

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE γ -VALEROLACTONA A PARTIR DE
FURFURAL SOBRE ZEÓLITAS Hf/Al-BETA – EFEITO DA
RELAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS E BRØNSTED**

RAFAEL OLIVEIRA PAES DE LIMA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL OLIVEIRA PAES DE LIMA

**PRODUÇÃO DE γ -VALEROLACTONA A PARTIR DE FURFURAL SOBRE
ZEÓLITAS Hf/Al-BETA – EFEITO DA RELAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE
LEWIS E BRØNSTED**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, em Catálise e Reatores Químicos Heterogêneos.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

SÃO CARLOS – SP

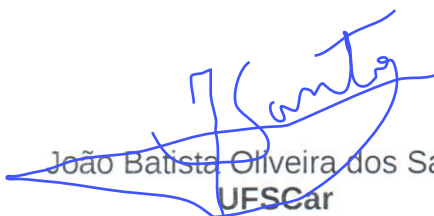
2020

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE RAFAEL OLIVEIRA PAES DE LIMA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 19 DE MARÇO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



p/ Thiago de Melo Lima
UFF

Dedico este trabalho aos meus pais, familiares e amigos que sempre acreditaram em mim e me fortaleceram em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, que sempre me guiou e me abençoou com as melhores oportunidades, colocando as pessoas certas em meu caminho.

À minha família, à minha mãe Marília, ao meu pai Leonardo, meus irmãos Bruno e Marina, pelo apoio incondicional na continuidade de meus estudos e amor dado todos os dias.

Ao professor Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González pela orientação, dedicação e conhecimentos transmitidos durante estes 2 anos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores Dr. Leandro Martins e Dr. João Batista Oliveira dos Santos pela participação na banca de Qualificação de Dissertação de Mestrado. Aos professores Dr. Thiago de Melo Lima e Dr. João Batista Oliveira pela participação na banca de Defesa de Dissertação de Mestrado.

À Daniele Gonçalves Oliveira, pelo incentivo, paciência e ajuda nos momentos em que mais precisei.

Aos meus amigos do mestrado, Gui, Léo, Brenda, Tássia, Marina, Vittor, Neto, Laura, Ana Bárbara, Karla e Raíssa, que compartilharam momentos de descontração e sempre ajudaram nas dificuldades.

Aos meus amigos de Viçosa, Ipatinga, Coronel Fabriciano, Ouro Branco, São Paulo e Belo Horizonte que mesmo distantes sempre me proporcionaram momentos de alegria e descontração.

À república Furazóio que me abrigou durante os dois anos de mestrado, e a todos os seus moradores e agregados, que me proporcionaram os melhores e mais memoráveis momentos.

Aos colegas de laboratório de Catálise Aplicada (LACAP) do Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), Diógenes, Monize, Ricardo, Rafael, Igor, Carlos, Juliana Floriano, Juliana Amorim, William, Deise, Iago pelos ensinamentos, discussão de resultados, troca de experiências e risadas nos horários de café. Dedico um agradecimento em especial ao Vinícius de Macedo, Domingos Sérgio e Dr. Diógenes Piva, pessoas que foram primordiais para a realização deste trabalho, me transmitindo todo o conhecimento necessário para o sucesso dos experimentos.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFSCar pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

À Universidade Federal de São Carlos, ao Departamento de Engenharia Química e ao Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia pela infraestrutura disponibilizada.

“Everything you’ve ever wanted is on the other side of fear” – Jack Canfield

RESUMO

Biomassa lignocelulósica vêm sendo utilizada como alternativa sustentável à derivados orgânicos de origem fóssil para a produção de intermediários e produtos químicos de maior valor agregado. Neste contexto, a γ -valerolactona (GVL), composto utilizado como solvente, aditivo de combustíveis ou intermediário na síntese de produtos de química fina, pode ser produzido a partir do furfural bioderivado. Atualmente a GVL é produzida utilizando altas pressões na hidrogenação em etapas do ácido levulínico (AL), utilizando catalisadores contendo metais nobres (e.g., Ru e Pd) e hidrogênio molecular. Como alternativa a esse processo, a hidrogenação por transferência do tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), permite a hidrogenação seletiva de furfural e deste a AL, sobre sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B), utilizando um álcool secundário como doador de hidrogênio. Como conhecido, zeólitas apresentam elevado potencial como catalisadores heterogêneos, pois suas propriedades ácidas e texturais podem ser planejadas para atender a sistemas de reação específicos. Assim, tipo de estrutura, porosidade e relação de sítios ácidos de L e B serão fatores determinantes na atividade para essa reação em série. Um balanço otimizado da relação L/B poderá ser alcançada pela incorporação isomórfica de átomos de Hf, que geram acidez de L, nas vacâncias do Al^{3+} estrutural na zeólita. Zeólitas (Al/Hf)-Beta têm se mostrado mais eficientes em reações MPV do que zeólitas (Al/Zr)-Beta ou (Al/Sn)-Beta. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi preparar catalisadores (Al/Hf)-Beta por estratégias pós-síntese e investigar a influência da relação L/B, na conversão em série de furfural a GVL, utilizando isopropanol e realizada à pressão atmosférica, 120 °C, 150 mmol L⁻¹ de furfural em isopropanol e 30 mg de catalisador. As zeólitas beta precursora e modificadas foram caracterizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N₂, dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃) e espectroscopias de reflectância difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) e no ultravioleta visível (DRS-UV-Vis). Os resultados mostraram que o tratamento por grafting foi eficiente na incorporação de háfnio na estrutura da zeólita beta, aumentando a relação de acidez L/B e tornando-a seletiva para a conversão em série de furfural, obtendo-se nas condições utilizadas um rendimento a GVL de 46% após 22,5 h de reação.

Palavras-chave: furfural, γ -valerolactona, zeólita Beta, *grafting*, háfnio, sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass has been used as a sustainable alternative to organic derivatives of fossil origin for the production of intermediates and chemicals with higher added value. In this context, γ -valerolactone (GVL), a compound used as a solvent, fuel additive or intermediate in the synthesis of fine chemical products, can be produced from bioderived furfural. Currently, GVL is produced using high pressures in the hydrogenation in steps of levulinic acid (AL), using catalysts containing noble metals (e.g., Ru and Pd) and molecular hydrogen. As an alternative to this process, Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) transfer hydrogenation allows selective hydrogenation of furfural and hence AL, over Lewis (L) and Brønsted (B) acid sites, using a secondary alcohol as a hydrogen donor. As known, zeolites have high potential as heterogeneous catalysts, as their acidic and textural properties can be designed to meet specific reaction systems. Thus, type of structure, porosity and ratio of acidic L and B sites will be determining factors in the activity for this series reaction. An optimized balance of the L/B ratio can be achieved by the isomorphic substitution of structural Al^{3+} in the zeolite by Hf^{4+} atoms increasing Lewis acidity. Zeolites (Al/Hf)-Beta have been shown to be more efficient in MPV reactions than zeolites (Al/Zr)-Beta or (Al/Sn)-Beta. Thus, the objective of the work was to prepare catalysts (Al/Hf)-Beta by post-synthesis strategies and to investigate the influence of the L/B ratio, in the conversion in series of furfural to GVL, using isopropanol and carried out at atmospheric pressure, 120 °C, 150 mmol L⁻¹ of furfural in isopropanol and 30 mg of catalyst. The precursor and modified beta zeolites were characterized by X-ray dispersive energy spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction (DRX), N₂ physisorption, ammonia desorption at the programmed temperature (DTP-NH₃) and diffuse reflectance spectroscopy in Fourier transform infrared (DRIFTS) and visible ultraviolet (DRS-UV-Vis). The results showed that the grafting treatment was efficient in the incorporation of hafnium in the beta zeolite structure, increasing the L/B acidity ratio and making it selective for the conversion into series of furfural, obtaining under the conditions used a yield at 46% GVL after 22.5 h of reaction.

Keywords: furfural, γ -valerolactone, Beta zeolite, *grafting*, hafnium, Lewis and Brønsted acid sites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo MPV simplificado de conversão de furfural à GVL sobre isopropanol. AL: ácido de Lewis; AB: ácido de Brønsted.....	17
Figura 2: Consumo de energia global em 2018.....	19
Figura 3: Representação esquemática da estrutura da lignocelulose.....	21
Figura 4: Esquema simplificado de conversão de biomassa em compostos químicos e combustíveis líquidos.....	22
Figura 5: Fracionamento da biomassa lignocelulósica e as vias reacionais para formação da γ -valerolactona.	23
Figura 6: Rotas reacionais na conversão de GVL a combustíveis e produtos químicos.....	25
Figura 7: Mecanismo de reação MPV (R = alquila ou arila, R1 e R3 = alquila ou hidrogênio, M = metal)....	26
Figura 8: Sítios ácidos abertos e fechados de Lewis e o estado de transição de redução de MPV com furfural e isopropanol.....	27
Figura 9: Mecanismo reacional em série de conversão de furfural à GVL.	28
Figura 10: (1) Arranjos tetraédricos de SiO ₄ e AlO ₄ ; (2) Formações clássicas de arranjos tetraédricos de ligações Si-O e Al-O em uma zeólita; (3) Representação dimensional da estrutura zeolítica, explicitando os cátions Me ⁺ compensadores de cargas, e os ânions estruturais.....	29
Figura 11: Seletividade de forma em catálise: (a) reagentes; (b) produtos e (c) estado de transição.....	30
Figura 12: Desenho representativo do sistema de poros da zeólita Beta sob diferentes perspectivas, (a) e (b) são canais retos e (c) os canais tortuosos.....	31
Figura 13: Os dois polimorfos existentes da estrutura BEA: (a) Polimorfo A, (b) Polimorfo B.....	32
Figura 14: Sítios ácidos em zeólitas.....	33
Figura 15: Diferentes tipos de abordagens para a preparação de zeólitas e possíveis estruturas formadas, por estratégias de síntese (Bottom-Up) e pós síntese (Top-Down).....	35
Figura 16: Representação esquemática da incorporação isomórfica de espécies de metal (IV) coordenados tetraedricamente na estrutura da zeólita beta, formando sítios de Lewis abertos e fechados.....	36

Figura 17: Histórico de artigos publicados segundo o banco de dados Scopus (Elsevier): (a) γ -valerolactona; (b) háfnio em zeólitas.....	38
Figura 18: Ensaios de incorporação de háfnio em fase líquida por grafting (acervo pessoal).....	45
Figura 19: Ensaios catalíticos (Acervo pessoal).....	50
Figura 20: Curvas de calibração em (mmol L^{-1}) pela relação de Concentração (analito/padrão interno) para o furfural, álcool fufurílico, ácido levulínico e γ -valerolactona.....	52
Figura 21: (a) Isotermas de adsorção e dessorção para as amostras HB padrão e dessilicalizadas BEA- AO(0,05)-DSI(0,2), BEA-DSI(0,2); (b) BEA-AO(0,05)-DSI(0,1) e BEA- AO(0,1)-DSI(0,2) e (c) distribuição de tamanhos de poros (BJH de adsorção) (Figura 21-c) de todas as amostras.....	53
Figura 22: Representação esquemática da influência do teor de Al no tratamento de dessilicação de zeólitas Beta em solução de NaOH e no mecanismo associado a formação de poros. Adaptado de Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez (2006).....	55
Figura 23: DRX das amostras HBeta padrão, BEA-AO(0,05)-DSI(0,2), BEA-AO(0,05)-DSI(0,1) e BEA- AO(0,1)-DSI(0,2).	56
Figura 24: Mapeamento elementar de Si, Al, Hf das amostras HB-AO0,01-Hf(1), HB-AO0,05-Hf(1) e HB-AO0,1-Hf(1), 1,2 e 3, respectivamente.	58
Figura 25: DRX das amostras desaluminizadas a diferentes concentrações de ácido oxálico (0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L^{-1}) e ácido nítrico (14,0 mol L^{-1}), e a amostra mesoporosa; (b) zoom na região que mostra o deslocamento do pico (302) após os tratamentos de pós síntese.	59
Figura 26: Difração de Raios X da amostra precursora, das amostras incorporadas com Hf e do óxido de háfnio (HfO ₂).	60
Figura 27: (a) Isotermas de adsorção e dessorção e (b) Distribuição de tamanhos de poros (BJH de adsorção); das amostras HB padrão e mesoporosa incorporada com Hf, HB-meso-Hf(1).....	62
Figura 28: Isotermas de adsorção e dessorção das amostras desaluminizadas (em vermelho) e incorporadas com Hf.	65
Figura 29: Distribuição de tamanhos de poros (BJH de adsorção) da HB precursora, das amostras desaluminizadas e incorporadas com Hf.	65
Figura 30: Espectros de FTIR na região de hidroxilas de amostras a diferentes temperaturas de desaluminação e calcinação; (a): HB_AN(14); (b): HB_AO(0,01); (c) HB_AO(0,05) e (d) HB_AO(0,1).....	67

Figura 31: Espectros de transmissão por FTIR da amostra precursora, mesoporosa, das amostras desaluminizadas e incorporadas com háfnio, referentes às desaluminizações com (a) 0,01 mol L ⁻¹ AO, (b) 0,05 mol L ⁻¹ AO, (c) 0,1 mol L ⁻¹ AO, (d) 1,0 mol L ⁻¹ AO, (e) 14,0 mol L ⁻¹ AN e (f) mesoporosa.....	69
Figura 32: Espectro de UV-Vis do HfO ₂	70
Figura 33: Espectros no UV-visível das amostras incorporadas com háfnio. Amostras não-calcinadas (a) e calcinadas (b) após o tratamento de incorporação por grafting.....	71
Figura 34: Análise termogravimétrica (a) da amostra HB precursora e (b) da amostra HB-Hf(1).....	72
Figura 35: Espectros de FTIR-piridina das amostras HB precursora, HB-Hf(1), HB-AO(0,01), HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05) e HB-AO(0,05)-Hf(1), evidenciando as bandas referentes aos sítios ácidos de Brønsted (B) (1542 cm ⁻¹) e aos sítios ácidos de Lewis (L) (1452 cm ⁻¹).	74
Figura 36: Espectros de FTIR-piridina das amostras HB precursora, HB-Hf(1), HB-AO(0,01), HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05) e HB-AO(0,05)-Hf(1), evidenciando as bandas referentes aos sítios ácidos de Brønsted (B) (1542 cm ⁻¹) e aos sítios ácidos de Lewis (L) (1452 cm ⁻¹).	75
Figura 37: Dessorção à Temperatura Programada de NH ₃ das amostras HB precursora, das amostras desaluminizadas com ácido oxálico a 0,05 e 0,1 mol L ⁻¹ e incorporadas com 1 mmol de Hf.....	77
Figura 38: Análise termogravimétrica (a) da amostra HB precursora e (b) da amostra HB-AO(0,05) e (c) da amostra HB-AO(0,1).	79
Figura 39: Testes catalíticos das zeólitas HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05)-Hf(1) e HB-AO(0,1)-Hf(1) a diferentes temperaturas de calcinação (350, 500 e 650 °C). Testes realizados a 120 °C, 5 h, 1,0 mL de volume reacional, 150 mmol L ⁻¹ furfural em isopropanol e 30 mg de catalisador.....	81
Figura 40: Testes catalíticos da zeólita Beta precursora e incorporada com háfnio (amostras 1 e 2), das zeólitas com diferentes tratamentos ácidos prévios à incorporação de 1 mmol de Hf (ácido oxálico a 0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L ⁻¹ (amostras 3, 4, 5 e 8, respectivamente) e ácido nítrico a 14 mol L ⁻¹ (amostra 9)), amostras com 5 e 10 mmols de Hf (amostras 6 e 7) e amostra mesoporosa incorporada com 1 mmol de Hf.....	83
Figura 41: Testes catalíticos da zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) a diferentes concentrações de furfural em isopropanol. Testes realizados a 120 °C, 5 h, 1,0 mL de volume reacional e 30 mg de catalisador.....	85
Figura 42: Testes catalíticos da zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) a diferentes temperaturas. Testes realizados por 5 h, 150 mmol L ⁻¹ furfural em isopropanol, 1,0 mL de volume reacional e 30 mg de catalisador.....	86

Figura 43: Conversão de furfural e rendimento à GVL, álcool furfurílico e ácido levulínico em função do tempo a 130 °C sobre a zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350). Testes realizados a 150 mmol L⁻¹ de furfural em isopropanol, 1,0 mL de volume reacional e 30 mg de catalisador.....88

Figura 44: Planilha de cálculos para a preparação da solução de HfCl₄ com isopropanol anidro, para a concentração de 64,04 gHfCl₄/L (10 mmols de Hf / g zeólita), e as diluições dessa solução para obtenção das soluções com menores concentrações (1 e 5 mmols de Hf).....97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características estruturais, de acordo com a IZA, das cinco principais zeólitas aplicadas como catalisadores.....	30
Tabela 2: Nomenclatura das zeólitas após os tratamentos ácidos de desaluminização.....	43
Tabela 3: Tratamentos de incorporação de háfnio e suas respectivas nomenclaturas.....	45
Tabela 4: Condições operacionais estabelecidas nas análises cromatográficas.....	51
Tabela 5: Razão molar Si/Alglobal da amostra precursora HB e após tratamentos pós-síntese. Dados obtidos pela técnica EDS em três partes distintas das amostras.....	54
Tabela 6: Resultados de MEV-EDS da amostra Beta precursora e após os tratamentos pós-síntese de dessilicalização e desaluminização. Testes feitos em triplicatas em regiões distintas da amostra.....	57
Tabela 7: Resultados de MEV-EDS da amostra Beta precursora e após os tratamentos pós-síntese de incorporação por <i>grafting</i> . Testes feitos em triplicatas em regiões distintas da amostra.....	58
Tabela 8: Características texturais das zeólitas Beta precursora e mesoporosa.....	63
Tabela 9: Características texturais das zeólitas Beta precursora, desaluminizadas e incorporadas com Hf...64	
Tabela 10: Áreas de Brønsted e de Lewis dos espectros de FTIR com piridina adsorvida das amostras sintetizadas e suas relações de L/B.	76
Tabela 11: Quantidade de amônia dessorvida e força ácida das amostras HB precursora, das amostras desaluminizadas com ácido oxálico a 0,05 e 0,1 mol L ⁻¹ e incorporadas com 1 mmol de Hf.....	78
Tabela 12: Resultados dos testes catalíticos das amostras incorporadas com Hf. Testes realizados a 120 °C, 5 h, 1,0 mL de volume reacional, 150 mmol L ⁻¹ furfural em isopropanol e 30 mg de catalisador.....	82
Tabela 13: Tempos de retenção relativos aos compostos.	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	Química verde e valorização de biomassa residual	19
2.2	Biomassa lignocelulósica e moléculas plataforma	21
2.3	γ -valerolactona.....	24
2.4	Rotas de produção da γ -valerolactona – Mecanismo MPV.....	25
2.5	Zeólitas	28
2.5.1	Definição e propriedades	28
2.5.2	Zeólita BETA	31
2.5.3	Acidez em zeólitas	33
2.6	Tratamentos pós-síntese de zeólitas.....	34
2.7	O estado da arte	38
3	OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS	41
3.1	Objetivo geral	41
3.2	Objetivos específicos	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Materiais	42
4.1.1	Zeólita precursora	42
4.1.2	Preparação dos catalisadores.....	42
4.1.3	Testes catalíticos e quantificação.....	42
4.2	Métodos de preparação dos catalisadores.....	43
4.2.1	Tratamentos pós-síntese de desaluminização	43
4.2.2	Tratamentos pós-síntese de dessilicalização – Preparo da zeólita mesoporosa	43
4.2.3	Incorporação isomórfica de átomos de háfnio	44
4.3	Caracterização.....	46

4.3.1	Análise química - Espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS) e microscopia eletrônica de varredura.....	46
4.3.2	Difratometria de raios X (DRX)	46
4.3.3	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃):.....	46
4.3.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	47
4.3.5	Fisissorção de nitrogênio.....	49
4.3.6	Espectroscopia por Reflectância Difusa no Ultravioleta Visível (DRS-UV-Vis):	49
4.3.7	Termogravimetria (TG).....	49
4.4	Testes catalíticos	50
4.4.1	Avaliação dos catalisadores	50
4.4.2	Análises cromatográficas	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Obtenção das zeólitas Beta mesoporosas	53
5.2	Fabricação das zeólitas HB-AO(x)-Hf(y).....	56
5.2.1	MEV/EDS e Mapeamento Elementar	56
5.2.2	Difratometria de Raios X (DRX)	59
5.2.3	Propriedades Texturais - Fisissorção de N ₂	61
5.2.4	Incorporação isomórfica de espécies de Háfênio na estrutura da zeólita.....	66
5.2.5	Propriedades Ácidas das zeólitas HB-AO(x)-Hf(y)	73
5.3	Testes catalíticos	81
5.3.1	Influência da temperatura de calcinação nas amostras incorporadas com Hf.....	81
5.3.2	Influência dos diferentes tratamentos de desaluminização, dos diferentes teores de Hf na incorporação e da geração de mesoporosa.....	82
5.3.3	Influência de diferentes concentrações de furfural.....	85
5.3.4	Influência de diferentes temperaturas	86
5.3.5	Influência do tempo reacional	87
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
6.1	Conclusões.....	89
6.2	Trabalhos Futuros	90
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
8	ANEXOS.....	97

8.1	Preparação da solução de HfCl_4 com isopropanol anidro	97
8.2	Planilhas de cálculos das curvas de calibração utilizando decano como padrão interno	98
8.3	Planilha de cálculos de quantificação	101
8.4	Corridas cromatográficas.....	102
8.5	Padrões cromatográficos e cromatogramas	108

1 INTRODUÇÃO

A aceleração no efeito estufa, causado pelo indiscriminado aumento de processos industriais ambientalmente perigosos e uso de combustíveis fósseis, impulsionou, nos anos 90 do século passado, a demanda por produtos químicos e combustíveis renováveis. Esse cenário conduziu à introdução do conceito da química verde em pesquisas e processos, sendo iniciado estudos almejando reduzir ou eliminar o uso de solventes orgânicos tóxicos e de catalisadores homogêneos, minimizando a geração de resíduos contaminantes e utilizando eficientemente matérias-primas renováveis em processos. Especificamente, biomassas residuais vêm sendo utilizadas como alternativas sustentáveis a derivados orgânicos de origem fóssil para a produção de intermediários e produtos químicos de alto valor agregado (Huber, Iborra e Corma, 2006; Sheldon, 2014).

Neste contexto, a γ -valerolactona (GVL), composto utilizado como solvente verde, aditivo de combustíveis e intermediário na síntese de produtos da química fina, pode ser produzido a partir do furfural, molécula plataforma que pode ser obtida a partir de biomassa lignocelulósica (Horváth *et al.*, 2008).

A produção convencional de GVL envolve uma reação em múltiplas etapas, onde os açúcares provenientes da biomassa lignocelulósica são transformados em ácido levulínico (LA), e um catalisador a base de metais nobres (Ru, Pt ou Pd) reduz LA a GVL, utilizando hidrogênio molecular a altas pressões (> 30 bar). O alto custo desses catalisadores e o uso de H₂ a altas pressões torna o processo economicamente inviável e perigoso, tornando-se necessário o estudo de novas formas de conversão de LA a GVL (Alonso, Wettstein e Dumesic, 2013; Lange, J. *et al.*, 2012).

Roman-Leshkov *et al.* (2013) desenvolveram uma rota alternativa de obtenção do furfural a GVL utilizando uma reação em série em um único reator. O mecanismo de reação que a torna possível é o mecanismo por transferência de hidrogênio MPV, que é proposto como alternativa para a utilização do H₂ a altas pressões, utilizando um álcool secundário como doador de hidrogênio, permitindo a redução seletiva dos grupos funcionais desejados. As zeólitas contendo sítios ácidos de Lewis, particularmente (Zr-, Sn- e Hf-)-Beta, têm sido citadas como catalisadores eficientes com um bom desempenho da reação de MPV (Luo, Lewis e Rom, 2016).

Como conhecido, as zeólitas apresentam elevado potencial como catalisadores heterogêneos, pois suas propriedades ácidas e texturais podem ser planejadas para atender a sistemas de reação específicos. Entre outras formas, a modificação da relação de sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) pode ser alcançada pela incorporação isomórfica de Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺ nas vacâncias de Al³⁺ gerando acidez de Lewis estrutural, relacionada aos íons metálicos incorporados nas vacâncias de alumínio (Song *et al.*, 2017a; Tang *et al.*,

2014). Trabalhos recentes conduzidos por Koehle e Lobo (2016) mostraram que zeólitas Beta contendo háfnio na estrutura possuem maiores taxas de reação e menores energias de ativação do que Zr-Beta e Sn-Beta para a reação de MPV de redução de furfural a álcool furfurílico. Porém, o grande período de síntese direta da Hf-Beta (aproximadamente 20 dias) ainda é um gargalo, e estudos na literatura de sua aplicação na conversão em série de furfural a GVL ainda são escassos.

Nesse contexto, uma estratégia de modificação pós-síntese de zeólitas Beta é uma rota promissora para a síntese de zeólitas com Hf incorporada na estrutura, demandando poucos dias para sua preparação em duas etapas. Estas etapas constituem na prévia desaluminização da zeólita e posterior incorporação por *grafting* em fase líquida, utilizando cloreto de háfnio (HfCl₄) solubilizado em isopropanol (Corma, Navarro e Renz, 2003; Dijkmans, Dusselier, *et al.*, 2015).

Ainda assim, o mecanismo da reação em série de conversão de furfural a GVL demanda um sinergismo dos sítios ácidos de L e B, sendo necessário a síntese não somente de um catalisador com acidez de Lewis estrutural. Pandu, Sung e Jae (2019) e Roman-Leshkov *et al* (2013), respectivamente, ancoraram heteropoliácido (sólido ácido de Brønsted) e adicionaram aluminossilicatos com topologia Al-MFI's em uma Zr-Beta, em um sistema reacional almejando a produção de GVL a partir do furfural. Observa-se, entretanto, que ambos autores utilizaram dois catalisadores para obtenção de sítios ácidos de L e B. Torna-se necessário, portanto, a síntese de uma única zeólita que tenha uma relação otimizada desses sítios ácidos.

A Figura 1 mostra o mecanismo simplificado da reação em série de furfural à GVL, utilizando isopropanol como solvente, reagente e doador de hidrogênio. Como pode ser observado, pelo mecanismo MPV, o álcool isopropílico é oxidado à acetona sobre sítios ácidos de Lewis, enquanto ocorre a hidrogenação por transferência das carbonilas presentes no furfural para a formação do álcool furfurílico. Em seguida, um sítio ácido de Brønsted é necessário para abrir o anel do álcool furfurílico, formando o levulinato de isopropila. Este éster é hidrogenado novamente pelo mecanismo MPV sobre sítios ácidos de L, para finalmente formar a GVL (Bui, Luo, Gunther, William R., *et al.*, 2013).

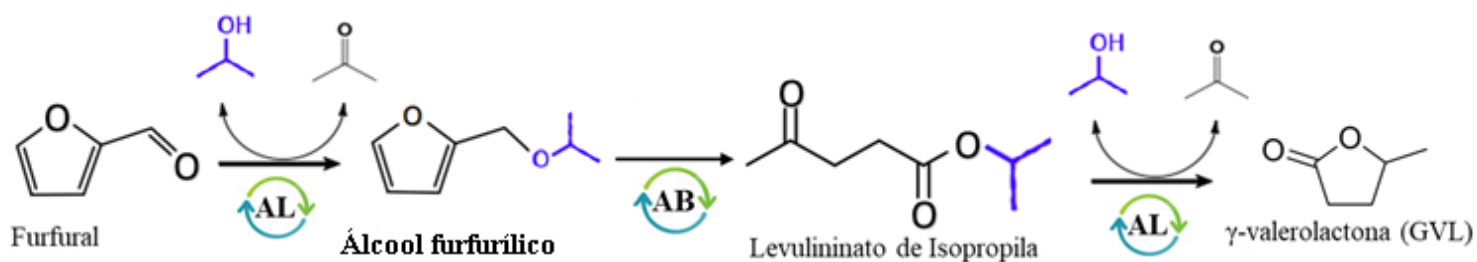


Figura 1: Mecanismo MPV simplificado de conversão de furfural à GVL sobre isopropanol. AL: ácido de Lewis; AB: ácido de Brønsted. Adaptado de (Bui, Luo, Gunther, William R, *et al.*, 2013).

Como contribuição ao estado da arte, este trabalho buscou produzir, por estratégias pós-síntese, uma zeólita Beta possuindo propriedades ácidas de Brønsted e de Lewis controladas. Estas propriedades foram alcançadas através de uma desaluminização branda da zeólita Beta e posterior incorporação isomórfica por *grafting* de háfnio nas vacâncias de alumínio. As zeólitas Hf-Al-Beta foram avaliadas na conversão em série de furfural a GVL, utilizando isopropanol como solvente e doador de hidrogênio na reação MPV.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Química verde e valorização de biomassa residual

Desde o século XXI, a humanidade enfrenta o grande desafio de necessitar cada vez mais de energia, enquanto os campos de petróleo facilmente acessíveis estão se esgotando e as emissões de CO₂ de combustíveis fósseis estão afetando o clima da Terra. A Figura 2 ilustra esse cenário do crescente consumo de energia global desde meados da década de 1990, mostrando um panorama no qual o consumo de carvão não-renovável se mostra em constante ascensão.

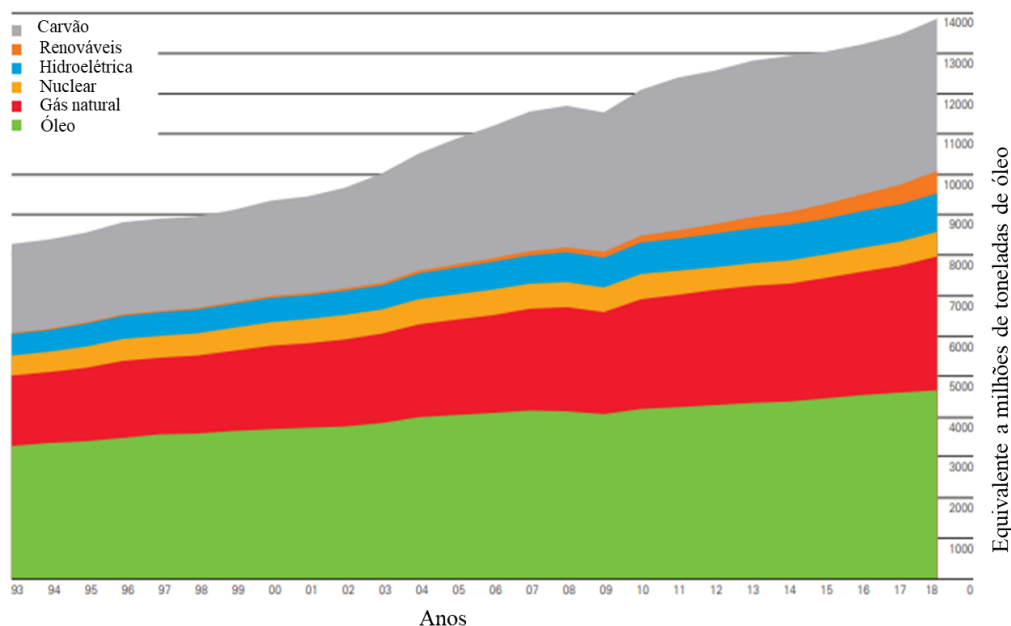


Figura 2: Consumo de energia global em 2018. Fonte: BP, 2019. Disponível em BP, 10/06/2019.

Além disso, a produção industrial de uma ampla gama de produtos químicos e polímeros sintéticos depende fortemente de recursos fósseis. A diminuição desses recursos, conduziu à introdução do conceito da química verde, alavancando pesquisas dedicadas à exploração e desenvolvimento de novas fontes de energia não fósseis, de novas tecnologias para a produção de polímeros e compostos essenciais para a indústria (Hernández *et al.*, 2016). A Figura 2 ainda destaca um pequeno, porém importante crescimento do consumo de energia renovável, principalmente no início da década XXI.

Anastas e Eghbali (2010) postularam, em seus 12 princípios, que a química verde atua basicamente na prevenção de poluição, em contraste com a remediação de resíduos, sendo definida por "projeto de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas". Desde a matéria-

prima até os processos de síntese e processamento, a química verde busca maneiras de produzir materiais de uma forma mais benigna para a saúde humana e para o ambiente. Em vez de aceitar a geração e descarte de resíduos como inevitável, a química verde busca novas tecnologias mais limpas e, economicamente competitivas.

Como discutido por Sheldon (2014), nossos recursos naturais não devem ser usados em taxas que resultam em sua depleção e resíduos não devem ser gerados a taxas que excedam a taxa de sua assimilação pelo ambiente natural. Sua introdução do conceito do fator “E”, apresentado na Equação 1, ajuda a mensurar o quão “verde” é um processo, sendo a razão entre a massa de resíduo pela massa de produto. Sua aplicação em processos industriais ajuda a avaliar quais processos então de acordo com normas regulatórias, e identifica processos antiquados que necessitem de uma reformulação.

$$\text{Fator } E = \frac{\text{kg de desperdício}}{\text{kg de produto}} \quad (1)$$

Nas últimas duas décadas, o fator E foi amplamente adotado como uma métrica útil para avaliar rapidamente a sustentabilidade de processos de produção e foram feitos esforços genuínos para reduzir substancialmente a quantidade de resíduos gerados. A última década testemunhou uma ênfase crescente na substituição de recursos fósseis não renováveis por biomassa renovável como matéria-prima sustentável para a fabricação de produtos químicos e combustíveis líquidos. De fato, o ultimato em desenvolvimento sustentável deve ser certamente tentar emular a natureza, aproveitando a energia do sol para a síntese de produtos químicos a partir de dióxido de carbono e água (Sheldon, 2014).

A utilização de biomassa residual como matéria-prima para a fabricação de produtos químicos e combustíveis líquidos, além de proporcionar a redução ambientalmente benéfica na captura de carbono de processos, fornece rotas alternativas mais verdes de produção de intermediários químicos (Lange, J. P. *et al.*, 2012). Além disso, a coprodução de produtos químicos com biocombustíveis em biorrefinarias integradas proporciona um retorno do investimento mais alto do que apenas usinas destinadas apenas a biocombustíveis (Cherubini, 2010). Um benefício adicional das biorrefinarias pode ser atribuído à substituição de produtos existentes por alternativas inerentemente mais seguras e com reduzidas pegadas de carbono, como exemplificado por plásticos biocompatíveis e biodegradáveis (Jong, De *et al.*, 2012).

2.2 Biomassa lignocelulósica e moléculas plataforma

A biomassa de primeira geração não é percebida pelo público em geral e por muitos políticos, pelo menos, como uma opção sustentável na produção de biocombustíveis a longo prazo, pois compete, direta ou indiretamente, com a produção de alimentos. Diferentemente do uso de biomassa de primeira geração, combustíveis e produtos químicos de base biológica de segunda geração utilizam biomassa lignocelulósica e colheitas de sementes oleaginosas que não concorrem com a produção de alimentos. Apesar do difícil processamento, a lignocelulose é abundante, barata e potencialmente uma matéria prima sustentável, sendo alvo de diversas estratégias para sua valorização nos últimos anos (SHELDON; 2014).

A biomassa lignocelulósica representa, por exemplo, árvores, gramíneas e algas, que são geradas com uma alta taxa na biosfera (77×10^9 toneladas por ano), com apenas 3,5% sendo usados para necessidades humanas. Suas paredes celulares vegetais são formadas com microfibrilas, responsáveis pela estabilidade estrutural. As microfibrilas são organizadas por três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose ocupa entre 30 e 50 % da lignocelulose, sendo sua molécula um homopolímero linear contendo centenas de milhares de unidades β -1,4-glicose unidas. A hemicelulose, o segundo componente mais abundante da lignocelulose (20 a 30%), é composta por vários açúcares de 5 e 6 carbonos, como arabinose, galactose, glicose, manose e xilose. A lignina é um polímero amorfo recalcitrante rico em monômeros aromáticos que responde por 15 a 30% em peso da biomassa lignocelulósica. A estrutura da lignina depende de muitos fatores e, em particular, da fonte de biomassa, sendo composta por três componentes fenólicos principais, álcoois p-cumaril (1), coniferil (2) e sinapil (3), como demonstrados na Figura 3 (Alonso, Wettstein e Dumesic, 2013; Bond *et al.*, 2010; Galkin e Samec, 2016).

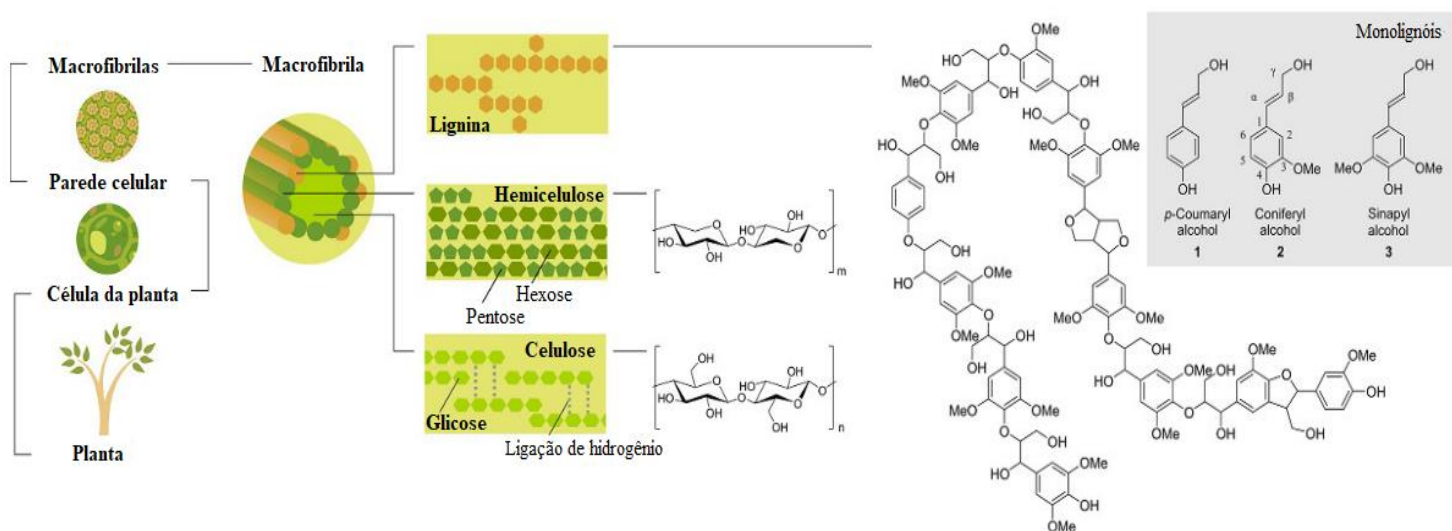


Figura 3: Representação esquemática da estrutura da lignocelulose. Adaptado de Galkin et al, 2016.

Entretanto, enquanto a conversão da biomassa em biocombustíveis de primeira geração possui tecnologias bem estabelecidas, a produção de biocombustíveis de segunda geração e outros compostos químicos a partir da biomassa lignocelulósica ainda está nos seus primeiros estágios de pesquisa e desenvolvimento(Gomes, 2013). A conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis pode ser alcançada empregando-se diversos processos tais como: (i) gaseificação, (ii) pirólise rápida, (iii) beneficiamento hidrotérmico (HTU - do inglês hydrothermal upgrading) e (iv) hidrólise ácida. A Figura 4 apresenta um esquema simplificado desses processos de conversão da biomassa.

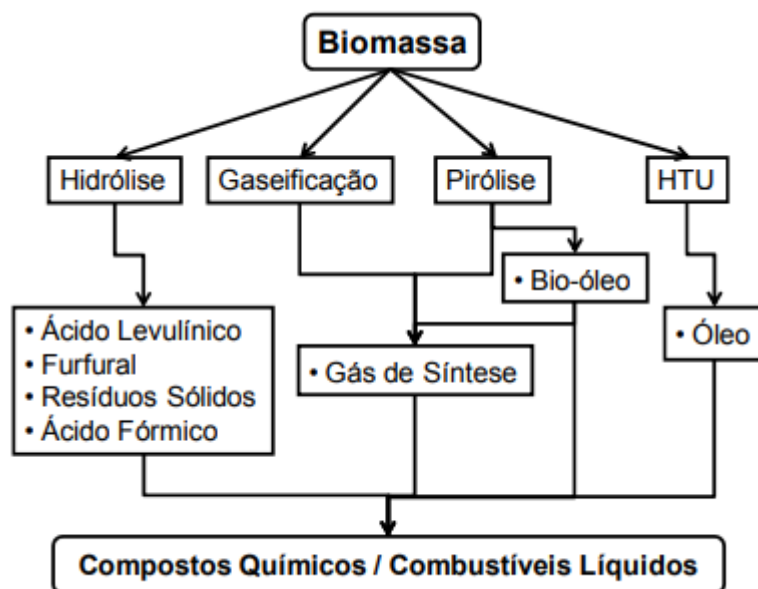


Figura 4: Esquema simplificado de conversão de biomassa em compostos químicos e combustíveis líquidos. Adaptado de Gomes, 2013.

O maior desafio na conversão de biomassa lignocelulósica em compostos químicos com alta seletividade e rendimento é custo econômico. Processos de uma única etapa, como a pirólise e HTU, se baseiam na desconstrução da biomassa pela ação da temperatura, levando a baixos custos pela ausência de pré-tratamentos como a secagem e redução de granulometria da biomassa. Custos adicionais são necessários, entretanto, nas operações unitárias de separação das centenas de componentes presentes no bio-óleo resultante desses processos (Alonso, Wettstein e Dumesic, 2013).

Almejando o controle de seletividade, um processo em duas etapas é tipicamente mais utilizado. Este processo inclui primeiramente o prévio fracionamento da biomassa lignocelulósica em seus principais componentes (celulose, hemicelulose e xilose). Em seguida, os açúcares presentes na celulose e hemicelulose (principalmente glicose e xilose) são processados em condições brandas para obter moléculas

intermediárias (como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural), como representado na Figura 5. Essas moléculas intermediárias são menos reativas que os açúcares originais e, portanto, mais estáveis. Ainda assim, possuem funcionalidades suficientes para serem utilizadas como blocos de construção para produzir uma variedade de produtos químicos (Alonso, Wettstein e Dumesic, 2013; Sheldon, R., 2014). Essas moléculas, podem ser chamadas também de moléculas plataforma, sendo blocos de construção para a formação de compostos ainda mais promissores para a indústria, como o ácido levulínico (AL) e a γ -valerolactona (GVL).

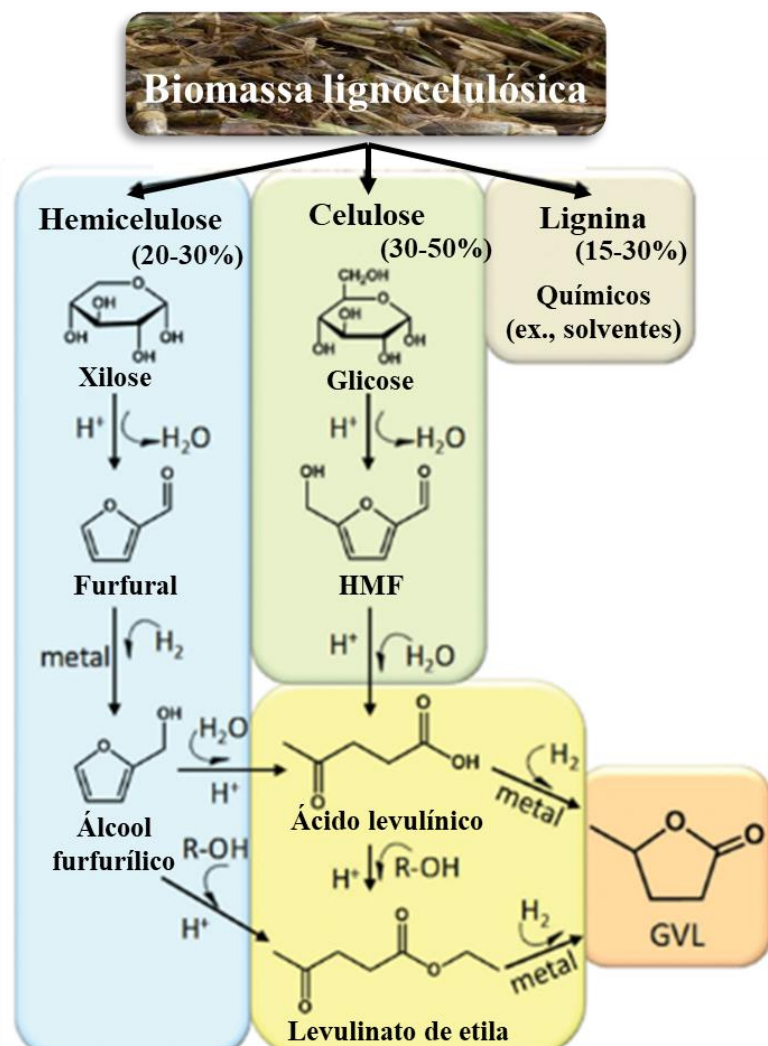


Figura 5: Fracionamento da biomassa lignocelulósica e as vias reacionais para formação da γ -valerolactona. Adaptado de Alonso; Wettstein e Dumesic, 2013.

O furfural merece especial atenção como uma molécula plataforma potencial para a produção de biocombustíveis. Como já discutido, o furfural é produzido pela hidrólise ácida e desidratação da xilose

contido na hemicelulose (Lange, J. P. *et al.*, 2012). A hidrogenação do furfural é uma das reações mais utilizadas para sua valorização, podendo gerar vários compostos, como o álcool furfurílico, metilfurano, metiltetrahidrofurano, furano, tetra-hidrofurano, ciclopentanona ou olefinas (Chuah *et al.*, 2006; López-Asensio *et al.*, 2018). Contudo, a rota convencional de hidrogenação é realizada em várias etapas pela utilização de hidrogênio molecular a altas pressões (> 30 bar), fator que torna esse processo perigoso.

2.3 γ -valerolactona

A GVL possui diversas aplicações industriais, como mostrado na Figura 6, sendo considerada uma molécula plataforma de alta importância para a indústria. É um líquido incolor, estável à temperatura ambiente e tem um odor herbáceo e doce, que a faz adequada para a produção de perfumes e aditivos alimentares. Possui alta temperatura de ebulição (207-208 °C), não se decompõe com o tempo, mesmo em presença de oxigênio e água, e não forma peróxidos na presença de ar. Possui baixa toxicidade e seu principal risco é a sua inflamabilidade, porém, sua baixa volatilidade não a faz perigosa sob condições normais de temperatura e pressão. Além disso, sua síntese não envolve compostos halogenados e fosforados perigosos ambientalmente, e possui menos etapas que outros solventes, como o triclorometano, por exemplo. A GVL é utilizada como solvente ou como precursor de outros solventes verdes, na produção de combustíveis líquidos renováveis, como monômero na produção de polímeros similares aos produzidos em indústrias petroquímicas e na produção de aromatizantes e de produtos da química fina (Alonso, Wettstein e Dumesic, 2013).

Para aplicações em combustíveis, a GVL ainda desempenha versáteis papéis. Pode ser utilizada diretamente como combustível líquido ou pode ser um aditivo para combustíveis, como o etanol e a gasolina. Misturas de 90 vol% de gasolina convencional com 10 vol% de GVL ou 10 vol% de etanol foram comparadas por HORVÁTH *et al.* (2008), os quais observaram que a mistura com GVL apresentou menor pressão de vapor, o que melhorou a combustão à octanagens semelhantes.

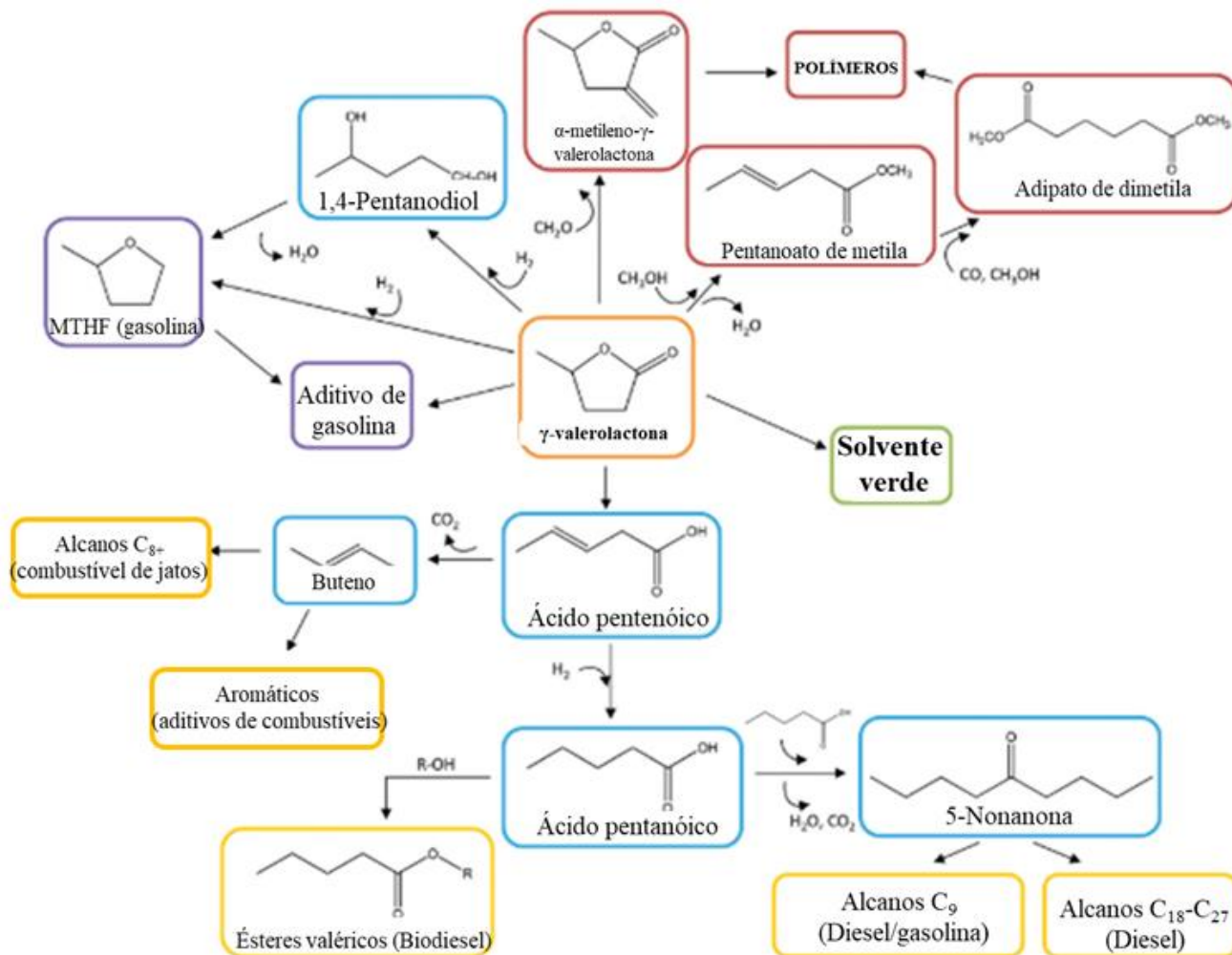


Figura 6: Rotas reacionais na conversão de GVL a combustíveis e produtos químicos. Adaptado de Alonso; Wettstein e Dumesic, 2013.

2.4 Rotas de produção da γ -valerolactona – Mecanismo MPV

Além de apresentar as inúmeras aplicações da γ -valerolactona, Alonso; Wettstein e Dumesic (2013) mostraram, também, a sua rota de produção convencional, que é realizada pela hidrogenação em etapas do ácido levulínico ou de seus ésteres, na presença de ácidos de Lewis seguido de ciclização, utilizando vários catalisadores em um processo em várias etapas e dispendioso.

Adicionalmente, Liguori et al. (2015) fizeram uma revisão de rotas ambientalmente sustentáveis para a síntese da γ -valerolactona, focando na perspectiva de desenvolvimento de catalisadores. Os autores mostraram vários exemplos da síntese por catálise homogênea, verificando que, apesar de apresentar alta atividade e seletividade, esses catalisadores apresentam rápida desativação, dificuldade de recuperação, e alto ponto de ebulição da GVL (207-208 °C), fazendo com que a separação catalisador/produto seja

economicamente inviável. Para tentar superar esses problemas, foi explicitado por esses autores que o uso de catalisadores sólidos ácidos para esse sistema reacional pode ser muito viável, em termos financeiros.

Dessa forma, a produção de GVL utilizando processos que substituam a utilização de catalisadores homogêneos e o hidrogênio molecular a altas pressões se torna essencial. Uma alternativa para essa reação é a transferência por hidrogenação do tipo MPV. Este mecanismo foi proposto por Meerwein, Ponndorf e Verley (MPV) nos anos 1920, onde o hidrogênio como agente redutor reduz aldeídos e cetonas a álcoois secundários, na presença de catalisadores de Lewis ácidos ou básico. O processo MPV é simples, com baixos requisitos de pureza dos reagentes e alta quimiosseletividade, devido à reatividade do grupo carbonila de ambos os aldeídos e cetonas (Boronat, Corma e Renz, 2006a; Mollica *et al.*, 2012). A Figura 7 ilustra o mecanismo da reação MPV, sobre catalisadores ácidos de Lewis.

Corma, Domine e Valencia (2003) propuseram que o mecanismo de reação do MPV ocorre através de uma transferência de hidreto de um álcool para o grupo carbonila do aldeído ou cetona quando ambos os reagentes são coordenados com um centro de metal ácido de Lewis, como explicitado na Figura 7. Em outro trabalho, Corma e et al (2002) discutiram que a atividade e seletividade da reação MPV pode ser melhorada se o catalisador adequado capaz de ativar o grupo carbonila do aldeído ou cetona fosse utilizado. Em particular, os autores testaram zeólitas Beta com estanho na estrutura substituindo o alumínio (Sn-Beta) como catalisadores ácidos de Lewis, sendo que, a maior eletronegatividade do Sn, em comparação com outros metais como o Ti ou Al, ofereceria à Sn-Beta a potencialidade de ser um candidato razoável para esta reação.

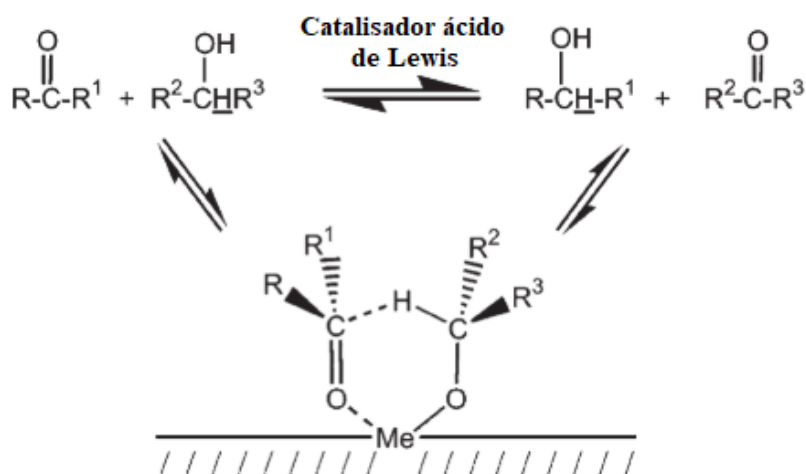


Figura 7: Mecanismo de reação MPV (R = alquila ou arila, R1 e R3 = alquila ou hidrogênio, M = metal). Adaptado de Corma, Domine e Valencia, 2003.

Koehle e Lobo (2016) propuseram que o mecanismo MPV de conversão do furfural acontece via coordenação da carbonila no sítio metálico “aberto” (sítio que contém ao menos uma hidroxila ligada ao metal), polarizando a ligação da carbonila. Ao mesmo tempo, o álcool também interage com o sítio metálico e desprotona o silanol vizinho. Um estado de transição de anel de seis membros é formado quando um hidreto é transferido do álcool para a carbonila, como ilustrado na Figura 8. Esses autores utilizaram a uma zeólita Hf-Beta com ácido de Lewis.

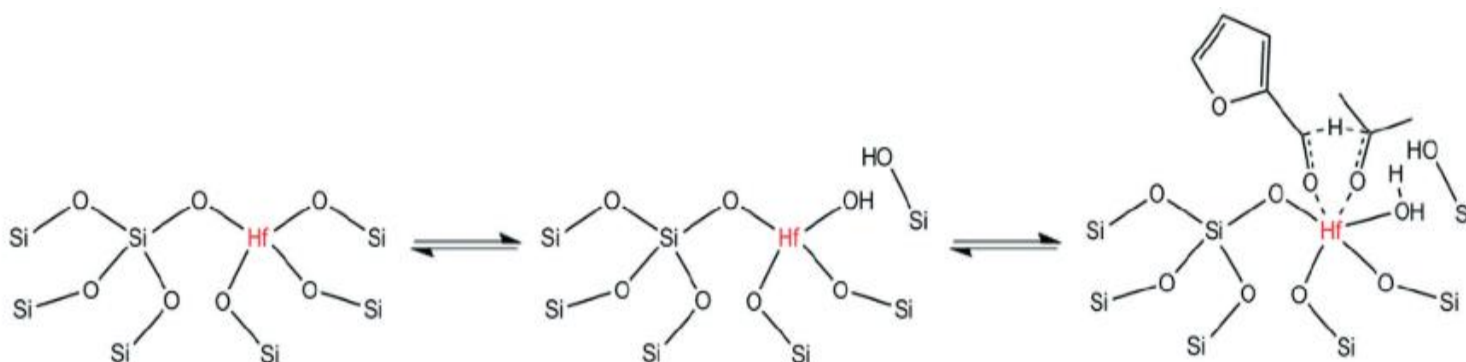


Figura 8: Sítios ácidos abertos e fechados de Lewis e o estado de transição de redução de MPV com furfural e isopropanol. Adaptado de Koehle e Lobo, 2016.

Bui et al (2013) e Song et al (2017), realizaram a reação de conversão do furfural em catalisador em batelada, um utilizando álcoois secundários como reagentes, solventes e doadores de hidrogênio, almejando a síntese de GVL em série. Os autores utilizaram um sistema que continha uma combinação de catalisadores, almejando a sincronicidade de sítios ácidos necessários para esta conversão (sítios ácidos de L e B), utilizando a zeólita Beta incorporada com Zr (Zr-Beta) como sendo o sólido ácido de Lewis. O mecanismo reacional proposto por esses autores é mostrado na Figura 9.

Primeiramente o furfural é convertido a álcool furfurílico ou éter furfurílico por transferência de hidrogênio, pelo mecanismo de reação MPV descrito anteriormente, promovido por um ácido de Lewis com um solvente e doador de hidrogênio (neste projeto foi utilizado o álcool isopropílico). Em seguida, um ácido de Brønsted converte o álcool furfurílico (AF) e éter furfurílico (EF) em uma mistura de ácido levulínico (AL) e levulinato de isopropila (LP) através de reações hidrolíticas de abertura do anel. Finalmente, tanto ácido levulínico (AL) como levulinato de isopropila (LP) são submetidos a uma segunda etapa de transferência de hidrogênio para produzir o correspondente 4-hidroxipentanoatos (4-HPs), seguido da lactonização desse último composto para formar GVL (Bui, Luo, Gunther, William R., *et al.*, 2013).

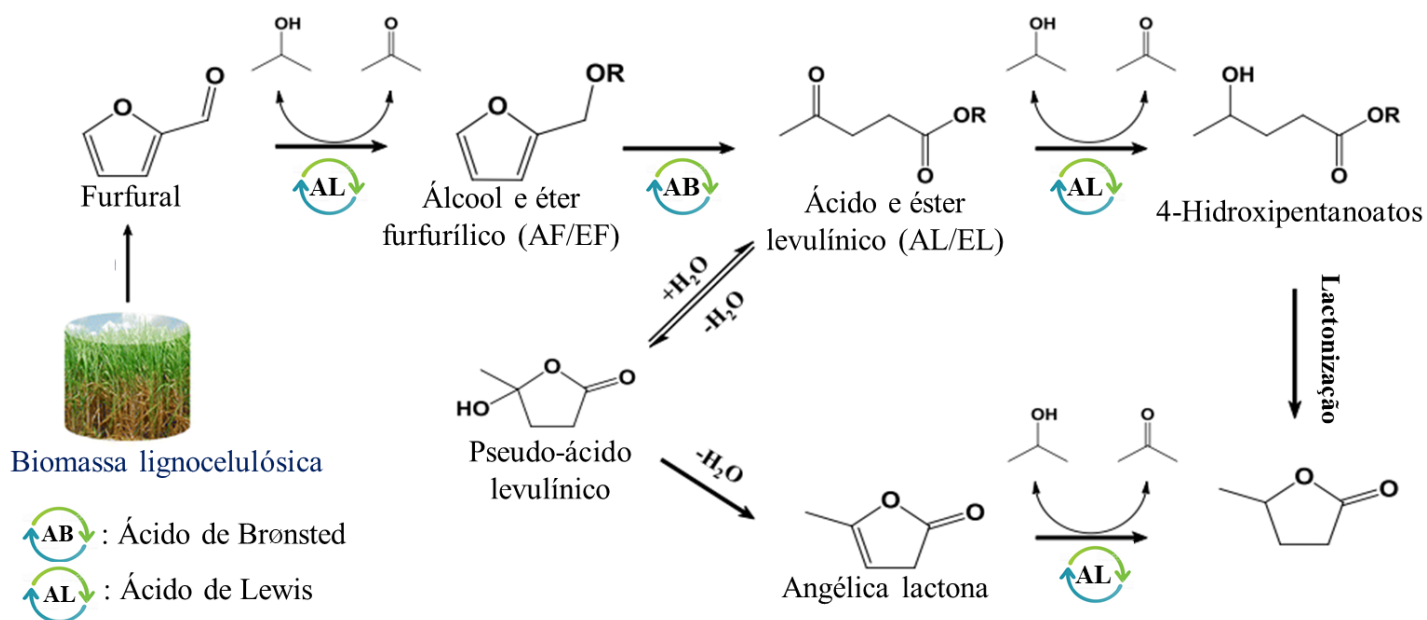


Figura 9: Mecanismo reacional em série de conversão de furfural à GVL. Adaptado de Song et al, 2017.

2.5 Zeólitas

2.5.1 Definição e propriedades

No contexto da química verde, a catálise heterogênea é um dos pilares fundamentais da no desenvolvimento de produtos e processos químicos que reduzam o uso e a geração de substâncias perigosas. O desenvolvimento e a aplicação de novos catalisadores estão simultaneamente atingindo duplos objetivos, proteção ambiental e benefício econômico. Mais especificamente, zeólitas são catalisadores com grande aplicabilidade em processos sustentáveis, como na remoção de metais pesados em tratamento de efluentes contaminados, na retirada de amônia em resíduos líquidos e em catálise química em geral, principalmente no ramo petrolífero (Sheldon, 2014).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, compreendendo um arranjo tetraédrico de cátions de silício (Si^{4+}) e alumínio (Al^{3+}), cercados por quatro átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio dentro das ligações Si-O e Al-O conecta dois cátions e é compartilhado entre dois tetraedros (Figura 10), formando uma estrutura tridimensional macromolecular de SiO_2 e AlO_2 em blocos tetraédricos. Neste arranjo, cada tetraedro consiste em quatro átomos de oxigênio rodeando um cátion de Si ou Al (Figura 10) (Moshoeshoe, Nadiye-Tabbiruka e Obuseng, 2017).

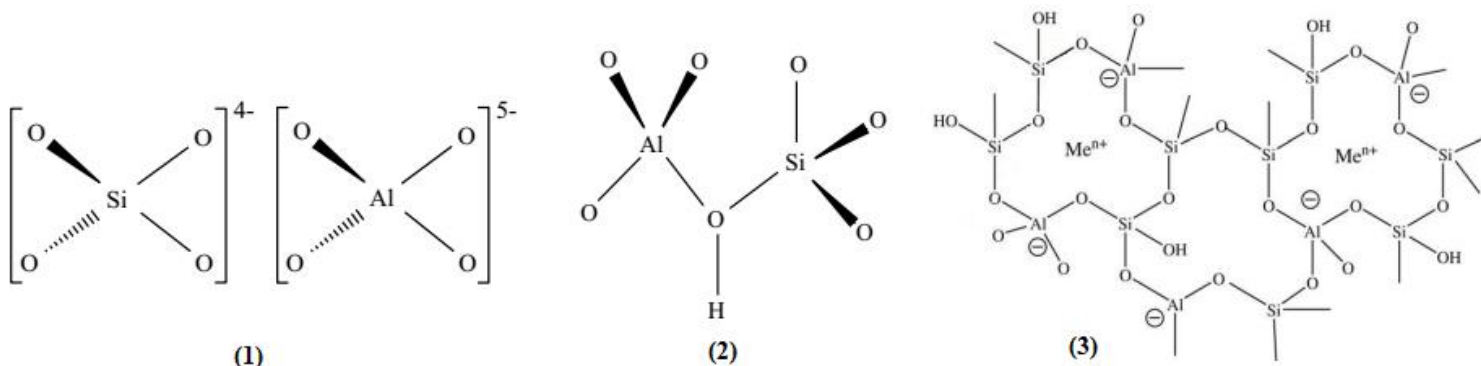


Figura 10: (1) Arranjos tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 ; (2) Formações clássicas de arranjos tetraédricos de ligações Si-O e Al-O em uma zeólita; (3) Representação dimensional da estrutura zeolítica, explicitando os cátions Me^+ compensadores de cargas, e os ânions estruturais.

Para uma estrutura pura em silício, a combinação de unidades TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$) leva a polímeros de sílica (SiO_2), que é um sólido sem carga. Com a incorporação do Al nessa estrutura de silício, a carga +3 do Al torna a estrutura carregada negativamente, requerendo a presença de cátions extra-estruturais compensadores de carga (os cátions inorgânicos e orgânicos podem satisfazer este desbalanço) e, assim, manter a estrutura neutra (Moshoeshoe, Nadiye-Tabbiruka e Obuseng, 2017).

De acordo com The International Zeolite Association (IZA), atualmente existem 232 tipos de estruturas diferentes de zeólitas. Entre elas, mais de 60 estruturas são de ocorrência natural e, em torno de 20 são empregadas como catalisadores comerciais (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007; ROTH; KUBICKA; ČEJKA, 2015). As características das principais zeólitas empregadas como catalisadores são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Características estruturais, de acordo com a IZA, das cinco principais zeólitas aplicadas como catalisadores

<i>Zeólita</i>	<i>Código IZA</i>	<i>Estrutura de canais</i>	<i>Entrada dos canais</i>	<i>Diâmetro dos canais (nm)</i>
<i>Ferrierita</i>	FER	2D	10-8	0,42 x 0,54 e 0,35 x 0,48
<i>ZSM-5</i>	MFI	3D	10-10-10	0,51 x 0,55 e 0,53 x 0,56
<i>Mordenita</i>	MOR	1D	12-8	0,65 x 0,70 e 0,26 x 0,57
<i>Beta</i>	BEA	3D	12-12-12	0,66 x 0,67 e 0,56 x 0,56
<i>Y</i>	FAU	3D	12-12-12	0,74 x 0,74

As zeólitas são catalisadores únicos, apresentando larguras de poros uniformes e da mesma ordem de grandeza que as dimensões dos reagentes, intermediários, estados de transição e dos produtos das reações catalisadas por elas. Os microporos presentes nas zeólitas (tipicamente < 2 nm) permitem a formação de compostos específicos devido a seletividade de forma aos reagentes, produtos, ou aos estados de transição, como exemplificado na Figura 11. Quanto à seletividade aos reagentes e produtos, o tamanho das moléculas pode limitar o livre movimento através dos poros da zeólitas. No caso limite, tais moléculas não podem entrar nos poros ou escapar deles (CALDEIRA, 2013).

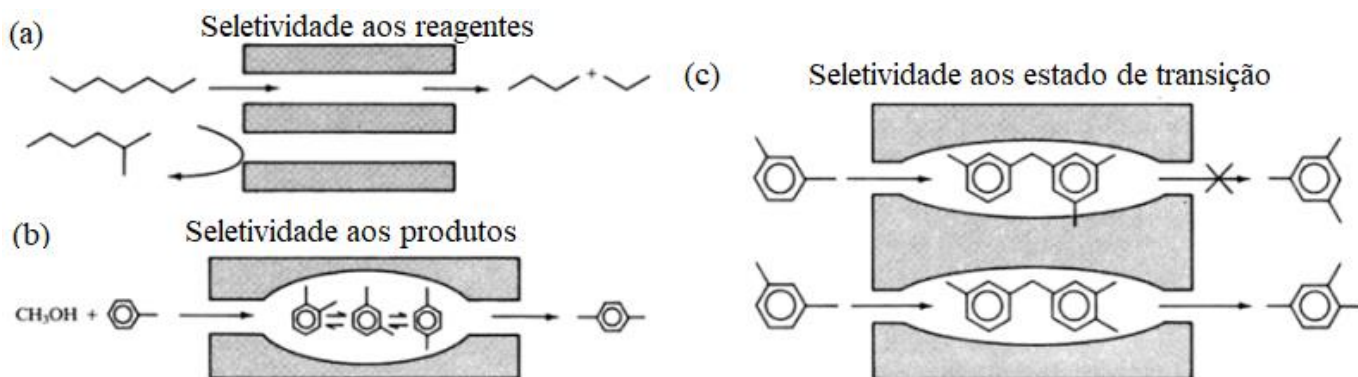


Figura 11: Seletividade de forma em catálise: (a) reagentes; (b) produtos e (c) estado de transição. Adaptado de Rinaldi e Schüth (2009).

Apesar de desempenhos catalíticos atraentes, a presença quase exclusiva de microporos nas zeólitas, muitas vezes impõe acesso limitado e lenta difusão intracristalina de reagentes e produtos, especialmente quando se lida com moléculas volumosas. Ainda, a baixa área de superfície externa dos cristais das zeólitas faz com que elas sejam rapidamente desativadas, resultando em bloqueio dos microporos. Na última década, grande atenção foi dedicada ao estudo da síntese de zeólitas com estrutura hierárquica de poros, onde estruturas porosas adicionais, ou mesoporos (2-50 nm) são criadas visando aumentar a acessibilidade dos substratos e produtos para os sítios catalíticos, aumentando assim a atividade do catalisador e diminuindo sua desativação (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

2.5.2 Zeólita BETA

As zeólitas Beta, pertencentes da família BEA, são peneiras moleculares microporosas que possuem canais tridimensionais interconectados com aberturas elípticas de poros de anéis de 12 membros, possuindo aberturas livres de $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ para os canais retos e $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ para os canais tortuosos (“zig-zag”), como mostrado na Figura 12 (Bárcia, Silva e Rodrigues, 2005).

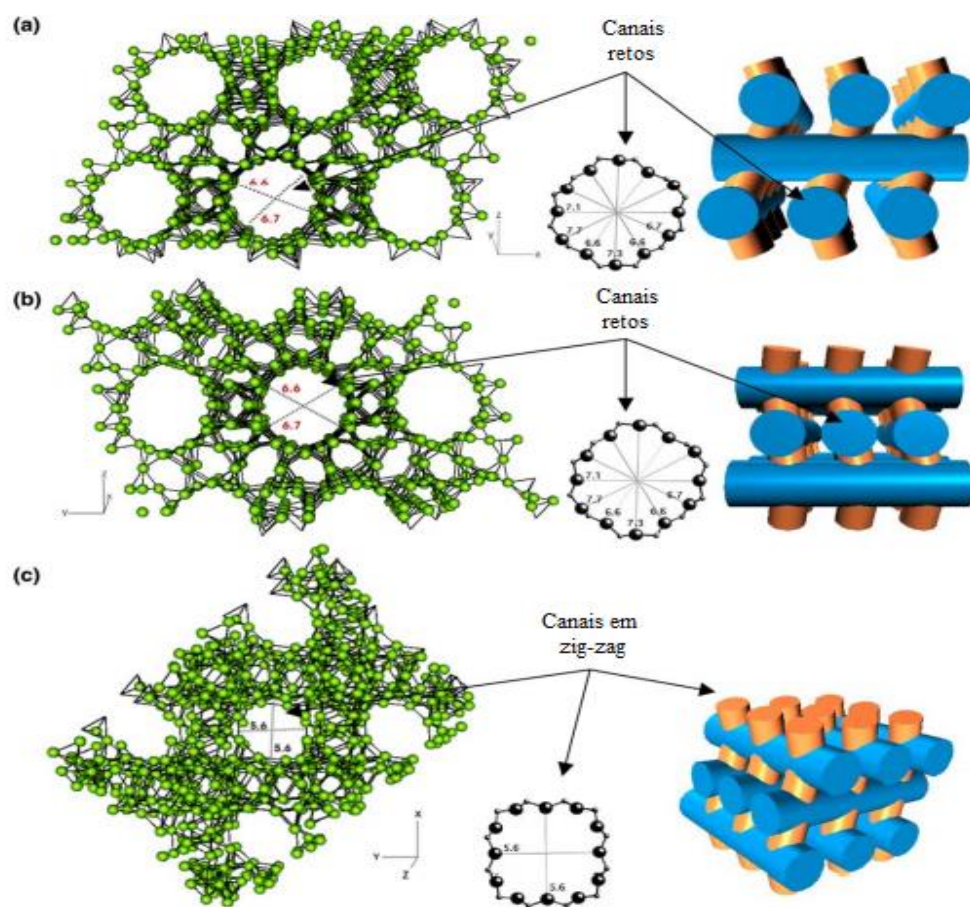


Figura 12: Desenho representativo do sistema de poros da zeólita Beta sob diferentes perspectivas, (a) e (b) são canais retos e (c) os canais tortuosos. Adaptado de Bárcia, Silva e Rodrigues (2005).

É um catalisador de grande importância comercial, sendo um dos mais comumente utilizados em processos de alquilação de benzeno com propileno para produzir cumeno e etilbenzeno; apresentando ainda excelente desempenho no processo de craqueamento catalítico de leito fluido e utilizado em diversas reações na indústria do refino do petróleo e na valorização de biomassa, como por exemplo em pirólise rápida de lignocelulose (Corma, 2003; Mihailova *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2016). A Figura 12 mostra os sistemas de poros e as perspectivas das aberturas livres de canais da zeólita Beta (Bárcia, Silva e Rodrigues, 2005).

Este material foi sintetizado pela primeira vez nos laboratórios de pesquisa da Mobil, em 1967, sendo a primeira zeólita contendo poros grandes a ser sintetizada com uma razão Si/Al elevada. (Wadlinger, Township e Almonesson, 1967).

Desde o primeiro momento que foi sintetizada, observou-se o excelente potencial da zeólita Beta como catalisador, por ser uma zeólita com alta estabilidade térmica e com propriedade ácidas bem definidas (Corma *et al.*, 2002). Entretanto, somente duas décadas depois de sua descoberta, sua estrutura foi completamente elucidada. Curiosamente, dois pesquisadores, J. M. Newsam e J. B. Higgins, com o auxílio de seus grupos de pesquisa, solucionaram estrutura da Beta de forma independente no mesmo ano. Esta zeólita possui a incomum propriedade de possuir uma estrutura desordenada, sendo esta um intercrescimento de dois polimorfos, chamados de A e B, como mostrado na Figura 13 (Higgins *et al.*, 2005; Mihailova *et al.*, 2005; Newsam *et al.*, 1988).

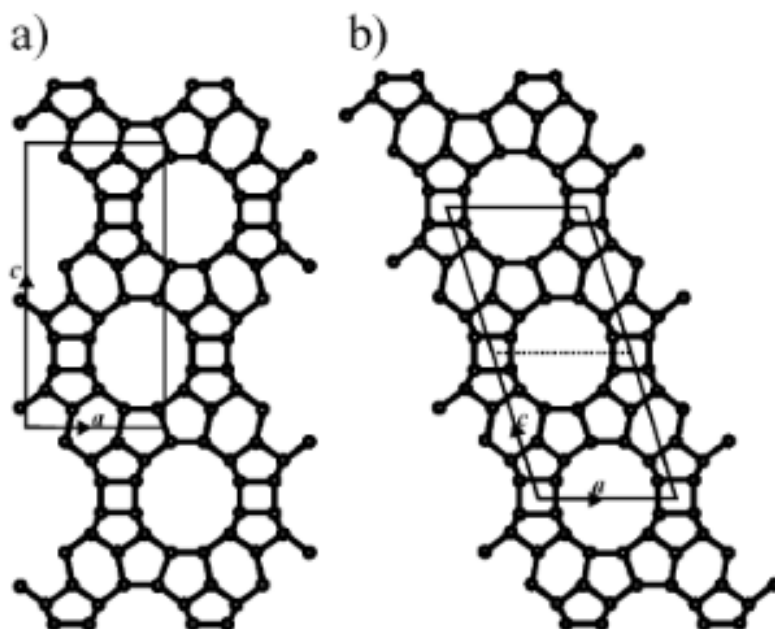


Figura 13: Os dois polimorfos existentes da estrutura BEA: (a) Polimorfo A, (b) Polimorfo B.

2.5.3 Acidez em zeólitas

2.5.3.1 Acidez de Brønsted

Em zeólitas, a carga 4^+ nos átomos estruturais de silício e a carga 2^- sobre os quatro átomos de oxigênio de coordenação levam à neutralidade dos tetraedros estruturais (SiO_4). Se, no entanto, o cátion de silício da estrutura for substituído por um cátion com carga 3^+ , geralmente um cátion de alumínio, a carga formal do tetraedro se torna negativa.

Em zeólitas, é possível realizar um procedimento de troca iônica para substituição dos cátions compensadores de carga por prótons (H^+), permitindo, assim, a geração de sítios ácidos de Brønsted (Bond, G. C., 1987). Para a formação desta forma ácida, a troca iônica pode ser realizada tratando a zeólita, por exemplo, com uma solução de NH_4Cl , fazendo com que os cátions sejam trocados pelo íon amônio (NH_4^+), seguido de tratamento térmico que irá eliminar amônia (NH_3), deixando o próton compensando a carga negativa da estrutura.

Os sítios ácidos de Brønsted em zeólitas, decorrentes da presença de prótons de hidroxila (H^+) estão localizados em pontes de oxigênio que conectam cátions de silício e alumínio tetraedricamente coordenados em posições estruturais, como compensadores de carga dos arranjos tetraédricos de Al. Um tipo de sítio ácido de Lewis (receptor de elétrons) é resultante do alumínio neutro (tri-coordenado), ou de alumínios extrarrede. Ambos os tipos de sítios ácidos são ilustrados na Figura 14.

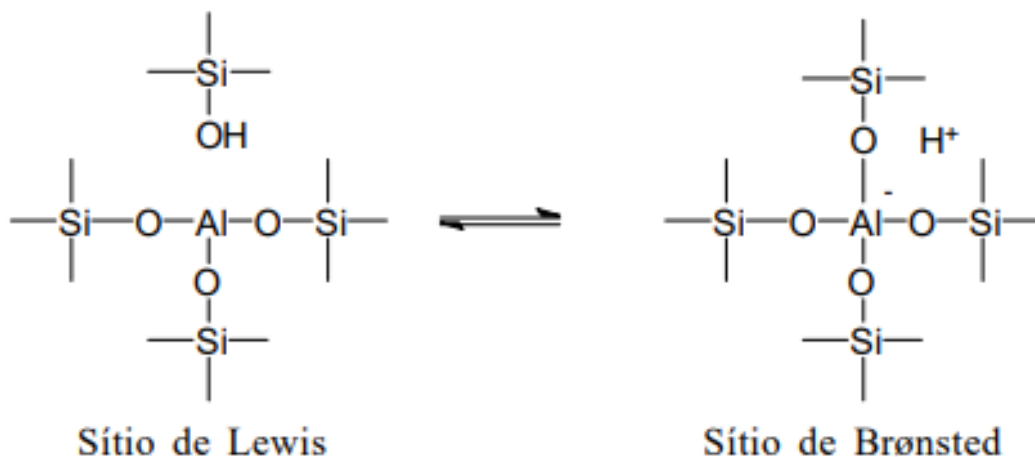


Figura 14: Sítios ácidos em zeólitas. Adaptado de Bond (1987).

2.5.3.2 Acidez de Lewis

Os sítios de Lewis são originados pela presença de defeitos estruturais nas zeólitas ou por espécies de alumínio extrarrede, onde o alumínio possui configuração octaédrica (Bond, G. C. (1987). Outra forma de acidez de Lewis, ultimamente explorada pela literatura, é decorrente da presença de metais tetravalentes (IV) incorporados em defeitos estruturais relacionados à grupos silanóis (Si-OH) na rede cristalina (Gunther e Michaelis, 2016; Koehle e Lobo, 2016a; Luo, Lewis e Rom, 2016; Moliner e Moliner, 2014).

O caráter ácido de Lewis surge da carga parcial positiva no átomo de metal que é formado quando os elétrons de valência do metal se ligam covalentemente a átomos de oxigênio de estrutura adjacentes. O sítio metálico pode aceitar pares de elétrons de reagentes sem induzir um desequilíbrio de carga na estrutura, podendo levar à ativação química de substratos com grupos ricos em elétrons (Luo, Lewis e Rom, 2016).

Os centros de metais ácidos de Lewis, como os heteroátomos tetravalentes Sn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} ou Hf^{4+} , podem coordenar e polarizar átomos de oxigênio eletronegativos em grupos funcionais carbonila, tornando os átomos de carbono na carbonila mais suscetíveis ao ataque nucleofílico (Boronat, Corma e Renz, 2006b; Román-Leshkov e Davis, 2011). As propriedades dessa ativação dependem fortemente da identidade e do tamanho do heteroátomo, da flexibilidade e da estabilidade do aduto resultante dessa coordenação. A introdução de um heteroátomo resulta em desvio significativo dos ângulos de tetraedro O-M-O e é desfavorecida termodinamicamente (Luo, Lewis e Rom, 2016)

Dentre esses heteroátomos, o háfnio (Hf) apresenta atividade única em comparação com Zr, Sn e Ti, em termos de reatividade e seletividade à alguns substratos, quando incorporado na estrutura da zeólita Beta. Catalisadores contendo Hf e Zr são mais ativos na reação de MPV, sendo que o primeiro apresenta maior taxa reacional e menor energia de ativação (BEYZAVI et al., 2014; KOEHLE; LOBO, 2016).

2.6 Tratamentos pós-síntese de zeólitas

Os métodos conhecidos de preparação de zeólitas (micro-meso porosas) são por síntese direta, utilizando modelos rígidos ou não rígidos, conhecidos por métodos *Bottom-Up*; ou utilizando estratégias pós-síntese (*Top-Down*), tais como os tratamentos ácido, base, hidrotérmico, entre outros. Um resumo de diferentes abordagens de síntese de zeólitas pode ser visualizado na Figura 15 (Li, Valla e Garcia-Martinez, 2014).



Figura 15: Diferentes tipos de abordagens para a preparação de zeólitas e possíveis estruturas formadas, por estratégias de síntese (Bottom-Up) e pós síntese (Top-Down).

A síntese de zeólitas contendo metais (IV) substituídos isomorficamente por estratégia *Bottom-Up* se dá por via hidrotérmica direta. A grande desvantagem deste método está no uso de longos períodos de tempo para se atingir cristalização completa, sendo que ainda pode ocorrer falta de reprodutibilidade nos experimentos. Estratégias pós-síntese permitem a síntese de catalisadores incorporados com heteroátomos em até 3 dias, enquanto estratégias de síntese duram entre 20 a 30 dias. Além disso, estratégias pós-síntese permitem um maior controle operacional e maior reprodutibilidade de resultados.

Um exemplo clássico é a síntese da zeólita Beta livre de alumínio e com Sn nas vacâncias de alumínio, processo que utiliza um longo tempo de cristalização e utiliza fluoreto como agente mineralizante para incorporar eficientemente Sn^{IV} na estrutura. Um método explorado recentemente na literatura é a completa desaluminização da zeólita Beta, utilizando ácido nítrico concentrado ($14,0 \text{ mol L}^{-1}$), a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, e subsequente incorporação isomórfica por *grafting* utilizando cloreto de estanho ($\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) solubilizado em solução alcóolica, utilizando uma estratégia de duas etapas (Dijkmans, Dusselier, *et al.*, 2015). Tratamentos de desaluminização seguido de *grafting* pode fazer com que o heteroátomo preencha várias vacâncias “T”, ou “ninhos de silanóis”, representados na Figura 16, podendo levar a maior quantidade de sítios abertos (sítios com o metal ligado à hidroxilas) devido a maiores defeitos estruturais no material (Chai *et al.*, 2018; Luo, Lewis e Rom, 2016).

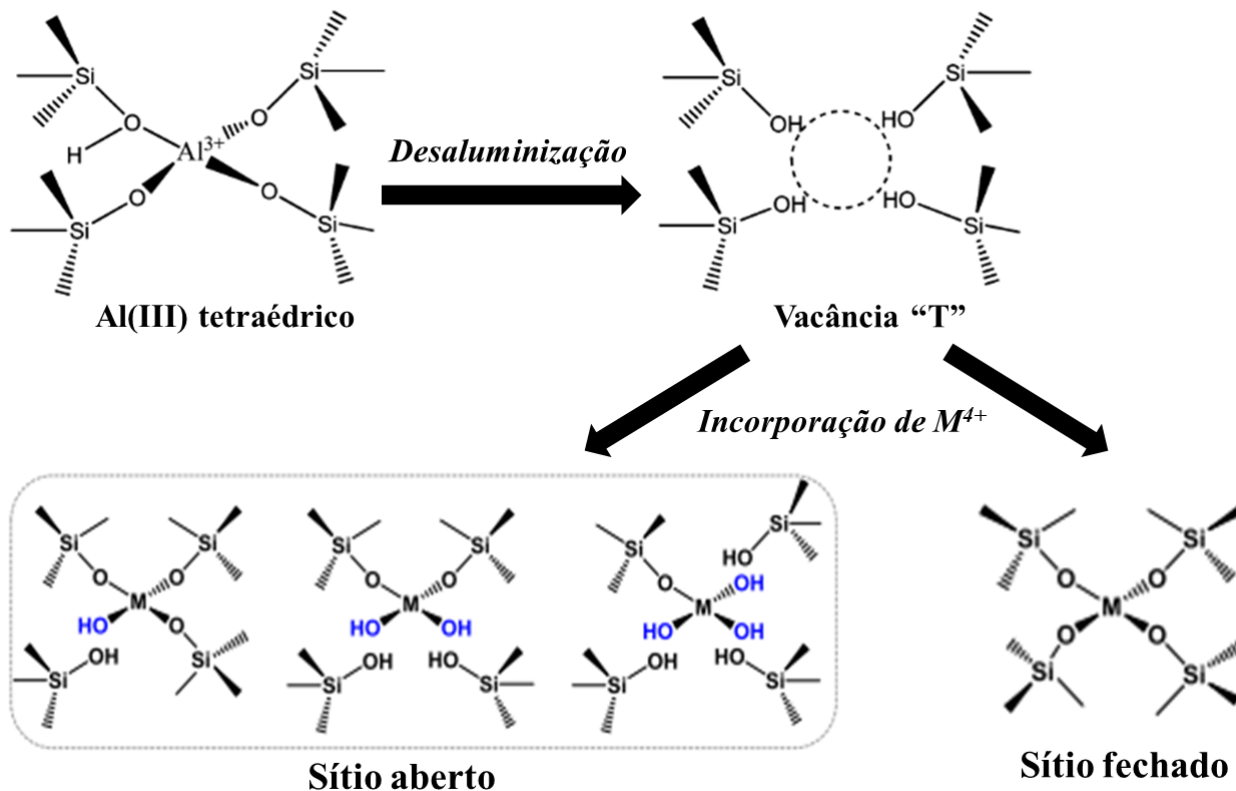


Figura 16: Representação esquemática da incorporação isomórfica de espécies de metal (IV) coordenados tetraedricamente na estrutura da zeólita beta, formando sítios de Lewis abertos e fechados. Adaptado de Chai *et al.* (2018) e Tang *et al.* (2015).

A desvantagem desse método pós-síntese utilizado por esses autores é que a completa remoção de alumínio da estrutura, por ácidos fortes, elimina os sítios ácidos de Brønsted da zeólita, não sendo eficiente na reação de conversão em série de furfural à GVL. Para contornar esse problema, Bui e *et al.* (2013) misturaram fisicamente a zeólita Zr-Beta (sítios ácidos de Lewis) sintetizada com essa metodologia, com estruturas Al-MFI's (sítios ácidos Brønsted). Já Pandu e *et al.* (2019) ancoraram heteropoliácidos, como sítios ácidos de Brønsted, em zeólita Zr-Beta.

Este trabalho busca, então, realizar tratamentos ácidos brandos (utilizando ácido oxálico a diferentes concentrações) na zeólita Beta comercial, a fim de remover parcialmente os átomos de alumínio da estrutura, para que assim seja possível aproveitar os sítios ácidos de Brønsted decorrentes dos alumínios tetraedricamente coordenados na estrutura. A hipótese é que dessa forma, após a incorporação do Hf⁴⁺, o catalisador contenha sincronidade de sítios ácidos de L e B.

Outro ponto que foi avaliado nesse trabalho a possibilidade de criação de mesoporos em uma zeólita Beta, e posterior incorporação de *grafting* de Hf. O tratamento alcalino pós-síntese de extração seletiva de átomos de silício da estrutura, denominado dessilicalização, se tornou um dos métodos mais versáteis para gerar mesoporos em zeólitas. Para que este procedimento seja feito de forma controlada, é relatada na literatura que uma razão Si/Al na estrutura da zeólita Beta em torno de 21 é ideal para criar mesoporosidade intracristalina; sendo que em razões menores a 21 a alta concentração de tetraedros de Al dificulta a extração de silício, enquanto que em razões superiores a 35, devido à baixa concentração de Al na estrutura, a extração ocorre de forma descontrolada e a extração de Si é excessiva, gerando macroporos que não contribuem significativamente com a área superficial específica da zeólita (Groen *et al.*, 2004; Villaescusa e Pe, 2008).

Dessa forma, este trabalho propõe a síntese de um único catalisador que contenha ambos os sítios ácidos, realizando uma desaluminização parcial da zeólita Beta e posterior incorporação isomórfica de Hf por *grafting*. O método em fase líquida de *grafting* consiste na mistura de um precursor líquido (neste caso, HfCl₄ solubilizado em isopropanol) com a zeólita, possibilitando a fixação química dos cátions Me⁴⁺ nas vacâncias de Al.

2.7 O estado da arte

Estudos da aplicação de zeólitas na conversão do furfural à γ -valerolactona, cresceu significativamente nos últimos anos, como pode ser observado no histórico do banco de dados da Scopus (Elsevier), representado na Figura 17-a. Por outro lado, na Figura 17-b se mostra que é muito pequeno o número de trabalhos relacionados com a incorporação de háfnio em zeólitas. Os trabalhos mais relevantes relacionados à reação proposta, utilizando catalisadores contendo ácidos de Lewis gerados pela incorporação isomórfica de metais (IV), nas vacâncias de alumínio, são discutidos a seguir.

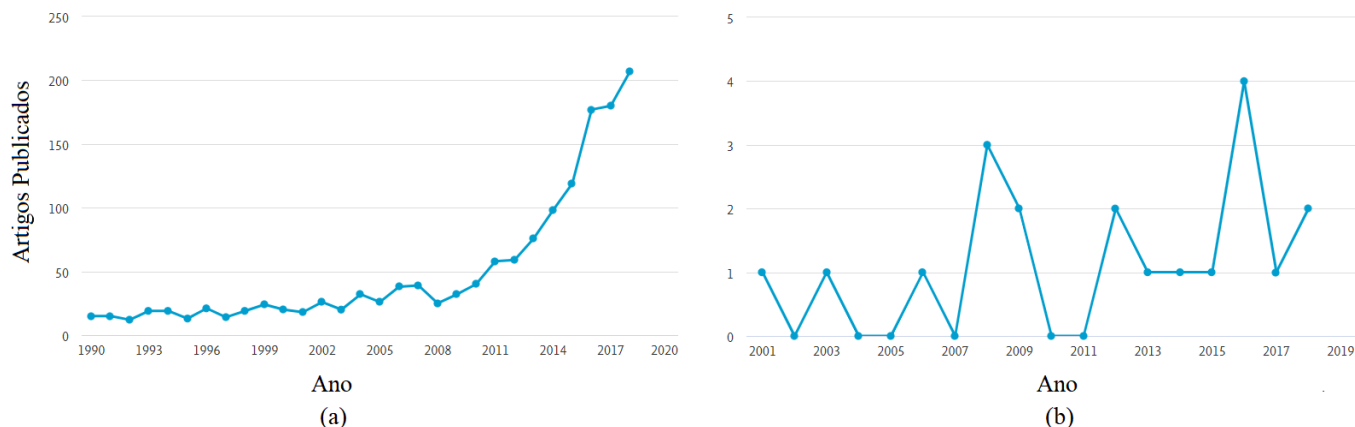


Figura 17: Histórico de artigos publicados segundo o banco de dados Scopus (Elsevier): (a) γ -valerolactona; (b) háfnio em zeólitas.

Bui et al. (2013) avaliaram a utilização de zeólitas contendo sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis na conversão de furfural a γ -valerolactona utilizando um reator batelada. Nesse trabalho, foram sintetizadas zeólitas beta sem alumínio (sílica pura) contendo sítios ácidos de Lewis pela incorporação de pequenas quantidades de Zr na estrutura ($\text{Si/Zr} = 127$) e, também, nanoestruturas Al-MFI ($\text{Si/Al} = 17$) contendo sítios de Brønsted. Os autores avaliaram razões ótimas entre esses tipos de sítios ácidos para um maior rendimento à γ -valerolactona, esclarecendo como cada tipo de sítio atua nas diversas fases da reação. Em uma reação *one-pot*, o uso simultâneo de ambos catalisadores permitiu rendimentos de furfural a GVL próximos à 70%, após 24 horas de reação.

Tang et al. (2015) sintetizaram zeólitas beta mesoporosas (Meso-Beta) com incorporação isomórfica de Zr por uma estratégia de tratamentos pós-síntese. Os autores primeiramente realizaram desaluminização parcial da zeólita utilizando ácido oxálico e, em seguida, um tratamento básico de dessilicalização para geração de mesoporos intracristalinos. Posteriormente, submeteram a Meso-Beta à um tratamento de

desaluminização intensa com ácido nítrico, gerando uma zeólita isenta de alumínio (Meso-Si-Beta). Finalmente, Zr organometálico foi incorporado na estrutura nas vacâncias “T”, utilizando tratamento em fase sólida com o precursor Cp_2ZrCl_2 seguido de calcinação. A zeólita Meso-Zr-Beta foi avaliada na reação de abertura de anel de óxido de estireno com anilina para a produção seletiva de 2-fenil-2-(fenilamino)etanol. A incorporação de Zr na estrutura da zeólita beta otimizou o material em relação à acidez de Lewis, se mostrando mais eficiente na aminólise de epóxidos, em comparação com as zeólitas análogas com Sn e Ti.

Koehle e Lobo (2016) avaliaram as propriedades catalíticas de zeólitas beta contendo estanho, zircônio ou háfnio no mecanismo de reação MPV em fase líquida para a conversão de furfural, utilizando um reator contínuo. As zeólitas com Sn, Zr ou Hf incorporados na estrutura foram preparados por síntese, levando 14 dias para a preparação do catalisador com Sn e 20 dias para os catalisadores com Zr e Hf. Nesse trabalho, os autores realizaram estudos cinéticos utilizando um microreator em escala laboratorial em M(IV)-Beta na conversão do furfural a álcool furfurfílico. Foi concluído que a Hf-beta apresentou a maior taxa de reação, bem como a menor energia de ativação. Segundo esses autores, apesar de tamanhos atômicos similares entre Zr e Hf, os melhores resultados da Hf-beta foram atribuídos à aparente menor energia de ativação da Hf-beta em relação a Sn-beta e Zr-Beta (49,6, 60,4 e 60,7 kJ mol^{-1} , respectivamente).

Song et al. (2017) prepararam utilizando múltiplas etapas de pós-síntese, zeólitas hierárquicas do tipo Meso-Zr-Al-Beta, conseguindo um sólido contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, além de mesoporosidade intracristalina. Nesse trabalho, os autores realizaram tratamentos de dessilicalização para a criação de mesoporos, seguido de desaluminização para geração de defeitos na estrutura e finalmente a incorporação em estado sólido de Zr, a partir de seu precursor metálico. Os autores relataram um rendimento de 95 % formação da GVL partindo do furfural, após 24 horas de reação a 393 K.

Rojas-buzo, Garc e Corma (2018) avaliaram a utilização de estruturas organometálicas altamente porosas (MOFs) à base de Zr e Hf, em várias reações MPV relacionadas aos compostos abordados neste trabalho. Em todas reações analisadas, os catalisadores à base de Hf apresentaram melhores performances do que os à base de Zr. Por fim, os autores apresentaram bons resultados na conversão de quatro etapas do furfural a γ -valerolactona, utilizando Al-Beta como sólidos ácidos de Brønsted.

Pandu et al. (2019) avaliaram a utilização de um catalisador de natureza ácida bifuncional na conversão *one-pot* do furfural a GVL. Esse catalisador foi desenvolvido ancorando heteropoliácido (HPA) na zeólita Zr-Beta. Os catalisadores foram preparados por método pós-síntese, realizando um tratamento de desaluminização na Al-Beta, seguido da incorporação de Zr no estado sólido e posterior impregnação do HPA. Os autores relataram que o uso de HPA como o provedor de sítios ácidos de Brønsted na Zr-Beta é

um método eficiente para a presença de ambos sítios ácidos isolados no mesmo catalisador. Foi reportado um desempenho catalítico de 70 % molar GVL a 433 K após 24 h.

Diante das informações obtidas da literatura, fica evidente que o ajuste da proporção de sítios ácidos de Lewis e Brønsted representa um fator chave na correta promoção do mecanismo de reação MPV e das outras etapas do mecanismo reacional global da conversão de furfural a γ -valerolactona. Porém, verificam-se dificuldades de sintetizar um único material que contenha uma proporção otimizada desses sítios. Dentre essas dificuldades, pode se destacar em particular, o fato de ainda ser pouco estabelecida a eficiente incorporação isomórfica pós-síntese de Hf na estrutura de zeólitas e, assim, poder determinar a proporção ótima de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis que resulte em maiores rendimentos a GVL na conversão em séries de furfural a GVL. Ressalta-se a escassez de trabalhos similares na literatura.

3 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS

3.1 Objetivo geral

Diante do exposto, este projeto propõe preparar, por estratégias pós-síntese, catalisadores Hf-Al-Beta e estudar a influência da relação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted na conversão “em série” em um único reator de furfural a γ -valerolactona.

3.2 Objetivos específicos

Verificar por Técnicas de caracterização específicas:

- Manutenção da estrutura da BEA* após os tratamentos pós-síntese;
- Incorporação de háfnio nas vacâncias de alumínio, objetivando a geração de sítios ácidos de Lewis estruturais;
- Formação de estruturas hierárquicas de poros;
- Aumento da relação de L/B;

Analisar a influência na seletividade à GVL:

- Condições de síntese do catalisador;
- Relação de sítios ácidos de L/B;
- Concentração de furfural na reação;
- Temperatura de reação;
- Tempo reacional.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Zeólita precursora

A zeólita beta utilizada no trabalho é de origem comercial (TRICAT), está na forma protônica (H-Al-Beta) e possui razão Si/Al=11. Almejando sua ativação e remoção de impurezas orgânicas, prévio aos tratamentos pós-síntese, a zeólita H-Al₁₁-Beta foi calcinada a 550 °C por 5 horas (taxa de aquecimento de 5 °C/min). Foi adotado a nomenclatura HB para a zeólita Beta na forma protônica.

4.1.2 Preparação dos catalisadores

- **Desaluminização:** Ácido Oxálico (AO) (Synth 99,5 %) e Ácido Nítrico (AN) (Qhemis 65%);
- **Dessilicalização:** Hidróxido de Sódio (NaOH);
- **Incorporação de Hf:** HfCl₄ (98%, MERCK) solubilizado em isopropanol anidro (isopropanol da Sigma-Aldrich (99%), previamente seco em peneira molecular 3A, e posteriormente destilado em atmosfera inerte de N₂, a fim de remover toda água presente na solução).

4.1.3 Testes catalíticos e quantificação

Testes catalíticos:

- Furfural (99 %, Sigma-aldrich);
- Álcool isopropílico (99,5 %, Sigma-aldrich);

Quantificação:

- Furfural;
- Álcool isopropílico;
- γ -valerolactona ;
- Angelica Lactona;
- Ácido Levulínico;
- Levulinato de isopropila;

4.2 Métodos de preparação dos catalisadores

Os tratamentos pós-síntese realizados na zeólita HBeta precursora, bem como alguns dos ensaios reacionais da conversão de furfural a GVL, foram executados no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da UFSCar.

4.2.1 Tratamentos pós-síntese de desaluminização

Os tratamentos ácidos para remoção de alumínio da HB precursora foram realizados utilizando ácido oxálico a diferentes concentrações (0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹), a 80 °C, 1 h, 20 mg_{zeólita} L⁻¹ e agitação constante de 700 rpm, seguindo a metodologia adaptada de (Giudici, Kouwenhoven e Prins, 2000). Os tratamentos ácidos mais intensos foram elaborados utilizando ácido nítrico a 65 % (14,0 mol L⁻¹), a 80 °C, 20 mg_{zeólita} L⁻¹, 24 h e agitação constante de 700 rpm, utilizando um método adaptado de Dzwigaj et al. (1998). Após os tratamentos ácidos, as suspensões foram centrifugadas, e o sólido lavado com água desionizada até atingir pH constante neutro, sendo posteriormente seco a 110 °C por 12 h em estufa. Após os tratamentos, os catalisadores foram nomeados como representado na Tabela 2, sendo AO referente ao ácido oxálico e AN referente ao ácido nítrico, e o valor em parênteses a concentração de ácido.

Tabela 2: Nomenclatura das zeólitas após os tratamentos ácidos de desaluminização.

Tratamento ácido	Nomenclatura
Ácido oxálico a 0,01 mol L ⁻¹	HB-AO(0,01)
Ácido oxálico a 0,05 mol L ⁻¹	HB-AO(0,05)
Ácido oxálico a 0,1 mol L ⁻¹	HB-AO(0,1)
Ácido oxálico a 1,0 mol L ⁻¹	HB-AO(1,0)
Ácido nítrico a 14,0 mol L ⁻¹	HB-AN(14)

4.2.2 Tratamentos pós-síntese de dessilicalização – Preparo da zeólita mesoporosa

A fim de encontrar o tratamento pós-síntese ideal para criação de mesoporos na zeólitas Beta, foram realizados tratamentos alcalinos em zeólitas Beta com diferentes razões Si/Al. Para isso, prévio à dessilicalização, a zeólita HB precursora foi submetida a um tratamento de desaluminização sob condições

brandas (adaptado do método proposto por Giudici, Kouwenhoven e Prins (2000)), onde a zeólita foi tratada a 80 °C por 1 hora com soluções de 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico (H₂C₂O₄), na proporção de 20 mg_{zeólita} L⁻¹.

A dessilicalização foi realizada sob agitação a 65 °C por 30 minutos, utilizando uma solução 0,2 mol L⁻¹ de NaOH, na proporção de 3,3 g zeólita para 100 mL de solução, adaptando o método de (Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez, 2006). Após o resfriamento da suspensão, esta foi centrifugada e os sólidos lavados com água desionizada até obtenção de pH constante neutro e posteriormente secados em estufa durante 12 h a 110 °C.

A zeólita mesoporosa obtida por esta estratégia de pós-síntese foi submetida a troca iônica para obtenção da sua forma protônica, adaptando o procedimento de (Carvalho e Urquieta-Gonzalez, 2015). Foi utilizada solução de NH₄Cl (1,0 mol L⁻¹) a 25 °C durante 1 h, na proporção de 100 mL de solução para 1 g da zeólita. Este processo foi repetido 3 vezes a fim de se obter maior grau de troca e, posteriormente, as amostras foram lavadas com água desionizada e secadas durante à noite a 100 °C e calcinadas a 550 °C por 5 h, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

As zeólitas Beta mesoporosas, obtidas após os tratamentos de desaluminização branda e posterior dessilicalização, foram denominadas HB-meso.

4.2.3 Incorporação isomórfica de átomos de háfnio

A incorporação isomórfica de átomos de háfnio foi realizada por tratamento em fase líquida por *grafting*, adaptando o método de (Casagrande *et al.*, 2006; Dijkmans *et al.*, 2013). Antes da incorporação, a zeólita meso-H-DAL_x-Beta a ser tratada foi secada no reator do equipamento ASAP 2420 de Fisissorção, a 300 °C por 6 h sob vácuo. Em seguida, a incorporação de Hf foi realizada por *grafting* durante 7 h a 100 °C sob agitação constante a 800 rpm em uma chapa aquecedora e em vials selados de 20 mL (Figura 18). Foi utilizado cloreto de háfnio (HfCl₄) como precursor metálico (1,0, 5,0 ou 10,0 mmol de Hf por grama de zeólita), o qual foi manuseado e pesado em uma Glovebox, e solubilizado em isopropanol previamente seco em peneira molecular 3A. Para o preparo da solução de cloreto de háfnio e isopropanol anidro foi feita uma solução de concentração 64,04 mol_{Hf} L⁻¹ (10,0 mmol de Hf / g zeólita), e esta solução foi diluída com isopropanol para obtenção das outras concentrações desejadas (os cálculos se encontram no anexo 8.1). A suspensão foi então centrifugada e o sólido lavado (4 vezes) utilizando isopropanol. Depois de secadas por 12 horas em estufa a 100 °C, as zeólitas foram calcinadas a 350, 500 e 650 °C durante 5 h (taxa de

aquecimento de 3 °C/min). As zeólita desse conjunto foram nomeadas como segue a Tabela 3, sendo o valor entre parênteses a quantidade de Hf utilizada na solução para o tratamento de *grafting*.

Tabela 3: Tratamentos de incorporação de háfnio e suas respectivas nomenclaturas

Zeólita precursora	Tratamento por <i>grafting</i>	Nomenclatura
HB	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-Hf(1)
HB-AO(0,01)	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AO(0,01)-Hf(1)
HB-AO(0,05)	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AO(0,05)-Hf(1)
HB-AO(0,1)	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AO(0,1)-Hf(1)
HB-AO(0,1)	5 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AO(0,1)-Hf(5)
HB-AO(0,1)	10 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AO(0,1)-Hf(10)
HB-AO(1,0)	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AO(1,0)-Hf(1)
HB-AN(14)	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-AN(14)-Hf(1)
HB-meso	1 mmol Hf / g _{zeólita}	HB-meso-Hf(1)

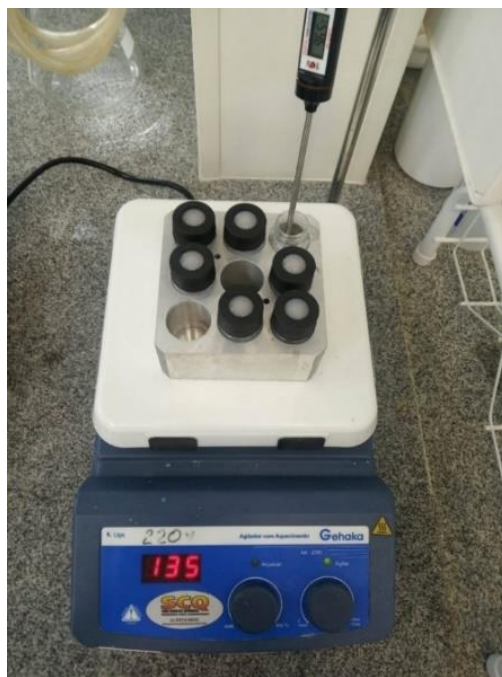


Figura 18: Ensaios de incorporação de háfnio em fase líquida por *grafting* (acervo pessoal).

4.3 Caracterização

As zeólitas beta contendo Hf isomorficamente substituído foram caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas utilizando as seguintes técnicas:

4.3.1 Análise química - Espectroscopia por energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A análises químicas para obter a informação das razões Si/Al, Si/Hf e Hf/Al na superfície externa das zeólitas foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X em um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico FEI Inspect S 50 operando a 25 kV no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. As amostras foram preparadas de forma a pulverizá-las sobre uma fita de carbono em um porta amostra de alumínio. Foram realizadas três medidas em cada amostra e foi utilizado o valor médio como medida das razões Si/Al, Si/Hf e Hf/Al. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura a fim de se observar a morfologia e dispersão de elementos químicos nas zeólitas utilizadas.

4.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização que permite realizar estudos cristalográficos, caracterizando a estrutura cristalina dos materiais, utilizando-se do espelhamento coerente da radiação X. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku (Multiflex), localizado no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp), no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando o cobre como fonte geradora de raios X. Os padrões de difração de raios X (DRX) foram adquiridos em um intervalo de varredura entre 5 e 80° (2 θ), passo de 0,02° e velocidade do goniômetro de 10 °.min⁻¹, sendo o comprimento de onda da radiação CuK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. A identificação das fases foi realizada por intermédio do software Crystallographica® Search-match.

4.3.3 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃):

A análise de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃), utilizada para determinar a quantidade e força de sítios ácidos dos catalisadores, foi realizada no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920, localizado no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) do CPqMAE/UFSCar. As

amostras foram pré-tratadas sob fluxo de He com aquecimento a velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo mantidas na temperatura máxima por 45 min. Após resfriamento até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ as amostras foram expostas a um fluxo de NH_3 (10% v/v em He) durante 30 min. Em seguida, o excesso de NH_3 fisicamente adsorvido foi purgado a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando um fluxo de He durante 60 min. A dessorção programada de NH_3 foi realizada entre 120 e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A análise dos resultados foi feita através da deconvolução dos gráficos de dessorção de amônia obtidos. A partir da decomposição, foi calculado a área sob a curva referente aos intervalos de temperatura encontrados na decomposição. Foi relacionada a área com a quantidade total de amônia dessorvida na análise.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para analisar a estrutura dos materiais zeolíticos antes e depois dos tratamentos, foram utilizadas técnicas de espectroscopia no infravermelho, utilizando um equipamento Bruker Vertex 70, instalado no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos, utilizando software OPUS versão 7.5.

4.3.4.1 Verificação das hidroxilas

Para a realização da técnica, foi utilizado uma câmara de reação, pelo método de espectroscopia de reflectância difusa (DRIFTS), com resfriamento com água e vazão de argônio. Primeiramente foi realizado background com KBr, sendo este tratado a 200°C por 0,5 h, com vazão de argônio de 60 mL min^{-1} . Após o background com KBr, a amostra foi colocada no porta amostra e tratada a 300°C por 1 h. Os *scans* foram retirados utilizando o método *reaction chamber* a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, realizados com abertura de 5 mm, varredura de comprimento de onda de 4000 a 625 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 80 *scans* com velocidade de 40 kHz, modo Kubelka Munk e detector LN-MCT Mid, o qual foi utilizado nitrogênio líquido.

A interpretação dos dados de Infravermelho foi baseada nos estudos realizados por Kiricsi e et al (2005). De acordo com esses pesquisadores, os grupos hidroxilas que podem ser distinguidos por espectroscopia de infravermelho: a banda centrada em torno de 3600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de hidroxilas (Si-OH-Al) associadas à acidez de Brønsted da zeólita, as bandas em 3660 - 3680 cm^{-1} são atribuídas a grupos OH ligados a Al extrarrede, as bandas em 3730 cm^{-1} e 3745 cm^{-1} são atribuídas a grupos silanóis internos e externos, respectivamente.

4.3.4.2 Ensaio de Piridina para identificação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis

A identificação de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e determinação da relação da concentração entre eles foi feita utilizando piridina como molécula sonda. Primeiramente foi realizado background com KBr, sendo este tratado a 200°C por 0,5 h, com vazão de argônio de 60 mL min⁻¹. Após o background, as amostras foram diluídas em α -alumina (na proporção de 1:9, 0,010 mg de zeólita para 0,09 α -alumina) e tratadas a 300 °C por 1 h. Após o tratamento, a amostra foi resfriada a 150°C e foi retirado o primeiro espectro, utilizando o mesmo método utilizado para a verificação das hidroxilas, utilizando o detector LN-MCT Mid, o qual foi utilizado nitrogênio líquido. Após a retirada do primeiro espectro, foi injetado 1 mL de piridina utilizando uma seringa, no fluxo de argônio. Foi retirado então um espectro, e este foi subtraído do espectro inicial sem adição de piridina. Este procedimento foi repetido e realizado em intervalos de 3 min, retirando espectros a cada injeção, até o ponto em que a banda referente aos sítios ácidos de Brønsted (1542 cm⁻¹) estivesse constante (aproximadamente 6 injeções). Após isso, foram retirados espectros a cada 10 min, até o ponto que a banda referente aos sítios ácidos de Lewis (1452 cm⁻¹) estivesse constante, sendo este o espectro final.

Os dados de piridina foram tratados apenas no *range* de 1800 a 1400 cm⁻¹, sendo aplicado o ajuste de baseline com 3 iterações e normalização por Min-Max normalization. A relação L/B foi calculada a partir da área das bandas características da adsorção da piridina em sítios ácidos de L em 1448 cm⁻¹ e de B em 1545 cm⁻¹.

4.3.4.3 Transmissão

Para a análise dos modos vibracionais dos átomos presentes na estrutura das amostras foi realizado FTIR no modo de transmissão. Para tanto, foi obtida uma pastilha com 1% (m/m) de amostra em KBr. Primeiramente o KBr foi moído em um pistilo e almofariz de ágata e finamente separado com a utilização de uma peneira de abertura 200 mesh. Posteriormente, KBr e amostra foram pesados nas proporções corretas (1% de amostra diluído em KBr) e misturados em almofariz (mantido aquecido em torno de 90°C) durante 2 minutos para evitar a contaminação por umidade. Na sequência a mistura foi seca por 24 h em estufa à vácuo e sua temperatura foi mantida em 60 °C. Finalmente, em torno de 90 mg da mistura foi colocada em um molde de aço para obtenção de uma pastilha circular de 10 mm de diâmetro. O molde foi colocado em uma mesa vibratória para homogeneização da distribuição das partículas em seu interior. Posteriormente, o molde foi colocado em uma prensa onde foi aplicada uma força inicial de 0,5 t. Esta força foi lentamente aliviada para impedir a existência de forças residuais no interior da pastilha que porventura poderiam danificá-la durante o experimento. Por fim, foi aplicada uma pressão de 7,5 t e esta foi mantida durante 30 s.

A análise de FTIR foi realizado em equipamento Bruker Vertex 70 no CPqMAE da UFSCar. Para tanto, utilizou-se uma resolução de 4 cm^{-1} , com 256 varreduras e faixa do espectro entre 1700 e 400 cm^{-1} . Foi utilizado o acessório de transmissão para fixação da pastilha e realização das análises.

4.3.5 Fisissorção de nitrogênio

O volume de microporos/mesoporos e a área superficial/externa foram obtidos com base nos dados das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) no equipamento ASAP 2420 da marca Micromeritics, instalado no Laboratório de Instrumentação (LabIn) localizado no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da UFSCar. As amostras foram previamente tratadas sob vácuo setpoint de $500\text{ }\mu\text{mHg}$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), com tempo de evacuação de 60 min e taxa de $10\text{ mmHg}/\text{s}$, seguido de tratamento térmico à $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), por 4 horas , eliminando água e gases adsorvidos. Em seguida, as amostras foram transferidas para a unidade de adsorção, onde nitrogênio líquido entra em contato com as amostras em pressões relativas (P/P_0) variando de 0 a 1 . A distribuição do tamanho de poros e a área externa foi realizada pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) e o volume de microporos e a área externa foram obtidos pelo método t -plot. O volume de mesoporos foram obtidos pela diferença entre o volume total e o volume de microporos

4.3.6 Espectroscopia por Reflectância Difusa no Ultravioleta Visível (DRS-UV-Vis)

A geometria de coordenação e as configurações químicas dos sítios metálicos foram avaliados por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-VIS, utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 300. As análises foram feitas no intervalo de 190 à 900 nm ., bandwitch de $2,5\text{ nm}$, scan speed de $600\text{ nm}/\text{min}$.

4.3.7 Termogravimetria (TG)

Análises de estabilidade térmica das zeólitas e das perdas de massa com o aumento da temperatura foram feitas por Termogravimetria (TG). Foi utilizado ar sintético a 30 mL min^{-1} , rampa de aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4 Testes catalíticos

4.4.1 Avaliação dos catalisadores

A reação em cascata MPV “em série” de conversão de furfural à GVL foi realizada no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). Os testes catalíticos foram realizados em reatores de 2,0 mL utilizando diferentes concentrações de furfural em isopropanol anidro (doador de hidrogênio e solvente) (25, 50, 100, 150, 200 e 250 μmol de furfural em 1000 μL de isopropanol), utilizando 1,0 mL de solução reacional. Os reatores foram selados com um septo e alicate de crimpagem, e aquecidos utilizando uma chapa de aquecimento (Figura 19) até 120 °C, sob agitação constante de 800 rpm utilizando um agitador magnético. As temperaturas foram monitoradas com um vial aberto de glicerina, sendo a temperatura desta considerada similar às temperaturas dos vials selados. Após o tempo reacional, a solução foi resfriada até 25 °C e o catalisador separado com filtro seringa. Finalmente, a solução resultante foi diluída com isopropanol anidro e padrão interno (decano a 12,06 mmol L^{-1}), na proporção de 0,3 mL de analito, 0,4 mL de padrão interno e 0,8 mL de isopropanol, totalizando 1,5 mL. Os cálculos de preparação da solução reacional, padrão interno e quantificação se encontram no Anexo 8.3.

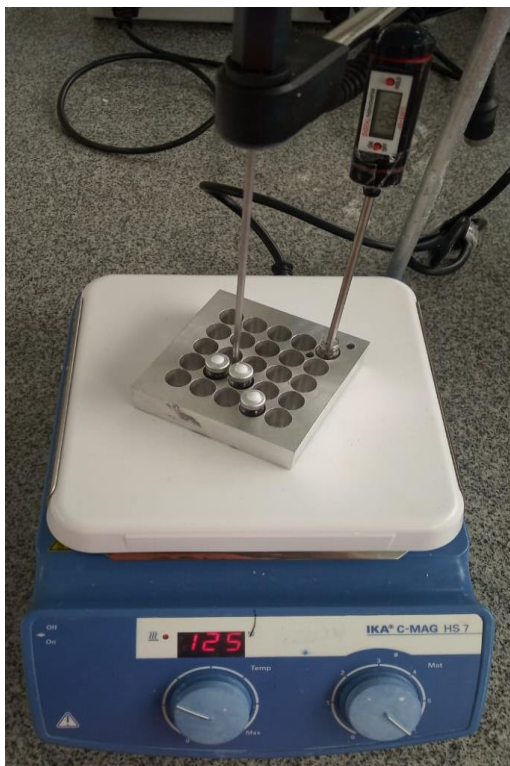


Figura 19: Ensaio catalítico (Acervo pessoal).

4.4.2 Análises cromatográficas

As análises qualitativas e quantitativas foram realizadas por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-MS), localizado no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar), equipado com um detector de ionização de chama e coluna capilar RXI-1MS, (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). As condições de análise utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições operacionais estabelecidas nas análises cromatográficas.

Parâmetros	Condições operacionais
Quantidade de amostra injetada	2 μ L
Temperatura da fonte de ionização (Ion Source)	250 °C
Temperatura do injetor	225 °C
Temperatura da interface	180 °C
Razão de split	1:150
Vazão de purga	3 mL/min
Vazão do gás de arraste (He)	170,1 mL/min
Pressão da coluna	61 kPa
Fluxo na coluna	1,11 mL/min
Velocidade linear	38,3 cm/s
Programação do forno	A coluna foi aquecida inicialmente até 50 °C, permanecendo por 1 min, em seguida até 110 °C (6 °C.min ⁻¹) e finalmente até 260 °C, mantendo-se por 0,5 min.
Tempo de análise	19 min

Os produtos foram quantificados por padronização interna (decano foi utilizado como padrão interno). As curvas de calibração se encontram na Figura 20. Os cálculos para o preparo das curvas de calibração se encontram no Anexo 8.2.

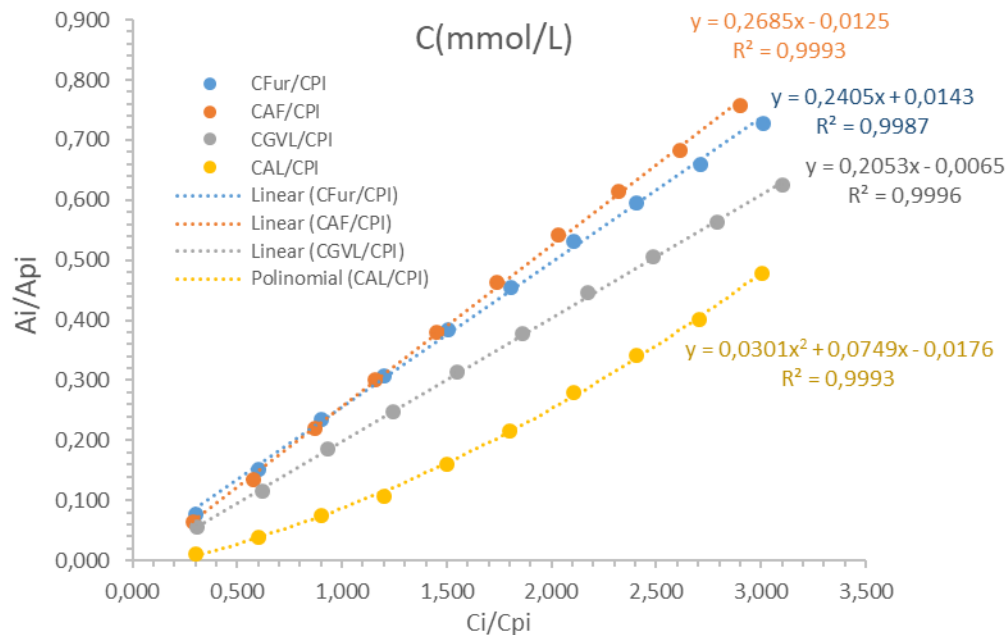


Figura 20: Curvas de calibração em (mmol L^{-1}) pela relação de Concentração (analito/padrão interno) para o furfural, álcool fufurílico, ácido levulínico e γ -valerolactona .

A conversão do furfural, assim como o rendimento a GVL e outros produtos, foram calculados através das Equações 2 e 3.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{moles de furfural convertido}}{\text{moles de furfural alimentado no reator}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Rendimento } i \text{ (\%)} = \frac{\text{moles de furfural transformado no produto } i}{\text{moles de furfural alimentado no reator}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Seletividade } i \text{ (\%)} = \frac{\text{moles de furfural transformado no produto } i}{\text{moles de furfural convertido}} \times 100 \quad (4)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção das zeólitas Beta mesoporosas

Como discutido na seção 2.6, o tratamento alcalino de zeólitas se tornou um método eficiente para criação de mesoporos. Porém, a razão Si/Al é crucial para formação de mesoporos de forma controlada, devido aos tetraedros de alumínio prevenirem a remoção de silício de forma seletiva pelo tratamento básico (Groen *et al.*, 2004). A fim de confirmar isso, foram feitos tratamentos alcalinos com NaOH (0,1 e 0,2 mol L⁻¹) em zeólitas com diferentes razões Si/Al, sendo esta razão aumentada por meio de tratamentos ácidos a diferentes concentrações de ácido oxálico (0,05 e 0,1 mol L⁻¹). As zeólitas foram caracterizadas por DRX e fisissorção de N₂, a fim de verificar a manutenção da estrutura cristalina e formação de mesoporos, respectivamente, e os resultados se encontram nas Figuras 21 e 23 a seguir.

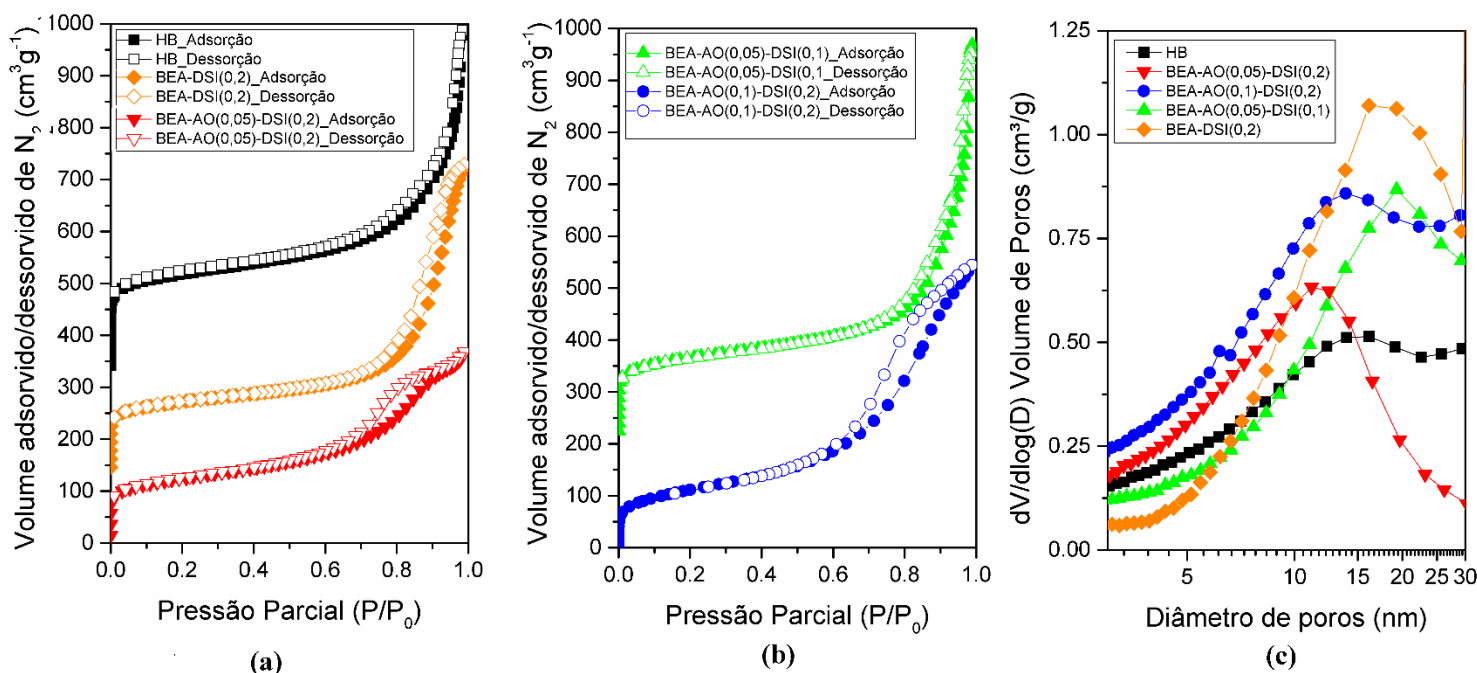


Figura 21: (a) Isotermas de adsorção e dessorção para as amostras HB padrão e dessilicalizadas BEA- AO(0,05)-DSI(0,2), BEA-DSI(0,2); (b) BEA-AO(0,05)-DSI(0,1) e BEA- AO(0,1)-DSI(0,2) e (c) distribuição de tamanhos de poros (BJH de adsorção) (Figura 21-c) de todas as amostras.

Na Figura 21-a e 21-b estão as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, sendo possível observar um crescimento elevado do volume de N₂ adsorvido em regiões de pressões relativas (P/P₀) baixas (inferiores a 0,1), sendo este estágio relacionado com o preenchimento de microporos. As amostras HB precursora, BEA-DSI(0,2) e BEA- AO(0,05)-DSI(0,1) são do tipo I segundo a classificação da IUPAC, e a

inexistência de histerese é característico de materiais puramente microporosos (Hudec *et al.*, 2002). Já as amostras BEA-AO(0,05)-DSI(0,2) e BEA-AO(0,1)-DSI(0,2) são do tipo IV, apresentando um loop de histerese em pressões relativas P/P_0 entre 0,6 e 0,9. Esta histerese indica a presença da criação de mesoporos intracristalinos após o tratamento de dessilicalização (Groen *et al.*, 2004; Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez, 2006; Pérez-Ramírez *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2016).

A inexistência de histerese na amostra BEA-DSI(0,2) sugere que a alta concentração de tetraedros de Al dificulta a extração de silício da estrutura pelo tratamento básico. A realização do tratamento ácido prévio à dessilicalização remove parte dos tetraedros de alumínio, deixando a estrutura suscetível à remoção dos átomos de silício pelo tratamento básico, formando mesoporos (amostras BEA-AO(0,05)-DSI(0,2) e BEA-AO(0,1)-DSI(0,2)). Na Tabela 5 estão os resultados de EDS representando as razões Si/Al das zeólitas Beta, enquanto a Figura 22 ilustra a relação entre a razão Si/Al e a formação de mesoporos.

Tabela 5: Razão molar Si/Al_{global} da amostra precursora HB e após tratamentos pós-síntese. Dados obtidos pela técnica EDS em três partes distintas das amostras.

Nome	Si/Al _{global}
HB	11,23
HB-AO(0,05)	24,46
HB-AO(0,1)	51,62
HB-AO(0,05)-DSI(0,2)	13,97

A razão Si/Al em zeólitas desempenha um papel fundamental para criação de mesoporos, e a razão ótima depende fortemente do tipo de zeólita. A Figura 22 ilustra a influência do teor de Al para a criação de mesoporos em zeólitas Beta. Para a zeólita ZSM-5, 25-50 são valores bons para esse tratamento, enquanto para uma zeólita Beta com razão 35, quando tratada com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, uma perda de cristalinidade acentuada é verificada. Isso ocorre porque a zeólitas Beta é mais suscetível ao desenvolvimento de mesoporosidade quando submetida a um tratamento básico, uma vez que sua estrutura é menos estável (Groen *et al.*, 2008). Em altas razões Si/Al, o alumínio irá perder sua função de controlar a extração seletiva de átomos de silício por meio do tratamento básico. No trabalho de Tang *et al.*, (2015), os autores realizaram um tratamento ácido de desaluminização em zeólitas Betas até uma razão Si/Al = 22 (0,03 M de ácido oxálico, 70 °C, 3h), sendo esta uma razão ideal para a formação de mesoporos neste trabalho.

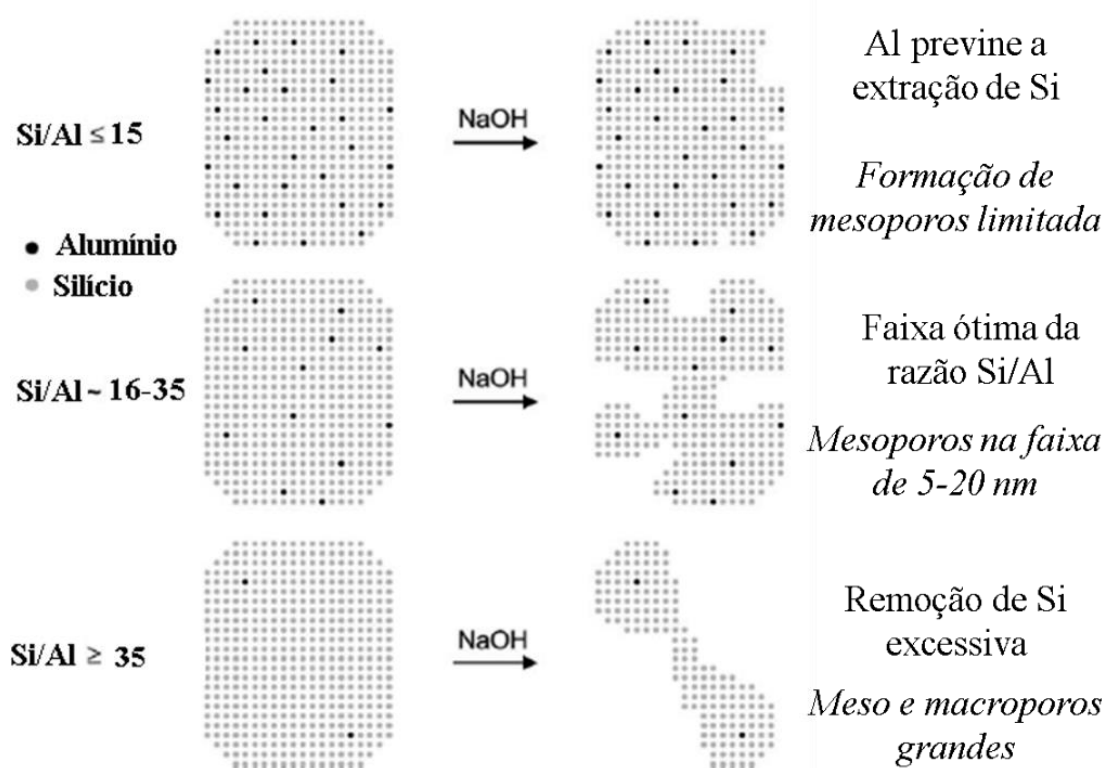


Figura 22: Representação esquemática da influência do teor de Al no tratamento de dessilicificação de zeólitas Beta em solução de NaOH e no mecanismo associado a formação de poros. Adaptado de Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez (2006).

A Figura 23 mostra os resultados de DRX das zeólitas Beta após os tratamentos pós-síntese de desaluminização seguidos de dessilicificação. Os tratamentos ácidos de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico mantiveram a estrutura cristalina da zeólitas Beta, sendo os difratogramas referentes a essas caracterizações mostradas na seção 5.2.3. Pela Figura 23, é possível observar que o tratamento básico com 0,2 mol L⁻¹ de NaOH somente modificou significativamente a estrutura da zeólitas tratada previamente com 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico, sendo esse comportamento justificado pela alta razão Si/Al da amostra após o tratamento ácido (± 52), que torna a estrutura sensível à remoção de Si (como elucidado na Figura 22). As demais zeólitas mantiveram a estrutura cristalina típica da zeólitas Beta após os tratamentos básicos. Dessa forma, apesar da zeólita HB-AO(0,1)-DSI(0,2) apresentar mesoporosidade cristalina, o tratamento básico destrói parte da estrutura, formando parte amorfa, como observado no difratograma.

Assim, para formação de mesoporos na zeólitas Beta, estabeleceu-se que é necessário primeiramente realizar um tratamento ácido brando com 0,05 mol L⁻¹ de ácido oxálico, para obtenção de uma razão Si/Al ± 24 , para então realização do tratamento básico com NaOH a 0,2 mol L⁻¹.

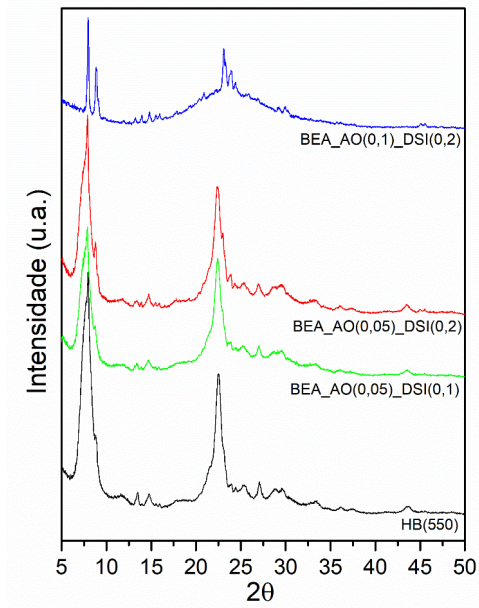


Figura 23: DRX das amostras HBeta padrão, BEA-AO(0,05)-DSi(0,2), BEA-AO(0,05)-DSi(0,1) e BEA-AO(0,1)-DSi(0,2).

5.2 Fabricação das zeólitas HB-AO(x)-Hf(y)

5.2.1 MEV/EDS e Mapeamento Elementar

Na Tabela 6 estão os resultados de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pela investigação dos percentuais atômicos de Al, Si e Hf presentes na zeólita Beta precursora e nas sintetizadas por metodologia pós-síntese. Percebe-se, primeiramente, o crescimento da relação de $\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}}$ com o aumento da concentração de ácido utilizado no tratamento de desaluminização, sugerindo que o tratamento ácido de fato está removendo alumínio da amostra precursora (Möller e Bein, 2013).

Para a amostra mesoporosa HB-meso, verifica-se uma diminuição na razão $\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}}$ em relação a sua amostra precursora HB-AO(0,05), sugerindo a remoção de silício pelo tratamento básico de dessilicalização. A razão Si/Al é um parâmetro importante para a criação de mesoporos em zeólitas por estratégias pós-síntese, sendo que para zeólitas Beta, em específico, a relação Si/Al em torno de 21 é ideal para a criação de mesoporosidade (Suárez *et al.*, 2019). Dessa forma, a amostra HB-AO(0,05) está na faixa aceitável para criação de mesoporos na zeólita Beta ($\text{Si}/\text{Al}=24$).

Tabela 6: Resultados de MEV-EDS da amostra Beta precursora e após os tratamentos pós-síntese de dessilicalização e desaluminização. Testes feitos em triplicatas em regiões distintas da amostra.

Nome	Si/Al _{global}
HB	11,23
HB-AO(0,01)	13,14
HB-AO(0,05)	24,46
HB-AO(0,1)	51,62
HB-AO(1,0)	79,21
HB-AN(14)	110,26
HB-meso	13,97

Na Tabela 7 estão os resultados de EDS para as amostras após os tratamentos de incorporação isomórfica por *grafting*. É possível perceber a influência do tratamento de desaluminização na incorporação de Hf na zeólita, uma vez que a razão Hf/Al_{global} aumenta com o aumento da concentração do tratamento prévio de desaluminização, mesmo com a mesma concentração de háfnio utilizada nos tratamentos de incorporação (1 mmol Hf/g_{zeólita}). O menor valor de Hf/Al_{global} foi observado justamente na zeólita que não foi desaluminizada. Este resultado sugere que quanto mais defeitos na estrutura resultantes da força do tratamento ácido, mais adesão o Hf terá na zeólita. Este resulta não permite, entretanto, verificar se o háfnio está na estrutura, parcialmente suportado como óxido ou parcialmente trocando carga da zeólita, sendo necessário a realização de outras técnicas para esta apuração.

Para as amostras incorporadas com uma maior concentração de Hf (5 e 10 mmol Hf/g_{zeólita}), observa-se um esperado aumento na relação Hf/Al_{global}. A amostra mesoporosa HB-meso-Hf(1) apresenta a menor relação Hf/Al_{global}, mostrando que essa amostra não incorporou tanto Hf durante o tratamento. Nota-se que o procedimento por *grafting* reduz levemente o teor de alumínio (com o aumento da relação de Si/Al_{global} em relação a suas precursoras desaluminizadas) devido à desaluminização adicional durante à incorporação de Hf, provavelmente consequência da formação de HCl na solução e baixo pH observado na solução após o tratamento, como observado também por Dijkmans e et al (2015).

Tabela 7: Resultados de MEV-EDS da amostra Beta precursora e após os tratamentos pós-síntese de incorporação por *grafting*. Testes feitos em triplicatas em regiões distintas da amostra.

Nome	Si/Al _{global}	Si/Hf _{global}	Hf/Al _{global}
HB-Hf(1)	12,39	53,73	0,34
HB-AO(0,01)-Hf(1)	14,10	23,31	0,60
HB-AO(0,05)-Hf(1)	25,70	30,65	0,84
HB-AO(0,1)-Hf(1)	53,01	48,65	1,09
HB-AO(0,1)-Hf(5)	33,59	31,91	1,30
HB-AO(0,1)-Hf(10)	34,03	9,05	3,76
HB-AO(1,0)-Hf(1)	52,73	51,68	1,02
HB-AN(14)-Hf(1)	53,59	18,64	2,86
HB-meso-Hf(1)	14,07	67,02	0,21

A Figura 24 ilustra o mapeamento elementar de algumas amostras, confirmando a dispersão homogênea das espécies Hf e Al na zeólitas HB-AO(x)-Hf(y) sintetizadas. Observa-se que as espécies Hf e Al estão bem isoladas e até dispersas no nível atômico.

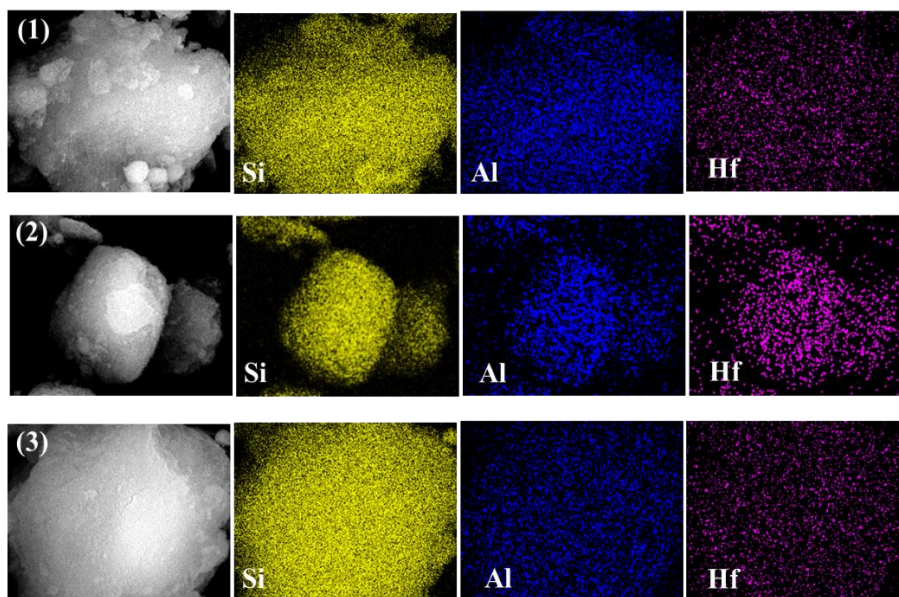


Figura 24: Mapeamento elementar de Si, Al, Hf das amostras HB-AO0,01-Hf(1), HB-AO0,05-Hf(1) e HB-AO0,1-Hf(1), 1,2 e 3, respectivamente.

5.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As possíveis mudanças na estrutura das zeólitas Beta devido a aplicações dos tratamentos pós-síntese foram investigadas por DRX. Pela Figura 25, observam-se linhas de difração típicas da topologia da BEA para todas as amostras desaluminizadas, em comparação com as da correspondente zeólita Beta precursora, confirmando que parte da estrutura da zeólita é preservada após os tratamentos ácidos. Também se observa a manutenção da estrutura cristalina da zeólita mesoporosa, após o tratamento básico, porém é possível perceber uma maior separação do pico no ângulo de 8° , indicando uma leve preferência por um dos dois polimorfos característico da zeólita Beta após o tratamento com NaOH (Mihailova *et al.*, 2005).

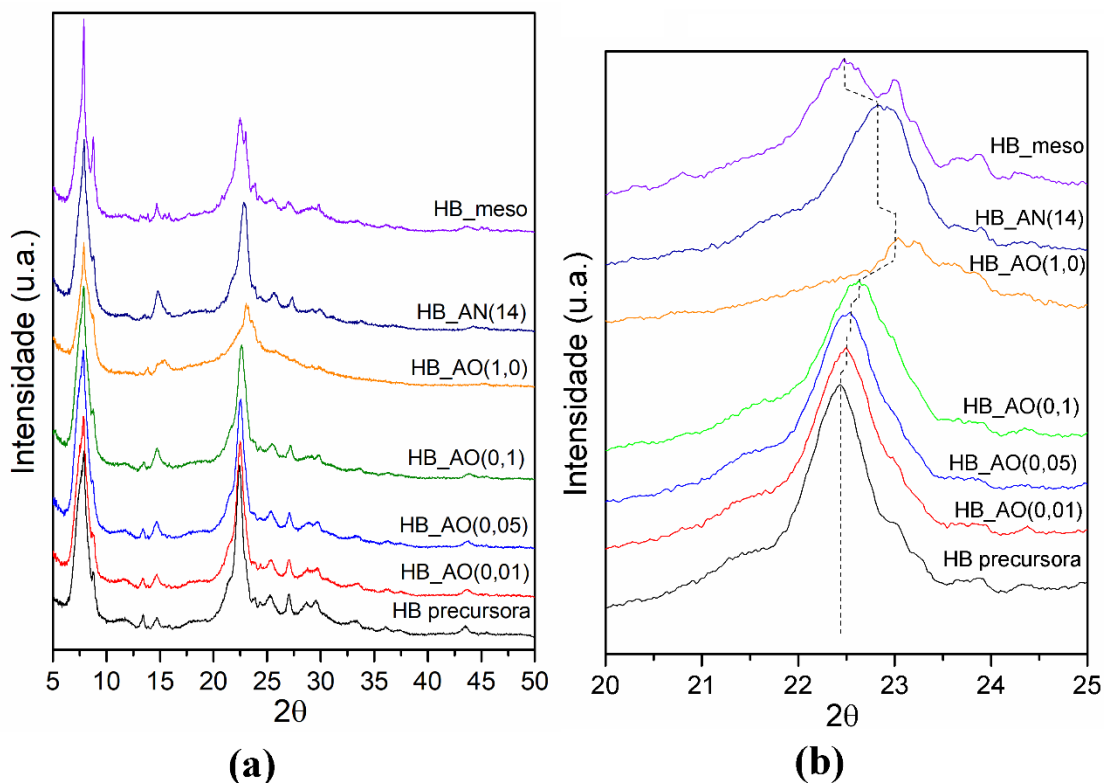


Figura 25: (a) DRX das amostras desaluminizadas a diferentes concentrações de ácido oxálico (0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹) e ácido nítrico (14,0 mol L⁻¹), e a amostra mesoporosa; (b) zoom na região que mostra o deslocamento do pico (302) após os tratamentos de pós síntese.

Apesar da manutenção da estrutura cristalina, é possível observar um pequeno deslocamento do pico (302) em 2θ próximo a 22.42° (Figura 25-b), em resposta aos tratamentos pós-síntese realizados. É reportado na literatura que os processos de desaluminização e incorporação de metais devem ser acompanhados pela contração/expansão da estrutura de zeólita, que é refletida pelas mudanças na posição do pico de difração

comentado acima (Śrebowata *et al.*, 2014). Este pico, na amostra HB precursora, encontra-se em 2θ igual a 22,42, enquanto que para as amostras HB-AO(0,01), HB-AO(0,05), HB-AO(0,1), HB-AO(1,0), HB-AN(14) e HB-meso encontram-se em 2θ iguais a 22.50, 22.54, 22.62, 23.20, 22,82 e 22.48, respectivamente. Observa-se que quanto maior a concentração de ácido oxálico utilizado no tratamento, mais este pico desloca-se para a região de maior ângulo 2θ . Esses deslocamentos indicam uma retração na estrutura cristalina, justificados pela retirada de alumínio da estrutura da zeólita pelo tratamento ácido. Entretanto, para a amostra mesoporosa, o pico deslocou-se para a região de menor ângulo 2θ indicando uma expansão da estrutura cristalina após o tratamento básico de dessilicalização.

Na Figura 26 estão os difratogramas das amostras incorporadas com háfnio, após os tratamentos de pós-síntese por *grafting*, posteriores aos tratamentos de desaluminização, e os planos cristalográficos presentes na ficha catalográfica do óxido de háfnio (HfO_2) reportados por Ruh e Corfield (1970). Observa-se a manutenção da estrutura cristalina para todas as zeólitas após os tratamentos de incorporação de Hf.

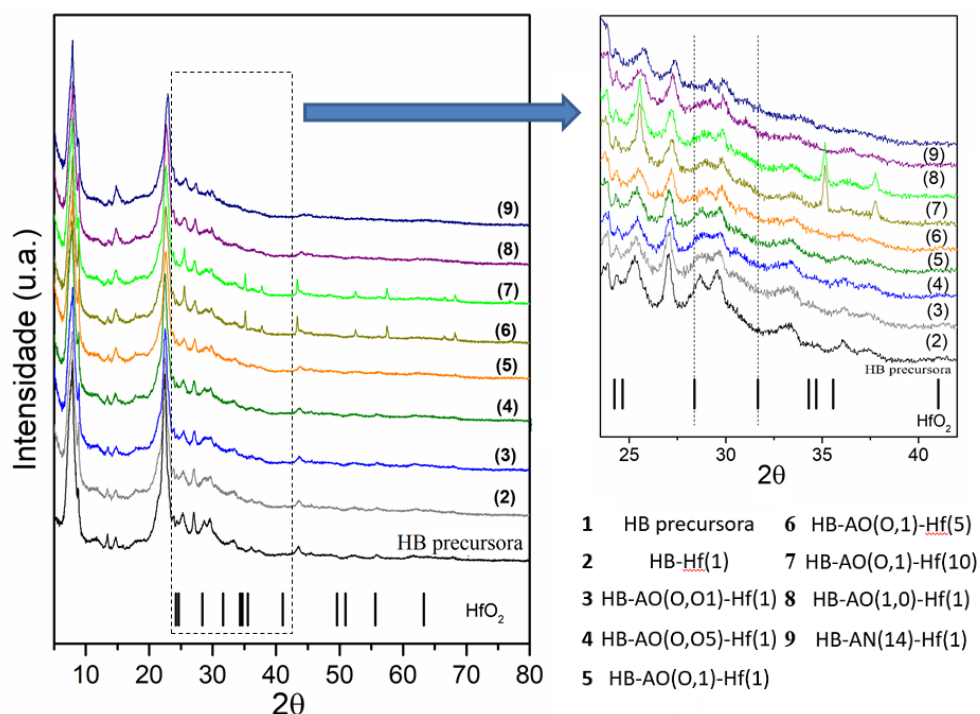


Figura 26: Difração de Raios X da amostra precursora, das amostras incorporadas com Hf e do óxido de háfnio (HfO_2).

Os picos (3 0 2) em 2θ próximos 22.4 encontram-se nos ângulos 2θ em 22.46, 22.5, 22.52, 22.62, 22.58, 22.64, 22.68 e 22.94, para as amostras HB-Hf(1), HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05)-Hf(1), HB-

AO(0,1)-Hf(1), HB-AO(0,1)-Hf(5), HB-AO(0,1)-Hf(10), HB-AO(1,0)-Hf(1) e HB-AN(14)-Hf(1), respectivamente. Após a incorporação de Hf na amostra precursora HB, o ângulo 2θ ($22,42^\circ$) desloca-se para a região de maior ângulo ($22,46^\circ$), sugerindo a retração da estrutura cristalina. Para as amostras HB-AO(0,01)-Hf(1) e HB-AO(0,1)-Hf(1), os ângulos 2θ não se deslocam, indicando a não retração/expansão da estrutura. Para as amostras HB-AO(0,05)-Hf(1), HB-AO(0,1)-Hf(5), HB-AO(0,1)-Hf(10), HB-AO(1,0)-Hf(1) e HB-AN(14)-Hf(1) os ângulos 2θ se deslocam para regiões de menores ângulos, sugerindo a expansão da estrutura cristalina após a incorporação de háfnio nas vacâncias de alumínio. As expansões das estruturas ocorreram justamente nas amostras que passaram pelos tratamentos ácidos mais intensos, consequentemente aqueles com mais vacâncias de alumínio, ou aqueles que foram submetidos a maiores concentrações de Hf no tratamento por *grafting* (HB-AO(0,1)-Hf(5) e HB-AO(0,1)-Hf(10)). Portanto, os resultados de DRX demonstram aproximadamente a incorporação de espécies de háfnio nas estruturas das zeólitas Beta, como também observado em estudos similares da literatura (Song *et al.*, 2017b; Tang *et al.*, 2014, 2015a).

A Figura 26 coloca em evidência a região na qual o difratograma do HfO_2 apresenta os dois picos principais em $28,40^\circ$ e $30,40^\circ$, com uma orientação (-111) e (111) , respectivamente (Ho *et al.*, 2003). À direita é colocada em evidência a região ampliada entre 24° e 42° , para facilidade de visualização dos difratogramas nas regiões dos principais picos do HfO_2 . É possível observar que não há picos referentes aos óxidos nas amostras incorporadas com háfnio, com exceção das amostras preparadas com maiores teores de Hf (5 e 10 mmols de Hf/ $g_{\text{zeólita}}$). Estes resultados indicam que o tratamento com 1 mmol de Hf/ $g_{\text{zeólita}}$ é o mais adequado para sintetizar um catalizador sem óxidos na superfície do material, e que o tratamento de *grafting* foi eficiente para incorporar Hf na estrutura da zeólita.

5.2.3 Propriedades Texturais - Fisissorção de N_2

Foram realizadas fisissorções de nitrogênio (N_2) da zeólita Beta precursora, das amostras desaluminizadas, das amostras mesoporosas e das amostras incorporadas com háfnio a fim de se obter dados referentes às propriedades texturais e porosas das zeólitas sintetizadas. Esta técnica permite a obtenção de informações referentes ao volume de poros, área superficial, distribuição do tamanho de poros além das características micro-meso porosas dos catalisadores.

Na Figura 27 estão as isotermas de fisissorção de nitrogênio da amostra precursora e da HB- meso- Hf(1). Na Figura 27-a estão as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, sendo possível observar o crescimento elevado do volume de N_2 adsorvido em regiões de pressões relativas (P/P_0) baixas

(inferiores a 0,1), característico de materiais microporosos. A amostra HB precursora é do tipo I segundo a classificação da IUPAC, e a inexistência de histerese é característico de materiais puramente microporosos (Hudec *et al.*, 2002). Já a amostra HB-meso-Hf(1) é do tipo IV, apresentando um loop de histerese em pressões relativas P/P_0 entre 0,6 e 0,9, característica da criação de mesoporos intracristalinos após o tratamento de dessilicalização (Groen *et al.*, 2004; Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez, 2006; Pérez-Ramírez *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2016).

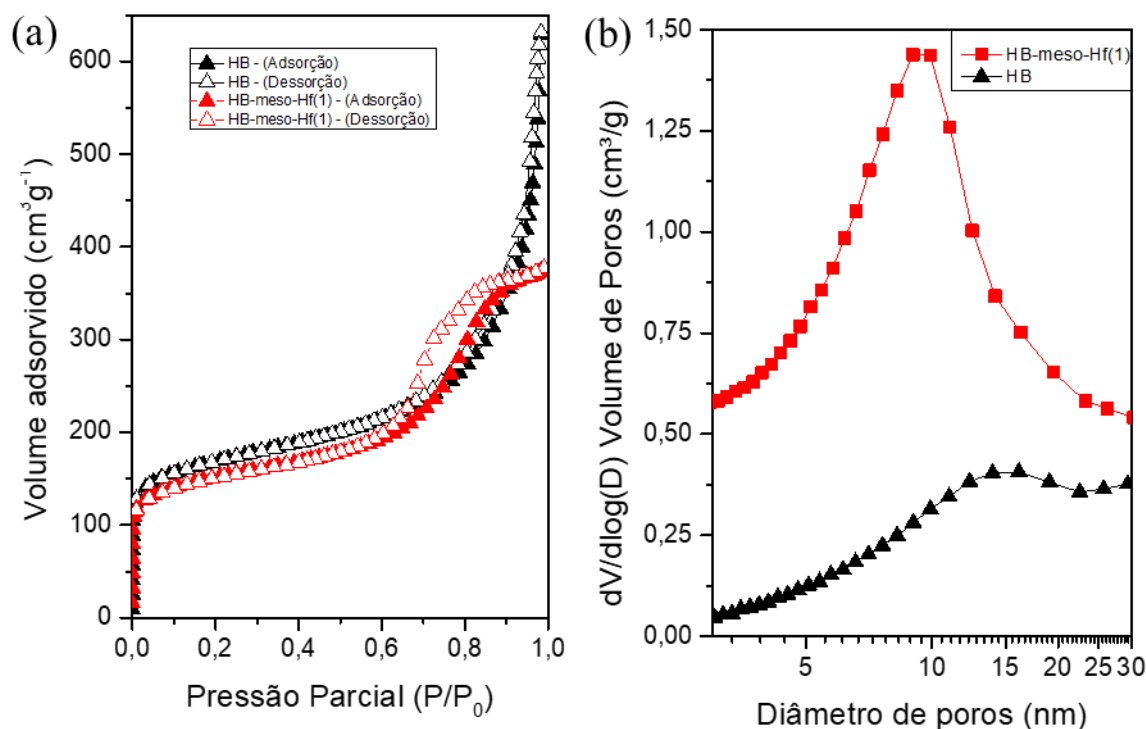


Figura 27: (a) Isotermas de adsorção e dessorção e (b) Distribuição de tamanhos de poros (BJH de adsorção); das amostras HB padrão e mesoporosa incorporada com Hf, HB-meso-Hf(1).

À direita, na figura 27-b, é possível visualizar as curvas de distribuição de tamanhos de poros obtidas pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a amostra HB precursora e para a amostra mesoporosa incorporada com háfnio HB-meso-Hf(1). Diferentemente da amostra precursora, a amostra HB-meso-Hf(1) apresenta distribuição de poros entre 2-15 nm, centrado em 10 nm, o qual é menor do que o diâmetro de poros da amostra precursora (distribuição de poros entre 5-25 nm, centrado em 15 nm), indicando a geração de mesoporos intracristalinos menores do que a HB precursora. Tang e *et al.* (2015) encontram resultados semelhantes na preparação zeólitas Beta mesoporosas com incorporação de zircônio, por estratégias pós-síntese semelhantes. Observa-se que o tratamento de pós-síntese por *grafting* manteve os mesoporos da zeólitas após a incorporação de háfnio.

A Tabela 7 representa as características texturais das zeólitas Beta precursora e mesoporosa, evidenciando a área de superfície obtida pelo método de BET pela isoterma de adsorção de N₂ em P/P₀ = 0,3, a superfície externa e volume de microporos obtidas pelo método de t-plot, o volume total de poros em P/P₀ = 0,95 e o volume de mesoporos obtido pela diferença do volume total de poros pelo volume de microporos. É possível perceber uma inesperada diminuição da superfície externa, do volume total de poros e de mesoporos, após o tratamento básico. Deve-se notar que a diminuição concomitante do volume de microporos de 0,147 cm³ g⁻¹ da zeólita precursora para 0,109 cm³ g⁻¹ para a HB-meso-Hf(1) pode sugerir a possibilidade de geração de mesoporos à custa da destruição de parte dos microporos (Tang *et al.*, 2015).

Tabela 8: Características texturais das zeólitas Beta precursora e mesoporosa

Catalisador	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{externa} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{total} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^d (cm ³ g ⁻¹)
HB	678,3	291,0	0,697	0,147	0,550
HB-meso-Hf(1)	492,4	243,8	0,568	0,109	0,459

^a: área superficial BET obtida pela isoterma de adsorção de N₂ em P/P₀ = 0,3;

^b: superfície externa e volume de microporos obtidas pelo método de t-plot;

^c: volume total de poros em P/P₀ = 0,95;

^d: V_{meso} = V_{total} - V_{micro}

Na Figura 28 estão as isotermas de adsorção e dessorção das amostras desaluminizadas (em vermelho) e incorporadas com Hf. Todas as isotermas são do tipo I, típicas de zeólitas microporosas, sendo esses resultados consistentes os resultados obtidos por Dzwigaj e *et al* (2013), indicando que o procedimento de desaluminização não altera significativamente a estrutura da zeólita e obviamente nenhuma mesoporosidade é gerada, confirmada pela ausência de histerese. Os tratamentos de incorporação isomórfica de Hf também não alteraram significativamente a morfologia da zeólita.

Pelas curvas de distribuição de tamanhos de poros obtidas pelo modelo BJH é possível observar que os tratamentos de desaluminização e incorporação de Hf mantiveram os valores do volume e diâmetro de poros.

Semelhante à Tabela 8, a Tabela 9 explicita as características texturais das zeólitas Beta precursora, desaluminizadas e incorporadas com háfnio. Observa-se uma diminuição do volume total de poros e do

volume de microporos após a incorporação de Hf, além da diminuição área superficial externa para todas as amostras se comparada com a zeólita Beta precursora, com exceção da amostra desaluminizadas com ácido nítrico HB-AN(14) que aumentou consideravelmente a área superficial de 291 m² g⁻¹ para 630,4 m² g⁻¹.

Tabela 9: Características texturais das zeólitas Beta precursora, desaluminizadas e incorporadas com Hf.

Catalisador	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{externa} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{total} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^d (cm ³ g ⁻¹)
HB	678,3	291,0	0,697	0,147	0,550
HB-Hf(1)-(350)	-	-	-	-	-
HB-AO(0,01)	590,0	255,6	0,642	0,151	0,491
HB-AO(0,01)-Hf(1)-(350)	544,8	256,1	0,605	0,128	0,517
HB-AO(0,05)	587,8	264,6	0,662	0,145	0,479
HB-AO(0,05)-Hf(1)-(350)	529,5	245,5	0,581	0,126	0,477
HB-AO(0,1)	518,2	240,7	0,603	0,124	0,455
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350)	572,7	279,4	0,621	0,129	0,492
HB-AO(0,1)-Hf(5)-(350)	498,3	244,9	0,581	0,111	0,470
HB-AO(0,1)-Hf(10)-(350)	426,0	202,3	0,501	0,099	0,402
HB-AO(1,0)	530,4	248,1	0,622	0,125	0,497
HB-AO(1,0)-Hf(1)-(350)	486,4	240,4	0,572	0,108	0,464
HB-AN(14)	557,6	630,4	0,450	0,131	0,319
HB-AN(14)-Hf(1)-(350)	420,5	218,0	0,508	0,087	0,421

^a: área superficial BET obtida pela isoterma de adsorção de N₂ em P/P₀ = 0,3;

^b: superfície externa e volume de microporos obtidas pelo método de *t*-plot;

^c: volume total de poros em P/P₀ = 0,95;

^d: V_{meso} = V_{total} - V_{micro}

Destaca-se, ainda, que após as incorporações com Hf as áreas superficiais das zeólitas diminuem, se comparada com suas precursoras amostras desaluminizadas, com exceção das amostras HB- AO(0,1)- Hf(1)-(350) e HB-AO(0,1)-Hf(5)-(350), que mostram um ligeiro aumento da área superficial após os tratamentos de grafting

Conclui-se que os tratamentos de desaluminização e incorporação de Hf por *grafting* pouco modificaram as propriedades das zeólitas Beta. Além disso, ao contrário do que ocorreu com os tratamentos básicos, os tratamentos ácidos não contribuiram para a geração de mesoporosidade intracristalina.

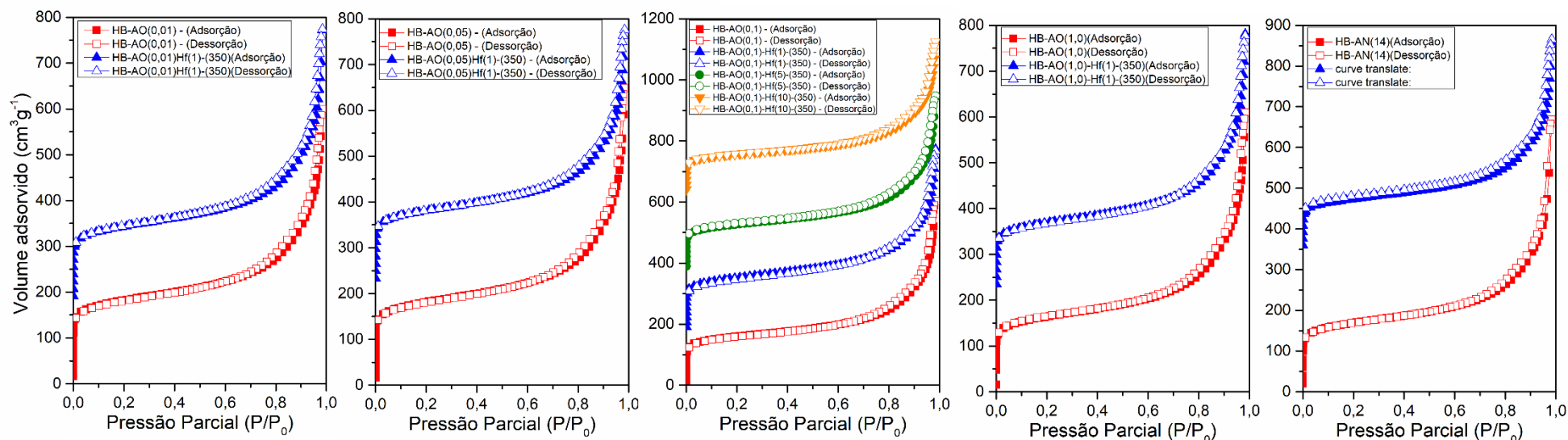


Figura 28: Isotermas de adsorção e dessorção das amostras desaluminizadas (em vermelho) e incorporadas com Hf.

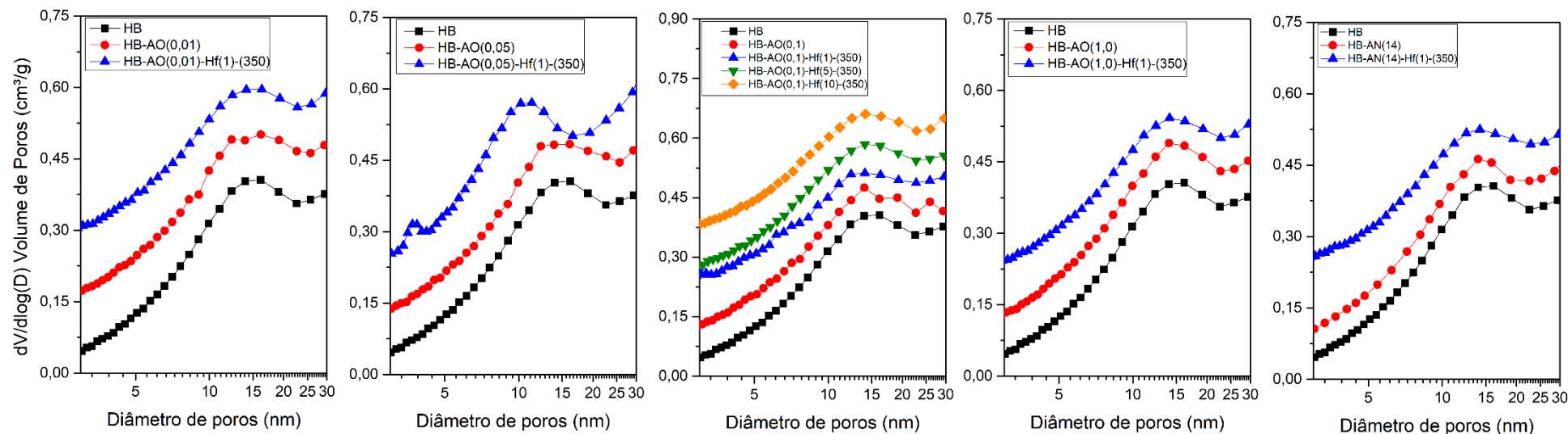


Figura 29: Distribuição de tamanhos de poros (BJH de adsorção) da HB precursora, das amostras desaluminizadas e incorporadas com Hf..

5.2.4 Incorporação isomórfica de espécies de Háfnio na estrutura da zeólita

5.2.4.1 FTIR-DRIFTS – Região das Hidroxilas

A Figura 30 mostra os resultados das espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier por reflexão difusa (DRIFTS) das zeólitas Beta precursora e modificadas, onde constata-se a presença de diferentes tipos de hidroxilas presentes nas estruturas zeolíticas, sob influência do tipo e concentração de ácido utilizado na desaluminização da zeólita e a temperatura de calcinação.

Como observado, os espectros de infravermelho claramente indicam, na zeólita precursora HBeta, bem como em outras amostras preparadas, a presença de hidroxilas Si-OH-Al (3600 cm^{-1}), referentes aos sítios ácidos de Brønsted, grupos $(\text{SiO})_3\text{AlOH}$ ($3660\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$) referentes às hidroxilas ligadas aos alumínio “perturbados”, grupos silanois Si-OH ($3730\text{ a }3738\text{ cm}^{-1}$) e OH ligados a alumínio extrarrede (3776 cm^{-1}).

Após o tratamento com ácido nítrico, percebe-se claramente a banda referente aos “ninhos de silanóis”, em 3526 cm^{-1} , indicando a formação de sítios defeituosos nas vacâncias “T” da estrutura. A diminuição da intensidade desta banda após a incorporação de Hf sugere que as espécies Hf^{4+} reagiram com os silanóis presentes nas vacâncias “T”, indicando a incorporação de Hf na estrutura, comportamento similar encontrado por outros pesquisadores (Pandur et al., 2019; Song et al., 2017a; Tang et al., 2015a). Este comportamento é percebido também no tratamento com ácido oxálico mais concentrado ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) (Figura 30-d), onde a presença dessa banda é percebida e sua intensidade é reduzida após a incorporação de Hf.

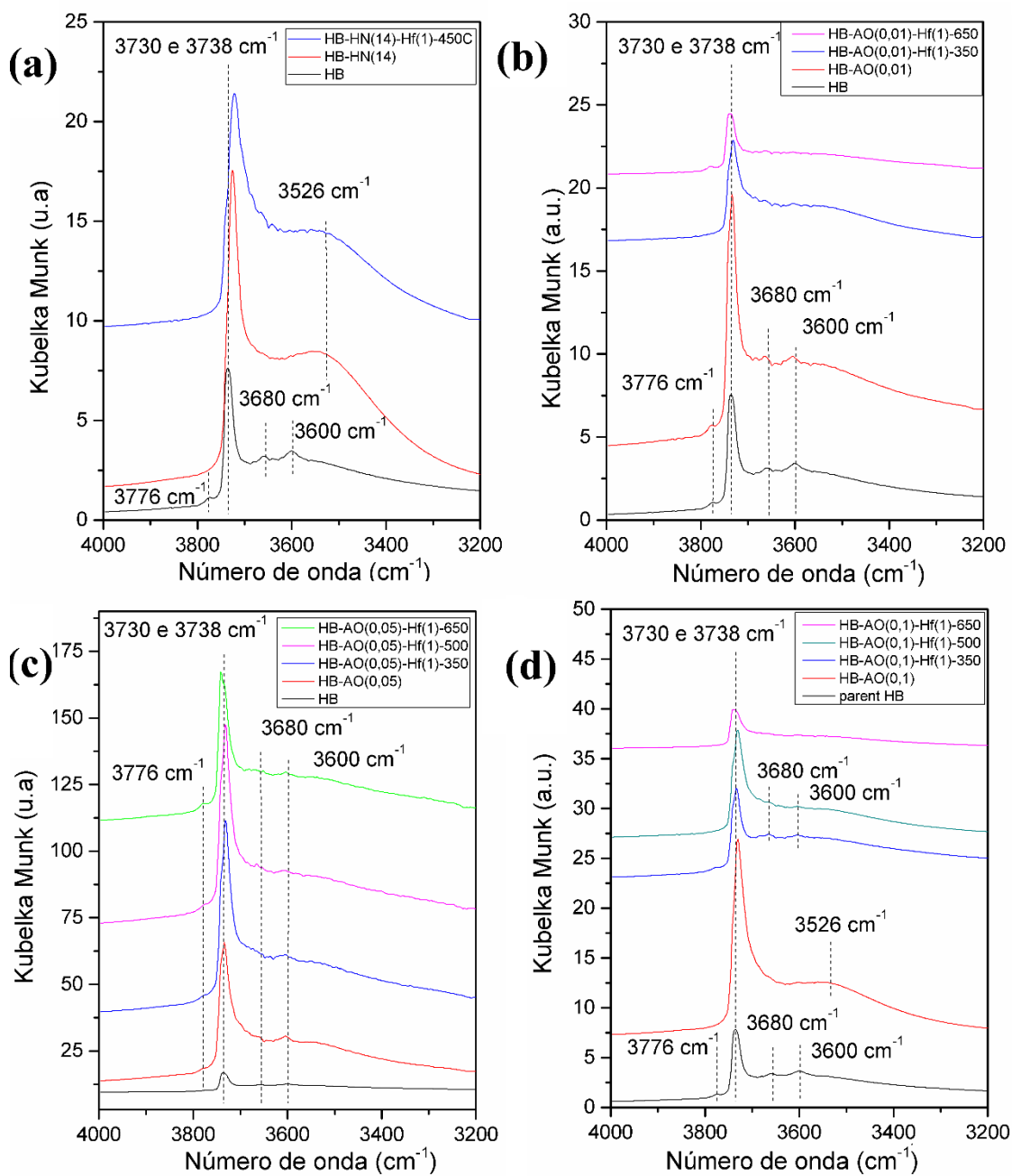


Figura 30: Espectros de FTIR na região de hidroxilas de amostras a diferentes temperaturas de desaminização e calcinação; (a): HB_AN(14); (b): HB_AO(0,01); (c) HB_AO(0,05) e (d) HB_AO(0,1).

Na Figura 30-b e 30-d ainda se observa a diminuição das bandas referentes às hidroxilas de pontes Si-OH-Al, indicando a diminuição de sítios ácidos de Brønsted após o tratamento ácido. A redução destes sítios ácidos é confirmada pelas caracterizações de DRIFTS com piridina adsorvida, discutida em detalhes nas próximas seções.

Na Figura 30-b e 30-d, fica evidente a influência da temperatura de calcinação nas hidroxilas das zeólitas, nas quais o aumento da temperatura levou à uma diminuição da intensidade das bandas referentes aos silanóis, sugerindo uma perda de grupos hidroxilas (desidroxilação) à altas temperaturas. Percebe-se ainda um ligeiro deslocamento do pico dessas bandas, sugerindo uma distinção de grupos Si-OH internos e externos isolados (3730 a 3738 cm^{-1}) na estrutura. Com isso, é possível estabelecer que a temperatura de calcinação mais adequada para a manutenção dos silanóis é a de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo essas hidroxilas importantes na seletividade a γ -valerolactona, como discutido com mais detalhes nas próximas seções.

5.2.4.2 FTIR-DRIFTS – Transmissão

A Figura 31 compara os espectros de FTIR para a zeólita precursora HBeta, mesoporosa, para as zeólitas desaluminizadas e incorporadas com háfnio, na região entre 1700 e 600 cm^{-1} . As vibrações nessa região são características de zeólitas e são devido às vibrações das unidades secundárias de construção e são conhecidas como vibrações da “região do esqueleto”.

Assim sendo, em todos os espectros é possível identificar certas bandas características. As bandas centradas em 950 cm^{-1} e as bandas formadas entre 979 e 993 cm^{-1} podem ser atribuídas a defeitos de grupos de silanóis resultantes dos tratamentos de desaluminização (Juttu e Lobo, 1999). Depois da incorporação de Hf, as bandas foram deslocadas para uma região de menor comprimento de onda (977 - 960 cm^{-1}), sugerindo que essas novas bandas podem ser referentes ao estiramento assimétrico do grupo $\text{O}_3\text{Si-O-Hf}$ decorrentes da ligação de Hf^{4+} com $[\text{SiO}_4]$, os quais geralmente são reconhecidos como um sinal da incorporação de metal na estrutura da zeólita (Song *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2015).

Vale destacar que a concentração de ácido influencia significativamente na posição da nova banda na região entre 979 e 993 cm^{-1} , conseqüentemente na formação de defeitos referentes a grupos silanóis. Quanto mais forte o ácido (oxálico ou nítrico), mais essa banda desloca-se para uma região de maior comprimento de onda, como observado nas Figuras 28-a-e.

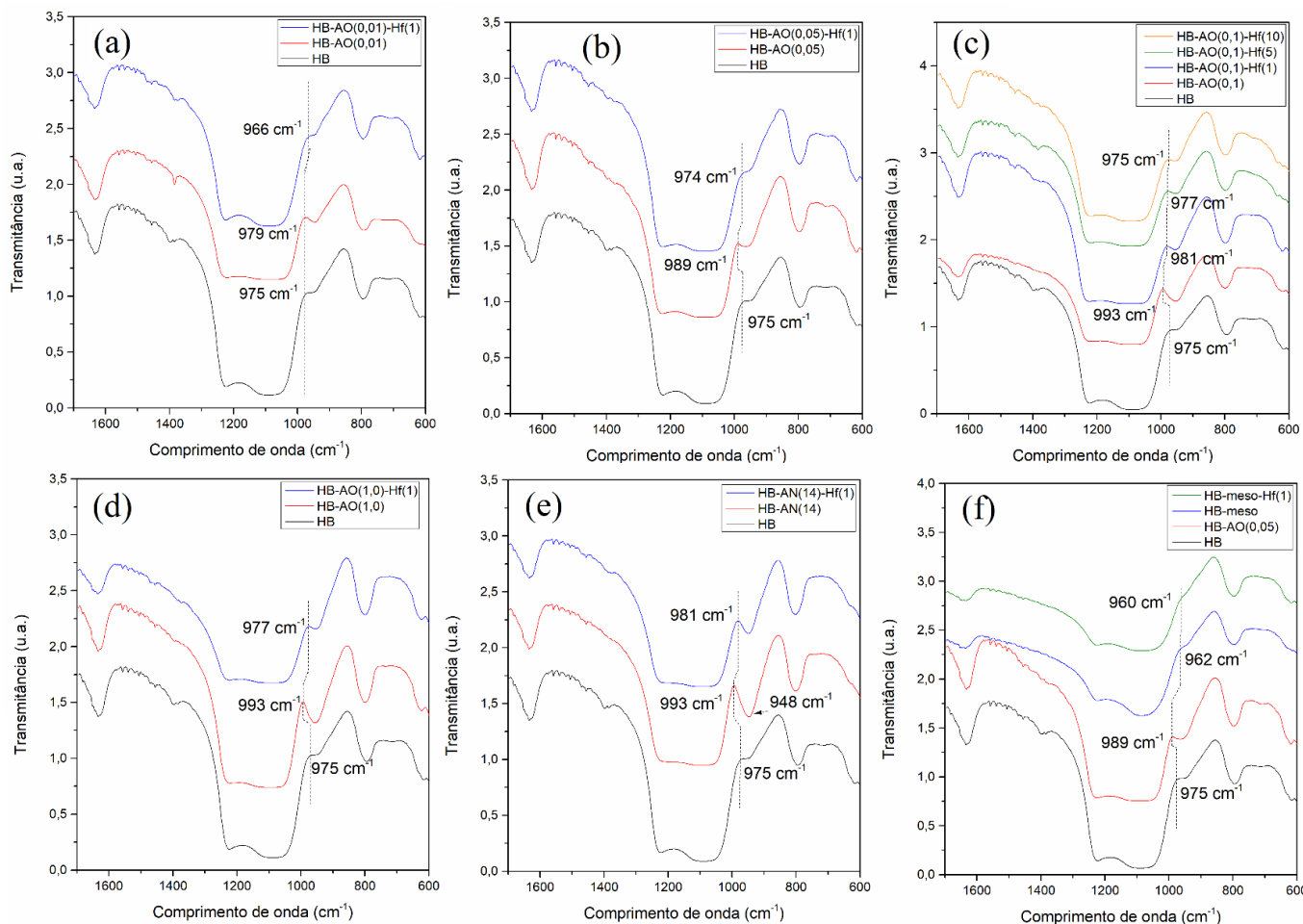


Figura 31: Espectros de transmissão por FTIR da amostra precursora, mesoporosa, das amostras desaluminizadas e incorporadas com háfnio, referentes às desaluminizações com (a) 0,01 mol L⁻¹ AO, (b) 0,05 mol L⁻¹ AO, (c) 0,1 mol L⁻¹ AO, (d) 1,0 mol L⁻¹ AO, (e) 14,0 mol L⁻¹ AN e (f) mesoporosa.

Na Figura 31-(c) é possível observar o deslocamento da banda referente ao estiramento do grupo O₃Si-O-Hf, que desloca-se para a região de menor comprimento de onda à medida que se aumenta a concentração de háfnio no tratamento de *grafting* (981, 977 e 975, para incorporações de 1, 5, 10 mmols de Hf, respectivamente). Sugere-se, portando, uma maior incorporação de háfnio nas vacâncias geradas pela desaluminização nessas amostras.

Na Figura 31-(f) nota-se que após o tratamento básico a banda desloca-se de 989 para 962 cm⁻¹, indicando o aumento de defeitos estruturais relacionados a formação de novas hidroxilas pelo tratamento de dessilicalização. Após a incorporação de Hf, a banda desloca-se para 960 cm⁻¹, sugerindo a interação entre íons Hf⁴⁺ e os sítios defeituosos.

5.2.4.3 UV-Vis – Estado de coordenação de espécies de Háfnio

A técnica de reflectância difusa por espectroscopia no UV-visível (DRUV) permite uma rápida avaliação qualitativa dos tipos de espécies presentes em uma amostra, sendo possível determinar a coordenação de heteroátomos estruturais e avaliar a presença de espécies extraestruturais de óxidos do tipo MO_x . A banda de absorção em aproximadamente 200 a 220 nm é atribuída à transferência de carga de O^{2-} a sítios tetraédricos de M^{4+} na estrutura para zeólitas com estanho (Sn) e titânio (Ti) (Luo, Lewis e Rom, 2016), enquanto que a banda entre 250 e 300 nm é atribuída à espécies de Zr^{4+} (Pandu *et al.*, 2019). É escasso na literatura trabalhos que mostrem resultados UV-vis para zeólitas incorporadas com háfnio.

Ramadoss, Krishnamoorthy e Kim (2012) realizaram espectroscopia no UV-vis para avaliar o espectro de óxido de háfnio (HfO_2), sendo o resultado mostrado na Figura 32. Observa-se uma banda máxima em aproximadamente 222 nm, que é atribuída ao óxido de háfnio.

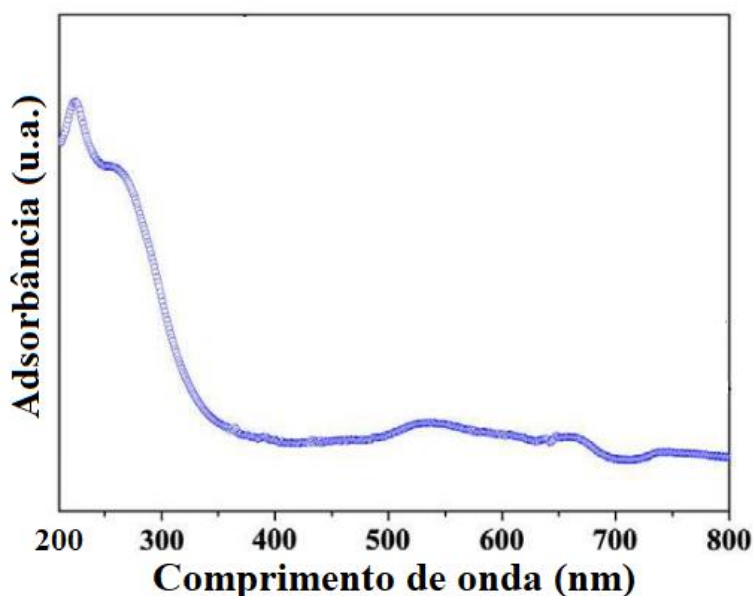


Figura 32: Espectro de UV-Vis do HfO_2 .

A Figura 33 mostra os resultados de UV-Vis para as amostras HB precursora e incorporadas com Hf, comparando os diversos tratamentos de desaluminização (ácido oxálico a 0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L^{-1} e ácido nítrico a 14 mol L^{-1}) prévios aos tratamentos de incorporação por *grafting* e diferentes quantidades de Hf introduzidos na solução de preparo da amostra (1, 5 e 10 mmol de $Hf/g_{zeólita}$ solubilizado em isopropanol anidro). A Figura 30-a é referente às amostras não calcinadas após o tratamento de pós-síntese, enquanto a Figura 30-b é referente às mesmas amostras calcinadas a 350 °C, 5 h, e rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

Para a amostra HB precursora percebe-se uma banda em aproximadamente 220 nm, mesma região observada na Figura 32 que diz respeito ao HfO_2 . Como essa amostra não foi tratada com háfnio, não é possível atribuir essa banda ao óxido de háfnio para as amostras sintetizadas.

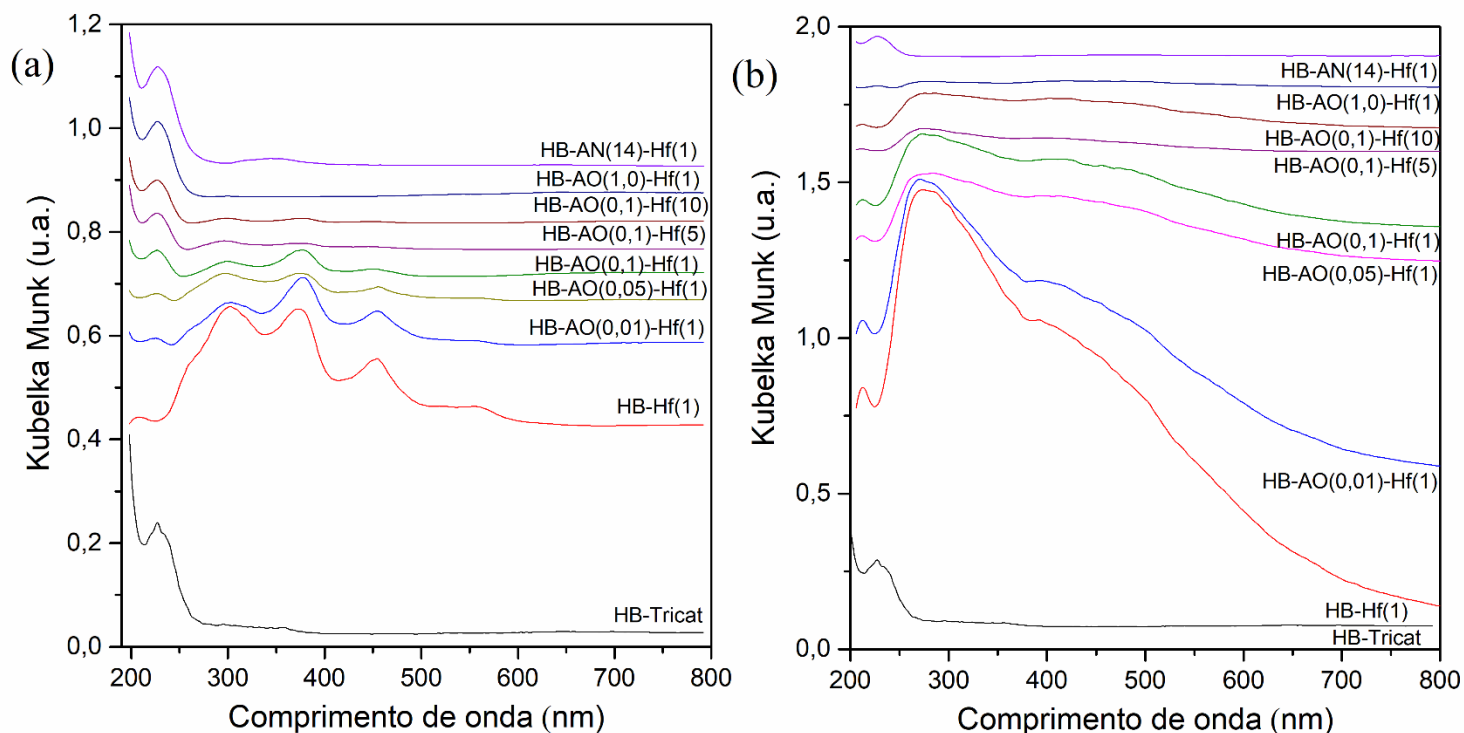


Figura 33: Espectros no UV-visível das amostras incorporadas com háfnio. Amostras não-calcinadas (a) e calcinadas (b) após o tratamento de incorporação por grafting.

Na Figura 33-a é possível perceber, principalmente para a amostra HB-Hf(1), HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05)-Hf(1) e HB-AO(0,1)-Hf(1), bandas em comprimentos de onda de 305, 375 e 455 nm. Sugere-se que a banda em 305 nm seja relacionadas ao Hf^{4+} (se tomarmos como referência o trabalho de Pandu *et al* (2019), no qual os autores relacionam a banda entre 250-300 relacionadas ao Zr^{4+}), e as outras duas podem ser referentes a óxidos octaédricos na superfície da zeólitas ou espécies oligoméricas que permaneceram na superfície da zeólita após o tratamento de pós-síntese por *grafting* (Luo, Lewis e Rom, 2016). Os espectros das amostras calcinadas na Figura 33-b não apresentam essas bandas de 375 e 455 nm, sugerindo que a calcinação removeu esses compostos das zeólitas pelo aumento da temperatura. A fim de confirmar essa hipótese, realizou-se uma análise termogravimétrica (TGA) (Figura 34), observando a perda de massa da zeólita HB padrão e da amostra HB-Hf(1) com o aumento da temperatura.

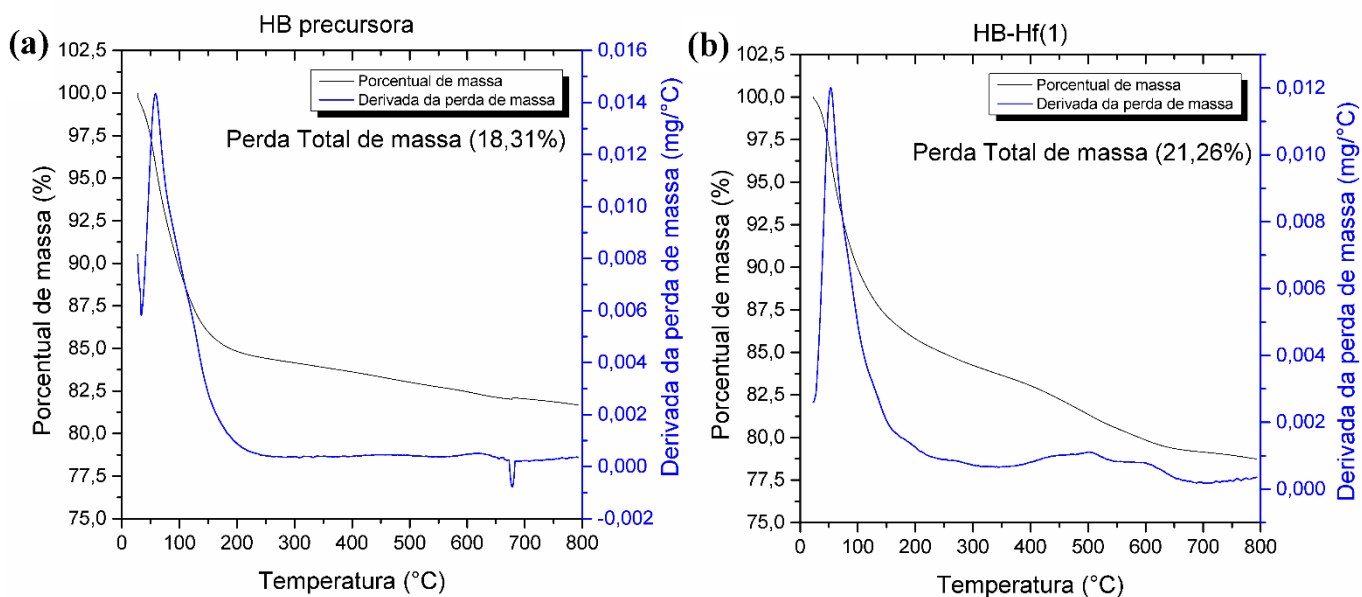


Figura 34: Análise termogravimétrica (a) da amostra HB precursora e (b) da amostra HB-Hf(1).

Observa-se que a amostra precursora perde massa até aproximadamente 150 °C, sendo essa perda de massa atribuída à água adsorvida na estrutura da zeólita Beta. Já para a amostra incorporada com Hf percebe-se a contínua perda de massa até aproximadamente 600 °C, sugerindo que outros compostos estão sendo eliminados da zeólita com o aumento da temperatura. Esses compostos podem ser decorrentes do tratamento de *grafting*, sendo mais provável que seja espécies octaedricamente coordenadas de Hf que não estão incorporadas da estrutura ou ao isopropóxido de háfnio, gerado pela mistura do cloreto de háfnio (HfCl₄) com o álcool isopropílico. Esta técnica permite, portanto, justificar o tratamento de calcinação da amostra após o tratamento de incorporação por *grafting*, além de sugerir que o Hf esteja na estrutura interagindo com os “ninhos de silanóis”, estando na forma de Hf⁴⁺.

5.2.5 Propriedades Ácidas das zeólitas HB-AO(x)-Hf(y)

Uma vez que os aspectos mais importantes para a conversão em série de furfural à GVL são as propriedades ácidas do catalisador, os efeitos do alumínio estrutural (acidez de Brønsted) e da adição de háfnio em respeito às propriedades ácidas foram estudados em detalhes utilizando moléculas sondas. A natureza e distribuição dos sítios ácidos induzidos pelo alumínio e háfnio estruturais foram analisados utilizando piridina como molécula sonda pela técnica de DRIFTS *in situ*. Já a força ácida superficial total foi avaliada utilizando amônia como molécula sonda, pela técnica de DTP.

5.2.5.1 FTIR-DRIFTS com piridina adsorvida – Sítios ácidos de Lewis e Brønsted

A fim de elucidar a influência dos tratamentos pós-síntese na relação dos sítios ácidos presentes na zeólitas Beta, foram realizadas espectroscopias de infravermelho por reflectância difusa (FTIR-DRIFTS) com piridina adsorvida como molécula sonda. A partir dessa análise, é possível distinguir os tipos de sítios ácidos do catalisador, evidenciando bandas referentes aos estiramentos das ligações da piridina com os sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) (Busca G., 2017). As bandas referentes aos números de onda em 1610 e 1452 cm^{-1} são referentes aos sítios ácidos de Lewis, a banda em 1542 cm^{-1} é referente aos sítios ácidos de Brønsted e a banda em 1490 é referente a junção dos sítios ácidos de L e B (Buzzoni *et al.*, 1996).

Na Figura 35 estão os espectros de DRIFTS-piridina para as amostras HB precursora, as amostras desaluminizadas com ácido oxálico a 0,01 e 0,05 mol L^{-1} e incorporadas com 1 mmol de Hf. Observa-se que o tratamento ácido brando na amostra HB-AO-(0,01) não diminui significativamente os sítios ácidos de Brønsted, pela manutenção da intensidade da banda em 1542 cm^{-1} . Percebe-se, entretanto, que após a incorporação por *grafting* de Hf a banda referente aos sítios ácidos de Lewis em 1452 cm^{-1} da HB-AO(0,01)-Hf(1) aumenta de intensidade, sugerindo o aumento desses sítios ácidos. Para a amostra HB-AO(0,05) percebe-se uma diminuição da intensidade da banda referente aos sítios ácidos de Brønsted, sugerindo que o tratamento ácido ligeiramente mais forte removeu mais alumínio da estrutura, como relatado também nos resultados de MEV-EDS, diminuindo assim estes sítios ácidos referentes às pontes Si-OH-Al. De forma similar a amostra HB-AO(0,01)-Hf(1), a incorporação de Hf na amostra desaluminizada HB-AO(0,05) aumentou os sítios ácidos de Lewis. Este aumento da acidez de Lewis é atribuída às espécies de Hf que estão na estrutura, incorporados nas vacâncias “T”, ou ninhos de silanóis, originados dos tratamentos ácidos (Corma, Navarro e Renz, 2003; Dijkmans, Demol, *et al.*, 2015; Ouyang *et al.*, 2015; Roy *et al.*, 2013).

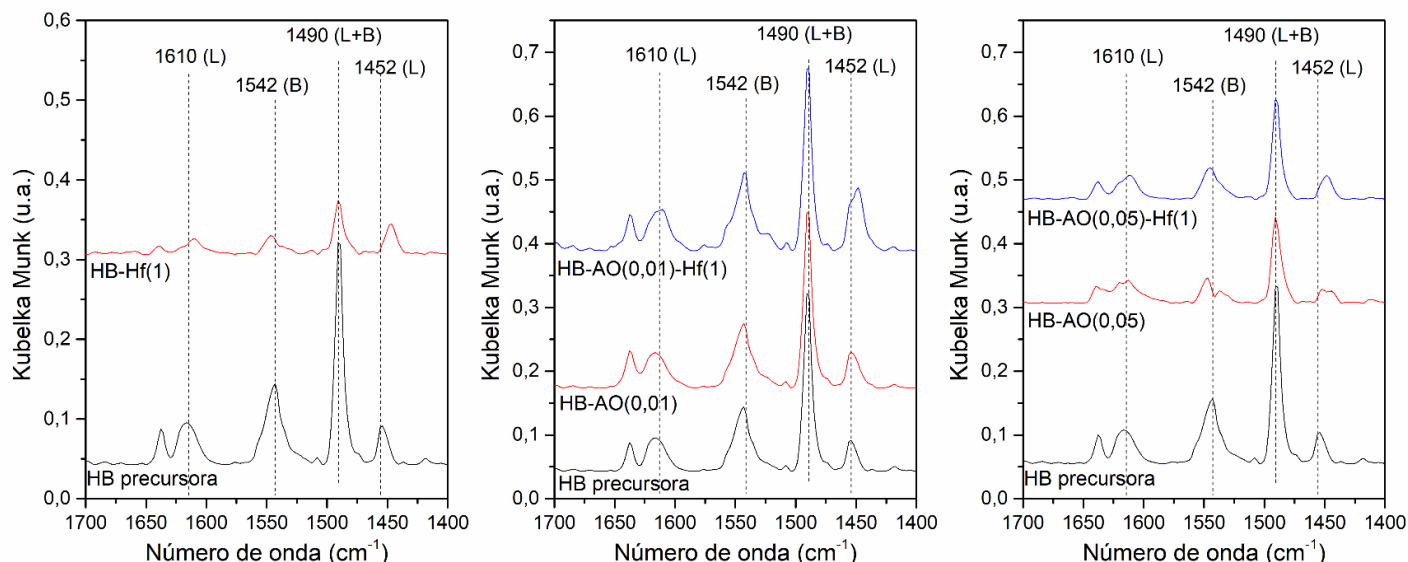


Figura 35: Espectros de FTIR-piridina das amostras HB precursora, HB-Hf(1), HB-AO(0,01), HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05) e HB-AO(0,05)-Hf(1), evidenciando as bandas referentes aos sítios ácidos de Brønsted (B) (1542 cm^{-1}) e aos sítios ácidos de Lewis (L) (1452 cm^{-1}).

Na Figura 36 estão os espectros de DRIFTS-piridina para as amostras HB precursora, as amostras desaluminizadas com ácido oxálico a $0,1$ e $1,0\text{ mol L}^{-1}$, a amostra desaluminizada com ácido nítrico a $14,0\text{ mol L}^{-1}$ e as amostras incorporadas com $1, 5$ e 10 mmol de Hf. Observa-se que estes tratamentos ácidos mais fortes diminuíram consideravelmente os sítios ácidos de Brønsted referentes à banda em 1542 cm^{-1} , se comparado com os tratamentos mais brandos citados acima. Destaca-se que após os tratamentos de incorporação por *grafting* nessas amostras mais desaluminizadas, as bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis em 1452 cm^{-1} aumentaram significativamente, com ênfase para a amostra HB-AO(0,1)-Hf(1) que apresentou esta banda mais pronunciada. Observa-se que as amostras sintetizadas com maiores teores de háfnio (5 e 10 mmol de Hf) não apresentaram acidez de Lewis maior que a amostra com 1 mmol Hf. Este fato pode ser atribuído ao fato dessas amostras formarem óxidos de Hf (HfO_2) na superfície da amostra (evidenciados por DRX), sendo estes não associados à acidez de Lewis, uma vez que somente o Hf incorporado nas vacâncias de alumínio são associados a esta acidez específica. Além disso, os óxidos na superfície da zeólita podem prevenir a incorporação do metal na estrutura zeolítica (Moliner, 2014).

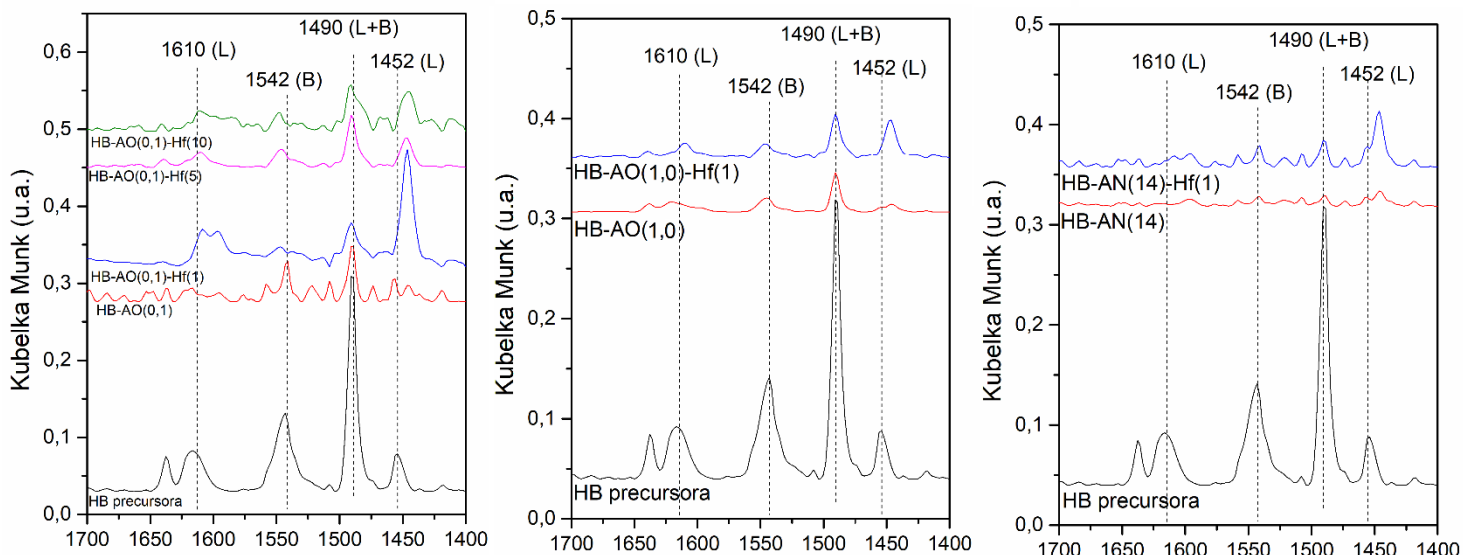


Figura 36: Espectros de FTIR-piridina das amostras HB precursora, HB-Hf(1), HB-AO(0,01), HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05) e HB-AO(0,05)-Hf(1), evidenciando as bandas referentes aos sítios ácidos de Brønsted (B) (1542 cm^{-1}) e aos sítios ácidos de Lewis (L) (1452 cm^{-1}).

A fim de fazer uma análise quantitativa da quantidade e relação dos sítios ácidos, foi realizado integrações nas bandas 1542 e 1452, referentes aos sítios ácidos de B e L, respectivamente. Foi feita então a relação das áreas referentes a essas bandas, e os resultados estão explicitados na Tabela 10, contendo as relações de L/B das amostras precursoras, desaluminizadas e incorporadas com Hf.

Observa-se um aumento da relação L/B para as amostras desaluminizadas, o que é coerente visto que os tratamentos ácidos removem alumínio da estrutura e, portanto, os sítios ácidos de Brønsted diminuem. É importante ressaltar que os tratamentos ácidos removem tanto alumínio estrutural (referentes aos sítios ácidos de B) quanto alumínio extrarrede (referentes aos sítios ácidos de L), porém sugere-se que esses tratamentos ácidos removem mais alumínios estruturais, aumentando assim a relação L/B.

Após os tratamentos por *grafting*, a acidez de Lewis aumenta para todas as amostras, portanto a relação de L/B, sugerindo a incorporação de háfnio na estrutura. Observa-se que a relação L/B aumenta de acordo com o aumento da concentração de ácido utilizado no tratamento prévio de desaluminização, mesmo utilizando a mesma quantidade de háfnio no tratamento por *grafting* (1 mmol de Hf). Dessa forma, a amostra não-desaluminizada (HB-Hf(1)) aquela com menor quantidade de sítios ácidos de Lewis e portanto com menor relação L/B. Destaca-se novamente a amostra HB-AO(0,1)-Hf(1), que apresentou a maior relação de L/B e portanto maior quantidade de sítios ácidos de Lewis.

Tabela 10: Áreas de Brønsted e de Lewis dos espectros de FTIR com piridina adsorvida das amostras sintetizadas e suas relações de L/B.

Nome	Área Brønsted	Área Lewis	L/B
HB precursora	1,53	0,35	0,23
HB-Hf(1)-(350)	1,33	0,42	0,31
HB-AO(0,01) -(350)	1,89	0,66	0,35
HB-AO(0,01)-Hf(1) -(350)	1,82	1,21	0,66
HB-AO(0,05) -(350)	0,76	0,36	0,47
HB-AO(0,05)-Hf(1) -(350)	0,71	0,35	0,49
HB-AO(0,1) -(350)	1,15	0,64	0,55
HB-AO(0,1)-Hf(1) -(350)	0,69	4,21	6,10
HB-AO(0,1)-Hf(5) -(350)	0,43	0,71	1,65
HB-AO(0,1)-Hf(10) -(350)	0,70	1,50	2,14
HB-AO(1,0) -(350)	0,21	0,067	0,31
HB-AO(1,0)-Hf(1) -(350)	0,26	0,71	2,73
HB-AN(14) -(350)	0,32	0,36	1,12
HB-AN(14)-Hf(1) -(350)	0,44	1,15	2,61

5.2.5.2 Dessorção de amônia à Temperatura Programada (DTP/NH₃) – Força Ácida

As quantificações das forças ácidas das amostras foram realizadas por meio da técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃). Esta técnica permite quantificar a força total dos sítios ácidos utilizando a amônia como molécula sonda, não sendo possível, entretanto, diferenciar entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Na Figura 37 estão os perfis de DTP-NH₃ da zeólita HB precursora, das amostras desaluminizadas com ácido oxálico a 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ e das amostras incorporadas com 1 mmol de Hf subsequentes.

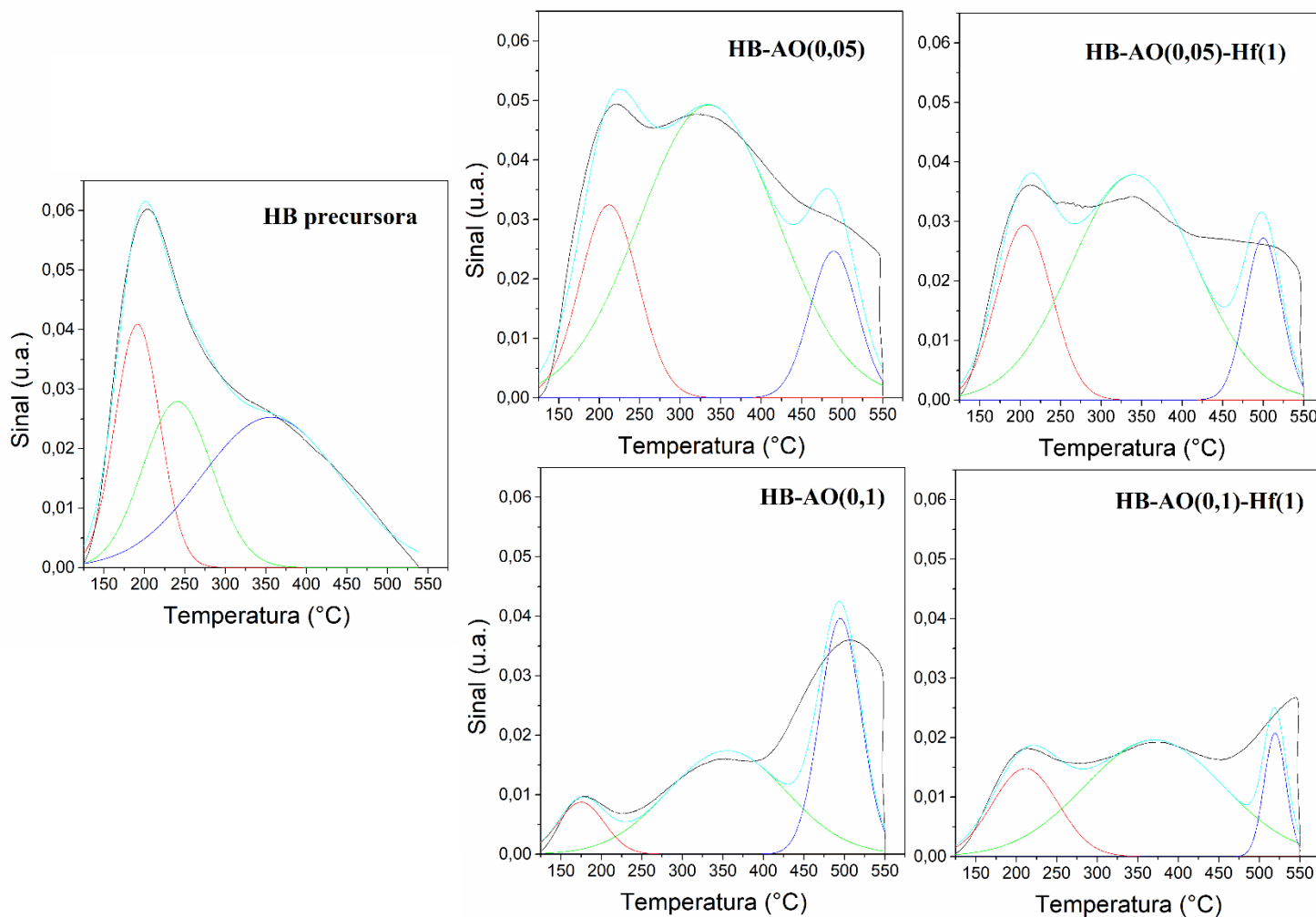


Figura 37: Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 das amostras HB precursora, das amostras desaluminizadas com ácido oxálico a 0,05 e 0,1 mol L^{-1} e incorporadas com 1 mmol de Hf.

Foram realizadas integrações das curvas para obtenção das áreas, sendo estas então relacionada com a quantidade de amônia total desorvida. As curvas foram deconvoluídas a fim de calcular a área individual do primeiro pico em específico (temperatura entre 120-300 °C), referente a interação entre moléculas de amônia que se adsorveram fisicamente nos sítios ácidos do catalisador (sítio ácido fraco) (Niwa *et al.*, 2005). Finalmente, foi descontado a área referente ao primeiro pico com a área total, sendo possível a quantificação dos sítios ácidos fortes, referentes à amônia quimicamente adsorvida nos sítios catalíticos. Os resultados dessas quantificações se encontram na Tabela 11 abaixo.

De maneira geral, percebe-se a considerável força ácida das zeólitas Beta precursoras e sintetizadas, obtendo valores de sítios ácidos fortes (867,5 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$) comparáveis alguns trabalhos relevantes da

literatura, como no caso de Song e et al (2017) e Tang e et al (2015), que partiram de zeólitas Beta comerciais com acidez de 380 e 920 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 11: Quantidade de amônia dessorvida e força ácida das amostras HB precursora, das amostras desaluminizadas com ácido oxálico a 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ e incorporadas com 1 mmol de Hf

Amostras	S ^a ($\mu\text{mol NH}_3 \text{g}^{-1}$)	S ^b ($\mu\text{mol NH}_3 \text{g}^{-1}$)	Total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{g}^{-1}$)
HB precursora	215,5	867,5	1083,0
HB-AO(0,05)	190,3	828,2	1018,5
HB-AO(0,05)-Hf(1)	436,9	857,9	1294,8
HB-AO(0,1)	59,79	936,5	996,3
HB-AO(0,1)-Hf(1)	250,41	786,2	1036,6

S^a: “Sítio ácido fraco”, referentes a amônia fisicamente adsorvida, ou ligações NH₃-NH₃

S^b: “Sítio ácido forte”, referentes a amônia quimicamente adsorvida

Pela Figura 37, observa-se que os tratamentos ácidos diminuíram os primeiros picos de dessorção de amônia (215, 5, 190,3 e 59,79 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ para a HB, HB-AO(0,05) e HB- AO(0,1), respectivamente) justificando o aumento da força ácida com os tratamentos, uma vez que o primeiro pico é relacionado com a acidez fraca do material. Observa-se a diminuição acentuada da área do primeiro pico da amostra HB-AO(0,1), podendo este resultado estar relacionado com a diminuição dos alumínio extraestruturais após este tratamento ácido (mostrados nos resultados de FTIR).

Dessa forma, a maior parte da amônia dessorvida pelas zeólitas sintetizadas estava adsorvida nos sítios ácidos fortes. Era esperado uma diminuição da acidez total após os tratamentos de desaluminização, uma vez que estes tratamentos removem alumínio da zeólita e, portanto, diminuem a acidez de Brønsted, como averiguado pelo MEV-EDS (Si/Al = 11 para a amostra precursora, 24,46 para a HB-AO(0,05) e 51,62 para a HB- AO(0,1)) e FTIR-piridina (relação L/B igual a 0,23 para a amostra precursora, 0,47 para a HB-AO(0,05) e 0,55 para a HB-AO(0,1)). Além disso, era esperado uma menor força ácida da amostra HB- AO(0,1) em relação à HB-AO(0,05), devido à maior concentração de ácido oxálico utilizado para esse catalisador e maior remoção de alumínio deste tratamento. Esta incoerência fica ainda mais clara quando observa-se os resultados de FTIR, indicando que a amostra HB-AO(0,05) ainda possui ligações Al-OH-Si referentes à acidez de Brønsted, enquanto que a amostra HB-AO(0,1) não apresenta essa banda. Estes

resultados podem indicar um erro no próprio método de quantificação dos sítios ácidos, uma vez que o terceiro pico da amostra HB-AO(0,1) foi considerado quanto à acidez forte, podendo este sinal ser referente à decomposição da própria amostra. A fim de verificar esta hipótese, realizou-se a técnica de termogravimetria para esta amostra (Figura 38), com o objetivo de avaliar a perda de massa com o aumento de temperatura desta amostra.

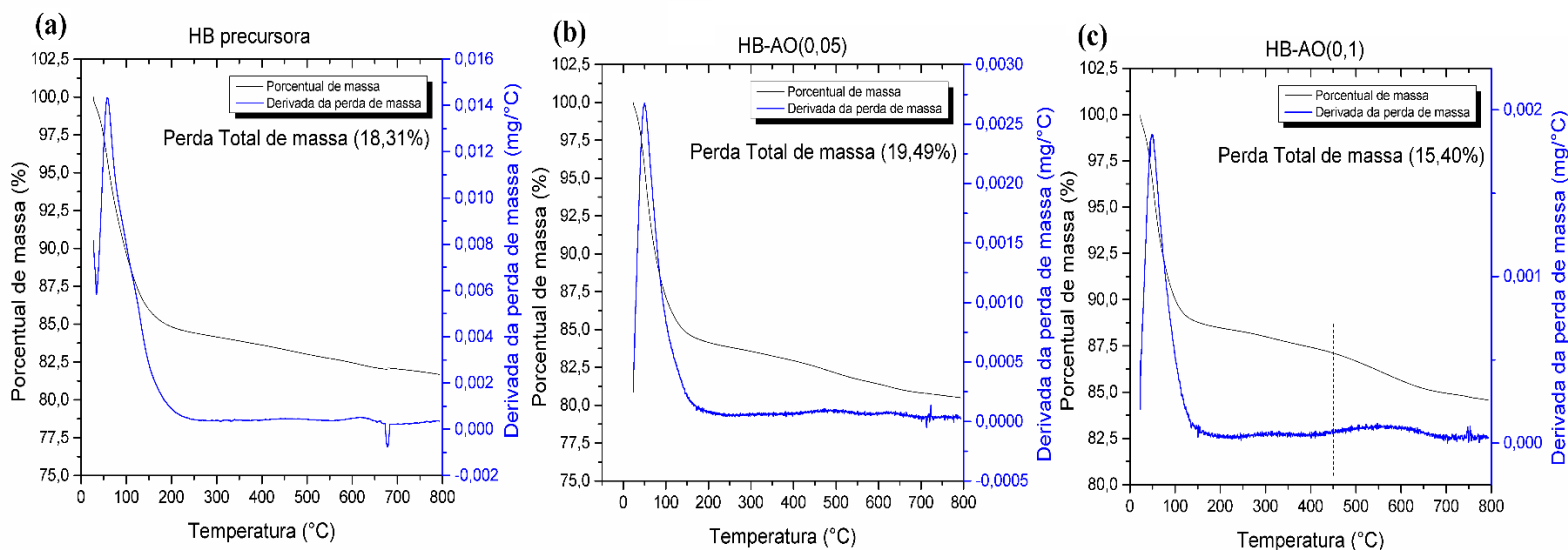


Figura 38: Análise termogravimétrica (a) da amostra HB precursora e (b) da amostra HB-AO(0,05) e (c) da amostra HB-AO(0,1).

Pelas análises de TG, pode-se perceber que a partir de 450 °C a amostra HB-AO(0,1) perde bastante massa, se comparada com a zeólitas Beta precursora, indicando uma instabilidade dessa amostra. Percebe-se então que o tratamento ácido de 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico gerou bastantes defeitos na zeólita, o que é verificado pelas análises das hidroxilas pela técnica de FTIR, que evidencia a formação de “ninhos de silanóis” pela remoção de alumínio. Dessa forma, sugere-se que o sinal identificado após 450 °C na Figura 37 não é somente referente a amônia dessorvida da amostra, mas também à perda de massa da zeólita, verificado pela termogravimetria. Finalmente, conclui-se que o valor de acidez dessa amostra, explicitado na Tabela 11, não representa a real acidez dessa amostra, sugerindo que este valor seja menor.

Observa-se, finalmente, um aumento da acidez total após a incorporação de Hf, se comparada com a amostra desaluminizada, da amostra HB-AO(0,05)-Hf(1) (828,2 para 857,9 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$), sendo este aumento atribuído ao fato de que o háfnio estrutural aumenta os sítios ácidos de Lewis, como evidenciado nas curvas de FTIR com piridina adsorvida. Sugere-se que a acidez total da amostra HB-AO(0,05)-Hf(1)

seja maior do que a amostra HB-AO(0,1)-Hf(1), pelo fato desta última possuir pouca acidez de Brønsted (como evidenciado pelas análises de FTIR) e menos acidez de Lewis que a primeira (pelas análises de FTIR com piridina adsorvida).

5.3 Testes catalíticos

5.3.1 Influência da temperatura de calcinação nas amostras incorporadas com Hf

Para a determinação da temperatura de calcinação adequada para aplicar nas zeólitas sintetizadas, adicionalmente às caracterizações de FTIR-DRIFTS na região das hidroxilas, foram realizados testes catalíticos utilizando três temperaturas de calcinação distintas, 350, 500 e 650 °C. Também foram avaliados três tratamentos de desaluminização utilizando ácido oxálico distintos, 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹, totalizando nove testes, como mostrado na Figura 39. Esta figura enfatiza os rendimentos a γ -valerolactona e ácido levulínico, sendo os produtos quantificados até este momento no trabalho.

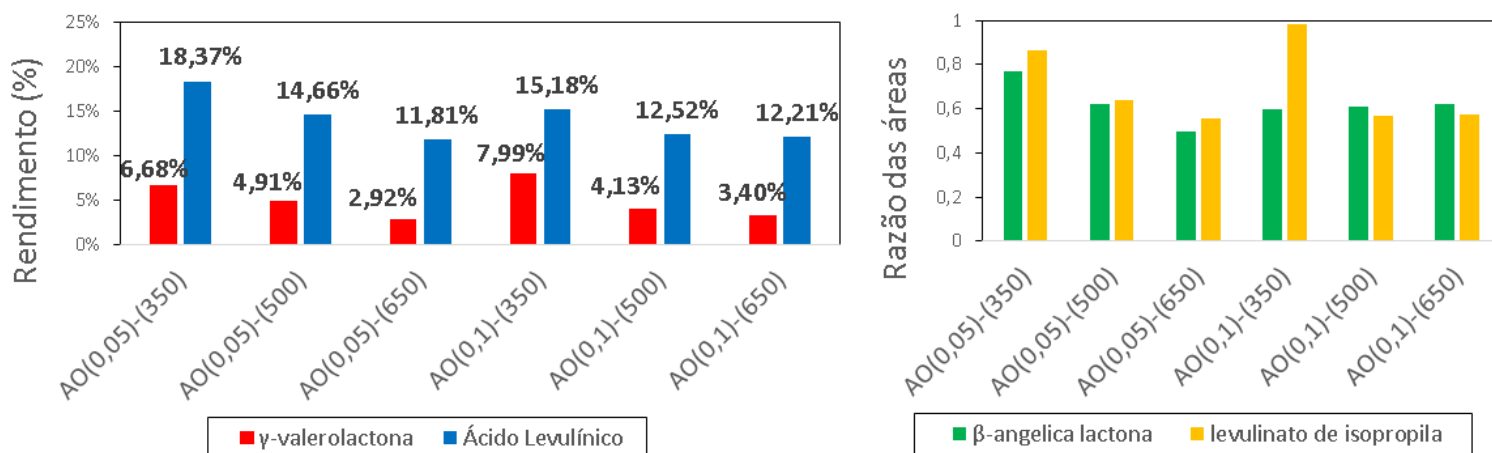


Figura 39: Testes catalíticos das zeólitas HB-AO(0,01)-Hf(1), HB-AO(0,05)-Hf(1) e HB-AO(0,1)-Hf(1) a diferentes temperaturas de calcinação (350, 500 e 650 °C). Testes realizados a 120 °C, 3,5 h, 1,0 mL de volume reacional, 150 mmol L⁻¹ furfural em isopropanol e 30 mg de catalisador.

É possível perceber que o aumento da temperatura de calcinação é prejudicial ao rendimento à GVL, comportamento observado para todas as amostras (desaluminizadas 0,05 e 0,1 mol L⁻¹). Estes resultados podem estar relacionados à diminuição das hidroxilas com o aumento da temperatura de calcinação, observados pelas caracterizações de DRIFTS, que podem alterar a relação e quantidade de sítios ácidos do catalisador. Luo, Lewis e Rom (2016) discutiram que o grupo hidroxila no metal e o grupo silanol adjacente (geralmente sítios abertos) são conhecidos por participar no mecanismo de reação de MPV em zeólitas Sn-Beta e Zr-Beta, sendo provável que Hf-Beta obtenham o mesmo comportamento. A partir desses testes, foi estabelecido a temperatura de calcinação de 350 °C para as amostras.

5.3.2 Influência dos diferentes tratamentos de desaluminização, dos diferentes teores de Hf na incorporação e da geração de mesoporosa

A fim de determinar o catalisador mais adequado para a reação em série de conversão de furfural, foram analisados 9 diferentes zeólitas Beta incorporadas com háfnio. As variáveis nas etapas de síntese, como já detalhado, foram: tratamentos prévios de desaluminização (ácido oxálico a 0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ por 1 h, e ácido nítrico a 14,0 mol L⁻¹ por 24h), quantidade de háfnio na solução de incorporação por *grafting* (1, 5 e 10 mmols de Hf/g_{zeólita}, solubilizado em isopropanol anidro) e a zeólita Beta mesoporosa. Os catalisadores foram todos calcinados a 350 °C após os tratamentos de incorporação isomórfica. Os testes foram realizados nas mesmas condições operacionais, e os detalhes das amostras, condições reacionais e resultados catalíticos estão explicitados na Tabela 12 e Figura 40.

Tabela 12: Resultados dos testes catalíticos das amostras incorporadas com Hf. Testes realizados a 120 °C, 5 h, 1,0 mL de volume reacional, 150 mmol L⁻¹ furfural em isopropanol e 30 mg de catalisador.

Amostras	Conversão de furfural (%)	Rendimento		Razão das áreas	
		γ-valerolactona	ácido levulínico	β-angelica lactona	levulinato de isopropila
1 Hbeta precursora	89,3	0,00%	19,41%	0,39	0,72
2 HB-Hf(1)-(350)	100,0	9,37%	22,29%	0,56	0,61
3 HB-AO(0,01)-Hf(1)-(350)	100,0	8,72%	21,98%	0,48	0,62
4 HB-AO(0,05)-Hf(1)-(350)	100,0	10,01%	10,34%	0,43	0,41
5 HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350)	100,0	16,43%	11,02%	0,66	0,55
6 HB-AO(0,1)-Hf(5)-(350)	100,0	9,16%	22,64%	0,70	0,58
7 HB-AO(0,1)-Hf(10)-(350)	100,0	10,76%	20,06%	0,69	0,58
8 HB-AO(1,0)-Hf(1)-(350)	96,9	9,04%	7,23%	0,41	0,57
9 HB-AN(14)-Hf(1)-(350)	96,7	4,25%	0,00%	0,33	0,48
10 HB-meso-Hf(1)-(350)	100,0	9,14%	18,86%	0,52	0,56

Como observado na Tabela 12 e Figura 40, as condições de síntese dos catalisadores influenciam consideravelmente os resultados catalíticos. Destaca-se a alta atividade da zeólita HBeta (reação 1) nesse sistema reacional, mostrando que este catalisador, mesmo sem modificações, já consegue converter uma quantidade significativa de furfural a moléculas plataforma (conversão de furfural igual a 89 %, aproximadamente), como o ácido levulínico (rendimento de 19,41%), β-angelica lactona, e levulinato de isopropila. Porém, observa-se que a amostra precursora não apresentou rendimento à GVL.

Após a incorporação de Hf por *grafting*, a conversão de furfural aumenta para 100%, com exceção das amostras 8 e 9 (que será discutida nos parágrafos seguintes). Diferentemente da zeólita HBeta precursora, estes catalisadores apresentaram rendimento à GVL, sendo que este valor varia de acordo com o tratamento

pós-síntese realizado na zeólita. Analisando somente as amostras sintetizadas com a mesma quantidade de Hf no tratamento de *grafting* (1 mmol/g_{zeólita}), percebe-se a grande influência dos tratamentos ácidos no rendimento a γ -valerolactona, destacando a amostra HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (amostra 5) como a que apresenta resultados mais promissores de 16,43% de rendimento a GVL. Este resultado pode estar diretamente relacionado a sua maior relação L/B (6,10), e, portanto, maior quantidade de sítios ácidos de Lewis. Estes sítios ácidos são decorrentes da adequada incorporação de Hf nas vacâncias de alumínio (ou os “ninhos de silanóis”), confirmados pelos resultados de DRIFTS na região das hidroxilas e pelo método de transmissão.

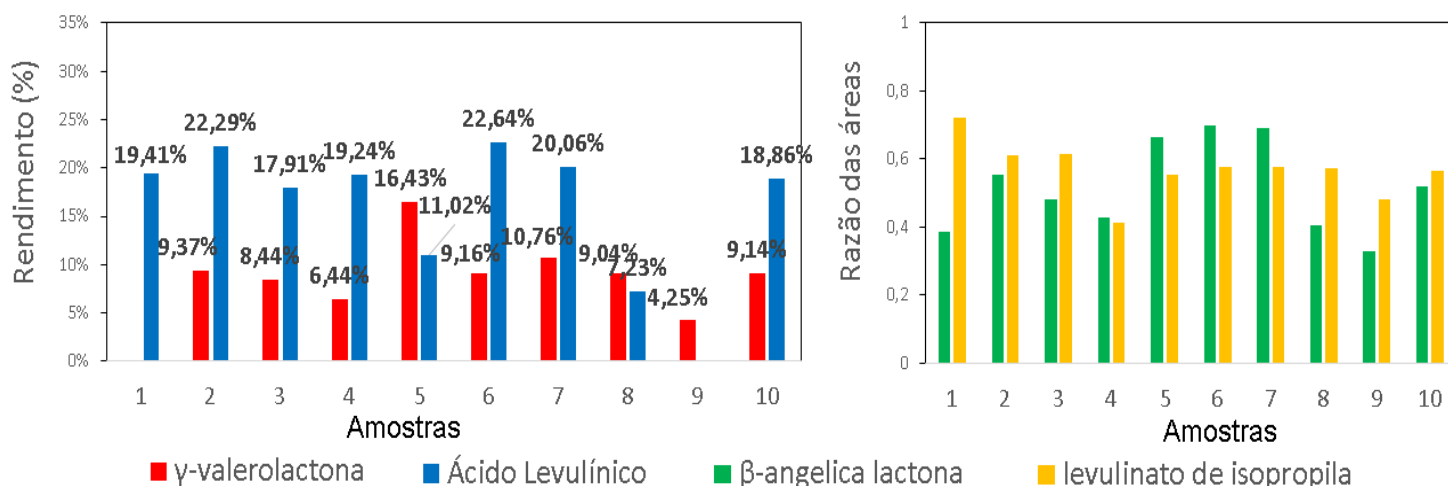


Figura 40: Testes catalíticos da zeólita Beta precursora e incorporada com háfnio (amostras 1 e 2), das zeólitas com diferentes tratamentos ácidos prévios à incorporação de 1 mmol de Hf (ácido oxálico a 0,01, 0,05, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ (amostras 3, 4, 5 e 8, respectivamente) e ácido nítrico a 14 mol L⁻¹ (amostra 9)), amostras com 5 e 10 mmols de Hf (amostras 6 e 7) e amostra mesoporosa incorporada com 1 mmol de Hf.

Conclui-se que o tratamento realizado para a síntese da zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1) gerou uma relação otimizada de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, considerando a seletividade de GVL, uma vez que o tratamento ácido com concentração de 0,1 mol L⁻¹ foi suficiente para gerar defeitos estruturais necessários para interagir com os íons Hf⁴⁺, mas ao mesmo tempo preservou parte dos alumínios estruturais, responsáveis pela acidez de Brønsted.

É interessante observar que os tratamentos com maior quantidade de Hf (amostras 6 e 7, utilizando 5 e 10 mmols de Hf/g_{zeólita}, respectivamente) resultaram em menores rendimentos à γ -valerolactona, se comparada à amostra 5. Apesar das amostras 6 e 7 possuírem maiores relações de Hf/Al_{global} (1,30 e 3,76, respectivamente) em relação a amostra 5 (1,09), elas possuem espécies de háfnio dispersas como óxido na

superfície da zeólita, fato observado por DRX. Dessa forma, os óxidos podem impedir a incorporação de háfnio na estrutura e/ou pode bloquear os sítios ácidos responsáveis pelo mecanismo de MPV, como discutido por Pandu, Sung e Jae, (2016). Consequentemente, as relações de L/B nesses catalisadores são menores (1,65 e 2,14, respectivamente), influenciando negativamente na seletividade à GVL.

As amostras 8 e 9, que passaram por tratamentos de desaluminização mais intensos (ácido oxálico a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido nítrico a $14,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente), apresentaram valores de conversão de furfural mais baixos (~97 %), além de formarem diversos subprodutos indesejáveis, como mostrado nas corridas cromatográficas do Anexo 8.2. Destaca-se ainda que a amostra 9 não apresentou um bom rendimento à GVL, sendo este igual a 4,25%, e ainda não houve formação de ácido levulínico e obteve a menor formação de β -angélica latona. Dessa forma, o tratamento ácido mais intenso influenciou negativamente a seletividades aos produtos de interesse, podendo estar relacionado com a menor quantidade de sítios ácidos de Brønsted nessas zeólitas após estes tratamentos.

A amostra mesoporosa (reação 10) apresentou rendimento à GVL de 9,14%, porém seus resultados são similares às outras amostras desaluminizadas com ácido oxálico (amostras 2, 3, 4, 6, 7, 8), demonstrando que a mesoporosidade intracristalina para a zeólita Beta não apresenta vantagens na conversão em série de furfural a GVL.

Dessa forma, a zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (reação 5) foi definida como a mais promissora, dentre as zeólitas testadas, para a reação por apresentar rendimento a GVL de 16,43 %, comportamento que pode ser justificado pelas propriedades ácidas mais adequadas para a conversão de furfural à GVL (maior relação L/B).

5.3.3 Influência de diferentes concentrações de furfural

A fim de avaliar o efeito da concentração de furfural na reação, foi realizado testes utilizando 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mmol L⁻¹ de furfural em isopropanol, utilizando 30 mg da HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350), A 120 °C, 5 h e 1 mL de volume reacional. Os resultados estão explicitados na Figura 41.

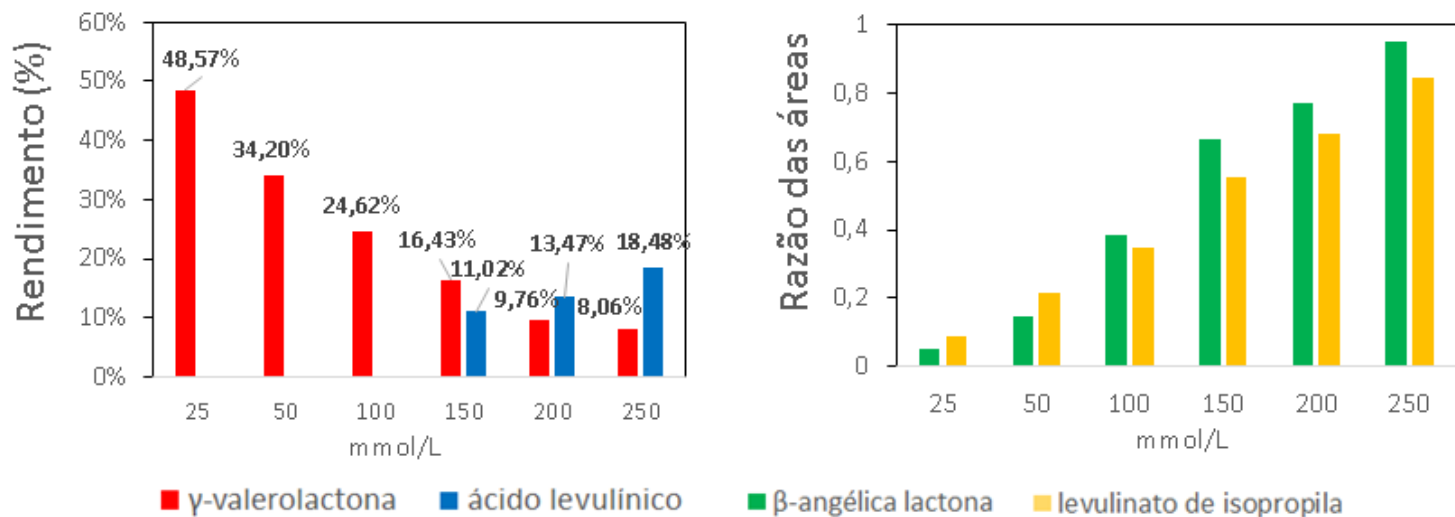


Figura 41: Testes catalíticos da zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) a diferentes concentrações de furfural em isopropanol. Testes realizados a 120 °C, 5 h, 1,0 mL de volume reacional e 30 mg de catalisador.

Analisando a reação com maior concentração de furfural (250 mmol L⁻¹), observa-se a formação de GVL, ácido levulínico (AL), levulinato de isopropila (LI) e β-angélica lactona (ANG). Pelo mecanismo reacional da seção 2.4 da revisão bibliográfica, sugere-se que o furfural primeiramente é hidrogenado pelo mecanismo MPV sobre sítios ácidos de Lewis para a formação de álcool furfúrico, e então ocorre a abertura do anel mediante a ação dos sítios ácidos de Brønsted para a formação de AL. O AL pode perder uma molécula de água e formar ANG ou pode se hidrogenar novamente pelo mecanismo MPV para formar o éster LI, sendo estes as moléculas precursoras da GVL. A presença de todos esses intermediários nessa reação em específico sugere que, com este tempo reacional, a quantidade de catalisador não foi suficiente para realizar a conversão completa furfural à GVL.

Com a diminuição da concentração de furfural (e, conseqüentemente, maior relação de catalisador por mols de furfural), os intermediários AL, ANG e LI são consumidos para a formação de GVL, até o ponto em que é observado quase que exclusivamente GVL na mistura reacional (concentração de 25 mmol L⁻¹ de furfural), com um rendimento à GVL de 48%, aproximadamente.

A fim de observar com mais detalhes o mecanismo de reação, adotou-se a concentração intermediária de 150 mmol L⁻¹ de furfural para os testes, sendo essa concentração próxima aos trabalhos relevantes da área (Bui *et al.*, 2013; Pandu *et al.*, 2019).

5.3.4 Influência de diferentes temperaturas

Foram realizados testes utilizando diferentes temperaturas, a fim de avaliar a influência deste parâmetro na reação em série de furfural. Foi utilizada na reação a zeólita com os melhores rendimentos a γ -valerolactona, HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350), variado a temperatura de 90 a 130 °C. Acima de 130 °C o vial rompe o septo, não sendo possível realizar testes acima desta temperatura. Os resultados encontram-se na Figura 42.

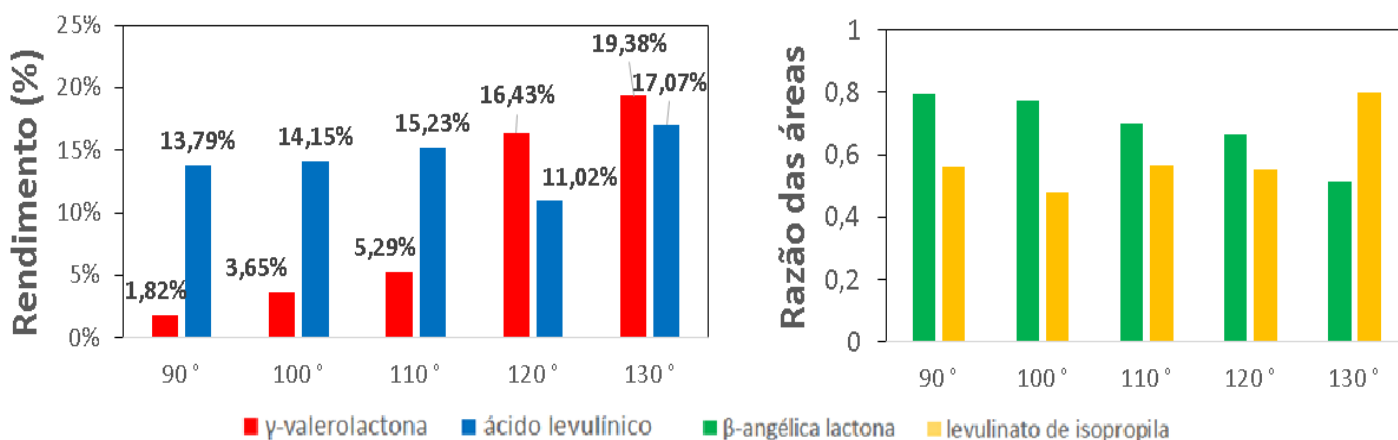


Figura 42: Testes catalíticos da zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) a diferentes temperaturas. Testes realizados por 5 h, 150 mmol L⁻¹ furfural em isopropanol, 1,0 mL de volume reacional e 30 mg de catalisador.

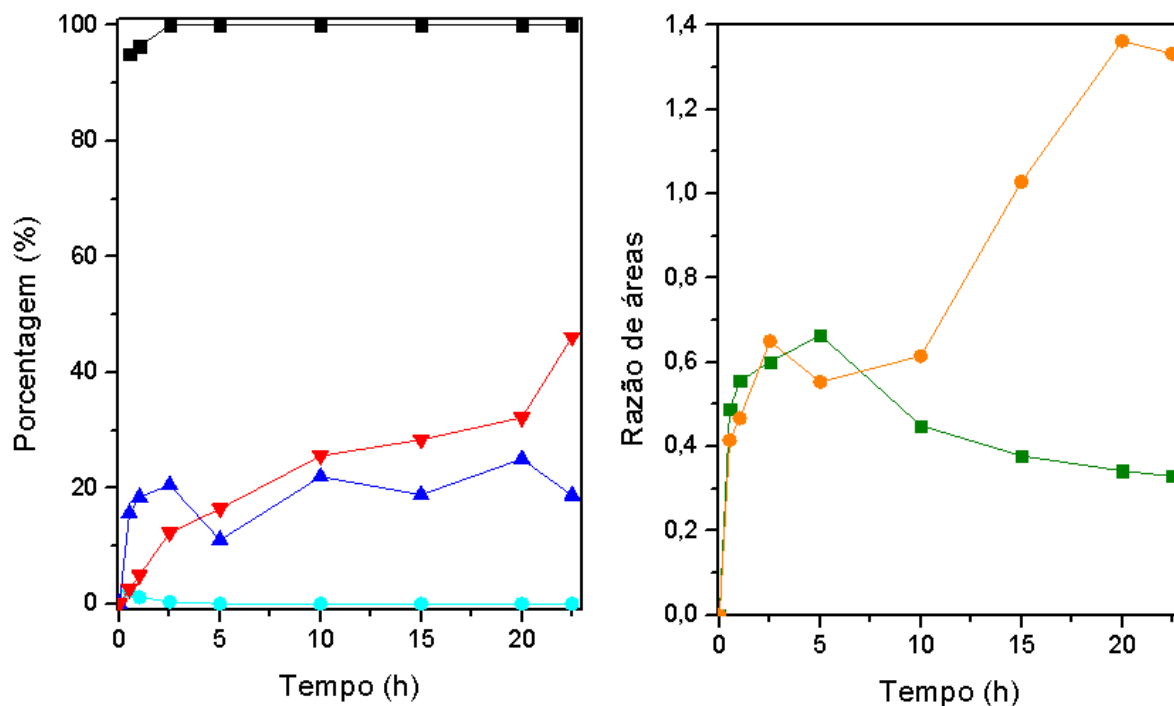
Como pode ser observado, o aumento da temperatura tem grande influência no rendimento a γ -valerolactona, tendo um aumento significativo a partir de 120 °C. Esta temperatura foi a escolhida por Song e *et al.* (2017) para realizar a mesma reação deste trabalho sobre Zr-meso-Beta, conseguindo rendimentos à GVL próximas de 30% após 5 h. Koehle e Lobo (2016) discutiram que as zeólitas (Zr, Sn e Hf)-Beta se desativam a baixas temperaturas em reações MPV, devido à retenção de espécies orgânicas nos poros das zeólitas. Os autores concluíram que se pode mitigar a desativação, ao operar o reator a temperaturas mais altas, mais especificamente em torno de 135 °C. Conclui-se, portanto, que a temperatura de 130 °C para esta reação é a mais adequada para um bom rendimento a γ -valerolactona e levulinato de isopropila.

5.3.5 Influência do tempo reacional

A Figura 43 retrata o curso de tempo para a conversão em série de furfural sobre a zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350). A conversão de furfural rapidamente atinge 100% em 2,5 h. Na primeira etapa da reação, a transferência catalítica por hidrogenação de furfural em álcool furfurílico (AF) pode ser alcançado através dos sítios ácidos de Lewis na presença de 2-propanol como doador de hidrogênio, como observado em 1 h de reação, onde o AF é rapidamente formado. Na segunda etapa, ocorre a abertura hidrolítica do anel do álcool furfurílico em ácido levulínico (AL) e ao éster levulinato de isopropila (LI), sendo estes alcançados com os sítios ácidos de Brønsted. Na última etapa, o AL e LI sofrem desidratação para produzir β -angélica latona (ANG), sendo esta formada nas primeiras horas de reação, e os sítios ácidos de Lewis permitem que transferência por hidrogenação produza o composto alvo GVL. Destaca-se que a ANG é consumida a medida que ocorre a formação da GVL, sendo esses dados obedecendo o mecanismo proposto na seção 2.3 da revisão bibliográfica e trabalhos relevantes na área, como os realizados por Bui et al (2013); Pandu, Sung e Jae (2016) e Song et al (2017).

Esses resultados mostram a eficiência do catalisador sintetizado para a conversão de furfural em GVL, sendo que a zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) aparenta ter uma relação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted mais adequada para a realização desta reação em série.

Os resultados mostram um relevante rendimento de 46 % de GVL após 22,5 h de reação, sendo esse resultado próximo ao atingido por Pandu et al (2019), que conseguiram cerca de 40 % de rendimento de GVL no mesmo tempo reacional, utilizando zeólitas Zr-Beta ancorados heteropoliácido. O catalisador produzido neste trabalho possui um método de síntese mais simples e utilizando precursores mais baratos, além de que este trabalho utiliza uma concentração de furfural mais alta do que o referido trabalho (110 e 150 mmol/L), sugerindo que um teste com menores concentrações resulte em rendimentos à GVL ainda mais relevantes. No mesmo tempo reacional, Bui et al (2013) e Song et al (2017) conseguiram rendimentos a GVL iguais a 70 e 80 %, respectivamente, sendo o primeiro utilizando uma mistura física de dois catalisadores (Al-MFI como ácido de Brønsted e Zr-Beta como ácido de Lewis), enquanto o segundo utilizou uma zeólita Beta mesoporosa com zircônio incorporado na estrutura (meso-Zr-Beta) como único catalisador para a reação.



- Conversão
- Álcool Furfurílico
- β -angélica lactona
- γ -valerolactona
- Ácido levulínico
- Levulinato de isopropila

Figura 43: Conversão de furfural e rendimento à GVL, álcool furfurílico e ácido levulínico em função do tempo a 130 °C sobre a zeólita HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350). Testes realizados a 150 mmol L⁻¹ de furfural em isopropanol, 1,0 mL de volume reacional e 30 mg de catalisador.

Os resultados indicam que a utilização de um maior tempo reacional poderá formar mais GVL, uma vez que seu rendimento estava em ascendente enquanto seus intermediários, como o AL, e a ANG, estavam em descendente. Adicionalmente, a crescente formação do éster sugere que este ainda pode ser convertido a GVL.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

Os tratamentos pós-síntese de desaluminização e incorporação isomórfica de háfnio por *grafting* foram eficientes na formação de zeólitas Beta com sincronidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, sendo eficiente na conversão em série de furfural a γ -valerolactona.

As análises de MEV/EDS verificaram a remoção de alumínio na estrutura após os tratamentos ácidos, por meio do aumento da relação de Si/Al_{global}, e a dispersão de Hf na estrutura da zeólita, mediante o aumento da relação de Hf/Al_{global} e do mapeamento elementar. Ficou claro a importância da concentração de ácido utilizada no tratamento de desaluminização na incorporação de Hf na zeólita.

Pela técnica de DRX foi possível comprovar a conservação da estrutura cristalina da zeólita Beta após os tratamentos pós-síntese. Além disso, não foi observado picos referentes ao óxido de Hf para as amostras tratadas com 1 mmol de Hf, sendo estes observados somente para amostras tratadas com maiores concentração de Hf (5 e 10 mmol Hf/g_{zeólita}).

As análises de Fisissorção permitiram averiguar a formação de mesoporosidade intracristalina na amostra HB-meso-Hf(1). Para as demais zeólitas, observou-se isotermas típicas de materiais microporosos, sem alterações relevantes nas propriedades texturais e nos perfis após os tratamentos de pós-síntese.

As análises de DRIFTS propiciaram a verificação de distintas hidroxilas no material, referentes aos silanóis necessários para a incorporação de Hf na estrutura e à acidez de Brønsted. Utilizando a técnica de transmissão, foi sugerido que o tratamento por *grafting* foi eficiente para incorporar Hf⁴⁺ nos “ninhos de silanóis”, sendo concluído que o tratamento conseguiu incorporar isomorficamente háfnio na estrutura da zeólita. Os resultados de UV-Vis sugeriram a presença de espécies de Hf na forma de Hf⁴⁺, sendo outro indicativo do sucesso de incorporação deste metal na estrutura zeolítica.

Por meio de moléculas sondas específicas (amônia e piridina), foi possível caracterizar as características ácidas das zeólitas preparadas. Utilizando DRIFTS-piridina, foi possível confirmar a presença dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, averiguando a influência das condições de síntese na relação L/B do material. A técnica de DTP-amônia permitiu mensurar a força ácida total dos catalisadores sintetizados, verificando um aumento na acidez da zeólita mais promissora (HB-AO(0,1)-Hf(1)) em relação a zeólita Beta precursora.

Os testes catalíticos permitiram avaliar a influência de diversas condições de síntese do catalisador e de parâmetros reacionais na conversão em série de furfural a γ -valerolactona. Foi possível constatar a influência da temperatura de calcinação da zeólita no rendimento a GVL, além de definir a condição de síntese adequada para realização desta reação específica. Concluiu-se que a zeólita desaluminizada com ácido oxálico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, incorporada com $1 \text{ mmol Hf/g}_{\text{zeólita}}$ e calcinada a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ foi a que apresentou resultados de rendimento γ -valerolactona mais interessantes.

Verificou-se ainda a influência da concentração de furfural na reação, além da definição da temperatura de reação mais adequada para a conversão de furfural. Por fim, foi estudado o comportamento da reação com o aumento do tempo reacional, sugerindo um mecanismo reacional plausível e observando o aumento do rendimento a γ -valerolactona à medida que seus intermediários são consumidos. Foi alcançado um notável rendimento de 46% de γ -valerolactona após 22,5 h de reação, sendo esse resultado promissor se comparado com estudos similares presentes na literatura, e considerando a metodologia arrojada de síntese de catalisador proposto por este trabalho.

6.2 Trabalhos Futuros

- Realizar as curvas de calibração dos outros produtos reacionais observados (β -angélica lactona, éter levulínico e levulinato de isopropila), para suas corretas quantificações;
- Avaliar o reciclo de catalisador, utilizando um reator com maior volume que permita a separação do catalisador e reuso na reação

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: Principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 145–163, 2005.
- BEYZAVI, M. H.; KLET, R. C.; TUSSUPBAYEV, S.; BORYCZ, J.; VERMEULEN, N. A.; CRAMER, C. J.; STODDART, J. F.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. A Hafnium-Based Metal – Organic Framework as an Efficient and Multifunctional Catalyst for Facile CO₂ Fixation and Regioselective and Enantioselective Epoxide Activation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 15861–15864, 2014.
- BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. γ -Valerolactone Ring-Opening and Decarboxylation over. v. 26, n. 7, p. 16291–16298, 2010.
- BORONAT, M.; CORMA, A.; RENZ, M. Mechanism of the Meerwein - Ponndorf - Verley - Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn - and Zr - Beta Zeolite Catalysts. p. 21168–21174, 2006a.
- BUI, L.; LUO, H.; GUNTHER, WILLIAM R.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 31, p. 8022–8025, 2013.
- BUI, L.; LUO, H.; GUNTHER, WILLIAM R.; ROMAN-LESHKOV, Y. Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural **. 2013.
- BUSCA, G.; KENNEDY, P. J. F. Microporous and Mesoporous Materials Acidity and basicity of zeolites : A fundamental approach *. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, n. June 2016, p. 3–16, 2017.
- BUZZONI, R.; BORDIGA, S.; RICCHIARDI, G.; LAMBERTI, C.; ZECCHINA, A.; BELLUSSI, G. Interaction of pyridine with acidic (H-ZSM5, H- β , H-MORD zeolites) and superacidic (H-nafion membrane) systems: An IR investigation. **Langmuir**, v. 12, n. 4, p. 930–940, 1996.
- CALDEIRA, V. P. DA S. Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD. p. 143, 2013.
- CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Microporous-mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 243, n. C, p. 92–102, 2015.
- CASAGRANDE, M.; MORETTI, E.; STORARO, L.; LENARDA, M.; GERSICH, J.; STIEVANO, L.; WAGNER,

F. E. Synthesis and structural characterization of MSU-type silica – tin molecular sieves : Post-synthesis grafting of tin chlorides. v. 91, p. 261–267, 2006.

CHAI, Y.; XIE, L.; YU, Z.; DAI, W.; WU, G.; GUAN, N. Microporous and Mesoporous Materials Lead-containing Beta zeolites as versatile Lewis acid catalysts for the aminolysis of epoxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 264, n. January, p. 230–239, 2018.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CHUAH, G.; JAENICKE, S.; ZHU, Y.; LIU, S. Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts. **Current Organic Chemistry**, v. 10, n. 13, p. 1639–1654, 2006.

CORMA, A. **State of the art and future challenges of zeolites as catalysts** Journal of Catalysis. **Anais...**2003

CORMA, A.; DOMINE, M. E.; NEMETH, L.; VALENCIA, S. Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein - Ponndorf - Verley Reaction). p. 3194–3195, 2002.

CORMA, A.; DOMINE, M. E.; VALENCIA, S. Water-resistant solid Lewis acid catalysts : Meerwein – Ponndorf – Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. v. 215, p. 294–304, 2003.

CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; RENZ, M. Lewis acidic Sn (IV) centers — grafted onto MCM-41 — as catalytic sites for the Baeyer – Villiger oxidation with hydrogen peroxide. v. 219, p. 242–246, 2003.

DIJKMANS, J.; DUSSELIER, M.; *et al.* Cooperative catalysis for multistep biomass conversion with Sn/Al beta zeolite. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 928–940, 2015.

DIJKMANS, J.; DEMOL, J.; HOUTHOOFD, K.; HUANG, S.; PONTIKES, Y.; SELS, B. Post-synthesis Sn b : An exploration of synthesis parameters and catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 545–557, 2015.

DIJKMANS, J.; GABRIËLS, D.; DUSSELIER, M.; CLIPPEL, F. DE; VANELDEREN, P.; HOUTHOOFD, K.; MALFLIET, A.; PONTIKES, Y.; SELS, B. F. Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated β zeolites. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2777–2785, 2013.

DZWIGAJ, S.; MILLOT, Y.; KRAFFT, J. M.; POPOVYCH, N.; KYRIIENKO, P. Incorporation of silver atoms into the vacant t-atom sites of the framework of SiBEA zeolite as mononuclear Ag(I) Evidenced by XRD, FTIR, NMR, DR UV-vis, XPS, and TPR. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 24, p. 12552–12559, 2013.

DZWIGAJ, S.; PELTRE, M. J.; MASSIANI, P.; DAVIDSON, A.; CHE, M.; SEN, T.; SIVASANKER, S.; MAS, S. Incorporation of vanadium species in a dealuminated b zeolite. p. 87–88, 1998.

GALKIN, M. V; SAMEC, J. S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation : A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. p. 1544–1558, 2016.

GIUDICI, R.; KOUWENHOVEN, H. W.; PRINS, R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of

mordenite. **Applied Catalysis A: General**, v. 203, n. 1, p. 101–110, 2000.

GOMES, B. L. DE O. **Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila e γ -valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportados em nanotubos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

GROEN, J. C.; ABELLÓ, S.; VILLAESCUSA, L. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 93–102, 2008.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 22, p. 2121–2131, 2006.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, n. 1–2, p. 29–34, 2004.

GUNTHER, W. R.; MICHAELIS, V. K. Interrogating the Lewis Acidity of Metal Sites in Beta Zeolites with 15 N Pyridine Adsorption Coupled with MAS NMR Spectroscopy. 2016.

HERNÁNDEZ, B.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; LÓPEZ-AGUADO, C.; JOSÉ, L.; FIERRO, G.; WOLF, P.; HERMANS, I.; MELERO, J. A. Green Chemistry. 2016.

HIGGINS, J. B.; KERR, G. T.; ROHRMAN, A. C.; SCHLENKER, J. L.; WOOD, J. D.; ROHRBAUGH, W. J.; LAPIERRE, R. B. The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 446–452, 2005.

HO, M. Y. *et al.* Morphology and crystallization kinetics in HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 3, p. 1477–1481, 2003.

HORVÁTH, I. T.; MEHDI, H.; FÁBOS, V.; BODA, L.; MIKA, L. T. γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. **Green Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 238–242, 2008.

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.

HUDEC, P.; SMIEŠKOVÁ, A.; ŽIDEK, Z.; SCHNEIDER, P.; ŠOLCOVÁ, O. **Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method - State-of-the-art Studies in Surface Science and Catalysis**, 2002.

JONG, E. DE; HIGSON, A.; WALSH, P.; WELLISCH, M. Product developments in the bio-based chemicals arena. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 6, p. 606–624, 2012.

JUTTU, G. G.; LOBO, R. F. Framework modification of microporous silicates via gas-phase treatment with ZrCl₄. **Catalysis Letters**, v. 62, n. 2–4, p. 99–106, 1999.

KIRICSI, I.; FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; PARKER, W. O. J.; MILLINI, R.; PEREGO, C.; BELLUSSI, G. Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and 27Al NMR Spectroscopic Study. **The Journal of**

Physical Chemistry, v. 98, n. 17, p. 4627–4634, 2005.

KOEHLE, M.; LOBO, R. F. Lewis acidic zeolite Beta catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of furfural. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 9, p. 3018–3026, 2016a.

LANGE, J.; HEIDE, E. VAN DER; BUIJTENEN, J. VAN; PRICE, R. Furfural — A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels. p. 150–166, 2012.

LANGE, J. P.; HEIDE, E. VAN DER; BUIJTENEN, J. VAN; PRICE, R. Furfural-A promising platform for lignocellulosic biofuels. **ChemSusChem**, v. 5, n. 1, p. 150–166, 2012.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 46–66, 2014.

LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P.; LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P. by direct catalytic conversion of renewable sources Environmentally friendly synthesis of γ - valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources. 2015.

LÓPEZ-ASENSIO, R.; CECILIA, J. A.; JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P.; GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. Selective production of furfuryl alcohol from furfural by catalytic transfer hydrogenation over commercial aluminas. **Applied Catalysis A: General**, v. 556, n. November 2017, p. 1–9, 2018.

LUO, H. Y.; LEWIS, J. D.; ROM, Y. Lewis Acid Zeolites for Biomass Conversion : Perspectives and Challenges on Reactivity , Synthesis , and Stability. n. April, p. 1–30, 2016.

MIHAILOVA, B.; PETKOV, N.; BEIN, T.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S.; FAUST, A.-C. Interlayer stacking disorder in zeolite beta family: a Raman spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 14, p. 2756, 2005.

MOLINER, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: Lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 11, p. 4197–4208, 2014.

MOLINER, M.; MOLINER, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites : lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. p. 4197–4208, 2014.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3689–3707, 2013.

MOLLICA, A.; GENOVESE, S.; PINNEN, F.; STEFANUCCI, A.; CURINI, M.; EPIFANO, F. Ytterbium triflate catalysed Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reduction. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 7, p. 890–892, 2012.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, S.; OBUSENG, V. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 5, p. 196–221, 2017.

NEWSAM, J. M.; TREACY, M. M. J.; KOETSIER, W. T.; GRUYTER, C. B. D. Structural Characterization of

Zeolite Beta. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 420, n. 1859, p. 375–405, 1988.

NIWA, M.; SUZUKI, K.; KATADA, N.; KANOUGI, T.; ATOGUCHI, T. Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 40, p. 18749–18757, 2005.

OUYANG, X.; HWANG, S.; XIE, D.; REA, T.; ZONES, S. I.; KATZ, A. Heteroatom-Substituted Delaminated Zeolites as Solid Lewis Acid Catalysts. n. 3, 2015.

PANDU, H.; ALI, Z.; HA, J.; PARK, Y.; LEE, H.; JIN, D.; JAE, J. Applied Catalysis B : Environmental Heteropolyacid supported on Zr-Beta zeolite as an active catalyst for one-pot transformation of furfural to γ -valerolactone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 241, n. September 2018, p. 588–597, 2019.

PANDU, H.; SUNG, B.; JAE, J. Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites : Optimizing the catalyst acid properties and process conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2016a.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CHRISTENSEN, CLAUS H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, CHRISTINA H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2530–2542, 2008.

RAMADOSS, A.; KRISHNAMOORTHY, K.; KIM, S. J. Facile synthesis of hafnium oxide nanoparticles via precipitation method. **Materials Letters**, v. 75, n. 1, p. 215–217, maio 2012.

ROJAS-BUZO, S.; GARC, P.; CORMA, A. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Carbonyls over Hafnium-Based Metal – Organic Frameworks. v. 66, p. 432–438, 2018.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Activation of carbonyl-containing molecules with solid lewis acids in aqueous media. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 11, p. 1566–1580, 2011.

ROY, S.; BAKHMUTSKY, K.; MAHMOUD, E.; LOBO, R. F.; GORTE, R. J. Probing Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolite. 2013.

RUH, R.; CORFIELD, P. W. R. Crystal Structure of Monoclinic Hafnia and Comparison with Monoclinic Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, 1970.

SHELDON, R. A.; SHELDON, R. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass : state of the art several books on catalysis as well. p. 950–963, 2014.

SONG, S.; DI, L.; WU, G.; DAI, W.; GUAN, N.; LI, L. Applied Catalysis B : Environmental Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. v. 205, p. 393–403, 2017a.

ŚREBOWATA, A.; BARAN, R.; ŁOMOT, D.; LISOVYTSKIY, D.; ONFROY, T.; DZWIGAJ, S. Remarkable effect of postsynthesis preparation procedures on catalytic properties of Ni-loaded BEA zeolites in

- hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 208–220, 2014.
- SUÁREZ, N.; PÉREZ-PARIENTE, J.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, A. Microporous and Mesoporous Materials Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, n. September 2018, p. 144–150, 2019.
- TANG, B.; DAI, W.; SUN, X.; WU, G.; GUAN, N.; HUNGER, M.; LI, L. Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides †. p. 1744–1755, 2015a.
- TANG, B.; DAI, W.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; HUNGER, M. Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. 2014.
- VILLAESCUSA, L. A.; PE, J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. v. 114, p. 93–102, 2008.
- WADLINGER, R.; TOWNSHIP, L.; ALMONESSON, R. Catalytic composition of a crystalline zeolite. **United States Patent office**, p. 5, 1967.
- WANG, Y.; YOKOI, T.; NAMBA, S.; TATSUMI, T. Effects of Dealumination and Desilication of Beta Zeolite on Catalytic Performance in n-Hexane Cracking. **Catalysts**, v. 6, n. 1, p. 8, 2016.

8 ANEXOS

8.1 Preparação da solução de HfCl₄ com isopropanol anidro

Precursor	Cloreto de Háfnio (IV)- HfCl ₄	
Massa de Zeólita(g)=	0,325	
$T_{zeólita}(L_{solução}/g_{zeólita})=$		0,050
$V_{solução}(L)$ para a massa de zeólita=		0,016
$V_{solução}(L)$ para as n zeólitas=	n= 1	0,016
$T_{metal}(mol_{Hf}/g_{zeólita})=$		0,010
$Mol_{Hf}(mol)$ para a massa de zeólita =		0,0033
$MM_{HfCl_4}(g_{HfCl_4}/mol_{HfCl_4})=$		320,2
$MM_{Hf}(g_{Hf}/mol_{Hf})=$		178,5
$f_{Hf}(g_{Hf}/g_{HfCl_4})=$		0,557
$C_{Hf}(mol_{Hf}/L)=$		0,200
$C_{Hf}(g_{Hf}/L)=$		35,70
$C_{HfCl_4}(g_{HfCl_4}/L)=$		64,04
Pureza=	98%	
$Massa_{HfCl_4}(g) V_{solução}(L)$ para as zeólitas=		1,06189
$Massa_{HfCl_4}(g)$ real=		7,1685

Massa em g de HfCl₄ no vial

2,50 g

Massa em g de HfCl₄=

2,45 g

Volume de solução=

38,26 mL

Para 1 mmol	1,6 mL sol. 10mmol Hf 14,4 mL isopropanol
Para 5 mmol	8 mL sol. 10mmol Hf 8 mL isopropanol

Figura 44: Planilha de cálculos para a preparação da solução de HfCl₄ com isopropanol anidro, para a concentração de 64,04 gHfCl₄/L (10 mmols de Hf / g zeólita), e as diluições dessa solução para obtenção das soluções com menores concentrações (1 e 5 mmols de Hf).

8.2 Planilhas de cálculos das curvas de calibração utilizando decano como padrão interno

	Solução Matriz			
	Teórico	Real	Teórico	Real
g total de mistura=	78,5		78,5	
ml total de mist. (ml)=	100,0		100,0	

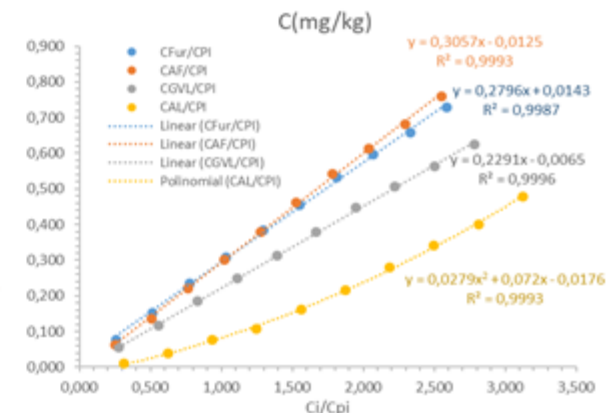
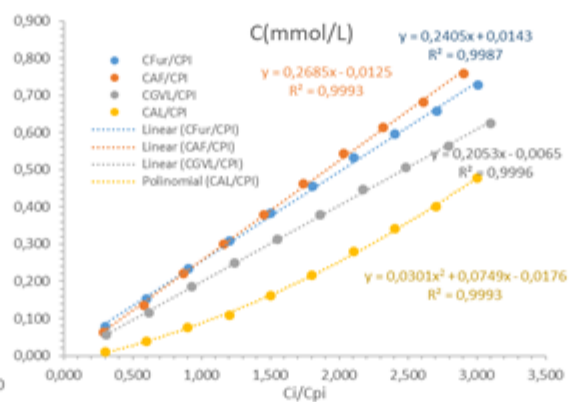
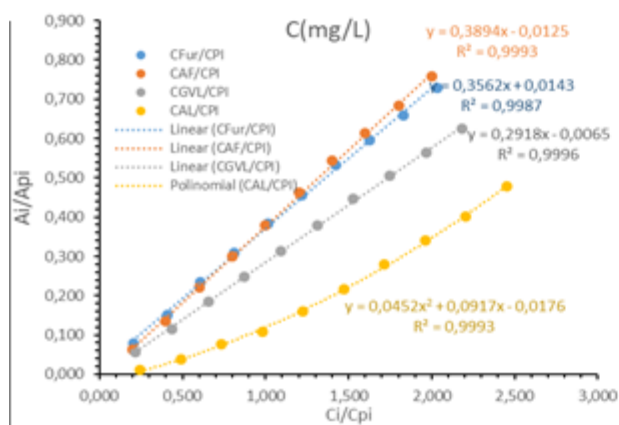
	Fur		GVL		AF		AL		i-OH		PI		i-OH	
	Furfural		g-valerolactona		Álcool Furfurílico		Ácido levulínico		Álcool isopropílico		Decano		Álcool isopropílico	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
C (mmol/L)=	16	16,67	16	17,19	16	16,07	14	16,64			14	13,85		
C (mg/L)=	1570	1602	1570	1721	1570	1577	1570	1933			1963	1970		
C (mg/kg ou ppm)=	2000	2041	2000	2192	2000	2027	2000	2462			2500	2503		
MM (g/mol)=	96,08		100,12		98,10		116,12		60,10		142,28		60,10	
Pureza =	0,990		0,990		0,980		0,980		0,995		0,990		0,995	
mg substância=	157,0	160,2	157,0	172,1	157,0	157,7	157,0	193,3	77862	77417	196,3	197,0	78301,8	
mg reagente=	158,6	162	158,6	173,8	160,2	160,9	160,2	197	78254	77806	198,2	199,0	78695,2	78,5
Densidade (g/ml)=	1,160		1,050		1,135		1,134		0,785		0,730		0,785	
Volume (ml)=	0,14		0,15		0,14		0,14		99,69		0,27		100,25	

	Real				Teórico	Real			mg de PI p. C (ppm)=		qtd.Sol PI p. C 2500ppm	Real		Real		Teórico		Real
	C(mg/l)				C _{PI} mistu	C _{PI} mistura (C _{PI} mistu)			mg	ml	mg de Sol	ml sol	mg de isop-OH	ml isso-OH	mg de Sol PI p. C 5000ppm		ml pi	
	Fur	AF	GVL	AL					g solu.=	ml solu.=								
								7,85	10									
0	1602	1577	1721	1933	-			-	-							-	-	
1	801	788	860	966	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	3925	5,0	2355	3,0	1570	1570	2,0	
2	721	710	774	870	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	3532,5	4,5	2747,5	3,5	1570	1570	2,0	
3	641	631	688	773	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	3140	4,0	3140	4,0	1570	1570	2,0	
4	561	552	602	676	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	2747,5	3,5	3532,5	4,5	1570	1570	2,0	
5	481	473	516	580	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	2355	3,0	3925	5,0	1570	1570	2,0	
6	400	394	430	483	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	1962,5	2,5	4317,5	5,5	1570	1570	2,0	
7	320	315	344	387	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	1570	2,0	4710	6,0	1570	1570	2,0	
8	240	237	258	290	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	1177,5	1,5	5102,5	6,5	1570	1570	2,0	
9	160	158	172	193	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	785	1,0	5495	7,0	1570	1570	2,0	
10	80	79	86	97	500	2,77	394	3,925	1570	2,000	392,5	0,5	5887,5	7,5	1570	1570	2,0	
											21588	28	41213	53	15700			

C(mg/l)						C(mg/kg)								
Dec(PI)	Fur	AF	GVL	AL	R entre C(mg/L)				Dec(PI)	Fur	AF	GVL	AL	
0	1602	1577	1721	1933	C _{Fur} /C _{Pi}	C _{AF} /C _{Pi}	C _{GVL} /C _{Pi}	C _{AL} /C _{Pi}						
1	394	801	788	860	966	2,033	2,001	2,183	2,452	502	1020	1004	1096	1231
2	394	721	710	774	870	1,829	1,801	1,965	2,207	502	918	904	986	1108
3	394	641	631	688	773	1,626	1,601	1,747	1,962	502	816	803	877	985
4	394	561	552	602	676	1,423	1,401	1,528	1,717	502	714	703	767	862
5	394	481	473	516	580	1,220	1,201	1,310	1,471	502	612	603	658	739
6	394	400	394	430	483	1,016	1,000	1,092	1,226	502	510	502	548	615
7	394	320	315	344	387	0,813	0,800	0,873	0,981	502	408	402	438	492
8	394	240	237	258	290	0,610	0,600	0,655	0,736	502	306	301	329	369
9	394	160	158	172	193	0,407	0,400	0,437	0,490	502	204	201	219	246
10	394	80	79	86	97	0,203	0,200	0,218	0,245	502	102	100	110	123

C(mmol/l)																	
R entre C(mg/kg)					Dec(PI)	Fur	AF	GVL	AL	R entre C(mmol/L)				Média(R entre área)			
0	C _{Fur} /C _{Pi}	C _{AF} /C _{Pi}	C _{GVL} /C _{Pi}	C _{AL} /C _{Pi}						C _{Fur} /C _{Pi}	C _{AF} /C _{Pi}	C _{GVL} /C _{Pi}	C _{AL} /C _{Pi}	A _{Fur} /A _{Pi}	A _{AF} /A _{Pi}	A _{GVL} /A _{Pi}	A _{AL} /A _{Pi}
1	2,589	2,549	2,781	3,124	2,769	8,336	8,037	8,593	8,321	3,010	2,902	3,103	3,005	0,728	0,758	0,625	0,478
2	2,330	2,294	2,503	2,812	2,769	7,502	7,233	7,734	7,489	2,709	2,612	2,793	2,704	0,658	0,683	0,563	0,401
3	2,072	2,039	2,225	2,499	2,769	6,669	6,429	6,874	6,657	2,408	2,322	2,482	2,404	0,596	0,614	0,506	0,342
4	1,813	1,784	1,947	2,187	2,769	5,835	5,626	6,015	5,825	2,107	2,031	2,172	2,103	0,532	0,543	0,447	0,279
5	1,554	1,529	1,669	1,874	2,769	5,002	4,822	5,156	4,993	1,806	1,741	1,862	1,803	0,456	0,463	0,378	0,217
6	1,295	1,274	1,391	1,562	2,769	4,168	4,018	4,296	4,161	1,505	1,451	1,551	1,502	0,384	0,379	0,313	0,161
7	1,036	1,020	1,113	1,250	2,769	3,334	3,215	3,437	3,329	1,204	1,161	1,241	1,202	0,308	0,301	0,249	0,108
8	0,777	0,765	0,834	0,937	2,769	2,501	2,411	2,578	2,496	0,903	0,871	0,931	0,901	0,234	0,221	0,186	0,075
9	0,518	0,510	0,556	0,625	2,769	1,667	1,607	1,719	1,664	0,602	0,580	0,621	0,601	0,152	0,136	0,116	0,038
10	0,259	0,255	0,278	0,312	2,769	0,834	0,804	0,859	0,832	0,301	0,290	0,310	0,300	0,078	0,064	0,056	0,010

0					Áreas 2					Áreas 3					
	A _{Fur}	A _{AF}	A _{GVL}	A _{AL}	A _{PI}	A _{Fur}	A _{AF}	A _{GVL}	A _{AL}	A _{PI}	A _{Fur}	A _{AF}	A _{GVL}	A _{AL}	
1	404529	418723	#####	268635	569167	412616	429384	353879	259241	553437	401711	422074	348428	#####	1
2	359378	372689	#####	216919	561720	371372	385430	319926	218842	558092	369192	382189	314682	#####	2
3	341158	348523	#####	188490	557448	331994	344338	284947	193896	550110	325852	335894	276187	#####	3
4	310690	317865	#####	163740	553573	294713	300779	247782	153007	549563	292636	298295	246475	#####	4
5	260995	264558	#####	122431	507398	231813	236155	195681	111076	532620	243659	246937	199542	#####	5
6	212485	209903	#####	87700	517186	200064	197558	164025	84910	557537	212410	210496	173657	89600	6
7	165898	163242	#####	58413	563793	174213	169455	140341	59522	549303	167659	162209	134261	59856	7
8	127519	119707	#####	41361	539230	125282	119429	100455	41204	547956	128228	120086	101569	40227	8
9	86043	76820	65420	22588	556695	83620	75124	64571	20483	521856	79359	70529	59893	19731	9
10	40056	33572	28979	4499	522571	39661	32519	28924	4598	541779	42653	33969	30557	6842	10



8.3 Planilha de cálculos de quantificação

Amostras	Áreas							Vol. de sol. inicial	n° mmols de fur inicial	Vol. de sol. fin. (mL)	ml do analito	ml (Pi) (1716 mg/l)	ml i-OH	volume total (ml)
	A _{PI} (PI - decano)	A _{FUR} (furfural)	Álcool furfurílico	A _{ANG} (angel. lactona)	A _{GVL} (γ-valerolactona)	A _{AL} (ácido lev.)	A _{ES} (éster)							
1 HB-AO(0,1)-Hf(1) - 30min	1306875	230983	90112	638807	56433	306588	542713	0,966	0,0418	0,96	0,3	0,4	0,8	1,5
2 HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) - 1h	1255996	177126	35050	697718	110868	363989	586932	1,066	0,0379	1,00	0,3	0,4	0,8	1,5
3 HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) - 2,5h	1317595	13923		791837	301700	438044	856269	0,869	0,0465	0,80	0,3	0,4	0,8	1,5
4 HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) - 5h	1408103			935655	433830	200533	779423	1,000	0,0404	0,80	0,3	0,4	0,8	1,5
5 HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) - 10h	1267138			569883	612209	457181	779423	0,889	0,0454	0,75	0,3	0,4	0,8	1,5

Razões entre áreas						Concentrações mmol/L						
A _{FUR} /API	A _{AF} /API	A _{ANG} /API	A _{GVL} /API	A _{AL} /API	A _{EST} /API	C _{FUR}	C _{AF}	C _{ANG}	C _{GVL}	C _{AL}	C _{EST}	
1	0,17674	0,06895	0,489	0,043	0,235	0,415	1,467	0,673	#DIV/O!	0,548	4,693	#DIV/O!
2	0,14102	0,02791	0,556	0,088	0,290	0,467	1,144	0,334	#DIV/O!	1,045	5,524	#DIV/O!
3	0,01057	0,00000	0,601	0,229	0,332	0,650	-0,034	0,103	#DIV/O!	2,595	6,165	#DIV/O!
4	0,00000	0,00000	0,308	0,308	0,142	0,554	0,000	0,000	#DIV/O!	3,467	3,307	#DIV/O!
5	0,00000	0,00000	0,450	0,483	0,361	1,019	-0,129	0,000	#DIV/O!	5,397	6,592	#DIV/O!

Quantidades (mmol) nos vials						Conv. de furfural	Rendimento					
N _{FUR}	N _{AF}	N _{ANG}	N _{GVL}	N _{AL}	N _{EST}		%	Álcool Furfurílico	alfa angelica lactona	GVL	ácido levulínico	levulina to de isopropila
1	0,002	0,001	#DIV/O!	0,001	0,007	#DIV/O!	94,7%	2,41%	#DIV/O!	2,0%	16,8%	#DIV/O!
2	0,002	0,001	#DIV/O!	0,002	0,008	#DIV/O!	95,5%	1,32%	#DIV/O!	4,1%	21,9%	#DIV/O!
3	0,000	0,000	#DIV/O!	0,004	0,009	#DIV/O!	100%	0,33%	#DIV/O!	8,4%	19,9%	#DIV/O!
4	0,000	0,000	#DIV/O!	0,005	0,005	#DIV/O!	100%	0,00%	#DIV/O!	12,9%	12,3%	#DIV/O!
5	0,000	0,000	#DIV/O!	0,008	0,010	#DIV/O!	100%	0,00%	#DIV/O!	17,8%	21,8%	#DIV/O!

SOLUÇÃO PADRÃO INTERNO	PI Decano		i-OH Isopropanol	
	Teórico	Real	Teórico	Real
C (mmol/L)=	11,035	12,06		
C (mg/L)=	1570	1716		
C (mg/kg)=	2000	2186		
MM(g/mol)=	142,28		60,1	
Pureza =	0,99		0,995	
mg subst.=	78,5	85,8	39250	
mg reagente=	0		39447,2	39,25
Dens. (g/ml)=	0,73		0,785	
Volume (ml)=	0		50,2513	

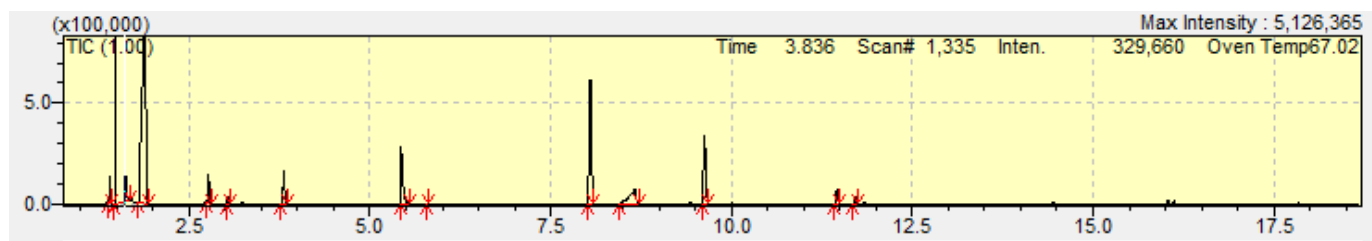
SOLUÇÃO FURFURAL	Teórico	Real
C (mol/L)=	0,150	0,149504
C (mg/kg)=	18028	18012
MM do Furf (g/mol)=	96,08	
Pureza do Furf.=	99%	
Vol. de solução (L)	0,012	
Massa de isoOH (g)=	9,42	9,4290
Massa de Furf 99% (g)=	0,1747	0,1747
Dens. do fur(g/ml)=	1,16	
Dens. do isoOH(g/ml)=	0,7850	
Vol. de Furf 99% (ml)=	0,151	

8.4 Corridas cromatográficas

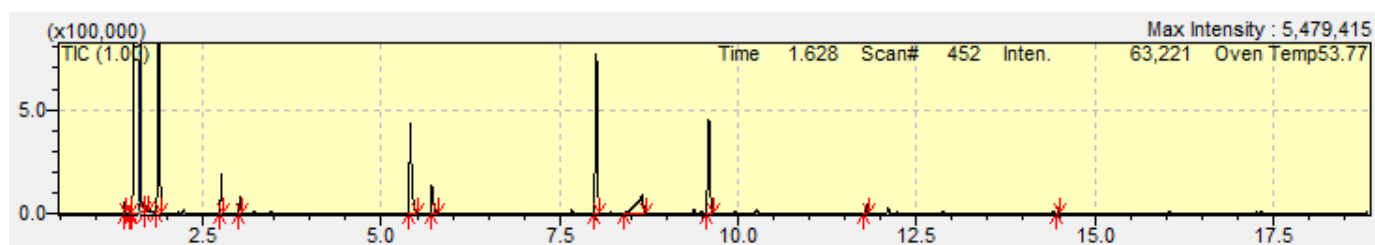
Tabela 13: Tempos de retenção relativos aos compostos.

<i>Tempo de retenção (min)</i>	<i>Composto</i>
3.766	Furfural
4.257	Álcool Furfurílico
5.383	β -angélica latona
5.694	γ -valerolactona
7.988	Decano
8.643	Ácido levulínico
9.571	Levulinato de Isopropila

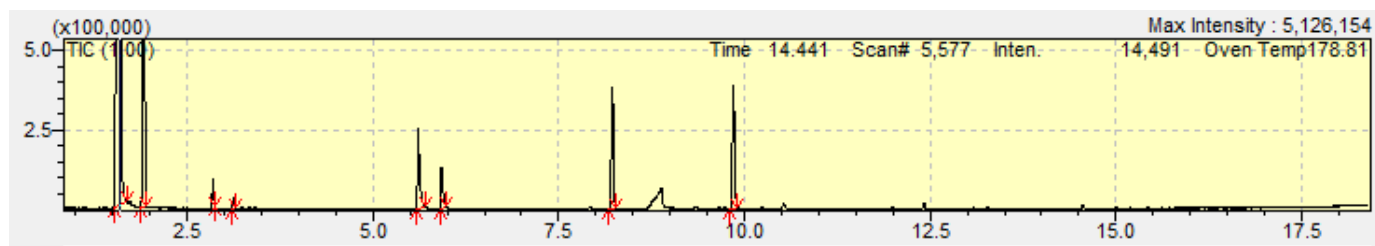
HB-precursora (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



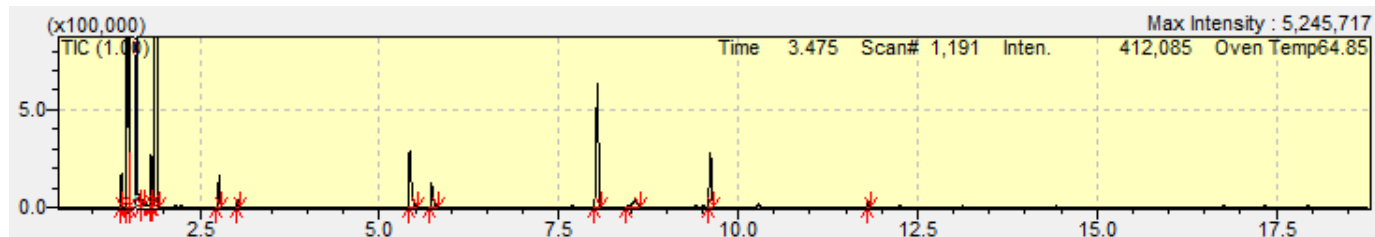
HB-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



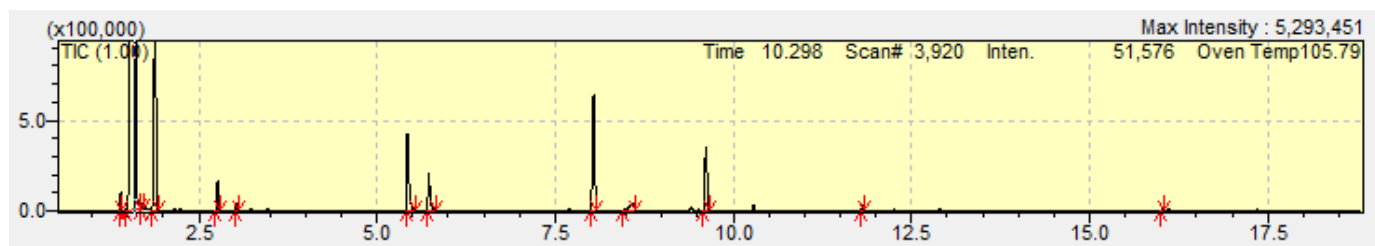
HB-AO(0,01)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



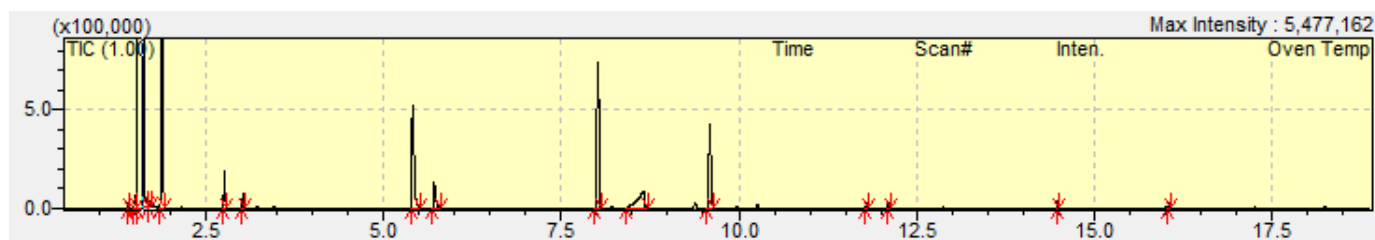
HB-AO(0,05)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



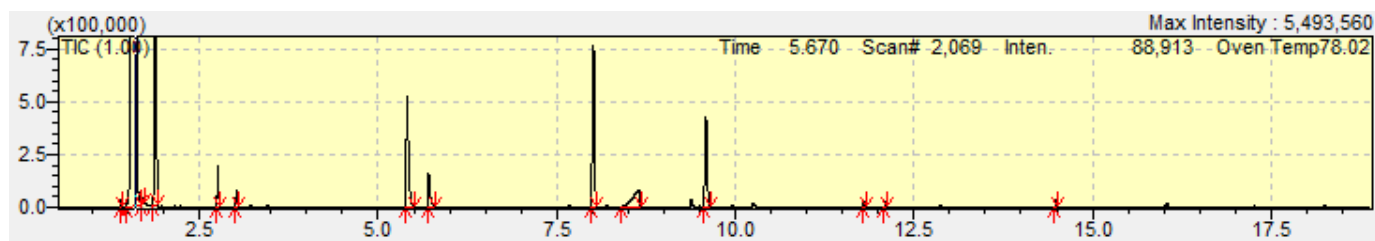
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



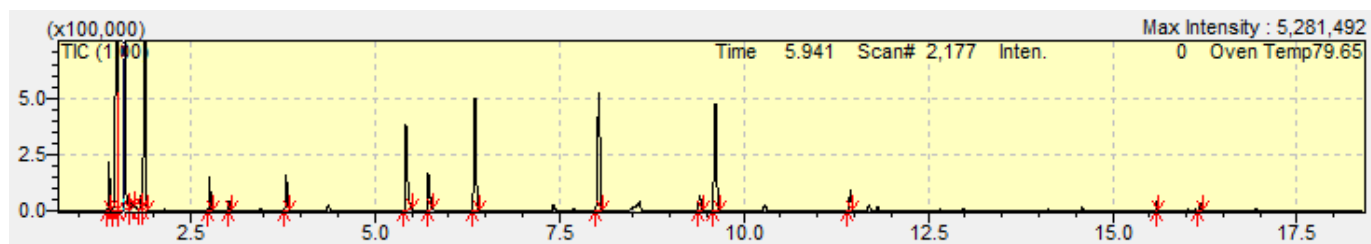
HB-AO(0,1)-Hf(5)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



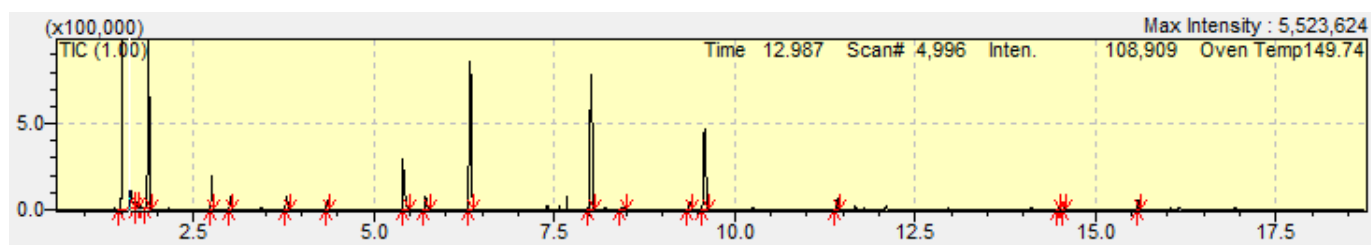
HB-AO(0,1)-Hf(10)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



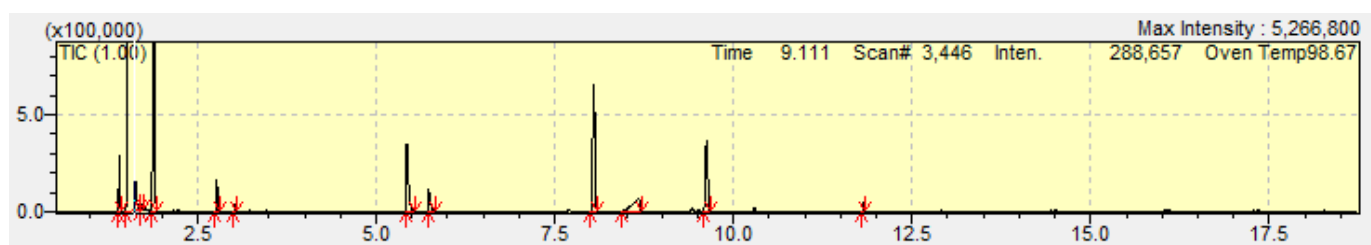
HB-AO(1,0)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



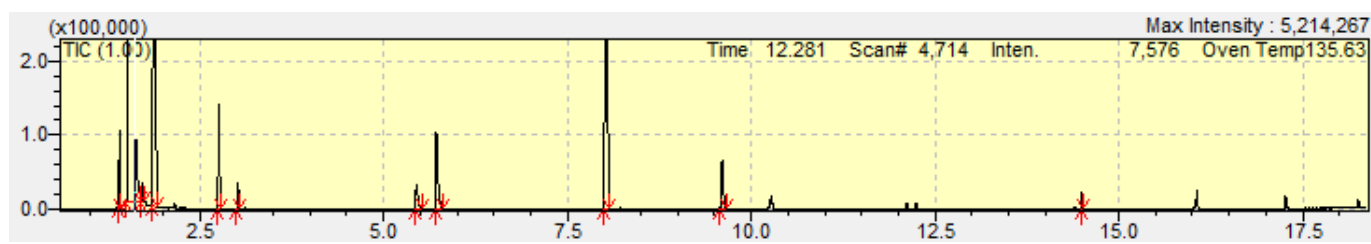
HB-AN(14)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



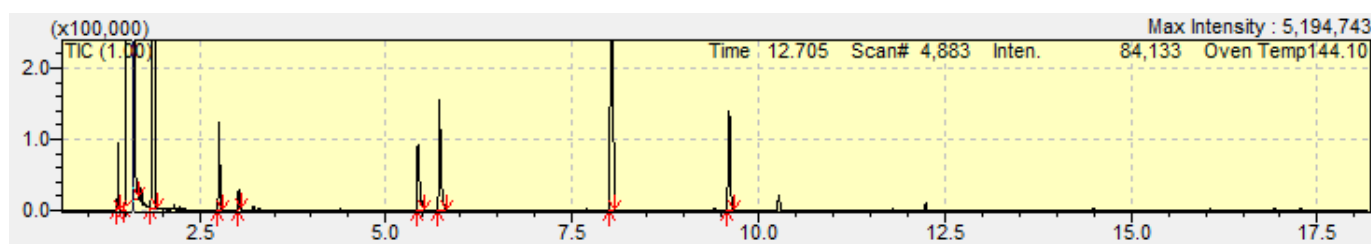
HB-meso-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



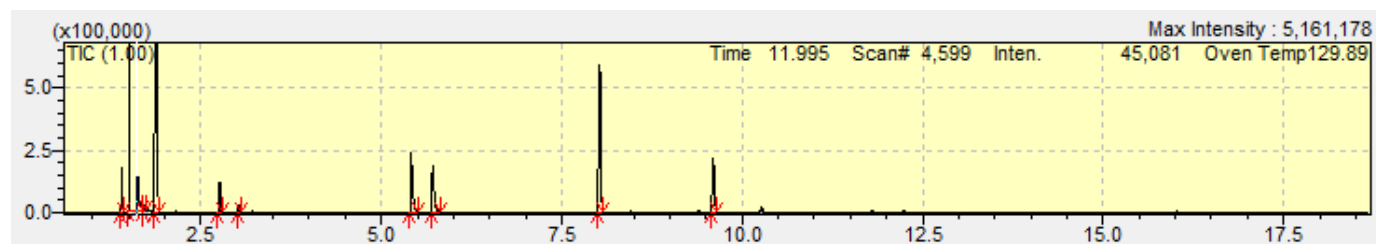
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 25 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



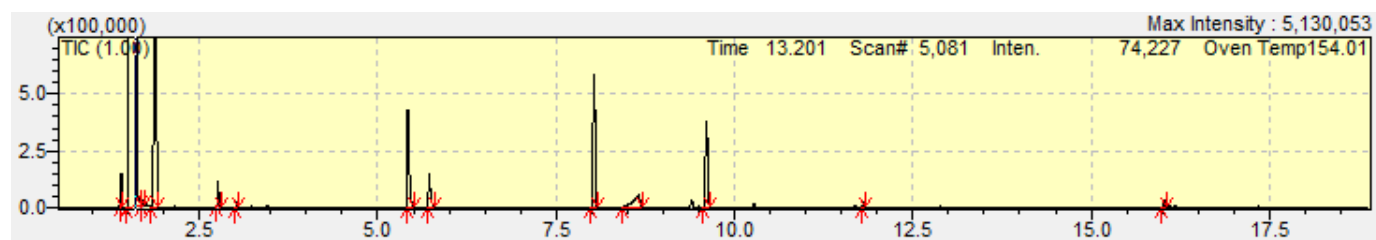
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 50 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



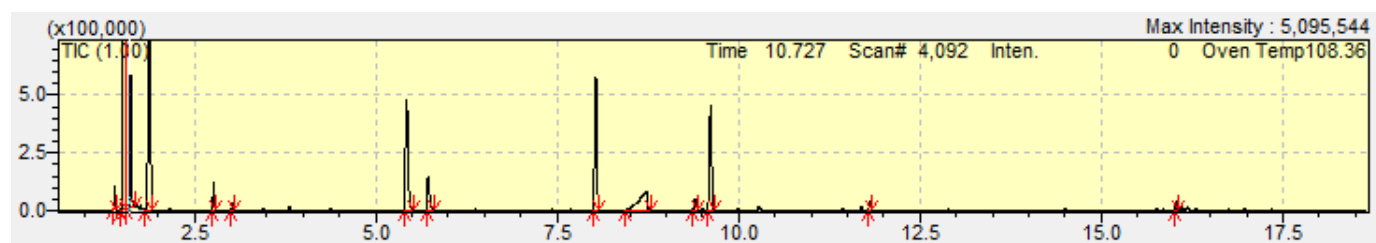
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 100 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



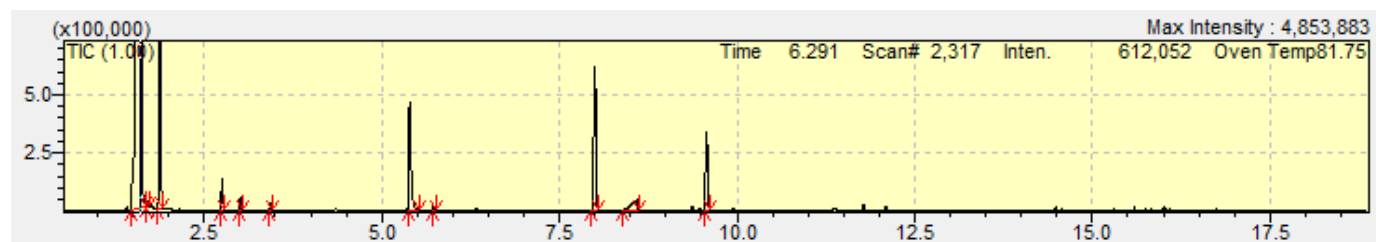
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 200 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



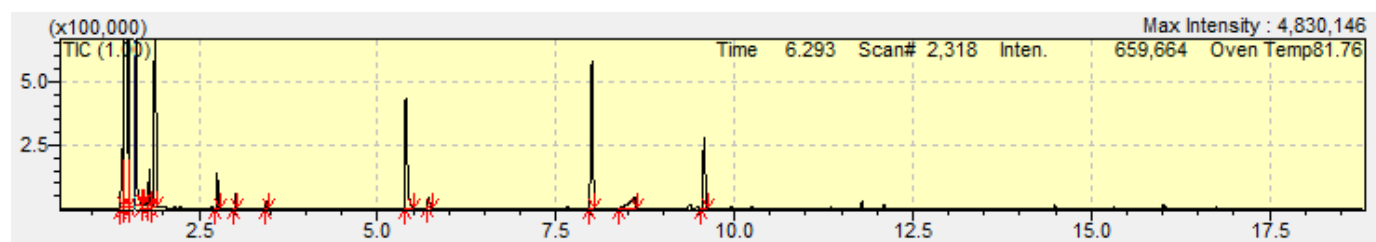
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (120 °C, 5 h, 1,0 mL, 250 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



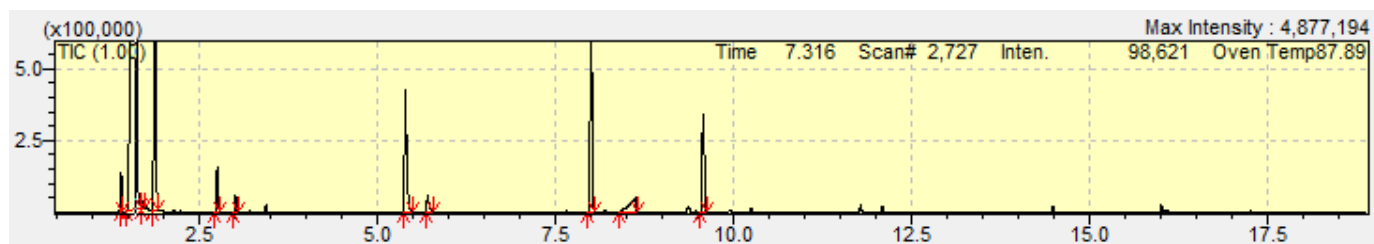
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (90 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



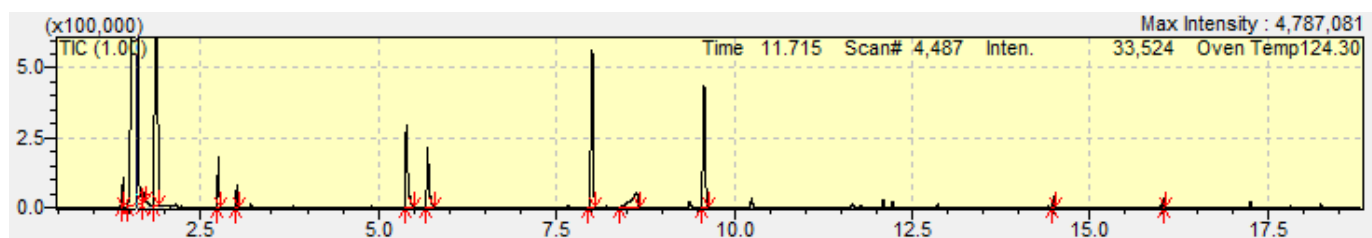
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (100 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



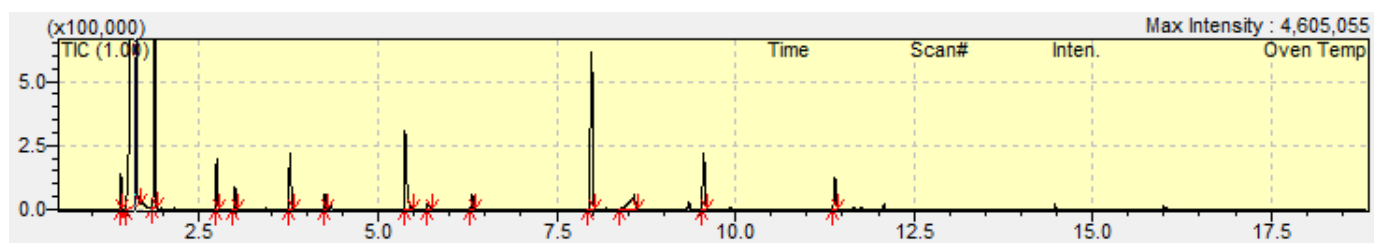
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (110 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



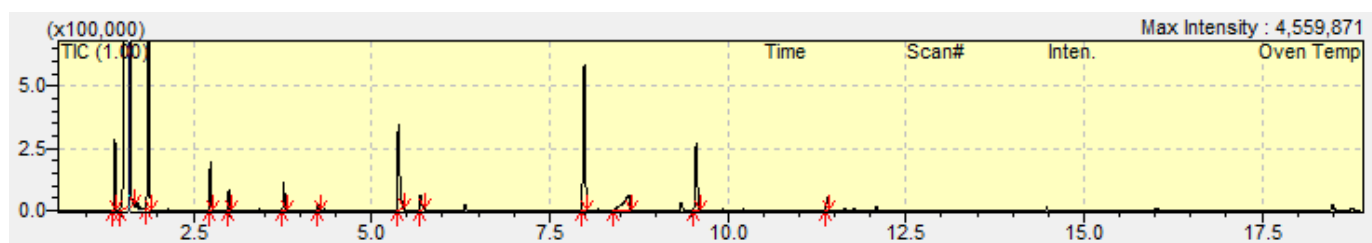
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



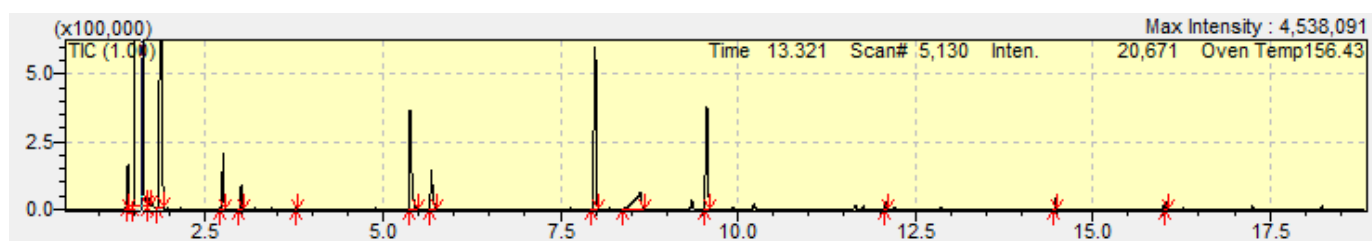
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 0,5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



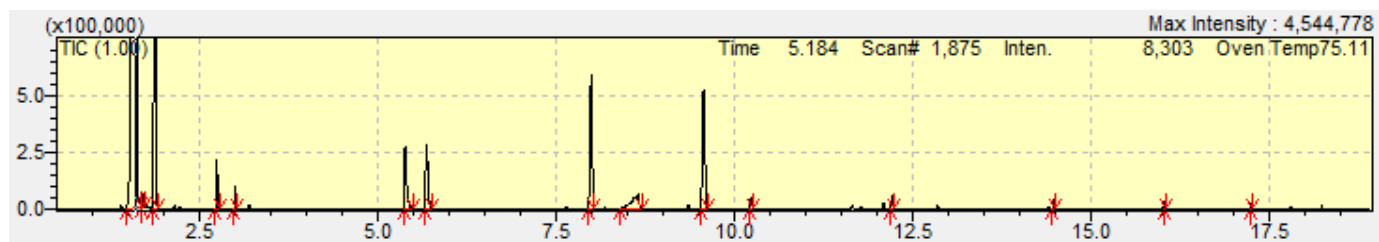
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 1 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



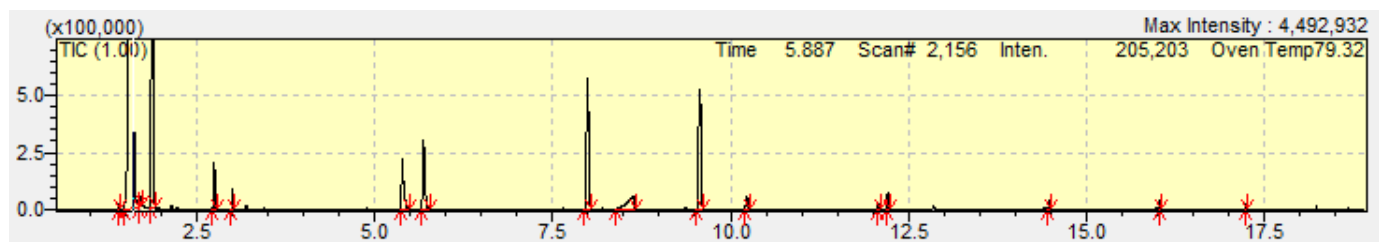
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 2,5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



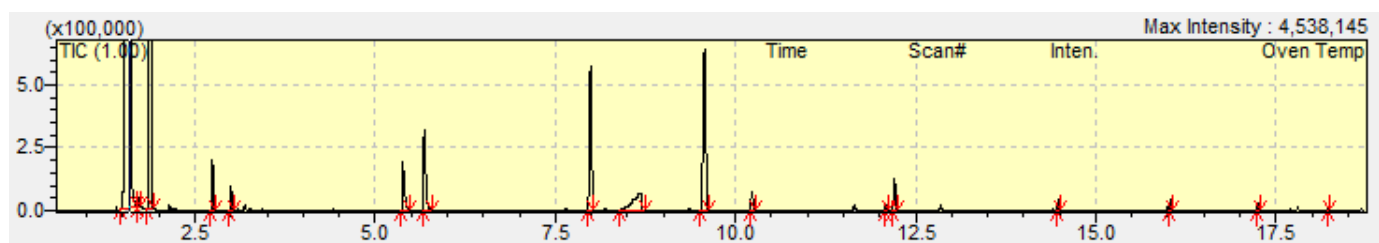
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 10 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



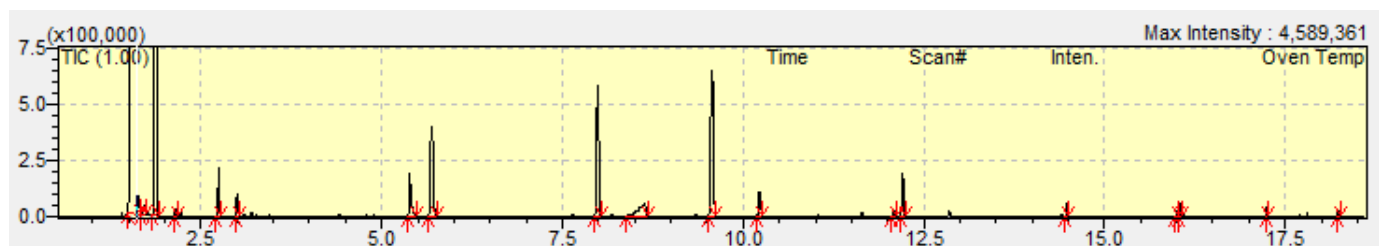
HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 15 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)



HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 20 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)

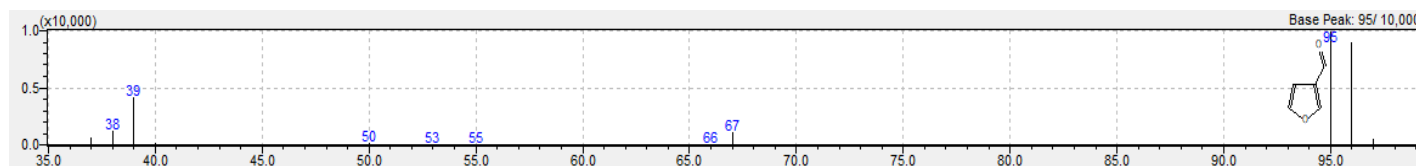


HB-AO(0,1)-Hf(1)-(350) (130 °C, 22,5 h, 1,0 mL, 150 mmol L⁻¹ e 30 mg de cat.)

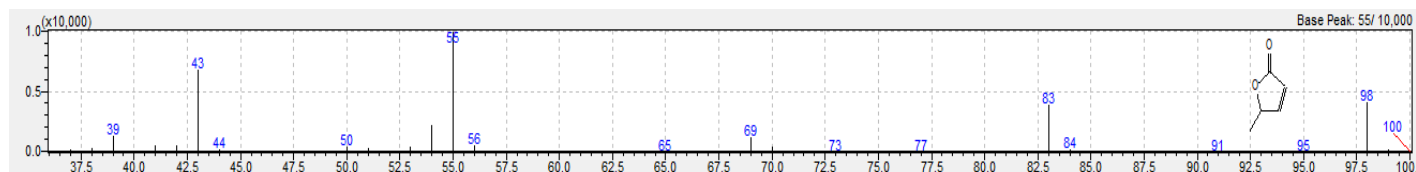


8.5 Padrões cromatográficos e cromatogramas

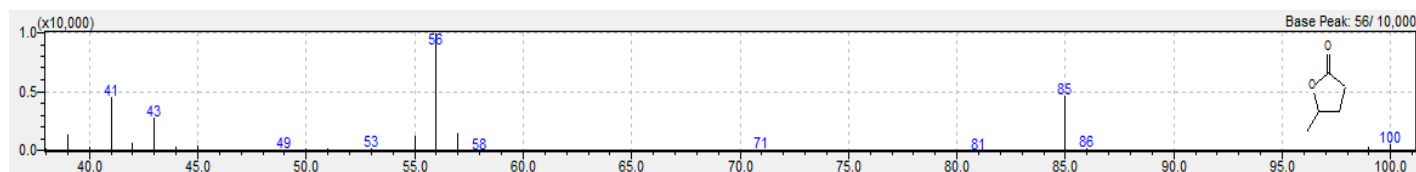
Furfural ($C_5H_4O_2$)



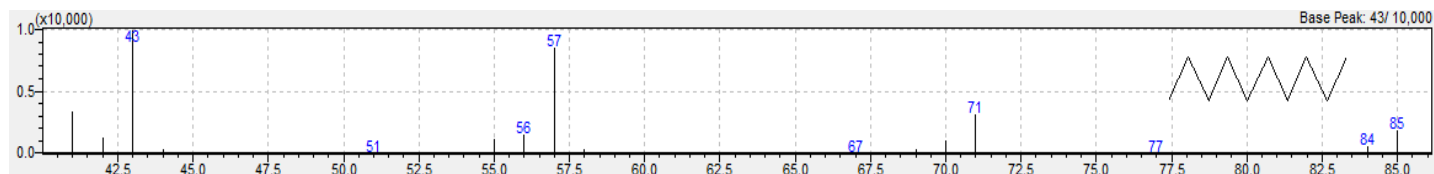
β -angelica latona ($C_5H_6O_2$)



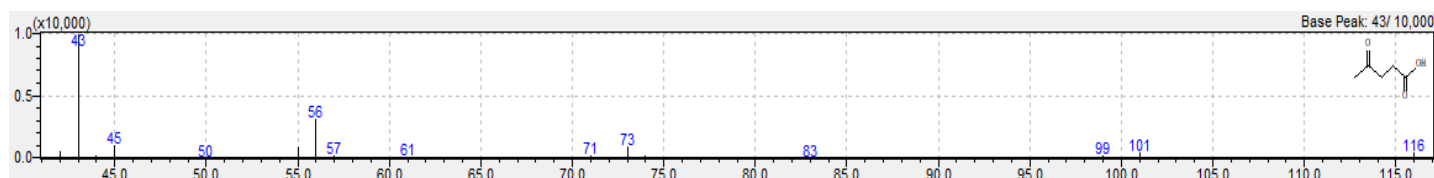
γ -valerolactona ($C_5H_8O_2$)



Decano ($C_{10}H_{22}$)



Ácido levulínico ($C_5H_8O_3$)



Levulinato de isopropila ($C_9H_{16}O_3$)

