

FERNANDA PEREIRA MARTINS

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO
SULFATO DE FERRO (III) NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO
PARA A PRODUÇÃO DE BIOADITIVOS DE GASOLINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M386a
2018
Martins, Fernanda Pereira, 1991-
Avaliação da atividade catalítica do sulfato de ferro (III) na
esterificação do ácido levulínico para a produção de bioaditivos
de gasolina / Fernanda Pereira Martins. – Viçosa, MG, 2018.
xv, 68f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.60-64.

1. Esterificação. 2. Sulfato de ferro. 3. Ácido levulínico.
4. Compostos bioaditivos. 5. Gasolina. 6. Capacidade industrial -
Simulação por computador. 7. Estudos de viabilidade - Aspectos
econômicos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química. II. Título.

CDD 22. ed. 547.27

FERNANDA PEREIRA MARTINS

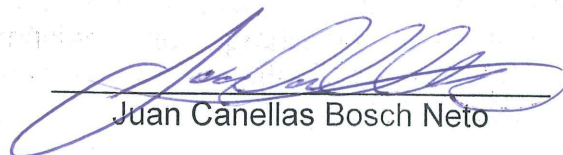
**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO
SULFATO DE FERRO (III) NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO
PARA A PRODUÇÃO DE BIOADITIVOS DE GASOLINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 23 de fevereiro de 2018.



Alexandre Fontes Pereira



Juan Canelas Bosch Neto



Márcio José da Silva
(Orientador)

*Dedico esta dissertação aos meus pais
José e Maria, professores de
honestidade, perseverança e humildade.
Pela confiança depositada, apoio e
respeito às minhas decisões e limites.
Sem vocês o caminho trilhado teria sido
bem mais difícil.*

*Aos alunos de pós-graduação, que
ansiosos, abrem mão de sábados,
domingos e feriados longe de suas
famílias, com a intenção de contribuir um
pouco para o bem da sociedade.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde, força e coragem para enfrentar as dificuldades, pois sem Ele nada seria possível.

À minha família, meus pais José e Maria, e meus irmãos Glayson e Fabiana, por sempre respeitarem os meus objetivos, limites e sonhos, e que, com muita fé, torcem por mim. Ao Reginaldo, meu melhor amigo, que a todo momento confiou em minha capacidade, sempre me motivando e me fazendo enxergar os obstáculos como barreiras capazes de serem ultrapassadas. Eu amo demais todos vocês!

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

Aos colegas e amigos do Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT), em especial Armanda, Castelo, César, Diêgo, Fabiane, Giovanna, Henrique, Kennedy, Lorena, Milena e Nelson pela compreensão diária, amizade e por terem me ajudado em tudo o que precisei. Todos vocês foram essenciais no desenvolvimento desta pesquisa! Muito obrigada!!!

Ao Prof. Dr. Fábio de Ávila Rodrigues, coordenador do PPG em Engenharia Química, por toda a orientação, e também aos colegas do Laboratório de Simulação de Processos Químicos (LASIP), por toda a ajuda e amizade.

Ao Prof. Dr. Juan Canellas Bosch Neto da Universidade Federal de São João del-Rei por ter sempre se mostrado disponível a contribuir com meu trabalho, mesmo à distância.

Aos meus queridos colegas de mestrado, por tonar meus dias em Viçosa mais felizes.

Às colegas de república, por compartilhar comigo algumas risadas, mas também os meus muitos momentos de ansiedade e preocupação!

À Universidade Federal de Viçosa, ao corpo docente e discente do Departamento de Química e aos técnicos, em especial, Ricardo Natalino e José Luiz, os quais se mostraram sempre dispostos a ajudar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (Fapemig) pela bolsa concedida, essencial ao desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que contribuíram de alguma forma para que esta pesquisa fosse realizada, ajudando na conquista de mais uma etapa da minha vida acadêmica e profissional.

“Disse a flor para o pequeno príncipe: é preciso que eu suporte duas ou três larvas se quiser conhecer as borboletas. Dizem que são tão belas!”

Antoine de Saint-Exupéry

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES | x |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | xii |
| LISTA DE SÍMBOLOS | xiii |
| RESUMO | xiv |
| ABSTRACT | xv |
| CAPÍTULO I | 1 |
| RESUMO | 2 |
| ABSTRACT | 3 |
| 1. INTRODUÇÃO | 4 |
| 2. OBJETIVOS | 6 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 6 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA | 7 |
| 3.1. Biomassa e o conceito de biorrefinaria | 7 |
| 3.2. Ácido levulínico: síntese, propriedades e usos | 7 |
| 3.3. Levulinatos de Alquila | 10 |
| 3.4. Catalisadores ácidos mais comumente empregados nas reações de esterificação do ácido levulínico | 10 |
| 3.5. Sulfato de ferro (III) como um catalisador ácido | 11 |
| 4. METODOLOGIA | 13 |
| 4.1. Reagentes e materiais | 13 |
| 4.2. Equipamentos e Técnicas Utilizadas | 13 |
| 4.2.1. Cromatógrafo a Gás (CG) | 13 |
| 4.2.2. Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM) .. | 13 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .. | 14 |
| 4.2.4. Difração de raios-x (DRX) | 14 |
| 4.2.5. Ensaio Catalítico | 14 |
| 4.3. Caracterização e quantificação dos produtos | 15 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 16 |
| 5.1. Avaliação catalítica preliminar do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na reação de esterificação do ácido levulínico | 16 |
| 5.2. Efeito da concentração do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 17 |
| 5.3. Efeito da razão molar ácido:etanol | 19 |
| 5.4. Efeito da temperatura | 20 |
| 5.5. Efeito do tipo de álcool | 22 |
| 5.6. Recuperação e reuso do catalisador | 24 |
| 5.7. Catálise da esterificação do AL com outros tipos de sais | 26 |
| 5.8. Mecanismo proposto para a reação | 28 |
| 6. CONCLUSÕES | 31 |
| CAPÍTULO II | 32 |
| RESUMO | 33 |
| ABSTRACT | 34 |
| 1. INTRODUÇÃO | 35 |
| 2. OBJETIVOS | 36 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 36 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA | 37 |
| 3.1. Pacotes Termodinâmicos | 37 |
| 3.1.2. Modelo Termodinâmico UNIQUAC | 37 |
| 3.1.3. Processos de Separação | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 4. METODOLOGIA | 41 |
| 4.1. A adição dos dados, componentes e do pacote termodinâmico | 41 |
| 4.2. Equipamentos Utilizados | 41 |
| 4.3. Condições de Operação | 42 |
| 4.4. Análise Econômica | 44 |
| 4.5. Preço Mínimo de Venda (MSP) | 46 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 5.1. Utilidades e gastos energéticos | 49 |
| 5.2. Capital de Investimento Total (TCI) | 49 |
| 5.3. Custos Operacionais Totais (TOC) | 51 |
| 5.4. Indicadores de avaliação da viabilidade econômica | 52 |
| 5.5. Análise de Sensibilidade | 53 |
| 6. CONCLUSÕES | 57 |
| CONCLUSÕES GERAIS | 58 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 60 |
| ANEXOS | 65 |

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

CAPÍTULO I

| | |
|--|----|
| Esquema 1. Reação reversível entre ácido levulínico e etanol para formação de éster e água | 5 |
| Esquema 2. Reações de conversão da biomassa lignocelulósica | 9 |
| Esquema 3. Dissociação do sulfato férrico na água, formação do complexo hexahidratado de ferro (III) e do íon hidroxônio (H_3O^+) | 29 |
| Esquema 4. Coordenação do cátion metálico ao solvente, formando um íon complexo metálico, que se ioniza gerando H^+ , o qual protona a carbonila do ácido, facilitando o ataque pelo álcool (R-OH), com a formação de éster, H_2O e a liberação do catalisador (H^+), com consequente regeneração do metal | 30 |
| Figura 1. Aparato experimental utilizado: balão acoplado a um condensador de refluxo | 14 |
| Figura 2. Conversão em relação ao tempo para a reação de esterificação do ácido levulínico não-catalisada (branco) e catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 16 |
| Figura 3. Cromatograma de uma alíquota retirada da reação de esterificação entre ácido levulínico e etanol catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 17 |
| Figura 4. Efeito da concentração do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol | 18 |
| Figura 5. Efeito das razões molares ácido:etanol nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 19 |
| Figura 6. Efeito da temperatura nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 21 |
| Figura 7. Efeito de diferentes tipos de álcoois nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 22 |
| Figura 8. Recuperação e reutilização do sulfato de ferro (III) na esterificação do AL com etanol | 25 |
| Figura 9. Efeito de diferentes tipos de sais nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol | 26 |
| Figura 10. Íon complexo hexahidratado: moléculas de H_2O atuam como base de Lewis | 29 |

CAPÍTULO II

| | |
|--|----|
| Figura 1. Simulação do processo de produção do levulinato de etila usando o <i>Aspen Plus V10</i> | 48 |
| Figura 2. Gastos Operacionais para o processo simulado | 52 |
| Figura 3. Análise de sensibilidade para o processo simulado | 55 |

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

CAPÍTULO I

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades físicas do ácido levulínico | 8 |
| Tabela 2. Catalisadores usados na reação de esterificação do ácido levulínico | 11 |
| Tabela 3. Conversão do AL e seletividade LE para reações catalisadas com diferentes concentrações de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 19 |
| Tabela 4. Conversão do AL e seletividade em LE para reações catalisadas com diferentes razões molares ácido:etanol | 20 |
| Tabela 5. Conversão do AL e seletividade em LE para reações catalisadas a diferentes temperaturas | 22 |
| Tabela 6. Conversão do AL e seletividade em LE para reações catalisadas com diferentes tipos de álcoois | 23 |
| Tabela 7. Conversão do AL, seletividade em LE e medidas de pH para reações catalisadas com diferentes tipos de catalisadores metálicos | 27 |
| Equação 1. Reação de formação do sulfato de ferro (III) | 11 |
| Equação 2. Cálculo da conversão do ácido levulínico em levulinato de etila | 15 |
| Equação 3. Cálculo da seletividade em relação ao produto levulinato de etila | 16 |

CAPÍTULO II

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Dados utilizados na simulação | 41 |
| Tabela 2. Balanço de massa no reator (em fração molar) | 43 |
| Tabela 3. Preços estimados para as matérias-primas e solventes utilizados no processo | 45 |
| Tabela 4. Utilidades requeridas ao processo e determinadas pelo <i>software</i> | 49 |
| Tabela 5. Custo de investimento total para o processo simulado | 50 |
| Tabela 6. Variáveis e respectivos valores considerados na análise de sensibilidade | 54 |
| Equação 1. Equação UNIQUAC, somatório dos termos combinatorial e residual | 37 |
| Equação 2. Cálculo do termo combinatorial em função da energia de Gibbs em excesso | 37 |

| | |
|---|----|
| Equação 3. Cálculo do termo residual em função da energia de Gibbs em excesso | 38 |
| Equação 4. Cálculo da fração de volume para o componente i | 38 |
| Equação 5. Cálculo da fração de área para o componente i | 38 |
| Equação 6. Cálculo do parâmetro binário | 38 |
| Equação 7. Coeficiente de atividade para pressão (P), temperatura (T) e composição (n) constantes | 38 |
| Equação 8. Coeficiente de atividade para o componente i resultante do somatório entre o ln do coeficiente de atividade combinatorial e residual | 38 |
| Equação 9. Cálculo do coeficiente de atividade combinatorial para o componente i | 39 |
| Equação 10. Cálculo do coeficiente de atividade residual para o componente i | 39 |
| Equação 11. Termo usado no cálculo do coeficiente de atividade combinatorial, relacionando os parâmetros de volume de cada componente e a composição | 39 |
| Equação 12. Termo usado no cálculo do coeficiente de atividade combinatorial, relacionando os parâmetros de área de cada componente e a composição | 39 |
| Equação 13. Termo usado no cálculo do coeficiente de atividade combinatorial, relacionando as frações de área e o parâmetro binário dos componentes | 39 |
| Equação 14. Cálculo do preço mínimo de venda | 46 |
| Equação 15. Cálculo do fator de recuperação de capital | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL = Ácido Levulínico

LE = Levulinato de etila

CG = Cromatografia gasosa

rpm = Rotação por minuto

CG – EM = Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

PI = Padrão interno

FID = Detector de ionização em chamas

HMF = 5-Hidroximetilfurfural

m/z = Razão massa/carga

ELV = Equilíbrio Líquido-Vapor

ELL = Equilíbrio Líquido-Líquido

UNIQUAC = *Universal Quasi Chemical*

NRTL = *Non-Random Two Liquid*

ton = toneladas

S/F = relação solvente/alimentação

Z = Número atômico

RF = refervedor

ANP = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

TOC = *Total Operating Capital*

TCI = *Total Capital Investment*

FCI = *Fixed Capital Investment*

WC = *Working Capital*

MSP = *Minimun Selling Price*

PFD = *Process Flow Diagram*

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|--|
| g^E | Energia de Gibbs em excesso |
| x_i | Fração molar do componente i na mistura |
| x_j | Fração molar do componente j na mistura |
| Φ_i | Fração volumétrica para o componente i |
| z | Número de coordenação |
| θ_i | Fração de área para o componente i |
| θ_j | Fração de área para o componente j |
| q_i | Parâmetro de área superficial para o componente i |
| q_j | Parâmetro de área superficial para o componente j |
| τ_{ij} | Parâmetro de energia de interação entre os componentes i e j |
| τ_{ji} | Parâmetro de interação entre os componentes j e i |
| r_i | Parâmetro de volume para o componente i |
| r_j | Parâmetro de volume para o componente j |
| n_i | Composição do componente i |
| n_j | Composição do componente j |
| γ_i | Coefficiente de atividade para o componente i |
| γ_i^C | Coefficiente de atividade combinatorial para o componente i |
| γ_i^R | Coefficiente de atividade residual para o componente i |
| R | Constante de Boltzmann |

RESUMO

MARTINS, Fernanda Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Avaliação da atividade catalítica do sulfato de ferro (III) na esterificação do ácido levulínico para a produção de bioaditivos de gasolina.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

Catalisadores são muito utilizados na indústria química e têm um papel fundamental na síntese de compostos de alto valor agregado e de combustíveis. Neste trabalho, foi investigada a atividade do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador da reação em fase homogênea de esterificação do ácido levulínico com etanol. Embora solúvel, o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pôde ser recuperado e reutilizado por separação em coluna de sílica. Foram avaliados os efeitos dos principais fatores que afetam a velocidade, conversão e seletividade da reação. Nas reações, foram obtidas conversão do ácido levulínico (ca. 89%) e seletividade (ca. 97%) para o levulinato de etila elevadas. O $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é um potencial catalisador para ser usado em escala industrial nesta reação por ser eficiente, reutilizável e de baixo custo. Após a otimização das condições de reação, realizou-se a simulação do processo de produção industrial do levulinato de etila no *software Aspen Plus V10*, onde o modelo termodinâmico UNIQUAC foi escolhido para reproduzir o comportamento do sistema. Foram selecionadas as operações unitárias, cujas variáveis foram otimizadas por análise de sensibilidade, e um fluxograma do processo foi construído. Os preços para matéria-prima, solventes e utilidades foram cotados e os custos relativos a investimento, operação e despesas gerais da indústria foram fornecidos pelo *software*. Através de alguns indicadores de análise econômica, foi possível concluir sobre a viabilidade do processo e estimou-se o tempo de retorno do investimento de 3,4 anos, considerando 8040 h de operação anual. Uma análise de sensibilidade foi efetuada e a influência de alguns parâmetros no preço do produto foi analisada, o que pode contribuir nas tomadas de decisão ao nível industrial no futuro.

ABSTRACT

MARTINS, Fernanda Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Evaluation of the catalytic activity of iron (III) sulphate in the esterification of levulinic acid for the production of bioadditives of gasoline.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-adviser: Fábio de Ávila Rodrigues.

Catalysts are widely used in the chemical industry and play a key role in the synthesis of high value-added compounds and fuels. In this work, the activity of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst on esterification in homogeneous phase of levulinic acid with ethanol was investigated. Although soluble, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ could be recovered and reused by column separation of silica. The effects of the main factors affecting the rate, conversion, and selectivity of their action were evaluated. In the reactions, a high conversion of levulinic acid (ca. 89%) and high selectivity (ca. 97%) to ethyl levulinate was achieved. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is a potential catalyst to be used on an industrial scale in this reaction because it is efficient, reusable and of low cost. After the optimization of the reaction conditions, a simulation of the industrial production process of ethyl levulinate in *Aspen Plus V10 software*, where the UNIQUAC thermodynamic model was chosen to reproduce the behavior of the system. The unitary operations were selected, whose variables were optimized by sensitivity analysis, and a flowchart of the process was constructed. Prices for raw materials, solvents, and utilities were quoted and the costs related to the investment, operation and general expenses of the industry were provided by the software. Through some indicators of economic analysis, it was possible to conclude the feasibility of the process and estimate the return time of the investment of 3.4 years, considering 8040 h of annual operation. A sensitivity analysis was performed and the influence of some parameters on the product price was analyzed, which may contribute to a decision at industrial level making in the future.

CAPÍTULO I

**Reações de esterificação do ácido levulínico
com etanol catalisadas por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$**

RESUMO

MARTINS, Fernanda Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Avaliação da atividade catalítica do sulfato de ferro (III) na esterificação do ácido levulínico para a produção de bioaditivos de gasolina.** Orientador: Márcio José da Silva. Co-orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

Neste capítulo foi estudada a obtenção do levulinato de etila pela reação de esterificação do ácido levulínico com etanol catalisada por sulfato de ferro (III). Devido à sua estrutura química e às propriedades essenciais aos combustíveis, este produto pode ser chamado de “biogolina” e ser utilizado como aditivo oxigenado da gasolina e do diesel. O sulfato de ferro (III) é um catalisador muito menos corrosivo que os ácidos minerais, os quais são comumente usados como catalisadores em processos industriais, além de não necessitar de etapas de neutralização antes do descarte e possuir baixo preço frente a outros catalisadores. Os principais parâmetros de reação foram otimizados (concentração do catalisador, razão molar ácido:etanol, tempo de reação, temperatura). Foram realizados estudos sobre a recuperação e o reuso do catalisador, sobre a influência do uso de outros tipos de álcoois no processo de esterificação e foi avaliada a atividade de outros tipos de sais como catalisadores. Com base nos dados obtidos, foi possível propor um mecanismo de ação do catalisador na reação. O catalisador foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios-X. O produto levulinato de etila foi identificado por espectrometria de massas e quantificado por cromatografia gasosa.

ABSTRACT

MARTINS, Fernanda Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2018. **Evaluation of the catalytic activity of iron (III) sulphate in the esterification of levulinic acid for the production of bioadditives of gasoline.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-adviser: Fábio de Ávila Rodrigues.

In this chapter it was studied the ethyl levulinate obtained by the esterification reaction of levulinic acid with ethanol catalyzed by iron (III) sulphate. Due to its chemical structure and the essential properties of fuels, this product can be called "biogasoline" and can be used as an oxygenated additive of gasoline and diesel. Iron (III) sulfate has lower corrosivity than mineral acids, which are commonly used as catalysts in industrial processes, does not require neutralization steps prior to disposal and it is inexpensive if compared to supported solid catalysts. The main reaction parameters were optimized (catalyst concentration, acid molar ratio:ethanol, reaction time, temperature). Studies on the recovery and reuse of the catalyst on the influence of the use of other types of alcohols in the esterification process were carried out as well as the activity of other types of salts as catalysts were assessed too. Based on the data obtained, it was possible to propose a mechanism of action of the catalyst in the reaction. The catalyst was characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform and X-rays diffraction. The ethyl levulinate product was identified by mass spectrometry and quantified by gas chromatography.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual depende dos combustíveis fósseis devido às necessidades elementares de energia, combustíveis e produtos químicos. Diante disso os biocombustíveis vêm se tornando uma fonte alternativa à crescente necessidade por energia e ao gradual fim dos combustíveis fósseis (MUNOZ *et al.*, 2015). Os biocombustíveis apresentam inúmeras vantagens frente aos combustíveis derivados do petróleo, tais como a redução da emissão de poluentes atmosféricos. A emissão dessas substâncias, as quais estão associadas à intensificação do efeito estufa e da temperatura global, além do crescente aumento no preço do petróleo, tornam necessário tanto pela questão energética, quanto ambiental, desenvolver tecnologias para substituir os recursos fósseis.

Dentre as principais fontes de recursos energéticos disponíveis, a biomassa se destaca por ser de origem renovável, como a madeira e produtos agrícolas (BRIDGWATER, 2003). Alguns países têm mais resíduos de biomassa disponíveis do que a sua própria necessidade energética (FORSBERG, 2000). Fatores como alto preço do petróleo, seu esgotamento, e o impacto ambiental gerado na sua combustão forçam a procura por fontes alternativas de energia. Neste sentido, a grande disponibilidade dos resíduos da agricultura e seu baixo valor agregado podem levar à utilização da biomassa na produção de materiais para a indústria química.

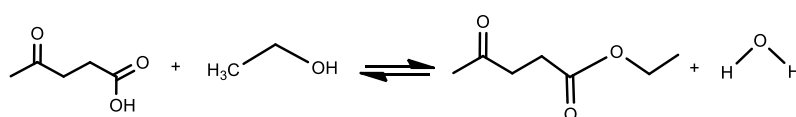
A biomassa se divide em três componentes principais: lignina, hemicelulose e celulose. A celulose é um polissacarídeo que representa cerca de 40-50 % da biomassa da madeira, constituindo-se como seu principal componente (ROBUSTI, 2013). A hidrólise ácida da celulose e hemicelulose quebra as ligações entre os monômeros dos polissacarídeos (glicose) e os transforma em produtos como os ácidos levulínico e fórmico (OLIVEIRA e DA SILVA, 2014). O ácido levulínico tem diversas aplicações industriais, dentre as quais destacamos o seu uso como aditivos para a gasolina e diesel. Portanto, com a diminuição da oferta dos combustíveis fósseis, a demanda por este ácido tende a aumentar, cujos preços já são altos, de US\$ 5,00 a US\$ 8,00/kg (GRAND VIEW RESEARCH, 2015). Por isso, desenvolver rotas inovadoras para sua produção, que tenham menos etapas e que sejam consequentemente mais viáveis economicamente tem sido um alvo de grande interesse.

Alquil levulinatos são ésteres do ácido levulínico que apresentam

características comuns aos aditivos usados na gasolina, podendo então ser chamados de “biogolina”. Por ser resultante da biomassa, a “biogolina” seria uma excelente alternativa ambiental e tecnológica ao planeta.

Uma rota comum para gerar levulinatos consiste na reação do ácido levulínico com um álcool, gerando éster e água. Variando-se os álcoois, diferentes levulinatos podem ser obtidos com cadeia carbônica próxima dos hidrocarbonetos da gasolina (C₆-C₁₀). Há ainda rotas alternativas, como a clivagem do anel do álcool furfurílico, que gera o ácido levulínico e, se ocorrer em meio alcoólico, pode então resultar no éster. Porém, normalmente estes processos exigem maiores temperaturas do que aqueles que partem diretamente do ácido.

O levulinato de etila (LE) tem boa miscibilidade com a gasolina e com o diesel, o que aumenta a lubricidade destes combustíveis. Além disso, aumenta a temperatura do ponto de fulgor e diminui o teor de enxofre (ENUMULA *et al.*, 2017). O Esquema 1 apresenta a reação reversível de esterificação do ácido levulínico (AL) com etanol, na qual ocorre a formação de LE como produto preponderante e água como subproduto.



Esquema 1. Reação reversível entre ácido levulínico e etanol para formação de éster e água.

A maioria das reações químicas não catalíticas demandam condições operacionais mais drásticas ou maiores tempos de execução, o que não as tornam viáveis industrialmente, portanto 99 % dos processos industriais são catalíticos. Isto também é considerado para os processos de síntese de ésteres. Alguns catalisadores como H₂SO₄ e HCl são corrosivos e geram muitos resíduos de neutralização. Portanto, desenvolver processos catalíticos onde eles são substituídos pode minimizar os problemas de corrosão, evitar gastos com equipamentos e etapas de separação, assim como reduzir ou eliminar os processos de neutralização, diminuindo seus custos e minimizando seus impactos ambientais.

Neste trabalho, realizou-se reações de esterificação do AL com etanol utilizando o catalisador sulfato de ferro (III), a fim de se obter a “biogolina” em processos menos corrosivos e de menor custo. O Fe₂(SO₄)₃ é um catalisador promissor devido ao seu baixo preço, além de não necessitar de etapas de neutralização e ser menos corrosivo do que os ácidos minerais.

2. OBJETIVOS

Avaliar a atividade catalítica do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em reações de esterificação do AL em fase homogênea e otimizar os principais fatores que podem afetar a reação.

2.1. Objetivos Específicos

- Otimizar os principais parâmetros de reação (concentração do catalisador, razão molar ácido: etanol, temperatura e tempo da reação);
- Avaliar, após a otimização, o efeito do tipo de álcool nas reações;
- Avaliar a possibilidade de recuperação e reúso do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
- Avaliar, após a otimização, a atividade catalítica de alguns sais metálicos ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , CuSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 e NiSO_4) na esterificação do AL com etanol.

O Capítulo I apresenta a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa, aspectos gerais sobre biomassa e a necessidade da sua utilização para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis. Aborda as definições de biorrefinaria e catálise, e apresenta as propriedades físicas do AL, tal como também os trabalhos relevantes da área. Descreve as metodologias utilizadas nas reações de esterificação do ácido levulínico e discute os resultados obtidos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Biomassa e o conceito de biorrefinaria

Biomassa é todo material orgânico vegetal como florestas, algas e resíduos da agricultura. Depois dos combustíveis fósseis, é o material mais abundante em carbono à disposição no planeta, portanto, se apresenta como uma alternativa viável para a produção de combustíveis (RODRIGUES, 2011).

Em decorrência do inevitável fim dos combustíveis fósseis e a intensificação do efeito estufa, a procura por fontes alternativas ambientalmente sustentáveis tem se tornado necessária para suprir o constante aumento da demanda energética e reduzir o aquecimento global. Neste sentido, surge o conceito de biorrefinaria, o qual remete a um processamento sustentável da biomassa, de modo a convertê-la para a obtenção de biocombustíveis, fármacos e solventes. Consiste em uma analogia a uma refinaria de petróleo, porém, tem como objetivo combinar tecnologias e processos de forma sustentável para transformar materiais abundantes em produtos úteis à sociedade.

Os produtos de uma biorrefinaria podem ser divididos em três finalidades: energia, tais como biogás, carvão e biodiesel, produtos químicos orgânicos e biomateriais (RODRIGUES, 2011).

3.2. Ácido Levulínico: síntese, propriedades e usos

O ácido levulínico (ácido 4-oxopentanóico, ácido β -acetilpropiónico ou ácido γ -cetovalérico) é altamente solúvel em água quente e em solventes orgânicos polares, tais como etanol, éter dietílico, cetona, clorofórmio, assim como em ácidos diluídos. Este ácido fraco apresenta pKa em torno de 4,59. As propriedades físicas do ácido levulínico são apresentadas na Tabela 1 (p. 8).

A molécula do AL apresenta uma carboxila ($-\text{CO}$) e uma cetona ($-\text{C}=\text{O}$), constituindo assim, a presença de duas funções orgânicas. Estes grupos são altamente reativos, o que permite ao AL ser transformado em diversos produtos de interesse industrial, tais como herbicidas, polímeros e aditivos para combustíveis.

Tabela 1. Propriedades físicas do ácido levulínico (AL).

| PROPRIEDADES FÍSICAS | VALORES |
|---|----------------------------|
| Cor | Branca |
| pKa | 4,59 |
| Ponto de Fusão | 37 °C |
| Ponto de Ebulição | 246 °C |
| Densidade | 1,14 g cm ⁻³ |
| Solubilidade (água e solventes orgânicos polares) | Solúvel |
| Índices de Refração (20 °C) | 1,447 |
| Tensão Superficial (25 °C) | 39,7 dina cm ⁻¹ |
| Calor de Vaporização (150 °C) | 0,58 kJ mol ⁻¹ |
| Calor de Fusão | 79,8 kJ mol ⁻¹ |

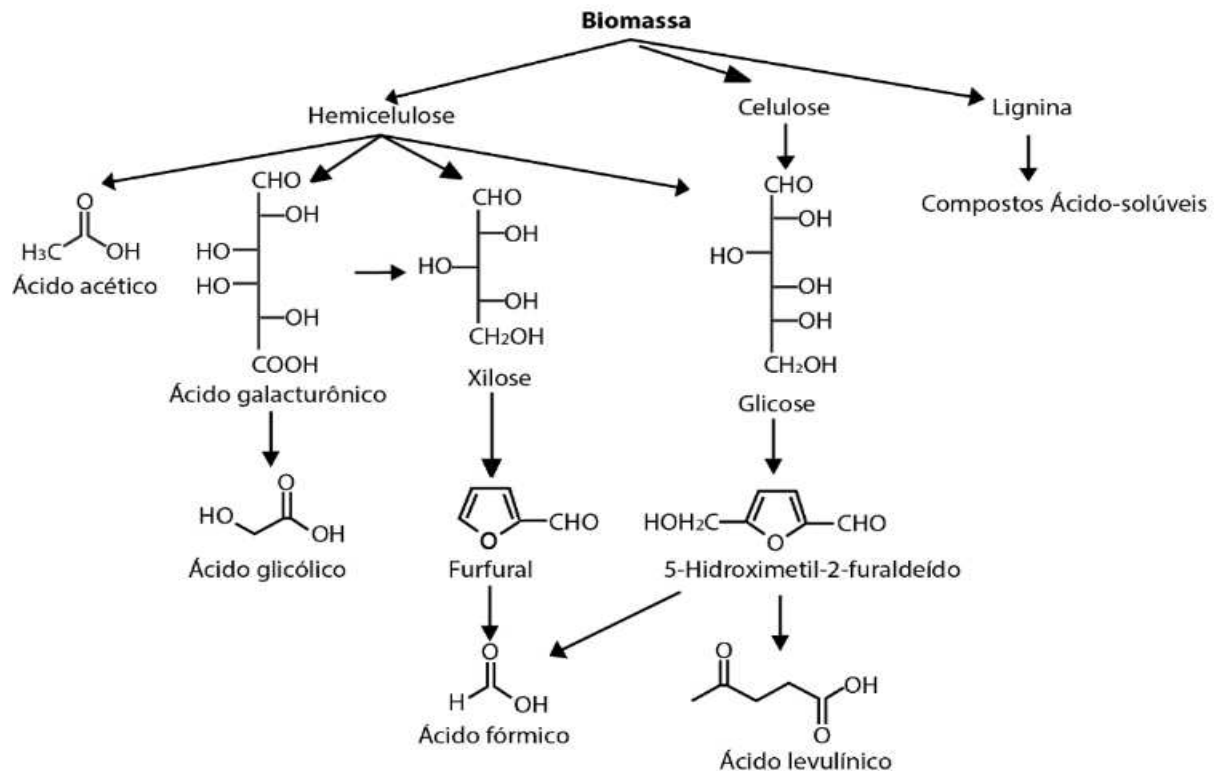
Fonte: YAN *et al.* (2015, p. 988), adaptado.

Em 2004, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (*United States Department of Energy* ou DOE) lançou um relatório onde foram descritos 10 compostos químicos que poderiam ser usados como moléculas-plataforma em biorrefinarias. Este documento ficou conhecido como Relatório "Top 10", cujos critérios de inclusão levaram em consideração a relevância na literatura, a possibilidade de obtenção de tecnologias valiosas, as quais poderiam substituir diretamente os produtos petroquímicos, dentre outros requisitos (BOZELL e PETERSEN, 2009). O AL foi listado como uma das moléculas-plataforma devido ao fato de poder ser produzido a partir de diversas fontes de carboidratos, além de possuir alta reatividade, o que leva a obtenção de um extenso número de produtos. As pesquisas envolvendo a obtenção destes produtos a partir do AL visam desenvolver processos sustentáveis e viáveis economicamente.

Diversos métodos sobre a obtenção do AL são encontrados na literatura, dentre os quais pode-se citar a hidrólise ácida de álcool furfurílico, alquilação de nitroalcanos, oxidação de cetonas com ozônio, hidrólise de éster de acetil succinato e a carbonilação de cetonas (RAMBO *et al.*, 2011). Porém estas rotas demandam uma

grande quantidade de etapas, além de consumir reagentes caros e necessitar de condições mais agressivas, como altas temperaturas. Portanto, as pesquisas estão cada vez mais direcionadas para a obtenção do AL através da biomassa (RACKEMANN e DOHERTY, 2011).

A oxidação do 5-hidroximetilfurfural (HMF) com peróxido de hidrogênio na presença do ácido fórmico também produz o AL. Vale ressaltar que na maioria das rotas de obtenção do AL há uma formação considerável de coprodutos, o que pode afetar significativamente o seu rendimento. O Esquema 2 apresenta as reações de conversão da biomassa lignocelulósica.



Esquema 2. Reações de conversão da biomassa lignocelulósica.
Fonte: OLIVEIRA E DA SILVA (2014).

GIRISUTA *et al.* (2007) enumeram diversos tipos de biomassa e métodos pelos quais o AL pode ser produzido. A rota de obtenção de AL através da biomassa mais utilizada consiste na hidrólise ácida da celulose com ácido sulfúrico diluído, que isomeriza a glicose em frutose, a qual sofre desidratação produzindo HMF. Este, pela presença de um catalisador ácido, é transformado em ácido levulínico ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$) e ácido fórmico, nas mesmas proporções (GIRISUTA *et al.*, 2013).

3.3. Levulinatos de Alquila

Dentre os produtos decorrentes das reações envolvendo o AL tem-se os levulinatos de alquila, obtidos a partir da esterificação de AL com álcoois, os quais são retratados pela literatura como aditivos para gasolina e diesel pelo fato de não serem tóxicos e possuírem propriedades condizentes com estes combustíveis. Os levulinatos de alquila apresentam propriedades semelhantes aos ésteres de ácidos graxos usados como biodiesel (YAN *et al.*, 2015 e PASQUALE *et al.*, 2012).

Dentre os levulinatos de alquila, o levulinato de etila (LE) é um dos mais utilizados como aditivo. Os aditivos podem ser definidos como uma mistura de ácidos graxos ou ésteres que melhoram o poder lubrificante do óleo diesel (PETROBRAS, 2012). Eles também melhoram a acidez, fluidez, viscosidade cinemática, período de indução e ponto de fulgor. Assim, uma mistura de LE e álcoois de cadeia curta beneficia as características de operação dos combustíveis líquidos (YAN *et al.*, 2015).

Segundo HU *et al.* (2013) a formulação ideal e para a qual não haveria necessidade de alteração do motor comum seria de 79 % diesel, 20 % LE e 1 % de co-aditivo. Nessas proporções, o LE implica num aumento de 6,9 % de oxigênio na mistura, levando à uma queima mais limpa do combustível.

3.4. Catalisadores ácidos mais comumente empregados nas reações de esterificação do ácido levulínico

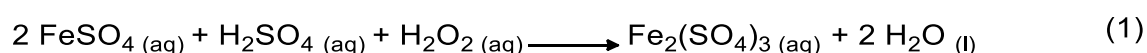
Os processos catalíticos podem ser homogêneos ou heterogêneos. O primeiro é aquele em que o substrato e o catalisador estão na mesma fase, ao contrário do segundo, no qual substrato e catalisador se encontram em fases diferentes (SCHMAL, 2011). A literatura descreve o uso de diferentes catalisadores na reação de obtenção do LE (Tabela 2, p. 11). Observa-se que conversões maiores que 90 % foram obtidas para esta reação, porém a maioria destas reações foram executadas à temperaturas superiores a 100 °C, o que industrialmente leva a um maior consumo energético no processo, tornando necessário obter resultados favoráveis em condições mais brandas.

Tabela 2. Catalisadores usados na reação de esterificação do ácido levulínico.

| Catalisador | Temperatura (°C) | Conversão (%) | Referência |
|--|------------------|---------------|--------------------------------|
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 120 | 97 | DHARNE e BOKADE (2011) |
| ZrO ₂ /TiO ₂ | 105 | 90 | LI <i>et al.</i> (2012) |
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ -sílica | 78 | 76 | PASQUALE <i>et al.</i> (2012) |
| SO ₄ /SnO ₂ | 70 | 54 | FERNANDES <i>et al.</i> (2012) |
| H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ -SiO ₂ | 75 | 75 | YAN <i>et al.</i> (2013) |
| SBA-15-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H | 117 | 93 | MELERO <i>et al.</i> (2013) |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZSM-5 | 78 | 94 | NANDIWALE <i>et al.</i> (2013) |
| Zeólitas H-BEA | 120 | 82 | MAHERIA <i>et al.</i> (2013) |
| ZrO ₂ -SBA-15-SO ₃ H | 70 | 79 | KUWAHARA <i>et al.</i> (2014) |
| HTC-S | 280 | 92 | PILEIDIS <i>et al.</i> (2014) |
| UiO-66-NH ₂ | 78 | 95 | CIRUJANO <i>et al.</i> (2015) |
| Ag ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀ | 120 | 92 | ZHOU <i>et al.</i> (2016) |
| STA/SGS | 82 | 97 | KONG <i>et al.</i> (2016) |
| 5-CI-SHPAO | 160 | 99 | YU <i>et al.</i> (2017) |

3.5. Sulfato de ferro (III) como um catalisador ácido

O sulfato de ferro (III) (399,88 g mol⁻¹) é produzido em escala industrial pela reação entre ácido sulfúrico, uma solução a quente de sulfato de ferro (II) e um agente oxidante como peróxido de hidrogênio (PATNAIK, 2003). Os íons Fe⁺³ e SO₄⁻² compõe a estrutura do sulfato férrico e formam um sal cristalino com geometria romboidal. A equação 1 ilustra a reação de formação do sulfato de ferro (III) (PATNAIK, 2003).



O $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é um catalisador heterogêneo ácido de Lewis em que o cátion (Fe^{3+}) recebe um par de elétrons, podendo ativar a carboxila do AL e catalisar a reação de esterificação.

WANG *et al.* (2006) substituíram o H_2SO_4 pelo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na reação de transesterificação e obtiveram uma maior atividade catalítica em suas reações; uma conversão de 97,2 % foi obtida com uma razão molar metanol: triglicerídeos de 10:1, 4 h de reação e 95 °C. Em contrapartida, utilizando o H_2SO_4 como catalisador e as condições de 10 h de reação, razão molar de 20:1 a 95 °C, obteve-se conversão de 90 %.

GAN *et al.* (2009) realizaram um estudo comparativo entre o efeito catalítico do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e o H_2SO_4 ambos suportados em carvão ativo, em que o primeiro apresentou melhor desempenho do que o segundo. Para razão molar ácido graxo: metanol de 1:18, 3,5 % em massa de catalisador, 3 h de reação e temperatura de 95°C, o catalisador apresentou uma queda acentuada em sua atividade no primeiro reciclo, porém nos demais manteve-se constante. Os resultados para $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foram muito favoráveis em relação ao catalisador convencional H_2SO_4 .

PATIL *et al.* (2010) esterificaram o óleo de cozinha para produzir biodiesel usando inicialmente o catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Eles obtiveram um rendimento de biodiesel máximo de 96 %, com tempo de reação de 2 h e temperatura de 100 °C.

DOKIC *et al.* (2012) estudaram a esterificação do ácido oléico utilizando como catalisador sulfato férrico suportado em sílica ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$), o qual foi sintetizado e ativado em diferentes temperaturas. Os resultados experimentais indicaram que, para o catalisador ativado a 500 °C durante 2 h, alcançou-se a conversão máxima de ácido oléico, a qual foi de 97 %. Além disso, o catalisador foi reutilizado por até 6 vezes, evidenciando estabilidade e atividade desejadas.

PENG *et al.* (2015) converteu glicose em levulinatos de metila usando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisadores e obteve-se altas conversões, sendo as maiores para $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, com 99 % e 100 %, respectivamente, evidenciando que os sulfatos metálicos possuem boa atividade catalítica e podem, portanto, serem usados neste tipo de reação.

AN *et al.* (2017) fizeram o uso do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador na conversão de frutose para AL, alcançando um rendimento em levulinato de n-butila de 62,8 %. O catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi reutilizado por até 5 reações sem perda da atividade, evidenciando assim, ser um catalisador eficiente, reciclável e de baixo custo.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes e materiais

Todos os experimentos 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.

O substrato ácido levulínico (97 %), o padrão interno naftaleno (97 %), os catalisadores hidratados $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, de pureza entre 97-99 %, e os álcoois propan-1-ol (99,7 %), propan-2-ol (99,5 %) e butan-1-ol (99 %) foram adquiridos juntos a Sigma Aldrich. Os álcoois etanol (99,5 %) e metanol (99,8 %) foram ambos adquiridos juntos a Alphatec e Vetec, respectivamente. Os solventes diclorometano (99,5 %) e hexano (99 %) foram adquiridos junto a Impex e Neon, respectivamente.

4.2. Equipamentos e Técnicas Utilizadas

4.2.1. Cromatógrafo a Gás (CG)

Os compostos foram separados e quantificados através de um cromatógrafo a gás CG-2010 *Plus* da marca *Shimadzu*, com coluna capilar *Carbowax 20M* (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), e submetidos a um detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: rampa de aquecimento (80 °C), taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} até 250 °C min^{-1} (10 minutos), injetor (250 °C) e detector (250 °C). A fase móvel consistiu no gás de arraste H_2 com um fluxo de 2,0 mL min^{-1} e um tempo total de corrida de 10,5 minutos para cada amostra.

4.2.2. Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG - EM)

O espectrômetro de massas *Shimadzu MS-QP5050A* acoplado a um cromatógrafo a gás *Shimadzu 2010* foi usado neste trabalho, cujas condições de análise foram as mesmas usadas para o cromatógrafo a gás, exceto pelo tipo de gás

utilizado, que neste foi o hélio, com fluxo de $1,6 \text{ mL min}^{-1}$. As temperaturas de interface CG - EM e do detector de massas foram $260 \text{ }^\circ\text{C}$ e $270 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, o qual operou no modo de impacto por elétrons à 70 eV e a varredura foi realizada no intervalo de $50\text{-}600 \text{ m/z}$.

4.2.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV)

Esta técnica foi utilizada para obter os espectros do catalisador sulfato férrico. Através dela as ligações químicas das moléculas podem ser analisadas, devido às suas respectivas frequências de vibração. O equipamento usado foi um *Varian 660 FT-IR (Pike)* e a faixa espectral foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.4. Difração de raios-x (DRX)

Técnica de caracterização estrutural utilizada para a obtenção dos difratogramas de raios-x de materiais cristalinos. Consiste no espalhamento elástico dos fótons pelos átomos do material que se deseja analisar. O equipamento utilizado foi um *Bruker D8-Discover Davinci* e faixa utilizada foi de 0 a 40° .

4.2.5. Ensaios Catalíticos

As reações foram efetuadas em um reator de vidro de três vias (25 mL) conectado a um condensador de refluxo e com septo para retirar as amostras no decorrer da reação. A Figura 1 apresenta o aparato experimental que foi usado nas reações de esterificação deste trabalho.

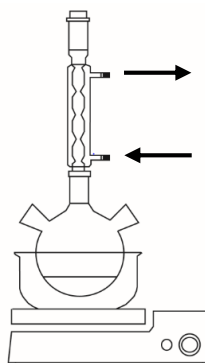


Figura 1. Aparato experimental utilizado: balão acoplado a um condensador de refluxo.

Os efeitos analisados foram: razão molar ácido:etanol (1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:9, 1:12, 1:15 e 1:18), concentração do catalisador (1 mol %, 2 mol %, 3 mol %, 4 mol %, 6 mol %), efeito da temperatura (25 °C, 30 °C, 40°C, 50 °C, 60 °C), tipo de álcool (etanol, metanol, propano-1-ol, propano-2-ol e butan-1-ol) e de diferentes sais metálicos como catalisadores desta reação. Ao final destas reações e de posse da reação otimizada, propôs-se a tentativa de recuperação e reutilização do catalisador.

Tipicamente, o AL foi dissolvido em etanol no reator, aquecidos a 60°C sob agitação e, após adicionar o catalisador, a reação foi iniciada. Em todas as reações o álcool foi usado em excesso com o objetivo de favorecer o equilíbrio na direção da formação dos produtos e o naftaleno foi usado como padrão interno (0,78 mmol), conforme relatos de seu uso para esta reação de acordo com a literatura.

4.3. Caracterização e quantificação dos produtos

As reações foram monitoradas analisando por CG alíquotas de 2 mL coletadas em intervalos de 2 h durante 8 h de reação. A natureza dos produtos foi avaliada pela comparação do tempo de retenção com trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, além da confirmação pela técnica de espectrometria de massas (Anexo A, p. 64).

Cada constituinte de uma mistura reacional quando analisado pela técnica de cromatografia resulta em uma área equivalente, a qual é integrada e permite assim, os cálculos quantitativos de conversão e seletividade. A relação quantitativa entre o número de mols alimentados e o número de mols que reagem referem-se à conversão de um reagente. Neste caso, ela foi calculada fazendo-se o uso da Equação 2.

$$\%Convers\tilde{a}o = \frac{\text{Área}_{(éster)}}{\text{Área}_{(éster)} + \text{Área}_{(ácido levulínico)}} \times 100 \quad (2)$$

A razão entre o número de mols formado do produto de interesse e o número de mols formado dos demais produtos é chamada seletividade. A seletividade foi calculada pela Equação 3:

$$\%Seletividade = \left(\frac{A_{EF}}{\sum A_{TPF}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

A_{EF} = Área de éster formado;

$\sum A_{TPF}$ = Soma das áreas de todos os produtos formados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação do catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na reação de esterificação do AL

Inicialmente, avaliou-se a reação a 25°C, com 2 mol % de catalisador. Um excesso de etanol foi usado visando deslocar o equilíbrio na direção dos produtos (1:12). A Figura 2 apresenta a comparação entre as curvas cinéticas para os ensaios reacionais conduzidos com e sem o uso de catalisador.

Na reação-branco (sem catalisador) à 25 °C, a conversão do AL foi de no máximo 3 %. Para a reação catalisada, obteve-se 33 % de conversão, o que comprova a propriedade catalítica do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a qual se deve supostamente pela interação do Fe^{3+} com a carbonila do AL.

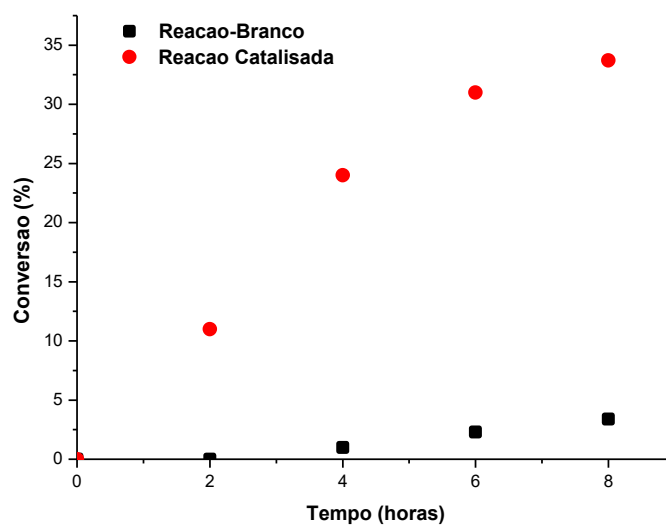


Figura 2. Conversão em relação ao tempo para a reação de esterificação do AL não-catalisada (branco) e catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

^aCondições de reação: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2 mol %); 25 °C; razão molar ácido:etanol (1:12).

Segundo VILANCULO et al. (2017) a agitação influencia na conversão do AL apenas para as rotações abaixo de 200 rpm, devido ao fato de não ser suficiente para que o catalisador fique totalmente distribuído no interior do reator. Portanto, optou-se inicialmente por avaliar o efeito da rotação na seletividade e na conversão para esta reação.

Os testes foram realizados para as razões molares ácido:etanol 1:3 e 1:12, e para cada uma delas variou-se a rotação, de 350 rpm a 1050 rpm. Constatou-se que a rotação não afetou a conversão e a seletividade da reação, portanto, as reações subsequentes foram mantidas à agitação magnética de 350 rpm, à pressão atmosférica, em banho de água termostaticado e sob capela.

5.2. Efeito da concentração do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

A Figura 3 mostra um cromatograma da reação de esterificação do AL com etanol. Podem-se observar outros picos, além dos inicialmente esperados (AL, etanol, LE e naftaleno). Os picos inesperados correspondem à impurezas do substrato, pois o AL usado apresentava pureza de 97%.

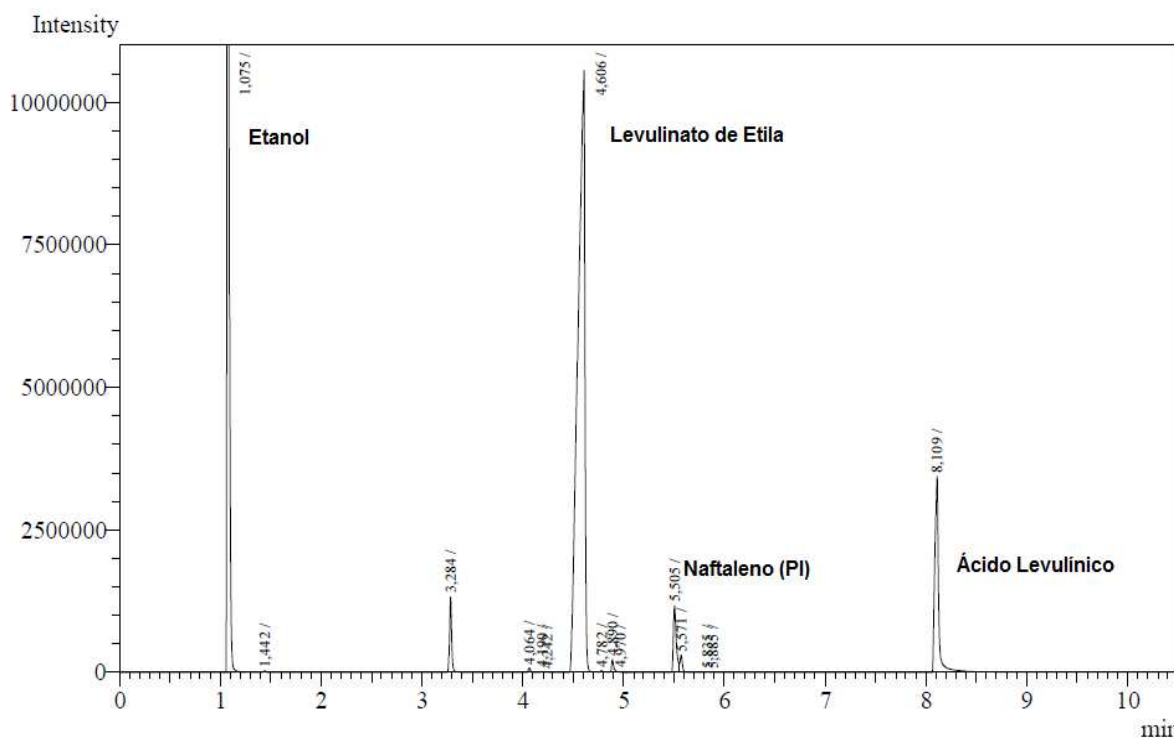


Figura 3. Cromatograma de uma alíquota retirada da reação de esterificação entre ácido levulínico e etanol catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

^aCondições reacionais: ácido levulínico (36 mmol); etanol (108 mmol); 3 mol % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 60 °C; 8 h; razão molar ácido:etanol (1:3).

O primeiro efeito avaliado foi o da concentração do catalisador (de 1 mol % a 6 mol %). As concentrações de equilíbrio de uma reação não são alteradas pela concentração do catalisador, entretanto, este pode reduzir o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. A Figura 4 mostra as curvas cinéticas para as reações de esterificação do AL com diferentes concentrações de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

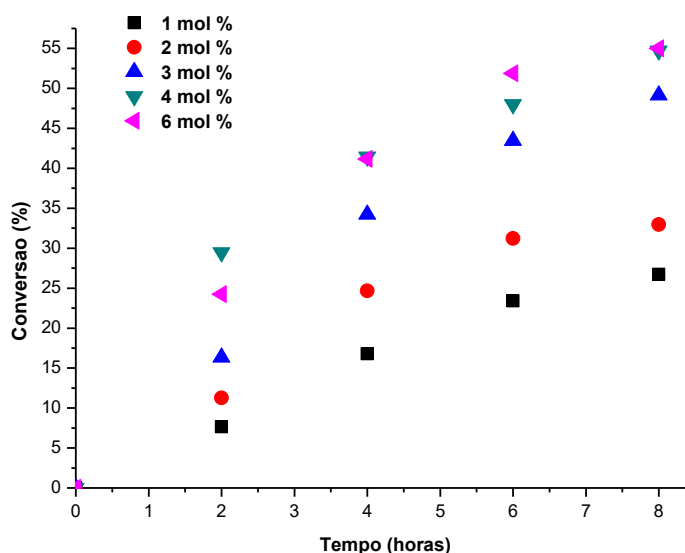


Figura 4. Efeito da concentração do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol.^a
^aCondições reacionais: AL (12,47 mmol); etanol (150 mmol); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (variável); 25 °C; razão molar ácido:etanol (1:12), 8 h.

Pode-se observar que as maiores conversões foram atingidas com as maiores concentrações $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (4 mol % e 6 mol %). Além disso, as velocidades iniciais também foram aumentadas quando as concentrações foram também maiores. Para 1 e 2 mol %, as conversões alcançadas foram baixas, demonstrando que estas não seriam quantidades ótimas para essa reação, o que pode estar associado a menor disponibilidade de prótons no meio reacional. A Tabela 3 (p. 19) apresenta os valores de conversão e seletividade para esta reação usando diferentes concentrações do catalisador.

A conversão final na reação usando 3 mol % de catalisador foi de 49 % e permitiu concluir que esta seria uma concentração ideal a ser utilizada para as próximas reações, uma vez que economicamente não se justificaria um aumento de 1 mol % de catalisador para obter apenas um aumento de 6 % na conversão. Como um dos parâmetros a ser otimizado é o tempo, optou-se por realizar as próximas

reações com 4 h de duração. A seletividade se manteve praticamente constante para todas as concentrações utilizadas.

Tabela 3. Conversão do AL e seletividade para LE para reações catalisadas com diferentes concentrações de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

| Concentração (mol %) | Conversão (%) | Seletividade LE (%) |
|----------------------|---------------|---------------------|
| 1 | 27 | 95 |
| 2 | 33 | 93 |
| 3 | 49 | 96 |
| 4 | 55 | 94 |
| 6 | 56 | 95 |

^aCondições de reação: AL (12,47 mmol); etanol (150 mmol); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (variável); 25 °C; razão molar ácido: etanol (1:12), 8 h.

5.3. Efeito da razão molar ácido:etanol

Espera-se que ao aumentar a quantidade de etanol em uma reação química reversível o equilíbrio seja favorecido no sentido da formação dos produtos e que se alcance uma maior conversão inicial e ao longo da reação. O efeito da razão molar entre AL e etanol foi estudado na faixa de 1:1 a 1:18 à 60 °C (Figura 5), a fim de obter valores mais elevados para a conversão.

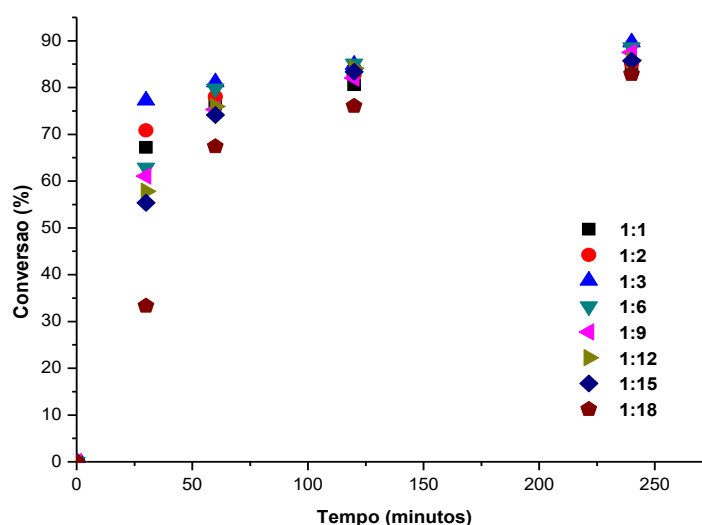


Figura 5. Efeito das razões molares ácido:etanol nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

^aCondições reacionais: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3 mol %); 60 °C, razão molar (variável), 4 h.

Observa-se na Figura 5 (p. 19) que para as razões molares maiores (1:6, 1:9, 1:12, 1:15 e 1:18) as conversões iniciais decaíram nesta ordem, evidenciando um efeito totalmente inesperado. Somente até a razão molar ácido:etanol de 1:3 a reação apresentou o efeito esperado. As reações foram repetidas para as mesmas condições e novamente este foi o efeito observado. Na Tabela 4 se encontram os resultados de conversão e seletividade para cada razão molar avaliada.

Tabela 4. Conversão do AL e seletividade em LE para reações catalisadas com diferentes razões molares ácido:etanol.^a

| Razão molar ácido:etanol | Conversão (%) | Seletividade LE (%) |
|-----------------------------|------------------|------------------------|
| 1:1 | 83 | 95 |
| 1:2 | 85 | 94 |
| 1:3 | 89 | 97 |
| 1:6 | 88 | 96 |
| 1:9 | 87 | 93 |
| 1:12 | 85 | 95 |
| 1:15 | 85 | 96 |
| 1:18 | 82 | 94 |

^aCondições reacionais: Fe₂(SO₄)₃ (3 mol %); 60 °C, razão molar ácido: etanol (variável), 4 h.

Constata-se que a partir da razão molar ácido:etanol 1:1 à 1:3 houve um aumento da conversão (83 % à 89 %), porém a partir da razão molar 1:6 à 1:18 houve uma queda nas conversões (88 % a 82 %). No entanto, a seletividade permaneceu constante para todas as razões molares. Atribui-se este efeito inesperado a existência de água no solvente etanol, que com o aumento deste, deslocou o equilíbrio no sentido dos reagentes, desfavorecendo assim, a formação do LE. Neste sentido, optou-se por utilizar a razão molar ácido:etanol ótima de 1:3 para avaliar os efeitos subsequentes, uma vez que até esta condição obteve-se o efeito esperado, além de um bom valor de conversão (89 %) e de seletividade (97 %) para esta reação.

5.4. Efeito da temperatura

A temperatura em uma reação química desempenha uma função de grande relevância, uma vez que a energia de ativação é afetada por ela. Geralmente, um aumento da temperatura leva a uma maior taxa de conversão do substrato, pois

aumenta a energia cinética entre as moléculas e a frequência do número de choques efetivos entre elas, possibilitando que as moléculas dos reagentes atinjam a energia necessária para se transformarem em produtos.

A faixa de temperatura avaliada para a reação de esterificação do ácido levulínico por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi de 25 a 60°C. As curvas cinéticas obtidas estão apresentadas na Figura 8. Segundo AAFAQUI *et al.* (2004) a reação de esterificação do AL é endotérmica. Isto pode ser claramente comprovado pela observação das curvas cinéticas descritas na Figura 6, em que um aumento na temperatura resultou em um aumento na conversão do AL.

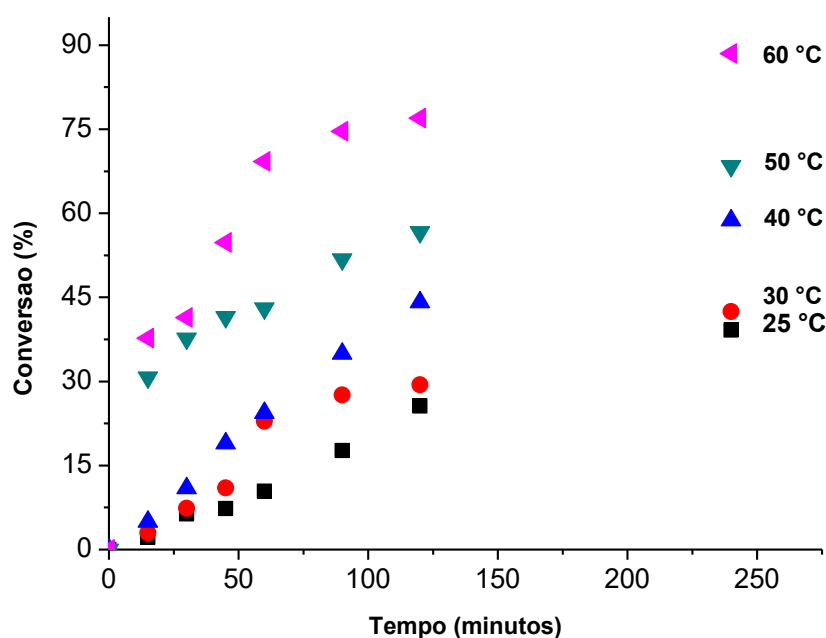


Figura 6. Efeito da temperatura nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

^aCondições reacionais: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3 mol %), razão molar ácido: etanol 1:3, 4 h.

O catalisador mostrou-se ativo em todas as temperaturas, evidenciando conversão mais elevada para a temperatura de 60 °C, conforme a Tabela 5 (p. 22), e portanto, esta foi a temperatura de estudo para realização das próximas reações. Obteve-se o efeito esperado, pois com o aumento da temperatura, houve um aumento da conversão. A seletividade para o LE manteve-se inalterada na faixa estudada.

Tabela 5. Conversão do AL e seletividade em LE para reações catalisadas a diferentes temperaturas.^a

| Temperatura (°C) | Conversão (%) | Seletividade LE (%) |
|---------------------|------------------|------------------------|
| 25 | 39 | 94 |
| 30 | 42 | 95 |
| 40 | 58 | 96 |
| 50 | 68 | 95 |
| 60 | 88 | 97 |

^aCondições reacionais: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3 mol %), razão molar ácido: etanol 1:3, 4 h.

5.5. Efeito do tipo de álcool

O tipo do álcool usado na reação de esterificação do AL pode afetar substancialmente a conversão do ácido em éster. Deve-se a isso o possível impedimento estérico no grupo hidroxila, o que faz com que o ataque ao grupo carbonila do ácido seja menos efetivo.

O efeito do tipo de álcool foi analisado empregando-se etanol, metanol, propan-1-ol (propanol), propan-2-ol (isopropanol) e butan-1-ol (butanol) às condições otimizadas que foram citadas nos itens anteriores. A Figura 7 apresenta o efeito do tipo de álcool na esterificação do ácido levulínico.

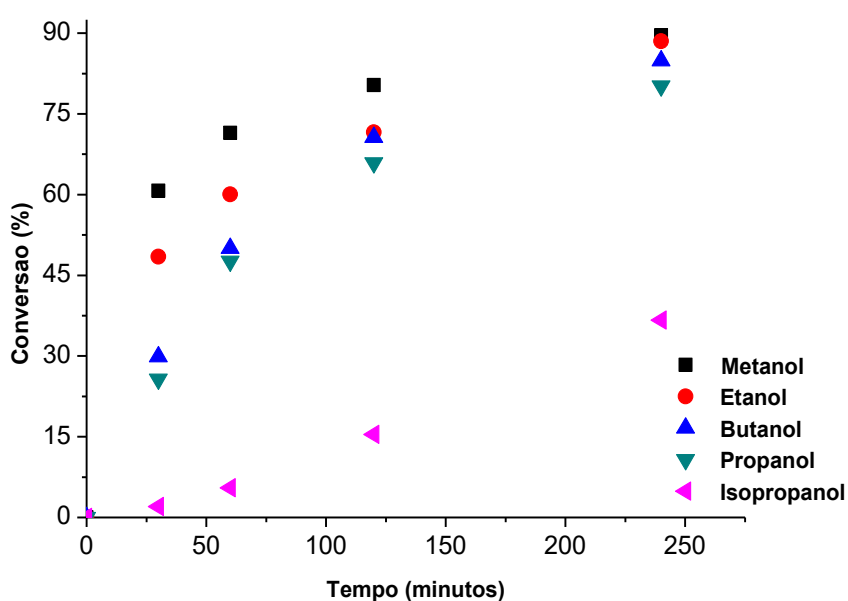


Figura 7. Efeito de diferentes tipos de álcoois nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.^a

^aCondições de reação: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3 mol %), razão molar ácido: álcool (1:3), 60 °C.

Ao observar as curvas cinéticas conclui-se que há uma relação entre a reatividade do álcool e o tamanho da cadeia carbônica, o que afeta a conversão. Os álcoois de cadeia curta forneceram as taxas de conversão mais elevadas, 89 % e 88 % para metanol e etanol, respectivamente. O etanol apresenta baixa toxidez e gera menos impacto ambiental devido à sua obtenção pela matéria-prima cana-de-açúcar, ao contrário do metanol, que é resultante de fontes fósseis. O metanol possui menor preço do que o etanol, porém devido às vantagens ambientais, este foi o principal álcool utilizado neste trabalho.

Propan-1-ol e propan-2-ol são isômeros de posição, de fórmula molecular (C_3H_8O) e seus resultados de conversão foram bastante discrepantes. Para a reação utilizando propan-1-ol a conversão alcançada foi de 80 %, ao passo que para propan-2-ol (álcool secundário), obteve-se uma redução expressiva e a conversão foi de 37 %. Os valores obtidos de conversão e seletividade para os diferentes tipos de álcool estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Conversão do AL e seletividade em LE para reações catalisadas com diferentes tipos de álcoois.^a

| Tipo de álcool | Conversão (%) | Seletividade LE (%) |
|----------------|---------------|---------------------|
| Metanol | 89 | 98 |
| Etanol | 88 | 97 |
| Propan-1-ol | 80 | 94 |
| Propan-2-ol | 37 | 95 |
| Butan-1-ol | 85 | 95 |

^aCondições reacionais: catalisador (3 mol %), 60 °C, razão molar ácido:etanol 1:3, 4 h.

É importante destacar que a esterificação do ácido levulínico com propan-2-ol foi altamente seletiva (95 %), embora sua conversão tenha sido bastante baixa. Sabe-se que álcoois podem facilmente sofrer desidratação e formar compostos que não são identificáveis por cromatografia gasosa, porém as análises por CG não mostraram a formação de subprodutos, o que é comprovado pelas altas seletividades obtidas. O impedimento estérico no propan-2-ol, devido à posição da hidroxila no carbono secundário justifica a baixa conversão obtida para a reação quando este álcool foi utilizado.

5.6. Recuperação e reúso do catalisador

O sulfato férrico se mostrou ligeiramente solúvel em etanol e altamente solúvel em água. A primeira forma de recuperar o sulfato férrico consistiu em levar o balão para um rotaevaporador a fim de retirar o solvente etanol sob vácuo. Em seguida levou-se a reação para um funil de separação, acrescentou-se 10 mL de água e adicionou-se 50 mL de diclorometano divididos em 5 extrações, a fim de extrair o éster e o AL. Ao evaporar a fase aquosa, o conteúdo se tornava escuro, sugerindo que o AL havia permanecido nesta fase.

A massa final de catalisador se apresentou maior do que a massa inicial, o que pode ser explicado pela solubilidade do AL na fase aquosa, fazendo com que ele se mantivesse presente juntamente com o catalisador. Portanto, não foi possível recalcular as quantidades de reagentes para o primeiro reciclo.

Uma segunda tentativa de recuperar o catalisador consistiu em rotaevaporar a solução de reação a fim de retirar o etanol do meio. Em seguida, a reação foi incorporada a uma coluna de sílica juntamente com hexano e diclorometano na proporção 1:1, totalizando 50 mL. Após eluição, observou-se que o AL ainda não tinha sido totalmente extraído.

Em uma terceira tentativa de extrair todo o ácido, optou-se por retirar a sílica da coluna após a lavagem com os solventes e submetê-la a um béquer, com agitação magnética, 10 mL de cada um dos solventes anteriormente usados e aquecimento por 60 °C durante 1 h.

Após este procedimento lavou-se a sílica com 10 mL de diclorometano, a fim de analisar por cromatografia gasosa e verificou-se que o ácido havia sido totalmente extraído através desta metodologia. Então a sílica foi retornada para a coluna e adicionou-se 30 mL de água à coluna, pois como o catalisador é solúvel na água, logo este seria facilmente um modo de obtê-lo. Observou-se, porém que grande parte do catalisador ainda se mantinha na sílica; então, novamente foi necessário retirá-la e levá-la para um béquer com agitação a 60°C para facilitar a solubilização do catalisador na água.

A água foi evaporada e o catalisador obtido foi seco à temperatura ambiente por 5 dias. O catalisador foi pesado e teve a sua porcentagem de recuperação determinada, permitindo reutilizá-lo por mais 3 reações. A cada reação os procedimentos descritos foram repetidos. Os resultados para as porcentagens de

conversão e recuperação em cada reação de reuso podem ser observados na Figura 8.

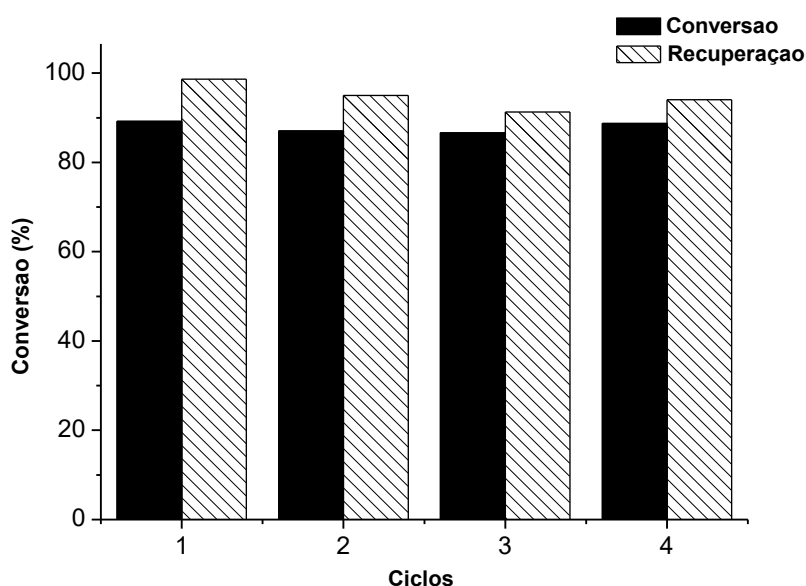


Figura 8. Recuperação e reutilização do sulfato de ferro (III) na esterificação do AL com etanol.^a

^aCondições reacionais: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3 mol %), razão molar ácido:álcool (1:3), 60 °C, 4 h.

Na Figura 8 o ciclo 1 corresponde à reação original de 89 % de conversão, e os demais ciclos referem-se às reações de reutilização do catalisador. Observa-se que houve uma boa recuperação do catalisador em todos os ciclos (de 91 % a 99 %), e a conversão do AL permaneceu praticamente constante à medida que o catalisador foi reutilizado. O resultado aqui obtido condiz com os estudos de AN *et al.* (2017), que reutilizaram o sulfato férrico por até 5 reações sem perda da atividade.

Concluiu-se portanto que, mesmo o catalisador sendo solúvel, o processo utilizado foi eficaz pois permitiu uma boa recuperação e seu reuso sem perda considerável de atividade. A fim de comprovar que a estrutura do catalisador se manteve, foram realizadas análises de infravermelho e raio-x (Anexos B e C, respectivamente, p.64), que vieram a confirmar a não alteração da estrutura do catalisador reutilizado por 4 reações em comparação ao catalisador fresco.

5.7. Catálise da esterificação do AL com outros tipos de sais

Objetivou-se nesta etapa verificar o efeito catalítico de outros sais metálicos na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol. As reações foram preparadas

para os sais na mesma concentração do sulfato de ferro (III) e nas mesmas condições reacionais para fins de comparação. Em seguida foram medidos os valores de pH para cada solução a fim de verificar uma possível relação com a respectiva conversão obtida. As curvas cinéticas se encontram na Figura 9.

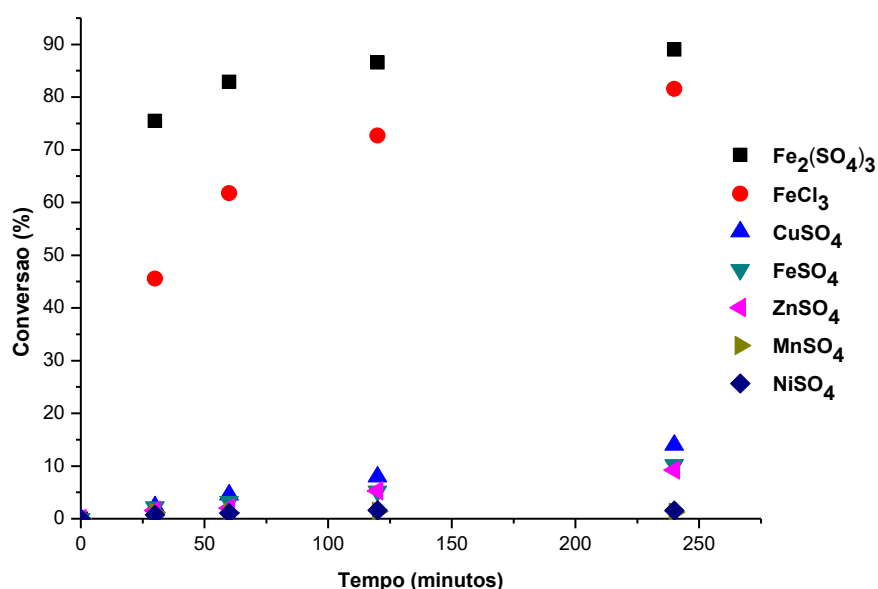


Figura 9. Efeito de diferentes tipos de sais nas curvas cinéticas da esterificação do AL com etanol.^a
^aCondições reacionais: sais (3 mol %), razão molar ácido: álcool (1:3), 60 °C, 4 h.

O metal atua como um ácido de Lewis (receptor de par de elétrons), formando um complexo com o etanol, que se ioniza gerando H⁺, que catalisa a reação de esterificação. Portanto, quanto mais um metal recebe par de elétrons, maior é a ionização do íon complexo e a consequente quantidade de catalisador ácido gerado no meio, favorecendo assim, que a carbonila do ácido levulínico seja protonada para iniciar a reação de esterificação.

É importante salientar que o AL é um ácido fraco (pKa = 4,59), conforme já mencionado anteriormente, logo não é obtida uma quantidade considerável de íons H⁺ através de sua ionização, o que faz com que a reação não-catalisada a 60 °C alcance baixo valor para a conversão, em torno de 3,4%. Já com o uso de metais ácidos de Lewis como catalisadores, há uma geração expressiva de íons H⁺ no meio, conforme os valores de pH medidos para as soluções ácidas, os quais estão dispostos na Tabela 7 (p. 27).

Tabela 7. Conversão do AL, seletividade em LE e medidas de pH para reações catalisadas com diferentes tipos de catalisadores metálicos.^a

| Sal | pH | Conversão (%) | Seletividade LE (%) |
|---|-------|---------------|---------------------|
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | -0,06 | 89 | 97 |
| FeCl ₃ | 0,04 | 81 | 96 |
| CuSO ₄ | 0,78 | 13 | 97 |
| FeSO ₄ | 0,87 | 10 | 95 |
| ZnSO ₄ | 0,88 | 9 | 96 |
| MnSO ₄ | 1,32 | 2 | 95 |
| NiSO ₄ | 1,64 | 1 | 96 |

^aCondições reacionais: sais (3 mol %), razão molar ácido: álcool (1:3), 60 °C, 4 h.

A ordem decrescente para a acidez e para a conversão obtida pelos sais foi: Fe₂(SO₄)₃ > FeCl₃ > CuSO₄ > FeSO₄ > ZnSO₄ > MnSO₄ > NiSO₄, portanto Fe₂(SO₄)₃ foi o catalisador de caráter mais ácido e que apresentou a maior conversão para a esterificação do AL. O sulfato de níquel (NiSO₄) foi o catalisador que apresentou a menor conversão e o maior pH, e portanto, mostrou-se menos ácido.

GUANA e KUSAKABE (2012) realizaram a esterificação de óleos com metanol utilizando sulfato férrico, cloreto férrico e sulfato de ferro (II) como catalisadores. Obteve-se o maior rendimento para o Fe₂(SO₄)₃, com 85,7%, seguido do FeCl₃, com 84,8% e do FeSO₄, com apenas 5,2%, condizendo com os resultados aqui obtidos para os cátions de ferro.

A teoria HSAB, do inglês *Hard and Soft Acids and Bases*, complementar à Teoria de Lewis, diz que ácidos e bases são classificados em “duros” ou “moles”, sendo que um ácido duro e um ácido mole formam ligações mais fortes com uma base dura e uma base mole, respectivamente. Íons pequenos de grande carga positiva como Fe³⁺ ou com orbitais “d” vazios são chamados de ácidos duros e têm maior facilidade para formar reações. Já ácidos moles são aqueles que possuem cargas menores como Fe²⁺ ou têm elétrons “d” disponíveis, sendo mais facilmente polarizáveis. Assim, podemos concluir que os valores de acidez de Lewis dos metais aqui avaliados apresentaram uma relação com o preenchimento dos orbitais “d”.

Os cátions de Fe³⁺ foram os mais ativos e que apresentaram os menores valores de pH. Estes cátions apresentam os orbitais “d” vazios, além de serem considerados “duros” pela grande quantidade de carga positiva e menor raio. Logo, a

reação com o oxigênio da hidroxila, de alta carga negativa, seria favorecida com a consequente liberação de prótons para o meio, resultando nos menores valores de pH e nas maiores conversões.

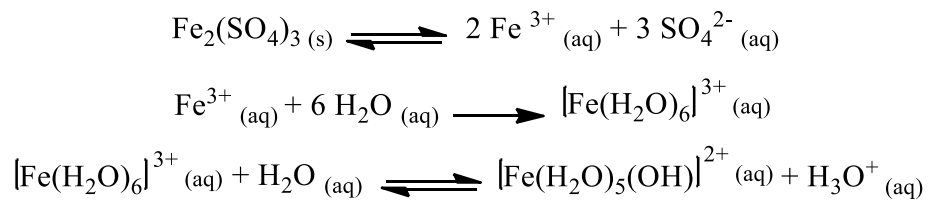
O catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentou uma conversão maior do que FeCl_3 , o que já era esperado, uma vez que havia no meio a presença de dois átomos de Fe^{3+} para reagir com o oxigênio do ácido, o que permitiu gerar uma maior quantidade de H^+ em comparação a FeCl_3 . O catalisador FeSO_4 apresentou o maior valor de pH e a menor conversão do substrato em comparação aos outros sais de ferro estudados.

Dentre os demais metais de transição aqui avaliados, o Cu ($Z=29$) e Zn ($Z=30$) foram os que apresentaram as maiores conversões finais de 13 % e 9 %, respectivamente. A maior reatividade do Cu frente ao Zn pode ser justificada pelo total preenchimento dos orbitais de valência "d" do Zn, que faz com que este seja mais estável. Os cátions Mn(II) e Ni(II) foram pouco ativos, com conversões muito baixas, que coincidiram também com os maiores valores de pH.

5.8. Mecanismo proposto para a reação

Os mecanismos para as reações catalisadas por sais metálicos ainda são um pouco desconhecidos, o que é justificado pela formação de intermediários de difícil identificação. Em se tratando do uso de metais de transição, faz-se necessário juntar os mecanismos de esterificação já conhecidos com o conhecimento sobre a formação de compostos de coordenação, comumente chamados de complexos metálicos, que consistem na ligação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis.

Supõe-se que na reação de esterificação os metais possam sofrer hidrólise (ou solvólise) de forma a aumentar a quantidade de H^+ , que catalisaria a reação. Em seguida, pelo mecanismo já descrito na literatura, a carbonila do ácido seria protonada pelo catalisador ácido gerado, deixando-a mais eletrofílica e permitindo que ela seja atacada pelo par de elétrons do etanol (nucleófilo fraco). Ocorre a perda de uma molécula de H_2O e o próton atuante como catalisador é perdido, originando o éster. O íon complexo metálico que havia inicialmente perdido um próton, o recebe novamente, regenerando o metal. Analogamente ao citado anteriormente tem-se a reação de hidrólise do cátion Fe^{3+} com a água (Esquema 3, p. 29), em que o sulfato férrico se dissocia em seus respectivos íons.



Esquema 3. Dissociação do sulfato férrico na água, formação do complexo hexahidratado de ferro (III) e do íon hidroxônio (H_3O^+).

Um íon Fe^{3+} requer 6 moléculas de H_2O para formar o íon complexo hexahidratado de ferro (III). O íon complexo hexahidratado (Figura 10) possui pK_a de 2,10 e atua como um ácido de Lewis ao doar íon hidrogênio para a molécula de água, que funciona como base de Lewis ao recebê-lo. Dessa forma através do íon complexo forma-se uma base conjugada e um íon hidroxônio (H_3O^+) em solução, que seria um possível catalisador para uma reação (Esquema 3). Este íon, de geometria octaédrica, tende-se a uma hidrólise contínua devido à alta densidade de carga no íon férrico central (GAN *et al.*, 2010).

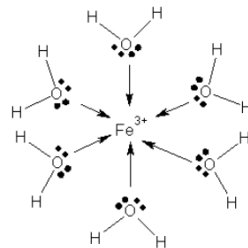
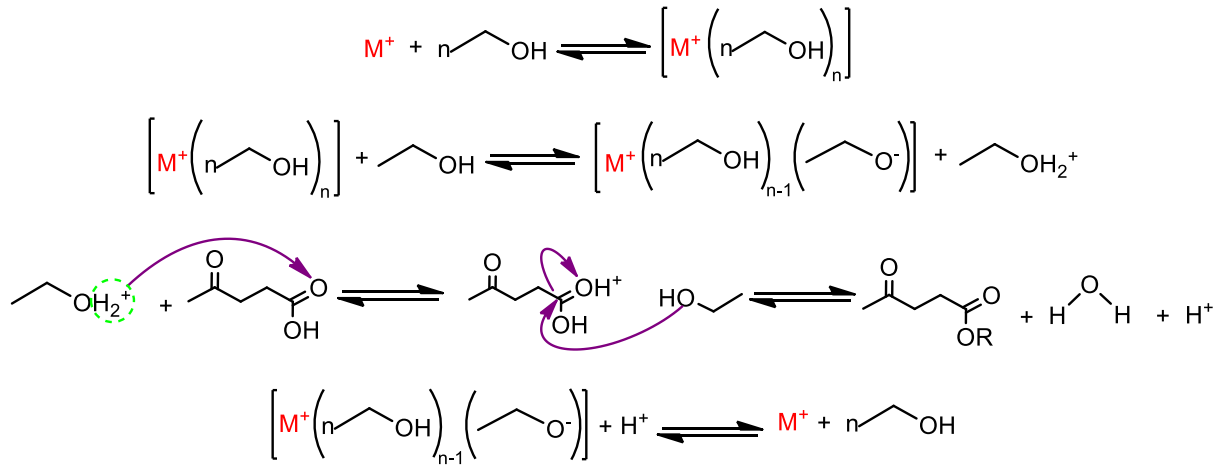


Figura 10. Íon complexo hexahidratado: moléculas de H_2O atuam como base de Lewis.

Com base nos conhecimentos descritos, propôs-se que quando a reação de esterificação do AL é catalisada por cátions metálicos, estes atuam como um ácido de Lewis, formando um complexo, que se ioniza gerando H^+ . O Esquema 4 (p. 30) elucida este processo para “M” (catalisador), em que “n” é o número de moléculas de etanol que estão coordenadas ao metal através dos elétrons não-ligantes do oxigênio da hidroxila.



Esquema 4. Coordenação do cátion metálico ao solvente, formando um íon complexo metálico, que se ioniza gerando H^+ , o qual protona a carbonila do ácido, facilitando o ataque pelo álcool ($R-OH$), com a formação de éster, H_2O e a liberação do catalisador (H^+), com conseqüente regeneração do metal.

6. CONCLUSÕES

Um novo processo para a esterificação do ácido levulínico com etanol a 60 °C foi desenvolvido, no qual utilizou-se o catalisador ácido de Lewis sulfato de ferro (III). A reação resultou em um único produto, o levulinato de etila, com conversão elevada, de 89 % e seletividade de 97 %.

Para o efeito da razão molar ácido:etanol obteve-se um resultado inesperado, pois a adição de etanol em excesso para favorecer o equilíbrio é positiva somente até uma dada condição (1:3), a partir desta razão, a formação do produto é desfavorecida, o que pode ser justificado pela quantidade de água inicial presente no etanol utilizado, que fez com que o equilíbrio fosse deslocado em sentido contrário.

Avaliou-se o efeito de outros tipos de álcoois nesta reação, porém constatou-se que devido ao impedimento estérico, a hidroxila de um álcool secundário é menos reativa do que a de um álcool primário, ambos de 3 carbonos. Além disso, a velocidade da reação é mais lenta quando se usa álcoois secundários, ao contrário de álcoois primários como metanol e etanol.

Testou-se diferentes sais como catalisadores para esta reação e obteve-se resultados inferiores aos obtidos com o uso do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Mesmo sendo homogêneo, conseguiu-se recuperá-lo em altas porcentagens e com bons resultados de conversão para as reações de reutilização.

Com base nos resultados experimentais e medidas de pH pôde-se racionalizar o papel do cátion metálico na reação assim como propor-se um mecanismo para as reações catalisadas por diferentes sais.

Os resultados obtidos neste trabalho foram promissores, pois o sulfato de ferro (III) possui baixo preço, é facilmente manipulável, não é tóxico e nem corrosivo quando comparado a outros catalisadores naturalmente utilizados. Além disso a utilização de da biomassa e de condições brandas de reação são aspectos positivos, que contribuem para que o levulinato de etila seja um potencial aditivo para a gasolina.

CAPÍTULO II

**Simulação do processo de produção do
levulinato de etila e viabilidade econômica**

RESUMO

MARTINS, Fernanda Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Avaliação da atividade catalítica do sulfato de ferro (III) na esterificação do ácido levulínico para a produção de bioaditivos de gasolina.** Orientador: Márcio José da Silva. Co-orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

A simulação é uma ferramenta extremamente útil na indústria química para a otimização dos processos, de forma a torná-los mais rentáveis. O *software Aspen Plus* permite criar um fluxograma de processo e simulá-lo através do uso de um modelo adequado. Neste trabalho usou-se o *software Aspen Plus V10* a fim de simular em escala industrial as condições otimizadas em laboratório para a produção de levulinato de etila. Vários são os pacotes termodinâmicos que podem representar um processo químico. Para esta reação escolheu-se o modelo UNIQUAC, que considera tanto o tamanho como a forma das moléculas e portanto, é considerado um modelo completo para os mais diversos tipos de misturas. Como a reação é reversível e a água pode deslocar o equilíbrio no sentido dos reagentes, optou-se por realizar a separação do azeótropo água-etanol. Para isto usou-se a destilação extrativa com glicerol, visto que este reagente é ambientalmente sustentável e um recurso abundante proveniente da cadeia de produção do biodiesel. Além disso, conforme a literatura, a destilação extrativa usando solventes é uma das formas de separação mais baratas energeticamente. Após as etapas iniciais de escolha dos componentes, do modelo e das operações unitárias, o processo foi simulado. O *software* forneceu informações importantes, tais como gastos com equipamentos, utilidades (vapor, eletricidade e água de resfriamento) e custos de investimento inicial, operacional, além das despesas gerais. Os preços para todos os materiais e utilidades necessários ao processo foram estimados, permitindo fazer uma análise econômica do processo através de alguns parâmetros obtidos, tais como *Net Present Value* (NPV), *Payback Period* (PBP) e *Return on investment* (ROI). O preço mínimo de venda ou MSP (*Minimum Selling Price*) para o produto foi determinado em US\$ 7,86/kg e os fatores como capacidade da planta, conversão, preço do ácido levulínico e dos solventes etanol e glicerol foram submetidos a uma análise de sensibilidade, a fim de compreender a influência dos mesmos no MSP.

ABSTRACT

MARTINS, Fernanda Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Evaluation of the catalytic activity of iron (III) sulphate in the esterification of levulinic acid for the production of bioadditives of gasoline.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-adviser: Fábio de Ávila Rodrigues.

The simulation is an extremely useful tool in the chemical industry for the optimization of the processes, in a way that makes them more profitable. The software Aspen Plus creates a process flow and simulates by using an appropriate template. In this work, the software Aspen Plus V10 was used in order to simulate on an industrial scale the optimized conditions in the laboratory for the production of ethyl levulinate. Several are the thermodynamic packages that can represent a chemical process. For this reaction, it was chosen the UNIQUAC model, which considers both the size and the shape of the molecules, and therefore, is considered a complete model for the most diverse types of mixtures. As the reaction is reversible and the water can shift the equilibrium towards the reactants, it was decided to carry out the separation of the water-ethanol azeotrope. For this, the extractive distillation with glycerol was used, since this reagent is environmentally sustainable and an abundant resource from the biodiesel production chain. Moreover, according to the literature, extractive distillation using solvents is one of the most energy-efficient forms of separation. After the initial stages of choosing the components, the model and the unit operations, the process was simulated. The software provided important information such as equipment expenses, utilities (steam, electricity and cooling water) and initial, operational, and overhead costs. The prices for all materials and utilities required for the process were estimated allowing an economic analysis of the process through some parameters such as Net Present Value (NPV), Payback Period (PBP) and Return on investment (ROI). The minimum selling price or MSP (*Minimum Selling Price*) for the product was determined at the US \$ 7.86 / kg and factors such as plant capacity, conversion, price of levulinic acid and solvents ethanol and glycerol were submitted a sensitivity analysis to understand the influence in the MSP.

1. INTRODUÇÃO

Simulação é uma técnica que faz uso de um conjunto de equações matemáticas, o qual denominamos de “modelo” e que deve representar com precisão o comportamento real do sistema alvo de estudo. A simulação permite analisar como as variáveis influenciam em um determinado processo e, portanto, é de grande relevância o seu estudo detalhado antes da implementação dos processos laboratoriais em escala industrial. É largamente utilizada em indústrias para a adoção de novas tecnologias e na otimização dos processos.

A simulação pode influenciar positivamente na engenharia de processos, partindo desde a etapa de síntese até a operação (LUYBEN, 1996). Em processos químicos, a realização de simulações prévias pode interferir nas tomadas de decisões relativas aos gastos de energia e quantidade de matéria necessários, projeto de unidades, análises econômicas, integração energética, permitindo assim, condições de operação mais rentáveis.

O *software Aspen Plus* da *Aspen Tech* é um simulador de processos químicos com um completo banco de dados de diversas substâncias e características físico-químicas das mesmas, além de permitir a inclusão de novos componentes através de suas fórmulas químicas. Por outro lado, o modelo termodinâmico a ser escolhido deve descrever adequadamente as espécies químicas envolvidas. O pacote termodinâmico selecionado deve representar o equilíbrio entre as fases em todas as etapas do processo e quantificar corretamente as propriedades dos fluidos. Feito isso, um fluxograma do processo pode ser montado, assim como também as especificações de cada equipamento (DE REZENDE *et al.*, 2015).

Ao simular uma operação unitária, o *Aspen Plus* realiza a modelagem através do modelo termodinâmico que melhor descreve o processo, o qual foi selecionado pelo usuário de acordo com as características químicas das substâncias envolvidas. Por outro lado, o *software* fornecerá ao final, os resultados para a simulação, tais como os valores das correntes, gasto de energia de cada equipamento, além de realizar uma análise econômica do processo. A análise econômica é baseada em um banco de dados atualizado do *Aspen Plus V10* com o preço dos equipamentos. Neste trabalho, após realizar a esterificação do ácido levulínico, fez-se o uso dos dados ótimos obtidos em laboratório na montagem de um fluxograma do processo, a fim de simular e avaliar as variáveis que mais influenciam na viabilidade do mesmo.

2. OBJETIVOS

Avaliar a viabilidade econômica da produção de LE em nível industrial por meio da simulação do processo, fazendo-se o uso das condições ótimas obtidas em laboratório.

2.1. Objetivos Específicos

- Simular o processo de produção do levulinato de etila de forma a obter um processo viável e ambientalmente sustentável;
- Determinar os custos operacionais, de capital, os gastos com matérias-primas e utilidades, assim como os equipamentos de maior gasto energético no processo;
- Analisar, por meio de análise de sensibilidade, os parâmetros que mais influenciam no custo final do produto.

O Capítulo 2 aborda o fluxograma de processo industrial montado no *software Aspen Plus V10*, bem como os componentes, pacotes termodinâmicos e equipamentos utilizados, e analisa a influência de alguns fatores no custo final do produto.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Pacotes Termodinâmicos

O *Aspen Plus* possui várias opções de modelos termodinâmicos para descrever um processo e sua escolha é de grande importância, uma vez que pode levar a diferenças significativas nos resultados da simulação. As equações de estado e os modelos de atividade para a fase líquida são os pacotes termodinâmicos utilizados com mais frequência.

As equações de estado predizem com segurança as propriedades da maioria dos hidrocarbonetos, porém para compostos polares não são aconselháveis (SOUZA *et al.*, 2014). Dentre as equações de estado, as mais conhecidas são: Peng-Robinson, Lee Kesler e Soave-Redlich-Kwong (SRK). Para compostos polares, os modelos mais utilizados são: *Non-Random Two Liquid* (NRTL), *Universal Quasi Chemical* (UNIQUAC), Margules, Van Laar e Wilson. Segundo TAKAKURA (2009) os modelos de coeficientes de atividade descrevem mais adequadamente um sistema em fase líquida e que envolve separações com Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) ou Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).

3.1.2. Modelo Termodinâmico UNIQUAC

Segundo SMITH *et. al* (2007), a Equação UNIQUAC divide a energia de Gibbs em excesso em duas partes, sendo um termo combinatorial, que considera o tamanho e a forma das moléculas da mistura, que para ser calculado necessita de dados dos componentes puros, e um termo residual, que considera as forças intermoleculares. A Equação UNIQUAC (1) se encontra a seguir, assim como seus termos combinatorial e residual (Equações 2 e 3, respectivamente).

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_i \tau_{ji} \right) \quad (3)$$

Onde z é o número de coordenação (número de átomos vizinhos mais próximos), θ_i ϕ_i são as frações de área e volume para o componente i , respectivamente; x_i é a fração molar para o componente i . As Equações 4 e 5 mostram como estes parâmetros são calculados.

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (5)$$

Onde r_i e q_i (relativos ao volume e à área, respectivamente) são constantes para o componente puro i . Estes parâmetros são determinados experimentalmente e geralmente encontrados em tabelas; x_j é a fração molar para o componente j .

O parâmetro binário τ_{ji} corresponde à influência da temperatura e é dado pela Equação 6.

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ij})}{RT} \quad (6)$$

Em que $(u_{ji} - u_{ij})$ corresponde à energia de interação entre os compostos. Podem ser obtidos pela regressão de dados do ELV para cada par de compostos. O coeficiente de atividade é calculado pela Equação 7.

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (7)$$

Aplica-se à Equação 7 as Equações 1, 2 e 3 (p. 38), obtendo-se:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (8)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (10)$$

Em que:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (11)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (12)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad (13)$$

A partir da adição dos termos combinatorial e residual, obtém-se os coeficientes de atividade para cada componente da mistura, os quais somados, resultam no coeficiente de atividade para a mistura, dado pela Equação 8 (p. 38), permitindo calcular posteriormente o potencial químico para cada espécie.

3.1.3. Processos de Separação

Uma mistura azeotrópica é aquela que ebule como um composto puro e em uma determinada composição o condensado apresenta a mesma composição que o vapor, não permitindo assim, a separação. Portanto, uma solução de etanol e água não obtém mais que 95,6 % (em massa) por destilação convencional, requerendo maiores gastos para se obter o etanol anidro. Vale ressaltar que o azeótropo etanol-água se forma na fração molar 89 % de etanol e 11 % de água a 760 mmHg.

Em uma reação química reversível como a de esterificação, torna-se indispensável fazer o uso do etanol anidro como solvente, pois a água pode deslocar a reação no sentido dos reagentes, reduzindo assim a conversão do AL em LE. Industrialmente, uma técnica bastante empregada para efetuar a separação de uma mistura azeotrópica é a destilação extrativa, cuja metodologia constitui-se em adicionar um solvente não volátil, de alto ponto de ebulição e que seja miscível com a

mistura. A volatilidade relativa dos componentes é aumentada, pois os coeficientes de atividade da fase líquida são alterados pelo solvente extrator, permitindo assim, a separação dos componentes.

O solvente perfeito para a destilação extrativa deve ser bem menos volátil do que os compostos que se deseja separar, além de não formar azeótropos com a mistura. Um dos solventes mais utilizados industrialmente é o etilenoglicol, porém esse composto tem se destacado por problemas ambientais, como causador da depleção de oxigênio em ambientes aquáticos, e portanto, seu uso deve ser excluído.

O glicerol, um coproduto da reação de transesterificação entre um triacilglicerídeo e um álcool para a produção do biodiesel, é um possível substituto para o etilenoglicol na destilação extrativa. O glicerol é produzido abundantemente e possui inúmeras aplicações, tais como na indústria alimentícia ou para produção de resinas, dentre outras, porém o glicerol ainda não é absorvido em sua totalidade. Conforme a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2016), de 2006 a 2015 a produção de glicerina proveniente do biodiesel aumentou em torno de 97,27 %, evidenciando crescimentos a cada ano. A utilização do glicerol pode cooperar para a substituição do etilenoglicol no processo tradicional de obtenção do etanol anidro e ainda integrar este processo ao da produção do biodiesel, utilizando o conceito de biorrefinaria.

A simulação tem grande importância no projeto de colunas de destilação extrativa, uma vez que avalia o efeito de cada variável do projeto e contribui na avaliação da quantidade de solvente extrator em relação à pureza que se deseja obter no destilado. Neste sentido, a simulação do processo de produção do LE considerou o glicerol como agente separador de água e etanol, justificado pela sua produção atrativa e também como solvente eficiente na alteração do equilíbrio líquido-vapor para esta mistura, conforme estudos retratados pela literatura.

4. METODOLOGIA

4.1. A adição dos dados, componentes e do pacote termodinâmico

O procedimento foi realizado no Laboratório de Simulação de Processos Químicos (LASIP) da Universidade Federal de Viçosa e o *software* usado para a simulação do processo foi o *Aspen Plus V10*. Na Tabela 1 encontram-se dispostos os dados usados na simulação do processo.

Tabela 1. Dados utilizados na simulação.

| PARÂMETROS | DADOS |
|--|------------------------------|
| Razão Substrato (AL)/Etanol | 1:3 (molar) ^a |
| Temperatura no reator | 60 °C ^a |
| Razão solvente/alimentação (S/F) | 0,42 |
| Razão Substrato (AL)/Catalisador Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 1:0,015 (molar) ^a |
| Conversão | 88,5 % ^{a b} |

^aDados otimizados para a reação em escala laboratorial.

^b Fez-se a média para a conversão obtida nos três primeiros efeitos estudados.

Os componentes inseridos no *software* foram: ácido levulínico, etanol, sulfato de ferro (III), levulinato de etila, água e glicerol. Segundo REID *et al.* (1987), o modelo UNIQUAC representa satisfatoriamente o ELV e o ELL de misturas binárias ou de vários componentes, polares ou não, miscíveis ou parcialmente, tais como hidrocarbonetos, ésteres e álcoois. Portanto, este foi o modelo escolhido.

Além disso, sistemas binários água-etanol, água-glicerol e ternários água-glicerol-etanol apresentam grande extensão de publicações na literatura, com baixos desvios relativos para a fase líquida e vapor, o que permite ter a confirmação de que o modelo UNIQUAC representa fielmente a termodinâmica destes sistemas.

4.2. Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados na simulação estão descritos a seguir, já com as siglas encontradas no PFD simulado, do inglês *Process Flow Diagram*.

- *Heaters* (HEAT-01) – Aquecimento da reação antes da entrada no reator;

- *Mixers* (MIXER-01 e MIXER-02) – Combinam diferentes correntes (reagentes, matéria-prima) em uma única corrente de fluxo, na forma de um misturador;
- *Splitters* (SPTT-01 e SPTT-02) – Divisores de correntes, geralmente são utilizados quando se deseja inserir uma corrente de purga no processo, a fim de evitar o acúmulo de determinada substância no sistema;
- *Pumps* (PUMP-01 a PUMP-08) – escoamento de fluidos e mudanças de pressão ao longo do processo. A condição de operação das bombas foi definida como sendo de 2,00 atm de pressão de descarga;
- *RSTOIC* – Reator estequiométrico onde se especifica a conversão para a reação;
- *FILTER* – Separador da fração sólida da fração líquida;
- *DSTWU* (DSTWU-01 e DSTWU-02) – Colunas de separação que usam o método *Shortcut*, cujas equações calculam o número de estágios e de refluxo mínimo, além da posição ideal da alimentação, e em seguida, estimam quais seriam os valores ideais pela correlação de *Gililand*;
- *RadFrac* (FRAC-01 e FRAC-02) – Colunas de separação que fazem o cálculo de balanço de momento, massa e energia, estágio por estágio da coluna, detalhadamente, através da resolução de uma matriz de equações. São usadas quando se requer uma simulação mais rigorosa.

4.3. Condições de operação

O processo simulado é para uma produção de 29.959 ton ano⁻¹ de LE, considerando 8040 h de operação, ou 11 meses, e um mês destinado à manutenção fabril, tais como lubrificações dos motores, inspeção dos equipamentos, limpeza do reator e das tubulações, dentre outros.

O processo utiliza 29,33 ton ano⁻¹ de catalisador sulfato de ferro (III), baseado no fato de que industrialmente os catalisadores são comumente reutilizados por longos períodos. Na Tabela 2 (p. 43) estão os dados para o balanço de massa no reator.

Tabela 2. Balanço de massa no reator (em fração molar).

| CORRENTES | ENTRADAS | SAÍDAS |
|-------------------------------------|----------|--------|
| AL | 0,2477 | 0,0284 |
| Etanol | 0,7486 | 0,5295 |
| Catalisador | 0,0037 | 0,0037 |
| H ₂ O | - | 0,2191 |
| LE | - | 0,2193 |
| Vazão Molar (kmol h ⁻¹) | 117,94 | 117,94 |

Em uma coluna de destilação o vapor quente que sai pelo topo sofre condensação parcial ou total ao passar por um trocador de calor, pois o fluido de resfriamento do trocador absorve calor do vapor. Já a corrente líquida que sai pela base da coluna passa pelo refeedor (RF), onde será mais uma vez levada à ebulição, a fim de ser aquecida para que possa ser vaporizada. Em ambas as colunas deste trabalho o tipo de condensador usado foi o total e o RF foi do tipo *Kettle*, no qual os tubos ficam imersos no líquido.

As condições ótimas de operação para as colunas foram determinadas através de análises de sensibilidade efetuadas utilizando-se a ferramenta *Model Analysis Tools/Sensitivity* do *Aspen Plus™*, a qual consiste em fixar uma variável para se analisar a outra. Assim, para a coluna extrativa, por exemplo, definiu-se inicialmente o número de estágios, cuja numeração é crescente do topo para a base, e o estágio de entrada ótimo para a mistura azeotrópica. Feito isso foi possível estabelecer posteriormente, o estágio de entrada para a alimentação do glicerol, a razão S/F, a razão molar de refluxo (razão entre o líquido que retorna como refluxo e a quantidade que é retirada como destilado), e a temperatura de entrada do solvente, de forma a obter uma boa eficiência de operação da coluna e portanto, um processo mais efetivo.

A possibilidade de degradação do LE pela alta temperatura foi excluída, uma vez que a temperatura de decomposição deste composto se dá em aproximadamente 742 °C a 1 atm (ALABBAD *et. al* 2017). Conforme fornecedores de algumas indústrias de fragrâncias, constatou-se que o processo usual em escala laboratorial utiliza HCl ou H₂SO₄ como catalisador para esta reação. Com as especificações utilizadas nesta simulação e utilizando o Fe₂(SO₄)₃ como catalisador, foi possível obter o LE com 98,71 % de pureza e como produto de base tem-se uma pequena parcela de AL (11,49 %), o qual recicla para o processo como reagente.

Para obter o etanol anidro é preciso duas colunas de destilação: a coluna extrativa e a coluna de recuperação. Na coluna extrativa há a entrada do solvente extrator, que neste caso foi o glicerol, uma vez que apresenta ampla disponibilidade por ser um produto secundário abundante da cadeia do biodiesel, além de se apresentar como um solvente ambientalmente sustentável frente aos tradicionais.

Segundo DA SILVA (2016) a temperatura de decomposição do sulfato férrico evidenciada por termogravimetria é em torno de 602 °C a 675°C. Como a coluna de destilação deste trabalho operou a uma temperatura bem inferior, logo não haveria o risco de decomposição deste sal.

A separação do azeótropo água-etanol se deu em uma coluna de 20 estágios a 1 atm, onde a mistura azeotrópica a 74,4 °C foi alimentada no estágio 11 e o solvente a 83,2 °C no estágio 3, com uma razão S/F de 0,42. Segundo UYAZÁN *et al.* (2006) o solvente deve entrar na coluna extrativa com uma temperatura inferior a 90 °C a fim de evitar a vaporização da água, o que levaria a um aumento da razão de refluxo e consequentemente, maior seria a carga térmica necessária ao RF. O solvente é alimentado no topo da coluna e carrega o componente menos volátil para a base, onde saem rumo a uma segunda coluna para serem separados. Água, glicerol e uma pequena parte restante do etanol seguiram para a coluna de recuperação, com 7 estágios e pressão de 1 atm, onde glicerol foi recuperado a 90 % e uma pequena parte foi perdida pela purga, a fim de não acumular este componente, além de eliminar possíveis contaminantes do sistema.

Com as condições de operação descritas foi possível recuperar 89,06 % do etanol com 99,67 % em base molar de pureza, permitindo ser reciclado ao processo. Conforme ANP (2015), o etanol anidro deve apresentar no mínimo 98,5 % de teor alcoólico em base molar, portanto o valor encontrado neste trabalho se encontra dentro da especificação.

4.4. Análise Econômica

A análise econômica de um processo é de extrema importância para avaliar a sua viabilidade e reduzir custos através da análise de fatores que mais influenciam no custo do produto. Para realizar a análise econômica, faz-se o uso de considerações tais como o custo de capital para a construção fabril ou custo de investimento e os custos operacionais, que se referem aos custos necessários para que a operação

prossiga. AL, solventes glicerol e etanol, catalisador sulfato de ferro (III), e as utilidades necessárias ao processo tiveram seus preços cotados e os valores se encontram dispostos na Tabela 3.

Tabela 3. Preços estimados para as matérias-primas e solventes utilizados no processo.

| PARÂMETROS | PREÇO | FONTE |
|----------------------|------------------------|---|
| Ácido Levulínico | 6,50 \$/kg | <i>Grand View Research (2015)^a</i> |
| Etanol | 0,717 \$/kg | CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (2017) SIGMA-ALDRICH (2017) |
| Catalisador | 201,851 \$/kg | ALICEWEB - Sistema de Análise das |
| Glicerol | 0,88 \$/kg | Informações de Comércio Exterior (2017) |
| Água de resfriamento | 0,13 \$/m ³ | Fornecedores ^b (2017) |
| Vapor | 0,049 \$/kg | Fornecedores ^b (2017) |
| Eletricidade | 0,073 \$/kWh | Fornecedores ^b (2017) |

^aEntrou-se em contato com a *GFBiochemicals*, maior fabricante de ácido levulínico, com sede na Itália, porém não forneceram o preço atual de venda do produto. Então, optou-se por utilizar esta referência, a qual é a mais recente encontrada sobre o preço do AL, e como nela havia uma faixa de preço, decidiu-se considerar a média entre os valores de forma que a análise ficasse mais próxima do real.

^bFoi feito contato com fornecedores de algumas empresas a fim de obter os valores industriais para as utilidades eletricidade, água de resfriamento e vapor, e optou-se por não citar o nome das empresas.

O *software Aspen Plus V10* dimensiona a planta com base na sua capacidade de processamento e utilizando a ferramenta *Economic Evaluation* são fornecidos os valores para utilidades e equipamentos, assim como a estimativa para o custo total do processo. Através da ferramenta "*Investment Analysis*" foram estimados custos como mão-de-obra, instalação, *design* e engenharia. Posteriormente através da análise de sensibilidade de alguns parâmetros, foi possível avaliar como seria a influência destes em relação ao custo do produto, e conseqüentemente, ao seu preço mínimo de venda, ou seja, menor valor de venda do produto em que é possível obter lucro.

A operação da planta foi determinada em 8040 h ano⁻¹, a um tempo de vida de 10 anos, com uma taxa de imposto de 40% e de 20% de juros ao ano. Em decorrência

do uso, um bem tende-se a se desgastar ao longo dos anos, o que leva a sua desvalorização financeira, a qual se chama de depreciação. Assim, com o passar do tempo, um bem sempre terá um valor menor do que o inicialmente pago por ele. O método utilizado para calcular a depreciação foi o *straight line*, em que a cada ano 20 % é gradualmente reduzido do valor inicial. Esta taxa anual de depreciação é fixada pela receita federal para diversos bens, dentre eles equipamentos.

4.5. Preço Mínimo de Venda (MSP)

O preço mais baixo em que um produto pode ser vendido no mercado sem que haja prejuízo financeiro é chamado de preço mínimo de venda, ou MSP, do inglês *Minimum Selling Price*, ou seja, acima do valor do MSP o projeto fornece lucro. O cálculo do MSP é dado por:

$$MSP = \frac{CRF \times TCI + TOC}{\text{Produção total de levulinato de etila}} \quad (14)$$

Onde:

CRF = Fator de recuperação de capital, dado por:

$$CRF = i \cdot \frac{(1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (15)$$

TCI = Capital de investimento total;

TOC = Custo total de operação;

i = Taxa de juros;

n = Tempo de vida da planta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo representado pela simulação (Figura 1, p. 48) se inicia com a mistura dos compostos ácido levulínico (AL) e etanol (ETOH), juntamente com suas correntes de reciclo, 12 e 30, respectivamente, as quais se misturam no *MIXER-01*. A corrente 3 é preparada para a reação a 60 °C no *HEAT-01* e conduzida na corrente 4 ao reator *RSTOIC*, onde há a entrada do catalisador sulfato férrico (corrente 13). Após o tempo de reação, a corrente composta por reagentes e produtos é conduzida para a coluna de destilação *DSTWU-01*, na qual água e etanol compõem a corrente de destilado que prossegue para a coluna de extração *FRAC-01*, por meio da corrente 15. Catalisador, AL e LE avançam (corrente 7) para o *FILTER*, onde a fase aquosa é filtrada e a torta composta pelo catalisador em fase sólida é retida para uma possível remoção. A fase líquida segue para a coluna *DSTWU-02* onde o LE é purificado, saindo como destilado, e o ácido levulínico sai pela corrente de base, reciclando como reagente ao processo.

A corrente de glicerol (GLYFEED), juntamente com a sua respectiva corrente de reciclo (22) se encontram no *MIXER-02*, e seguem para a coluna extrativa *FRAC-01*, onde a mistura azeotrópica é alimentada. O etanol é obtido como destilado e sai como produto de topo, reciclando para o processo como reagente (corrente 28). Observa-se em seguida uma purga (*PURGE-01*), a fim de que uma parcela de etanol e uma pequena quantidade de água sejam retirados, evitando-se o acúmulo desses componentes no sistema, sendo que o restante retorna ao processo como reagente e mistura-se no *MIXER-01*.

A água e o glicerol da coluna *FRAC-01* saem na corrente de base e seguem para a coluna de separação *FRAC-02*, a qual é chamada de coluna de recuperação do solvente, em que a água é removida como produto de topo. O glicerol sai como produto de base a uma alta temperatura, e uma pequena parcela é removida pela *PURGE-02*, a fim de evitar o acúmulo deste componente no processo.

Após entrar em contato com a corrente de alimentação a 25 °C, a corrente recuperada de glicerol tem uma queda na temperatura, porém ela ainda permanece alta (95,2 °C), fazendo-se necessário o uso de um trocador de calor para que o solvente seja alimentado na coluna extrativa a uma temperatura ótima de operação de 83,2 °C. Assim, o glicerol retorna com alta pureza à coluna extrativa para promover uma nova separação azeótropo água-etanol.

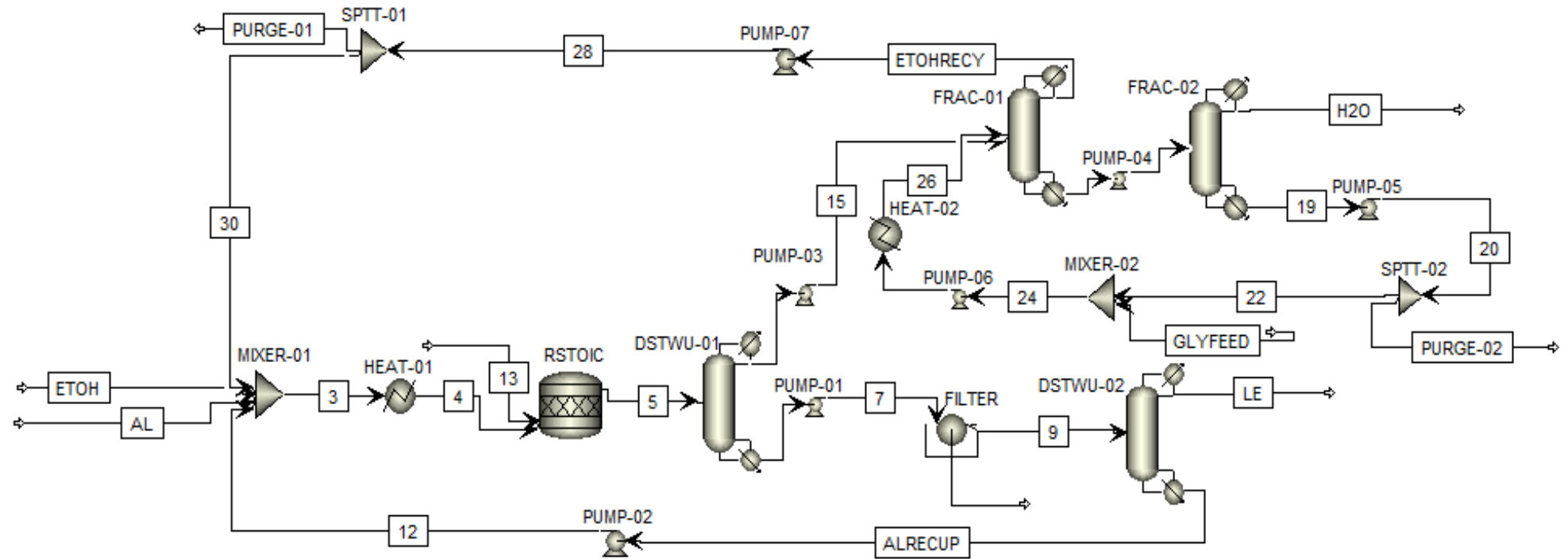


Figura 1. Simulação do processo de produção do levulinato de etila usando o *Aspen Plus V10*.

5.1. Utilidades e gastos energéticos

O *software Aspen Plus* fornece de acordo com as configurações dos equipamentos, o dimensionamento para os mesmos e estima os valores para as utilidades necessárias ao processo, os quais se apresentam na Tabela 4.

Tabela 4. Utilidades requeridas ao processo e determinadas pelo *software*.

| UTILIDADES | QUANTIDADE |
|--|------------|
| Eletricidade (kWh) | 82,72 |
| Água de resfriamento (m ³ h ⁻¹) | 299,04 |
| Vapor 400 psi (ton h ⁻¹) | 5,7 |

As quatro colunas de destilação foram os equipamentos que mais consumiram energia no processo, seguido dos trocadores de calor e do reator. A coluna *FRAC-01*, responsável pela destilação extrativa, foi a que mais consumiu energia, seguida pela coluna *FRAC-02*, totalizando cerca de 1587 kJ/kg de etanol produzido. MEIRELLES (1992) realizou a destilação extrativa com etilenoglicol e obteve um gasto de energia de 1760 kJ/kg de etanol produzido. Conforme UYAZÁN *et al.* (2006) a destilação extrativa usando glicerol ainda é o método que consome menos energia dentre os outros solventes e sais comumente utilizados para separar azeótropos. Além disso, o glicerol é um solvente ambientalmente sustentável e amplamente disponível.

Segundo o Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior-ALICEWEB (2017), o valor do glicerol para o mês de novembro foi de 0,88 \$/kg, em contraposição ao etilenoglicol, com 0,85 \$/kg, a diferença é de apenas 3,4 % e deve diminuir ainda mais com o incentivo ao uso do biodiesel. Vale ressaltar ainda que este valor é para o glicerol puro, ou seja, um processo que integrasse a produção de biodiesel e a consequente obtenção de glicerina como subproduto e a sua purificação, com o processo de obtenção do LE, levaria a uma diminuição destes preços, de forma a viabilizar ambos os processos.

5.2. Capital de Investimento Total (TCI)

O custo de investimento total (TCI) de um empreendimento é a soma entre o capital fixo (FCI) e o capital de giro (WC). O capital fixo se refere aos gastos necessários com a instalação de equipamentos, construção da planta e com a

operação do processo. Ele é dividido em custos diretos, que dizem respeito a despesas com equipamentos de processo, instalação, instrumentação e controle, tubulação, sistemas elétricos, edifícios, obras civis, sistemas de utilidades, sistemas de distribuição e propriedade. Já os custos indiretos estão relacionados à engenharia, tarifas legais, construção, operação e manutenção.

O capital de giro consiste no capital necessário para iniciar um projeto, visto que nesta etapa ainda não se tem receita, geralmente corresponde de 10 % a 20 % do FCI. Compreende o custo com matérias-primas e suprimentos, produto em estoque, pagamento de salários, contas, impostos e contingências. Nesta análise econômica o TCI foi de US\$ 5,375 milhões, o FCI foi de US\$ 4,568 milhões e o WC foi de US\$ 0,807 milhões. Os custos de investimento total estimados para o processo se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Custo de investimento total para o processo simulado.

| TIPO DE GASTOS | CUSTO (US) |
|-------------------------------------|---------------------|
| Compra de equipamentos e instalação | 1.332.408,00 |
| Tubulação | 616.352,00 |
| Despesas Gerais e Administrativas | 36.000,00 |
| Taxas de contrato | 199.000,00 |
| Civil | 164.151,50 |
| Aço | 85.085,00 |
| Instrumentação e controle | 436.304,00 |
| Parte elétrica | 319.704,00 |
| Isolamento | 192.396,50 |
| Pintura | 45.367,00 |
| Outros ^a | 1.549.232,00 |
| Contingências | 399.000,00 |
| CUSTO DE INVESTIMENTO TOTAL | 5.375.000,00 |

^aCustos relativos à mão-de-obra para a construção, engenharia e aquisição de materiais.

Pela Tabela 5, podemos observar que os elementos de maior custo para tornar possível o início da operação do processo corresponde à engenharia, projeto, fretes para a compra dos materiais, construção e mão-de-obra, representados por

aproximadamente 28,82 %. Em seguida, estão os custos com a compra dos equipamentos e a instalação dos mesmos, com 24,78 % do custo total do investimento. Os menores gastos estão com a parte da construção civil e a pintura, respectivamente. Vale ressaltar que no final do processo este tipo de investimento pode ser recuperado em sua totalidade.

5.3. Custos Operacionais Totais (TOC)

Os custos operacionais totais correspondem aos custos de fabricação, os quais interferem no preço final do produto. Segundo TURTON *et al.* (2009) eles são divididos em:

- Custos de produção diretos – Nesta classificação estão os custos que variam com a produção, como matérias-primas, utilidades, gastos com laboratório, patentes e *royalties*.
- Custos de produção fixos – São despesas que não dependem da taxa de produção, tais como depreciação, seguros e taxas.
- Gastos gerais – Relacionados à manutenção das plantas, tais como custos de distribuição e venda, salários, custos administrativos, pesquisa e desenvolvimento para melhoria dos processos.

Os custos de operação estimados para o processo simulado se encontram na Figura 2 (p. 52), onde tem-se a representação, em percentual, para cada tipo de gasto operacional. Observa-se que dentre as utilidades, a que mais contribui para os custos operacionais é o vapor usado para aquecer o líquido que sai na base da coluna. O etanol foi o solvente de maior representação e o substrato da reação, o ácido levulínico, foi bastante expressivo nos custos operacionais do processo, impactando diretamente no custo final do produto.

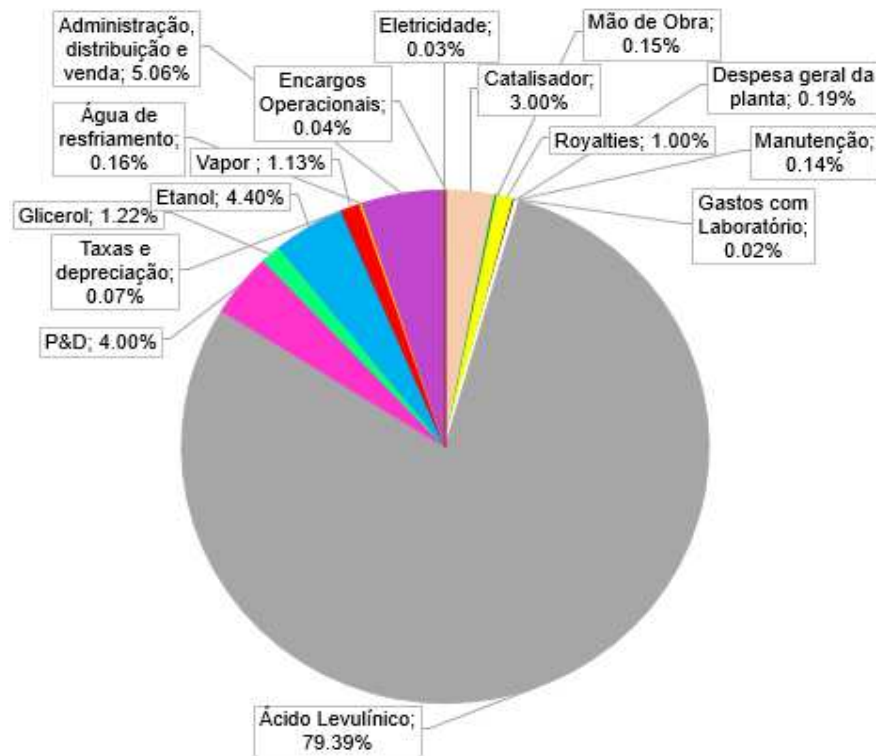


Figura 2. Gastos Operacionais para o processo simulado.

Os custos de produção diretos foram os mais relevantes dentre os custos de operação do processo, totalizando cerca de 90,35%. O AL, matéria-prima de alto preço comercial, é um dos elementos que mais influenciam neste percentual obtido, uma vez que de todos os custos de operação contabiliza cerca de 79,39%, seguido pelo solvente etanol, que mesmo sendo reciclado ao processo, representa cerca de 4,4 % dos custos de operação. Portanto, conclui-se que em um processo, os maiores custos estão com matérias-primas, solventes e utilidades e os menores gastos são os fixos, como taxas, seguros e depreciação. Os setores de administração, distribuição, venda do produto e P&D, correspondem aos custos intermediários do processo.

5.4. Indicadores de avaliação da viabilidade econômica

Atualmente no Brasil ainda não existe uma unidade fabril de produção do levulinato de etila, a fragrância somente é fabricada em escala laboratorial por algumas empresas como a Lapiendrius *Flavors* e a Capuani do Brasil. Vale ressaltar porém, que o processo aqui estudado tem como vantagem o fato de não utilizar ácido sulfúrico como catalisador, que é extremamente corrosivo e tóxico, além de ser de difícil manipulação, necessitando de reatores de material especial, uma vez que com

o aumento da temperatura este ácido torna-se ainda mais corrosivo. Portanto, torna-se imprescindível avaliar a viabilidade econômica do processo de obtenção de levulinato de etila usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador.

Foi utilizado para os cálculos uma planilha do Excel, e a partir dos fluxos de caixa alguns parâmetros importantes na avaliação da viabilidade econômica foram determinados. Alguns destes são o ROI, do inglês *Return on Investment*, PBP do inglês *Payback Period* e *Net present value* (NPV).

O ROI mede o retorno sobre o investimento em relação ao custo deste, ou seja, o ganho ou a perda em relação ao valor inicial investido. É calculado através da subtração entre o lucro obtido e o investimento gasto e a subsequente divisão pelo valor do investimento gasto. Para um projeto ser viável o ROI deve ser superior a 15 % ao ano.

O PBP é o tempo necessário para recuperar o investimento inicial do projeto. É um cálculo simples, porém possui como desvantagens não considerar os fluxos de caixa após o período de recuperação, além de ignorar também o valor do dinheiro no tempo, por isso não deve ser analisado isoladamente, mas sim sempre junto com os demais parâmetros. Quando assim analisado, o projeto deve apresentar PBP de até 3,6 anos para ser viável.

O NPV, ou valor presente líquido (VPL) é dado pela soma entre os fluxos de caixa no tempo 0, sejam entradas ou saídas de dinheiro. Através deste cálculo é possível encontrar se o valor atual do investimento é positivo ou negativo. É uma das medidas mais recomendadas financeiramente porque contabiliza o valor do dinheiro no tempo.

Para este processo o ROI foi de 16,8 % ao ano, o PBP foi de 3,4 anos e o VPL foi positivo, logo os retornos superaram os custos pois o ROI foi maior que 15% ao ano, o investimento inicial do projeto será recuperado com 3,4 anos, considerando 8040h de operação anual e no tempo 0 o processo foi lucrativo, portanto, pode-se concluir que a produção do LE utilizando sulfato férrico como catalisador utilizando as metodologias descritas foi viável economicamente.

5.5. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade de um projeto tem por objetivo avaliar a influência de alguns parâmetros nos custos do processo e conseqüentemente, do produto. Consiste

em variá-los em torno de 25% para mais e para menos, fixando-se os demais parâmetros, e calculando novos MSPs através de uma nova análise econômica, para a obtenção dos custos operacionais e de investimento referentes à nova análise avaliada.

Neste processo, o preço do ácido levulínico, do etanol, do glicerol, a capacidade da planta e a conversão foram os parâmetros que sofreram variação. Para avaliar a influência da capacidade da planta no MSP do LE, foi importante manter a estequiometria da reação constante, variando-se etanol e ácido simultaneamente. Os valores usados para esta análise se encontram dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Variáveis e respectivos valores considerados na análise de sensibilidade.

| VARIÁVEIS | -25 % | VALOR ORIGINAL | + 25 % |
|----------------------|----------------|----------------|--------------------|
| Preço do AL | 4,87 \$/kg | 6,6 \$/kg | 8,13 \$/kg |
| Preço do etanol | 0.54 \$/kg | 0.72 \$/kg | 0.90 \$/kg |
| Preço do glicerol | 0,66 \$/kg | 0,88 \$/kg | 1,10 \$/kg |
| Capacidade da planta | 22.469 ton/ano | 29.959 ton/ano | 37.448,75 ton/ano |
| Conversão | 66,38 % | 88,5 % | 100 % ^a |

^aConsiderou-se o valor máximo de 100% uma vez que o valor original +25 % ultrapassa o valor real para este parâmetro.

Para este processo o preço mínimo de venda (MSP) foi de 7,86 \$/kg, considerando um custo de capital total de 5,375 (milhões US\$) e um custo operacional de 197,576 (milhões US\$). Para fins de comparação, não existem na literatura processos simulados usando o AL comercial para a produção do levulinato de etila. O MTBE (éter metil terc-butílico), de fórmula $C_5H_{12}O$, é o principal aditivo usado em gasolinas, porém possui potencial cancerígeno e por ser muito solúvel na água, tem-se evidenciado casos de poluição, portanto, é necessário o uso de outros aditivos que possam substituí-lo com as mesmas características que se deseja.

A análise de sensibilidade para o processo se encontra na Figura 3 (p. 55), onde tem-se os valores de MSP no eixo horizontal. O eixo vertical corta o eixo horizontal no respectivo MSP original do processo, ou seja, quando ainda não houve a variação.

Dentre os fatores analisados, observa-se que o ácido levulínico é o de maior impacto no processo, como já era esperado devido ao seu preço elevado, o que o torna significativo nos custos operacionais, em torno de 79,39 %. O MSP para este

parâmetro variou de 6,14 \$/kg a 9,58 \$/kg, e portanto torna-se imprescindível que os processos de produção do levulinato de etila sejam interligados àqueles de obtenção do AL como produto secundário, utilizando-se o conceito de biorrefinaria, de forma que o preço do ácido levulínico influencie menos no custo final do levulinato de etila. Dessa forma, garante-se o produto com um valor ainda mais baixo do que 7,86 \$/kg e evita-se o aumento brusco no preço do produto, o que pode ser ocasionado pelas oscilações no preço de mercado da matéria-prima.

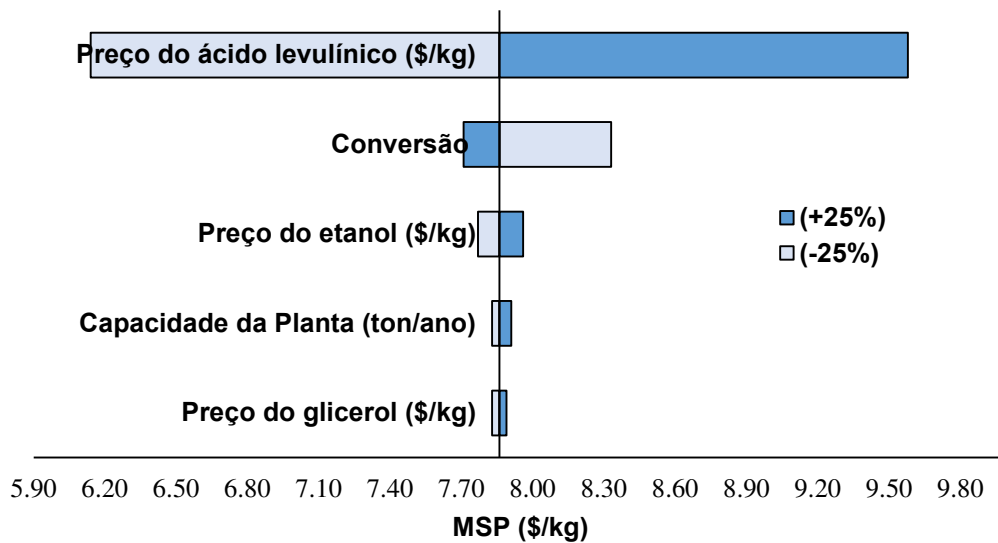


Figura 3. Análise de sensibilidade para o processo simulado.

Para a mesma alimentação de matéria-prima, uma conversão de 66,38 % faz com que, devido ao reciclo, uma maior quantidade de ácido levulínico seja processada no reator, o que demandaria maior gasto com solventes, utilidades e a necessidade de equipamentos maiores, interferindo diretamente nos custos de investimento. Portanto, para este caso o MSP sofreria uma variação considerável de 7,71 \$/kg a 8,33 \$/kg, permitindo considerar a conversão como um fator de impacto expressivo neste processo.

O preço do etanol é o terceiro fator importante no processo, apresentando variação no MSP de 7,77 \$/kg a 7,96 \$/kg. Mesmo sendo reciclado e possuindo o preço um pouco mais baixo do que o glicerol, o processo é mais sensível às variações de preço do etanol, uma vez que é utilizado em uma quantidade muito maior. O lado positivo do aumento do preço foi ligeiramente maior, porém pouco expressivo. O MSP possui uma baixa sensibilidade às variações no preço do glicerol, variando de 7,83

\$/kg a 7,89 \$/kg, o que pode ser explicado pelo fato de ser usado em uma quantidade bem menor quando comparado ao etanol.

O MSP é pouco sensível às variações na capacidade de produção da planta, no entanto para um aumento na produção de 25 % apresenta uma sensibilidade maior, mais ainda pouco significativa. Isto pode ser explicado uma vez que quanto maior a capacidade de processamento de uma planta, mais solventes, matérias-primas e utilidades são gastos.

6. CONCLUSÕES

Um processo industrial de obtenção do levulinato de etila foi desenvolvido baseado em resultados experimentais e em conhecimentos disponíveis na literatura. O processo foi simulado usando o *software Aspen Plus V10*, cujo modelo inserido para prever o comportamento termodinâmico do sistema foi o UNIQUAC. Usou-se principalmente um reator estequiométrico para o processamento, trocadores de calor, filtro e colunas de destilação, sendo que estas últimas foram as responsáveis pela maior parte dos gastos energéticos do processo, principalmente com a separação do azeótropo água-etanol.

O catalisador sulfato férrico se mostrou atrativo para este processo, pois elimina etapas de neutralização, é facilmente manipulável e não é corrosivo em relação aos catalisadores ácidos comumente utilizados, além de ser um catalisador barato, representando apenas 3 % nos custos de operação, influenciando pouco no custo final do produto. Alguns dos fatores que podem influenciar mais diretamente no preço de venda do levulinato de etila são o preço do ácido levulínico, a conversão e o preço do etanol. Dentre eles, o ácido levulínico se destaca como uma variável relevante para a viabilidade do processo, representando 79,39 % do custo de operação, portanto o preço final do produto foi extremamente sensível às variações de preço do ácido levulínico. Através de alguns indicadores econômicos, concluiu-se que a viabilidade do processo se dá pelo preço mínimo de venda do levulinato de etila de 7,86 \$/kg, com um tempo de retorno do investimento de 3,4 anos.

O desenvolvimento deste processo permitiu estimar fielmente a quantidade de materiais e insumos necessários à planta simulada. Através deste estudo pretende-se contribuir para a aplicação deste processo em nível industrial. Para que o processo seja ainda mais lucrativo, torna-se essencial a utilização de uma matéria-prima de baixo custo, logo o ideal é a implementação deste processo simultaneamente ao de obtenção do ácido levulínico, reduzindo assim, o seu valor.

CONCLUSÕES GERAIS

O ácido levulínico, resultante da biomassa, é um químico com as mais variáveis aplicações industriais, sendo uma delas a fabricação do levulinato de etila, potencial aditivo para a gasolina. Neste trabalho, o catalisador sulfato de ferro (III) se mostrou com boa propriedade catalítica para a reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, obtendo em torno de 89 % de conversão e 97 % de seletividade.

O catalisador sulfato de ferro (III) foi superior a outros sais metálicos utilizados como catalisador. Além disso, o catalisador é barato, não gera efluentes e nem necessita de outro solvente para neutralização, além de ser facilmente manipulável e não corrosivo quando comparado aos ácidos minerais. Embora homogêneo, ele pode ser recuperado e reusado sem perda de atividade.

A simulação é uma ferramenta computacional essencial antes da implantação de um processo químico e neste trabalho ela permitiu estimar a produção anual do levulinato de etila, além dos gastos energéticos e de utilidades. O MSP calculado foi de 7,86 \$/kg de levulinato de etila e o fator que mais implicou neste valor foi o preço do ácido levulínico, que correspondeu a 79,39 % dos custos de operação.

Sugestões para trabalhos futuros

- Aplicar os resultados da reação usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para conversão de resíduos da biomassa (casca de arroz ou cana-de-açúcar) em ácido levulínico;
- Determinar os parâmetros e a ordem para a reação, permitindo a escolha de outro reator e uma simulação ainda mais real;
- Fazer o uso do conceito de biorrefinaria através do acoplamento da simulação deste processo com aquele que produza o ácido levulínico;
- Considerar o reciclo do etanol com água, e comparar em termos econômicos com os resultados aqui obtidos;
- Realizar uma integração energética do processo, podendo torná-lo ainda mais lucrativo;
- Suportar o catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, o que possivelmente aumentaria a conversão para a reação, além de permitir que fique em fase heterogênea, facilitando a sua recuperação;

- Aprimorar a recuperação e o reúso do catalisador, permitindo que os gastos com o mesmo sejam ainda menores, o que implicaria no MSP;
- Estudar os efeitos catalíticos do FeCl_3 , uma vez que este se mostrou um bom catalisador para esta reação, além de que foi heterogêneo ao meio, e realizar a simulação e viabilidade econômica do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAFAQUI, R.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. "Kinetic of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 79, n° 10, pp. 1127-1134, 2004.

ALABBAD, M.; GIRI, B. R.; SZORI, M.; FAROOQ, A. "On the high-temperature unimolecular decomposition of ethyl levulinate", *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 36, n° 01, pp. 187-193, 2017.

ALICEWEB – Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior. Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 28/11/2017.

AN, R.; XU, G.; CHANG, C.; BAI, J.; FANG, S. "Efficient one-pot synthesis of n-butyl levulinate from carbohydrates catalyzed by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 26, n° 3, pp. 556-563, 2017.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP N° 19, de 15/04/2015*. DOU - 17/04/2015.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Anuário Estatístico 2016*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2441-anuario-estatistico-2016>>. Acesso em: 05 de dezembro de 2017.

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", *Green Chemistry*, vol. 04, n° 12, pp. 539-554, 2010.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, n° 2-3, pp. 87-102, 2003.

CEPEA – CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. *Indicador semanal do etanol anidro*, 2017. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 28 de novembro de 2017.

CIRUJANO, F. G.; CORMA, A.; XAMENA, F. X. L. "Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs", *Chemical Engineering Science*, vol. 124, pp. 52-60, 2015.

DA SILVA, M. L.; DE SOUZA, S. P. M. C.; DE ARAÚJO, E. G.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERNANDES, N. S. "Uso da termogravimetria na determinação do teor de ferro em comprimido contendo sulfato ferroso", *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, vol. 05, pp. 21-30, 2016.

DE REZENDE, D. B.; DE ANDRADE, M. H. C.; PASA, V. M. D.; SILVA, C. A. "Kinetic Modeling of Esterification Reaction of Free Fatty Acids Present in Macauba Oil Using a Cationic Resin as Catalyst", *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 09, pp. 153-161, 2015.

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*, vol. 20, n° 01, pp. 18-24, 2011.

DOKIC, M.; KESIC, Z.; KRSTIC, J.; JOVANOVIC, D.; SKALA, D. "Decrease of free fatty acid content in vegetable oil using silica supported ferric sulfate catalyst", *Fuel*, vol. 97, pp. 595-602, 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*, vol. 426, pp. 30-38, 2017.

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*, vols. 425-426, pp. 199-204, 2012.

FORSBERG, G. "Biomass energy transport: Analysis of bioenergy transport chains using life cycle inventory method", *Biomass Bioenergy*, vol. 19, n° 01, pp. 17-30, 2000.

GAN, M.; PAN, D.; MA, L.; YUE, E.; HONG, J. "The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using Fe₂(SO₄)₃/C Catalyst". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, n° 01, pp. 83-87, 2009.

GAN, S.; NG, H. K.; OOI, C. W.; MOTALA, N. O.; ISMAIL, M. A. F. "Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil", *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 19, pp. 7338-7343, 2010.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. "Kinetic study on the acid catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n° 06, pp. 1696-1708, 2007.

GIRISUTA, B.; DUSSAN, K.; HAVERTY, D.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. "A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid", *Chemical Engineering Journal*, vol. 17, pp. 61-70, 2013.

GRAND VIEW RESEARCH. *Levulinic Acid Market Analysis And Segment Forecasts to 2020*, 2015. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/levulinic-acid-market>>. Acesso em: 26 de junho de 2017.

GUANA, G.; KUSAKABE, K. "Biodiesel production from waste oily sludge by acid-catalyzed esterification", *International Journal of biomass e renewables*, vol. 01, pp.1-5, 2012.

HU, X.; SONG, Y.; GHOLIZADEH, M.; LI, C-Z. "One-pot synthesis of levulinic acid/ester from C5 carbohydrates in a methanol medium." *Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 01, n° 12, pp. 593-599, 2013.

KONG, X.; W, S.; L, X.; L, J. "Efficient conversion of levulinic acid to ethyl levulinate over a silicotungstic-acid-modified commercially silica-gel sphere catalyst", *Energy Fuels*, vol. 30, n° 08, pp. 6500-6504, 2016.

KUWAHARA, Y.; FUJITANI, T.; YAMASHITA, H. "Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconsilicates: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances", *Catalysis Today*, vol. 237, pp. 18-28, 2014.

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", *Applied Materials & Interfaces*, vol. 04, n° 09, pp. 4499-4505, 2012.

LUYBEN, W. L. *Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers*. 2° edição, Editora Wiley, Estados Unidos, 1996.

MAHERIA, K, C.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. "Esterification of Levulinic Acid to n-Butyl Levulinate Over Various Acidic Zeolites", *Catalysis Letters*, vol. 143, n° 11, pp. 1220-1225, 2013.

MELERO, J. A.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; PANIAGUA, M.; HERNÁNDEZ, B.; PENEDO, S. "Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured sílicas", *Applied Catalysis A: General*, vol. 466, pp. 116-122, 2013.

MUNOZ, R.; NAVIA, R.; CIUDAD, G.; TESSINI, C.; JEISON, D.; MELLA, R.; RABERT, C.; AZÓCAR, L. "Preliminary biorefinery process proposal for protein and biofuels recovery from microalgae", *Fuel*, vol. 150, pp. 425-433, 2015.

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

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

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*, vol. 18, pp. 115-120, 2012.

PATIL, P.; DENQ, S.; RHODES, J. I.; LAMMERS, P.J. "Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes", *Fuel*, vol. 89, n° 02, pp. 360-364, 2010.

PATNAIK, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. 1° Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 2002.

PENG, L.; GAO, X.; CHEN, K. "Catalytic upgrading of renewable furfuryl alcohol to alkyl levulinates using $AlCl_3$ as a facile, efficient, and reusable catalyst", *Fuel*, vol. 160, pp. 123-131, 2015.

PILEIDIS, F. D.; TABASSUM, M.; COUTTS, S.; TTITIRICI, M. M. "Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 929-936, 2014.

RACKEMANN, D, W.; DOHERTY, W. "The conversion of lignocellulosics to levulinic acid", *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, vol. 05, n° 02, pp. 115-126, 2011.

RAMBO, M. K. D.; CARDOSO, A. L.; BEVILAQUA, D. B.; RIZZETTI, T. M.; RAMOS, L. A.; KORNDORFER, G. H.; MARTINS, A. F. "Silica from Rice Husk Ash as an Additive for Rice Plant", *Journal of Agronomy (Print)*, vol. 10, n° 03, pp. 99-104, 2011.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. *The properties of gases & Liquids*. 4° Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

ROBUSTI, C.; VIANA, E. F.; JÚNIOR, F. F.; GOMES, I.; TOGNETTA, L.; DOS SANTOS, O.; DRAGONI, P. *Papel – Coleção Celulose e Papel*. São Paulo, SENAI-SS, São Paulo, Brasil, 2013.

RODRIGUES, J. A. R. "Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis", *Química Nova*, vol. 34, n° 07, São Paulo, Brasil, 2011.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. 3° Edição, Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.

SIGMA-ALDRICH. *Iron (III) sulfate hydrate*, 2017. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=%20iron%20\(iii\)%200sulfa&N=0+16257685&focus=product&lang=pt®ion=BR](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=%20iron%20(iii)%200sulfa&N=0+16257685&focus=product&lang=pt®ion=BR)>. Acesso em: 28 de novembro de 2017.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 7ª edição, LTC Editora S.A, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

SOUZA, T. P. C.; LUIZ, S.; AUGUSTO, K.; STRAGEVITCH, L.; KNOECHELMANN, A.; PACHECO, J. G. A.; SILVA, J. M. F. "Simulation and preliminar economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation", *Fuel Processing Technology*, vol. 123, pp. 75-81, 2014.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. 3ª Edição, Editora Prentice Hall, 2009.

UYAZÁN, A. M.; GIL, I.D.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: simulación del proceso con glycerol. *Ingeniería e Investigación*, vol. 26, nº 001, pp. 45-50, 2006.

VILANCULO, C. B. *Avaliação de catalisadores heteropoliácidos na esterificação do ácido levulínico e de seus sais de estanho (II) na transesterificação do óleo de macaúba*. 2017. 164 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, MG.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; TANG, S. "Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil." *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 252, pp. 107-112, 2006.

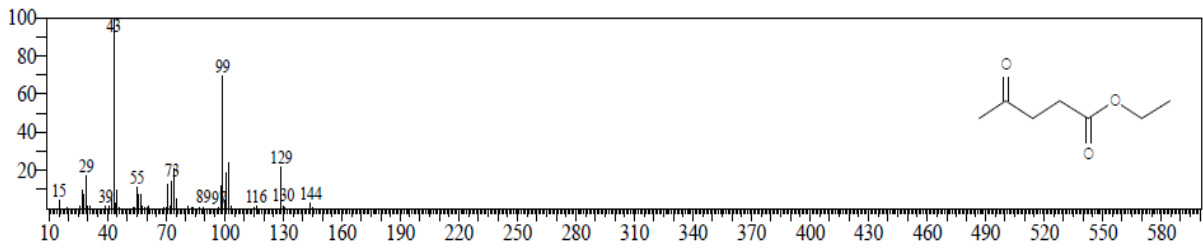
YAN, K.; WU, G.; WEN, J.; CHEN, A. "One-step synthesis of mesoporous H₄SiW₁₂O₄₀-SiO₂ catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel", *Catalysis Communications*, vol. 34, pp. 58-63, 2013.

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*, vol. 51, pp. 986-997, 2015.

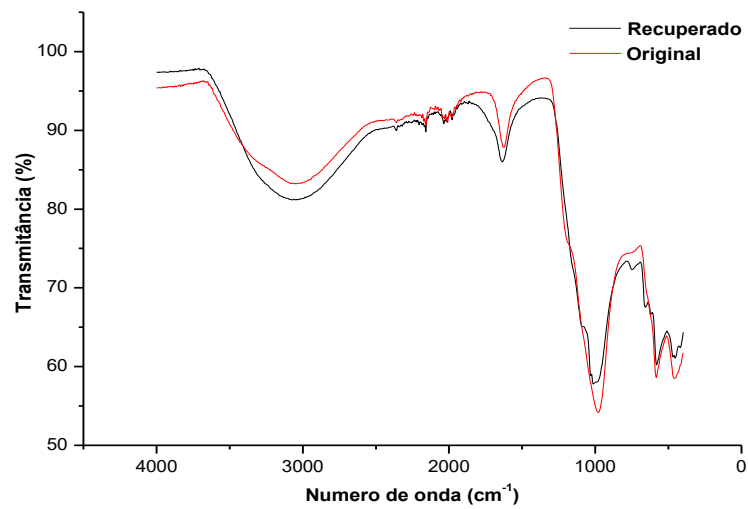
YU, F.; ZHONG, R.; CHONG, H.; SMET, M.; DEHAEN, W.; SELS, B. F. "Fast catalytic conversion of recalcitrant cellulose into alkyl levulinates and levulinic acid in the presence of soluble and recoverable sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s", *Green Chemistry*, vol. 19, pp. 153-163, 2017.

ZHOU, X.; LI, Z. X.; ZHANG, C.; GAO, X. P.; DAI, Y. Z.; WANG, G. Y. "Efficient conversion of renewable levulinic acid to n-butyl levulinate catalyzed by ammonium and silver co-doped phosphotungstic acid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 417, pp. 71-75, 2016.

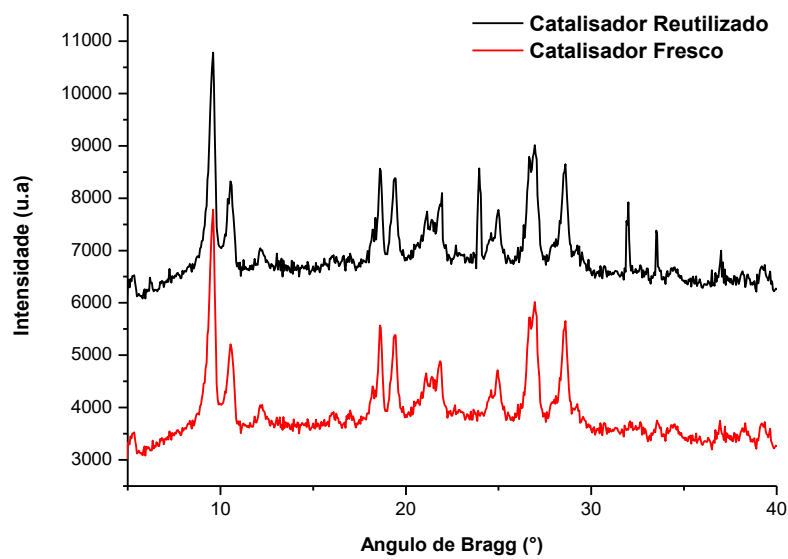
ANEXOS



Anexo A – Espectro de massas do levulinato de etila.



Anexo B – Espectro no infravermelho do sulfato de ferro (III) original e recuperado (4° ciclo).



Anexo C – Difratogramas de raios-x obtidos para o catalisador fresco e para o catalisador reutilizado.



FEDERAL UNIVERSITY OF VIÇOSA
Department of Chemistry - CCE

Prof. Márcio José da Silva
Federal University of Viçosa
Department of Chemistry - CCE
Viçosa, MG
e-mail: silvamj2003@ufv.br
phone: 55-31-38993210
fax: 55-31-38993065

January 19, 2018

Editors of *Cellulose*,

Dear Sirs,

Please find enclosed the manuscript entitled “ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -catalyzed levulinic acid esterification: production of fuel bioadditives” by Fernanda Pereira Martins, Fabio Avila Rodrigues and Márcio José da Silva, which is being submitted to the “*Cellulose*” for publication as full paper. In this paper, the esterification of levulinic acid, which is a byproduct from renewable lignocellulosic raw material, was

performed using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as catalyst. This route is an alternative to the Bronsted acid catalyzed processes, which generate effluents and neutralization residues.

In this process, levulinic acid was selectively converted to alkyl esters (ca. 90 %) with high conversion (ca. 90%) with size of carbon chain adequate for gasoline, in reactions faster than those promoted by heterogeneous catalysts. Among Lewis acid catalysts evaluated, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ was the most active and selective. The catalyst was easily recovered and reused without loss activity.

Owing to its simplicity and low cost, this method intends to be an alternative option for the traditional esterification reactions. Thus, we guess that the work merits publication in *Cellulose*.

Yours sincerely,

Márcio José da Silva

Anexo D – E-mail enviado à revista *Cellulose* solicitando a submissão do artigo.

Cellulose
Fe₂(SO₄)₃-catalyzed levulinic acid esterification: production of fuel bioadditives
 –Manuscript Draft–

| | |
|---|---|
| Manuscript Number: | CELS-D-18-00045 |
| Full Title: | Fe ₂ (SO ₄) ₃ -catalyzed levulinic acid esterification: production of fuel bioadditives |
| Article Type: | Original Research |
| Keywords: | biogasoline additives; iron(III) sulfate; levulinic acid; biomass. |
| Corresponding Author: | Marcio Jose da Silva, Ds Universidade Federal de Viçosa Viçosa, Minas Gerais BRAZIL |
| Corresponding Author Secondary Information: | |
| Corresponding Author's Institution: | Universidade Federal de Viçosa |
| Corresponding Author's Secondary Institution: | |
| First Author: | Marcio Jose da Silva, Ds |
| First Author Secondary Information: | |
| Order of Authors: | Marcio Jose da Silva, Ds Femanda Pereira Martins, master Fabio Avila Rodrigues, Ds |
| Order of Authors Secondary Information: | |
| Funding Information: | |
| Abstract: | In this work, we developed a route to synthesize fuel bioadditives based on simply and inexpensive commercial catalyst: iron(III) sulfate. This process is an alternative to the traditional Bronsted acid catalysts, avoiding steps to neutralize the catalyst, which generating a large amount of effluents and residues. High conversions (ca. 90 %) and selectivity (90-97%) for alkyl esters with carbon chain ranging from C6-C9 were obtained, when Fe ₂ (SO ₄) ₃ was the catalyst. The role of each component catalyst system was studied, with a special attention on the reaction temperature, stoichiometry of reactants and catalyst concentration. We investigate the catalytic activity of others commercial transition metal salts. Although soluble, the Fe ₂ (SO ₄) ₃ catalyst was easily recovered and reused without loss activity. The use of renewable raw material, and an efficient, inexpensive and recyclable catalyst are the main positive features of this process. |
| Suggested Reviewers: | Daniel CW Tsang, PhD Professor, Hong Kong Polytechnic University dan.tsang@polyu.edu.hk Professor Tsang has large expertise on biomass conversion processes Suyin Gan, PhD Professor, The University of Nottingham suyin.gan@nottingham.edu.my Professor Gan has large experience on Lewis acid catalysts field Claudio Mota, PhD Professor, Federal University of Rio de Janeiro cmota@iq.ufrj.br Professor Ok has large expertise on developing processes to valorize biomass. |

Anexo E – Artigo submetido na revista *Cellulose*.