

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Gabriel dos Santos Macedo Silva

Avaliação do fosfato de nióbio como catalisador na reação de esterificação de derivado de biomassa; aplicação do planejamento Fatorial Completo à 3 níveis na otimização da reação de esterificação

RIO DE JANEIRO

2025

Gabriel dos Santos Macedo Silva

**AVALIAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO
DE ESTERIFICAÇÃO DE DERIVADO DE BIOMASSA; APLICAÇÃO DO
PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO À 3 NÍVEIS NA OTIMIZAÇÃO DA
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido ao Corpo Docente do
Instituto de Química, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do
grau de Químico com Atribuições
Tecnológicas

Orientador:

Prof^a Dr^a Elizabeth Roditi Lachter

Prof^a Dr^a Paula Fernandes de Aguiar

RIO DE JANEIRO

2025

CIP - Catalogação na Publicação

S586a

Silva, Gabriel dos Santos Macedo

Avaliação do fosfato de nióbio como catalisador na reação de esterificação de derivado de biomassa; aplicação do planejamento Fatorial Completo à 3 níveis na otimização da reação de esterificação / Gabriel dos Santos Macedo Silva. -- Rio de Janeiro, 2025.
79 f.

Orientadora: Elizabeth Roditi Lachter.

Coorientadora: Paula Fernandes de Aguiar.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2025.

1. Ácido levulinílico. 2. Fosfato de nióbio. 3. Catálise ácida. 4. Planejamento de experimentos. 5. Planejamento fatorial. I. Roditi Lachter, Elizabeth, orient. II. Fernandes de Aguiar, Paula, coorient. III. Título.

Gabriel dos Santos Macedo Silva

**AVALIAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO
DE ESTERIFICAÇÃO DE DERIVADO DE BIOMASSA; APLICAÇÃO DO
PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO À 3 NÍVEIS NA OTIMIZAÇÃO DA
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido ao Corpo Docente do
Instituto de Química, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do
grau de Químico com Atribuições
Tecnológicas

Aprovado por:

Prof. Dr. Elizabeth Roditi Lachter (DQO/IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Paula Fernandes de Aguiar (DQA/IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Riehl (DQA/IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Andréa Luzia Ferreira de Souza (DQO/IQ/UFRJ)

À minha família, por todo amor, confiança
e apoio de sempre.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar, antes de tudo, minha imensa gratidão a Deus, que me fortaleceu e me deu sabedoria para superar cada desafio ao longo dessa jornada. Aos meus pais, Ana Cristina Rocha dos Santos e Marcus Macedo da Silva, agradeço profundamente por acreditarem em mim, por seu amor incondicional e pelo suporte, tanto emocional quanto financeiro, que foram essenciais para eu chegar até aqui.

Aos meus irmãos, Matheus e Sophia, que sempre enxergaram em mim um potencial maior do que eu mesmo via, e cuja torcida constante foi uma fonte de inspiração. Aos meus avós, Cilas e Ricardina, e às minhas tias Jacqueline e Jamile, por todo amor, carinho e encorajamento que tornaram meu caminho mais leve e cheio de significado.

Aos meus primos, Giovanna, Giulia, Maria Clara e Rodrigo, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado.

À minha querida noiva, Maria Clara, minha companheira, que esteve ao meu lado em cada momento, celebrando as conquistas e me confortando nas dificuldades. Sua presença fez toda a diferença nessa caminhada.

Agradeço ainda à minha madrasta, Marize, por seu apoio, pelas palavras de incentivo sempre tão oportunas e por sempre depositar em mim total confiança ao longo dessa trajetória.

Aos meus amigos, Hugo e Larissa, que estiveram comigo no laboratório durante essa jornada.

Á FAPERJ pelo apoio financeiro e ao CNPq-PIBIC pela bolsa de Iniciação Científica.

Ao laboratório LAHRCO, por ter me dado livre acesso para utilizar os equipamentos para análise. Ao LACES e Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho, que fizeram a caracterização do catalisador do projeto.

Por fim, sou imensamente grato às professoras Elizabeth e Paula, que me acolheram com generosidade e paciência, compartilhando comigo não apenas conhecimento, mas também lições de humanidade e profissionalismo que levarei para a vida toda.

A todos vocês, meu mais sincero agradecimento. Muito obrigado!

SILVA, Gabriel dos Santos Macedo, **Avaliação do fosfato de nióbio como catalisador na reação de esterificação de derivado de biomassa:** Aplicação do planejamento fatorial completo à 3 níveis na otimização da reação de esterificação, Rio de Janeiro, 2025 Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas) -- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2025

A conversão de biomassa e seus derivados em produtos de interesse para a indústria têm recebido muita atenção nos últimos anos, devido à possibilidade de se tornarem uma fonte alternativa para produção sustentável de produtos químicos e biocombustíveis. Um exemplo disto é o ácido levulínico, produzido industrialmente pela hidrólise ácida da celulose. Ele é uma molécula que contém dois grupos funcionais; uma cetona e um ácido carboxílico. A presença dos diferentes grupos funcionais leva à possibilidade de síntese de vários produtos químicos importantes, como os levulinatos de alquila. Ésteres do ácido levulínico são de particular interesse devido às suas propriedades físico-químicas específicas, já que podem ser usados como aditivos de biocombustíveis e como biolubrificantes. Os ésteres podem ser sintetizados a partir da esterificação do ácido levulínico com álcoois, na presença de catalisadores ácidos minerais. No entanto, a catálise homogênea apresenta desvantagens significativas, como a corrosividade do ácido, que demanda materiais mais resistentes e onerosos nos equipamentos industriais, além da dificuldade de separação do catalisador do produto final. Por esses motivos, a catálise homogênea não é considerada uma solução sustentável para processos em larga escala. A catálise heterogênea apresenta vantagens, como a facilidade de separação do catalisador, e costumam ter maior estabilidade térmica e mecânica, operando por longos períodos sem degradação significativa. Neste trabalho o fosfato de nióbio comercial foi usado como o catalisador ácido na esterificação do ácido levulínico com butanol. Foi realizado um estudo do efeito da temperatura de calcinação do catalisador (sem calcinar, 300 °C e 500 °C) na reação de esterificação do ácido levulínico com butanol à temperatura de 80 °C, relação molar álcool:ácido de 2:1 e tempo de duas horas. A conversão do ácido levulínico com o catalisador calcinado a 300 °C e 500 °C foram inferiores a 16 %. Verificou-se que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador sem calcinar, isto é a conversão do ácido foi de 25 %. Foi feito um planejamento experimental fatorial à três (3) níveis e usou-se como variáveis temperatura da reação e quantidade de catalisador. As reações foram realizadas com tempo total de duas horas retirando-se alíquotas em 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. e a relação molar álcool: ácido foi de 2:1. Os experimentos mostraram que o aumento da temperatura de reação e aumento da quantidade de catalisador levou a um aumento da conversão do ácido em éster. O melhor resultado obtido foi a 120 °C de temperatura reacional, sem calcinar o catalisador e com 2 % m/m de catalisador, alcançou-se conversão de 75,5 % do ácido em éster. O planejamento de experimento mostrou que a variável temperatura é o que mais impacta no rendimento da reação.

Palavras-chave: Ácido levulínico, Fosfato de nióbio, Catálise ácida, Esterificação, Planejamento fatorial

SILVA, Gabriel dos Santos Macedo, **Avaliação do fosfato de nióbio como catalisador na reação de esterificação de derivado de biomassa:** Aplicação do planejamento fatorial completo à 3 níveis na otimização da reação de esterificação, Rio de Janeiro, 2025 Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas) -- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2025

The conversion of biomass and its derivatives into products of industrial interest has received considerable attention in recent years due to the potential of becoming a sustainable alternative source for the production of chemicals and biofuels. One such example is levulinic acid, which is industrially produced by the acid hydrolysis of cellulose. This molecule contains two functional groups: a ketone and a carboxylic acid. The presence of these distinct functional groups allows for the synthesis of several important chemical compounds, such as alkyl levulimates. Esters of levulinic acid are of particular interest due to their specific physicochemical properties, as they can be used as biofuel additives and biolubricants. These esters can be synthesized via esterification of levulinic acid with alcohols in the presence of acidic mineral catalysts. However, homogeneous catalysis presents significant drawbacks, such as the corrosiveness of the acid, which requires more resistant and costly materials in industrial equipment, in addition to the difficulty of separating the catalyst from the final product. For these reasons, homogeneous catalysis is not considered a sustainable solution for large-scale processes. Heterogeneous catalysis offers advantages, such as ease of catalyst separation, and catalysts generally exhibit higher thermal and mechanical stability, operating for extended periods without significant degradation. In this study, commercial niobium phosphate was used as the acid catalyst for the esterification of levulinic acid with butanol. The effect of catalyst calcination temperature (uncalcined, 300 °C, and 500 °C) was studied in the esterification reaction at 80°C, with a molar ratio of alcohol:acid of 2:1 and a reaction time of four hours. The conversion of levulinic acid using catalysts calcined at 300 °C and 500 °C was below 16 %. The best results were obtained with the uncalcined catalyst, achieving a conversion of 25 %. A three-level factorial experimental design was conducted, with reaction temperature and catalyst amount as the variables. Reactions were carried out for two hours, with aliquots collected at 15, 30, 45, 60, 90, and 120 minutes. The molar ratio of alcohol:acid was maintained at 2:1. The experiments showed that increasing the reaction temperature and catalyst amount led to higher conversion of the acid to ester. The best result was obtained at a reaction temperature of 120 °C, with an uncalcined catalyst and 2 wt.% catalyst loading, reaching 75.5 % conversion of the acid to ester. The experimental design indicated that temperature was the variable with the greatest impact on the reaction yield.

Keywords: Levulinic acid, Niobium phosphate, Acid catalysis, Esterification, Factorial design

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina [SANTOS, 2001].....	20
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose.....	20
Figura 3 – Exemplo da estrutura molecular de um tipo de hemicelulose.....	20
Figura 4 – Estruturas moleculares das várias aplicações dos derivados do ácido levulínico. Adaptado de Gautam et al. (2022).....	22
Figura 5 – Estrutura molecular do ácido levulínico.....	23
Figura 6 – Produtos derivados do ácido levulínico. Adaptado de Tabrizi et al., 2019....	24
Figura 7 – Estrutura do fosfato de nióbio (α -NbOPO ₄ 3·H ₂ O) mostrando a coordenação detalhada dentro de uma camada [ZHU; HUANG, 2009].....	31
Figura 8 – Modelo estrutural e propriedades ácidas do fosfato de nióbio. Adaptado de Kang et al, 2021.....	32
Figura 9 – Gráfico da análise termogravimétrica (TGA) do fosfato de nióbio comercial.....	48
Figura 10 – Difratogramas de raios X (DRX) do fosfato de nióbio sem calcinação e calcinado a 300 °C e 500 °C de temperatura.	50
Figura 11 – Espectro de infravermelho do fosfato de nióbio comercial com técnica por pastilha de KBr.....	51
Figura 12 – Espectros de FTIR do material sem calcinar e após calcinação a 300 °C e 500 °C obtidos pelo método ATR.....	52
Figura 13 – Conversão do ácido levulínico em éster empregando-se como catalisador o fosfato de nióbio comercial calcinado a 300 °C, 500 °C e sem calcinar, razão molar 1:2 ácido:álcool, 1% m/m de catalisador, 2 horas de reação, 80 °C de temperatura de reação.	53
Figura 14 – Cromatograma do meio reacional da esterificação do ácido levulínico com butanol.....	55
Figura 15 – Reação de esterificação do ácido levulínico com butanol. Adaptado de Zhao et al, 2020.	56
Figura 16 – Mecanismo proposto da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol. Adaptado de Zhao et al, 2020.....	56
Figura 17 – Espectro de massas do produto formado da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol e a fragmentação proposta.	58

Figura 18 – Espectro de massas do subproduto formado da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol.....	59
Figura 19 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados obtidos na análise de regressão, mostrando a influência relativa da temperatura e da concentração de catalisador sobre a variável resposta. A linha vermelha representa o valor crítico de t ($t_{crítico} = 6,314$) utilizado como referência para identificação de efeitos significativos ao nível de 95% de confiança.....	64
Figura 20 – Gráfico de contorno em 3D representando a influência da temperatura da reação e da concentração do catalisador no rendimento da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol, nas faixas estudadas das variáveis.....	69
Figura 21 – Gráfico de contorno em 2D representando a influência da temperatura da reação e da concentração do catalisador no rendimento da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol nas faixas estudadas das variáveis.....	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado da conversão do ácido levulínico em levulinato de butila com diferentes catalisadores do trabalho de Tejero et al (2016)	29
Tabela 2 – Principais reagentes utilizados durante o trabalho.	40
Tabela 3 – Matriz do modelo com as colunas de 2 e 3, em negrito, representando a matriz do planejamento, acrescido de 2 pontos centrais (PC).	43
Tabela 4 – Propriedades texturais do fosfato de nióbio comercial não calcinado, obtidos por adsorção e dessorção de nitrogênio.	47
Tabela 5 – Resultados da integração das áreas dos picos do cromatograma.	55
Tabela 6 – Valores percentuais obtidos para a conversão em éster em cada combinação dos níveis de temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação.	61
Tabela 7 – Coeficientes do modelo obtidos por regressão linear para a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol a partir dos dados da Tabela 4, sendo b1 a variável concentração de catalisador e b2 a variável temperatura.....	62
Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos com o planejamento experimental, indicando a correlação entre as variáveis e a resposta estudada.....	63
Tabela 9 – Matriz do planejamento fatorial à 3 níveis para a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol com acréscimo de 2 pontos centrais (PC), valores obtidos experimentalmente e a previsão dos mesmos através do modelo, além das diferenças destes 2 últimos (absoluta e relativa).....	65
Tabela 10 – Resultados obtidos a partir do modelo estimado, considerando as variáveis independentes X1 e X2.....	67

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Esquema reacional da conversão do 5-hidroximetilfurfural em ácido levulínico e ácido fórmico.....	16
Esquema 2 – Reação de esterificação de Fischer de ácidos carboxílicos.....	26
Esquema 3 – Mecanismo de reação de esterificação do ácido levulínico com butanol..	27
Esquema 4 – Reação de esterificação do ácido levulínico com butanol.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
5-HMF	5-hidroximetilfurfural
AL	Ácido levulínico
ANOVA	Análise de Variância
ATR	Reflectância Total Atenuada
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas
DL	Folhas secas de oliva
DPP	Bagaço seco peletizado
DRX	Difração de Raio X
DVB	Divinilbenzeno
F	Valor F
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
gl	Graus de liberdade
LAPOCAT	Laboratório de Polímeros e Catálise
LB	Levulinato de butila
LH	Levulinato de hexila
MQ	Média dos quadrados
MSR	Metodologia de superfície de resposta
OMW	Águas residuais de moinho
OVP	Bagaço de oliva
PBB	Planejamento experimental de Box-Behnken
PC	Ponto central
p-LB	Pseudo levulinato de butila

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Rpm	Rotações por minuto
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SQ	Soma dos quadrados
TGA	Termogravimetria

Sumário

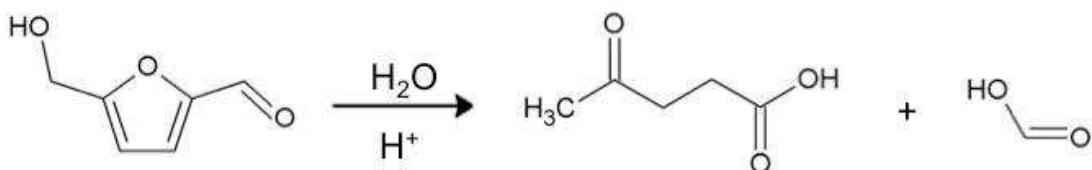
1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1.	Objetivos gerais.....	18
2.2.	Objetivos específicos	18
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1.	Biomassa	19
3.2.	Principais produtos da biomassa lignocelulósica.....	20
3.3.	Ácido levulínico e derivados.....	23
3.4.	Esterificação de ácidos carboxílicos	25
3.5.	Mecanismo da reação de esterificação com ácidos minerais	26
3.6.	Esterificação via catalise heterogênea.....	28
3.7.	Fosfato de Nióbio (NbOPO ₄)	30
3.8.	Esterificação de ácidos carboxílicos catalisada por compostos de nióbio	35
3.9.	Aplicação dos ésteres de ácidos carboxílicos.....	36
3.10.	Planejamento de experimentos.....	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1.	Materiais.....	40
4.2.	Metodologia	40
4.2.1.	Caracterização do fosfato de nióbio por espectroscopia na região do infravermelho.....	40
4.2.2.	Caracterização do fosfato de nióbio por adsorção e dessorção de nitrogênio...	40
4.2.3.	Análise Termogravimétrica.....	41
4.2.4.	Difração de raios X (DRX)	41
4.2.5.	Estudo da temperatura de calcinação do catalisador.....	42
4.2.6.	Planejamento Fatorial Completo a 3 níveis	42
4.2.6.1.	Validação do modelo	43
4.2.6.2.	Avaliação dos coeficientes do modelo	43
4.2.6.3.	Aplicação da metodologia da superfície de resposta (MSR).....	44
4.2.7.	Procedimento experimental para a reação de esterificação.....	45
4.2.8.	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM).....	45
4.2.9.	Cálculo de rendimento	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1.	Caracterização do fosfato de nióbio comercial	46
5.1.1.	Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	46

5.1.2.	Análise termogravimétrica	48
5.1.3.	Difração de Raio X (DRX)	50
5.1.4.	Espectroscopia no Infravermelho.....	51
5.2.	Avaliação catalítica	53
5.3.	Planejamento experimental	60
5.3.1.	Resultados dos rendimentos obtidos com os experimentos propostos pelo planejamento experimental usado.	60
5.3.2.	Cálculo dos coeficientes do modelo.....	62
5.3.3.	Análise de variância (ANOVA)	63
5.3.4.	Gráfico de Pareto.....	64
5.3.5.	Avaliação da adequação do modelo.....	65
5.3.6.	Metodologia de superfície de Resposta (MSR)	67
5.3.6.1.	Matriz de previsão	67
6.	CONCLUSÃO	72
7.	REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

A matéria prima lignocelulósica tem sido considerada uma matéria-prima interessante para a obtenção de combustíveis e produtos químicos [REQUEJO et al, 2011]. Um dos produtos obtidos durante a reação de conversão da lignocelulose é o álcool furfúlico, que é um produto obtido da hidrogenação seletiva do furfural (Esquema 1) [LANGE et al, 2012]. O álcool furfúlico é um bloco de construção importante para a produção do ácido levulínico e levulinato de etila, que são reagentes importantes para a obtenção de combustíveis e biolubrificantes [MALDONADO et al, 2012; GAUTAM et al., 2022].

Esquema 1: Esquema reacional da conversão do 5-hidroximetilfurfural em ácido levulínico e ácido fórmico.



O ácido levulínico apresenta em sua estrutura um grupo carbonila de cetona e um grupo ácido carboxílico que o torna altamente reativo para a síntese de vários compostos orgânicos de interesse para a indústria química. Podemos citar como exemplo a γ -valerolactona, o ácido δ -aminolevulínico, os ésteres de alquila entre outros [HUBER et al., 2006; MIKA et al., 2018; BADGUJAR et al., 2020; GALLETTI et al., 2020; DUTTA e BHAT, 2021; YAN et al., 2023, COSTA et al., 2024]. Os ésteres podem ser obtidos a partir da reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois na presença de um catalisador ácido. As principais aplicações dos ésteres são como fragrâncias, solventes, plastificantes, biolubrificantes, além de aditivos para diesel e biodiesel [DÉMOLIS et al., 2014; NANDIWALE et al., 2014; APPATURI et al., 2022].

O uso de óleos lubrificantes provenientes de matéria – prima não renovável cria vários problemas ambientais como poluição do ar, solos entre outros [LIU et al, 2013].

O desenvolvimento de lubrificantes provenientes de fontes renováveis, biodegradável e ambientalmente amigável tem aumentado nos últimos anos [SALIMON

et al., 2010]. A hidrólise de óleos vegetais e gorduras animais [KUMAR e SHARMA, 2008] geram ácidos graxos que são esterificados com álcoois de cadeia longa (C8 a C14) e têm sido empregados como biolubrificantes [NANDIWALE et al., 2014]. Entretanto os ésteres de ácidos graxos apresentam algumas desvantagens como a baixa estabilidade oxidativa [SALIMON et al., 2010]. Estudos com o levulinato de etila mostraram que é possível extrair constituintes de baixa viscosidade de óleos minerais levando a uma melhoria das características deste último [FERNANDES et al., 2012]. Desta forma os levulinatos de alquila podem ser usados como biolubrificantes provenientes de matéria-prima renováveis, não tóxicos, em substituição aos lubrificantes de matéria-prima não renovável.

Entretanto na reação de obtenção do levulinato de etila pode haver a competição entre a reação de cetalização e esterificação. O álcool pode reagir com a carbonila da cetona resultando na formação de um cetal ou pode reagir com a parte ácida da molécula resultando em um éster. Além disso, as duas reações podem acontecer simultaneamente [AMARASEKARA e ANIMASHAUN, 2016]. É relatada também a formação de éter no meio reacional na reação de esterificação de ácido levulínico com butanol devido à reação de eterificação do álcool [TEJERO et al., 2016]. Alguns autores relatam que pode ocorrer a formação de uma lactona durante a esterificação do ácido levulínico com álcoois [ZHAO et al, 2020].

Os ésteres do ácido levulínico podem ser obtidos pela reação do ácido levulínico com álcoois em meio homogêneo, catalisada por ácidos como o ácido sulfúrico. Entretanto, a catálise ácida homogênea apresenta limitações relacionadas à corrosão de equipamentos, utilização de reagentes tóxicos e ainda à geração de resíduos básicos, resultantes do processo de neutralização, que são corrosivos e tóxicos ao meio ambiente. Na catalise heterogênea, reagentes e catalisadores se encontram em fases distintas, ou seja, o catalisador pode ser facilmente retirado do meio reacional e reutilizado em outros ciclos catalíticos, minimizando os resíduos gerados. [MOREIRA et al., 2022]

Vários trabalhos de revisão sobre a reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois, citam o uso de catalisadores como as zeólicas, resinas sulfônicas, sílicas mesoporosas contendo grupos sulfônicos, catalisadores à base de nióbio, entre outros [ZHAO et al., 2020; BADGUJAR et al., 2020; NANDIWALE et al., 2014; MOREIRA et al., 2022].

Catalisadores de nióbio como óxido de nióbio e o fosfato de nióbio tem sido relatado na literatura como um catalisador interessante para a transformação de derivados de biomassa como na obtenção do ácido levulínico e em reações de esterificação de ácidos graxos devido a sua excelente atividade catalítica, estabilidade e tolerância à água KANG et al., 2021]. O fosfato de nióbio tem apresentado melhores resultados que o óxido de nióbio devido a maior estabilidade térmica e acidez [BASSAN et al., 2013; KANG et al. 2021]. Além disso uma das maiores reservas de nióbio no mundo está no Brasil [BRUZIQUESIA et al., 2019].

Sendo assim, neste trabalho foi realizado o estudo da atividade catalítica do fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido levulínico com butanol, para obtenção do levulinato de butila, usando como ferramenta de otimização o planejamento experimental fatorial completo a 3 níveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficácia do uso do fosfato de nióbio comercial como catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico com butanol e otimizar a reação de esterificação de forma a aumentar a conversão do ácido levulínico em levulinato de butila.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar o fosfato de nióbio comercial por espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica, adsorção e dessorção de nitrogênio, DRX;
- Avaliar a atividade do fosfato de nióbio comercial na reação de esterificação submetido à calcinação nas temperaturas de 300 °C, 500 °C e sem calcinar;
- Estudar o impacto da mudança de temperatura e massa de catalisador no rendimento da reação de esterificação, através da aplicação de um planejamento de experimentos, e definir as melhores condições para a reação de esterificação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Biomassa

A biomassa tem sido muito estudada para a geração de energia, e até mesmo para a obtenção de derivados interessantes com potencial significativo para substituir produtos de origem fóssil e contribuir para a sustentabilidade energética e a redução da emissão de gases de efeito estufa. O dióxido de carbono (CO_2) emitido quando a biomassa é queimada é contrabalanceado pela quantidade de CO_2 absorvido durante o cultivo desta. Ou seja, o CO_2 liberado na queima é igual à quantidade de CO_2 absorvido pela biomassa durante o plantio [GOLDEMBERG, 2009].

As alterações climáticas, a segurança energética e a segurança alimentar são as questões mais urgentes que impulsionam a procura de uma matéria-prima substituta para a produção de biocombustíveis, produtos bioquímicos e bioenergia, tanto a nível regional quanto nacional [GOLDEMBERG, 2009].

A biomassa é composta por celulose, hemicelulose, lignocelulose e uma pequena fração de matéria inorgânica [AHORSU et al., 2018]. De acordo com a Agência Internacional de Energia, biomassa é definida como qualquer matéria orgânica proveniente de fontes biogênicas¹ e disponível de forma renovável, incluindo animais, plantas, resíduos agrícolas, algas, entre outros.

A lignocelulose é amplamente reconhecida como uma das fontes mais importantes de biomassa para a produção de biocombustíveis e produtos químicos [ZHANG, 2008]. A lignina, componente da lignocelulose, é um polímero tridimensional formado por estruturas de derivados de fenol (Figura 1). Portanto, a lignina é considerada fonte de moléculas aromáticas. Já a celulose e a hemicelulose são polímeros compostos de glicose ou de diferentes unidades de carboidratos (Figuras 2 e 3).

As ligninas são polímeros complexos que variam entre as biomassas por conterem diferentes proporções de unidades estruturais: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S). Essa composição influencia diretamente as propriedades físico-químicas da lignina, como solubilidade, reatividade e resistência à degradação [BOERJAN et al., 2003; RALPH et al., 2004; SANTOS, 2001]

¹ Fontes naturais de emissão de substâncias, sejam elas orgânicas ou inorgânicas, que resultam de processos biológicos e atividades de organismos vivos, como plantas, animais e microrganismos [UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2025].

Figura 1: Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina [SANTOS, 2001].

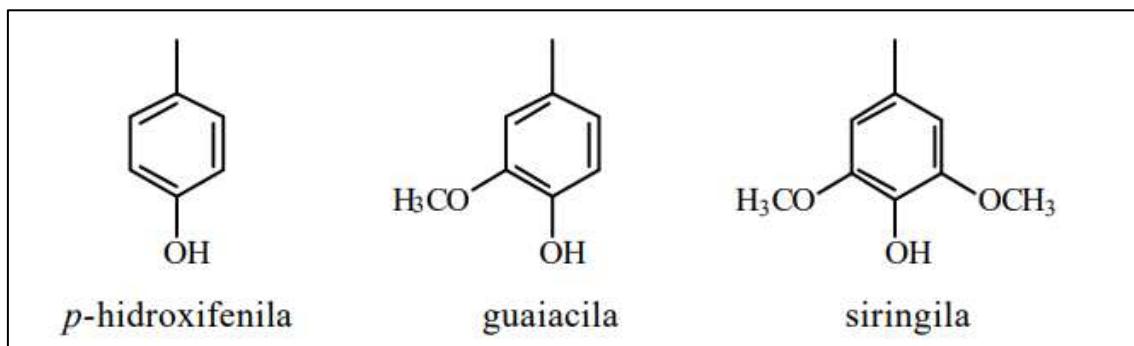


Figura 2: Estrutura molecular da celulose.

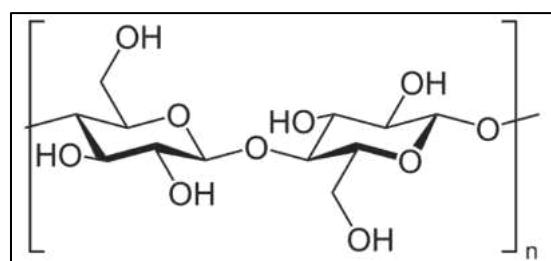
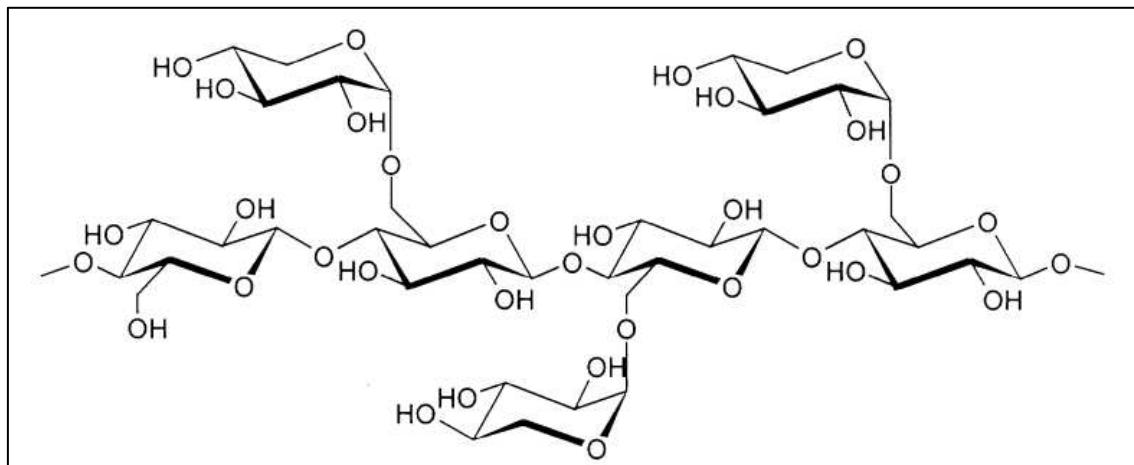


Figura 3: Exemplo da estrutura molecular de um tipo de hemicelulose.



3.2. Principais produtos da biomassa lignocelulósica

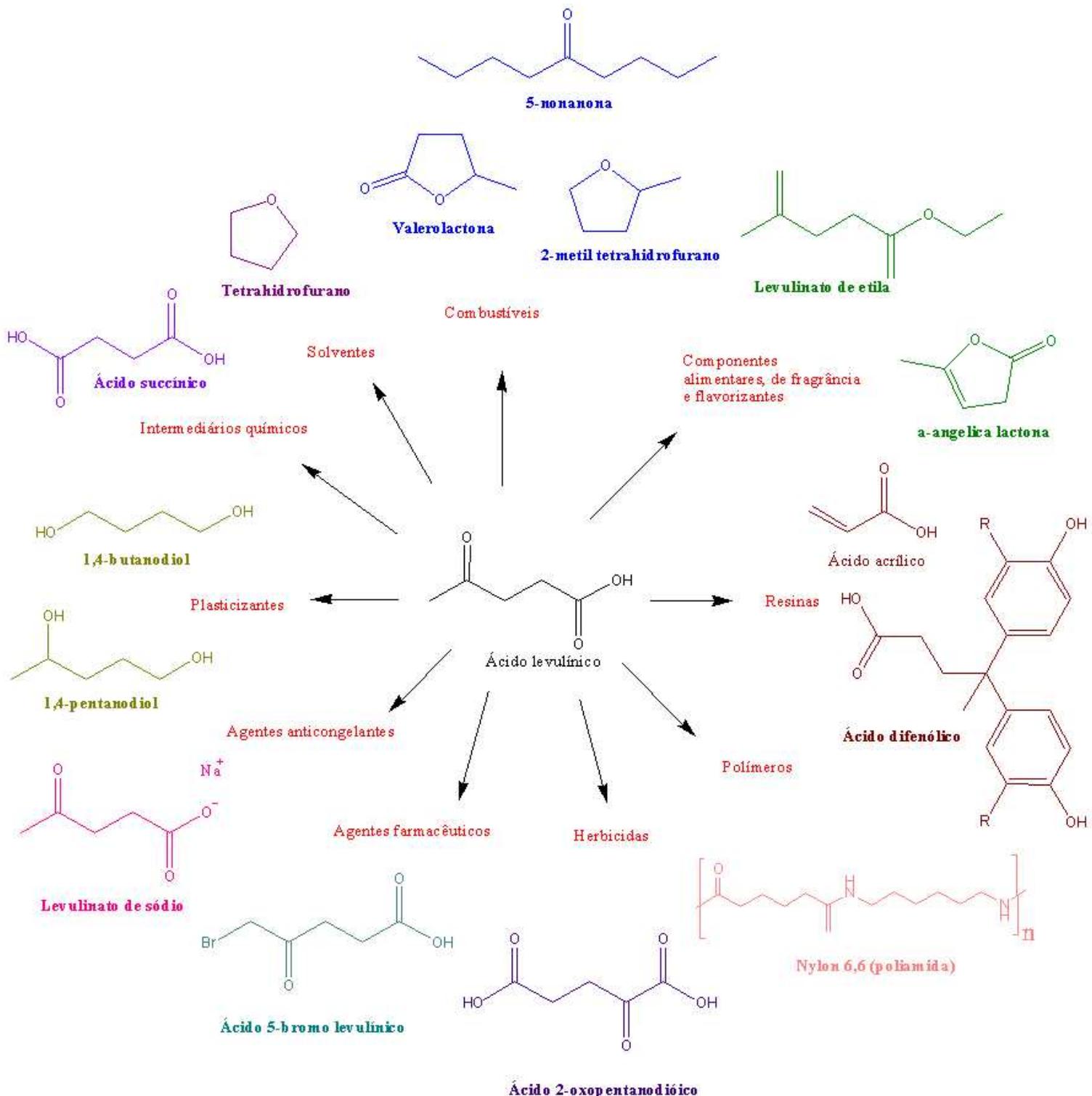
Devido à abundante reserva de biomassa lignocelulósica no mundo, o desenvolvimento em larga escala de combustíveis da biomassa lignocelulósica tem a vantagem de aliviar a pressão energética mundial e promover a conservação de energia e

a redução de emissões de gases tóxicos. Além disso, seu uso agrega valor à resíduos industriais e agrícolas que eram descartados de forma incorreta [REQUEJO et al., 2011].

A conversão de biomassa e seus principais produtos tem recebido muita atenção nos últimos anos devido à possibilidade de se tornar uma fonte alternativa para produção sustentável de combustível e de produtos químicos.

Na literatura são abordadas diversas aplicações do ácido levulínico que podem ser empregadas em diversas áreas da indústria; farmacêutica, química, agricultura, de alimentos e de cosméticos. Um exemplo de produto derivado do ácido levulínico são os levulinatos de alquila, que apresentam interesse na área de polímeros, perfumes e flavorizantes (Figura 4) [FERNANDES et al., 2012; GAUTAM et al., 2022].

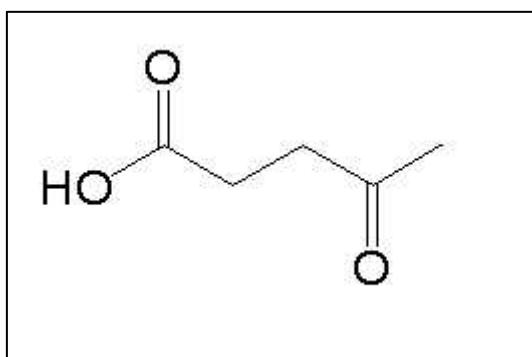
Figura 4: Estruturas moleculares das várias aplicações dos derivados do ácido levulínico.
Adaptado de Gautam et al. (2022).



3.3. Ácido levulínico e derivados

O ácido levulínico é uma molécula que apresenta grande potencial para a produção de compostos fundamentais para diversos segmentos industriais (Figura 5). É uma molécula que pode ser obtida através da hidrólise ácida da celulose e que contém dois grupos funcionais, uma cetona e um ácido carboxílico, o que o torna uma molécula versátil para a síntese de vários produtos químicos orgânicos, contribuindo para dar maior valor agregado a resíduos agrícolas e para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado dos resíduos. Ademais, tem se destacado devido sua alta versatilidade e a possibilidade do seu uso como material de partida de diversos compostos fundamentais, como solventes, flavorizantes, plastificantes, aditivos de combustível e até mesmo biocombustível [DÉMOLIS et al., 2014; NANDIWALE et al., 2014; APPATURI et al., 2022].

Figura 5: Estrutura molecular do ácido levulínico.

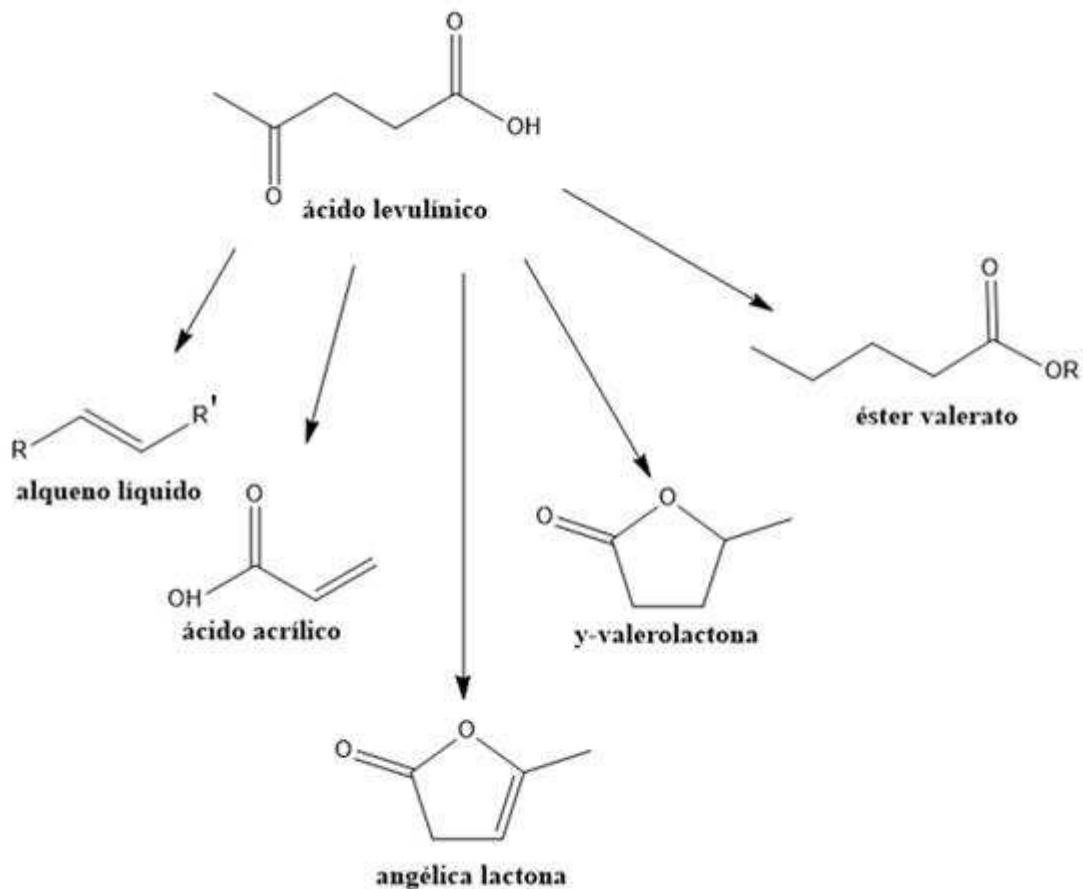


Segundo o *Business Research Insights* (2024) dados do mercado global do ácido levulínico mostram que em 2022 este composto movimentou cerca de US\$ 238,5 milhões, e especialistas prevêem que o mercado deve atingir US\$ 694 milhões até 2031.

Levulinatos de aquila foram avaliados como um bom aditivo para biodiesel [JOSHI et al, 2011]. O levulinato de butila contribui para a diminuição da pressão de vapor e ajuda a manter o ponto de congelamento da mistura com diesel abaixo de -60 °C. Além disso, este éster melhora a lubricidade e diminui a emissão de partículas na mistura. No entanto, seu principal problema é o baixo número de cetano, o que restringe sua utilização em maiores quantidades no diesel [DÉMOLIS et al, 2014; TEJERO et al, 2016].

Na Figura 6 é possível observar os principais produtos sintetizados a partir do ácido levulínico.

Figura 6: Produtos derivados do ácido levulínico. Adaptado de Tabrizi et al., 2019.



O éster valerato (valerato de alquila, pentanoato de alquila) pode ser utilizado como combustível oxigenado ou solvente verde, recebendo atenção por sua biodegradabilidade e emissões reduzidas [ZHANG et al., 2016].

A γ -valerolactona (GVL), obtida por hidrogenação catalítica do ácido levulínico ou seus ésteres, é considerada uma molécula plataforma renovável, empregada como solvente ecológico, aditivo de combustíveis e precursor para combustíveis e polímeros [ZHAO et al., 2013; XU et al., 2020].

Além disso, GVL pode ser convertida em alquenos líquidos (como buteno ou penteno), que servem como intermediários para combustíveis ou como matérias primas para plásticos e lubrificantes, via craqueamento catalítico [XU et al., 2020].

A α -angelica lactona, derivada da desidratação da GVL, é destacada como intermediária para a síntese de compostos bioativos, fragrâncias e polímeros funcionais, com aplicações promissoras como precursor em reações químicas altamente funcionais [LIMA et al., 2018].

O ácido acrílico, fonte essencial na indústria de polímeros, pode ser obtido a partir de derivados de biomassa, inclusive através do ácido levulínico, via rotas oxidativas ou biotecnológicas, sendo amplamente utilizado em tintas, resinas, adesivos e superabsorventes [HERMENS et al., 2022].

Por fim, os alquenos líquidos derivados da quebra da GVL (como buteno e penteno) são ideais como intermediários petroquímicos renováveis, aplicáveis na produção de combustíveis líquidos e materiais poliméricos [XU et al., 2020].

3.4. Esterificação de ácidos carboxílicos

A reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois ocorre com uso de diferentes catalisadores, como ácidos minerais (catálise homogênea) ou sólidos ácidos (catálise heterogênea). A reação mais comumente estudada é a esterificação de Fischer, que é favorecida pela presença de um ácido de Brønsted-Lowry como catalisador; o ácido sulfúrico é um dos mais utilizados [OLIVEIRA et al., 2014]. De forma a deslocar a reação no sentido da formação do produto, usa-se um solvente como o tolueno, que forma azeotropo com a água. A utilização de um aparelho Dean-Stark, que remove a água formada durante a reação, desloca o equilíbrio para a formação do éster e resulta na redução do tempo de reação de duas horas para 40 minutos [OLIVEIRA et al., 2014].

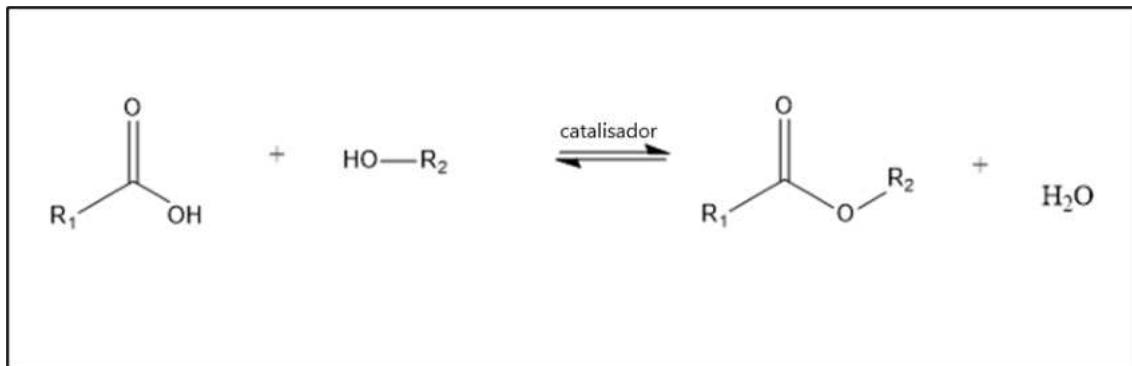
Embora os rendimentos em éster apresentem valores acima de 90% e os tempos reacionais sejam reduzidos, a metodologia com o emprego de Dean-Stark apresenta desvantagens devido à possibilidade do uso de solventes aromáticos como benzeno e tolueno, que são prejudiciais ao ambiente e à saúde humana. A função principal desse solvente é facilitar a remoção contínua da água mesmo em baixas concentrações, uma vez que a mistura azeotrópica apresenta ponto de ebulição inferior ao da água pura, permitindo que a reação ocorra a temperaturas mais moderadas e controladas. Além disso, a presença do solvente auxilia na homogeneização da mistura reacional, evita

superaquecimento e possibilita que os vapores se condensem no coletor do Dean-Stark, onde o solvente e a água se separam em duas fases distintas, facilitando a retirada seletiva da água. Como alternativa, o aparelho Dean-Stark pode ser utilizado em sistemas livres de solvente, desde que a reação seja conduzida a temperaturas suficientemente elevadas para permitir a ebulação da mistura reacional e a subsequente remoção da água do meio reacional. Essa abordagem reduz o uso de solventes tóxicos e favorece processos mais sustentáveis, alinhados aos princípios da química verde [OLIVEIRA et al., 2014].

Existem alternativas mais sustentáveis, alinhadas aos princípios da Química Verde, como o uso de sólidos ácidos para catálise heterogênea, tais como a resina sulfônica Amberlyst 35 e a argila montmorilonita [OLIVEIRA et al., 2014]. Esses catalisadores oferecem vantagens em relação ao ácido sulfúrico, como a facilidade na separação e recuperação após a reação, além de reduzir os impactos ambientais com a redução de resíduos [MOREIRA et al., 2022].

A reação de esterificação de ácidos carboxílicos está representada no Esquema 2.

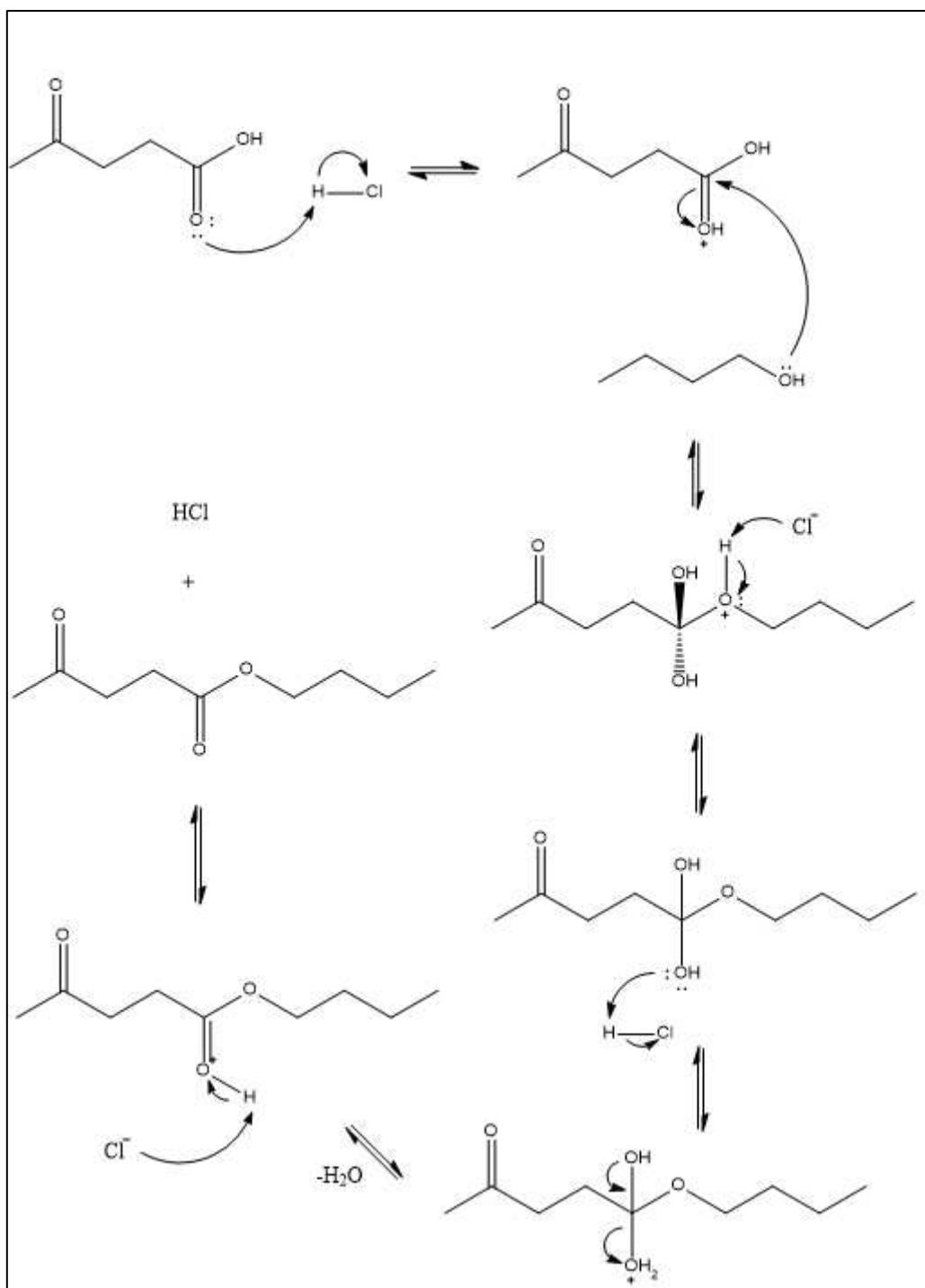
Esquema 2: Reação de esterificação de Fischer de ácidos carboxílicos



3.5. Mecanismo da reação de esterificação com ácidos minerais

O mecanismo da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol via catálise com ácido mineral está representado no Esquema 3.

Esquema 3: Mecanismo de reação de esterificação do ácido levulínico com butanol.



Na literatura, há poucos estudos sobre a esterificação do ácido levulínico utilizando catálise homogênea [MOREIRA et al., 2022]. Este método apresenta algumas desvantagens em comparação com a catálise heterogênea: o catalisador não pode ser reutilizado, e o processo de separação e purificação do éster formado é mais complicado. Além disso, os ácidos geralmente usados (como o ácido sulfúrico, ácido p-

toluenossulfônico e ácido metanossulfônico) são altamente corrosivos para os equipamentos. Devido a esses desafios, a catálise heterogênea tem recebido mais atenção.

3.6. Esterificação via catálise heterogênea

Apesar dos catalisadores homogêneos apresentarem uma taxa de conversão maior, a catálise heterogênea tem se destacado como uma abordagem eficiente para a esterificação devido às suas vantagens, como facilidade de separação dos catalisadores, maior estabilidade térmica, é mais sustentável, gera menos resíduo e a possibilidade de reutilizar o catalisador [RUPLO, 2022]. Um catalisador heterogêneo é aquele que se encontra em uma fase física distinta dos reagentes, geralmente sólido enquanto os reagentes estão em fase líquida ou gasosa. A reação ocorre na superfície do catalisador, onde os reagentes são adsorvidos, reagem e, em seguida, os produtos são dessorvidos. Essa característica facilita a separação do catalisador dos produtos após a reação, permitindo sua reutilização e contribuindo para a sustentabilidade do processo [CORDEIRO et al., 2011].

Os catalisadores sólidos ácidos são amplamente utilizados na esterificação devido à sua capacidade de fornecer sítios ácidos necessários para a reação. Dentre os mais estudados estão as zeólitas, resinas de troca iônica e óxidos metálicos [CIDREIRA et al, 2018].

Fernandes e colaboradores (2012) avaliaram diferentes catalisadores sólidos ácidos na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol para a produção de levulinato de etila; um biolubrificante miscível com diesel. Os catalisadores analisados incluem zeólitas (HUSY, HBEA, HMOR, HZSM-5, HMCM-22) e óxidos sulfatados (SO_4/SnO_2 , SO_4/ZrO_2 , SO_4/TiO_2 , $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$), além de uma resina sulfônica comercial (Amberlyst-15). Na reação catalisada pela resina Amberlyst-15 obteve-se a maior conversão de ácido levulínico (54 %) devido à sua elevada acidez total; na reação catalisada por SO_4/SnO_2 obteve-se conversão de 44 %, destacando-se dentre os óxidos sulfatados; SO_4/TiO_2 e SO_4/ZrO_2 levaram a conversões de 40 % e 9 %, respectivamente; com o $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ alcançou-se conversão de 14 %.

Tejero e colaboradores (2016) estudaram a síntese de levulinato de butila por meio da esterificação do ácido levulínico com butanol, utilizando como catalisador um

conjunto de resinas de troca iônica ácida. Os experimentos foram realizados a 80°C de temperatura reacional, razão molar ácido:álcool 1:3 e 0,8 % m/m de catalisador. A Tabela 1 apresenta os resultados da conversão do ácido levulínico em levulinato de butila na presença dos diferentes catalisadores, isto é, de resinas sulfônicas.

A reação de esterificação do ácido levulínico com butanol está representada na Esquema 4.

Esquema 4: Reação de esterificação do ácido levulínico com butanol.

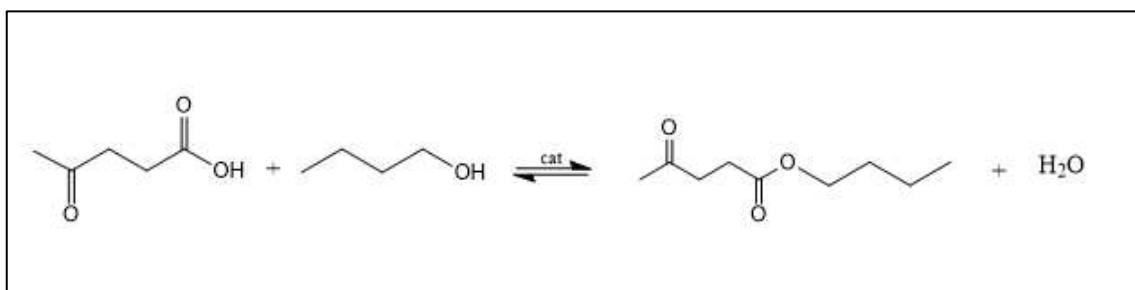


Tabela 1: Resultado da conversão do ácido levulínico em levulinato de butila com diferentes catalisadores do trabalho de Tejero et al (2016).

Catalisador	% Conversão	% Conversão	% Conversão
	(em 2h)	(em 4h)	(em 8h)
Amberlyst 46	-	45,7	63,9
Amberlyst 15	39,3	52,7	69,8
Amberlyst 35	40,5	55,0	70,9
Amberlyst 16	41,2	55,7	74,9
Amberlyst 36	46,7	59,7	78,1
Amberlyst 39	54,9	72,2	86,6
Amberlyst 70	46,8	62,8	81,0
Dowex 50Xx8	48,2	63,3	81,3
CT-224	61,0	77,4	90,6
Dowex 50Xx4	66,8	82,5	92,4
Dowex 50Xx2	71,8	86,3	93,6

Os autores concluíram que a resina Dowex 50X2 levou aos melhores resultados devido ao baixo teor de divinil-benzeno (DVB) no polímero que aumenta o acesso dos reagentes aos sítios ácidos [TEJERO et al. 2016]

Tabrizi e colaboradores (2019) estudaram a síntese de levulinato de hexila (LH) a partir da esterificação do ácido levulínico (AL) com hexanol na presença de um catalisador ácido, isto é, uma sílica mesoporosa funcionalizada com grupos propilsulfônico (SBA-15-Pr-SO₃H). A esterificação foi conduzida em um balão de fundo redondo munido de condensador, utilizando 0,17 g do catalisador, uma razão molar AL:1-hexanol de 1:3, temperatura de 140 °C e tempo de reação de 8 horas. Sob essas condições o rendimento de levulinato de hexila atingiu 94%. Os autores concluíram que temperaturas mais altas ou maior quantidade de álcool reduzem o rendimento devido à formação de água e possível inibição dos sítios catalíticos ativos.

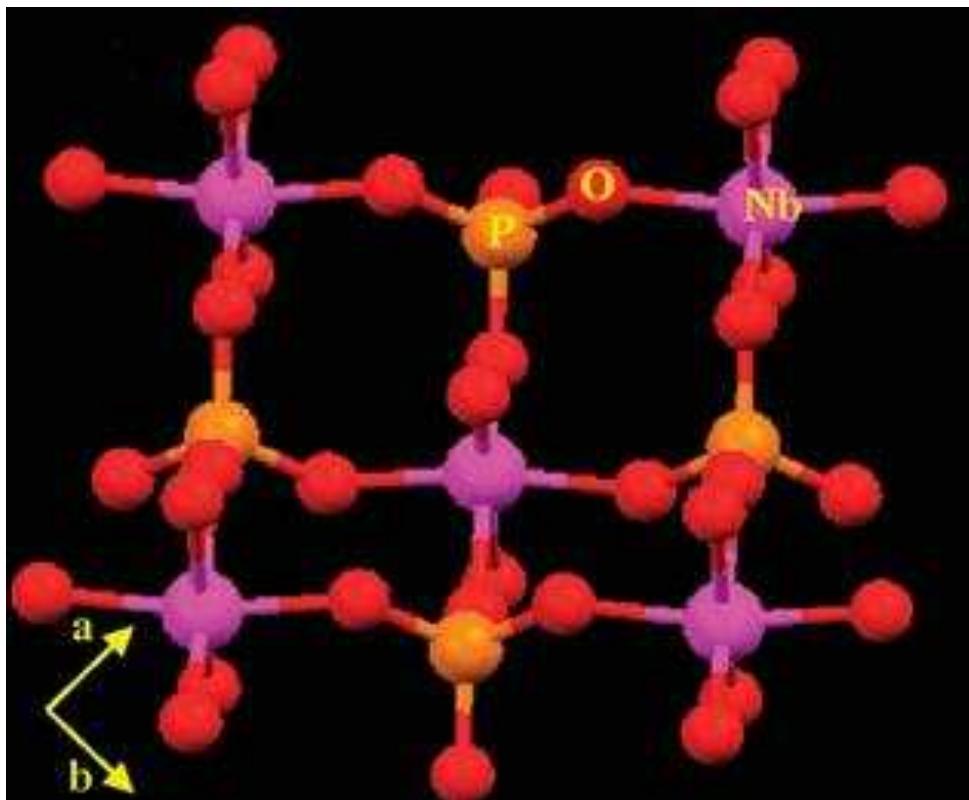
3.7. Fosfato de Nióbio (NbOPO₄)

O nióbio é um elemento químico que tem despertado grande interesse na ciência dos materiais devido às suas propriedades únicas e versatilidade em diversas aplicações. Uma das formas em que o nióbio tem se mostrado particularmente útil é na forma de fosfato de nióbio (NbOPO₄), sendo amplamente estudado como catalisador em diversas reações químicas, destacando-se por sua alta atividade catalítica e estabilidade térmica [ZIOLEK; SOBCZAK, 2017].

O fosfato de nióbio é conhecido por suas excelentes propriedades físicas e químicas, que o tornam um material promissor para aplicação em catálise. Este composto possui uma estrutura cristalina que facilita a dispersão de átomos ativos na superfície do catalisador, aumentando a área superficial disponível para as reações químicas [KANG et al., 2021]. Sua composição química básica é NbOPO₄. O fosfato de nióbio apresenta estrutura lamelar e cada camada apresenta octaedros de NbO₆ conectados a 4 tetraedros de PO₄ no plano equatorial. Um dos grupos axiais no octaedro é um grupo Nb=O e outro ligante axial é uma molécula de água diretamente ligada ao centro metálico. As camadas são eletricamente neutras e ligadas por ligação hidrogênio (Figura 7). Esta estrutura permite que o fosfato de nióbio exiba tanto acidez de Brønsted quanto acidez de Lewis, o que é fundamental para sua função como catalisador em várias reações químicas (Figura 8) [KANG et al., 2021].

A Figura 7 apresenta a estrutura da coordenação detalhada do fosfato de nióbio [ZHU et al, 2009].

Figura 7: Estrutura do fosfato de nióbio (α -NbOPO₄ 3·H₂O) mostrando a coordenação detalhada dentro de uma camada [ZHU; HUANG, 2009].

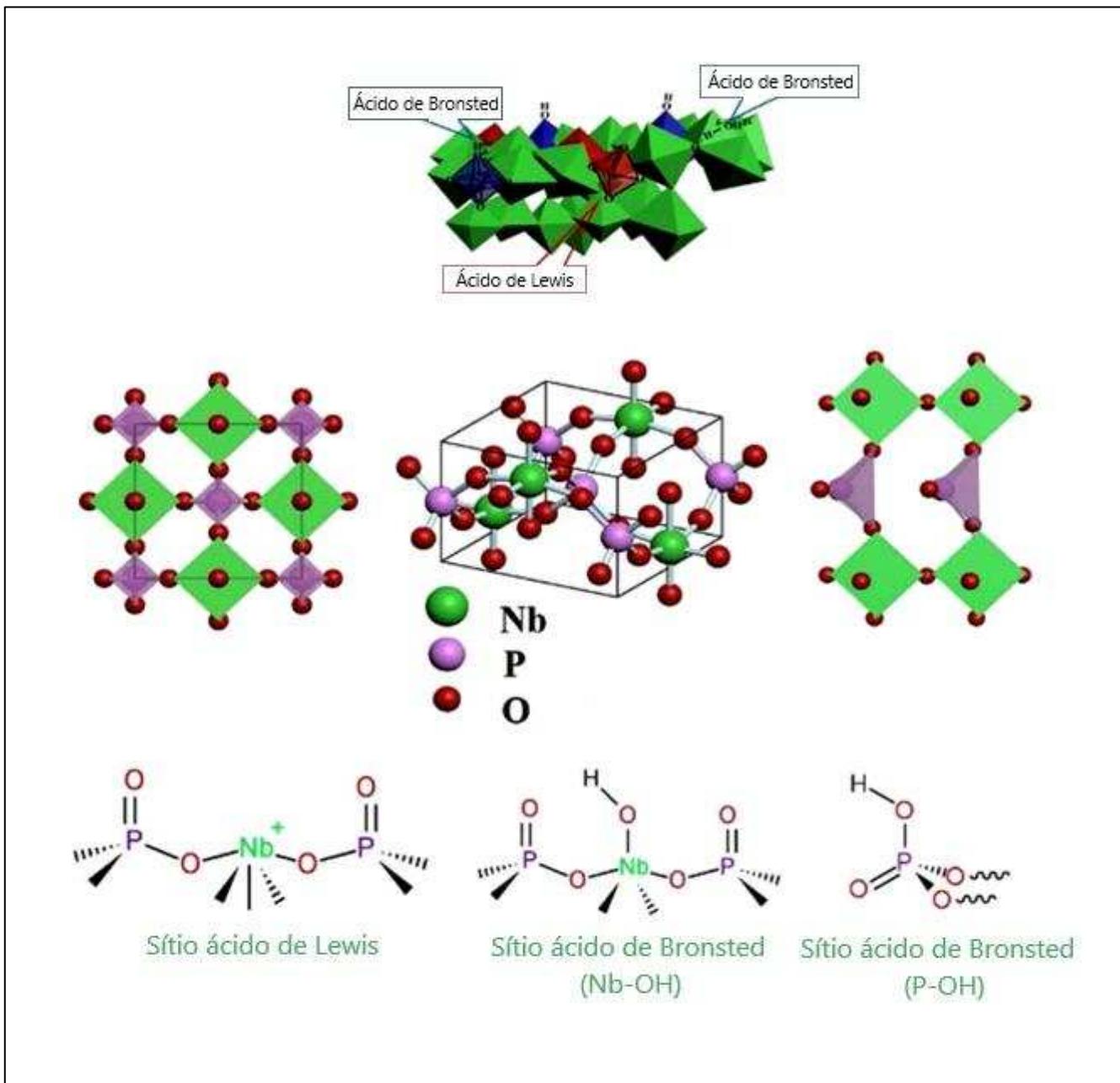


Na figura, a e b representam eixos de coordenação.

Uma das principais características do fosfato de nióbio é sua forte acidez. A presença de sítios ácidos de Brønsted permite que ele atue como doador de prótons, enquanto os sítios ácidos de Lewis permitem a coordenação com pares de elétrons livres. Esta combinação de sítios ácidos faz com que o fosfato de nióbio seja eficaz em catalisar reações que envolvam mecanismos ácido-base [TANABE, 2003].

A Figura 8 representa os sítios ácidos de Lewis e Brønsted do fosfato de nióbio.

Figura 8: Modelo estrutural e propriedades ácidas do fosfato de nióbio. Adaptado de Kang et al, 2021.



O fosfato de nióbio também é conhecido por sua excelente estabilidade térmica, o que o torna adequado para reações que ocorrem em altas temperaturas. Isso é particularmente vantajoso em processos industriais nos quais a estabilidade do catalisador é crucial para a eficiência e economia do processo [KANG et al, 2021]. Além disso, a

resistência à desativação por envenenamento ou desidratação torna o fosfato de nióbio uma escolha durável para aplicações catalíticas de longo prazo.

Ao contrário de muitos outros catalisadores, os catalisadores à base de nióbio mantêm sua atividade na presença de água, que muitas vezes está presente nos processos de conversão de biomassa [FLAMBARD et al., 2007]. Esses catalisadores podem ser facilmente recuperados e reutilizados com perdas inferiores a 10 - 15% em relação à sua atividade inicial, reduzindo o custo total do processo. Além disso, o uso de catalisadores sólidos de nióbio reduz a necessidade do uso de ácidos líquidos corrosivos, minimizando os riscos ambientais e simplificando a purificação dos produtos [TANABE, 2003].

Uma das primeiras referências relacionadas à síntese de fosfato de nióbio foi realizada em 1951 por Hahn. O autor queria investigar a formação e as propriedades dos fosfatos de nióbio e tântalo; compostos inéditos naquela época. Partiram de uma solução de hexaniobato de potássio e excesso de ácidos fosfórico e nítrico e digestão em banho-maria quente, até a precipitação completa. Após a precipitação, pentóxido de nióbio recém precipitado foi dissolvido em ácido oxálico e a solução foi tratada com excesso de ácidos fosfórico e nítrico. Em seguida, foi feita a dissolução da solução anterior com ácido fluorídrico, seguida pela neutralização por hidróxido de amônio. Por fim, foi adicionado excesso de ácido fosfórico concentrado seguido de calcinação a 1000 °C. Os sólidos resultantes apresentaram padrões de difração de raios X diferentes daqueles obtidos para o pentóxido de nióbio e ácido fosfórico calcinados na mesma temperatura. A análise revelou uma proporção molar de Nb₂O₅:P₂O₅ de 1:1, confirmando a fórmula NbOPO₄ [HAHN, 1951].

Em 1993, Cantero e colaboradores reagiram o fosfato de nióbio com hidrazina e obtiveram um sólido amorfo com alta estabilidade térmica. De acordo com os autores, a hidrazina é liberada acima de 600°C e é obtido o fosfato de nióbio amorfo livre de cátions interferentes (K⁺ e Na⁺) presentes em outras rotas de síntese [CANTERO et al, 1993].

Armaroli e colaboradores (2000) avaliaram os sítios ácidos de vários catalisadores à base de nióbio. O fosfato de nióbio comercial (ADF/25) apresentou área específica de 180 m²/g sem calcinar e de 150 m²/g calcinando a 255°C. Os autores avaliaram também a acidez do catalisador pela técnica Espectroscopia no Infravermelho por Adsorção de Acetonitrila (FT-IR com adsorção de CH₃CN) e identificaram que os sítios de Brönsted são atribuídas às hidroxilas ligadas ao fósforo, que são mais ácidas, e ao nióbio. O fosfato

de nióbio facilitou a desidratação da frutose em 5-hidroximetil-2-furaldeído, apresentando boa seletividade e desempenho [ARMAROLI et al., 2000].

Em 2001 o fosfato de nióbio foi avaliado no processo de descarboxilação de ácidos carboxílicos por Reguera. O fosfato de nióbio utilizado, ADF/28 apresentou área específica de $119 \text{ m}^2/\text{g}$, força ácida superior à do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e melhor conversão e seletividade na descarboxilação [REGUERA et al., 2001].

Em 2009, Zhu e Huang publicaram um estudo detalhado sobre o processo de desidratação do fosfato de nióbio em camada utilizando RMN no estado sólido de ^{93}Nb , juntamente com técnicas complementares como difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e RMN de ^{31}P . No estudo, eles demonstraram que o NbOPO_4 apresenta uma estrutura em camadas composta por octaedros de NbO_6 , conectados a tetraedros de fosfato no plano equatorial, formando camadas eletricamente neutras mantidas por ligações de hidrogênio (Figura 9, p. 32). Essas características estruturais, combinadas com as propriedades de intercalação, tornam os fosfatos de nióbio excelentes candidatos para aplicações catalíticas. O estudo revelou que o fosfato de nióbio possui grande capacidade de intercalar compostos orgânicos, como aminas e álcoois, o que reforça seu potencial catalítico. Além disso, Zhu e Huang identificaram quatro fases distintas durante o processo de desidratação (tri-hidratada, di-hidratada, mono-hidratada e anidra), cada uma com propriedades estruturais específicas que foram detalhadamente caracterizadas por RMN de sólidos. O trabalho também evidenciou que as mudanças no ambiente do nióbio durante a desidratação influenciam diretamente a simetria estrutural e, consequentemente, o comportamento catalítico do material.

Em 2024, Gonçalves e colaboradores estudaram o uso do fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo na produção de furfural usando três tipos de resíduo de cana de açúcar (bagaço, palha e híbrido de cana-de-açúcar “*energycane*”²). O fosfato de nióbio foi escolhido devido à combinação de acidez de Brønsted e Lewis, essencial para a hidrólise de hemicelulose e desidratação de pentoses, com acidez de Brønsted predominante favorecendo a conversão direta de xilose em furfural. O estudo concluiu que, comparado a catalisadores homogêneos, como ácido sulfúrico, o fosfato de nióbio apresentou vantagens significativas, incluindo menor geração de resíduos, maior

² *Energycane* é um híbrido de cana-de-açúcar desenvolvido especificamente para a produção de biomassa com o objetivo de gerar energia, apresentando maior rendimento, mais fibra e menos açúcares no caldo que as variedades de cana-de-açúcar [BRESSIANI, 2017].

segurança operacional e reutilização eficiente. Com isso, os pesquisadores chegaram à conclusão de que o fosfato de nióbio é uma solução promissora para a produção sustentável de furfural, reduzindo a necessidade de altas temperaturas e longos tempos de reação, ao mesmo tempo em que oferece uma abordagem mais verde e econômica.

Também em 2024, Lima e colaboradores investigaram a valorização de resíduos da indústria de azeite, como águas residuais de moinho (OMW), bagaço de oliva (OVP), bagaço seco peletizado (DPP) e folhas secas de oliva (DL), para produzir furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), empregando-se como catalisadores o Nb_2O_5 , NbOPO_4 e $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$. Os resultados destacaram o NbOPO_4 como o catalisador mais eficiente devido à sua elevada acidez e combinação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. No caso do OMW, o rendimento de 5-HMF atingiu 44 %, aumentando para 91 % após a extração de polifenóis, o que eliminou interferências e potencializou a conversão. Além disso, o NbOPO_4 demonstrou excelente estabilidade, com perda de apenas 8 % na eficiência após três ciclos consecutivos, reforçando sua viabilidade para reuso. Nos resíduos sólidos, como OVP, DPP e DL, o furfural foi o principal produto. O rendimento foi máximo no OVP (100 %), enquanto DPP apresentou 57% de conversão e o DL apresentou rendimentos similares de furfural e 5-HMF (30 %).

3.8. Esterificação de ácidos carboxílicos catalisada por compostos de nióbio

Estudos têm demonstrado que o NbOPO_4 pode catalisar eficientemente a esterificação de ácidos graxos, como o ácido oleico, com álcoois primários, como o metanol e o etanol. O fosfato de nióbio não só oferece altas conversões, mas também excelentes seletividades para o éster desejado, mesmo sob condições de reação moderadas. Por exemplo, em reações de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel, o NbOPO_4 demonstrou ser uma alternativa promissora aos ácidos homogêneos tradicionais, como o ácido sulfúrico, que requerem processos de neutralização pós-reação e geram resíduos corrosivos [KANG et al, 2021].

Bassan e colaboradores (2013) avaliaram a atividade de catalisadores de nióbio (ácido nióbico, fosfato de nióbio) em reações de esterificação de ácidos graxos (C12–C18) com álcoois (metanol, etanol, butanol). Em 4 horas de reação, razão molar álcool:ácido 10:1, temperatura do meio reacional de 120 °C alcançou-se conversões de 41 % e 81 % usando como catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}$ e NbP, respectivamente

Kang e colaboradores (2021) estudaram a reação de esterificação do ácido oleico com butanol, razão molar álcool:ácido 10:1, utilizando como catalisador o fosfato de nióbio, com 120 °C de temperatura reacional com tempo de reação de 7 horas, alcançando um rendimento de 85-97 % na formação de ésteres.

3.9. Aplicação dos ésteres de ácidos carboxílicos

Os ésteres de ácidos carboxílicos, como os levulinatos de alquila derivados do ácido levulínico, possuem um amplo potencial de aplicação, especialmente em setores que buscam alternativas sustentáveis e biodegradáveis. Esses compostos, obtidos a partir de biomassa renovável, oferecem uma solução ambientalmente amigável frente aos produtos derivados do petróleo, sendo utilizados na produção de plastificantes, solventes, aromas e outros produtos químicos funcionais [FREITAS et al, 2016]. No caso específico dos levulinatos, Freitas e colaboradores (2016) destacam sua transformação em surfactantes “verdes” por meio da reação de cetalização com dióis de cadeia longa, como o 1,2-dodecanodiol. Esses surfactantes apresentam propriedades de redução da tensão superficial comparáveis às dos surfactantes comerciais, como o dodecil sulfato de sódio (SDS), o que os torna promissores para uso em produtos de limpeza e cosméticos.

Além disso, os levulinatos e seus derivados são intermediários versáteis em reações químicas, permitindo a formação de compostos de alto valor agregado. A utilização de catalisadores heterogêneos nesse contexto não apenas melhora a eficiência dos processos, mas também reduz a formação de subprodutos, facilita a recuperação dos catalisadores e contribui para a sustentabilidade econômica e ambiental. Essas características fazem dos ésteres de ácidos carboxílicos uma solução atraente para uma economia circular, com aplicações que vão desde formulações cosméticas até produtos industriais e químicos avançados [FREITAS et al, 2016].

Os ésteres de ácidos carboxílicos desempenham um papel essencial em diversas aplicações industriais, especialmente como aditivos de fontes renováveis em biodiesel. Esses compostos são utilizados para melhorar propriedades críticas do combustível, como estabilidade oxidativa e comportamento em baixas temperaturas.

O levulinato de etila também contribui significativamente para a melhoria do fluxo à frio, reduzindo os pontos de névoa e de fluidez do biodiesel. Isso ocorre devido à sua capacidade de diluir ésteres saturados, que tendem a cristalizar em temperaturas mais baixas. Por sua origem renovável, os ésteres de ácidos carboxílicos oferecem uma solução

sustentável para aprimorar a qualidade e a eficiência do biodiesel, alinhando-se às demandas por alternativas ecológicas no setor de combustíveis [LAWAN et al, 2019].

O levulinato de etila é considerado um diluente eficiente para biodiesel com cadeias de ácidos graxos saturados e atua como um aditivo para biodiesel [JOSHI et al., 2011]. Estudos indicam que o levulinato de butila, por exemplo, é capaz de reduzir a pressão de vapor e manter o ponto de congelamento abaixo de -60 °C quando misturado com diesel. Além disso, esse éster melhora a lubricidade e diminui a emissão de partículas na combustão. No entanto, o levulinato de butila tem um número de cetano relativamente baixo, o que limita sua aplicação em grandes proporções no diesel [MOREIRA et al, 2022].

3.10. Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos é uma metodologia amplamente utilizada para investigar os efeitos de múltiplos fatores em processos ou sistemas. Ao contrário da abordagem univariada, que altera um fator por vez, os planejamentos de experimentos permitem a análise simultânea de todos os fatores e suas interações, proporcionando uma compreensão mais profunda das variáveis envolvidas [CUNICO et al., 2008].

Existem dois grandes grupos de planejamentos; aqueles cujo objetivo é identificar os fatores (ou variáveis) cujas variações têm maior impacto nas respostas avaliadas, e os que têm como objetivo principal, determinar as melhores condições de trabalho de forma a maximizar ou minimizar as respostas estudadas. Quando as variáveis mais importantes, isto é, aquelas que têm maior impacto nas respostas estudadas são conhecidas, é comum, fazer a otimização do processo usando um planejamento do segundo grupo. Neste grupo há diversos planejamentos como, por exemplo, os planejamentos fatoriais a mais de 2 níveis, os planejamentos de Composição Central, os planejamentos do tipo Doehlert, entre outros. Dependendo do processo e das condições do processo, é possível que um tenha preferência sobre outro.

Dentre os planejamentos fatoriais a mais de 2 níveis, existem diferentes opções como o fatorial completo, que avalia todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores, e o fatorial fracionário, que considera apenas uma fração dessas combinações,

sendo útil quando o número total de experimentos no planejamento completo é muito grande [SILVA et al, 2022].

A aplicação do planejamento de experimentos fatoriais oferece diversas vantagens, incluindo a eficiência na coleta de dados por meio de estratégias que maximizam a obtenção de informações relevantes com o menor número possível de ensaios, a capacidade de identificar interações entre fatores e a possibilidade de otimizar processos com base em análises estatísticas. Por essas razões, essa metodologia é amplamente utilizada em áreas como engenharia, química, biologia e ciências sociais, onde a compreensão dos efeitos multifatoriais é essencial para o desenvolvimento e aprimoramento de produtos e processos [BUTTON, 2005]

Alguns exemplos de aplicação com planejamentos em otimizações podem ser vistos, por exemplo, no trabalho de Zauberas e Boschi (2004), que avaliaram o uso de planejamento de mistura no desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos com objetivo de reduzir o caráter empírico da definição das formulações industriais, tornando o processo mais sistemático. Já Nandiwale e colaboradores (2014) abordam a produção de levulinato de octila, um biolubrificante, utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR) para otimizar as condições experimentais da reação de esterificação entre ácido levulínico e 1-octanol, catalisada pelo H-ZSM-5 modificado (Meso-HZ-5). No planejamento experimental, os principais fatores analisados foram a carga do catalisador (X_1), a razão molar de octanol para ácido levulínico (X_2) e a temperatura de reação (X_3). Utilizando o planejamento de Box-Behnken, 17 experimentos foram realizados para investigar a influência desses fatores na produção do biolubrificante. A MSR foi usada a partir de um modelo quadrático que relaciona as variáveis independentes (X_1, X_2, X_3) com o rendimento do levulinato de octila. A análise de variância (ANOVA) demonstrou que o modelo era estatisticamente significativo, com um valor de R^2 de 0,9971, indicando uma boa capacidade de previsão dos rendimentos. As interações entre os fatores também foram exploradas, com destaque para a influência positiva da carga do catalisador e da temperatura na maximização do rendimento. O experimento otimizado gerou um rendimento de 99% sob as condições ideais, validando a eficácia do modelo preditivo.

Em 2016, Nandiwale e colaboradores também trataram a síntese do biolubrificante levulinato de hexila, utilizando um processo de otimização a partir da metodologia de superfície de resposta (MSR) e do planejamento experimental de Box-

Behnken (PBB). O estudo foca na conversão de ácido levulínico (AL) derivado de biomassa com hexanol, usando um catalisador heterogêneo Hierarchical-HZ-5. Quatro variáveis principais foram analisadas: a razão catalisador/AL (X_1), a razão molar 1-hexanol/AL (X_2), o tempo de reação (X_3) e a temperatura (X_4).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi usada para identificar as melhores condições para a esterificação e identificar as interações entre as variáveis. A análise de variância (ANOVA) confirmou que a razão catalisador/AL foi a variável mais significativa, enquanto a razão molar, ácido:álcool foi a menos significativa. O modelo quadrático estimado teve um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9837, indicando boa exatidão na previsão dos rendimentos. O rendimento máximo previsto foi de 100% e o experimental 97,2% sob as condições ideais.

O estudo também validou o modelo com dados experimentais e demonstrou a reutilização eficiente do catalisador Hierarchical-HZ-5 em até seis ciclos, sem perda significativa de atividade. Este planejamento experimental foi fundamental para minimizar o número de experimentos e entender melhor a interação entre os parâmetros, resultando em um processo eficiente para a produção de biolubrificante a partir de fontes renováveis.

Em 2024, Lima e colaboradores otimizaram a produção de biodiesel obtido a partir do óleo de milho e etanol, utilizando o planejamento experimental fatorial à três níveis e a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), buscando identificar as melhores condições experimentais para maximizar a conversão do óleo em biodiesel. Foram avaliadas variáveis como tempo de reação, velocidade de agitação, razão molar etanol:óleo, tipo e concentração do catalisador e temperatura, utilizando um planejamento composto central rotacional para modelar a influência desses fatores. Os resultados demonstraram que o modelo ajustado teve boa correlação estatística, com análise de variância (ANOVA). A superfície de resposta revelou as condições ótimas para maximizar o rendimento do biodiesel, reduzindo desperdícios e aumentando a eficiência do processo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os principais reagentes e solventes utilizados durante esse trabalho, assim como procedência e observações, estão relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais reagentes utilizados durante o trabalho.

Materiais	Procedência
Ácido levulínico	Sigma – Aldrich
Acetato de etila	Tedia
Butanol	Vetec
Fosfato de nióbio comercial AD/2043	CBMM

CBMM = Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

4.2. Metodologia

4.2.1. Caracterização do fosfato de nióbio por espectroscopia na região do infravermelho

O espectro no infravermelho do fosfato de nióbio comercial foi obtido em um equipamento NICOLET MAGNA IR, na faixa de 4000-400 cm⁻¹, com o emprego de pastilhas de KBr. Os espectros no infravermelho do fosfato de nióbio não calcinado e calcinado a 300 °C e 500 °C foram obtidos em um equipamento Shimadzu IR Affinity pela técnica ATR (Reflectância Total Atenuada) no Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho do Instituto de Química da UFRJ.

4.2.2. Caracterização do fosfato de nióbio por adsorção e dessorção de nitrogênio

As áreas específicas e o volume de poros dos catalisadores foram medidos por adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C, em um equipamento MICROMETRICS modelo ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) 2020. As áreas específicas e o volume de poros foram calculados empregando-se o método BET (Braunauer, Emmet e Teller). A distribuição do volume de poros foi

realizada também por adsorção de nitrogênio, utilizando-se o método BJH (Barret, Joyner e Hallender), para o volume de meso e macroporos. Antes das análises, os materiais foram submetidos à pré-tratamento sob vácuo a 300 °C, até pressão correspondente a 2 mmHg/min. As análises foram feitas no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise – LARHCO.

4.2.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) do fosfato de nióbio comercial foi realizada utilizando o equipamento TGA-50. A amostra analisada foi preparada em uma quantidade de 30,4070 mg e colocada em um cadrinho de platina. O experimento foi conduzido em atmosfera inerte, utilizando nitrogênio com um fluxo constante de 100 mL/min.

O programa de aquecimento foi iniciado à temperatura ambiente, cerca de 20 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir a temperatura máxima de 700 °C. Durante o procedimento, não houve manutenção de temperatura constante (*hold time*) ao final do programa de aquecimento. Os dados obtidos incluíram medições contínuas da massa residual (TGA) em função da temperatura. Para garantir a precisão dos resultados, os dados foram suavizados utilizando um filtro de 100 pontos, minimizando possíveis ruídos. As análises foram feitas no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise – LARHCO.

4.2.4. Difração de raios X (DRX)

As análises por difração de raios X foram utilizadas para a identificação das fases presentes nos catalisadores, e executadas em um difratômetro modelo XRD 6000 da marca Shimadzu, utilizando-se radiação CuK α , com 40 kV de voltagem e corrente de 30 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2 θ) crescentes, partindo-se de 5 a 80 °C, e velocidade de varredura de 4 °C/min. As análises foram feitas no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável – LACES.

4.2.5. Estudo da temperatura de calcinação do catalisador

Para avaliar a influência da temperatura de calcinação na atividade catalítica do fosfato de nióbio comercial, foram realizados experimentos de esterificação entre o ácido levulínico e o 1-butanol utilizando catalisadores em três condições distintas: sem calcinação, calcinado a 300 °C e calcinado a 500 °C. A calcinação foi realizada em forno mufla por 2 horas, com rampa de aquecimento de 4 °C/min até a temperatura alvo.

As reações foram conduzidas em balão de fundo redondo de duas bocas, acoplado a condensador, sob aquecimento em banho de óleo com termostato a 80 °C e agitação magnética constante (1000 rpm). A carga reacional consistia em ácido levulínico (2,28 g, 0,0196 mol) e 1-butanol (3,58 mL, 0,0392 mol) na razão molar 1:2 (ácido:álcool), com adição de 1 % (m/m) do catalisador em relação à massa de ácido levulínico. O tempo total de reação foi fixado em 2 horas.

4.2.6. Planejamento Fatorial Completo a 3 níveis

Este trabalho aplicou o planejamento fatorial completo a 3 níveis para otimizar a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol, considerando duas variáveis independentes: a temperatura e a quantidade de catalisador (3^2). As variáveis usadas neste estudo foram selecionadas pois na literatura e em experimentos anteriores no laboratório, foi observado que estas têm maior efeito no rendimento.

Neste planejamento cada variável foi estudada em três níveis: um nível baixo (-1), um nível central (0) e um nível alto (+1). O planejamento experimental segue um modelo fatorial completo, no qual todas as combinações possíveis de fatores e níveis são testadas, resultando em um total de 3^k experimentos, onde k representa o número de variáveis acrescido de 2 pontos centrais.

Os níveis utilizados para cada variável foram: para a temperatura (80 °C, 100 °C e 120 °C) e para a quantidade de catalisador (1 %, 1,5 % e 2 %). A escolha dos níveis foi feita com base em revisões bibliográficas [TEJERO et al, 2016] e em estudos preliminares feitos no LAPOCAT, que indicaram essas faixas como adequadas para maximizar a conversão da reação.

A execução dos experimentos, definidos pelo planejamento selecionado, deve ser feita em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. Os dados obtidos podem, então,

ser organizados e tratados para ajustar um modelo matemático de segunda ordem (polinômio de segunda ordem), representado pela equação quadrática:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2$$

Onde b_0 é o coeficiente linear, b_i representa os coeficientes associados as variáveis estudadas (no caso deste estudo, X1 e X2), b_{ii} são os coeficientes quadráticos, b_{ij} representam as interações entre os fatores.

A Tabelas 3 apresenta a matriz do modelo com as colunas de 2 e 3, em negrito, representando a matriz do planejamento, acrescido de 2 pontos centrais (PC).

Tabela 3: Matriz do modelo com as colunas de 2 e 3, em negrito, representando a matriz do planejamento, acrescido de 2 pontos centrais (PC).

I	X1	X2	X1X2	X1X1	X2X2
1	-1	-1	1	1	1
1	0	-1	0	0	1
1	1	-1	-1	1	1
1	-1	0	0	1	0
1	0	0	0	0	0
1	1	0	0	1	0
1	-1	1	-1	1	1
1	0	1	0	0	1
1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0

X1 = Concentração do catalisador (m/m)

X2 = Temperatura (°C)

4.2.6.1. Validação do modelo

Os coeficientes do modelo foram estimados por regressão linear [TRIOLA, 2015] e os dados experimentais foram tratados com auxílio da planilha de cálculo Excel, onde se aplicou a Análise de Variância (ANOVA) para avaliar a correlação entre a resposta estudada (rendimento percentual do éster formado) com as variáveis (quantidade de catalisador e a temperatura) [BARBETA, 2008]

4.2.6.2. Avaliação dos coeficientes do modelo

A significância dos coeficientes do modelo foi avaliada através de um gráfico de Pareto [MASSART, 1997]. O gráfico de Pareto é um gráfico de barras feito com os valores dos coeficientes padronizados. Neste gráfico, é adicionado um valor de corte, normalmente representado por uma reta traçada no gráfico, a partir do qual pode-se dizer que, estatisticamente, aqueles coeficientes são significativamente relevantes. Como cada coeficiente está diretamente correlacionado a uma variável, extrapola-se a conclusão dizendo-se que se o coeficiente é relevante, a variável a ele correlacionada também o é.

Esta padronização dos coeficientes é feita a partir dos coeficientes calculados por meio da regressão linear.

Em seguida, a média do quadrado dos coeficientes das interações de ordem mais elevada (s^2_{efeito}) é calculada.

Para cada efeito um valor de t é estimado e comparado com o valor de t-crítico:

$$t = \frac{efeito}{s_{efeito}}$$

Os valores do efeito são os coeficientes obtidos na regressão linear (b_0 , b_1 e b_2).

Os valores obtidos da padronização dos efeitos são, então, organizados em ordem decrescente e representados em um gráfico de barras, onde cada barra corresponde a um efeito ou interação padronizado. A linha de corte, determinada a partir do valor crítico de t (tabela de Student) para o nível de confiança 95% para n graus de liberdade onde n é o número de interações mais elevadas presentes no modelo proposto, é inserida no gráfico. Efeitos cujas barras ultrapassam essa linha de referência são considerados estatisticamente significativos para o modelo experimental [MASSART, 1997].

A construção e formatação do Gráfico de Pareto podem realizadas com o auxílio da planilha Microsoft Excel®.

4.2.6.3. Aplicação da metodologia da superfície de resposta (MSR)

Em seguida, foi empregada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), uma ferramenta utilizada para identificar as melhores condições para a esterificação por meio de um modelo proposto. Essa abordagem permite analisar a influência de variáveis

independentes sobre uma ou mais variáveis resposta, visando encontrar condições ótimas para o sistema em estudo.

A construção desta superfície é feita a partir do modelo estimado. São construídos gráficos de superfície de resposta (3D) e de contorno (2D), que auxiliam na visualização da influência dos fatores sobre a variável resposta. Com base nesses gráficos, é possível determinar as condições ótimas do processo, ou seja, os valores das variáveis independentes que maximizam ou minimizam a resposta desejada.

4.2.7. Procedimento experimental para a reação de esterificação

Inicialmente, um balão de duas bocas foi acoplado a um condensador. Neste balão foram adicionados o catalisador (fosfato de nióbio comercial) e o ácido levulínico. O balão foi aquecido em um sistema de banho de óleo com agitação magnética e a temperatura controlada por meio de um termômetro digital acoplada no banho de óleo. Ao atingir a temperatura definida pelo planejamento experimental, o 1-butanol foi adicionado ao meio reacional. A relação molar empregada (ácido levulínico:1-butanol) em todos os experimentos foi de 1:2.

Todos os catalisadores foram empregados em uma concentração de 1 %, 1,5 % e 2 % em peso em relação ao ácido levulínico. Todas as reações foram realizadas com razão molar 1:2 de ácido:álcool. Foi realizado o estudo em três temperaturas diferentes do banho, em 80 °C, 100 °C e 120 °C.

A mistura reacional foi agitada a uma velocidade constante (1000 rpm), e o tempo de reação foi fixado em 2 horas. Foram retiradas alíquotas do meio reacional nos tempos de 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min e 120 min. As alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa (Materiais e métodos, item 4.2.9).

4.2.8. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

Foi utilizado um cromatógrafo à gás, modelo Agilent 8860, acoplado ao espectrômetro de massas, modelo Agilent 5877C. A coluna empregada foi a Agilent19091J-436, HP-5ms Ultra Inert (30 m x 250 µm x 0,25 µm).

As condições de análise: Temperatura inicial de corrida foi 50 °C por 4 minutos, aquecimento de 10 °C/min até 180 °C, temperatura mantida por 3 minutos, aquecimento de 25 °C/min até 300 °C, temperatura mantida por 3 minutos. Tempo total de corrida de 20 minutos. Volume de injeção 2 uL, modo *split*. As análises foram feitas no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise – LARHCO.

4.2.9. Cálculo de rendimento

As porcentagens de conversão foram calculadas utilizando as áreas dos picos do cromatograma do ácido levulínico, levulinato de butila e do subproduto da seguinte forma:

$$\% \text{ Conversão} = 100 - \left(\frac{\text{Área AL}}{\text{Área AL} + \text{Área do LB} + \text{Área subproduto}} \right) * 100$$

AL = Ácido levulínico

LB = Levulinato de butila

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do fosfato de nióbio comercial

O presente trabalho se iniciou com a caracterização do catalisador fosfato de nióbio comercial, com o objetivo de compreender suas propriedades físico-químicas e avaliar sua adequação para a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol. Esses dados permitiram verificar a estrutura amorfa do material, a presença de grupos ácidos na superfície e a morfologia porosa favorável à adsorção dos reagentes.

Neste capítulo será apresentado os resultados obtidos na caracterização do catalisador.

5.1.1. Adsorção e dessorção de nitrogênio

Os resultados obtidos a partir da análise das propriedades texturais e do fosfato de nióbio por método BET e BJH são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades texturais do fosfato de nióbio comercial não calcinado, obtidos por adsorção e dessorção de nitrogênio.

Área Específica (BET) (m ² /g)	Volume do Poro (BJH) (cm ³ /g)	Diâmetro Médio do Poro (Å)	Referência
129,5	0,31	90	Este trabalho
119,0	-	-	Reguera, 2001
116,4	0,30	103,7	La Cruz, 2004
165,0	0,16	50	Bassan et al., 2013

Quando comparados com a literatura, os resultados obtidos mostraram que o fosfato de nióbio utilizado apresentou área específica com valor próximo ao estudado por Reguera (2001), que obteve o valor de 119 m²/g.

No que diz respeito ao volume do poro, La Cruz (2004) encontrou, para o fosfato de nióbio comercial, um valor igual a 0,30 cm³/g, correspondendo ao valor do presente trabalho.

De acordo com Carniti e colaboradores (2005), que investigaram a desidratação da frutose utilizando catalisadores à base de nióbio, observou-se que o fosfato de nióbio apresenta desempenho catalítico superior ao do ácido de nióbio. Essa maior eficiência está relacionada à sua área superficial mais elevada, o que favorece a ocorrência da reação. Assim, quanto maior a área superficial do catalisador, melhores tendem a ser os resultados obtidos. No entanto, essa propriedade pode variar conforme o método de síntese e as condições de pré-tratamento, como ressaltado por La Cruz (2004).

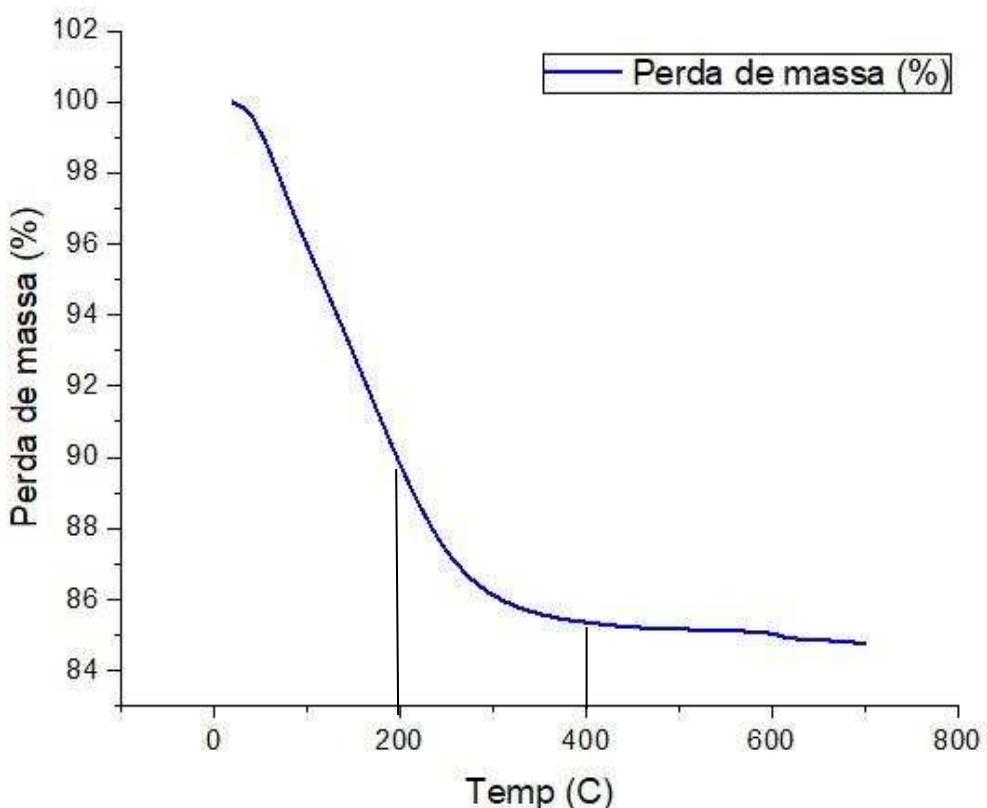
Em relação ao diâmetro médio dos poros, os resultados observados foram maiores comparado ao encontrado por Bassan e colaboradores (2013), que relataram um tamanho de poro da ordem de 5 nm (50 Å) para esse catalisador.

A área específica e o volume do poro são fatores cruciais na catálise heterogênea, pois influenciam diretamente na quantidade de sítios ativos disponíveis. Além disso, afetam os fenômenos de transporte no interior do catalisador, podendo impactar significativamente a seletividade e o desempenho nas reações catalíticas (ARCEO, 2012).

5.1.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi conduzida para caracterizar o comportamento térmico do fosfato de nióbio comercial. Os resultados obtidos permitiram identificar os principais eventos térmicos, incluindo perdas de massa associadas à eliminação de água, decomposição de componentes voláteis e estabilidade térmica do material. O gráfico está apresentado na Figura 9.

Figura 9: Gráfico da análise termogravimétrica (TGA) do fosfato de nióbio comercial.



O gráfico de TGA revelou uma perda de massa inicial significativa na faixa de 0 °C a 200 °C, correspondente à eliminação de água adsorvida superficialmente e de moléculas de água ligadas quimicamente. Este comportamento é típico de materiais contendo grupos hidroxila ou água de hidratação em sua estrutura. A perda de massa nesta etapa foi de aproximadamente 15 %, atribuída à evaporação de água adsorvida ou hidratada presente na estrutura do material. Esta água pode estar intersticial ou coordenada aos átomos de nióbio e fosfato [ZHU; HUANG, 2009].

Na segunda etapa, entre 200 e 400 °C, ocorreu uma perda de massa mais gradual, associada à eliminação de moléculas de água mais fortemente ligadas ou de grupos hidroxila (processo de desidroxilação). Nesta faixa, o material passa por uma reorganização estrutural, como pode ser observado no trabalho de Zhu e Huang (2009), no qual eles mostram, ao ser submetido a altas temperaturas, o fosfato de nióbio passa por uma reorganização estrutural significativa devido à desidratação. A estrutura lamelar hidratada colapsa, formando uma rede tridimensional mais densa e estável, com ligações Nb–O–P entre as camadas.

Por fim, acima de 400 °C, a curva de TGA se estabiliza, indicando uma perda de massa mínima e alta estabilidade térmica. Esse comportamento sugere que o material remanescente, composto pelo fosfato de nióbio anidro, possui uma estrutura robusta, capaz de resistir à decomposição significativa até 700 °C, como foi descrito por Zhu e Huang (2009). Esse perfil termogravimétrico é característico de compostos hidratados, como o fosfato de nióbio, e demonstra que o material possui potencial para aplicações que demandam resistência térmica, como catalisadores ou componentes de dispositivos eletrônicos [CARVALHO, 2016].

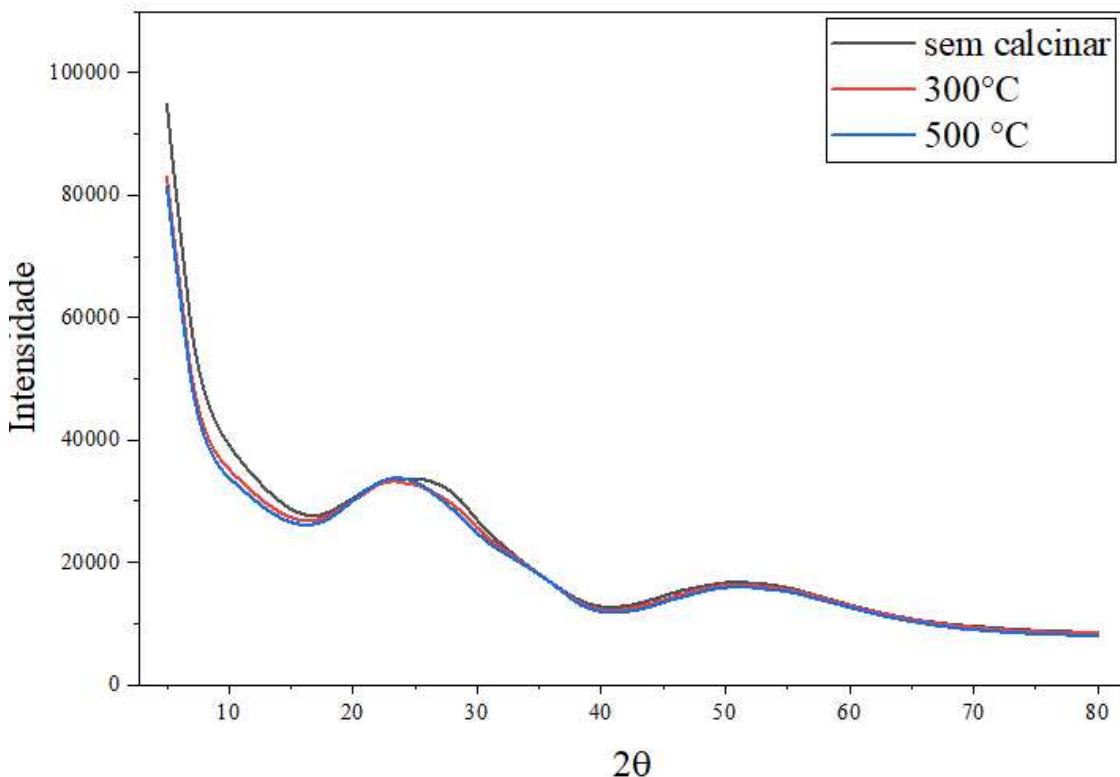
A eliminação gradual de água, desde moléculas intercaladas até a água coordenada, é consistente com as propriedades lamelares do material, tornando-o um excelente candidato para aplicações catalíticas, especialmente em sua forma anidra, que possui maior estabilidade e potencial de reatividade [ZHU; HUANG, 2009].

A análise do TGA do fosfato de nióbio apresentada no presente trabalho e no artigo publicado por Zhu e colaboradores (2009), revelam comportamentos semelhantes. Em ambos os casos, as etapas de desidratação estão claramente definidas. As principais diferenças são percebidas em altas temperaturas (acima de 500 °C). Na Figura 12, pequenas variações acima de 500 °C sugerem rearranjos estruturais mais pronunciados, ao passo que no referido artigo o material demonstra maior estabilidade nessa faixa. Essas diferenças podem ser atribuídas a condições experimentais diferentes, como taxa de aquecimento, atmosfera utilizada no TGA ou mesmo variações nas amostras de catalisador analisadas.

5.1.3. Difração de Raio X (DRX)

A Figura 10 representa o resultado do DRX do fosfato de nióbio comercial não calcinado e submetido à calcinação a 300 °C e 500 °C.

Figura 10: Difratogramas de raios X (DRX) do fosfato de nióbio sem calcinação e calcinado a 300 °C e 500 °C de temperatura.



Os difratogramas de raios X apresentados referem-se a amostras de fosfato de nióbio submetidas a diferentes tratamentos térmicos: sem tratamento (preto), calcinadas a 300 °C (vermelho) e a 500 °C (azul). Observa-se que, em todas as condições analisadas, os padrões de difração apresentaram perfis característicos de materiais amorfos, com a ausência de picos de difração bem definidos. Essa característica sugere que o fosfato de nióbio, mesmo após a calcinação até 500 °C, não sofreu transição para uma fase cristalina detectável e nem promoveu modificações estruturais mensuráveis por DRX.

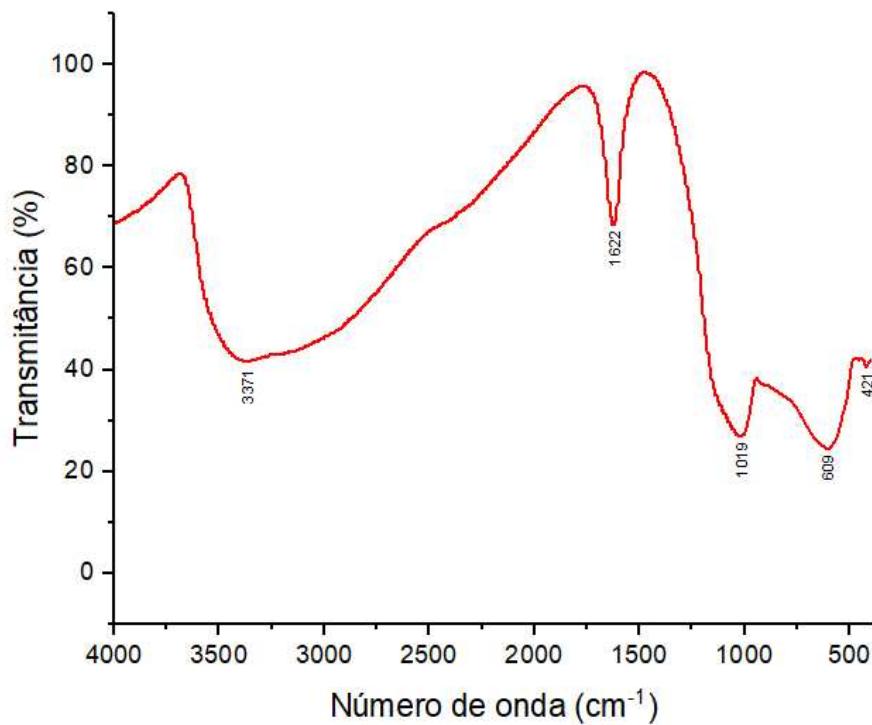
Dessa forma, os resultados apontam para uma estabilidade estrutural do material frente às temperaturas empregadas no processo de calcinação. Consequentemente, não é

possível, com base apenas nos difratogramas de raios X, estabelecer correlações entre a estrutura do sólido e a sua atividade catalítica na reação de esterificação estudada.

5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro na região do infravermelho do fosfato de nióbio comercial está apresentado na Figura 11.

Figura 11: Espectro de infravermelho do fosfato de nióbio comercial com técnica por pastilha de KBr.

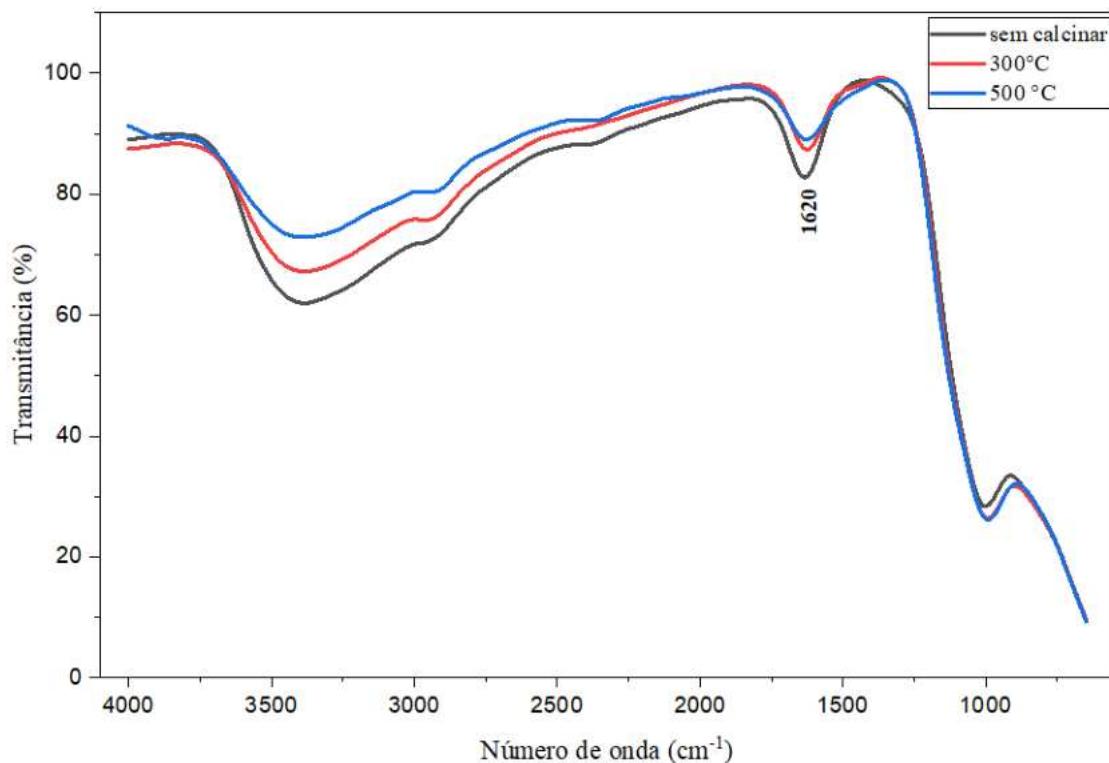


O espectro no infravermelho do fosfato de nióbio apresenta bandas características atribuídas aos seus grupos funcionais, de acordo com dados da literatura [YUAN et al., 2012]. O espectro infravermelho do fosfato de nióbio revelou bandas em 3371 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} , 609 cm^{-1} e 421 cm^{-1} , as quais fornecem informações relevantes sobre as vibrações moleculares e a estrutura do material. A banda em 3371 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação O-H, indicando a presença de grupos hidroxila ou água adsorvida

na amostra, característica de materiais higroscópicos. Já a banda em 1622 cm^{-1} está relacionada às vibrações de deformação angular H-O-H, confirmando a hidratação do material, seja como água quimicamente adsorvida ou intercalada na estrutura cristalina. Na região de 1019 cm^{-1} , a banda é atribuída às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos fosfato (P=O ou P-O), sendo um indicativo direto da presença de fosfato no material. A banda em 609 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento Nb-O, características de óxidos de nióbio e estruturas contendo NbO_6 . Por fim, a banda em 421 cm^{-1} é atribuída a vibrações Nb-O ou pontes Nb-O-Nb, sugerindo a existência de uma rede cristalina rígida com conectividade tridimensional [YUAN et al., 2012].

A Figura 12 apresenta os espectros de FTIR do material analisado sem calcinação e após tratamentos térmicos a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 12: Espectros de FTIR do material sem calcinar e após calcinação a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtidos pelo método ATR.



Observa-se nos espectros de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) obtidos pela técnica ATR, que a banda em torno de 1620 cm^{-1} , atribuída à vibração de flexão da água adsorvida ou de grupos hidroxila, apresenta redução significativa de

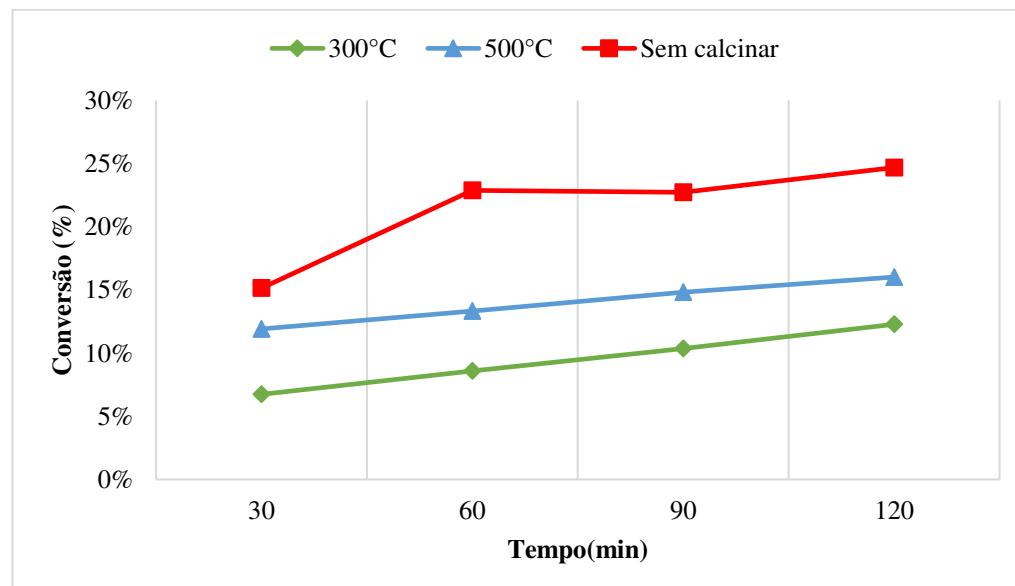
intensidade à medida que a temperatura de calcinação aumenta de 300 °C para 500 °C. Essa diminuição indica que o tratamento térmico promove a remoção gradual de água adsorvida e grupos –OH da superfície do material. Esse aspecto é relevante do ponto de vista catalítico, pois a presença de hidroxilas está diretamente relacionada à geração de sítios ácidos ativos, que desempenham papel fundamental em reações de esterificação e outras transformações químicas. Portanto, a menor intensidade da banda de água após a calcinação sugere uma redução da acidez, o que pode contribuir para uma possível queda na atividade catalítica do material em temperaturas mais elevadas.

5.2. Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi estimada pelo rendimento da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol ao longo de 2 horas, usando catalisadores tratados de 3 diferentes formas; sem calcinação, calcinado a 300 °C e a 500 °C.

As conversões do ácido em ésteres foram verificadas por Cromatografia Gasosa. O resultado está apresentado na Figura 13.

Figura 13: Conversão do ácido levulínico em éster empregando-se como catalisador o fosfato de nióbio comercial calcinado a 300 °C, 500 °C e sem calcinar, razão molar 1:2 ácido:álcool, 1% m/m de catalisador, 2 horas de reação, 80 °C de temperatura de reação.



O melhor resultado obtido foi sem calcinar o catalisador, alcançando uma conversão de 25 % em 2 horas de reação em 80 °C de temperatura, que quando comparado

ao material calcinando a 300 °C e 500 °C, levou a uma conversão de 12 % e 16 %, respectivamente. A baixa conversão observada na reação de esterificação do ácido levulínico com butanol pode ser explicada pela modificação da estrutura do catalisador devido ao processo de calcinação do fosfato de nióbio. Altas temperaturas, como 300 °C e 500 °C, podem impactar negativamente os sítios catalíticos ácidos de Lewis e Brønsted, fundamentais para a atividade catalítica. Nos sítios de Lewis, associados a átomos de nióbio em coordenação incompleta, a calcinação pode causar sinterização ou colapso parcial da estrutura, reduzindo a quantidade de sítios ativos expostos. Já nos sítios de Brønsted, derivados de grupos hidroxila na superfície, a desidroxilação causada por altas temperaturas pode diminuir a densidade desses sítios. Além disso, mudanças de fase ou recristalização induzidas pela calcinação podem reduzir a área específica, dificultando a adsorção e ativação dos reagentes [RADE et al., 2019]. O motivo do rendimento da reação com o catalisador calcinado a 500°C ter alcançado resultados melhores comparado ao calcinado a 300°C merece um estudo.

Rade e colaboradores (2019) destacam que a atividade catalítica do fosfato de nióbio diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Isso ocorre porque temperaturas mais altas reduzem a área específica e a acidez total. Essas mudanças texturais e na quantidade de sítios ácidos, impactam diretamente na conversão da reação de esterificação. A análise mostra que a estabilidade térmica do fosfato de nióbio é superior à de outros materiais, mas a calcinação ainda resulta em perdas na eficiência catalítica devido à transformação de estrutura amorfa para cristalina em temperaturas elevadas.

Essas alterações estruturais comprometem a interação entre o ácido levulínico e o catalisador, limitando a ativação do reagente e, consequentemente, a eficiência da reação de esterificação. Isto corrobora o que foi observado na Figura 13.

Com isso, após essa avaliação, as reações de esterificação foram conduzidas utilizando o fosfato de nióbio sem calcinar.

O cromatograma do meio reacional da reação com os parâmetros razão molar ácido:álcool 1:2, temperatura do banho de 80 °C, 2 % m/m de catalisador e 2 horas de reação está apresentado na Figura 14.

Figura 14: Cromatograma do meio reacional da esterificação do ácido levulínico com butanol.

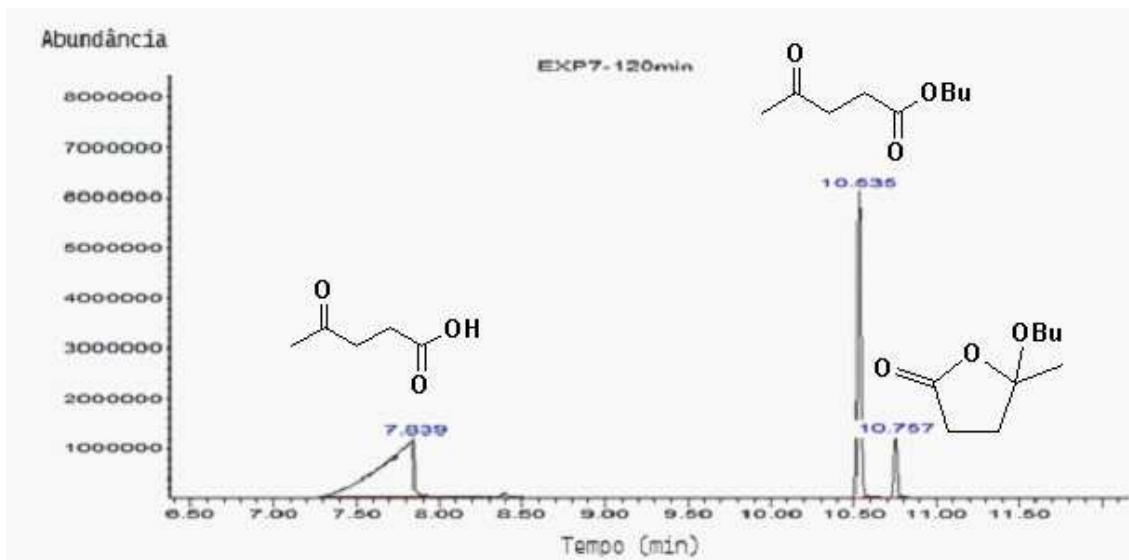


Tabela 5: Resultados da integração das áreas dos picos do cromatograma.

Tempo de retenção	Área do pico
7.839 (AL)	164118351
10.535 (LB)	91278804
10.757 (p-LB)	18202243

AL = Ácido levulínico

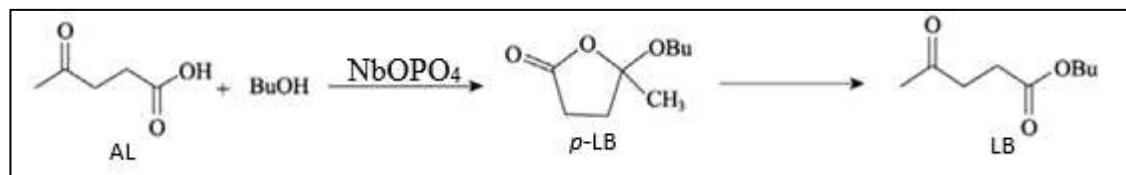
LB = Levulinato de butila

p-LB = pseudo-levulinato de butila

O cromatograma apresentado representa a análise do meio reacional da esterificação do ácido levulínico com butanol em 120 minutos de reação, resultando na formação de levulinato de butila com condições boas de separação e picos bem formados. Observa-se um pico significativo em 10,535 minutos, que corresponde ao produto principal (levulinato de butila). Um segundo pico próximo, em 10,757 minutos, sugere a presença de um subproduto, o pseudo-levulinato de butila (p-LB) (a reação da formação está apresentada na Figura 15). Já o pico em 7,839 minutos é atribuído ao ácido levulínico. O pico do butanol (ButOH) saiu juntamente com o solvente acetato de etila no início da corrida analítica, por isso ele não está na figura.

Todos os picos foram analisados por espectrometria de massas (Figura 17).

Figura 15: Reação de esterificação do ácido levulínico com butanol. Adaptado de Zhao et al, 2020.

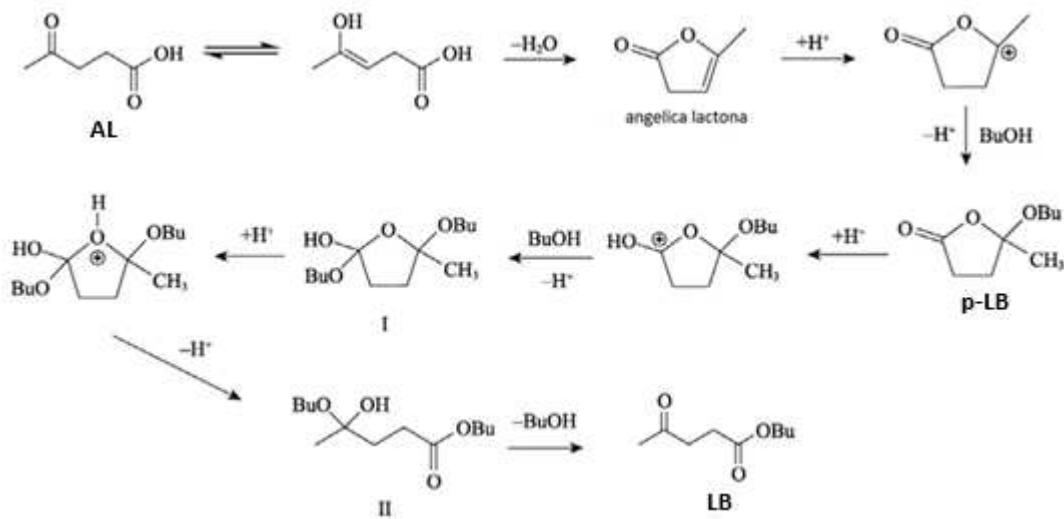


AL = Ácido levulínico; p-LB = Pseudolevulinato de butila; LB = Levulinato de butila; NbOPO_4 = Fosfato de nióbio

A reação segue uma via em que o p-LB, inicialmente formado pela adição nucleofílica do butanol ao AL, é subsequentemente convertido em LB através de etapas de protonação, abertura de anel e eliminação de álcool.

O mecanismo da reação está apresentado na Figura 16.

Figura 16: Mecanismo proposto da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol. Adaptado de Zhao et al, 2020.

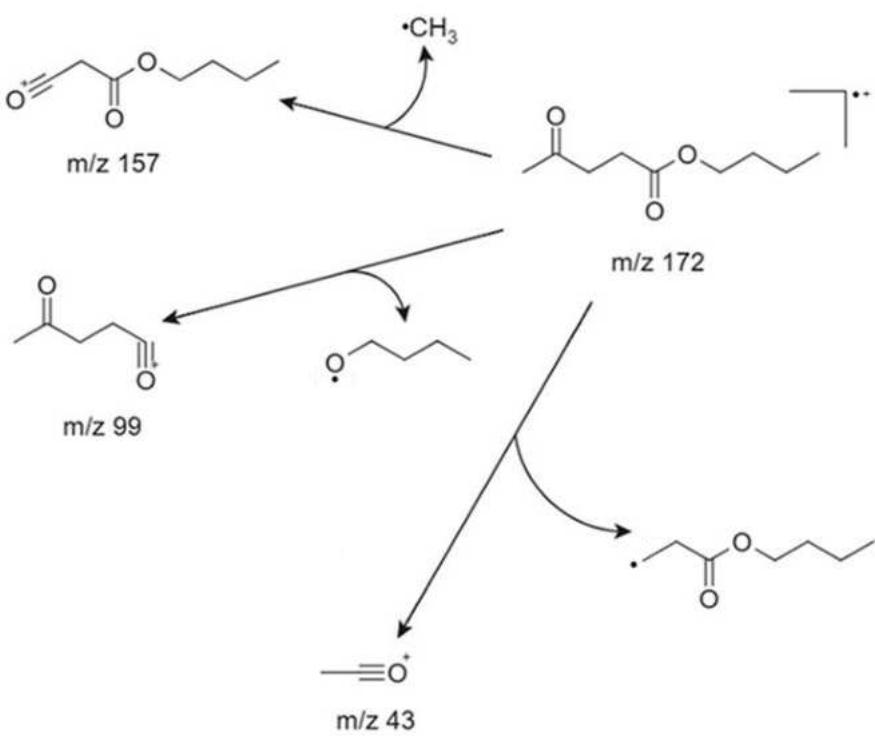
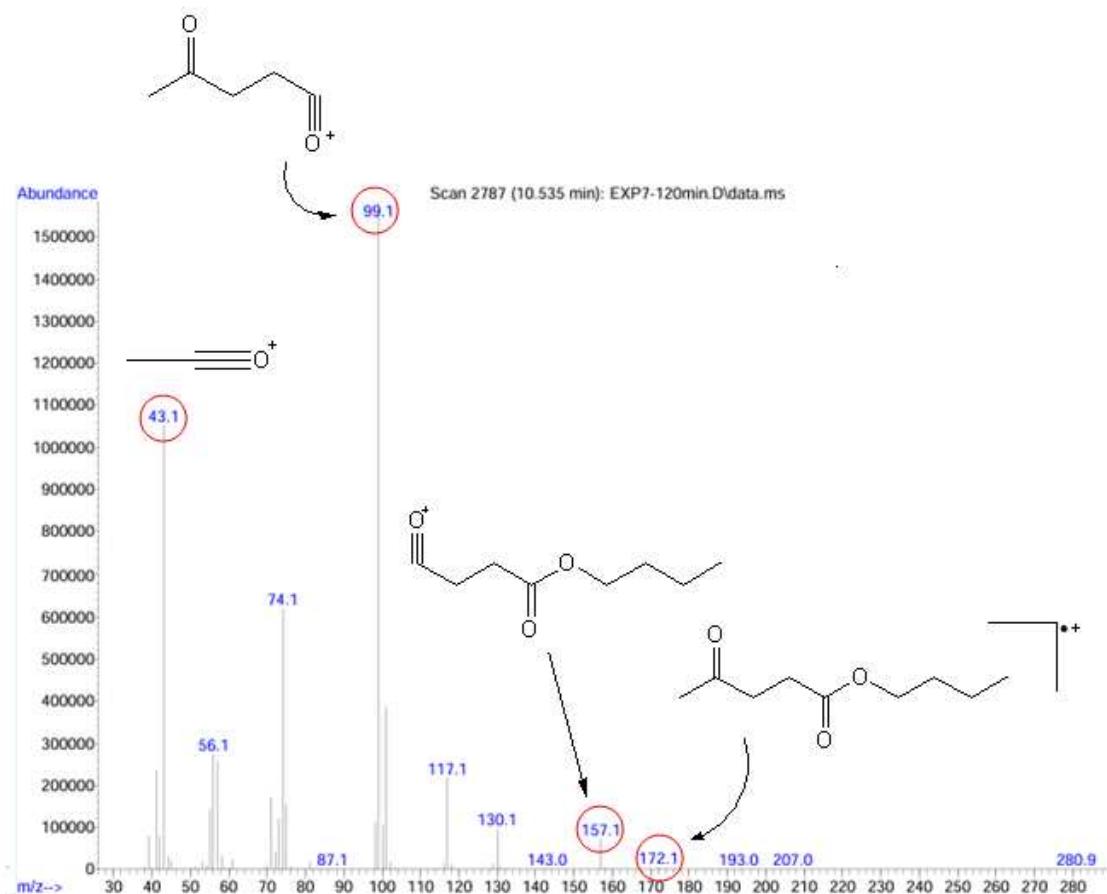


Primeiramente, a forma enol de AL pode sofrer lactonização intramolecular para formar a angélica lactona, que pode sofrer adição nucleofílica de um álcool para dar como um produto o p-LB. Subsequentemente, a protonação de p-LB facilita outra adição nucleofílica e o intermediário I é formado. Então, o intermediário I sofre abertura do anel

sob a ação do catalisador fosfato de nióbio para produzir um hemiacetal (intermediário II). Depois disso, o LB é gerado pela reação de eliminação de álcoois [ZHAO et al, 2020].

A Figura 17 representa o Espectro de Massas do pico eluído a 10,535 minuto e fragmentação proposta.

Figura 17: Espectro de massas do produto formado da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol e a fragmentação proposta.

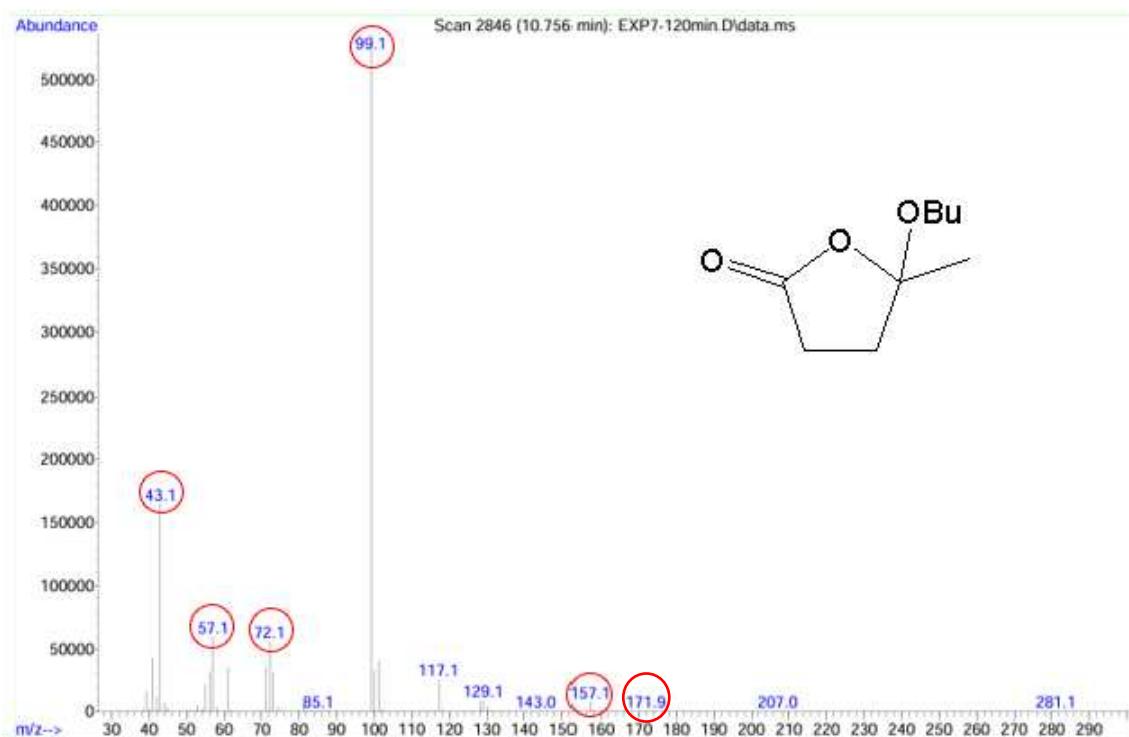


O espectro de massas fornece uma visão detalhada dos íons formados no tempo de retenção destacado, permitindo inferir características estruturais e toda a fragmentação detalhada dos compostos.

Com isso, a análise do espectro de massas corrobora a ideia de que o pico de 10,535 min é o levulinato de butila.

A Figura 18 representa o Espectro de Massas do pico eluído a 10,755 minuto.

Figura 18: Espectro de massas do subproduto formado da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol



O espectro de massas obtido neste trabalho apresenta picos e fragmentações que correspondem ao perfil relatado por Zhou et al. (2018) para o pseudo levulinato de butila. As similaridades observadas indicam que o composto analisado possui a mesma estrutura molecular e padrão de fragmentação descritos no estudo, confirmando a identidade do produto.

5.3. Planejamento experimental

Neste estudo, utilizou-se um planejamento experimental fatorial completo à 3 níveis para avaliar os efeitos da temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação (estudado de forma indireta) na conversão do ácido levulínico em ésteres. O objetivo foi determinar as condições ótimas para maximizar a conversão, identificando os efeitos principais e as interações entre os fatores. Com esse planejamento é possível avaliar como a temperatura e a quantidade de catalisador interagem entre si, encontrando o ponto ótimo com mais exatidão, mantendo um número reduzido de experimentos, tornando a otimização mais viável sem exigir uma quantidade excessiva de recursos.

A variável tempo foi estudada de forma indireta, já que foi possível retirar pequenas alíquotas de cada experimento para analisar por Cromatografia Gasosa.

5.3.1. Resultados dos rendimentos obtidos com os experimentos propostos pelo planejamento experimental usado.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para a conversão em cada combinação dos níveis de temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação.

Observa-se que as combinações envolvendo altas temperaturas e/ou maiores concentrações de catalisador resultaram em maiores conversões, em negrito na tabela.

Tabela 6: Valores percentuais obtidos para a conversão em éster em cada combinação dos níveis de temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação.

Nº experimento	% cat	Temperatura (°C)	Tempo (min)					
			15	30	45	60	90	120
1	1,0	80	13,0	15,2	20,6	23,9	27,5	30,5
2	1,5	80	14,8	19,2	22,7	24,6	31,3	36,0
3	2,0	80	13,2	12,0	21,8	27,5	35,1	40,0
4	1,0	100	23,6	30,8	36,6	41,6	50,1	55,4
5 (PC1)	1,5	100	14,2	25,6	35,9	37,8	50,4	54,4
6	2,0	100	15,5	28,0	35,9	42,7	53,0	59,7
7	1,0	120	30,8	43,1	51,0	55,2	62,8	68,9
8	1,5	120	29,5	38,7	48,3	55,6	62,4	68,6
9	2,0	120	36,3	50,1	57,5	65,0	73,8	75,5
10 (PC2)	1,5	100	20,1	27,4	31,8	37,9	46,2	52,8
11 (PC3)	1,5	100	26,3	33,9	40,6	45,3	53,8	60,7

Cat = catalisador

PC = ponto central

Com o aumento da temperatura, há um aumento no rendimento do éster formado. Porém, é importante destacar que temperaturas excessivas ou excesso de catalisador pode causar efeitos indesejados. Temperaturas muito altas podem levar à desativação do catalisador por alterações estruturais, como a transição de estrutura amorfa para cristalina no fosfato de nióbio, o que reduz sua área específica e quantidade de sítios ácidos [RADE et al., 2019].

O mesmo se observa com o aumento da concentração do catalisador, embora em menor proporção. Assim, o melhor rendimento foi obtido com o maior tempo (120 minutos) e na concentração de 2,0 % de catalisador.

Já com o aumento da concentração do catalisador para a mesma temperatura, não se observa uma grande diferença nos resultados, exceto talvez com o tempo de 15 minutos. Mas isto pode ser explicado porque ainda há muito para reagir (a reação ainda está muito no início) e a variação pode acontecer devido a isto. Além disso, o excesso de catalisador pode favorecer a reação inversa na esterificação (hidrólise).

Os resultados do planejamento experimental fatorial completo a 3 níveis evidenciam a influência das variáveis X_1 e X_2 na variável resposta (Y). O maior valor experimental obtido ($Y = 75,5\%$) ocorreu na condição em que ambos os fatores estavam em seus níveis superiores ($X_1=1$ e $X_2=1$), indicando que o aumento simultâneo desses fatores favorece a resposta. Já o menor valor experimental ($Y=30,5\%$) foi observado quando ambos os fatores estavam em seus níveis inferiores ($X_1=-1$ e $X_2=-1$), sugerindo que baixos níveis desses fatores reduzem significativamente a resposta.

Nas condições intermediárias, onde um dos fatores está no nível nominal ($X_1 = 0$ ou $X_2 = 0$), observa-se um comportamento intermediário da resposta, com valores em torno de $Y = 54,4\%$. Isto sugere um aumento quase linear do rendimento na faixa de estudo escolhida para as variáveis.

Nos experimentos realizados no nível central ($X_1 = 0$ e $X_2 = 0$), os valores variam entre 52,8% e 60,7%, tem desvio padrão de aproximadamente 4% e média de 56,0. Pela experiência de laboratório, 4% de desvio padrão é um valor razoável para esse tipo de reação. Isso nos sugere que o método analítico proposto é repetitivo.

5.3.2. Cálculo dos coeficientes do modelo

A partir destes resultados (Tabela 6), os coeficientes do modelo foram estimados. Estes coeficientes estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes do modelo obtidos por regressão linear para a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol a partir dos dados da Tabela 4, sendo b_1 a variável concentração de catalisador e b_2 a variável temperatura.

Coeficientes do modelo	
56,005	b0
3,400	b1
17,750	b2
-0,725	b12
1,4968	b11
-3,7532	b22

A magnitude do coeficiente indica a força da influência da variável em questão. Fazendo uma análise visual é possível perceber que o coeficiente b_2 (que corresponde à variável temperatura) é o que mais impacta no rendimento. Os outros têm uma influência

muito menor. Isto sugere que, mesmo a concentração do catalisador tendo importância no rendimento da reação, ela é muito menor que a da temperatura nas faixas de estudo selecionadas para as variáveis. A interação entre as variáveis (b_{12}) é muito pequena assim como os termos quadráticos (b_{11}) e (b_{22}), tendo pouca influência no rendimento do éster formado. A pouca influência dos termos quadráticos indica que a resposta é quase linear, o que corrobora a análise visual realizada no conjunto de respostas apresentado na Tabela 5.

5.3.3. Análise de variância (ANOVA)

A Tabela 8 apresenta o resultado da aplicação da ANOVA nos resultados experimentais.

Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos com o planejamento experimental, indicando a correlação entre as variáveis e a resposta estudada.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	22001,84	2	11000,92	160,4975	9,49E-17	3,3158
Dentro dos grupos	2056,28	30	68,54			
Total	24058,12	32				

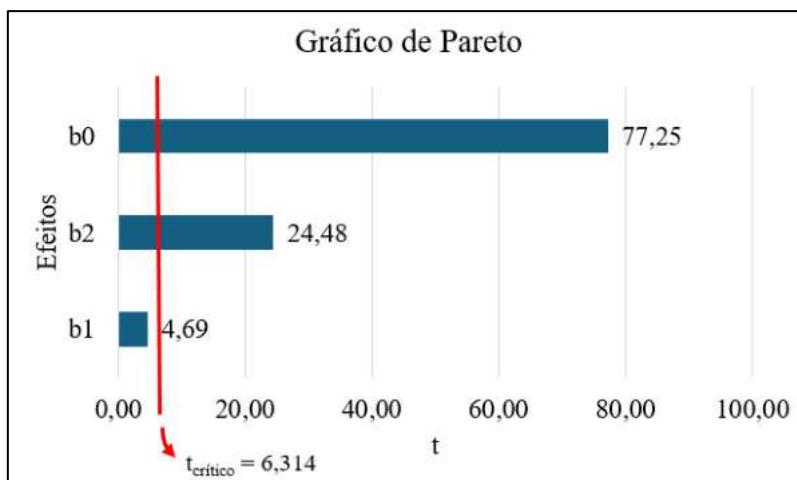
SQ = Soma dos Quadrados; gl = Graus de Liberdade; MQ = Média dos Quadrados; F = valor F

A análise de variância (ANOVA) realizada mostra que, comparando os valores de F calculado (160,50) e o F crítico de 3,32, existe correlação das variáveis X1 e X2 com o rendimento.

5.3.4. Gráfico de Pareto

A Figura 19 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados obtidos a partir do planejamento experimental factorial realizado.

Figura 19: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados obtidos na análise de regressão, mostrando a influência relativa da temperatura e da concentração de catalisador sobre a variável resposta. A linha vermelha representa o valor crítico de t ($t_{\text{crítico}} = 6,314$) utilizado como referência para identificação de efeitos significativos ao nível de 95% de confiança.



O termo b_0 representa o coeficiente linear do modelo, correspondente à resposta média estimada no ponto central do planejamento, ou seja, na condição em que todos os fatores se encontram em seus níveis intermediários.

Entre os fatores estudados, observa-se que a variável temperatura (coeficiente b_2) apresenta um efeito padronizado de 24,48, valor significativamente superior ao $t_{\text{crítico}}$ (6,314), o que indica que a variação deste fator (de -1 para +1) exerce influência estatisticamente significativa sobre a variável resposta estudada, ao nível de confiança de 95%. Isso demonstra que o aumento da temperatura dentro da faixa investigada impacta diretamente o rendimento da reação de esterificação, promovendo maior rendimento [SANTIAGO et al., 2019].

Em contrapartida, a variável concentração de catalisador (coeficiente b_1) apresentou um efeito padronizado de apenas 4,69, valor inferior ao $t_{\text{crítico}}$. Assim, este fator pode ser considerado estatisticamente não significativo, dentro das condições avaliadas, não apresentando influência expressiva sobre a resposta quando isolado. Este resultado sugere que, na faixa de concentração avaliada, embora seja possível verificar

que com o aumento da quantidade de catalisador, há um aumento no rendimento da reação de esterificação, este é bem menor do que o da temperatura [SANTIAGO et al., 2019].

Assim, os resultados destacam a temperatura como variável de maior impacto no rendimento, indicando que o controle e a otimização desse parâmetro são essenciais para maximizar a eficiência da reação. A análise do gráfico de Pareto, portanto, confirma a relevância do planejamento experimental e corrobora a análise visual dos coeficientes do modelo demonstrados na Tabela 6.

5.3.5. Avaliação da adequação do modelo

A Tabela 9 apresenta a matriz do planejamento, os valores experimentais, os valores preditos e as diferenças percentuais entre os valores preditos e experimentais, calculadas a partir dos resultados obtidos para as experiências do planejamento.

As previsões apresentadas na tabela foram feitas a partir dos coeficientes do modelo já calculados (Tabela 7), substituindo cada experimento pelos valores nominais das variáveis. Isto é: $X_1 = 1\%, 1,5\% \text{ e } 2\%$ e $X_2 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}, 100\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ e } 120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 9: Matriz do planejamento fatorial à 3 níveis para a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol com acréscimo de 2 pontos centrais (PC), valores obtidos experimentalmente e a previsão dos mesmos através do modelo, além das diferenças destes 2 últimos (absoluta e relativa).

Exp.	X₁	X₂	Y_{exp}	Y_{pred}	Δ	Δ em %
1	1	1	75,5	74,1	+1,3	+1,7%
2	0	1	68,6	70,0	-1,4	-2,0%
3	-1	1	68,9	68,8	-0,1	-0,1%
4	1	0	59,7	60,9	-1,2	-2,0%
5 (PC)	0	0	54,4	56,0	-1,6	-2,9%
6	-1	0	55,4	54,1	+1,3	+2,3%
7	1	-1	40,0	40,1	-0,1	-0,3%
8	0	-1	36,0	34,5	+1,5	+4,2%
9	-1	-1	30,5	31,9	-1,4	-4,5%
10 (PC)	0	0	52,8	56,0	-3,2	-6,1%
11 (PC)	0	0	60,7	56,0	+4,7	+7,8%

X1 = quantidade de catalisador (%)

X2 = temperatura (°C)

Δ = diferença entre o experimental e predito ($Y_{exp} - Y_{pred}$)

Os valores experimentais da resposta (Y_{exp}) foram comparados com os valores preditos pelo modelo (Y_{pred}), e com a diferença absoluta (Δ) e percentual (Δ em %) de forma a avaliar a adequação do modelo.

Os erros percentuais variam de 0,1 % a 7,8 %, indicando que o modelo se ajusta bem na maioria dos pontos, mas apresenta desvios mais altos em algumas condições, principalmente no experimento 11 (ponto central), onde o erro foi 7,8 %. Nos outros pontos centrais (experimentos 5 e 10), os erros foram 2,9 % e 6,1 %, respectivamente. Apesar desses valores, o desvio padrão dos pontos centrais foi de 4 %, sendo um valor satisfatório para essa reação.

Raramente serão encontrados modelos que se ajustem perfeitamente aos resultados experimentais. Neste estudo, em particular, isto pode ser observado na coluna das diferenças entre valores experimentais e valores preditos a partir do modelo (coluna 6). O ponto $X_1 = 1$ e $X_2 = 1$, isto é, % de catalisador = 2,0 % e temperatura = 120 °C, tem valor predito como 74,1 % enquanto o valor encontrado experimentalmente foi de 75,5 %. A diferença entre estes valores é pequena, o que sugere que, nestas condições o modelo se ajusta bem à resposta (rendimento). Além disso, um outro fato que sugere que o modelo pode ser usado, é o dele prever um valor menor nestas condições. Assim, sabe-se que o valor experimental será superior ao predito. Como o que se deseja é maximizar a resposta “rendimento”, isto favorece o uso deste modelo.

Em síntese, os resultados mostram que os fatores X_1 e X_2 têm influência positiva na resposta quando aumentados.

5.3.6. Metodologia de superfície de Resposta (MSR)

5.3.6.1. Matriz de previsão

A Tabela 10 apresentada descreve a previsão para o rendimento percentual a partir do modelo estimado. Isto é, $Y = 56,01 + 3,40X_1 + 17,75X_2 - 0,73X_1X_2 + 1,50X_1^2 - 3,75X_2^2$, usando para isso, os valores de X_1 e X_2 nas faixas estudadas.

Tabela 10: Resultados obtidos a partir do modelo estimado, considerando as variáveis independentes X_1 e X_2 .

		% Catalisador (m/m) (X_1)										
		1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,00
Temperatura (°C) (X_2)	80	31,9	32,2	32,6	33,1	33,7	34,5	35,4	36,4	37,5	38,8	40,1
	84	36,9	37,2	37,6	38,1	38,7	39,4	40,3	41,2	42,3	43,5	44,9
	88	41,7	41,9	42,2	42,7	43,3	44,0	44,8	45,8	46,8	48,0	49,3
	92	46,1	46,3	46,6	47,1	47,6	48,3	49,1	50,0	51,1	52,2	53,5
	96	50,3	50,4	50,7	51,1	51,7	52,3	53,1	54,0	55,0	56,1	57,3
	100	54,1	54,2	54,5	54,9	55,4	56,0	56,7	57,6	58,6	59,7	60,9
	104	57,6	57,8	58,0	58,3	58,8	59,4	60,1	60,9	61,9	63,0	64,2
	108	60,9	61,0	61,2	61,5	61,9	62,5	63,2	64,0	64,9	66,0	67,1
	112	63,8	63,9	64,1	64,4	64,8	65,3	66,0	66,7	67,6	68,6	69,8
	116	66,5	66,5	66,7	66,9	67,3	67,8	68,4	69,2	70,0	71,0	72,1
	120	68,8	68,8	68,9	69,2	69,5	70,0	70,6	71,3	72,1	73,1	74,2

Nesta matriz, as variáveis X_1 e X_2 , que foram escalonadas entre (-1) e (+1), estão com os valores nominais correspondentes. Isto é, a variável X_1 que corresponde à concentração de catalisador (% m/m), teve a escala de (-1) a (+1) transformada nos valores entre 1% a 2%. O mesmo foi feito para a variável X_2 , que corresponde à variável temperatura.

Os valores no interior da tabela correspondem às respostas previstas de rendimento pelo modelo para cada combinação de níveis das variáveis, obtidos a partir dos coeficientes do modelo e do polinômio de segunda ordem (item 4.2.7.).

Em negrito estão os valores preditos que tem valores experimentais. Estes estão apresentados na Tabela 9, sendo possível a comparação da previsão com os valores experimentais (item 5.6.4).

Os resultados indicam uma tendência de aumento na resposta com o incremento dos níveis de X1 e X2, evidenciando que ambos os fatores influenciam positivamente o desempenho do sistema avaliado. Isto tinha sido observado na análise dos resultados obtidos com os experimentos (Tabela 6).

É possível observar na Tabela 10 que os valores do rendimento predito variam mais no eixo vertical (temperatura) quando comparado ao eixo horizontal (percentual de catalisador). Isso mostra como a variável temperatura tem um impacto maior no rendimento quando comparada à quantidade de catalisador na faixa estudada.

O valor médio do rendimento dos pontos centrais obtidos experimentalmente e o valor do ponto central predito foi de 56,0% para ambos (Tabela 9), o que mostra um modelo bem ajustado.

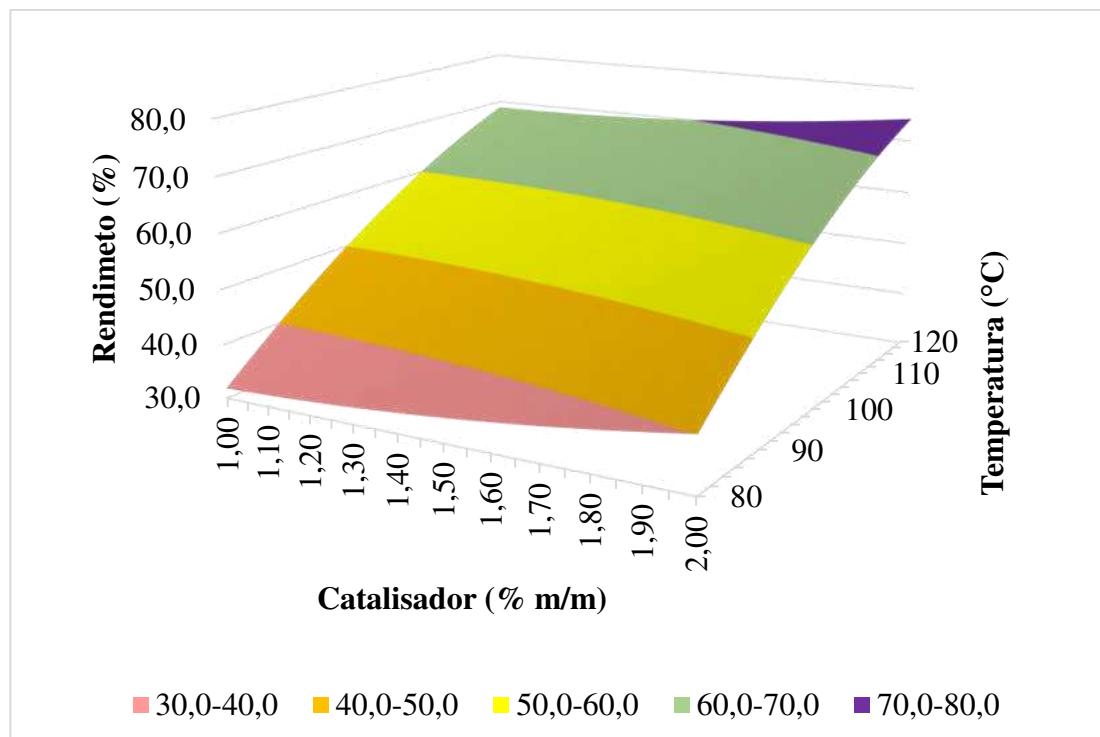
Valores baixos de resposta são observados nas regiões onde X1 e X2 estão em níveis menores (por exemplo, X1 = 1,0 % a 1,6 % e X2 = 80 °C a 92 °C), com respostas variando entre 32 % e 49 %. De forma geral, à medida que os níveis das variáveis aumentam, as respostas começam a crescer, por exemplo em X1 = 1,5 % a 1,7 % e X2 = 100 °C, com valores entre 56 % e 57 %. Os maiores valores de resposta (entre 70 % e 74 %) são observados nas combinações de níveis mais altos de ambas as variáveis, especificamente em X1 = 1,9 % a 2,0 % e X2 = 116 °C a 120 °C. Como o desvio padrão é de 4 %, esses valores são semelhantes estatisticamente, sendo possível trabalhar nessa faixa para obter as maiores taxas de rendimento da reação estudada.

As colorações utilizadas na tabela ajudam a visualizar as faixas de desempenho: a zona amarela representa valores intermediários de resposta, enquanto a zona verde indica respostas elevadas, mas não máximas. Os maiores valores, destacados em roxo, indicam as condições ideais do experimento, por serem os valores mais elevados. Esses resultados demonstram a influência conjunta de X1 e X2 no sistema, sugerindo que o desempenho máximo é alcançado quando ambos os fatores estão em seus níveis mais elevados. Porém, a variação da temperatura parece ter um impacto maior do que a variação do percentual de catalisador, nas faixas estudadas. Isto pode ser melhor compreendido se observarmos o aumento dos valores de previsão com a temperatura e com o percentual de catalisador usado (Tabela 10), corroborando o que foi visto pelo gráfico de Pareto (Figura 19).

As Figuras 20 e 21 apresentadas a seguir, ilustram a superfície de resposta construída a partir da Tabela 9. Em outras palavras, estas figuras evidenciam a relação

entre as variáveis independentes temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e a quantidade de catalisador (% m/m), com a resposta avaliada (rendimento percentual). As cores nas figuras representam diferentes faixas de rendimento, variando de 20 % a 80 %, com gradientes que permitem observar as zonas de maior e menor desempenho.

Figura 20: Gráfico de contorno em 3D representando a influência da temperatura da reação e da concentração do catalisador no rendimento da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol, nas faixas estudadas das variáveis.

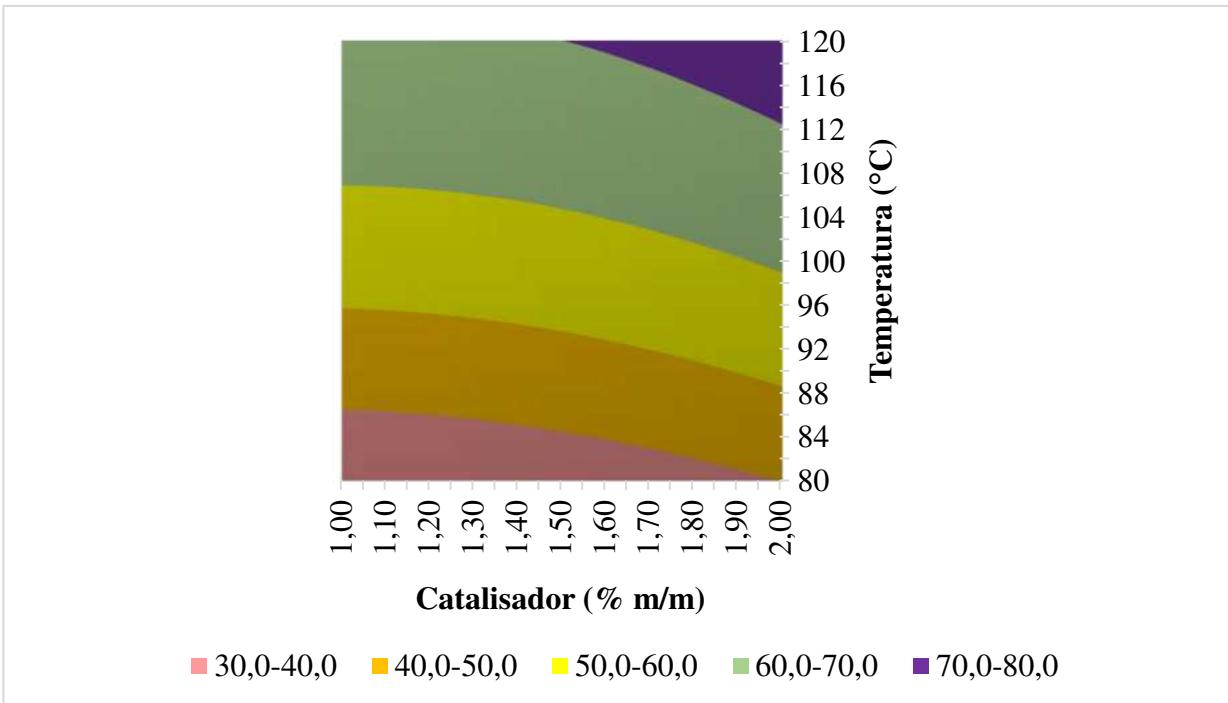


Analizando o gráfico Figura 20, verifica-se que o rendimento aumenta à medida que tanto a temperatura quanto a concentração de catalisador, se elevam, confirmando a interação positiva entre as duas variáveis. Esse comportamento é atribuído ao fato de que temperaturas mais elevadas aumentam a energia cinética das moléculas, permitindo que superem mais facilmente as barreiras de ativação da reação de esterificação.

A Figura 20 evidencia uma transição suave entre os níveis de resposta, com zonas intermediárias representada pela faixa amarela, o que sugere que o sistema responde de maneira progressiva às variações dos fatores e de forma quase linear, com apenas uma leve curvatura.

Assim, para um melhor resultado (maior conversão do ácido levulínico em éster), deve-se usar a maior temperatura e a maior quantidade de catalisador

Figura 21: Gráfico de contorno em 2D representando a influência da temperatura da reação e da concentração do catalisador no rendimento da reação de esterificação do ácido levulínico com butanol nas faixas estudadas das variáveis.



O gráfico da Figura 21 mostra o mesmo comportamento daquele da figura 20. Porém, como está em 2D, fica mais fácil delimitar a região de trabalho.

A área em vermelho, situadas na base do gráfico, indica os menores rendimentos, que ocorrem em condições em que a temperatura e a concentração de catalisador estão próximas aos seus valores mais baixos (30 % - 40 %). Por outro lado, a área em roxo, no topo da superfície, destaca os rendimentos máximos (70 % – 80 %), alcançados nas combinações de níveis mais altos de temperatura e concentração de catalisador.

Essa distribuição visual corrobora os dados apresentados na tabela, reforçando que as variáveis X1 (concentração do catalisador) e X2 (temperatura) têm efeitos significativos sobre o rendimento do sistema.

Para alcançar rendimentos elevados (na faixa de 70 – 80 %), é necessária uma combinação de altas temperaturas e concentrações moderadas a altas de catalisador. Em contrapartida, em regiões de baixa temperatura, mesmo com concentrações altas de catalisador, o rendimento permanece relativamente baixo, destacando que a temperatura é um fator determinante para a eficiência da reação.

A importância desta representação (2D) se deve ao fato de ser mais fácil definir os valores nominais das variáveis na região ótima de trabalho, a partir da representação 3D. Isto é, a região superior direita do gráfico, que apresenta os rendimentos mais altos de 70 – 80 % (roxo). Nesta região os resultados são bastante próximos, principalmente se levarmos em consideração a variação nos resultados obtidos com a triplicata do ponto central (PC). O desvio padrão dos valores de rendimento obtidos nos PC é de aproximadamente 4 %. Estatisticamente isto significa que a diferença entre estes valores não é significativa. Assim, deve ser considerada como ponto de partida para uma análise mais aprofundada, levando em conta não apenas a eficiência, mas também aspectos econômicos e a estabilidade do catalisador.

Dessa forma, a análise das superfícies de resposta apresentada permite compreender melhor a influência das variáveis de processo, ajudando a estabelecer condições ótimas para a reação de esterificação do ácido levulínico com butanol utilizando o fosfato de nióbio como catalisador.

Nessa reação, a superfície de resposta mostrou que é possível trabalhar nas margens de temperatura e concentração de catalisador na faixa de 112 °C a 120 °C e 1,5 % a 2,0 %, respectivamente, na região roxa, pois, estatisticamente, a diferença entre os valores de rendimento nessa faixa não é significativa.

6. CONCLUSÃO

Avaliar a necessidade de calcinação do catalisador foi fundamental para que este pudesse ser utilizado na sua melhor forma. O resultado observado, isto é, que a melhor maneira de usar o catalisador é na sua forma não calcinada, permite uma redução no custo da reação de esterificação, além de ser mais fácil e rápido usá-lo desta forma.

Além disso, o fosfato de nióbio demonstrou boa estabilidade e desempenho, consolidando-se como um catalisador heterogêneo promissor para processos de esterificação. Sua característica heterogênea proporciona vantagens operacionais, como a facilidade de separação do catalisador após a reação, tornando-o uma alternativa mais sustentável e eficiente em comparação aos catalisadores homogêneos.

Portanto, conclui-se que o fosfato de nióbio comercial é uma alternativa viável e eficiente para a síntese de levulinato de butila via esterificação do ácido levulínico com butanol. A combinação de suas propriedades texturais favoráveis, atividade catalítica e facilidade de separação destaca seu potencial para aplicações industriais.

A aplicação do planejamento de experiências permitiu compreender melhor a influência das variáveis do projeto, e verificar qual o fator, cuja variação tem maior impacto no rendimento do éster produzido, e qual a melhor região de trabalho para atingir um melhor desempenho da reação, a zona roxa. Além disso, o uso do planejamento experimental diminuiu a quantidade de experimentos necessários para realizar o estudo.

A combinação de bom rendimento em um tempo relativamente curto de reação e a utilização de um catalisador que não requer calcinação contribuem para um processo mais rápido e de menor custo.

7. REFERÊNCIAS

- AHORSU, R.; MEDINA, F.; CONSTANTÍ, M. Significanc eand Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review. *Energies*, v. 11, p. 3366, 2018.
- ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Gamma-Valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 584–595, 2013.
- AMARASEKARA, A. S.; ANIMASHAUN, M. A. Acid catalyzed competitive esterification and ketalization of levulinic acid with 1,2- and 1,3-diols: the effect of heterogeneous and homogeneous catalysts. *Catalysis Letters*, Dordrecht, v. 146, n. 9, p. 1819–1824, 2016
- APPATURI, J. N.; ANDAS, J.; MA, Y. K.; PHOON, B. L.; BATAGARAWA, S. M.; KHOERUNNISA, F.; HUSSIN, M. H.; NG, E. P. Recent advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of alkyl levulinate biofuel additives from renewable levulinic acid: a comprehensive review. *Fuel*, [S. l.], v. 323, p. 124362, 2022.
- ARCEO, A. A. Produção de biodiesel mediante o processo de hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata*. 2012. 205 f. Tese (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- ARMAROLI, T. et al. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 151, n. 1-2, p. 233–243, fev. 2000.
- BADGUJAR, K. C.; BADGUJAR, V. C.; BHANAGE, B. M. A review on catalytic synthesis of energy-rich fuel additive levulinate compounds from biomass-derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, [S.l.], v. 197, p. 106213, jan. 2020.
- BARBETTA, Pedro Alberto. Estatística aplicada às ciências sociais. 7. ed. Florianópolis: UFSC, 2008.
- BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 619–624, fev. 2013.
- BOERJAN, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, 54, 519–546.
- BRESSIANI, José. *Energy cane as main biomass for second generation biofuels*. [S.l.: s.n.], jun. 2017. 16 p. Disponível em: https://pages.cnptem.br/2gbioethanol/wp-content/uploads/sites/85/2017/06/Jose_Bressiani_Granbio.pdf. Acesso em: 10 ago. 2025.
- BRUZIQUESIA, C.G.O.; BALENA, J.G., PEREIRA, M.C., SILVA, A., OLIVEIRA, L.C.A., Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil, *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 10, 1184-1188, 2019.
- BUSINESS RESEARCH INSIGHTS. Levulinic Acid Market Size | Global Report, 2025-2033, 2024. Disponível em: <https://www.businessresearchinsights.com/pt/market-reports/levulinic-acid-market-106546>. Acesso em: 15 jun. 2025.

BUTTON, Sérgio Tonini. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Apostila, 2012.

CANTERO, M.; MARTINEZ-LARA, M.; BRUQUE, S. E MORENO-REAL,L.; Reaction of niobium phosphate with hydrazine: structural modification.; Sol. Stat. Ion.; V 65; p 501-505, 1993

CARNITI, P. et al. Intrinsic and effective acidity study of niobic acid and niobium phosphate by a multitechnique approach. Chemistry of Materials, v. 17, p. 6128–6136, 2005.

CARVALHO, T. “Preparação e caracterização de compósitos com matriz de poliuretano e híbridos fibrosos modificados com óxido de magnésio hidratado.” Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Área de Novos materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo; 126 p. 2016

CIDREIRA, Juliana Oliveira; MACÊDO, Roberta Rocha; RANGEL, Fernando Cesário; CRUZ, Rosenira Serpa da. Catalisadores ácidos baseados na simples modificação da quitosana para a esterificação do ácido oleico. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, 2018.

CORDEIRO, Claudiney Soares et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química nova*, v. 34, p. 477-486, 2011.

COSTA, Bruna Ezequielle Bernardes; SILVA, Antonio Osimar Souza da; MENEGHETTI, Simoni Margareti Plentz. Esterification of levulinic acid with different alcohols using mesoporous stannosilicates as the catalyst. ACS Omega, [S. l.], v. 9, n. 28, p. 31128–31135, 2024.

CUNICO, M. W. M. et al. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, v. 9, n. 1, 30 jun. 2008.

DE LIMA, A. P. et al. Application of Factorial Design and Response Surface Methods to Optimize Ethyl Biodiesel Production from Corn Oil. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 5, 2013.

DÉMOLIS, A.; ESSAYEM, N.; RATABOUL, F. Synthesis and applications of alkyl levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.l.], v. 2, p. 1338–1352, 2014.

DUTTA, S.; BHAT, N. S. Recent advances in the value addition of biomass-derived levulinic acid: a review focusing on its chemical reactivity patterns. *ChemCatChem*, v. 13, p. 3202–3222, 2021.

FERNANDES, D. R.; ROCHA, A. S.; MAI, E. F.; MOTA, C. J. A.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Valorization of levulinic acid by catalytic esterification with butanol over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 425–426, p. 199–204, 2012.

FLAMBARD, A. et al. ^{93}Nb and ^{17}O NMR chemical shifts of niobium phosphate compounds. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 32, n. 2, p. 34–43, 2007.

FREITAS, F. A. et al. Heterogeneous catalysis for the ketalisation of ethyllevulinate with 1,2-dodecanediol: Opening the way to a new class of bio-degradable surfactants. *Catalysis Communications*, v. 73, p. 84–87, 18 out. 2016.

- GALLETTI, A. M. R.; ANTONETTI, C.; FULIGNATI, S.; LICURSI, D. Valorization of levulinic acid over heterogeneous catalysts: focus on alkyl levulinate production. *Catalysts*, [S.l.], v. 10, p. 1221, 2020.
- GAUTAM, Priyanka; BARMAN, Sanghamitra; ALI, Amjad. A comparative study on the performance of acid catalysts in the synthesis of levulinate ester using biomass-derived levulinic acid: a review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 16, n. 4, p. 1095–1115, 2022.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 582–587, 2009.
- GONÇALVES, I. M. et al. Use and reuse of niobium phosphate catalyst for the removal of hemicelulose and production of furfural from raw bagasse, straw, and energy sugar cane. *Biomass and Bioenergy*, v. 188, p. 107330–107330, 10 ago. 2024.
- HAHN, Richard B. Phosphates of niobium and tantalum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 11, p. 5091–5093, 1951.
- HERMENS, J. N. et al. Highly efficient biobased synthesis of acrylic acid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). World Energy Outlook 2022. Paris: IEA, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>. Acesso em: 16 out. 2024.
- JOSHI, H.; MOSER, B. R.; TOLER, J.; SMITH, W. F.; WALKER, T. Ethyllevulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 3262, 2011.
- KANG, S. et al. Sustainable production of fuel sand Chemicals from biomass over niobium-based catalysts: A review. *Catalysis Today*, v. 374, p. 61–76, 2021.
- KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas L.*): a review. *Industrial Crops and Products*, [S.l.], v. 28, p. 1–10, 2008.
- LA CRUZ, M. H. Aplicação de catalisadores a base de nióbio em reações de alquilação de compostos aromáticos. 2004. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004
- LANGE, J. P.; VAN DER HEIDE, E.; VAN BUIJTENEN, J.; PRICE, R. Furfural — a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*, Weinheim, v. 5, n. 1, p. 150–166, jan. 2012.
- LAWAN, I. et al. Critical insights into the effects of bio-based additives on biodiesel properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 102, p. 83–95, mar. 2019.
- LIMA, C. G. S. et al. Angelica Lactones: From biomass-derived platform chemicals to value-added products. *ChemSusChem*, v. 11, n. 1, p. 25–47, 2018.
- LIMA, S. et al. Valorization of olive oil waste fraction and production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural by heterogeneous catalysis over Nb₂O₅, NbOPO₄ and TiO₂-PO₄ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 497, p. 154654–154654, 8 ago. 2024.

- LIU, W.; XU, L.; LI, Y. X.; LUO, T. L.; LIU, G. Catalytic conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over supported metal catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, Weinheim, v. 36, p. 559–564, 2013.
- MALDONADO, G. M.; ASSARY, R. S.; DUMESIC, J. A.; CURTISS, L. A. Thermodynamics of biomass conversion to fuels: Predicting reactions of γ -valerolactone with H₂ and CO. *Energy & Environmental Science*, [S.l.], v. 5, p. 8990–8997, 2012.
- MASSART, D. L.; VANDEGIMSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Amsterdam: Elsevier, 1997.
- MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalysis and conversion of biomass: the role of green chemistry. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018.
- MOREIRA, A. F. S.; SOUZA, C. B.; PINHEIRO, W.; FREITAS, F. A. DE; LACHTER, E. R. Conversão Catalítica do Ácido Levulínico em Produtos de maior Valor Agregado: Rotas Sustentáveis para Produção de Ésteres, *Rev. Virtual Quim.*, v. 14, p. 380-392, 2022.
- NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Optimization by Box-Behnken experimental design for synthesis of n-hexyllevulinate biolubricant over hierarchical H-ZSM-5: An effort towards agricultural waste minimization. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 99, p. 159–166, 1 jan. 2016.
- NANDIWALE, K. Y.; YADAVA, S. K.; BOKADE, V. V. Production of octyllevulinate biolubricant over modified H-ZSM-5: Optimization by response surface methodology. *Journal of Energy Chemistry*, v. 23, n. 4, p. 535–541, 1 jul. 2014.
- OLIVEIRA, C. A.; SOUZA, A. C. J.; SANTOS, A. P. B.; SILVA, B. V.; LACHTER, E. R.; PINTO, A. C. Síntese de ésteres de aromas de frutas: um experimento para cursos de graduação dentro de um dos princípios da Química Verde. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 1, p. 152-167, 2014.
- RADE, L. L.; LEMOS, C. O. T.; BARROZO, M. A. S.; RIBAS, R. M.; MONTEIRO, R. S.; HORI, C. E. Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. *Renewable Energy*, v. 131, p. 348-355, 2019. doi:10.1016/j.renene.2018.07.041.
- RALPH, J., Lundquist, K., Brunow, G., et al. (2004). Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochemistry Reviews*, 3(1), 29–60.
- REGUERA, F. M.; “Avaliação de Catalisadores a Base de Nióbio no Processo de Descarboxilação de Ácidos Carboxílicos.”; Tese de Doutorado; Instituto Militar de Engenharia; Rio de Janeiro; 2001
- REQUEJO, A.; PELETEIRO, S.; RODRÍGUEZ, A.; GARROTE, G.; PARAJO, J. C. *Energy Fuel*, v. 25, p. 4803-4810, 2011.
- RUPLO, W. Catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação para produção de biodiesel: uma revisão sistemática. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATTIT), Foz do Iguaçu, 2022.
- SALIBA, E. DE O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

- SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Eur J LipidSciTechnol, v. 112, p. 519, 2010.
- SANTIAGO, Mariana Ruiz Frazão; LIDUINO, Vitor da Silva; JARAMILLO, Lizeth; AGUIAR, Paula Fernandes de; MELO, Maria Aparecida de; SÉRVULO, Eliana Flávia Camporese. Selection of the main micronutrients for the production of biosurfactant by an isolated *Bacillus subtilis* strain. International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR), v. 9, n. 4, p. 10–13, Apr. 2019.
- SANTOS, Hélio F. dos. Análise conformacional de modelos de lignina. Química Nova, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 480–490, 2001.
- SILVA, K. et al. Café com quimiometria: uma aplicação do planejamento fatorial fracionário 25-1. Química Nova, 2022.
- TABRIZI, M.; CHERMAHINI, A.; MOHAMMADBAGHERI, Z. Synthesis of hexyllevulinic acid as a potential fuel additive from levulinic acid over a solidacid catalyst. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, p. 103420, 2019.
- TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. Catalysis Today, v. 78, n. 1-4, p. 65–77, 2003.
- TEJERO, M. A.; RAMIREZ, E.; FITÉ, C.; TEJERO, J.; CUNILL, F. Applied Catalysis A: General, v. 517, p. 56-66, 2016.
- TRIOLA, Mario F. Introdução à Estatística. 12. ed. São Paulo: Pearson, 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Biogenic Emission Sources. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/biogenic-emission-sources>. Acesso em: 3 ago. 2025.
- XU, R. et al. Falling Leaves Return to Their Roots: A Review on the Preparation of γ -Valerolactone from Lignocellulose and Its Application in the Conversion of Lignocellulose. *ChemSusChem*, v. 13, n. 24, p. 6461–6476, 2020.
- YAN, P.; WANG, H.; LIAO, Y.; WANG, C. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 178, p. 113219, 2023.
- YUAN, Hongqiang et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, n. 6, p. 1130–1132, 2012.
- ZAUBERAS, R. T. et al. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. Cerâmica, v. 50, n. 313, p. 33–37, mar. 2004.
- ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 35, n. 5, p. 367–375, 8 jan. 2008.
- ZHANG, Z. et al. Synthesis of γ -Valerolactone from carbohydrates and its applications. *ChemSusChem*, v. 9, n. 2, p. 156-171, 2016.
- ZHAO, W.; DING, H.; ZHU, J.; LIU, X.; XU, Q.; YIN, D. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, v. 5, p. 291-299, 2020.
- ZHOU, Shuolin et al. Titanate nanotubes-bonded organosulfonic acid as solid acid catalyst for synthesis of butyl levulinate. *RSC Advances*, v. 8, p. 3657-3662, 2018.

ZHU, J.; HUANG, Y. Solid-State NMR Study of Dehydration of Layered α -Niobium Phosphate. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 21, p. 10186–10192, 25 set. 2009.

ZIOLEK, M; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, 2017.