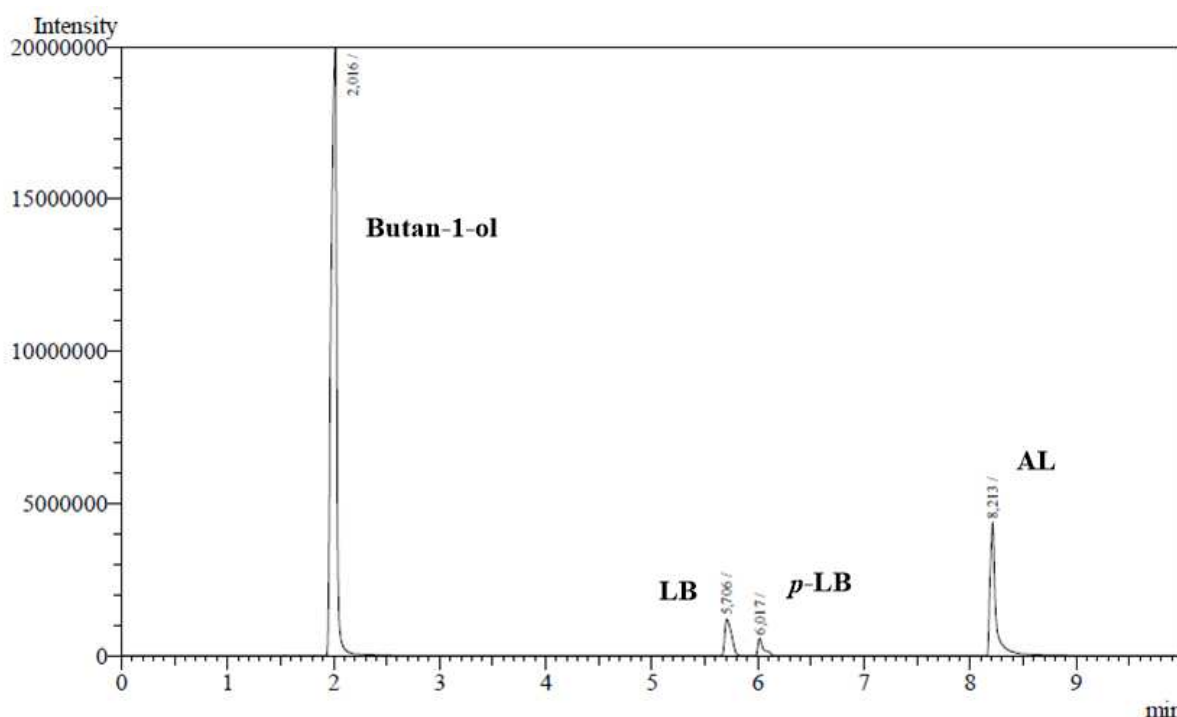
**Figura 8.** Sistema experimental utilizado: balão de três vias acoplado à condensador de refluxo.

Os efeitos analisados foram: natureza do cátion metálico presente no sal nitrato catalisador, número de oxidação do cátion na atividade catalítica de cátions do mesmo elemento, razão molar ácido:butan-1-ol (1:3, 1:4, 1:5, 1:6), concentração do catalisador (0,5mol%, 1mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol%), temperatura (25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C), e o tipo de álcool (metanol, etanol, butan-1-ol, butan-2-ol, 2-metilpropan-2-ol, propan-1-ol e propan-2-ol).

### 3.2.2. Monitoramento de reação e Cromatografia

As alíquotas retiradas, posteriormente foram injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chama (DIC) (Shimadzu, CG-2010 plus), contendo uma coluna capilar Carbowax 20M (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m). Sua programação iniciou-se em 80°C por um 1 minuto, seguido de uma rampa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup> por 8 minutos até atingir 240°C, mantendo essa temperatura por 1 minuto, totalizando 10 minutos. A temperatura do injetor e do detector foram ambas de 250°C, e utilizou-se N<sub>2</sub> como gás de arraste.

Na Figura 9, mostra-se um cromatograma de uma alíquota retirada da reação da esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol catalisada por nitratos metálicos, no estudo da concentração do catalisador 1mol% e 1h de reação.



**Figura 9.** Cromatograma de uma alíquota da esterificação do ácido levulínico, gerada por CG-DIC.

### 3.2.3. Identificação dos produtos

A identificação dos produtos se deu pela injeção dos produtos, isolados e purificados por Vilanculo (2017) [23], no cromatógrafo a gás com o mesmo método, comparando-se os picos e tempo de retenção.

### 3.2.4. Conversão e seletividade dos produtos

Um dos parâmetros utilizado para saber se o catalisador está sendo eficiente é analisar a conversão, isto é, saber quanto de substrato foi convertido em produto. Este cálculo foi feito com base nas áreas dos picos do substrato remanescente em cada cromatograma obtido pela análise de cromatografia gasosa (CG) de cada alíquota, como demonstra a Equação 1.

$$\% \text{ de conversão} = 100 \times \frac{A_i - A_r}{A_i} \quad (1)$$

**Equação 1.** Cálculo de conversão do substrato.

Nesta equação,  $A_i$  é a área inicial do substrato no tempo 0 e  $A_r$  é a área remanescente do substrato na alíquota analisada.

A seletividade, por outro lado, é um parâmetro utilizado para saber a eficiência de um catalisador para formar um único produto. Para isso utilizou-se a área do produto de interesse,

que será dada pelo cromatograma, em função da somatória das áreas de todos os produtos formados na alíquota analisada, conforme a Equação 2:

$$\% \text{ de seletividade} = 100 \times \frac{A_P}{\sum A} \quad (2)$$

**Equação 2.** Cálculo de seletividade de um produto.

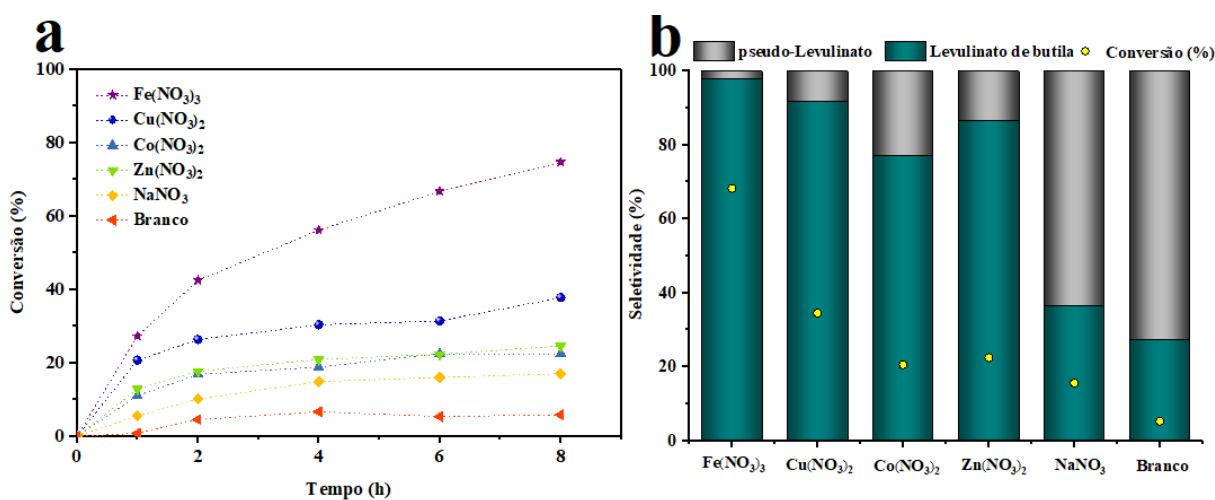
Nesta equação,  $A_P$  é a área do produto de interesse na alíquota analisada e  $A$  é a área de cada produto presente da alíquota.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Testes catalíticos

#### 4.1.1. Efeito da natureza do cátion metálico do catalisador

O primeiro efeito a ser analisado foi a natureza do cátion metálico sobre a atividade catalítica do sal nitrato comercial. As condições de reação foram escolhidas com base em outras reações de esterificação do AL da literatura[9]. A curva cinética e a seletividade são representadas pela Figura 1.



**Figura 10.** (a) Curva cinética e (b) conversão e seletividade do efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), butan-1-ol (91,8mmol), catalisador (3mol%), temperatura (60°C), volume (10mL).

Na presença de catalisadores nitratos metálicos, a reação de esterificação do ácido levulínico foi muito mais eficaz se comparada à mesma reação sem catalisador. Dos catalisadores utilizados o nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) foi o mais ativo, atingindo a conversão de 75% após 8 horas de reação. A eficiência dos catalisadores seguiu a ordem de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O > Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O > Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O > Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O > NaNO<sub>3</sub>.

Uma das explicações dessa ordem de atividade se dá à acidez de Lewis dos cátions metálicos, que governa a interação entre eles e as moléculas de água. Quanto mais forte a acidez de Lewis do cátion, mais forte será sua interação com a água proveniente tanto da hidratação do sal, com as do solvente e as geradas na esterificação do AL, gerando íons  $H^+$ , que por sua vez, são eficientes catalisadores ácidos de Brønsted. Essa interação pode ser descrita na Figura 5, onde há formação do levulinato de butila catalisado pelos íons  $H^+$  gerados pela hidrólise dos nitratos metálicos.

Para verificar a maior presença dos íons  $H^+$ , foram medidos os pHs dos catalisadores em butan-1-ol, como demonstra a Tabela 2.

**Tabela 2.** Medidas de pH obtidas a partir de soluções de nitrato metálico em butan-1-ol e conversão obtida nas reações de esterificação do ácido levulínico.

Catalisador	Hidratação	pH	Conversão (%)
-	-	6,0	6
$Fe(NO_3)_3$	$9H_2O$	0,4	75
$Cu(NO_3)_2$	$3H_2O$	1,7	38
$Zn(NO_3)_2$	$6H_2O$	2,3	25
$Co(NO_3)_2$	$6H_2O$	2,7	23
$NaNO_3$	-	3,6	17

Além disso, a teoria de ácido-base duro e mole de Pearson[24] explica que, se um cátion metálico tiver uma carga positiva maior e um menor raio iônico será um ácido duro, e, conseqüentemente sua interação com bases duras como o oxigênio será maior. Ou seja, ao ser dissociado, o nitrato que gerar o cátion metálico mais duro, com maior eletronegatividade absoluta, poderá também seguir a rota de esterificação catalisada por si, como demonstra a Figura 6, e terá uma melhor conversão. Isso demonstra que os dois mecanismos descritos ocorrem.

Portanto, os cátions  $Fe^{3+}$ , além de ser um ácido duro, seu sal tem a maior hidratação, o que faz com que ele gere mais íons  $H^+$ , pois tem uma maior disponibilidade de  $H_2O$ . Por gerar mais íons  $H^+$ , ele tem uma maior variação de pH (6,0-0,4), como demonstrado na Tabela 2, o que fez ele com que ele fosse mais ativo, obtendo assim uma maior conversão.

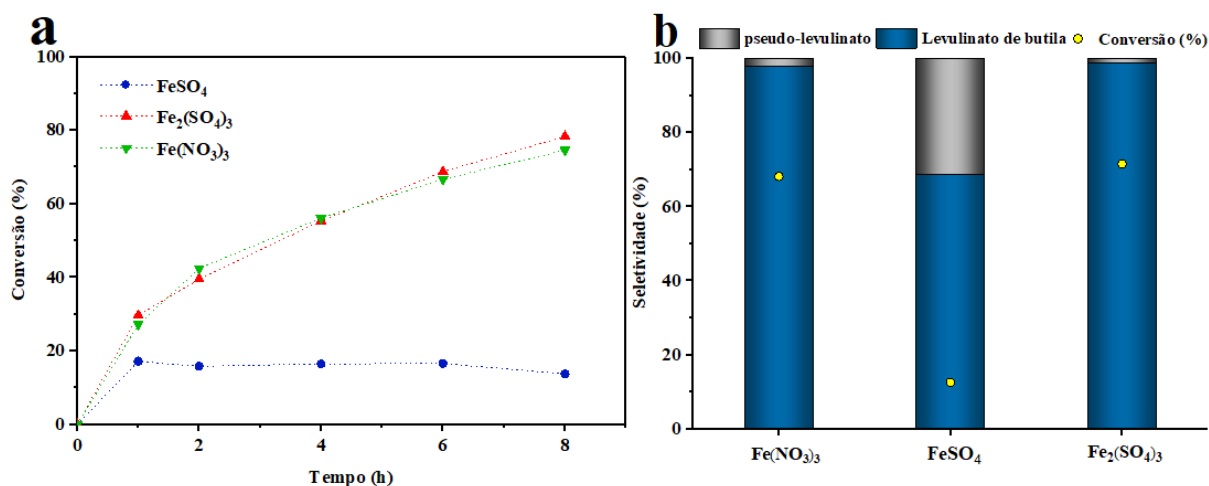
A natureza do cátion metálico não afetou somente a conversão, como também a seletividade (Figura 10 b). A reação de esterificação gerou tanto o levulinato de butila quanto o *pseudo*-levulinato de butila, independente do catalisador. Entretanto, a proporção desses produtos foram alteradas dependendo da presença do cátion metálico.

O levulinato de butila foi o produto de maior conversão na presença dos cátions metálicos ácidos de Lewis que possuem orbitais 'd' vazios ou parcialmente preenchidos. No entanto, sem a presença de catalisador e com o catalisador  $NaNO_3$ , o *pseudo*-levulinato de butila foi o produto principal. Isso demonstra que, mesmo sem o catalisador, o ácido levulínico, que tem

acidez fraca, tem acidez suficiente para produzir o *p*-LB, embora em baixa conversão total. O mesmo é válido para os cátions com acidez fraca.

#### 4.1.2. Efeito do número de oxidação do ferro

O estudo da importância do número de oxidação do ferro foi feito a partir dos catalisadores  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A curva cinética e o gráfico de seletividade são representados pela Figura 11.



**Figura 11.** (a) Curva cinética do efeito do número de oxidação do ferro. (b) na reação de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), butan-1-ol (91,8mmol), catalisador (3mol%), temperatura (60°C), volume (10mL).

A partir da curva cinética pode-se observar que a eficiência dos catalisadores, por conversão, ao final das 8 horas de reação seguiu a ordem:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \approx \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{FeSO}_4$ . Os catalisadores que apresentavam cátion  $\text{Fe}^{3+}$  foram mais reativos.

Para verificar a acidez dos catalisadores, foi medido o pH deles em butan-1-ol, como demonstra a

Tabela 3.

**Tabela 3.** Medidas de pH obtidas a partir de soluções dos catalisadores em butan-1-ol e conversão obtida nas reações de esterificação do ácido levulínico.

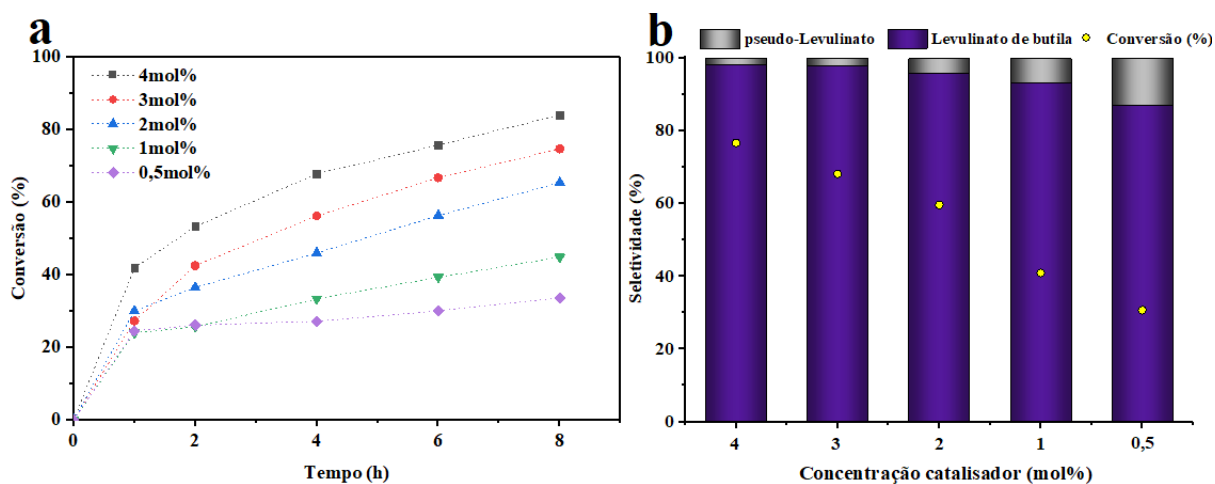
Catalisador	Hidratação	pH	Conversão (%)
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$x\text{H}_2\text{O}$	0,4	78
$\text{FeSO}_4$	$7\text{H}_2\text{O}$	3,9	14
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$9\text{H}_2\text{O}$	0,4	75

Os catalisadores que mais ativos,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , alcançaram melhor seletividade para o levulinato de butila. Eles também são os catalisadores que mais hidrolisam, como demonstrado na

Tabela 3. No entanto, o catalisador que demonstrou uma variação de pH (6,0-3,9) foi o que menos converteu, e, embora tenha apresentado como produto principal o LB, teve uma conversão de cerca de 30% para o *p*-LB.

#### 4.1.3. Efeito da concentração de catalisador

Para o estudo da concentração do catalisador, e esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol foi feita com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  com concentrações variáveis. A Figura 12 descreve as curvas cinéticas e o gráfico de seletividade para esse efeito.



**Figura 12.** (a) Curva cinética e (b) conversão e seletividade do efeito da concentração do catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol<sup>a</sup>.

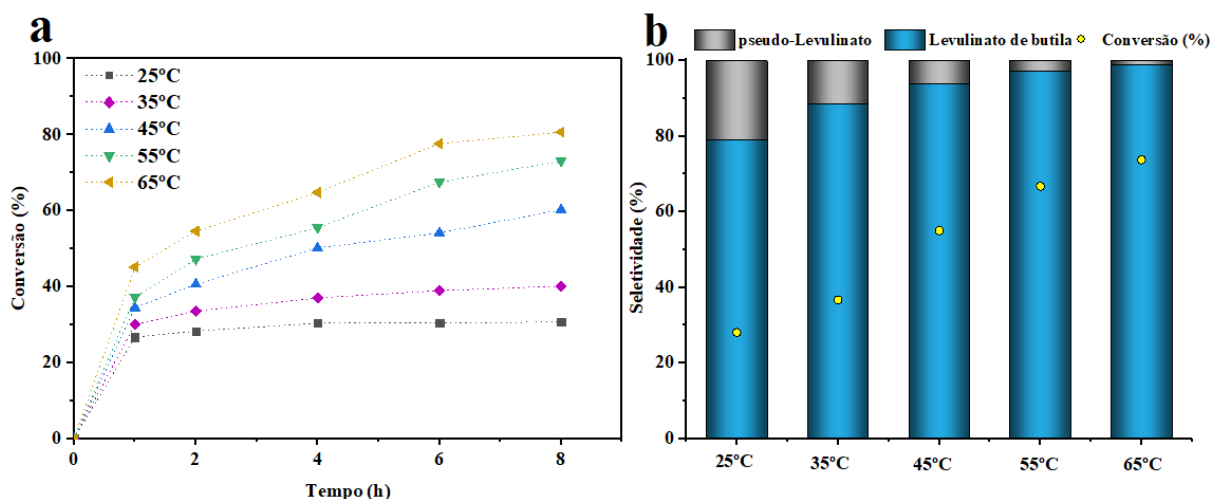
<sup>a</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), butan-1-ol (91,8mmol), catalisador  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (variável), temperatura (60°C), volume (10mL).

O aumento da concentração do catalisador afetou positivamente na conversão da reação. Esse efeito pode ser explicado pela maior quantidade do cátion metálico  $\text{Fe}^{3+}$ , resultando na maior produção do cátion  $\text{H}^+$ .

A diminuição da concentração de catalisador resultou na maior produção de *pseudo*-levulinato de butila. Mesmo na ausência de catalisador, o *p*-LB demonstrou sua predominância, o que significa que sua formação depende menos da presença de  $\text{M}^{\text{X}+}/\text{H}^+$  do que o LB.

#### 4.1.4. Efeito da temperatura

A fim de otimizar os resultados, o efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido levulínico foi avaliado. As curvas cinéticas desse efeito são representadas na Figura 13.



**Figura 13.** (a) Curva cinética e (b) conversão e seletividade do efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol<sup>a</sup>.

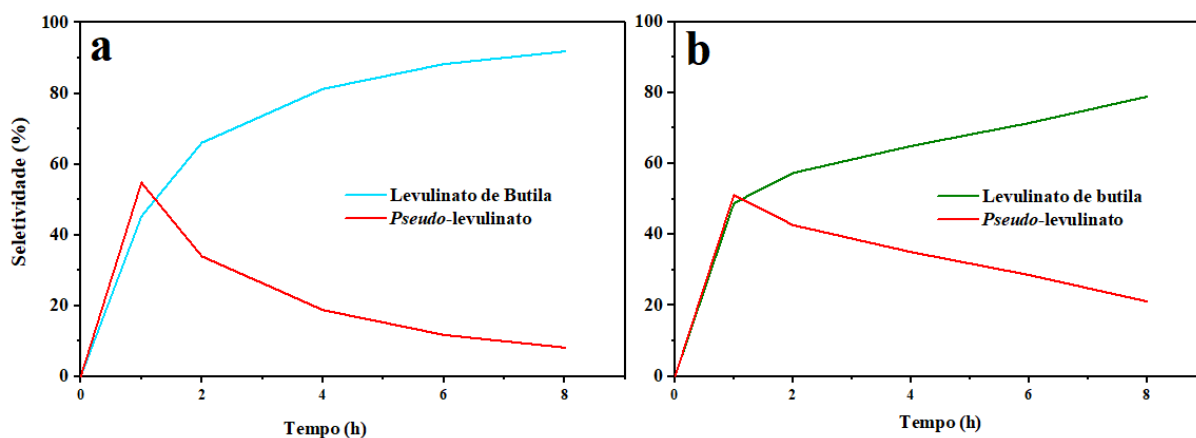
<sup>a</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), butan-1-ol (91,8mmol), catalisador Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3mol%), temperatura (variável), volume (10mL).

Nas temperaturas de 25°C e 35°C não ocorreu quase nenhum progresso após as 2 horas de reação. No entanto, a partir de 45°C, as conversões foram aumentando com o tempo de reação. Esse efeito pode ser explicado devido ao número de colisões efetivas, que aumentam com a temperatura, aumentando a conversão da reação.

O aumento da temperatura favoreceu a formação do levulinato de butila, o que evidencia o caráter endotérmico da reação. Não somente, na reação de formação do LB são perdidas duas moléculas de H<sub>2</sub>O, enquanto que na formação do *p*-LB apenas uma. De certo o aumento da temperatura da reação favorece essa etapa.

#### 4.1.5. Formação consecutiva do pseudo-éster e éster

Com o estudo da natureza do cátion metálico e o efeito da temperatura, foi possível observar a formação primeiramente do *pseudo*-levulinato de butila e posteriormente o levulinato (Figura 7), proposta por Zhao et al., com mecanismo observado na Figura 14.



**Figura 14.** Seletividade por tempo em diferentes catalisadores: a)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ <sup>a</sup>, e b)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ <sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), butan-1-ol (91,8mmol), catalisador (3mol%), tempo de reação (8h), temperatura (60°C), volume (10mL).

<sup>b</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), butan-1-ol (91,8mmol), catalisador (3mol%), tempo de reação (8h), temperatura (25°C), volume (10mL).

Abaixo, na Tabela 4, é representada as conversões totais de 1,2 e 8 horas das reações demonstradas na Figura 14.

**Tabela 4.** Conversões por tempo das reações de esterificação do ácido levulínico com butan-1-ol.

Curva	Temperatura (°C)	Catalisador	Conversão total (%)				
			1h	2h	4h	6h	8h
A	60	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20,7	26,3	30,4	31,4	37,8
B	25	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	26,7	28,3	30,1	30,2	30,4

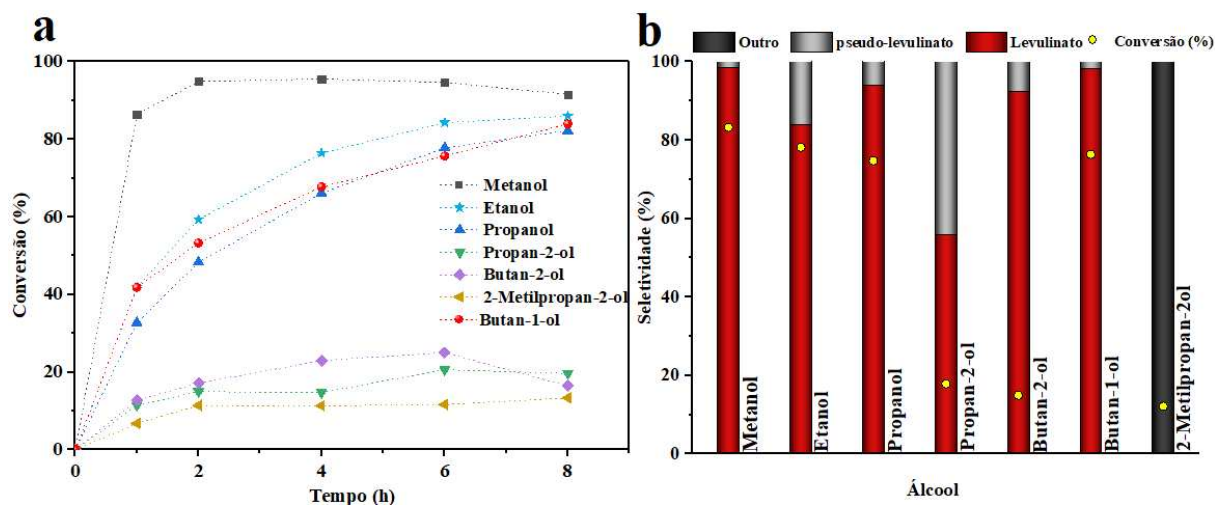
Pela Figura 14 é observado que, tanto no catalisador de ferro quanto no de cobre, o máximo de conversão para o pseudo-levulinato de butila foi obtido por volta de 2 horas de reação, diminuído nas horas restantes.

Pela Tabela 4 nota-se que houve pouca variação da conversão total (28-30%), o que pode ser atribuída à diminuição do *p*-LB resultando no aumento no LB. Portanto, é razoável supor que todo LB após o máximo do *pseudo*-éster, veio do próprio *p*-LB, como é demonstrado na Figura 7.

Por outro lado, com o catalisador de cobre, houve um declínio do *p*-LB, mas com uma variação grande da conversão total (26-38%). Pode-se dizer então, que houve uma conversão simultânea do *pseudo*-levulinato de butila e do ácido levulínico em levulinato de butila.

#### 4.1.6. Efeito do álcool

A eficiência do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  como catalisador também avaliada na esterificação do ácido levulínico com álcoois de cadeia curta. A curva cinética e o gráfico de seletividade são representados pela Figura 15.



**Figura 15. (a) Curva cinética e (b) conversão e seletividade do efeito do álcool na reação de esterificação do ácido levulínico<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup>Condições de reação: Ácido levulínico (15,3mmol), álcool (91,8mmol), catalisador  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (4mol%), temperatura (60°C), volume (10mL).

A reatividade dos álcoois seguiu a tendência primários > secundários > terciários, consequência do impedimento estérico dos grupos metil na hidroxila, o que também foi visto nos álcoois secundários (butan-2-ol e propan-2-ol) e no álcool terciário (2-metilpropan-2-ol). A sequência de reatividade dos álcoois primários foi: metanol > etanol > butan-1-ol  $\approx$  propanol, que está de acordo com a literatura[25,26].

Em todos os álcoois o produto principal detectado foi o levulinato de butila, tendo como produto secundário o *pseudo*-levulinato de butila. No entanto, o 2-metilpropan-2-ol obteve sua seletividade apenas para um produto não determinado pelas análises de CG. Possivelmente ele foi desidratado e convertido em butenos que não foram detectados.

## 5. Conclusão

A atividade catalítica dos nitratos metálicos comerciais foram avaliadas nas reações de esterificação do ácido levulínico. Dos nitratos testados, o nitrato de ferro III ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) foi o mais ativo e seletivo para o levulinato de butila. Sua atividade superior foi atribuída à maior acidez de Lewis do cátion  $\text{Fe}^{3+}$ . Com exceção do  $\text{NaNO}_3$ , todos os nitratos metálicos obtiveram o éster como seu principal produto, e o *pseudo*-éster como produto secundário. Os parâmetros de reação foram avaliados, tendo o aumento da concentração do catalisador e o aumento da temperatura como benéficos para conversão e seletividade da reação. Demonstrou-se que os cátions  $\text{M}^{x+}$  e  $\text{H}^+$  são eficientes na ativação do grupo carbonila do ácido levulínico, facilitando seu ataque pelo grupo hidroxila do álcool resultando nos produtos de esterificação. A consecutividade da reação de conversão do *pseudo*-levulinato de butila em levulinato de butila foi verificado utilizando reações de baixas conversões. O efeito do álcool foi avaliado. Os

álcoois primários foram os mais reativos, apresentando alta conversão e produto principal o éster. Por outro lado, os álcoois secundários e terciários obtiveram baixas conversões, com o propan-2-ol e o 2-metilpropan-2-ol apresentando baixas seletividades para os ésteres, atribuído ao impedimento estérico.

## 6. Perspectivas

Para se considerar finalizado todos os parâmetros da catálise estudados, seria interessante adotar o estudo de reuso dos catalisadores nitratos metálicos comerciais. Se possível, considerar sua atividade catalítica em um novo ciclo de esterificação do ácido levulínico.

## 7. Referências

- [1] E. Christensen, A. Williams, S. Paul, S. Burton, R.L. McCormick, Properties and Performance of Levulinate Esters as Diesel Blend Components, *ENERGY & FUELS* 25 (2011) 5422–5428. <https://doi.org/10.1021/ef201229j>.
- [2] R. Munoz, R. Navia, G. Ciudad, C. Tessini, D. Jeison, R. Mella, C. Rabert, L. Azocar, Preliminary biorefinery process proposal for protein and biofuels recovery from microalgae, *FUEL* 150 (2015) 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.004>.
- [3] A. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 91 (2003) 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0).
- [4] A.K. Chandel, M.B.S. Forte, I.S. Gongalves, T.S. Milessi, P. Arruda V., W. Carvalho, S. Mussatto I., Brazilian biorefineries from second generation biomass: critical insights from industry and future perspectives, *BIOFUELS BIOPRODUCTS & BIOREFINING-BIOFPR* 15 (2021) 1190–1208. <https://doi.org/10.1002/bbb.2234>.
- [5] B.L. Oliveira, V.T. da Silva, Sulfonated carbon nanotubes as catalysts for the conversion of levulinic acid into ethyl levulinate, *CATALYSIS TODAY* 234 (2014) 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.028>.
- [6] K.A. Ahmad, M.H. Siddiqui, K.K. Pant, K.D.P. Nigam, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, E. Ahmad, A critical review on suitability and catalytic production of butyl levulinate as a blending molecule for green diesel, *Chemical Engineering Journal* 447 (2022) 137550. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137550>.
- [7] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis, *JOURNAL OF CATALYSIS* 242 (2006) 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.026>.
- [8] C.B. Vilanculo, L.C. de Andrade Leles, M.J. da Silva, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-Catalyzed Levulinic Acid Esterification at Room Temperature for Production of Fuel Bioadditives, *WASTE AND BIOMASS VALORIZATION* 11 (2020) 1895–1904. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00549-x>.
- [9] F.P. Martins, F.A. Rodrigues, M.J. Silva, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives, *ENERGIES* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/en11051263>.
- [10] S. Dharne, V.V. Bokade, Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 18–24. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60147-8](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60147-8).

- [11] K.Y. Nandiwale, S.K. Sonar, P.S. Niphadkar, P.N. Joshi, S.S. Deshpande, V.S. Patil, V.V. Bokade, 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* 460 (2013) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.024>.
- [12] M. Brienzo, A.F. Siqueira, A.M.F. Milagres, Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction, *BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 46 (2009) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.05.012>.
- [13] J. Zhang, S. Wu, B. Li, H. Zhang, Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives, *CHEMCATCHEM* 4 (2012) 1230–1237. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200113>.
- [14] K. Yan, C. Jarvis, J. Gu, Y. Yan, Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels, *RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS* 51 (2015) 986–997. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.021>.
- [15] E.P.S. da Silva, S.M.P. Meneghetti, Investigation of solvent-free esterification of levulinic acid in the presence of tin(IV) complexes, *Molecular Catalysis* 528 (2022) 112499. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112499>.
- [16] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid, *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* 46 (2007) 1696–1708. <https://doi.org/10.1021/ie061186z>.
- [17] D.R. Fernandes, A.S. Rocha, E.F. Mai, C.J.A. Mota, V. Teixeira da Silva, Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts, *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL* 425 (2012) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.020>.
- [18] M.J. da Silva, C.M. de Oliveira, Metal nitrate-catalyzed one-pot oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide in alcoholic solutions at room temperature, *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY* 45 (2021) 3683–3691. <https://doi.org/10.1039/d0nj05671e>.
- [19] B.-Y. Yu, T.-Y. Tseng, Z.-Y. Yang, S.-J. Shen, Evaluation on the solketal production processes: Rigorous design, optimization, environmental analysis, and control, *PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION* 157 (2022) 140–155. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.11.011>.
- [20] M.J. da Silva, F. de A. Rodrigues, A.A. Julio, SnF<sub>2</sub>-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid, *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 307 (2017) 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.002>.
- [21] W. Zhao, H. Ding, J. Zhu, X. Liu, Q. Xu, D. Yin, Esterification of levulinic acid into n-butyl levulinate catalyzed by sulfonic acid-functionalized lignin-montmorillonite complex, *Journal of Bioresources and Bioproducts* 5 (2020) 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.10.008>.
- [22] M.J. da Silva, A.A. Julio, D.A. Mosqueira Ayala, L.M.P. de Miranda, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Synthesis of Terpenic Alcohols Esters: A Simple and Bifunctional Reusable Solid Catalyst, *CHEMISTRYSELECT* 3 (2018) 5742–5748. <https://doi.org/10.1002/slct.201800643>.
- [23] C.B. Vilanculo, Avaliação de catalisadores heteropoliácidos na esterificação do ácido levulínico e de seus sais de estanho (II) na transesterificação do óleo da macaúba, Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 2017.
- [24] R. PEARSON, ABSOLUTE ELECTRONEGATIVITY AND HARDNESS - APPLICATION TO INORGANIC-CHEMISTRY, *INORGANIC CHEMISTRY* 27 (1988) 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.

- [25] F.P. Martins, F.A. Rodrigues, M.J. Silva, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives, *ENERGIES* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/en11051263>.
- [26] A.L. Cardoso, S.C.G. Neves, M.J. da Silva, Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production, *ENERGY & FUELS* 23 (2009) 1718–1722. <https://doi.org/10.1021/ef800639h>.

## 8. Anexos



Article

# Metal-Nitrate-Catalyzed Levulinic Acid Esterification with Alkyl Alcohols: A Simple Route to Produce Bioadditives

Márcio José da Silva and Mariana Teixeira Cordeiro

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa 36590-000, Brazil; mariana.t.cordeiro@ufv.br  
\* Correspondence: silvanj2003@ufv.br

**Abstract** This work developed an efficient route to produce fuel bioadditive alkyl levulinates. Special attention was paid to butyl levulinate, which is a bioadditive with an adequate carbon chain size to be blended with liquid fuels such as diesel or gasoline. In this process, levulinic acid was esterified with butyl alcohol using cheap and commercially affordable metal nitrates as catalysts, producing bioadditives at more competitive costs. Iron (III) nitrate was the most active and selective catalyst toward butyl levulinate among the salts evaluated. In solvent-free conditions, with a low molar ratio and catalyst load (1:6 acid to alcohol, 3 mol% of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), conversion and selectivity greater than 90% after an 8 h reaction was achieved. A comparison of the iron (III) nitrate with other metal salts demonstrated that its superior performance can be assigned to the highest Lewis acidity of Fe<sup>3+</sup> cations. Measurements of pH allow the conclusion that a cation with high Lewis acidity led to a greater H<sup>+</sup> release, which results in a higher conversion. Butyl levulinate and pseudobutyl levulinate were always the primary and secondary products, respectively. The consecutive character of reactions between butyl alcohol and levulinic acid (formation of the pseudobutyl levulinate and its conversion to butyl levulinate) was verified by assessing the reactions at different temperatures and conversion rates. A variation in Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> catalyst load impacted the conversion much more than reaction selectivity. The same effect was verified when the reactions were carried out at different temperatures. The reactivity of alcohols with different structures depended more on steric hindrance on the hydroxyl group than the size of the carbon chain. A positive aspect of this work is the use of a commercial iron nitrate salt as the catalyst, which has advantages over traditional mineral acids such as sulfuric and hydrochloric acids. This solid catalyst is not corrosive and avoids neutralization steps after reactions, minimizing the generation of residues and effluents.

**Keywords:** bioadditives; levulinic acid; metal nitrate catalysts; alkyl levulinates



Citation: Silva, M.J.; Cordeiro, M.T. Metal-Nitrate-Catalyzed Levulinic Acid Esterification with Alkyl Alcohols: A Simple Route to Produce Bioadditives. *Processes* 2024, 12, 1802. <https://doi.org/10.3390/pr12091802>

Academic Editor: Finizio Gallucci

Received: 13 July 2024  
Revised: 7 August 2024  
Accepted: 21 August 2024  
Published: 24 August 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Biomass is an inexhaustible source of compounds that are potential candidates to replace fossil-origin fuels or chemicals [1,2]. Oleaginous biomass has been utilized for the production of biodiesel, a sustainable fuel that can be utilized in diesel engines without costly modifications, resulting in low emissions of particulate matter and greenhouse gases. Vegetal oil or animal fats contain triglycerides or free fatty acids (FFA), which can be converted to methyl or ethyl fatty esters with similar properties to diesel hydrocarbons [3]. Solid catalysts are preferentially used in these reactions due to environmental reasons [4].

Nowadays, our planet is impacted by the greenhouse effect triggered by the burning of fossil fuels; therefore, biomass conversion to biofuels has assumed key importance, including the production of renewable fuels as the priority of several countries. In this sense, reactions of esterification, etherification, or the condensation of biomass derivatives produce esters, ethers, ketals, or acetals, which can also be blended with liquid fuels, reducing dependence on petrol fuels [5,6]. Particularly, levulinic acid (LA) has been produced from acidic hydrolyses of carbohydrates, resulting in the formation of lactones or levulinate esters that, in addition to being used as green solvents, are also potential fuel