



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Conversão de furfural sobre zeólitas (Hf, Al)-ZSM-5
hierárquicas: Controle da relação de sítios ácidos de Lewis
e Brønsted e seu efeito na seletividade a produtos**

Domingos Sérgio Araújo Silva

São Carlos – SP

2021

Conversão de furfural sobre zeólitas (Hf, Al)-ZSM-5 hierárquicas: Controle da relação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted e seu efeito na seletividade a produtos

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González.

São Carlos–SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Domingos Sérgio Araújo Silva, realizada em 29/04/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Profa. Dra. Carolina Guimarães de Souza Lima (UFF)

Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo (UFRN)

Prof. Dr. Marco André Fraga (INT)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos meus pais e irmãos, os quais sempre estiveram a meu lado

Agradecimentos

Primeiramente, aos meus pais e irmãos que, com muito carinho, sempre me apoiaram.

À minha tia Maria e ao meu primo Elias, aos quais tenho grande gratidão.

Ao prof. Ernesto Antonio Urquieta-González pela orientação, ensinamentos, dedicação e paciência nesses últimos seis anos.

Aos membros da banca do exame de acompanhamento de doutorado, Dra. Carolina Guimarães de Souza Lima e prof. Ivo Freitas Teixeira, pelas contribuições dadas.

Aos membros da banca do exame de qualificação de doutorado, Dra. Carolina Guimarães de Souza Lima, prof. Leandro Martins e prof. Marco André Fraga, por terem aceitado avaliar o trabalho e pelas valiosas contribuições.

Aos membros da banca de defesa de doutorado, Dra. Carolina Guimarães de Souza Lima, prof. Antonio Souza de Araujo, prof. Marco André Fraga e ao prof. João Batista Oliveira dos Santos pelas contribuições para a finalização do trabalho.

Agradeço aos amigos William Nova, Edilene Deise, Kele Carvalho, Diógenes Piva, Monize Picinini e Ricardo Passini por todas as discussões e contribuições fornecidas.

Um agradecimento a Lucas Marchini pela ajuda com o isolamento de alguns compostos.

Agradeço também aos amigos Tayane Freitas, Mayara Mondego, Ilma Mondego, Clayane dos Santos e Manoel Aquino pelas importantes discussões e contribuições fornecidas ao longo dos últimos anos.

Agradeço também à GlaxoSmithKline/Reino Unido e FAPESP (bolsa 2014 / 50249-8) e às agências de fomento CNPq e CAPES (Código Financeiro 001) pelo apoio financeiro concedido.

Lista de Abreviaturas

2-DPMF	2-(Di-isopropoximetil)furano
2-IPF	2-(Isopropoximetil)furano
4-HF	4-Hidroxipentanoato de isopropila
A_{Externa}	Área das superfícies externa e de mesoporos
AF	Álcool furfurílico
AFDC	2,5-Furanodicarboxílico
AHP	Ácido 4-hidroxipentanoico
AL	Ácido levulínico
ANOVA	Análise de variância
APDH	Desidratação-hidrogenação em fase aquosa
B	Sítio ácido de Brønsted
BC	Balanco de carbono
BET	Área de superfície pelo método de Brunauer, Emmett e Teller
BHMF	2,5-Bis(hidroximetil) furano
BJH	Método de distribuição de poros de Barrett, Joyner e Halenda
C_B	Concentração dos sítios ácidos de Brønsted
CC	Condições Críticas (condições ótimas)
C_L	Concentração dos sítios ácidos de Lewis
CMF	5-(Clorometil)furfural
CR	Cristalinidade relativa
D_C	Diâmetro cinético
df	Graus de liberdade
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DLaTGS	Sulfato de triglicina dopado com L-alanina e deutério
DoE	Departamento de Energia dos EUA
DRIFTS	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa
DRS-UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
F	Distribuição F (estatística)
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Fur	Furfural
GC-MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa
GVL	γ -Valerolactona
HMF	5-(Hidroxi metil)furfural
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IZA	<i>The international zeolite association</i>
L	Sítio ácido de Lewis
LHSV	Velocidade espacial horária líquida
LI	Levulinato de isopropila
LM	Levulinato de metila
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
MCT	Telureto de cádmio e mercúrio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	Estrutura metalorgânica
MPV	Hidrogenação por transferência de Meerwein-Ponndorf-Verley
MS	Quadrados médios
P	Pressão
p	Probabilidade
PBT	Tereftalato de polibutileno
P_c	Pressão crítica
PET	Tereftalato de polietileno
PTFE	Politetrafluoretileno
R²	Coeficiente de determinação
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Seletividade
SS	Soma dos quadrados
T_c	Temperatura crítica
TDO	Desoxigenação térmica
THF	Tetrahidrofurano
V_{Meso}	Volume de mesoporos
V_{Micro}	Volume de microporos
V_{Total}	Volume total
X	Conversão
Y	Rendimento

α-AgL	α -Angélica lactona
β-AgL	β -Angélica lactona
ϵ_B	Coeficiente de extinção integrado ($\sim 1540\text{ cm}^{-1}$) referente à piridina protonada em sítios ácidos de Brønsted
ϵ_L	Coeficiente de extinção integrado ($\sim 1450\text{ cm}^{-1}$) referente à piridina coordenada em sítios ácidos de Lewis

Resumo

Processos catalíticos *one-pot* a partir de reações em série utilizando catalisadores heterogêneos ácidos têm sido uma estratégia promissora para a valorização de moléculas-plataforma oriundas da biomassa lignocelulósica, tais como a transformação do furfural (Fur) a γ -valerolactona (GVL), ácido levulínico (AL), ésteres levulinatos, angélicas lactonas etc., as quais podem ser empregadas para a produção de biocombustíveis e aditivos, solventes “verdes” e intermediários químicos. Dentre os catalisadores utilizados nesses processos, zeólitas com acidez de Lewis (L) e Brønsted (B) têm apresentado atividades notáveis para acoplamentos de reações de hidrogenação por transferência de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), hidrólise/alcoólise e lactonização, as quais são rotas de síntese usadas na conversão de moléculas derivadas da lignocelulose. Entretanto, na conversão do Fur, ainda há limitações a serem superadas, tais como o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais seletivos e com sítios mais ativos e acessíveis capazes de executar as etapas de hidrogenação por MPV e hidrólise/alcoólise. Para as reações de hidrogenação por transferência MPV, zeólitas com metais tetravalentes incorporados (Ti, Sn, Zr e Hf) têm exibido atividades elevadas, sendo que dentre elas, as contendo Hf estão entre as mais ativas. Nesse contexto, este trabalho propõe desenvolver zeólitas ZSM-5 hierárquicas contendo sítios ácidos de L gerados por Hf e sítios de B para serem empregadas como catalisadores para a conversão do Fur na presença de 2-propanol a produtos mais valiosos. Para esse propósito, zeólitas ZSM-5 hierárquicas com acidez de L e B foram preparadas por estratégias pós-síntese de dessilicalização, desaluminização e incorporação em fase líquida de cátions Hf^{4+} . Análises de DRX, DRS-UV-Vis, fisissorção de N_2 e FTIR *in situ* com piridina adsorvida comprovaram que os métodos de síntese empregados permitiram obter zeólitas ZSM-5 micro-mesoporosas com ambos os tipos de sítios. Nos testes catalíticos, as zeólitas hierárquicas foram capazes de catalisar a conversão em série do Fur, gerando, principalmente, produtos como GVL, AL, levulinato de isopropila (LI), β -angélica lactona (β -AgL) e 2-(isopropoximetil)furano (2-IPF). A distribuição desses produtos foi bastante afetada pelas propriedades texturais e ácidas dos materiais. O controle da relação de B/L se mostrou essencial na obtenção de catalisadores mais eficientes. Para fazer esse controle, diferentes estratégias foram utilizadas, tais como tratamentos térmicos, mudanças no grau de incorporação do cátion metálico e misturas físicas de sólidos com acidez de L ou B. Para zeólitas (Hf, Al)-ZSM-5 mesoporosas tratadas termicamente, a seletividade a GVL diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação do catalisador, sendo que até 450 °C sua seletividade se manteve constante. O ajuste da relação B/L obtido com a mudança nas propriedades texturais da zeólita e posterior inserção de Hf permitiu alterar a acessibilidade do precursor do cátion metálico e seu grau de incorporação, resultando em catalisadores com diferentes atividades e seletividades. Misturas físicas de zeólitas hierárquicas protônicas com HfO_2 também se mostraram promissoras para o controle da relação B/L de maneira mais simples e rápida. Empregando-se 30 mg de uma zeólita (Hf, Al)-ZSM-5 micro-mesoporosa contendo 1,53 μmol de L e 4,14 μmol de B, foi possível converter cerca de 200 μmol do Fur após 40 h de reação a 120 °C, obtendo-se rendimentos a GVL e LI de 35 e 23%, respectivamente. Testes catalíticos variando as condições reacionais permitiram verificar que os rendimentos e seletividades a produtos de interesse para os setores de biocombustíveis e intermediários químicos como a GVL e LI podem ser melhorados com o aumento da temperatura reacional, massa de catalisador e ajuste da relação B/L. Além disso, testes de reuso de catalisador mostraram que a zeólita ZSM-5 micro-mesoporosa com sítios ácidos de B e L gerados por Hf manteve sua atividade catalítica até, pelo menos, quatro ciclos reacionais consecutivos. De modo geral, as estratégias apresentadas se mostraram promissoras para o desenvolvimento de potenciais catalisadores para as reações de transformação de moléculas furânicas em produtos de alto valor para a sociedade, tais como biocombustíveis, aditivos e intermediários químicos.

Palavras-Chave: Zeólita; ZSM-5; Sítios ácidos de Lewis e Brønsted; Catálise heterogênea; Conversão de furfural; moléculas-plataforma; Biomassa lignocelulósica.

Abstract

One-pot catalytic processes using heterogeneous acid catalysts have been a promising strategy for the valorization of platform molecules from lignocellulosic biomass, such as the transformation of furfural (Fur) to γ -valerolactone (GVL), levulinic acid (AL), levulinate esters, angelic lactones, etc., which can be used for the production of biofuels and additives, "green" solvents and chemical intermediates. Among the catalysts used in these processes, zeolites with Lewis acidity (L) and Brønsted (B) have demonstrated remarkable activities for coupling reactions by Meerwein Ponndorf-Verley transfer hydrogenation (MPV), hydrolysis/alcoholysis and lactonization, which are routes of synthesis used in the conversion of molecules derived from lignocellulosic biomass. However, in the conversion of Fu, there are still limitations to be overcome, such as the development of more selective heterogeneous catalysts and with more active and accessible sites capable of performing the stages of hydrogenation by MPV and hydrolysis/alcoholysis. For MPV transfer hydrogenation reactions, zeolites with incorporated tetravalent metals (Ti, Sn, Zr, and Hf) have shown high activities, with those Hf-incorporated being the most active. In this context, this work proposes to develop hierarchical ZSM-5 zeolites containing L acid sites generated by Hf and B acid sites to be used as catalysts for the conversion of Fur in the presence of 2-propanol to more valuable products. For this purpose, hierarchical ZSM-5 zeolites with acidity of L and B were prepared by post-synthesis strategies of desilication, dealumination, and incorporation in liquid phase of Hf⁴⁺ cations. Analyses from XRD, DRS-UV-Vis, N₂ physisorption, and FTIR *in situ* with adsorbed pyridine proved that the synthesis methods employed are capable to obtain micro-mesoporous ZSM-5 zeolites with both types of acid sites. In the catalytic tests, the hierarchical zeolites were able to catalyze the Fur conversion by in series reactions, generating mainly products such as GVL, AL, isopropyl levulinate (LI), β -angelic lactone (β -AgL), and 2-(isopropoxymethyl)furan (2-IPF). The distribution of these products was strongly affected by the textural and acidic properties of the materials. The control of the B/L ratio proved to be essential in obtaining more efficient catalysts. To make this control, different strategies were used, such as heat treatments, changes in the degree of incorporation of the metallic cation, and physical mixtures of solids with L or B acidity. For the thermally treated mesoporous zeolites (Hf, Al)-ZSM-5, the selectivity to GVL decreased with the increase of the calcination temperature of the catalyst, and up to 450 °C its selectivity remained constant. The adjustment of the B/L ratio obtained with the change in the textural properties of the zeolite and subsequent insertion of Hf allowed changing the accessibility of the precursor of the metallic cation and its degree of incorporation, resulting in catalysts with different activities and selectivities. Physical mixtures of protonic hierarchical zeolites with HfO₂ were also efficient for controlling the B/L ratio in a simpler and faster way. Using 30 mg of a micro-mesoporous zeolite (Hf, Al)-ZSM-5 containing 1.53 μ mol of L and 4.14 μ mol of B, it was possible to convert about 200 μ mol of Fur after 40 h of reaction at 120 °C, obtaining GVL and LI yields of 35 and 23%, respectively. Catalytic tests varying the reaction conditions allowed to verify that the yields and selectivities to products of interest for the sectors of biofuels and chemical intermediates such as GVL and LI can be improved with the increase of the reaction temperature, catalyst mass and adjustment of the B/L ratio. In addition, catalyst reuse tests showed that the micro-mesoporous ZSM-5 zeolite having B and L sites generated by Hf maintained its catalytic activity until at least four consecutive reaction cycles. In general, the strategies presented were promising for the development of potential catalysts for the reactions of transformation of furan molecules into highly demanded products, such as biofuels, additives and chemical intermediates.

Keywords: Zeolite; ZSM-5; Lewis and Brønsted acid sites; Heterogeneous catalysis; Furfural conversion; Platform molecules; Lignocellulosic biomass.

Lista de Figuras

Figura 1-1: Reações consecutivas para a produção de bioprodutos derivados do furfural usando combinação de ácidos de L e B.	23
Figura 1-2: Possível mecanismo de reações MPV via transferência direta de hidrogênio em um par ácido-base.	24
Figura 1-3: Esquema da incorporação de íons metálicos M^{4+} em estruturas zeolíticas.	26
Figura 2-1: Processos representativos de conversão de biomassa em produtos químicos e combustíveis.	29
Figura 2-2: Os principais componentes e estrutura da lignocelulose.	30
Figura 2-3: Alguns compostos aromáticos representativos obtido a partir da lignina.	32
Figura 2-4: Moléculas-plataforma de base biológica propostas por Bozell e Petersen (2010).	35
Figura 2-5: Produtos derivados do furfural, obtidos por hidrogenação (em verde), oxidação (em vermelho), cianação e outros processos (em azul).	36
Figura 2-6: Derivados do álcool furfurílico.	37
Figura 2-7: Rotas de conversão de GVL em combustíveis, aditivos e produtos químicos.	38
Figura 2-8: Conversão de glicose a HMF e ácido levulínico.	39
Figura 2-9: Derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFDC).	40
Figura 2-10: Derivados do ácido levulínico.	41
Figura 2-11: Rotas derivadas de fósseis e bioderivadas para acrilato de etila.	43
Figura 2-12: Classificação das biorrefinarias.	44
Figura 2-13: Estruturas das cinco principais zeólitas produzidas em maior quantidade para aplicação no campo da catálise.	47
Figura 2-14: Panorama das diferentes aplicações de zeólitas em processos químicos.	48
Figura 2-15: Representação esquemática dos três tipos de seletividade de formas.	50
Figura 2-16: Representação esquemática de diferentes tipos de grupos hidroxilas e sítios ácidos em zeólitas.	52
Figura 2-17: Representação esquemática da desidroxilação de sítios ácidos em zeólitas.	53
Figura 2-18: Sítios ácidos de L em zeólitas gerados por substituição isomórfica de Si por M^{4+} (a) e a partir de cátions de compensação de carga (b).	55
Figura 2-19: Sistemas hierárquicos com poros interconectados.	58
Figura 2-20: Esquema da desaluminização de zeólitas em meio ácido gerando as vacâncias T.	60
Figura 2-21: Representação esquemática da hidrólise do silício de estruturas zeolíticas em solução aquosa alcalina.	61

Figura 2-22: Esquema da influência do teor de Al no tratamento de dessilicalização da zeólita ZSM-5 em solução de NaOH.	62
Figura 2-23: Estrutura da zeólita ZSM-5. Poros sinusoidais (a) e retos (b); (c) Interseções dos poros; (d) Projeção da estrutura completa abaixo dos poros retos.	63
Figura 2-24: Esquema das possíveis reações envolvidas na conversão do Fur na presença de 2-propanol usando combinações de catalisadores ácidos de L e B. AHP: Ácido 4-hidroxipentanoico; 4-HP: 4-hidroxipentanoato de isopropila.	64
Figura 4-1: Esquema de realização de testes catalíticos.	82
Figura 5-1: Difratomogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na sua forma sódica.	86
Figura 5-2: Efeito das condições de dessilicalização na CR da zeólita ZSM-5.	86
Figura 5-3: Isoterma de fisissorção de N ₂ a -196 °C e distribuição de tamanho de poros BJH calculada na adsorção (inserida) para a zeólita ZSM-5 precursora na sua forma sódica.	89
Figura 5-4: Isotermas de fisissorção de N ₂ (-196 °C) das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na sua forma sódica.	90
Figura 5-5: Distribuições de tamanho de poros das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na forma sódica calculadas pelo modelo BJH aplicado à curva de adsorção.	91
Figura 5-6: Influência das condições de dessilicalização nas propriedades texturais. Legenda: 65 °C (em vermelho); 75 °C (em verde); 65 °C (em azul).	93
Figura 5-7: Gráfico de Pareto. V _{Micro} (a); V _{Meso} (b); V _{Total} (c); A _{Externa} (d). L= efeito principal linear; Q = efeito principal quadrático.	95
Figura 5-8: Gráficos de superfície de resposta obtidos para a zeólita ZSM-5 tratada com NaOH em diferentes condições. Influência das condições de tratamento nos volumes de microporos (a) e de mesoporos (b) e na área externa (c).	96
Figura 5-9: Gráficos de superfície de resposta obtidos para a zeólita ZSM-5 tratada com NaOH em diferentes condições. Influência das condições de tratamento nos volumes de microporos (a) e de mesoporos (b) e na área externa (c).	97
Figura 5-10: (a) Difratomogramas de raios X; (b) espectros de FTIR; e (c) isotermas de fisissorção de N ₂ (-196 °C) das zeólitas HZSM-5 tratadas em diferentes temperaturas.	99
Figura 5-11: (a) Espectros de DRIFTS da região de estiramento da O-H coletados a 200 °C após pré-tratamento a 350 °C por 1 h; (b) espectros de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas.	101

Figura 5-12: (a) Concentrações e (b) razão dos sítios ácidos de L e B em função da temperatura de calcinação para as zeólitas HZSM-5.....	101
Figura 5-13: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, 120 °C por 5 h.	103
Figura 5-14: Esquema das possíveis reações envolvidas na transformação do Fur na presença de 2-propanol usando uma combinação de ácidos de L e B. AHP: Ácido 4-hidroxipentanoico; 4-HP: 4-hidroxipentanoato de isopropila.	104
Figura 5-15: Sítios ácidos de L: (a) Fechado; (b) Aberto.....	106
Figura 5-16: (a) Perfis de difração de raios X e (b) espectros de FTIR das vibrações da estrutura das zeólitas mesoporosas nas formas sódica e protônica (após desaluminização com ácido oxálico, 1 mol/L), e das amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas. (c) Espectros de DRFITS coletados a 200 °C da região dos grupos hidroxila das zeólitas ZSM-5 contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas após pré-tratamento para remoção de água a 350 °C por 1 h.	107
Figura 5-17: Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuições de tamanho de poros BJH (inserida) para as zeólitas ZSM-5 micro-mesoporosas nas formas sódica e protônica, e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.....	110
Figura 5-18: (a) Espectros de DRIFTS com piridina adsorvida (b) relação entre as concentrações C _B /C _L para a zeólita HZ-p15_1 mesoporosa e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.	111
Figura 5-19: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas ZSM-5 mesoporosas contendo sítios ácidos de L e B calcinadas em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.	113
Figura 5-20: Avaliação de catalisadores na isoconversão (~72%). (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas ZSM-5 mesoporosas contendo sítios ácidos de L e B calcinadas em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h. Massas utilizadas de catalisador: Hf-350 (27,5 mg), Hf-450 (30 mg), Hf-550 (30 mg), Hf-650 (30 mg), Hf-750 (28,7 mg).	114
Figura 5-21: Difrátogramas de raios X das zeólitas HZSM-5 contendo Hf com diferentes graus de mesoporosidade. As amostras com terminação “sc” não foram calcinadas. ...	117

Figura 5-22: Espectros de FTIR das zeólitas HZSM-5 contendo Hf com diferentes graus de mesoporosidade.	118
Figura 5-23: Ânion complexo do trisoxalato aluminato.....	119
Figura 5-24: Espectros de DRS-UV-Vis das zeólitas HZSM-5 contendo Hf com diferentes graus de mesoporosidade e para HfO ₂	120
Figura 5-25: Isotermas de fisissorção de N ₂ a -196 °C (a e b) e distribuições de tamanho de poros (BJH na adsorção) (c e d) para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.	121
Figura 5-26: (a) Espectros de FTIR no modo de transmissão da região de estiramento da O-H coletados a 200 °C para as amostras pré-tratadas a 350 °C; (b) e com piridina adsorvida para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.	123
Figura 5-27: Concentrações e razão B/L; e relação da A _{Externa} com os sítios ácidos para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.....	124
Figura 5-28: Esquema representativo da incorporação do isopropóxido de háfnio em superfícies com baixa (a) e alta (b) geração de mesoporosidade e área externa.....	125
Figura 5-29: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β-AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μmol de Fur em 1000 μL de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.....	126
Figura 5-30: (a) Rendimento e concentração de sítios de L (C _L) em função da A _{Externa} para as amostras contendo Hf; (a) Rendimento em função da densidade superficial de sítios de L (μmol/m ²) para as amostras Hf-p7, p16 e p15.....	127
Figura 5-31: Difrátogramas de raios X das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores de Hf ⁴⁺ e para o HfO ₂ sintetizado e para um padrão de referência da fase monoclinica HfO ₂	129
Figura 5-32: (a) Espectros de FTIR e de (b) DRS-UV-Vis das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO ₂	129
Figura 5-33: Isotermas de fisissorção de N ₂ (a e b) e distribuições de tamanho de poros (BJH na adsorção) (c e d) das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO ₂	131
Figura 5-34: (a) Espectros de FTIR no modo de transmissão da região de estiramento da O-H coletados a 200 °C para as amostras pré-tratadas a 350 °C; e (b) com piridina	

adsorvida para as zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO ₂	132
Figura 5-35: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β-AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO ₂ . Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μmol de Fur em 1000 μL de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.....	134
Figura 5-36: Esquema das possíveis reações envolvidas na conversão do AF.	135
Figura 5-37: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a AF, β-AgL, GVL, 2-IPF, LI e 2-DPMF para as misturas físicas das zeólitas HZSM-5 e HZ-p15 com o HfO ₂ . Condições reacionais: 200 μmol de Fur em 1000 μL de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.	136
Figura 5-38: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β-AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF em função da razão B/L de misturas físicas das amostras HZ-p15 (B) e HfO ₂ (L). Condições reacionais: 200 μmol de Fur em 1000 μL de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.....	137
Figura 5-39: Rendimento à GVL em função da concentração dos sítios de L. Condições reacionais: 200 μmol de Fur em 1000 μL de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.....	137
Figura 5-40: Efeito do tempo reacional na (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β-AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para a amostra Hf-1. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μmol de Fur em 1000 μL de 2-propanol, a 120 °C.....	139
Figura 5-41: (a) Difrátogramas de raios X; (b) espectros de FTIR; e (c) isotermas de fisissorção de N ₂ a -196 °C da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras.....	141
Figura 5-42: (a) Espectros de FTIR coletados a 200 °C no modo de transmissão da região de estiramento da hidroxila; e (b) espectros com piridina adsorvida da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras. a: HZ (2TI); b: HZ-p15(2TI); c: 10Hf-HZ-p15(2TI).	142
Figura 5-43: Efeitos das condições reacionais na conversão do Fur na presença de 2-propanol e rendimento a β-AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para a zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa após 24 h de reação. (a) Temperatura de reação, condições: n _{Fur} = 100 μmol, V _{2-propanol} = 1 mL, m _{cat.} = 30 mg; (b) concentração de Fur, condições: V _{2-propanol} = 1 mL, m _{cat.} = 30 mg, T = 120 °C; (c) volume de 2-propanol, condições: n _{Fur} = 100 μmol; m _{cat.} = 30 mg; T = 120 °C; (d) massa de catalisador, condições: n _{Fur} = 100 μmol, V _{2-propanol} = 1 mL, T = 120 °C.	144

Figura 5-44: Testes de reuso para a zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 100 μ mol de Fur, 1000 μ L de 2-propanol, 120 $^{\circ}$ C após 24 h.....	144
Figura 5-45: Análise termogravimétrica da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) antes (a) e após o 4 ^o ciclo de reação (b).	145
Figura A-1: Cromatograma típico de uma mistura reacional.....	170
Figura A-2: Espectros de massa (Intensidade relativa x m/z) de compostos identificados na mistura reacional e do padrão interno (n-decano).	170
Figura A-3: Curvas analíticas (concentração em mmol/L) para o furfural, álcool furfurílico, γ -valerolactona e ácido levulínico. Decano foi usado como padrão interno (pi).172	172
Figura A-4: Cromatograma da mistura reacional contendo o Fur, 2-DPMF e o padrão interno.	173
Figura A-5: Fatores de resposta para o acetal 2-DPMF e do éter 2-IPF estimados a partir de balanço de massa. Decano foi usado como padrão interno (pi).	173

Lista de Tabelas

Tabela 2-1: Características estruturais das cinco principais zeólitas aplicadas como catalisadores.....	48
Tabela 5-1: Propriedades texturais e CR das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na sua forma sódica em diferentes condições de síntese.....	88
Tabela 5-2: Análise de variância (ANOVA) para propriedades texturais.....	94
Tabela 5-3: Condições de máximo ou mínimo obtidas no planejamento experimental.....	94
Tabela 5-4: Propriedades texturais para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas.....	98
Tabela 5-5: Concentração de sítios ácidos para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas.....	102
Tabela 5-6: Propriedades críticas e diâmetros cinéticos.....	105
Tabela 5-7: Propriedades texturais para as zeólitas ZSM-5 micro-mesoporosas nas formas sódica e protônica (após desaluminização com ácido oxálico), e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.	109
Tabela 5-8: Propriedades ácidas das zeólitas HZ-p15_1 micro-mesoporosa precursora e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.	112
Tabela 5-9: Propriedades texturais das zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.	122
Tabela 5-10: Propriedades ácidas das zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade precursoras e incorporadas com Hf.	123
Tabela 5-11: Razões molares elementares determinadas por análises de EDS para as zeólitas HZSM-5 mesoporosas contendo Hf.	124
Tabela 5-12: Propriedades texturais das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO ₂	130
Tabela 5-13: Propriedades ácidas das zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO ₂	133
Tabela 5-14: Razões molares elementares determinadas por análises de EDS.....	133
Tabela 5-15: Propriedades texturais da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras.....	141
Tabela 5-16: Propriedades ácidas da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras.....	142

Sumário

Agradecimentos.....	iv
Lista de Abreviaturas.....	v
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xvi
1 Introdução.....	21
2 Estado da arte.....	28
2.1 Sustentabilidade e valorização da biomassa lignocelulósica.....	28
2.2 Composição da biomassa lignocelulósica e seu fracionamento.....	29
2.3 Processamento da Biomassa a Moléculas-Plataforma.....	32
2.4 Moléculas-Plataforma.....	34
2.5 Biorrefinaria.....	41
2.6 Classificação das biorrefinarias.....	44
2.7 Zeólitas: Definição e propriedades.....	45
2.7.1 Seletividade de forma.....	48
2.7.2 Acidez em zeólitas.....	50
2.8 Geração de acidez de Lewis por inserção de heteroátomos.....	54
2.9 Zeólitas hierárquicas.....	56
2.9.1 Zeólitas mesoporosas formadas por tratamentos pós-síntese.....	59
2.9.2 Zeólita ZSM-5.....	62
2.10 Conversão do furfural sobre catalisadores heterogêneos.....	63
2.10.1 Álcool Furfurílico.....	64
2.10.2 Ácido Levulínico.....	67
2.10.3 Ésteres Levulinatos.....	70
2.10.4 Γ -Valerolactona.....	72
3 Objetivos.....	76
3.1 Geral.....	76
3.2 Específicos.....	76
4 Parte experimental.....	78
4.1 Preparação dos catalisadores.....	78
4.2 Caracterização.....	79
4.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	79
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/EDS.....	79

4.2.3	Fisissorção de N ₂	79
4.2.4	Análises de FTIR	80
4.2.5	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-Vis)	81
4.3	Avaliação catalítica	81
4.3.1	Testes de reuso	83
5	Resultados e discussão	85
5.1	Dessilicalização e planejamento experimental	85
5.1.1	Difratometria de raios X	85
5.1.2	Propriedades texturais e otimização das condições de síntese para a geração de mesoporos	87
5.1.3	Planejamento experimental e efeitos das variáveis do tratamento alcalino nas propriedades texturais	91
5.2	Influência do tratamento térmico nas propriedades ácidas e catalíticas da HZSM-5	98
5.2.1	Propriedades cristalinas e texturais	98
5.2.2	Análise de grupos hidroxila, quantificação e natureza dos sítios ácidos	99
5.2.3	Avaliação catalítica	102
5.3	Zeólitas HZSM-5 hierárquicas contendo Hf: Impacto do tratamento térmico nas propriedades ácidas, texturais e na atividade catalítica	106
5.3.1	Propriedades cristalinas e espectroscópicas	107
5.3.2	Propriedades texturais	109
5.3.3	Propriedades ácidas	110
5.3.4	Avaliação catalítica	112
5.4	Controle da razão C _B /C _L por incorporação de Hf em zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade	116
5.4.1	Propriedades cristalinas e espectroscópicas	116
5.4.2	Análise de DRS-UV-Vis	119
5.4.3	Propriedades texturais	121
5.4.4	Propriedades ácidas	122
5.4.5	Avaliação catalítica	125
5.5	Controle da razão C _B /C _L alterando a quantidade de precursor do cátion metálico na incorporação de Hf em zeólitas HZSM-5 mesoporosas e por misturas físicas	128
5.5.1	Propriedades cristalinas e espectroscópicas	128
5.5.2	Propriedades texturais	130
5.5.3	Propriedades ácidas	131

5.5.4	Avaliação catalítica	133
5.5.5	Efeito do tempo reacional.....	138
5.6	Efeito de condições reacionais e estabilidade de catalisador	140
5.6.1	Caracterização dos catalisadores	140
5.6.2	Avaliação catalítica: Condições reacionais e estabilidade de catalisador	143
6	Conclusões.....	147
7	Produção científica.....	149
	Referências	152
	Apêndice.....	170

Capítulo I

Introdução

1 Introdução

A biomassa lignocelulósica é um recurso abundante, renovável e de baixo custo com grande potencial para produção sustentável de intermediários químicos e combustíveis (ZHOU *et al.*, 2011). Sua conversão em produtos de maior valor agregado, no entanto, não é uma tarefa simples, requer o desenvolvimento de processos catalíticos eficientes capazes de converter precursores complexos e oxigenados em moléculas-plataforma, o que exige frequentemente múltiplas reações (SIMONETTI; DUMESIC, 2009; TAARNING *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2014). Além disso, a conversão de derivados de biomassa em combustíveis e produtos químicos de modo competitivo necessita de estratégias que simplifiquem as etapas de processamento, aumentem a atividade e seletividade de catalisadores heterogêneos, e diminuam o uso de catalisadores homogêneos e solventes orgânicos (RAGAUSKAS *et al.*, 2006). Portanto, processos de conversão envolvendo um número limitado de reações, etapas de separação e purificação são necessários para diminuir os custos do processo. Sendo assim, o acoplamento de processos catalíticos com o uso de catalisadores multifuncionais heterogêneos é essencial no desenvolvimento de novas tecnologias, podendo melhorar a economia global na valorização da biomassa lignocelulósica e tornando-a mais limpa (SIMONETTI; DUMESIC, 2009).

A possibilidade de realizar reações em série em um único reator (*one-pot*) com catalisadores heterogêneos multifuncionais tem aberto novas oportunidades para a valorização da biomassa (SIMONETTI; DUMESIC, 2009; SERRANO *et al.*, 2018). Propriedades como a porosidade, natureza e proporção dos sítios ácidos estão, portanto, entre as características mais versáteis de catalisadores heterogêneos que podem influenciar a sua atividade, o mecanismo e a seletividade a produtos desejáveis dessas reações. O controle desses parâmetros tem levado a uma busca incessante no desenvolvimento de novos catalisadores com características adequadas para a conversão da biomassa (BUI *et al.*, 2013; ENNAERT *et al.*, 2016; SUDARSANAM *et al.*, 2019).

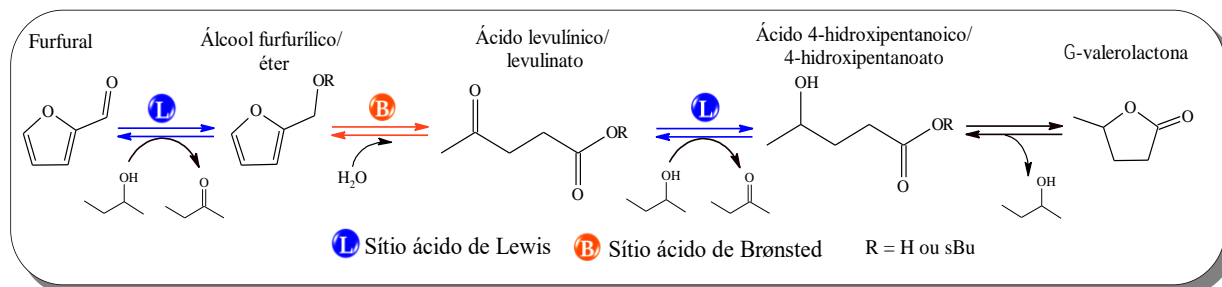
Nesse contexto, as zeólitas estão entre os catalisadores mais promissores para as complexas reações de biomassa devido a sua capacidade de alocar simultaneamente diferentes funções catalíticas. Os materiais zeolíticos têm demonstrado propriedades notáveis, como acidez controlável, boas estabilidades térmica e seletividade de forma, apresentando um grande potencial de utilização na transformação seletiva de biomassa (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; LI *et al.*, 2016). Além disso, a incorporação de metais tetravalentes como Sn, Ti, Zr e Hf em estruturas zeolíticas tem atraído grande atenção por causa da capacidade desses zeótipos de ativar grupos funcionais hidroxila e carbonila (BORONAT; CORMA; RENZ, 2006;

MAHMOUD *et al.*, 2015; GONELL; BORONAT; CORMA, 2017; LÓPEZ-AGUADO *et al.*, 2018). Aliado a isso, a combinação desses zeólitos com acidez de Lewis e zeólitas protônicas tem possibilitado o acoplamento de processos catalíticos de valorização de biomassa, como a conversão do Fur à GVL, AL, angélicas lactonas (AgL) e ésteres levulinatos (BUI *et al.*, 2013; YAN *et al.*, 2015; HERNÁNDEZ *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

O Fur é uma importante molécula-plataforma que pode ser convertida por vários processos catalíticos, como hidrogenação, oxidação, hidrogenólise e descarboxilação, em uma gama de moléculas C₄ e C₅ (GVL, pentanodióis, ciclopentanonas, ácidos dicarboxílicos, butanodiol e butirolactona), que são importantes blocos de construção para a produção de combustíveis, aditivos e síntese de produtos químicos valiosos (ALONSO *et al.*, 2013; ANTUNES *et al.*, 2015; LI, XIAODAN; JIA; WANG, 2016; MARISCAL *et al.*, 2016; PRASERTSAB *et al.*, 2018).

Uma estratégia promissora encontrada para a valorização do Fur tem sido o uso de reações consecutivas utilizando combinações de zeólitas com sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) (BUI *et al.*, 2013). Um exemplo típico, é o processo envolvendo a redução do Fur em álcool furfurílico (figura 1-1) através da reação de hidrogenação por transferência de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), a qual é catalisada por ácido de L, tipicamente zeólitas incorporados com cátions metálicos tetravalentes, estruturas metalorgânicas (MOF's) e óxidos (DE BRUYN *et al.*, 2003; LUO *et al.*, 2014; WANG; JAENICKE; CHUAH, 2014; ZHU *et al.*, 2016; HIDALGO-CARRILLO *et al.*, 2018; ROJAS-BUZO; GARCÍA-GARCÍA; CORMA, 2018). Posteriormente, o álcool furfurílico (AF) / éter butil-furfurílico são convertidos sobre catalisadores contendo sítios ácidos de B a uma mistura de ácido levulínico e levulinato de butila, o qual sofre uma segunda hidrogenação por transferência produzindo ácido 4-hidroxipentanoico / 4-hidroxipentanoatos que em seguida se ciclizam em GVL. Nesse procedimento, o ajuste da proporção de sítios ácidos de L e B, bem como o tipo de catalisador e condições operacionais utilizadas afetam fortemente a reação. Nas etapas catalisadas por sítios de Brønsted, os catalisadores devem ser cuidadosamente selecionados, pois esse tipo de sítio também pode promover reações secundárias, como a polimerização, e diminuir o rendimento aos produtos de interesse (FILICIOTTO *et al.*, 2018; KANG; FU; ZHANG, 2018). No caso das etapas de redução MPV, o tipo do cátion metálico M⁴⁺ (Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺ etc.), força, quantidade e acessibilidade aos sítios de Lewis são determinantes para a alta conversão e rendimentos aos produtos desejados (LUO *et al.*, 2014; WANG; JAENICKE; CHUAH, 2014; ZHU *et al.*, 2016).

Figura 1-1: Reações consecutivas para a produção de bioprodutos derivados do furfural usando combinação de ácidos de L e B.



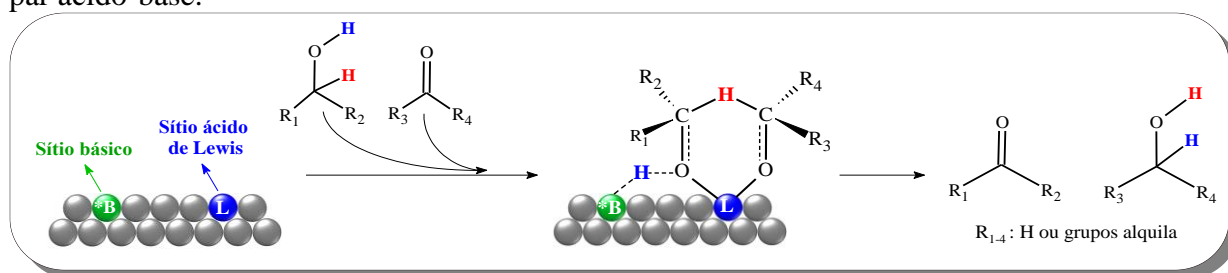
Fonte: Adaptado de Bui *et al.* (2013).

Estudos computacionais da redução MPV têm sugerido que a transferência de hidreto é o passo mais lento no mecanismo da reação e constitui a etapa determinante da hidrogenação (COHEN *et al.*, 2004; BORONAT *et al.*, 2006). A esse respeito, o tipo de centro metálico responsável pelo sítio ácido de L e o sítio básico conjugado são cruciais na reação. Tipicamente, o sítio de L nas reações MPV é responsável por se coordenar ao oxigênio rico em elétrons dos grupos hidroxila e carbonila no doador e acceptor de hidrogênio, respectivamente, enquanto o sítio de base adjacente atrai o próton na hidroxila e enfraquece a ligação O-H. Quanto mais forte for a interação entre o oxigênio da hidroxila e o sítio ácido de L, mais ácido o hidrogênio da hidroxila no doador de hidrogênio se tornará, o que facilita a abstração do hidrogênio pelo sítio básico. Sítios básicos fortes podem efetivamente abstrair o hidrogênio do grupo hidroxila do álcool, levando à formação de um alcóxido adsorvido no sítio ácido de L adjacente, promovendo assim a transferência de hidreto (figura 1-2) (WANG, DONG; ASTRUC, 2015; GILKEY; XU, 2016).

Zeólitas contendo metais tetravalentes incorporados, por exemplo, Ti, Sn, Zr e Hf, têm mostrado atividade notável para reações de hidrogenação por transferência seguindo o mecanismo MPV (CORMA *et al.*, 2002; LUO *et al.*, 2014). A cinética da reação em série de obtenção da GVL a partir do levulinato de metila (LM) catalisada por zeólitas beta puramente com acidez de L (Ti, Sn, Zr e Hf) têm sido estudadas por Luo *et al.* (2014). Os pesquisadores verificaram que os catalisadores empregados produziram GVL com seletividade acima de 97%, sendo a Hf-beta o mais ativa. A zeólita Hf-beta apresentou constante de velocidade $[1,33 \text{ (mol dm}^3\text{)} \text{ (mol}_{\text{Metal}} \text{ s mol}_{\text{LM}})^{-1}]$ duas vezes maior que a da Zr-beta $[0,684 \text{ (mol dm}^3\text{)} \text{ (mol}_{\text{Metal}} \text{ s mol}_{\text{LM}})^{-1}]$ e sete vezes maior que a da Sn-beta $[0,192 \text{ (mol dm}^3\text{)} \text{ (mol}_{\text{Metal}} \text{ s mol}_{\text{LM}})^{-1}]$ a 150 °C. Além disso, as zeólitas beta contendo Hf, Zr e

Sn apresentaram energias aparentes de ativação similares ($\sim 52 \text{ kJ mol}^{-1}$), menores que a da Ti-beta (69 kJ mol^{-1}). A atividade catalítica de zeólitas beta contendo Sn, Zr e Hf também foram avaliadas na redução do Fur a álcool furfurílico. Similarmente ao comportamento anterior, Koehle e Lobo (2016) verificaram que zeólitas Hf-beta apresentaram menores energias de ativação ($49,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) quando comparadas com zeólitas Zr e Sn-Beta ($60,7$ e $60,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente). Apesar dos raios iônicos similares de Zr e Hf ($0,73 \text{ \AA}$ e $0,72 \text{ \AA}$, respectivamente), o Zr apresentou energia de ativação mais próxima do Sn, que é menor ($0,69 \text{ \AA}$). Os autores sugeriram que essas diferenças observadas entre as zeólitas contendo Hf e Zr podem ter sido causadas por uma maior afinidade eletrônica do Hf, causando uma ligação mais forte com reagentes, resultando em uma menor energia de ativação aparente (KOEHLE; LOBO, 2016).

Figura 1-2: Possível mecanismo de reações MPV via transferência direta de hidrogênio em um par ácido-base.



Fonte: Adaptado de Gilkey e Xu (2016).

Apesar dos avanços obtidos na conversão de moléculas-plataforma da biomassa lignocelulósica empregando catalisadores heterogêneos, o desenvolvimento de catalisadores ácidos seletivos e estáveis na presença de interferentes como a H₂O ainda possui obstáculos que precisam ser superados. Dentre os catalisadores, os materiais zeolíticos com sítios de Lewis incorporados na estrutura estão entre os mais estudados devido a sua força ácida, resistência química e sua estrutura microporosa que garante uma certa seletividade (BUI *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2017; KANG; FU; ZHANG, 2018; TANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). Por outro lado, sua estrutura microporosa também reduz o leque de aplicação das zeólitas devido às restrições difusionais a moléculas volumosas, como aquelas frequentemente encontradas em reações de biomassa (SERRANO *et al.*, 2018).

Várias abordagens têm sido empregadas para superar essas limitações difusionais, sendo que as principais são a síntese de zeólitas com microporos maiores (JIANG; YU; CORMA, 2010), a redução do tamanho do cristal e geração de poros maiores intracristalinos, tipicamente

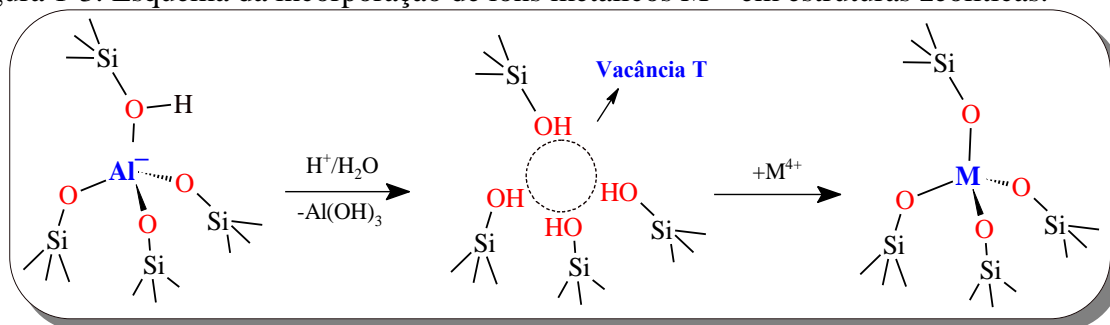
mesoporos ou macroporos (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014; TARACH *et al.*, 2016). A introdução de mesoporos em cristais de zeólitas tem sido uma das abordagens mais estudadas nos últimos anos e pode ser alcançada com procedimentos pós-síntese, como dessilicalização (GROEN *et al.*, 2005; VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011) ou desaluminização (FAN *et al.*, 2006), ou durante a síntese usando moldes de carbono (KUSTOVA *et al.*, 2007), unidades protozeolíticas (SERRANO *et al.*, 2014), silanização (SERRANO *et al.*, 2011), organossilanos anfifílicos (CHOI *et al.*, 2006), ou duplos moldes com surfactantes (LIU *et al.*, 2012). Entretanto, a extração parcial de átomos de silício estruturais (dessilicalização) por tratamento alcalino é um dos métodos mais eficazes, rápidos e econômicos para introduzir mesoporosidade intracristalina e melhorar a acessibilidade aos sítios ácidos de Brønsted (GROEN *et al.*, 2005; VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011).

Por outro lado, a síntese de zeótipos contendo sítios de Lewis mais acessíveis de maneira mais “verde” e rápida ainda é um desafio. A síntese convencional, hidrotérmica, possui vários problemas, como a difícil nucleação do zeótipo no gel contendo os cátions metálicos tetravalentes, longos tempos de síntese (podendo durar até >20 dias) e uso de agentes mineralizantes perigosos como HF ou NH₄F. Outra desvantagem é a quantidade limitada de substituição (Si/M>75). Além disso, para introduzir mesoporosidade intracristalina é necessária a adição de direcionadores de mesoporos, o que dificulta ainda mais a síntese. Uma outra abordagem para a incorporação de íons metálicos é por estratégia pós-síntese. Normalmente, as zeólitas são submetidas a um tratamento ácido para remover parcial/totalmente átomos de alumínio estruturais, levando a uma zeólita com vacâncias T's rica em silanóis. Esses grupos silanóis funcionam como pontos de ancoragem para o precursor M⁴⁺ (figura 1-3), e, portanto, uma grande quantidade das vacâncias T's é fundamental para um elevado grau de incorporação (DIJKMANS *et al.*, 2013, 2015; SUSHKEVICH; IVANOVA, 2016; VAN DER GRAAFF *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2018).

Entre os procedimentos pós-síntese, os métodos mais comuns para introduzir cátions metálicos em estruturas zeolíticas são as reações gás-sólido temperaturas elevadas empregando cloretos dos metais tetravalentes, mistura em estado sólido da zeólita previamente desaluminizada com sais orgânicos dos precursores de M⁴⁺ e posterior calcinação, processos de adsorção de M⁴⁺ em meio alcoólico (geralmente 2-propanol) sob condições de refluxo etc. (CORMA; NAVARRO; RENZ, 2003; CAILLOT *et al.*, 2014; DIJKMANS *et al.*, 2013, 2015; OUYANG *et al.*, 2015; SUSHKEVICH; IVANOVA, 2016; VEGA-VILA; HARRIS; GOUNDER, 2016; CHANG; LEE; CHENG, 2017; VAN DER GRAAFF *et al.*, 2017). Dentre

eles, as metodologias envolvendo a incorporação em fase líquida por adsorção do cátion metálico têm se tornado bastante atrativa devido a sua praticidade e possibilidade de gerar sítios de Lewis bem dispersos, ativos e acessíveis para reações (DIJKMANS *et al.*, 2013, 2015; OUYANG *et al.*, 2015; SUSHKEVICH; IVANOVA, 2016; CHANG; LEE; CHENG, 2017; VAN DER GRAAFF *et al.*, 2017).

Figura 1-3: Esquema da incorporação de íons metálicos M^{4+} em estruturas zeolíticas.



Fonte: Adaptado de Beyer (2002).

De acordo com o contexto discutido, zeólitas ZSM-5 mesoporosas contendo sítios ácidos de B e L à base de Hf podem ser promissoras para a valorização do Fur a partir de reações consecutivas. Contudo, o emprego de zeólitas ZSM-5 com sítios de Lewis mais acessíveis é pouco explorado. Portanto, neste trabalho, zeólitas ZSM-5 hierárquicas com acidez de L e B serão sintetizadas por extração parcial de Si e Al e incorporação de Hf^{4+} por estratégia pós-síntese em fase líquida. Para esse propósito, uma zeólita ZSM-5 comercial rica em Al (Si/Al = 18) será, respectivamente, dessilicalizada e desaluminizada com o intuito de gerar a mesoporosidade intracristalina e um alta número de vacâncias T's que serão empregadas para a incorporação de Hf^{4+} . Posteriormente, as zeólitas serão avaliadas nas reações de valorização do Fur a produtos.

Capítulo II

Estado da arte

2 Estado da arte

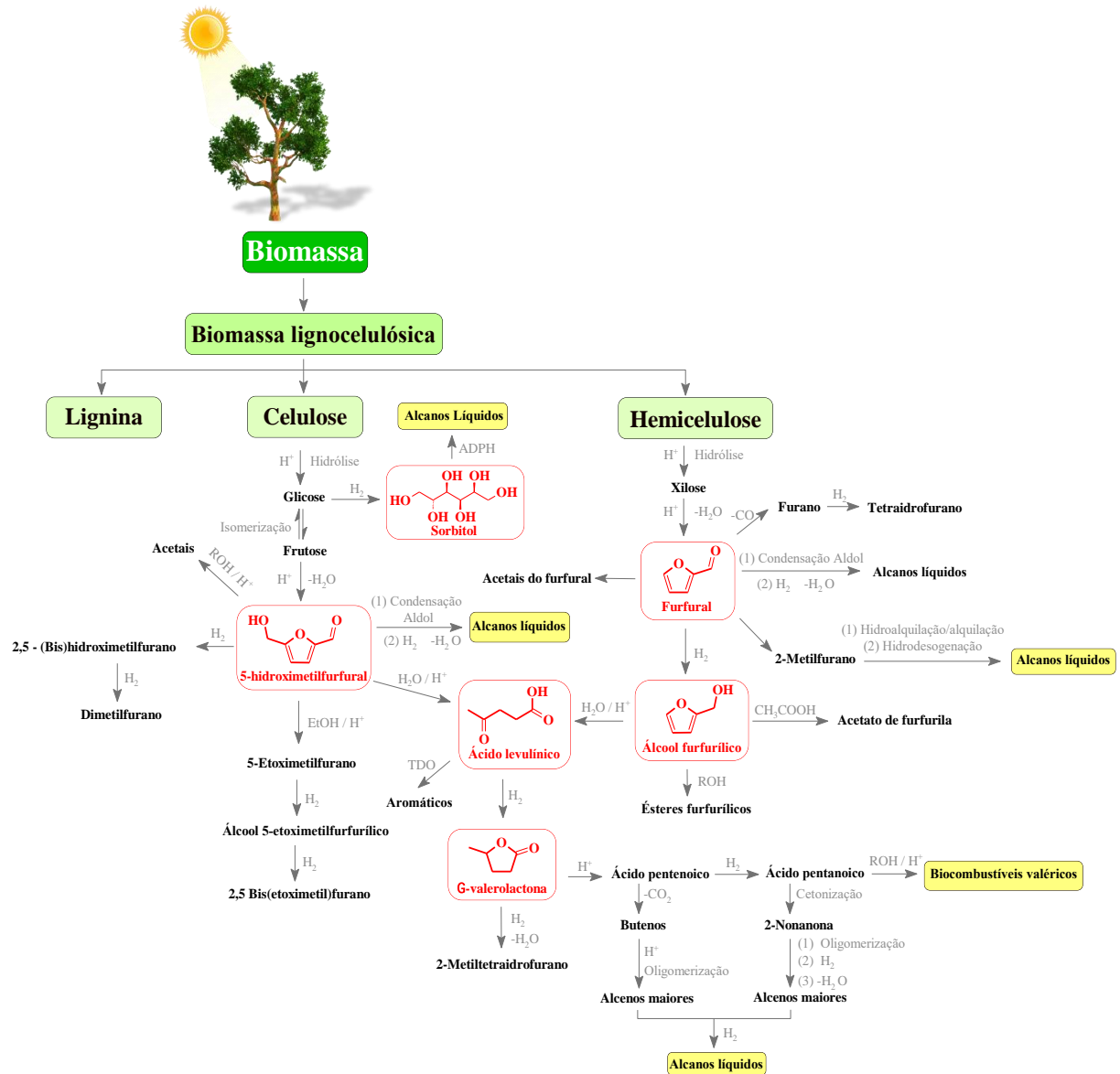
2.1 Sustentabilidade e valorização da biomassa lignocelulósica

A substituição de recursos fósseis (como petróleo bruto, carvão e gás natural) por biomassa tem sido um dos principais focos da química verde atualmente, assim como a minimização de resíduos e o uso de reagentes e solventes tóxicos e/ou perigosos (LIN *et al.*, 2013; SHELDON, 2016).

Questões associadas à emissão de CO₂ e à poluição, além da crescente demanda global por energia, produtos químicos e materiais, têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de baixo impacto ambiental baseadas em recursos renováveis (LIN *et al.*, 2013; SHELDON, 2014; MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018). Nesse contexto, biomassas lignocelulósicas, tais como resíduos agrícolas, industriais e florestais, podem ser a chave para a obtenção sustentável de produtos devido a sua grande abundância (LANGE, JEAN-PAUL, 2007; SHELDON, 2016). A figura 2-1 apresentam um esquema de obtenção de algumas moléculas-plataforma a partir da biomassa e sua subsequente transformação a produtos mais valiosos.

Um dos impasses ao desenvolvimento dessa tecnologia são as propriedades da biomassa lignocelulósica, como a sua estrutura inerte e complexa, que tornam a produção de energia e produtos químicos, de modo eficiente e econômico, um enorme desafio (HAN *et al.*, 2019; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Assim, muitas abordagens para converter a lignocelulose a produtos úteis têm sido focadas no pré-tratamento efetivo para liberar a celulose, hemicelulose e lignina. E uma vez isolada, a celulose e hemicelulose podem ser hidrolisadas em monômeros (tipicamente, glicose e xilose) sob condições severas em elevada temperatura usando ácidos minerais como catalisadores (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014). No entanto, etapas de neutralização dos ácido minerais usados no pré-tratamento geram grandes quantidades de resíduos inorgânicos, podendo gerar impactos ambientais com seu manejo inadequado (SHELDON, 2014). Todas essas preocupações técnicas e ambientais têm motivado o desenvolvimento de novos processos econômicos e verdes para a conversão da lignocelulose em monômeros e posteriormente em moléculas-plataforma sob condições brandas e com alta seletividade (DHEPE; FUKUOKA, 2008). Nesse panorama, a catálise heterogênea tem um alto potencial no design de métodos inovadores para a valorização da biomassa lignocelulósica (MANZER; VAN DER WAAL; IMHOF, 2013).

Figura 2-1: Processos representativos de conversão de biomassa em produtos químicos e combustíveis.



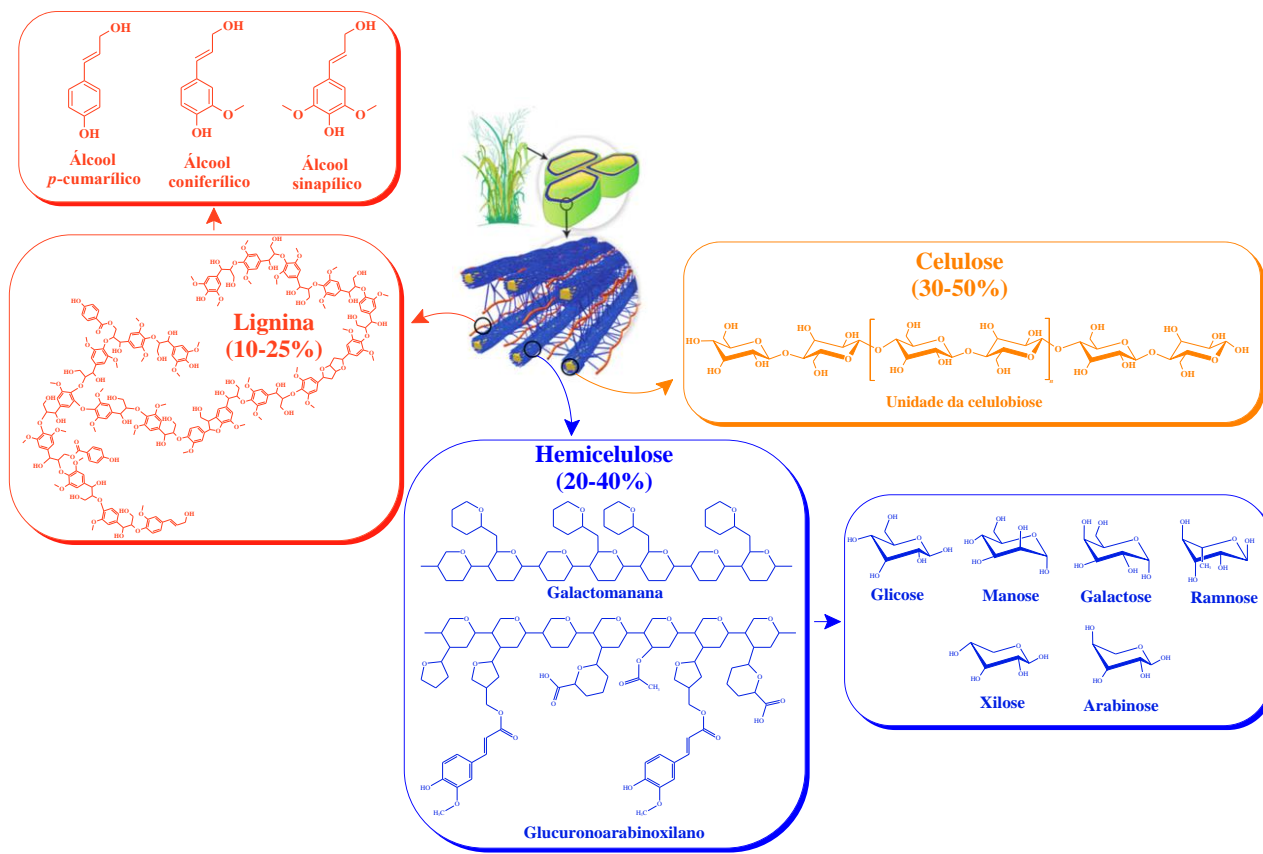
Fonte: Adaptado de Climent, Corma e Iborra, (2014) e Hara, Nakajima e Kamata (2015).

2.2 Composição da biomassa lignocelulósica e seu fracionamento

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina (figura 2-2) (ISIKGOR; BECER, 2015). A distribuição e a estrutura dos vários componentes diferem significativamente para diferentes substratos. A parede celular também contém outros compostos como pectina, ácidos graxos, terpenos, ceras, proteínas e cinzas (SCHUTYSER *et al.*, 2017).

A lignocelulose é de natureza recalcitrante à degradação microbiana, devido à alta cristalinidade da celulose, hidrofobicidade da lignina e encapsulação da celulose pela forte matriz de lignina-hemicelulose (AGARWAL *et al.*, 2017).

Figura 2-2: Os principais componentes e estrutura da lignocelulose.



Fonte: Adaptado de Isikgor e Becer (2015) e Volynets, Ein-Mozaffari e Dahman (2017).

A celulose é o polímero dominante com um percentual em massa que varia entre 30 a 50%. Ela é um glucano formado pela polimerização de monômeros de glicose através de ligações β-1,4-glicosídicas altamente estáveis, acompanhada de fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012; HAN *et al.*, 2019). Nas fibras de celulose, os domínios altamente ordenados (cristalinos) alternam com os domínios menos ordenados (amorfo). Sua estrutura fibrosa bastante compacta resulta em uma alta resistência à tração que torna o material insolúvel na maioria dos solventes. Água e produtos químicos têm acessibilidade muito limitada aos domínios cristalinos nas fibras de celulose. Devido a isso, tem sido sugerido que ataque químico ocorra principalmente na celulose amorfa e na superfície cristalina (SCHUTYSER *et al.*, 2017). Essa estrutura complexa também impede

o acesso dos catalisadores às cadeias, resultando em baixa reatividade em processos de hidrólise (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012; HAN *et al.*, 2019). Para a transformação da celulose em combustíveis e intermediários químicos, ela deve ser decomposta em seus monômeros correspondentes, basicamente a glicose, e depois combustíveis líquidos e outros produtos químicos de valor agregado podem ser produzidos através de etapas posteriores de desidratação, hidrogenação e hidrogenólise empregando diferentes catalisadores (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; HAN *et al.*, 2019).

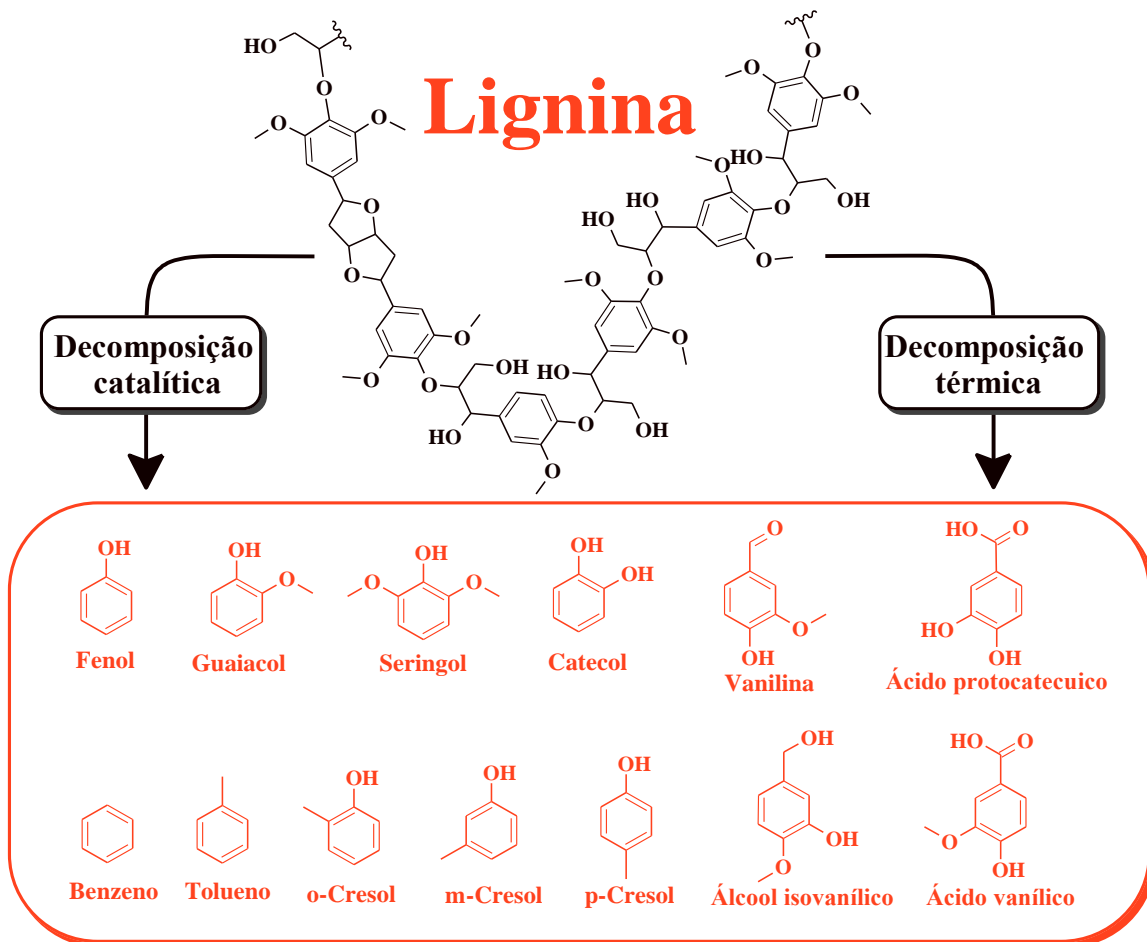
O segundo componente majoritário da biomassa lignocelulósica é hemicelulose que corresponde de 20 a 40%. Em contraste com a celulose, que é um polímero de apenas glicose, a hemicelulose é composta de cinco açúcares diferentes, de cinco (geralmente xilose e arabinose) e seis átomos de carbono (galactose, glicose e manose). O bloco de construção mais abundante da hemicelulose é o xilano (um polímero de xilose). A estrutura da hemicelulose é amorfa devido a sua natureza ramificada, sendo relativamente mais fácil de hidrolisar a seus açúcares monoméricos em comparação à celulose (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; SCHELLER; ULVSKOV, 2010). Os açúcares da hemicelulose como a xilose, juntamente com a glicose, são os monossacarídeos mais abundantes no planeta, representando um grande potencial para a preparação de várias compostos importante como o furfural, álcool furfurílico, ácido levulínico, GVL e ésteres levulinatos (HAN *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2016).

A lignina é terceiro constituinte mais abundante com uma fração mássica na biomassa de 10 a 25%. É um polímero tridimensional de unidades fenilpropenoides e possui maior densidade de energia em comparação à celulose e hemicelulose. É um polímero aromático mononuclear altamente ramificado, substituído, encontrado nas paredes celulares de certas biomassas, particularmente na parte lenhosa. A lignina funciona como uma cola celular que proporciona resistência à compressão do tecido vegetal e das fibras individuais, conferindo rigidez à parede celular e resistência a insetos e patógenos (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; ISIKGOR; BECER, 2015; UPTON; KASKO, 2016).

A lignina é composta por três blocos de construção fenilpropênicos diferentes: os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (ISIKGOR; BECER, 2015). Os monômeros despolimerizados de lignina formam uma mistura de compostos fenólicos, incluindo fenol, guaiacol, siringol e derivados, os quais são difíceis de serem usados como químicos finos e combustíveis. Devido à natureza única da lignina com arquitetura complexa e altamente oxigenada, etapas de hidrodesoxigenação são necessárias para a valorização das misturas fenólicas a alcanos líquidos, por exemplo (HAN *et al.*, 2019). A lignina tem grande potencial

como fonte para a produção sustentável de combustíveis e commodities químicas, particularmente compostos aromáticos, sendo considerada a principal fonte de aromáticos renováveis (figura 2-3) (ZAKZESKI *et al.*, 2010).

Figura 2-3: Alguns compostos aromáticos representativos obtido a partir da lignina.



Fonte: Adaptado de Ragauskas *et al.* (2014).

2.3 Processamento da Biomassa a Moléculas-Plataforma

A biomassa pode ser convertida em moléculas de plataforma por meio de diversas tecnologias de processamento, sendo as mais comuns e práticas as termoquímicas, químico-catalíticas, biológicas ou de extração (MOSIER *et al.*, 2005; JÄGER; BÜCHS, 2012; MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012; FARMER; MASCAL, 2014).

O tratamento térmico envolve a aplicação de temperaturas elevadas (> 200 ° C) à biomassa e pode ser na ausência (por exemplo, pirólise) ou na presença (por exemplo, combustão parcial) de oxigênio. A pirólise lenta de biomassa tem sido praticada por humanos há séculos, sendo o objetivo principalmente a formação de carvão vegetal para uso como combustível. Durante o século passado,

foi inferida uma ligação entre a taxa de aquecimento e o rendimento de líquido do processo de pirólise, o que levou a um aumento no interesse da pirólise rápida por meio do aquecimento rápido da biomassa de maneira controlada. Os rendimentos de líquido da pirólise rápida podem chegar a 70% em peso, e é a partir desse líquido que uma variedade de moléculas-plataforma pode ser obtida. As condições para a pirólise podem ser alteradas para favorecer maiores rendimentos de gás (gaseificação) ou líquido (liquefação), enquanto mantém os rendimentos de sólidos abaixo de 10% em peso. Da pirólise, é a fração líquida que tem a maior importância para o isolamento de plataforma químicas, mas a mistura complexa de até centenas de componentes exige altos custos de separação o que pode tornar a pirólise rápida economicamente inviável para a produção das moléculas-plataforma (FARMER; MASCAL, 2014).

Em alguns casos, o processamento térmico também envolve a adição de agentes químicos para influenciar a seletividade e os rendimentos do produto e, portanto, alguns processos de biomassa para moléculas-plataforma situam-se entre químico-catalítico e térmico. Os exemplos incluem casos em que um catalisador ácido, básico ou metálico é adicionado, tratamentos hidrotérmicos ou o uso de solventes como líquidos iônicos ou sulfolano. Catalisadores e solventes podem alterar dramaticamente os perfis do produto, alterando as razões gás / líquido / carvão, aumentando as taxas de reações e reduzindo as temperaturas necessárias para algumas reações, enquanto os tratamentos hidrotérmicos podem aumentar os níveis de hidrólise. Nesses processos químico-catalíticos, as reações ocorrem a temperaturas moderadas, geralmente muito mais baixas do que as exigidas para tratamentos térmicos, embora, como mencionado acima, a diferenciação entre processos térmicos e químicos-catalíticos possa, em alguns casos, ser obscura. Exemplos de processos químico-catalíticos incluem redução ou oxidação de sacarídeos, tratamento ácido de sacarídeos para formar 5-(hidroximetil)furfural (HMF) ou 5-(clorometil)furfural (CMF), transesterificação de triglicerídeos, desacetilação e despolimerização de quitina e hidrogenação de lignina (KOBAYASHI; OHTA; FUKUOKA, 2012; FARMER; MASCAL, 2014; DEN *et al.*, 2018).

Os processos biológicos são aqueles que envolvem o uso de enzimas e microrganismos isolados, podendo ser um pré-tratamento útil antes de outros métodos de processamento. Uma consideração chave do processamento biológico de biomassa é a necessidade de vários pré-tratamentos, especialmente da lignocelulose. A recuperação dos produtos após a fermentação também pode aumentar os custos de processo (FARMER; MASCAL, 2014).

Há também os processos de extração são aqueles que isolam moléculas-plataforma ou precursores delas diretamente da biomassa por meio do uso de operações físicas ou com solventes (por exemplo, etanol, água e CO₂ supercrítico). A extração também pode formar um pré-tratamento

útil e pode ser um meio pelo qual se obtém componentes de valor mais alto, como ceras, esteróis, pigmentos, aromatizantes e fragrâncias. Para a extração de moléculas-plataforma, o foco geralmente está nos compostos que estão disponíveis em grandes quantidades, como triglicerídeos e terpenos (FARMER; MASCAL, 2014).

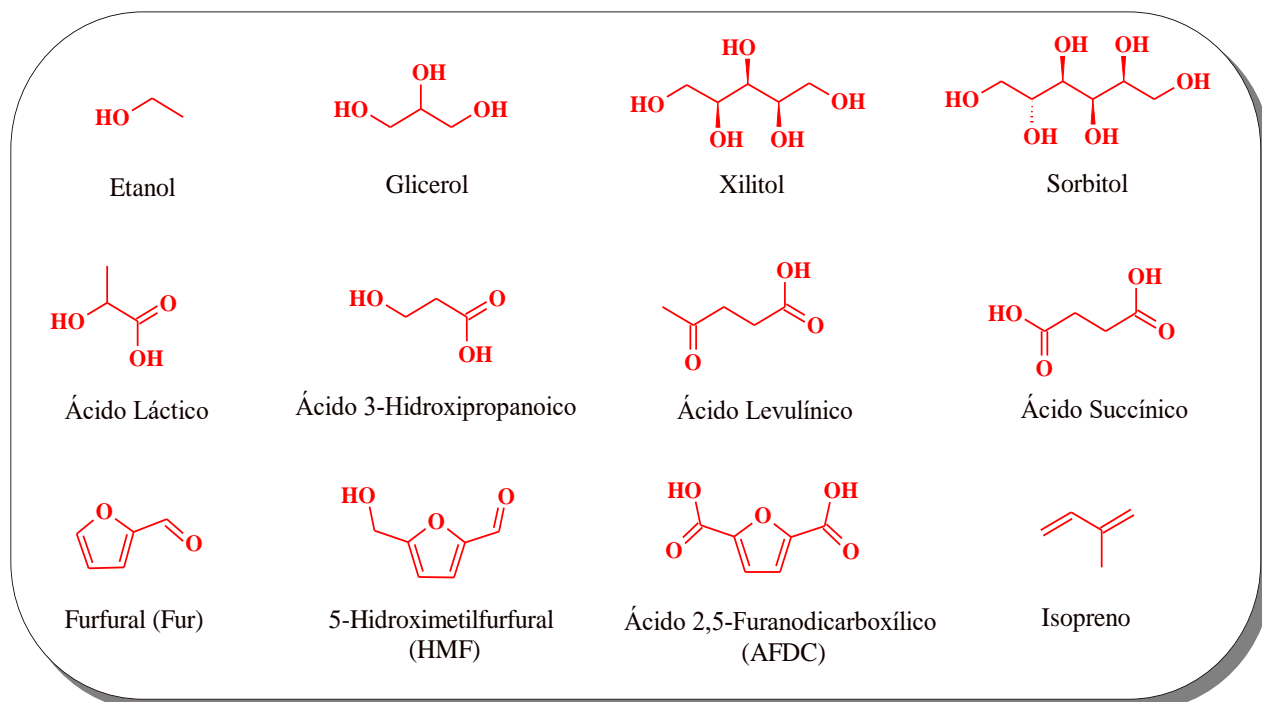
Uma biorrefinaria que lida com matérias-primas de biomassa variadas provavelmente exigirá uma abordagem para a produção de moléculas- plataforma que integre todas as quatro tecnologias de processamento descritas acima. Algumas moléculas de plataforma requerem mais de uma tecnologia de processamento para sua produção, por exemplo, ésteres metílicos de ácidos graxos, os quais requerem extração seguida de transesterificação químico-catalítica, ou hidroxiácidos que envolvem primeiras rotas biológicas para poliidroxicanoatos, seguido de extração e finalmente hidrólise químico-catalítica (FARMER; MASCAL, 2014).

2.4 Moléculas-Plataforma

Como resultado de uma análise cuidadosa da aplicabilidade e viabilidade da produção em massa de compostos químicos derivados da lignocelulose, em 2004, o Departamento de Energia dos EUA (DoE) selecionou com base em indicadores como matéria-prima, custo de processamento, complexidade técnica e potencial de mercado, uma série de moléculas-plataforma para produtos químicos de alto valor agregado (WERPY; PETERSEN, 2004). Essa lista de substâncias foi posteriormente atualizada por Bozell e Petersen (2010) e outras moléculas foram incluídas. As plataformas químicas mais promissoras derivadas de carboidratos são apresentadas na figura 2-4.

Na lista apresentada pelo DoE, o furfural foi selecionado como um dos 30 principais blocos de construção derivados de biomassa. O Fur é produzido principalmente pela hidrólise e desidratação da xilose, que existe em grandes quantidades na hemicelulose. A produção industrial atual do Fur ainda usa tecnologias tradicionais e ineficientes que são limitadas por um baixo rendimento ao Fur, o uso de catalisadores ácidos homogêneos corrosivos, alto consumo de energia e poluição. Para superar esses problemas, muitos esforços têm sido dedicados a aumentar a produção do Fur usando catalisadores heterogêneos ácidos e melhorar as eficiências de reação e separação (LI; JIA; WANG, 2016).

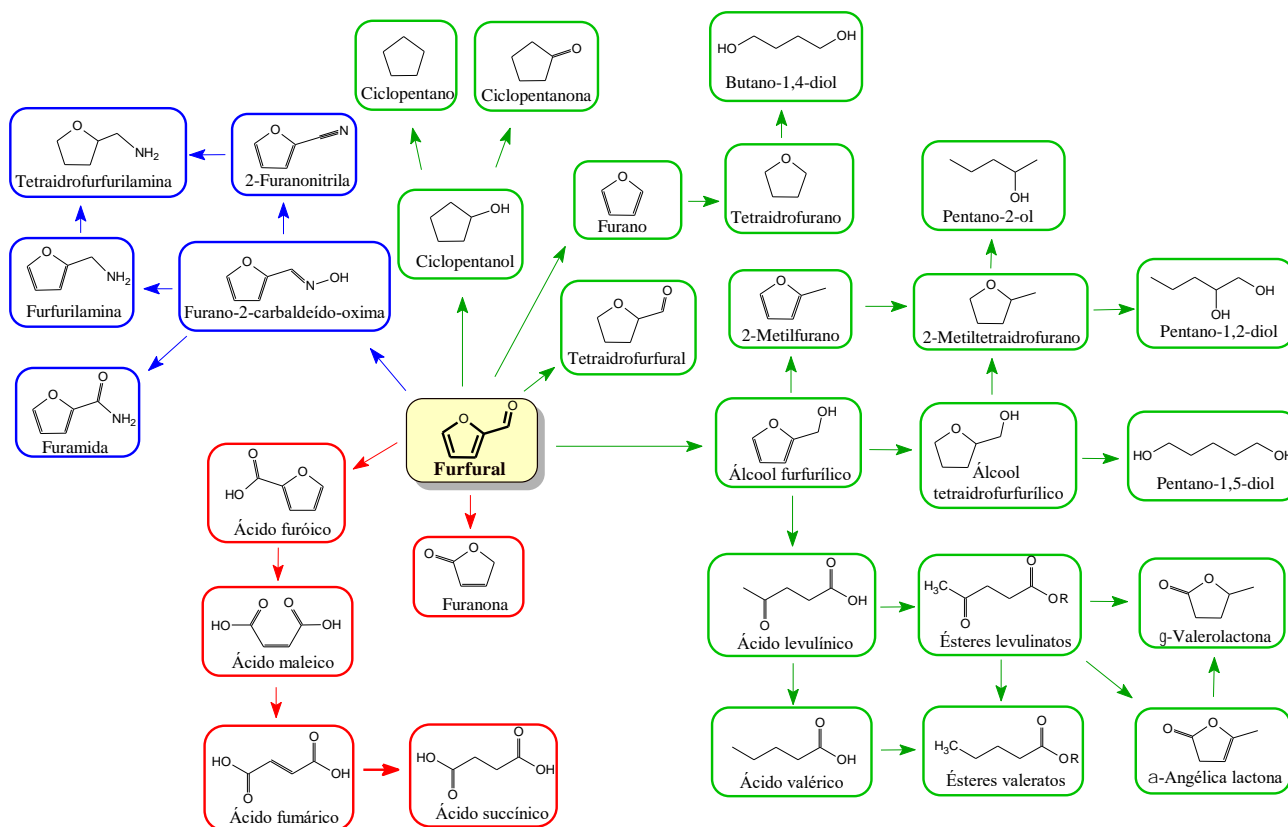
Figura 2-4: Moléculas-plataforma de base biológica propostas por Bozell e Petersen (2010).



Fonte: Adaptado de Bozell e Petersen (2010).

O Fur pode ser convertido por vários processos catalíticos, como hidrogenação seletiva, oxidação, hidrogenólise e descarboxilação, em uma faixa de moléculas C₄ e C₅, que são blocos de construção importantes para a produção de combustíveis de hidrocarbonetos líquidos e aditivos de combustível e a síntese de produtos químicos valiosos (figura 2-5). Durante as últimas décadas, a produção de biocombustíveis a partir do furfural recebeu grande atenção. Um exemplo típico, é a hidrogenação seletiva do furfural a 2-metilfurano e 2-metiltetraidrofurano, que pode ser posteriormente convertido por condensação aldólica, eterificação e hidredesoxigenação a combustíveis convencionais (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; LI; JIA; WANG, 2016; TANG *et al.*, 2018). Além de combustíveis e aditivos de combustível, o furfural pode ser convertido em uma variedade de outros produtos químicos C₄ e C₅ valiosos, como valerolaton, pentanodíóis, ciclopentanona, ácidos dicarboxílicos, butanodiol, butirolactona etc. A maioria dos produtos químicos C₅ é produzida por meio de etapas sequenciais de hidrogenação seletiva e / ou hidrogenólise, enquanto os produtos químicos C₄ são sintetizados principalmente com oxidação seletiva como a primeira etapa (LI; JIA; WANG, 2016).

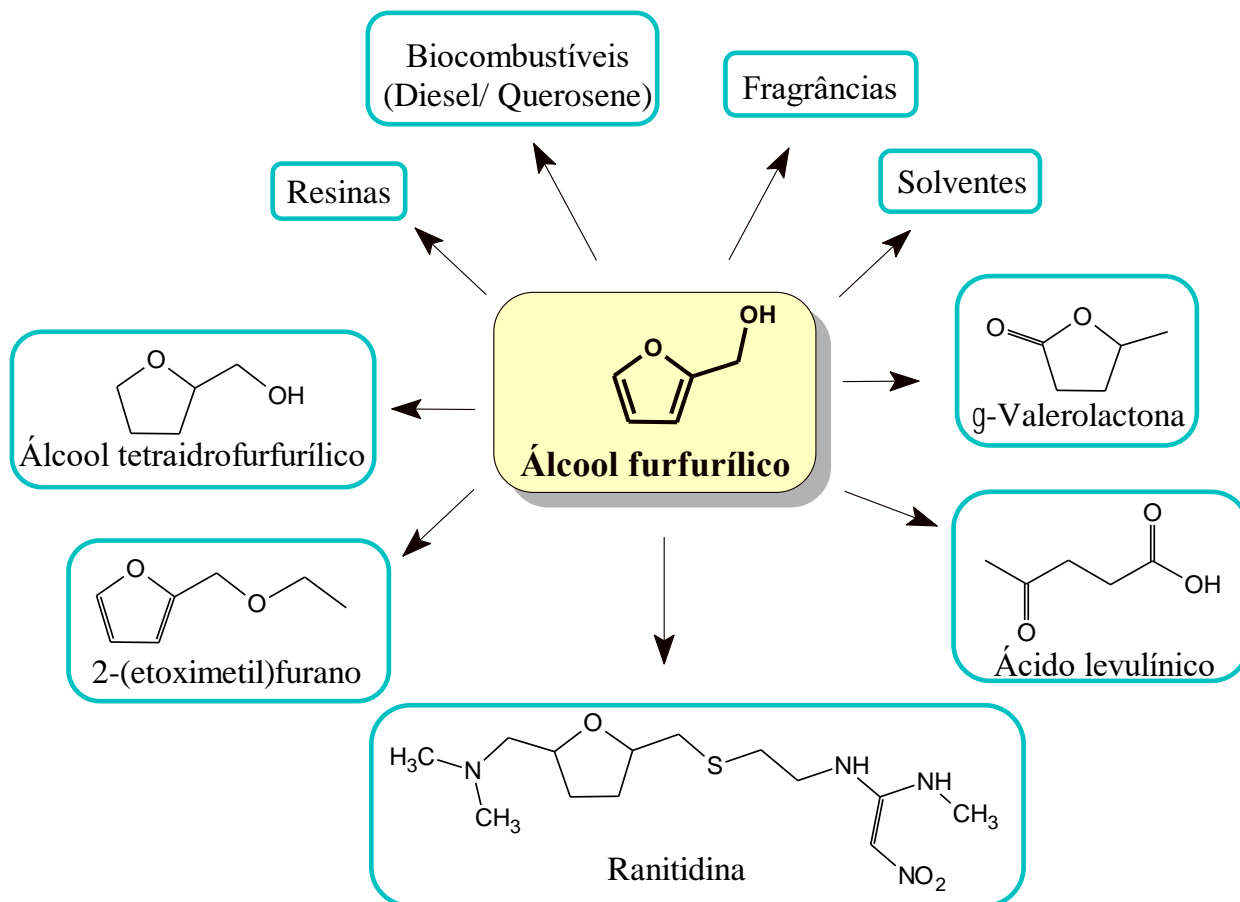
Figura 2-5: Produtos derivados do furfural, obtidos por hidrogenação (em verde), oxidação (em vermelho), cianação e outros processos (em azul).



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2019).

O álcool furfúrico é um dos produtos químicos mais importante derivado da FUR, tendo um amplo espectro de aplicações na indústria química (figura 2-6). O AF é usado principalmente para a produção de resinas para uso como núcleos e moldes de alta qualidade na fundição de metais, como um solvente para resinas fenólicas na indústria de refratários, como redutor de viscosidade para resinas epóxi, na fabricação de espumas de poliuretano e poliésteres, e como um bloco de construção químico para a síntese de álcool tetraidrofurfúrico e produtos farmacêuticos (como a antiúlcera ranitidina), e na fabricação de fragrâncias. Outros produtos químicos relevantes que podem ser obtidos do AF incluem o éter etil furfúrico, AL, GVL, LI etc. (MARISCAL *et al.*, 2016).

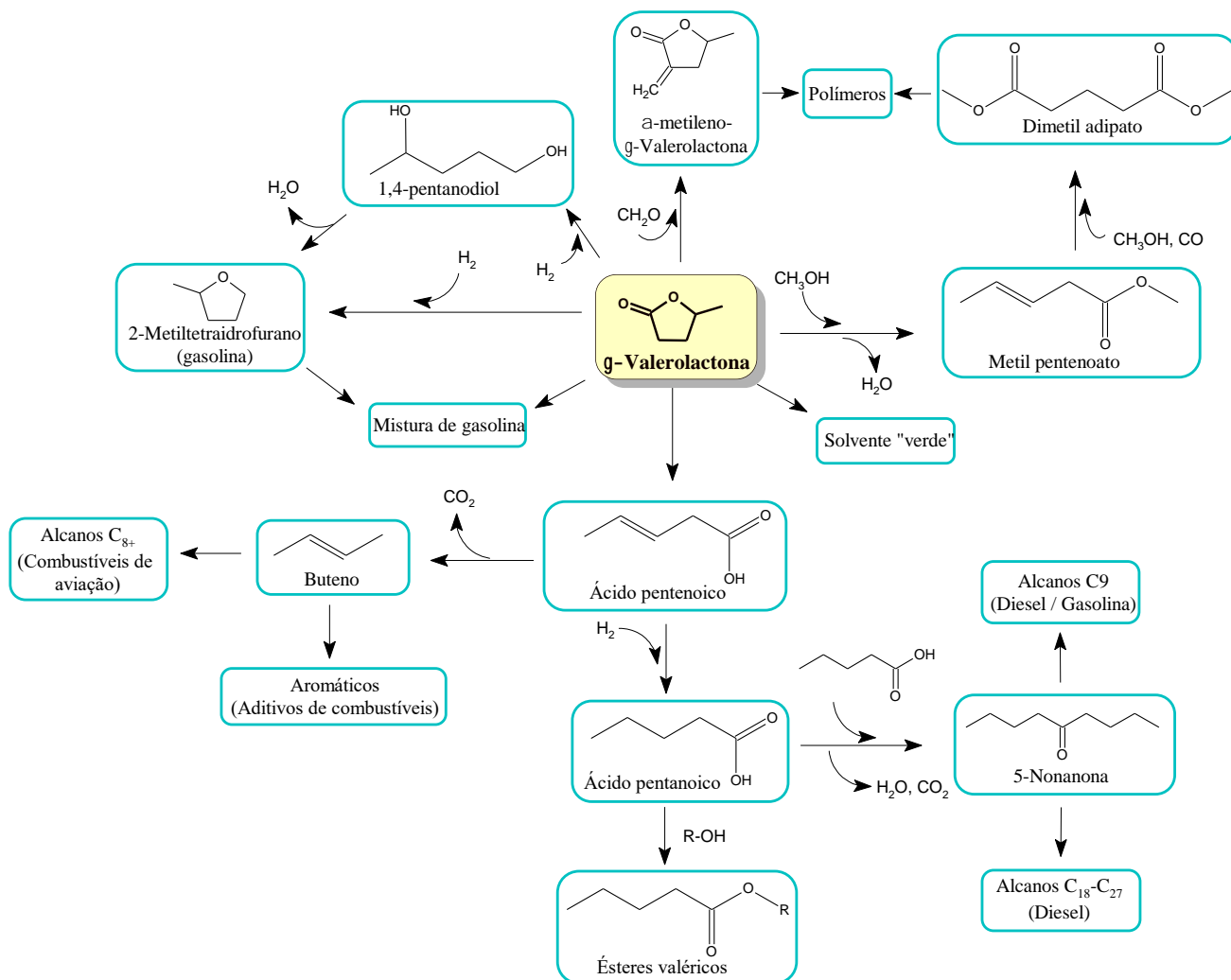
Figura 2-6: Derivados do álcool furfurílico.



Fonte: Adaptado de Mariscal *et al.* (2016).

A GVL, que embora não esteja na lista das moléculas-plataforma citadas anteriormente, tem atraído considerável atenção nos últimos anos devido a suas excelentes propriedades como solvente, combustíveis e por ser um precursor para diversos produtos químicos de alto valor, conforme figura 2-7 (YAN *et al.*, 2015). A GVL é um éster cíclico de cinco átomos de carbono que possui aplicações na produção de perfumes, aditivos alimentares e como solvente, bem como precursor para outros solventes verdes. Sua usabilidade como solvente é muito promissora devido a sua baixa toxicidade, baixa volatilidade e estabilidade. Como tal, é capaz de dissolver biopolímeros muito recalcitrantes como a lignina, sendo ao mesmo tempo miscível em água. Além desses usos, a GVL pode ser empregada como aditivo para os combustíveis derivados do petróleo de forma semelhante ao etanol e várias rotas têm sido criadas para aumentar ainda mais sua densidade energética (ALONSO *et al.*, 2013; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; VAN DER GRAAFF; PIDKO; HENSEN, 2015; YAN *et al.*, 2015).

Figura 2-7: Rotas de conversão de GVL em combustíveis, aditivos e produtos químicos.



Fonte: Adaptado de Alonso, Wettstein e Dumesic (2013).

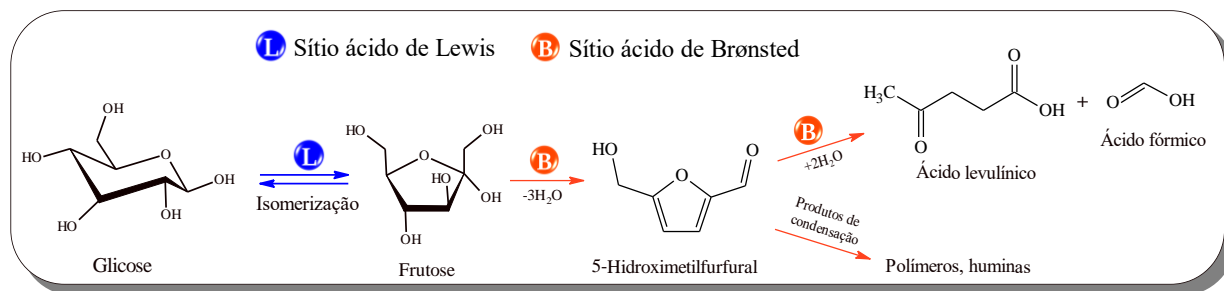
Outras moléculas versáteis podem ser obtidas a partir da conversão de carboidratos por reações de oxidação, hidrogenação e desidratação. A oxidação da glicose, por exemplo, dá origem ao ácido glucônico, que pode ser oxidado a ácido glucárico, um importante monômero para a preparação de poliamidas biodegradáveis (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015). Já a hidrogenação catalítica de açúcares como a xilose e glicose produz álcoois, como xilitol e sorbitol. O sorbitol é usado como adoçante e como um intermediário para a síntese de vitamina C, aditivos alimentares etc. (MÄKI-ARVELA *et al.*, 2007; GALLEZOT, 2012; SERRANO *et al.*, 2018).

A desidratação da frutose (formada pela isomerização da glicose) catalisada por ácido fornece o HMF (figura 2-8), uma importante plataforma química para a síntese de produtos químicos, polímeros e biocombustíveis. Contudo, alcançar altas seletividades ao HMF ainda é

um desafio por causa de reações paralelas sob condições ácidas. O HMF é oxidado a ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFDC) que tem um grande potencial como substituto do ácido tereftálico, um componente amplamente utilizado em vários poliésteres, como o tereftalato de polietileno (PET) e o tereftalato de polibutileno (PBT) (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015; WERPY; PETERSEN, 2004). Previsões estimam que o mercado global do AFDC deve atingir cerca de US\$ 700,0 milhões até 2025. O mercado do AFDC pode ser dividido em poliésteres, poliamidas, policarbonatos, plastificantes, entre outros, sendo que o segmento de poliésteres deve ser o dominante nos próximos anos. Governos em todo o mundo estão incentivando o uso de produtos de base biológica, o que está aumentando a demanda pelo AFDC na indústria de embalagens. Além disso, a imposição de normas governamentais contra as emissões de carbono e o uso de plástico é responsável pelo aumento da demanda por produtos à base de AFDC (*Transparency Market Research*, 2018).

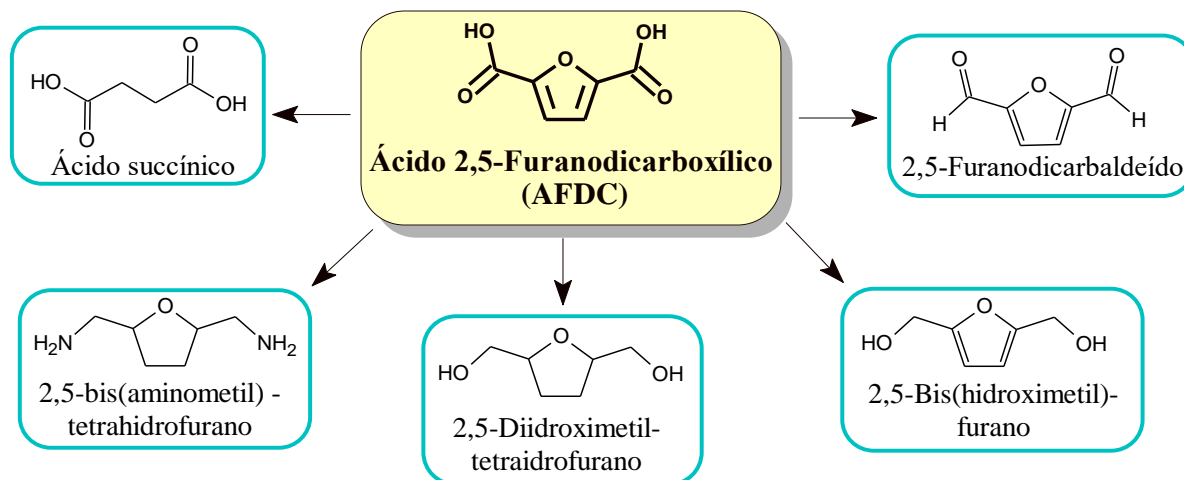
A versatilidade do AFDC também é vista no número de derivados disponíveis por meio de transformações químicas relativamente simples. A redução seletiva pode levar a produtos parcialmente hidrogenados, como 2,5-diidroximetilfurano, e materiais totalmente hidrogenados, como 2,5-bis(hidroximetil)-tetraidrofurano. Ambos os últimos materiais podem servir como componentes do álcool na produção de um novo poliéster, e sua combinação com AFDC levaria a uma nova família de produtos totalmente derivados de biomassa. A extensão desses conceitos para a produção de novos nylons, seja por meio da reação de AFDC com diaminas, ou por meio da conversão de AFDC em 2,5-bis(aminometil)-tetraidrofurano poderia atingir um mercado da ordem 9 bilhões de libras/ano (WERPY; PETERSEN, 2004).

Figura 2-8: Conversão de glicose a HMF e ácido levulínico.



Fonte: Adaptado de Weingarten *et al.* (2013).

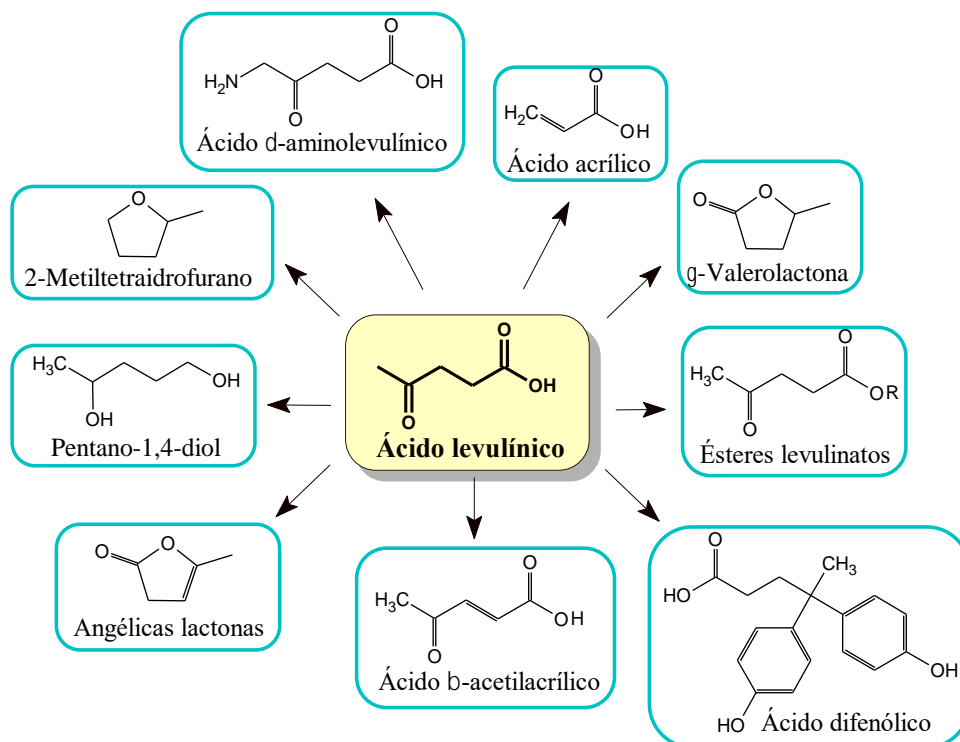
Figura 2-9: Derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFDC).



Fonte: Adaptado de Werpy e Petersen (2004).

A reação adicional do HMF com água sob condições ácidas produz ácido levulínico (AL) com a formação concomitante de ácido fórmico. O AL, por si só, já é uma plataforma química importante e sua hidrogenação subsequente conduz à GVL (HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015). A família de compostos disponíveis do AL é bastante ampla e atende a vários mercados de produtos químicos de commodities (figura 2-10). A conversão de AL em metiltetrahydrofurano e vários ésteres de levulinato atende aos mercados de combustível como aditivos de gasolina e biodiesel, respectivamente. A partir do AL, é possível obter o ácido δ -aminolevulínico que é um herbicida e tem como alvo um mercado anual da ordem 200-300 milhões de libras. Um intermediário da produção do ácido δ -aminolevulínico é o ácido β -acetilacrílico que pode ser usado na produção de novos polímeros de acrilato, atendendo a um mercado de 2,3 bilhões de libras / ano. O ácido difenólico é de particular interesse porque pode servir como um substituto do bisfenol A na produção de policarbonatos. O AL pode ser usado para produzir o ácido acrílico por meio de processos oxidativos. A redução completa de AL leva a pentano-1,4-diol, que poderia ser usado para a produção de novos poliésteres (WERPY; PETERSEN, 2004).

Figura 2-10: Derivados do ácido levulínico.



Fonte: Adaptado de Werpy e Petersen (2004).

2.5 Biorrefinaria

A biorrefinaria pode ser definida como o processamento sustentável de biomassa em um leque de produtos comercializáveis e energia (DE JONG; JUNGMEIER, 2015). A biorrefinaria pode produzir um espectro de produtos comercializáveis e energia. Os produtos podem ser intermediários e produtos finais e incluem alimentos, rações, materiais, produtos químicos e energia (combustíveis, bio-óleo, calor etc.) (DE JONG; JUNGMEIER, 2015; RAJAGOPAL, 2014).

Um dos principais aspectos para o estabelecimento de biorrefinarias é a sustentabilidade. Todas as biorrefinarias devem ser avaliadas em termos de sua sustentabilidade ambiental, econômica e social, cobrindo todo seu ciclo de vida (construção - operação - desmontagem). Essa avaliação também deve levar em consideração as possíveis consequências devido à competição por alimentos e recursos de biomassa, o impacto no uso e qualidade da água, mudanças no uso da terra, balanço de estoque de carbono do solo e fertilidade, balanço líquido de gases de efeito estufa, impacto na biodiversidade, potenciais riscos toxicológicos e eficiência energética. Impactos na dinâmica internacional e regional, nas necessidades dos usuários finais e consumidores e na viabilidade de investimento também são aspectos importantes a serem

considerados. Como a avaliação de sustentabilidade não é um número absoluto, a avaliação de sustentabilidade é feita em comparação aos sistemas convencionais que fornecem os mesmos produtos e serviços (DE JONG; JUNGMEIER, 2015).

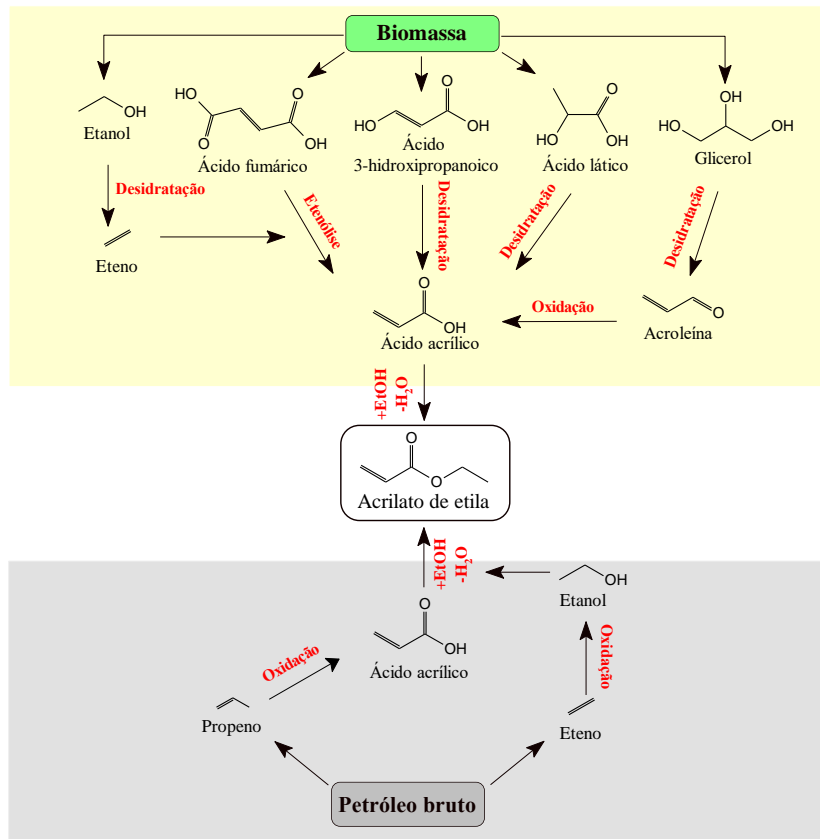
Uma biorrefinaria pode usar todos os tipos de biomassa da silvicultura, agricultura, aquicultura e resíduos industriais e domésticos, incluindo madeira, safras agrícolas, resíduos orgânicos (derivados de plantas e animais), resíduos florestais e biomassa aquática. Uma biorrefinaria não é um conceito completamente novo. Muitas das tecnologias tradicionais de conversão de biomassa, como açúcar, amido e indústria de papel e celulose, podem ser (parcialmente) consideradas como biorrefinarias. Além disso, fatores econômicos e ambientais, como aquecimento global, conservação de energia, segurança de abastecimento e políticas agrícolas, também têm impulsionado essas indústrias a melhorar ainda mais suas operações de biorrefinaria (DE JONG; JUNGMEIER, 2015).

Como discutido anteriormente, a conversão de biomassa lignocelulósica em moléculas-plataforma possui grande potencial para substituir total ou parcialmente os blocos de construção atuais utilizados em processos químicos convencionais baseados em fontes não renováveis (MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018). O uso eficiente e sustentável dos recursos da biomassa poderá formar a base da futura economia a partir dos processos das biorrefinarias. No entanto, a implementação da biomassa lignocelulósica como matéria-prima para a síntese de commodities químicas exige não apenas a compatibilidade dos novos processos com a atual tecnologia baseada em fósseis, mas também a compatibilidade dos produtos finais com os já estabelecidos comercialmente. As rotas de conversão química precisam ser projetadas de modo que os produtos derivados de biomassa tenham uma semelhança com os produtos químicos originalmente produzidos a partir de matéria-prima fóssil (VAN DER GRAAFF; PIDKO; HENSEN, 2015).

Uma mudança de produtos químicos de base derivados de fósseis para moléculas de plataforma biológica provavelmente exigirá mudanças nos tipos de reações normalmente usados para a produção de produtos químicos básicos (aqueles produzidos em grande escala direto de produtos químicos básicos). Produtos químicos de base derivados de fósseis, com exceção do metanol, são totalmente desprovidos de heteroátomos e contêm apenas carbono e hidrogênio. O resultado disso é que muitas das reações usadas para produzir commodities químicas na atual indústria petroquímica requerem a introdução de heteroátomos, na maioria das vezes oxigênio. As moléculas-plataforma, as quais apresentam geralmente alto teor de oxigênio, normalmente não requerem as mesmas etapas iniciais de oxidação para alcançar

produtos químicos úteis, mas podem precisar de etapas de redução e desidratação para modificar as funcionalidades. Um exemplo dessa diferença nas etapas pode ser visto para a produção do acrilato de etila a partir do ácido acrílico de origem renovável em comparação com a rota atual baseada em matéria-prima fóssil (figura 2-11) (FARMER; MASCAL, 2014). O ácido acrílico é um importante bloco de construção para várias cadeias de valor, como as de acrilatos (adesivos e revestimentos), acrilonitrilas (polímeros como acrilonitrila butadieno estireno e estireno - acrilonitrilas, borrachas nitrílica) e acrilamidas (resinas como poli(acrilamida), comonômeros) (RAJAGOPAL, 2014).

Figura 2-11: Rotas derivadas de fósseis e bioderivadas para acrilato de etila.



Fonte: Adaptado de Farmer e Mascall (2014).

Os produtos químicos básicos primários para a produção da acrilato de etila pela rota fóssil são o propileno (para formação de ácido acrílico) e o eteno (para formação de etanol). Ambas as etapas para o produzir o ácido acrílico requerem a introdução de oxigênio, tanto da oxidação quanto da hidratação. O etanol necessário para a esterificação é basicamente produzido a partir da fermentação da glicose, e esse etanol também pode ser usado para formar o eteno necessário para a metátese na rota do ácido fumárico. A glicose também é necessária

como matéria-prima para a fermentação e pode ser usada para produzir ácido láctico e ácido 3-hidroxi-propanoico, que por desidratação subsequente gera o ácido acrílico por; ou ácido fumárico dando ácido acrílico por etenólise. O glicerol também pode ser usado para a formação de ácido acrílico por meio de desidratação em acroleína e oxidação em ácido acrílico (FARMER; MASCAL, 2014).

2.6 Classificação das biorrefinarias

O principal objetivo de um sistema de classificação de biorrefinarias é homogeneizar sua nomenclatura de forma a permitir comparações dentro de cada classe e de uma classe para a outra (GNANSOUNOU; PANDEY, 2017). O Grupo de Tarefas 42 da Agência Internacional de Energia (IEA) propôs um sistema de classificação com base nos seguintes critérios:

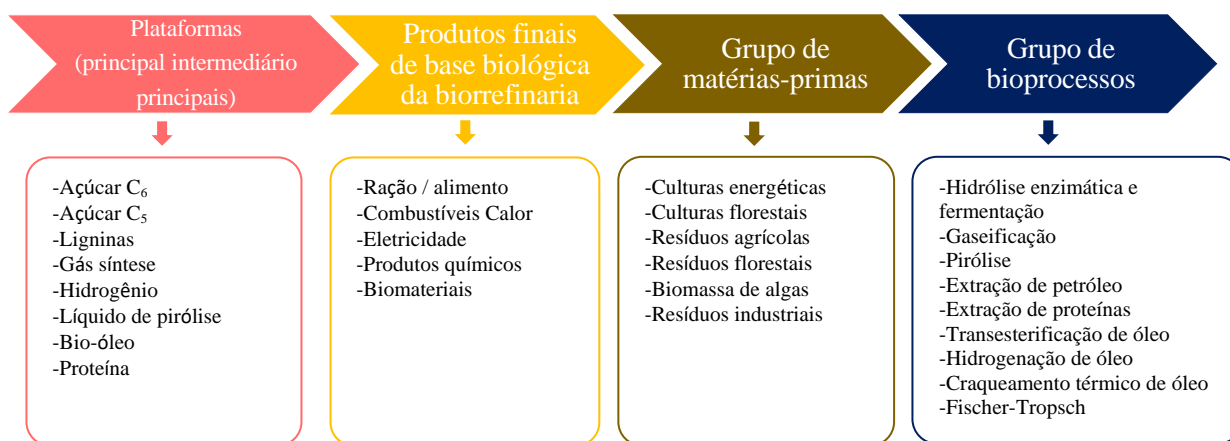
- Plataformas;
- Grupos de produtos;
- Grupos de matéria-prima;
- Processos de conversão.

Os principais requisitos que esta classificação tenta cumprir são os seguintes:

- Seja inequívoca para todas as partes interessadas no campo da biorrefinaria;
- Seja explícita em relação às matérias-primas, às plataformas e aos produtos finais;
- Refletir a complexidade da instalação de biorrefinaria;
- Seja específico o suficiente ao nomear cada biorrefinaria.

A estrutura do nome de uma biorrefinaria conforme proposta pela classificação da IEA é apresentado na figura 2-12.

Figura 2-12: Classificação das biorrefinarias.



Fonte: Adaptado de Gnansounou e Pandey (2017).

2.7 Zeólitas: Definição e propriedades

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos (naturais ou sintéticos), compostos por tetraedros de TO_4 ($T = Si$ ou Al) com átomos de O ligando tetraedros vizinhos (PAYRA; DUTTA, 2003). Estruturas cristalinas similares às zeólitas, comumente chamadas de zeótipos, com outros átomos na rede (e.g. P , B , Ga , Fe , Hf , Zr , Ge , Ti , Zn etc.) também podem ser sintetizadas (CORMA, 2003).

Quando o material é completamente composto por tetraedros de silício, tem-se um sólido neutro (SiO_2). A substituição isomórfica de Si da rede por Al (coordenação tetraédrica) torna a estrutura carregada negativamente, exigindo a presença de cátions de compensação (cátions inorgânicos e orgânicos podem satisfazer este requisito) para manter a neutralidade global (PAYRA; DUTTA, 2003). Os canais e cavidades de uma estrutura zeolítica, geralmente, são preenchidos com espécies extrarrede, como esses cátions de compensação, moléculas de água removíveis e/ou espécies orgânicas. Eles podem vir a partir do meio reacional ou resultar de tratamentos pós-síntese (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007). De modo geral, a composição das zeólitas pode ser descrita conforme fórmula 1, onde M é o cátion de compensação (PAYRA; DUTTA, 2003):



Embora todas as zeólitas sejam constituídas por tetraedros de TO_4 , a forma como estes tetraedros se conectam originam diferentes estruturas zeolíticas (CORMA, 2003). Tipicamente, as distâncias das ligações $Al-O$ e $Si-O$ são 1,73 e 1,61 Å, com $O-T-O$ possuindo ângulos aproximadamente iguais a $109,4^\circ$. Porém, os ângulos entre os tetraedros sofrem mais variações (WRIGHT; PEARCE, 2010).

A estrutura cristalina é uma propriedade intrínseca que identifica e define os diferentes tipos de zeólitas. A descrição de uma estrutura zeolítica quase sempre começa com a descrição do tipo de estrutura em termos do tamanho das aberturas dos poros e a dimensionalidade do sistema de canais. As aberturas dos poros são caracterizadas pelo tamanho do anel (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007; ROTH; KUBICKA; CEJKA, 2015). Normalmente, zeólitas com canais definidos por anéis de 8 membros (composto de oito cátions tetraedricamente coordenadas e oito pontes de átomos de O) com tamanhos de poros de cerca de 0,4 nm são descritas como zeólitas de poros pequenos; as que contém anéis de 10 membros são descritas como sendo de poros médios (tipicamente entre 0,5 a 0,55 nm); estruturas com

anéis de 12 membros são descritas como zeólitas de poros grandes (0,7-0,8 nm); e por fim, aquelas com janelas constituídas por anéis maiores (14 ou 18 membros, por exemplo) são descritas como de poros extragrandes (ROTH; KUBICKA; CEJKA, 2015).

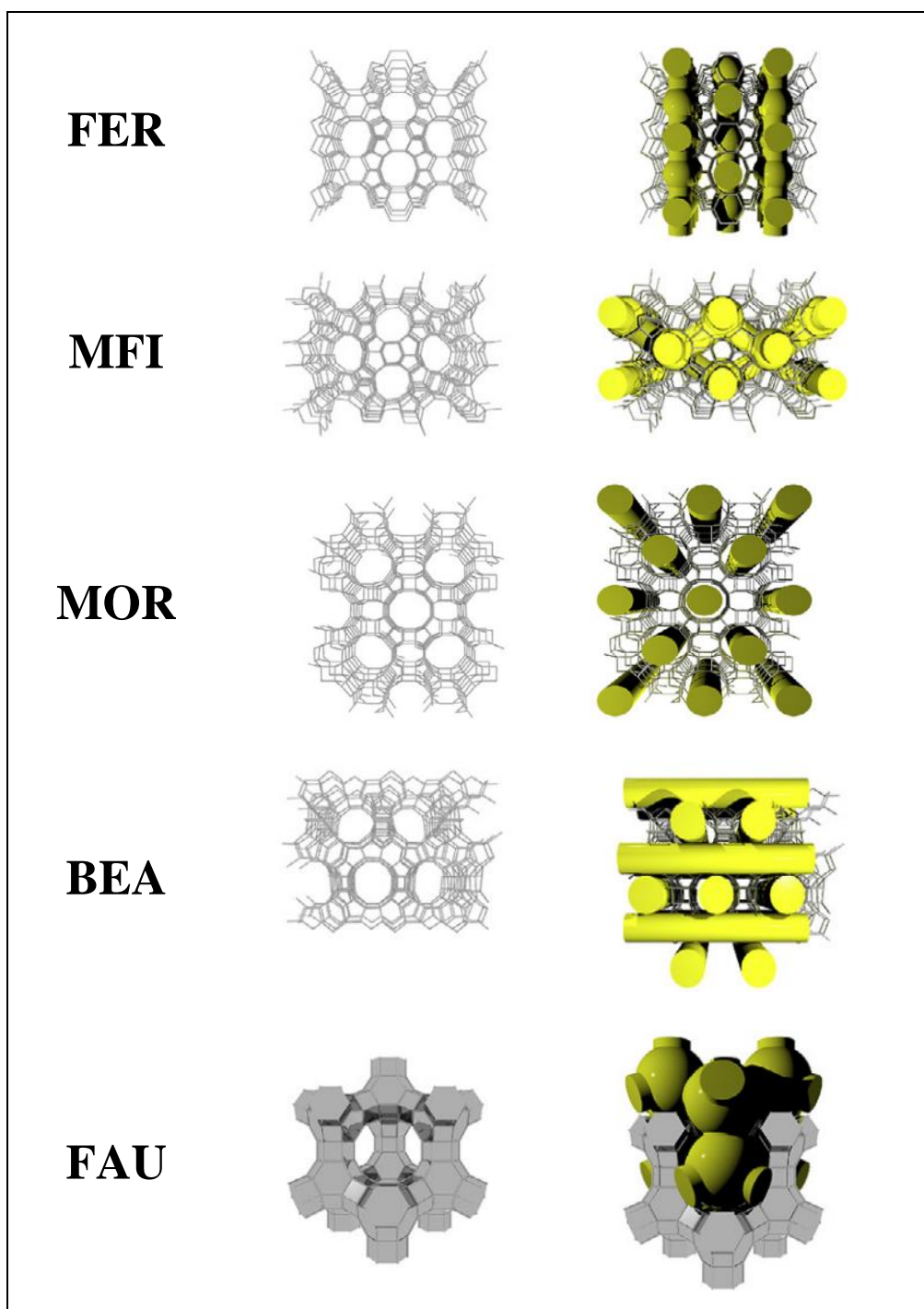
As zeólitas podem se comportar como peneiras em uma escala molecular à medida que os poros adsorvem preferencialmente moléculas que se encaixam em seu interior e impedem moléculas que são maiores que seus poros (MAESEN, 2007). As redes microporosas bem definidas das zeólitas também podem funcionar como canais de reação, cuja atividade e seletividade podem ser melhoradas com o controle adequado dos sítios ativos (CORMA, 2003).

Devido à ampla faixa de aplicação em diversos campos, a busca por novas estruturas zeolíticas continua crescendo. De acordo com *The International Zeolite Association (IZA)*, até novembro de 2020 havia 253 tipos de estruturas zeolíticas conhecidas. Embora nem todas sejam zeólitas no sentido mais restrito da definição; algumas são estruturas de (sílico)aluminofosfatos e galogermanatos, além de outros materiais que são conceitualmente isoestruturas de silicatos (VOGT *et al.*, 2015).

Entre as zeólitas, mais de 60 estruturas são de ocorrência natural e por volta de 20 são empregadas como catalisadores comerciais (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007; ROTH; KUBICKA; CEJKA, 2015). As estruturas das principais zeólitas empregadas como catalisadores são apresentadas na figura 2-13 e suas características apresentadas na tabela 2-1.

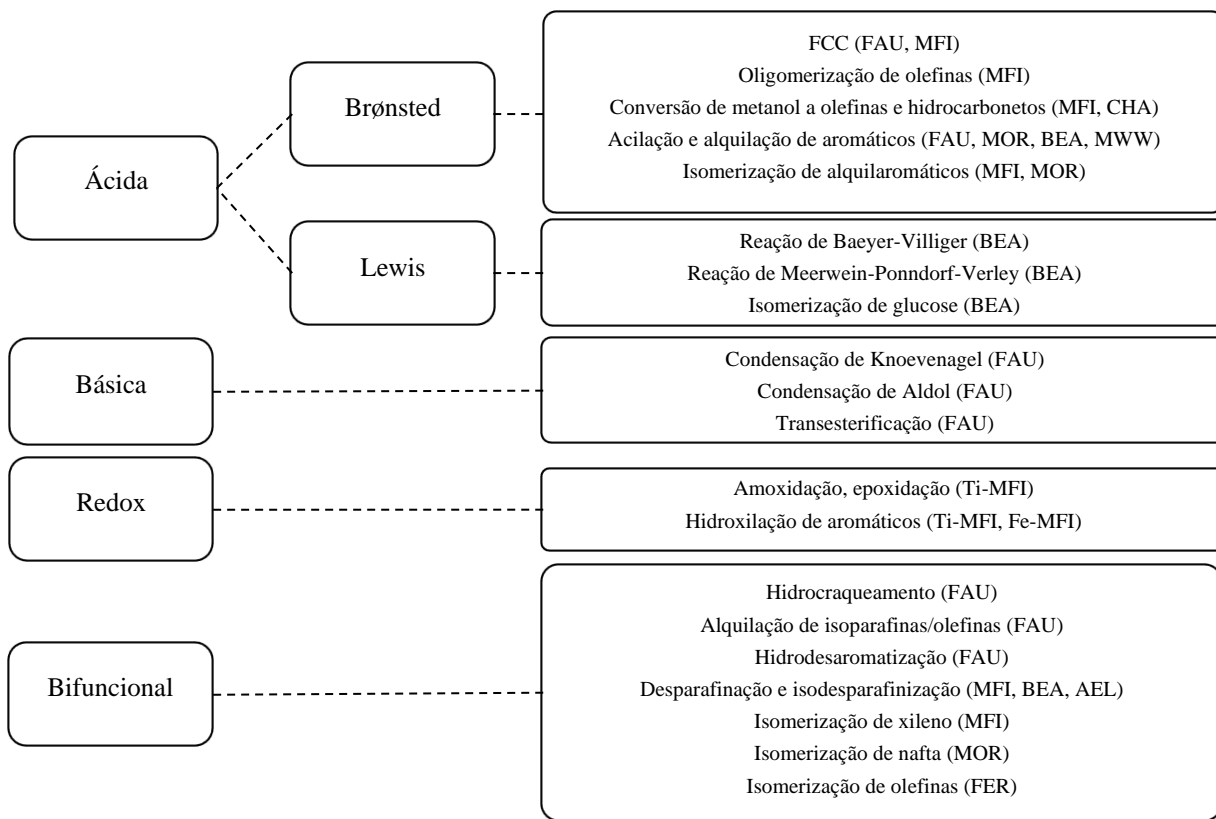
Uma propriedade muito importante de materiais zeolíticos é seu caráter ácido. De fato, foi a substituição de catalisadores amorfos de sílica-alumina por zeólitas ácidas do tipo faujasita em craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC, do inglês *Fluid Catalytic Cracking*) de frações pesadas de petróleo que impulsionou o uso de catalisadores zeolíticos industrialmente. Atualmente, as zeólitas Y e ZSM-5 são empregadas na maior parte das unidades de FCC, sendo que a zeólita Y ultra-estável (USY) é o principal componente do craqueamento e juntamente com HZSM-5, a qual é utilizada como um aditivo para melhorar o índice de octano da gasolina produzida e, ao mesmo tempo, aumentar o rendimento a propeno (WEITKAMP; HUNGER, 2007). Além do processo de FCC, catalisadores zeolíticos conquistaram diversos outros processos químicos (figura 2-14). As zeólitas vêm também desempenhando um importante papel em catálise ambiental, promovendo a conversão de biomassa, compostos orgânicos voláteis, NO_x, dentre outros (CENTI; PERATHONER, 2010; ENNAERT *et al.*, 2016).

Figura 2-13: Estruturas das cinco principais zeólitas produzidas em maior quantidade para aplicação no campo da catálise.



Fonte: Adaptado de Vogt *et al.* (2015).

Figura 2-14: Panorama das diferentes aplicações de zeólitas em processos químicos.



Fonte: Adaptado de Vogt et al. (2015).

Tabela 2-1: Características estruturais das cinco principais zeólitas aplicadas como catalisadores.

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

Fonte: *The International Zeolite Association*.

2.7.1 Seletividade de forma

As zeólitas são materiais únicos que apresentam larguras de poros estritamente uniforme e da mesma ordem de grandeza que as dimensões dos reagentes, intermediários, estados de

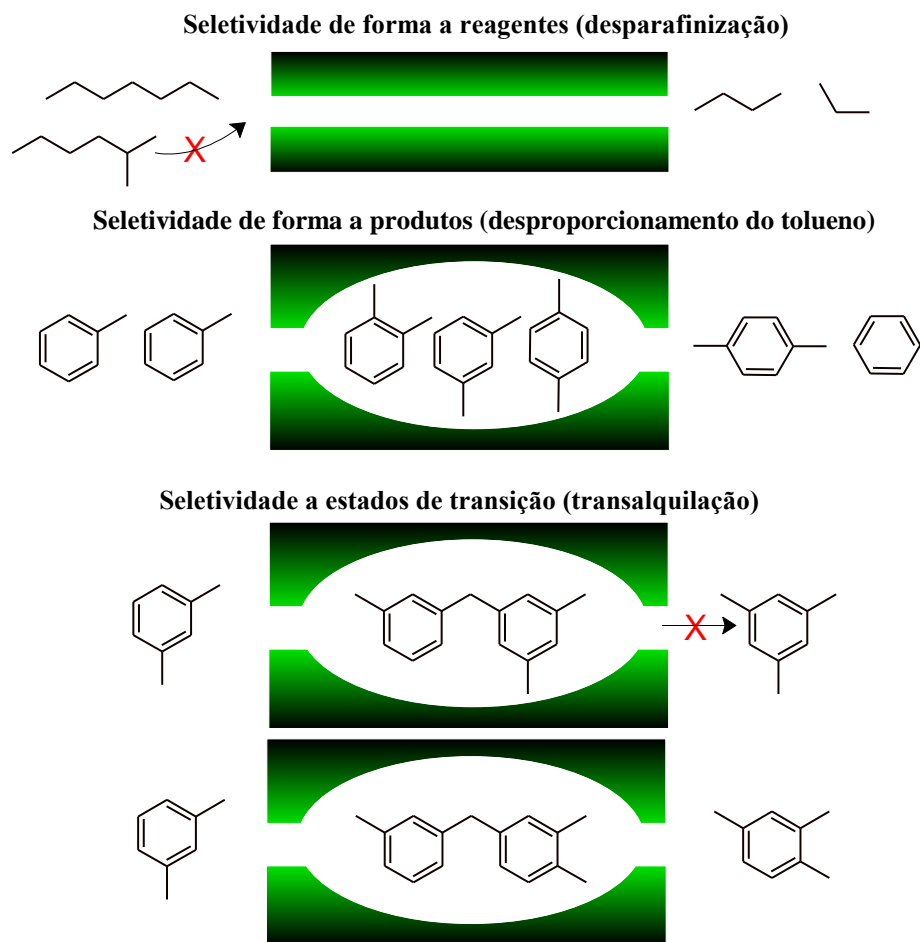
transição e os produtos de reações que catalisam, podendo conferir seletividade de forma em muitos sistemas catalíticos (figura 2-15). Há inúmeros exemplos de seletividade de forma que ocorrem em zeólitas ácidas e bifuncionais. Estes são comumente classificados como efeitos de transferência de massa (também referidos como seletividade de forma a reagentes ou produtos) e efeitos químicos intrínsecos (ou seletividade de forma a estado de transição) (DEGNAN, 2003; MILLINI; BELLUSSI, 2017).

No primeiro caso, o tamanho das moléculas do reagente ou produto é muito grande para se mover livremente através dos poros da zeólita. No caso limite, tais moléculas não podem entrar nos poros ou escapar deles (WEITKAMP; HUNGER, 2007). A seletividade da forma do reagente ocorre quando uma zeólita atua como uma peneira em escala molecular, permitindo a difusão de moléculas cujas dimensões são compatíveis com as aberturas dos poros, favorecendo reações dentro dos poros. As outras moléculas, muito grandes para serem adsorvidas, são eluidas sem qualquer (ou pouca) reação. Um exemplo clássico é a exclusão de parafinas ramificadas na desparafinização catalítica seletiva de destilados cerosos e frações de lubrificante sobre ZSM-5 (DEGNAN, 2003; MILLINI; BELLUSSI, 2017).

Uma zeólita também pode exibir seletividade de forma a produtos quando os reagentes são adsorvidos e entre os diferentes produtos formados dentro dos poros (principalmente nas gaiolas ou nas interseções dos canais) apenas aqueles estericamente compatíveis com as aberturas dos poros são liberados. As demais reagem a espécies menos impedidas, que são eluidas, ou a moléculas maiores que ficam presas nos poros e contribuem para a desativação do catalisador (coque). Um exemplo desse tipo de seletividade é o desproporcionamento do tolueno em ZSM-5 que leva seletivamente a benzeno e p-xileno (DEGNAN, 2003; MILLINI; BELLUSSI, 2017).

Na seletividade do tipo de estado de transição, certas reações são evitadas porque o estado de transição é muito grande para as cavidades da peneira molecular. No entanto, nem os reagentes nem os produtos potenciais são impedidos de se difundir através dos poros; apenas a formação do estado de transição é impedida. Um exemplo interessante é a transalquilação de dialquilbenzenos catalisada por sítios ácidos. Esta reação bimolecular prossegue por meio de um estado de transição de difenilmetano e, no caso da zeólita mordenita, não há espaço suficiente para hospedar o estado de transição envolvido na formação de 1,3,5-trimetilbenzeno, que não é encontrado nos produtos de reação, sendo o produto principal o isômero de posições 1, 2 e 4 (CSICSERY, 1984; DEGNAN, 2003; MILLINI; BELLUSSI, 2017).

Figura 2-15: Representação esquemática dos três tipos de seletividade de formas.



Fonte: Adaptado de Csicsery (1984).

2.7.2 Acidez em zeólitas

Definição de acidez e basicidade

Há várias definições de acidez e basicidade na literatura. No entanto, as definições dadas por Lewis e Brønsted são as mais gerais e as mais importantes em relação às propriedades ácidas dos sólidos. Segundo Brønsted (1923), um ácido é uma espécie que tende a perder um próton e uma base é uma espécie que tende a receber um próton. Essas definições podem ser expressas como:



onde A^- e BH é um par ácido-base conjugado.

No mesmo ano das definições de Brønsted e Lowry, Gilbert N. Lewis (1923) propôs uma abordagem diferente e mais abrangente para acidez e basicidade. Para ele, um ácido é qualquer espécie que, devido à presença de um agrupamento eletrônico incompleto, possa aceitar um par de elétrons, formando assim uma ligação dativa ou coordenada. Por outro lado, uma base é qualquer espécie que tem um par de elétrons que possa ser doado para formar uma ligação dativa ou coordenada. A interação ácido-base do tipo Lewis pode, conseqüentemente, ser denotada da seguinte maneira:



Sítios ácidos de Lewis e Brønsted em zeólitas

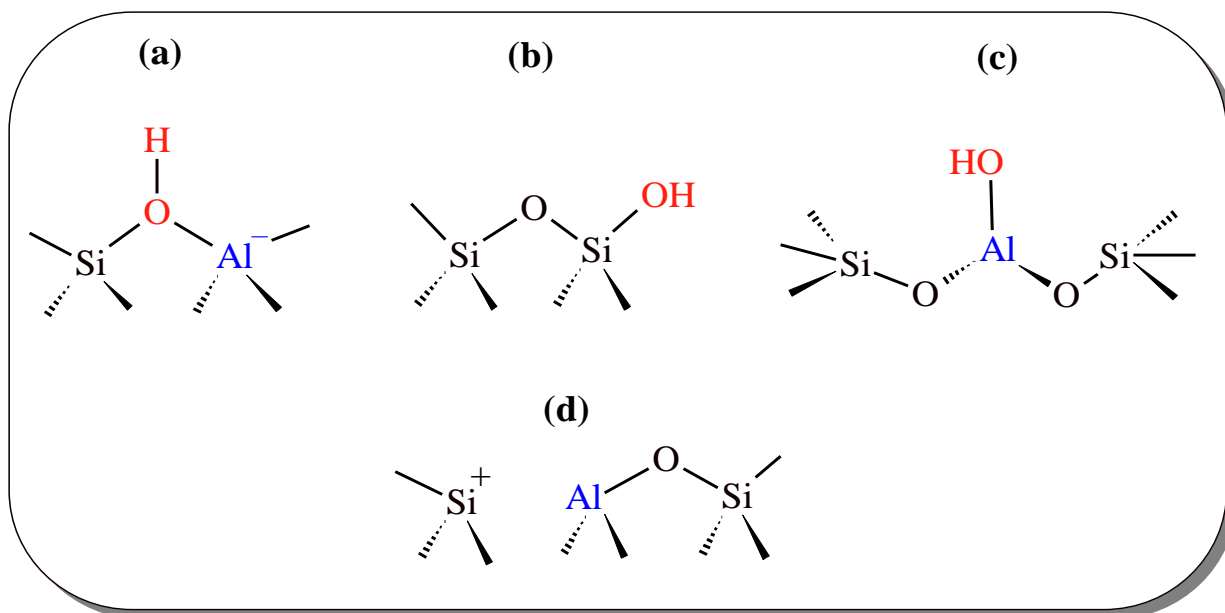
Sítios ácidos de B que ocorrem em zeólitas protônicas fazem destes sólidos, materiais interessantes para aplicação em catálise ácida heterogênea. Em zeólitas e em outras peneiras moleculares, a carga 4+ nos átomos estruturais de silício e a carga 2- sobre os quatro átomos de oxigênio de coordenação levam à neutralidade dos tetraedros estruturais. No entanto, se o silício da estrutura for substituído por um cátion com carga 3+, geralmente um cátion de alumínio, a carga formal do tetraedro se torna negativa. Esta carga negativa é equilibrada geralmente por um cátion metálico ou um próton, formando um fraco sítio ácido de L ou sítio ácido de B (de força moderada para forte), respectivamente. Os prótons da hidroxila que atuam como sítios ácidos de B, isto é, como doadores de prótons, estão localizados em ligações de oxigênio que conectam cátions de silício e alumínio tetraedricamente coordenados em posições estruturais.

Em aplicações catalíticas, é desejável ter uma estrutura rica em silício com prótons em sítios de troca bem separados. A elevada dispersão de sítios ácidos de B assegura que cada próton tenha a força ácida máxima. Além disso, um elevado teor de Si torna a estrutura resistente às altas temperaturas dos ciclos catalíticos e de regeneração. Uma grande parte da investigação industrial, portanto, tem por objetivo tentar modificar estes sítios ácidos e adequá-los para aplicações específicas. Há ainda uma busca contínua por novas estruturas de peneiras moleculares, haja vista que uma pequena alteração na dimensão molecular da matriz regular de canais e cavidades pode determinar o seu sucesso ou fracasso na adsorção ou na atividade catalítica (CORMA, 2003; MAESEN, 2007; WEITKAMP; HUNGER, 2007; DEROUANE *et al.*, 2013).

Na figura 2-16 são representados os diferentes tipos de grupos hidroxilas e sítios ácidos em zeólitas (WEITKAMP; HUNGER, 2007). A hidroxila apresentada na figura 2-16a é a

hidroxila em ponte responsável pela acidez de Brønsted das zeólitas. As hidroxilas das figuras 2-16b e c são os grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) e apresentam força ácida fraca ou nenhuma acidez (GARRONE; FAJULA, 2007; HENSEN *et al.*, 2010).

Figura 2-16: Representação esquemática de diferentes tipos de grupos hidroxilas e sítios ácidos em zeólitas.



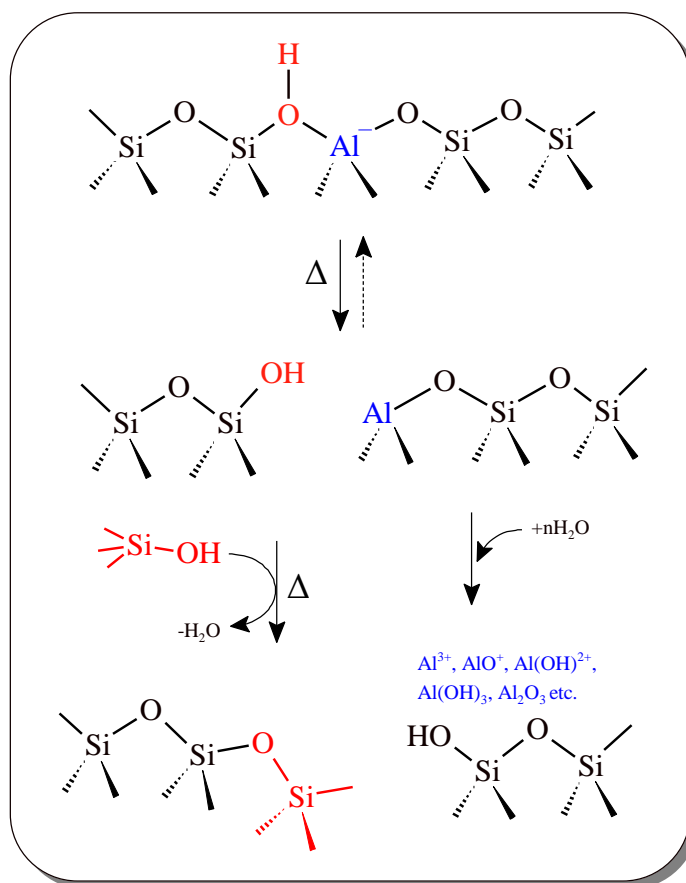
Fonte: Adaptado de Weitkamp e Hunger (2007).

Para o Al, têm sido sugeridas, geralmente, as coordenações quatro, cinco e seis (BENCO *et al.*, 2002). No entanto, em zeólitas desidroxiladas, é possível observar a presença do Al tricoordenado como mostrado na figura 2-16d, porém ele é instável e pode ser deslocado da estrutura permanecendo nas cavidades como sítios ácidos de L referente a espécies catiônicas ou neutras (KÜHL, 1977; BUGAEV *et al.*, 2005; AUROUX, 2006). Vale salientar, que a caracterização de espécies de alumínio extrarrede em zeólitas diretamente por técnicas como ressonância magnética nuclear de ²⁷Al (²⁷Al-RMN) é difícil, devido à existência de fortes interações quadrupolares que vêm da assimetria do ambiente dessas espécies (LI *et al.*, 2010), exigindo assim técnicas mais avançadas. Um estudo a partir de análises de absorção de raios X próximo à borda K do Al realizado por (BUGAEV *et al.*, 2005) permitiu avaliar as coordenações do Al e foi possível mostrar que entre 5 - 10% dos átomos de Al de zeólita mordenita possui a configuração trigonal após desidroxilação em altas temperaturas (por volta de 712 °C). Essa coordenação é observada apenas em medidas em altas temperaturas ou após resfriamento a temperaturas mais baixas sob vácuo, pois, assim que a zeólita é exposta a uma

atmosfera úmida, o alumínio com coordenação três desaparece e alumínio octaédrico é formado.

Embora seja comum ver o esquema da figura 2-16d que mostra a presença de espécies de Si carregadas positivamente, a presença dessa espécie não tem sido relatada em estudo na literatura (JACOBS; BEYER, 1979; VAN BOKHOVEN; VAN DER EERDEN; KONINGSBERGER, 2003; AL-MAJNOUNI *et al.*, 2010; XIN *et al.*, 2019). Acredita-se que ela seja bastante reativa e deve seguir para a formação de grupos silanóis que subsequentemente pode se condensar com outros grupos silanóis, conforme figura 2-17 (VAN BOKHOVEN; VAN DER EERDEN; KONINGSBERGER, 2003; XIN *et al.*, 2019).

Figura 2-17: Representação esquemática da desidroxilação de sítios ácidos em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Xin *et al.* (2019).

Comparada à acidez de B, a acidez de L em zeólitas é menos compreendida. Acredita-se que esse tipo de acidez seja gerado por defeitos, partes amorfas e/ou espécies extrarrede de Al (NIWA *et al.*, 2010). A natureza dessas espécies extrarrede tem sido foco de muitas investigações e duas formas podem ser propostas: partículas catiônicas adsorvidas em zeólitas

aniônicas (Al^{3+} , AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) e formas polimerizadas ou neutras ($\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3) (BENCO *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2010). Devido à dificuldade de caracterizar e identificar as estruturas moleculares dos sítios ácidos de L, pesquisas nessa área ainda estão em andamento.

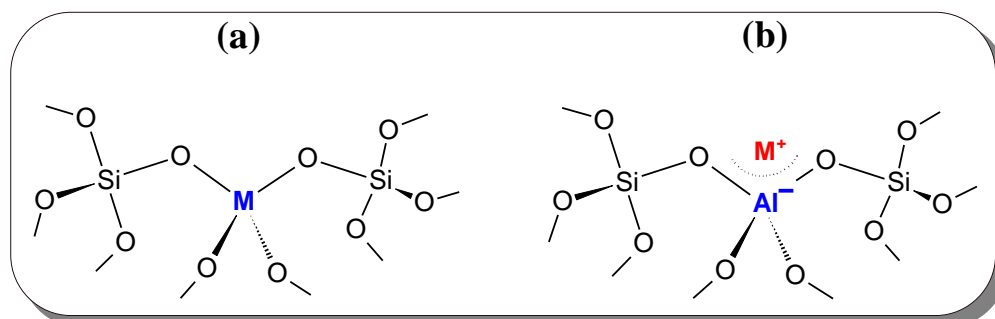
2.8 Geração de acidez de Lewis por inserção de heteroátomos

Como comentado anteriormente, os sítios ácidos de L podem ser criados diretamente na rede da zeólita através da substituição isomórfica de átomos de Si ou Al estruturais por cátions metálicos tetravalentes (M^{4+}), tais como Ti, Sn, Zr, Hf etc. (figura 2-18a), gerando os chamados zeótipos (FERRINI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018). Essa estratégia permite a formação de sítios de L altamente dispersos e bem definidos com características catalíticas únicas. O caráter ácido de L desses materiais surge da carga positiva parcial no átomo do metal que é formada quando os elétrons de valência desse metal se ligam covalentemente a átomos de oxigênio adjacentes da estrutura. Nesse caso, o sítio metálico pode aceitar pares de elétrons de reagentes sem induzir um desequilíbrio de carga na estrutura, e isso pode levar à ativação química de substratos com grupos ricos em elétrons. Variações nas propriedades dos sítios metálicos referentes à acidez de L, por exemplo, eletronegatividade, configuração eletrônica, estado de coordenação, hidratação etc., são importantes para a atividade dos catalisadores (LUO; LEWIS; ROMÁN-LESHKOV, 2016; SHAMZHY *et al.*, 2019).

As primeiras estruturas de zeótipos com acidez de L sintetizadas foram Sn-MFI e Ti-MFI (DWYER; JENKINS, 1973; TARAMASSO; PEREGO; NOTARI, 1982). A estrutura Ti-MFI, conhecida como TS-1, ganhou relevância comercial imediata, enquanto que a introdução do Sn em materiais zeolíticos passou a receber atenção apenas nos anos 90 (FERRINI *et al.*, 2017). A incorporação de titânio em zeólitas com topologia MFI gerou catalisadores altamente ativos para a epoxidação seletiva de olefinas com H_2O_2 (CORMA; GARCÍA, 2002; BORONAT; CORMA; RENZ, 2006).

Os zeótipos, estanossilicatos e zirconossilicatos, têm ganhado muita visibilidade nos últimos anos em aplicações importantes como catalisadores para a valorização de biomassa. Particularmente, estruturas BEA contendo Sn têm se mostrado catalisadores altamente ativos em reações como a isomerização e epimerização de carboidratos, redução MVP de aldeídos e cetonas, oxidação Oppenauer de álcoois e oxidação Baeyer-Villiger de cetonas (LUO *et al.*, 2014; WANG; JAENICKE; CHUAH, 2014; LUO; LEWIS; ROMÁN-LESHKOV, 2016; LI *et al.*, 2018).

Figura 2-18: Sítios ácidos de L em zeólitas gerados por substituição isomórfica de Si por M^{4+} (a) e a partir de cátions de compensação de carga (b).



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2018).

Zeólitos com diferentes topologias contendo sítios ácidos de L podem ser preparados por síntese direta, como os métodos hidrotérmicos e de conversão de gel seco, ou por procedimentos pós-síntese, tais como metalização direta e desmetalização com posterior metalização (BUI *et al.*, 2013; MOLINER, 2014; DAPSENS; MONDELLI; PÉREZ-RAMÍREZ, 2015; LUO; LEWIS; ROMÁN-LESHKOV, 2016). Os métodos de síntese direta são muitas vezes problemáticos, especificamente a incorporação de grandes heteroátomos, como estanho ou titânio. Uma solução desenvolvida no passado para permitir a incorporação de grandes átomos e de precursores metálicos pouco solúveis ou insolúveis em meios básicos se baseia na aplicação de íons fluoreto para aumentar o tempo de cristalização e solubilidade dos precursores metálicos. No entanto, o uso de fluoretos é indesejável devido a sua extrema toxicidade e também porque grandes cristalitos de zeólita são formados e, às vezes, pequenas quantidades do metal podem ser incorporadas à estrutura, como é o caso do Sn. Essa abordagem também encontrou problemas de reprodutibilidade. Embora alguns esforços tenham ocorrido para reduzir o tempo de síntese, como o desenvolvimento dos métodos de semeadura e conversão assistida a vapor, meios de fluoreto ainda são extremamente difíceis de contornar. Alternativamente, os métodos pós-síntese vêm sendo foco de muitas investigações ao longo dos últimos anos. A incorporação pós-síntese de metais é geralmente realizada pela extração de Al da estrutura da zeólita precursora, seguido da inserção dos metais nas vacâncias previamente geradas (TANG, BO *et al.*, 2014; DAPSENS; MONDELLI; PÉREZ-RAMÍREZ, 2015; VAN DER GRAAFF; PIDKO; HENSEN, 2015; VEGA-VILA; HARRIS; GOUNDER, 2016).

A abordagem alternativa para a introdução de sítios ácido de L em zeólitas é por troca iônica (figura 2-18b). Tipicamente, a carga negativa da rede é balanceada por cátions metálicos, os quais conferem uma acidez de L substancial à estrutura zeolítica. Diferentemente dos sítios

de L gerados pela substituição isomórfica, as propriedades estruturais e a natureza dos cátions extrarredes não são bem definidas. Dependendo da composição química da matriz zeolítica, química dos íons metálicos, condições de preparação do catalisador e procedimento de ativação pós-síntese, uma ampla variedade de espécies pode ser formada, incluindo cátions metálicos isolados, espécies catiônicas mononucleares funcionalizadas e agregados multinucleares, bem como agregados de óxidos confinados nos microporos da zeólita (LI *et al.*, 2018).

Um parâmetro de extrema importância para sítios ácidos, tanto de L quanto de B, que pode ser decisivo no desempenho catalítico dos materiais, é sua força ácida. Contudo, sua determinação no caso de sítios de L não é fácil, pois a escala de afinidade neste caso depende fortemente da natureza da molécula básica empregada como referência. Isso está relacionado ao fato de que a energia da interação ácido-base de Lewis depende da posição relativa do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da base e do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) do ácido, ou seja, na identidade do metal. Para Sn, os orbitais atômicos envolvidos na interação são os $\sigma^*(\text{SnO})$, enquanto para Ti (assim como para Zr e Hf), são os orbitais d_{z^2} (SHAMZHY *et al.*, 2019). Vários estudos computacionais foram realizados para quantificar a acidez de L de zeólitas substituídas com M^{4+} . Yang, Zhou e Han (2012) calcularam parâmetros, como energias LUMO, funções de Fukui, eletronegatividade absoluta e dureza absoluta, usando DFT para discriminar a força dos sítios de L em estruturas MFI substituída com M^{4+} e verificaram que nenhum desses parâmetros se correlacionou com a acidez de L observada experimentalmente. Em vez disso, a energia de adsorção de amônia calculada forneceu uma previsão mais precisa da ordem da força do sítio de L para zeólitos com estrutura MFI: $\text{Ge} < \text{Ti} < \text{Pb} < \text{Sn} < \text{Zr}$. A mesma ordem de aumento da força foi encontrada avaliando computacionalmente as energias de adsorção de moléculas de amônia, piridina, água e óxido de trimetilfosfina para zeólitas COE-4 substituídas com M^{4+} (LI *et al.*, 2015).

2.9 Zeólitas hierárquicas

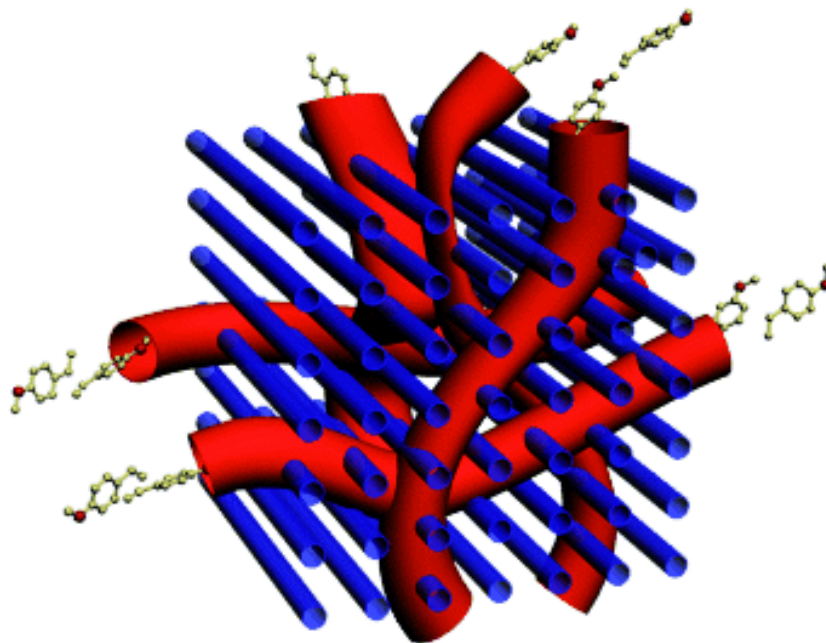
A exigência crescente por taxas de difusão mais rápidas de reagentes e maior conversão de moléculas volumosas têm colocado restrições às zeólitas microporosas, limitando severamente o desempenho de catalisadores industriais (XIAO; MENG, 2011). Para contornar as limitações difusionais em microporos, várias soluções têm sido exploradas, tais como sintetizar zeólitas com poros maiores, diminuir o tamanho das partículas zeolíticas, dentre outros. Em comparação com as dimensões dos microporos das zeólitas (<2 nm), os mesoporos (2-50 nm) permitem a difusão mais rápida de moléculas nas estruturas hospedeiras. Uma vez

que a transferência de massa rápida dos reagentes e produtos nos sítios ativos é necessária para catalisadores, a criação de mesoporos em partículas de zeólitas tem atraído muita atenção. As principais abordagens para a obtenção de estruturas regulares contendo mesoporos são a síntese direta ou e os tratamentos pós-síntese, tais como lixiviação alcalina, modificações hidrotérmicas (GROEN *et al.*, 2005; TAO *et al.*, 2006; MINTOVA; ČEJKA, 2007; FELICZAK-GUZIK, 2018).

O termo "zeólitas hierárquicas" é normalmente utilizado para se referir a materiais zeolíticos que possuem, pelo menos, dois níveis de dimensões de poros. Isto significa que as zeólitas hierárquicas possuem, além da microporosidade típica e uniforme, uma segunda porosidade. Esta última pode consistir em poros com tamanhos diferentes que se estende desde supermicroporos a mesoporos ou, até mesmo, macroporos (figura 2-19). Na maioria dos casos, essa porosidade adicional encontra-se dentro da faixa de mesoporos, com tamanho dependendo da estratégia de síntese a ser adotada. Na maioria dos casos, as zeólitas hierárquicas exibem melhores propriedades catalíticas quando comparadas às zeólitas convencionais. Este fato é especialmente notável no caso de reações que envolvem compostos volumosos (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013). Em consequência dessa porosidade adicional, limitações de caráter espacial para a conversão de moléculas volumosas podem ser reduzidas. Espera-se que os sítios ativos situados na superfície secundária em zeólitas hierárquicas não estejam espacialmente impedidos e, portanto, consigam catalisar reações que envolvem grandes substratos. Assim, o campo de atuação das zeólitas pode ser ampliado, por exemplo, para síntese orgânica, química fina e valorização de biomassa (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013; XIAO; MENG, 2011).

A geração de poros maiores em zeólitas também pode provocar variações na seletividade para os produtos desejados, já que ocorrem alterações no comprimento do caminho difusional. A princípio, é de se esperar que a seletividade de forma seja menos pronunciada em zeólitas hierárquicas, podendo afetar negativamente o seu desempenho catalítico em uma variedade de reações em relação à distribuição de produtos (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013; XIAO; MENG, 2011).

Figura 2-19: Sistemas hierárquicos com poros interconectados.



Fonte: Kox *et al.* (2008).

A geração de macro-mesoporos em zeólitas pode também aumentar a resistência à desativação por coque. É conhecido que essa desativação em zeólitas pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos, e.g. cobertura dos sítios, bloqueio dos microporos e deposição sobre a superfície externa dos cristais. Assim, uma pequena quantidade de coque depositado perto ou sobre a superfície externa pode bloquear completamente o acesso aos microporos, levando a desativação dos sítios ativos internos. Este efeito é mais pronunciado em zeólitas com tamanho de cristal grande, sendo, em contrapartida, atenuado no caso de zeólitas com cristais nanométricos. Um comportamento semelhante é esperado para zeólitas hierárquicas. Embora elas podem ser altamente resistentes à desativação por bloqueio dos microporos e/ou deposição sobre a superfície externa, deve se levar em conta que o volume de poros correspondente à porosidade secundária pode ser preenchido pelo crescimento dos depósitos externos de coque. A soma destes dois efeitos resulta, geralmente, numa maior quantidade de coque sobre zeólitas hierárquicas, embora tendo um menor efeito desativante, como ocorre em zeólitas convencionais (SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

Várias metodologias de síntese são adotadas no preparo de zeólitas com poros hierárquicos, as quais podem ser discriminadas como abordagens “*bottom-up*” (durante a síntese) e “*top-down*” (pós-síntese). As abordagens *bottom-up* geralmente fazem uso de

direcionadores de poros, já no caso dos métodos *top-down*, as zeólitas são modificadas pela extração preferencial de um componente da estrutura (GROEN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2010). A extração parcial de átomos estruturais (Si e /ou Al) é uma das abordagens mais comuns e diretas para introduzir mesoporosidade intracristalina em zeólitas. Nestas, tanto o silício (dessilicalização) quanto o alumínio (desaluminização) podem ser removidos. Uma grande desvantagem destes métodos é a perda de grande parte da massa da zeólita. As características da mesoporosidade criada em zeólitas se distinguem, dependendo se ocorre a extração de alumínio ou de silício (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

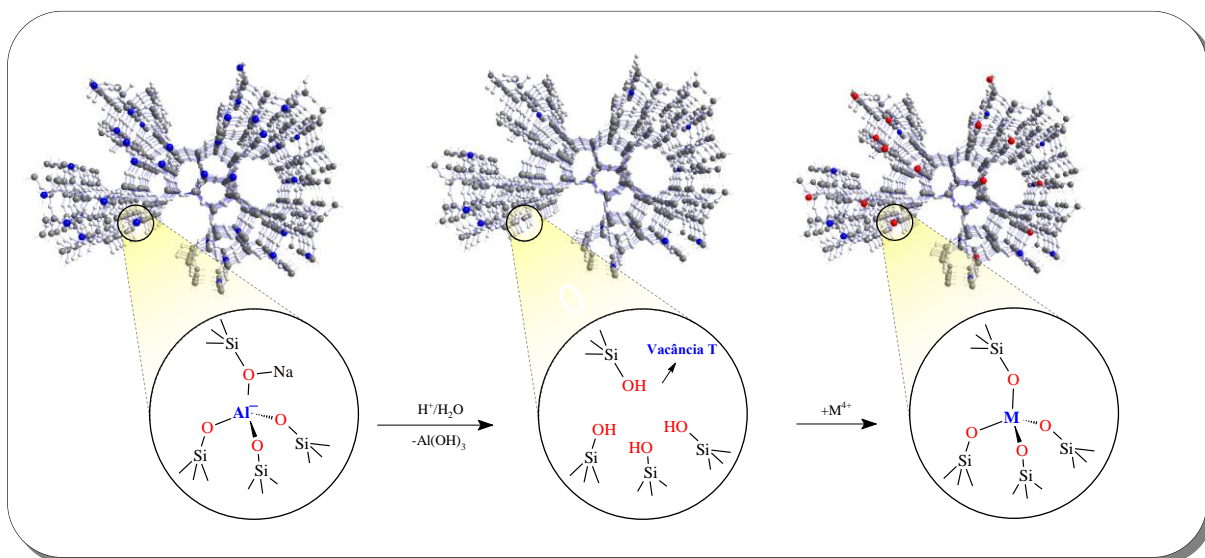
2.9.1 Zeólitas mesoporosas formadas por tratamentos pós-síntese

A geração de mesoporosidade em zeólitas é realizada, principalmente, por métodos de tratamento pós-síntese, tais como lixiviação de átomos de Si com soluções alcalinas (NaOH, KOH etc.) ou de Al por ácidos (HCl, HNO₃ etc.), (NH₄)₂SiF₆ e SiCl₄ (GROEN *et al.*, 2005; TAO *et al.*, 2006; MINTOVA; ČEJKA, 2007; XIAO; MENG, 2011). Particularmente, a desaluminização é um dos métodos pós-síntese mais conhecido, que surgiu como solução para preparar zeólitas com alta relação Si/Al, como a faujasita. A extração de alumínio pode ser realizada por várias vias, sendo classificadas, de modo geral, em dois grupos: as que utilizam agentes químicos e aquelas baseadas em tratamentos hidrotérmicos. Entre elas, a lixiviação com ácido e tratamento com vapor a altas temperaturas são as técnicas mais comuns. Em todos os casos, a extração de átomos de alumínio é acompanhada pela criação de vacâncias, além de um colapso parcial da estrutura. As vacâncias geram a porosidade adicional na zeólita, sendo, normalmente, na faixa de mesoporos. Essas vacâncias, também chamadas de vacâncias T, são responsáveis pela geração dos chamados “ninhos” de silanóis, os quais são essenciais na incorporação de cátions metálicos por estratégias pós-síntese (figura 2-20). Deve ser levada em consideração que a extração de átomos de alumínio pode, também, causar graves alterações nas propriedades ácidas, dependendo do tratamento empregado (GROEN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2010; XIAO; MENG, 2011; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

No caso da extração seletiva de átomos de Si, o tratamento alcalino tem se tornado um dos procedimentos mais versáteis para gerar os mesoporos intracristalinos. Este método consiste em tratar os cristais de zeólita em meio básico sob condições controladas, sendo que o procedimento mais comum envolve o tratamento da zeólita com uma solução de NaOH, tipicamente, 0,2 mol/L durante 30 min a 65 °C, usando uma razão zeólita/solução de 33 g/L. Sob estas condições e dependendo do tipo de estrutura e razão Si/Al, a sílica é preferencialmente

removida, dando origem à mesoporosidade e, conseqüentemente, diminuindo a razão Si/Al da zeólita dessilicalizada. Dependendo da estrutura e da razão Si/Al, é necessário um ajuste dessas condições de tratamento a fim de otimizar suas propriedades texturais sem uma alta perda de sua cristalinidade. (GROEN *et al.*, 2005; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013). Uma representação esquemática da hidrólise de Si em meio básico é apresentada na figura 2-21.

Figura 2-20: Esquema da desaluminização de zeólitas em meio ácido gerando as vacâncias T.



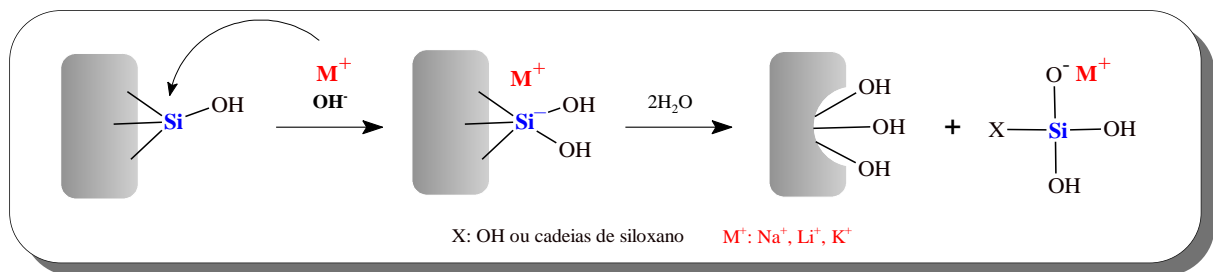
Fonte: Adaptado de Beyer (2002).

Ogura e coautores (2001) foram os pioneiros no uso de soluções alcalinas para gerar mesoporos intracristalinos em zeólita ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃= 39). Eles verificaram que o tratamento da zeólita com NaOH melhorou sua atividade catalítica para o craqueamento de cumeno. Eles atribuíram esse resultado ao aumento da mesoporosidade, melhorando assim as propriedades difusivas e adsorptivas do cumeno na zeólita. Os autores também concluíram que, não somente a sílica, mas também o alumínio se dissolve durante o tratamento alcalino, embora em um grau muito menor. Além disso, a quantidade de sílica dissolvida no tratamento alcalino aumentou continuamente com o tempo, porém para o alumínio, foi observado um máximo.

Posteriormente, o processo de dessilicalização foi extensivamente estudado pelo grupo do professor Pérez-Ramírez (GROEN *et al.*, 2004, 2008; GROEN *et al.*, 2007; GROEN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2010; VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011). Estudos realizados por eles com a zeólita ZSM-5 mostraram que alumínio tetraedricamente coordenado na estrutura controla o mecanismo de formação de mesoporos intracristalinos por dessilicalização em meio alcalino. Eles verificaram também que há uma faixa de razão molar Si/Al ótima

compreendida entre 25-50 que permite uma geração controlada de mesoporos em ZSM-5 preservando as propriedades cristalinas e ácidas. Resultados indicaram que a presença de altas concentrações de Al na ZSM-5 impede a extração de Si da estrutura e apenas uma pequena quantidade de mesoporos é formada. Por outro lado, em razões Si/Al superior a 50, a extração não é seletiva, gerando poros grandes com uma vasta distribuição de tamanhos. Um esquema da influência do teor de Al no tratamento de dessilicalização de zeólitas ZSM-5 em soluções de NaOH pode ser visto na figura 2-22.

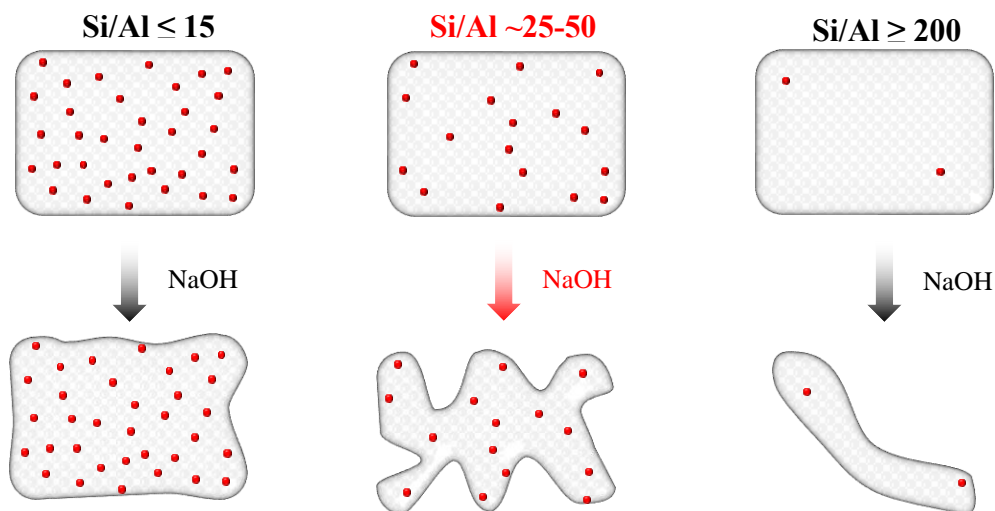
Figura 2-21: Representação esquemática da hidrólise do silício de estruturas zeolíticas em solução aquosa alcalina.



Fonte: Adaptado de Groen e Pérez-Ramírez (2010).

O procedimento de dessilicalização pode ser considerado altamente versátil para a geração de mesoporosidade em muitas zeólitas conhecidas. Embora a maior parte das pesquisas sobre dessilicalização tenha sido realizada com a zeólita ZSM-5 (estrutura MFI), este método também tem sido aplicado com sucesso em muitas outras estruturas, e.g. MTW, MOR, BEA, AST, FER, MWW, IFR, STF, CHA, FAU, TON e TUN. Embora, algumas zeólitas podem mostrar características melhores que outras em tratamentos similares de dessilicalização. Por exemplo, átomos de alumínio de zeólitas Beta possuem menor estabilidade em comparação aos da ZSM-5 ou Mordenita, em consequência os tetraedros de Al protegem menos a estrutura do ataque alcalino, resultando, portanto, em uma elevada remoção de Si acompanhada por uma alta geração de mesoporos, porém há uma alta perda do volume de microporos, da cristalinidade e acidez (GROEN *et al.*, 2008; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

Figura 2-22: Esquema da influência do teor de Al no tratamento de dessilicalização da zeólita ZSM-5 em solução de NaOH.



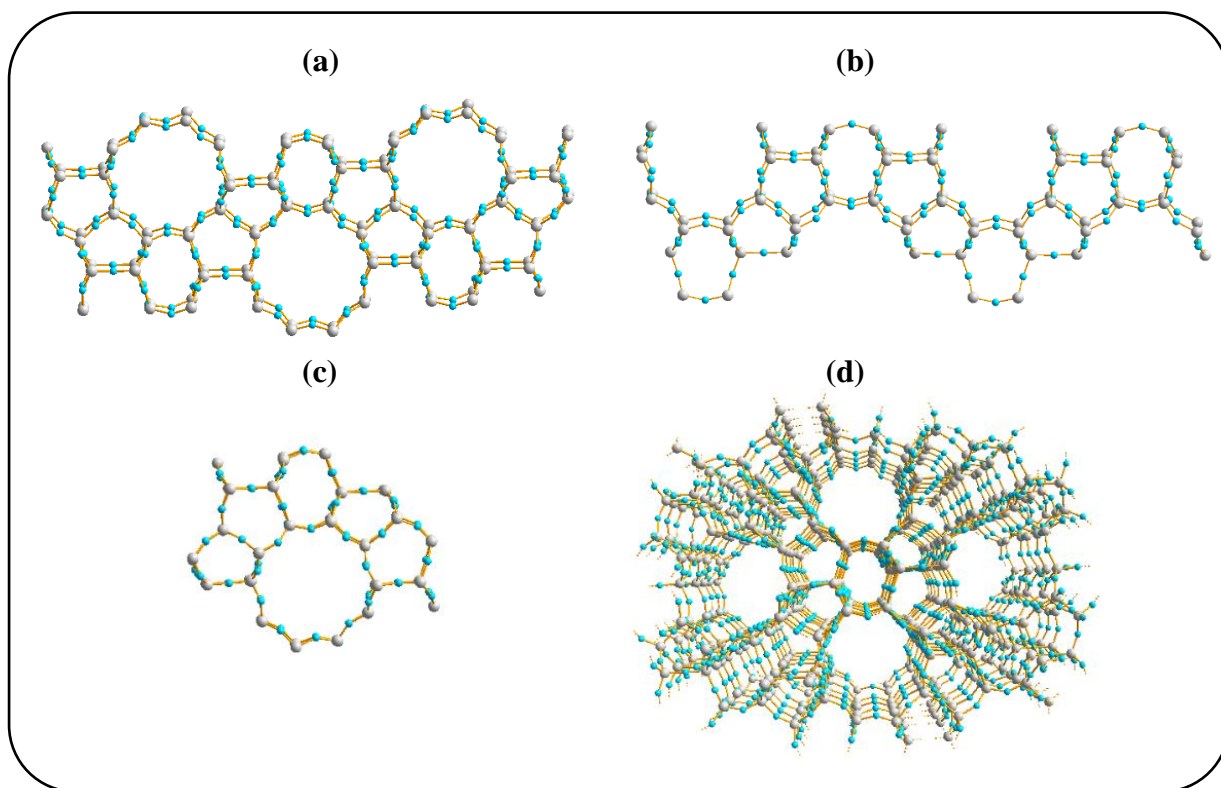
Fonte: Adaptado de Groen *et al.* (2004).

2.9.2 Zeólita ZSM-5

A cristalização de ZSM-5 foi relatada pela primeira vez em 1978 (KOKOTAILO *et al.*, 1978). A zeólita ZSM-5 é o segundo catalisador zeolítico mais utilizado após a zeólita Y, sendo empregada em mais de 50 processos catalíticos (LOBO, 2003). Uma das razões para a versatilidade catalítica da ZSM-5 é a vasta faixa de composições em que se pode prepará-la. É possível obtê-la com razões Si/Al de 8 ao infinito. A forma completamente siliciosa de ZSM-5, a silicalita, exibe hidrofobicidade e pode remover moléculas orgânicas de correntes de água. Além disso, é possível preparar materiais com a estrutura MFI com B, Ga, Fe, Ti, Co, dentre outros. Esta flexibilidade permite o ajuste de suas propriedades para determinadas finalidades (LOBO, 2003).

A ZSM-5 pertence ao sistema de cristais ortorrômbico, mas é bastante flexível e a simetria cristalográfica depende da composição, temperatura e presença de moléculas adsorvidas. Ela possui dois tipos distintos de canais com anéis de 10 membros com tamanho de 0,51 nm x 0,55 nm e 0,53 nm x 0,56 nm. O canal reto está ao longo da direção [010] e o canal sinusoidal está ao longo da direção [100] (LOBO, 2003). Uma representação da estrutura da ZSM-5 ilustrando seus canais é mostrada na figura 2-23.

Figura 2-23: Estrutura da zeólita ZSM-5. Poros sinusoidais (a) e retos (b); (c) Interseções dos poros; (d) Projeção da estrutura completa abaixo dos poros retos.



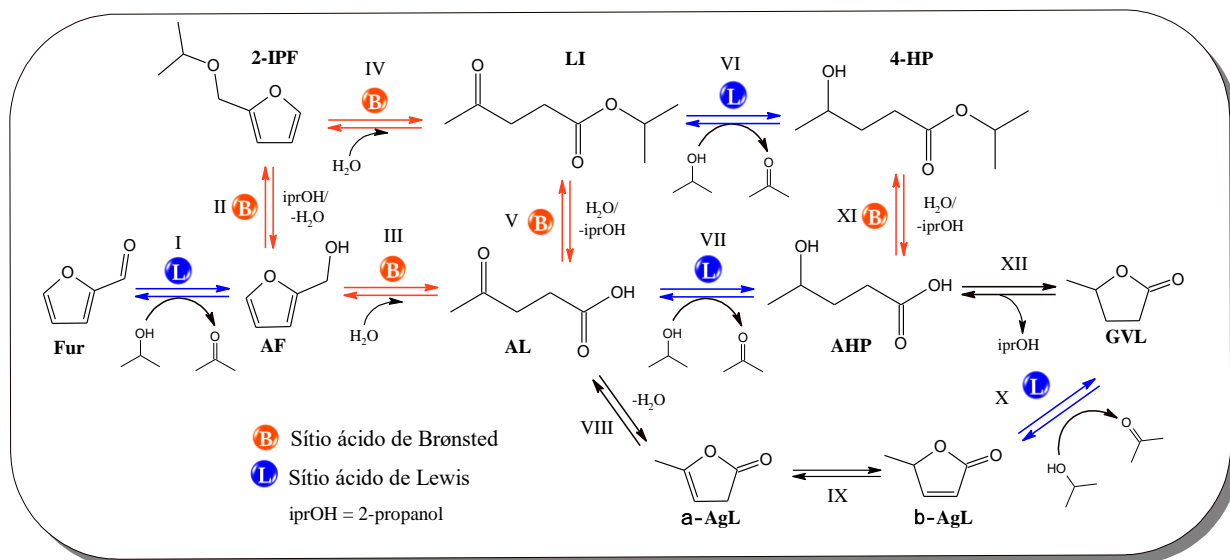
Fonte: Lobo (2003).

2.10 Conversão do furfural sobre catalisadores heterogêneos

Vários tipos de catalisadores sólidos, incluindo materiais micro-mesoporosos, óxidos metálicos, catalisadores de metais suportados e polímeros sulfonados são capazes de converter o furfural e outras moléculas em produtos químicos e combustíveis de alto valor. Catalisadores heterogêneos com sítios ácidos de B e L, como zeólitas substituídas por metais, óxidos metálicos modificados e resinas de troca catiônica, são intrinsecamente eficazes para a conversão hidrolítica de celulose e hemicelulose em monossacarídeos C₅ e C₆ e sua subsequente transformação em produtos químicos como polióis, furanos e ácidos. Em particular, as zeólitas têm sido vistas como uma das grandes promessas para o processamento de biomassa a moléculas-plataforma como furfural e outros bioprodutos (ZHOU *et al.*, 2011; HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015; SERRANO *et al.*, 2018). As principais abordagem para a valorização do furfural e outros bioderivados visam melhorar a síntese do furanos, dióis, ésteres levulinato, AF, AL, GVL etc. (LANGE, JEAN-PAUL, 2007; STÖCKER, 2008; BUI *et al.*, 2013; LI; JIA; WANG, 2016; MARISCAL *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2019). Os principais

produtos que podem obtidos na conversão consecutiva do Fur na presença de 2-propanol são apresentados na figura 2-24.

Figura 2-24: Esquema das possíveis reações envolvidas na conversão do Fur na presença de 2-propanol usando combinações de catalisadores ácidos de L e B. AHP: Ácido 4-hidroxipentanoico; 4-HP: 4-hidroxipentanoato de isopropila.



Fonte: Adaptado de Jorge *et al.* (2017) e Song *et al.* (2017).

2.10.1 Álcool Furfurílico

A síntese industrial do AF é realizada por meio da hidrogenação catalítica do Fur, a qual pode ser realizada em fase gasosa ou líquida. A hidrogenação catalisada por Cu em fase gasosa é a rota industrial preferida. Já para a síntese em fase líquida, os principais obstáculos que limitam o processo de operação em batelada da em larga escala são os altos custos operacionais do uso de reatores de batelada para as condições de alta pressão e o período de tempo entre as reações sucessivas (MARISCAL *et al.*, 2016).

A maioria dos sistemas catalíticos que são ativos para hidrogenação em fase gasosa do Fur em AF contém cobre como fase ativa e sílica como suporte. A comparação dos resultados catalíticos relatados na literatura é geralmente complicada porque as condições experimentais variam amplamente. A razão molar H₂ / Fur usada em vários estudos varia de 2 a 900 e as temperaturas de reação variam entre 403 e 573 K para valores de tempo em fluxo variando de 0,25 a 80 h (MARISCAL *et al.*, 2016). No entanto, o melhor desempenho catalítico foi alcançado com catalisador de CuCa / SiO₂, que permaneceu estável após 80 h e forneceu um rendimento a AF de 99% com uma baixa razão molar H₂ / Fur de 5 em temperaturas de reação

baixas (~403 K) e uma velocidade espacial horária líquida do furfural (LHSV) de 0,33 mL.h⁻¹ mL_{cat.}⁻¹ (WU *et al.*, 2005). Enquanto isso, na ausência de Ca e na temperatura de reação de 443 K, 97% de rendimento a AF foi obtido após 5 h com uma LHSV de 0,5 h⁻¹ (BANKMANN; OHMER; TACKE, 1997).

A hidrogenação em fase líquida do Fur em AF também tem sido realizada por reações de hidrogenação por transferência MPV e tem mostrado resultados notáveis (rota I, figura 2-24). As reações de hidrogenação por transferência referem-se à adição de hidrogênio a uma molécula empregando uma fonte de hidrogênio não molecular. É uma alternativa bastante atrativa para a hidrogenação direta e tem se tornado o assunto de pesquisas no âmbito da valorização de biomassa e em outras reações (RUIZ *et al.*, 2006; ASSARY; CURTISS; DUMESIC, 2013; GAO, ZHAN KUN *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2018). As razões para isso são (i) as reações MPV não requerem gás H₂ pressurizado eventualmente perigoso nem configurações experimentais elaboradas, (ii) os doadores de hidrogênio estão prontamente disponíveis, são baratos e fáceis de manusear, (iii) o principal produto secundário pode ser reciclado, e (iv) os catalisadores que estão envolvidos geralmente são facilmente acessíveis e baratos (WANG, DONG; ASTRUC, 2015).

Dados apresentados Villaverde, Garetto e Marchi (2015) mostraram que catalisadores à base de Cu-Mg-Al, preparados por coprecipitação, são ativos e altamente seletivos para a hidrogenação por transferência de fase líquida do Fur para AF usando 2-propanol como doador de hidrogênio. Por outro lado, catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu-Cr, com teores metálicos semelhantes, apresentaram pouca ou nenhuma atividade para esta reação em condições similares. Utilizando 200 mg de um catalisador de Cu-Mg-Al contendo 40% em massa de Cu, foi possível obter uma conversão de 100% do furfural (1,2 mmol) em álcool furfúrico a 150 °C após 6 h de reação.

Aluminas comerciais (γ -Al₂O₃) também têm sido avaliadas como catalisadores para a redução de MPV do Fur a AF, usando isopropanol, 2-butanol e ciclohexanol como doadores de hidrogênio. As aluminas se mostraram catalisadores ativos, dando origem ao AF como produto principal, com rendimento superior a 90% após 6 h a 150 °C. Os dados catalíticos também revelam que os álcoois lineares, como o isopropanol e o 2-butanol, levam a maiores valores de conversão do Fur em comparação ao ciclohexanol (LÓPEZ-ASENSIO *et al.*, 2018).

Recentemente, Li e colaboradores (2018) prepararam um catalisador bifuncional ácido-básico poroso à base de ácido 2,5-furandicarboxílico (AFDC) e Hf com excelente propriedades catalíticas para reações MPV de vários substratos carbonílicos e para

(trans)esterificação de óleos vegetais. Os catalisadores AFDC-Hf exibiram notáveis atividades para reduzir Fur a AF e levulinato de etila a GVL. Utilizando 75 mg de um catalisador (AFDC-Hf) com 16 mol% de Hf, foi possível converter 100% do furfural (1 mmol) com seletividade a álcool furfurílico acima de 99% a uma baixa temperatura (100 °C) após 2 h de reação.

Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados para reações MPV, óxidos, MOF, sílicas mesoporosas e zeólitas contendo Zr, Hf, Sn etc. são os mais materiais mais estudados devido a suas elevadas atividades para reduzir compostos carbonílicos (CORMA *et al.*, 2002; CHUAH *et al.*, 2006; GONELL; BORONAT; CORMA, 2017; LÓPEZ-AGUADO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019). No entanto, os catalisadores contendo Zr e Hf têm apresentados os melhores resultados para a redução do Fur a AF. A zircônia hidratada $Zr(OH)_4$, por exemplo, consegue converter completamente 1,2 mmol do Fur de AF com seletividade de ~99% usando 72 mg de catalisador e 2-propanol como um doador de hidrogênio a 174 °C após 2,5 h de reação (ZHANG *et al.*, 2018).

Peneiras moleculares com a SBA-15 contendo Zr como um ácido de Lewis também conseguem catalisar a redução MPV do Fur a AF, no entanto, parâmetros reacionais como a temperatura tem um forte impacto na seletividade ao AF e ao éter 2-IPF. Dados apresentados por Iglesias *et al.* (2015) para a redução do Fur sobre Zr-SBA-15 na presença de 2-propanol mostram que o rendimento a AF caiu de 40% para 10% com o aumento da temperatura de 90 °C para 130 °C. Combinando a acidez de Lewis de Zr-SBA-15 com a acidez de Brønsted da zeólita HZSM-5 (razão molar B/L = 0,074), Tang e colaboradores (2018) conseguiram converter consecutivamente o Fur em AF, que posteriormente é convertido em levulinato de etila com 55% de rendimento após 8 h a 180 °C. Resultados mais recentes mostraram que Zr-SBA contendo bário são capazes de converter seletivamente moléculas mas complexas como 5-hidroxi metilfurfural (HMF) em 2,5-bis(hidroxi metil) furano (BHMF). Uma conversão de HMF de 98% com uma seletividade a BHMF de até 92% foi obtida a 150 °C em 2,5 h sobre ZrBa-SBA usando 2-propanol como o doador de hidrogênio (WEI *et al.*, 2018).

Além das sílicas mesoporosas, as zeólitas / zeótipos contendo metais M^{4+} incorporados têm sido amplamente estudadas na redução do Fur e outros compostos bioderivados. As estruturas zeolíticas BEA, MFI e FAU são as que mais tem se destacado nas reações MPV (WANG; JAENICKE; CHUAH, 2014; TANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; GAO *et al.*, 2020). Para a redução do ácido levulínico à GVL, zeólitas Zr-Beta sintetizadas pelo método hidrotérmico em meio de fluoreto têm apresentado resultados notáveis com seletividade acima

96% na presença de 2-pentanol a 118 °C após 10 h de reação (WANG; JAENICKE; CHUAH, 2014). Zeólitas Zr-Al-beta sintetizadas por procedimentos pós-síntese e posteriormente tratadas com diferentes soluções alcalinas MOH (M=Li, Na, K) para gerar zeólitas M⁺-Zr-Al-beta também são ativas para redução MPV do Fur a AF. No estudo publicado recentemente por Gao *et al.* (2020), zeólitas Na⁺-Zr-Al-Beta conseguiram elevados rendimentos a AF (>97%) e conversão do furfural acima de 99% usando 100 mg do catalisador e 5 mmol do Fur em isopropanol (50 mmol) a 120 °C após 3 h de reação.

Zhang *et al.* (2019) empregaram tratamentos pós-síntese de desaluminização com HNO₃ e incorporação em fase líquida com ZrOCl₂.8H₂O para preparar zeólita Zr-HY e obtiveram resultados notáveis para a redução MPV do Fur e levulinato de etila usando 2-pentanol como doador de hidrogênio. 50 mg do catalisador foi capaz de converter 99% do Fur (1 mmol) com seletividade a AF em torno de 97% na presença de 2-pentanol a 120 °C após 20 min. O catalisador também foi capaz de reduzir o levulinato de etila em GVL com conversão acima de 93% e seletividade a GVL acima de 98% ao longo de 4 h de reação a 120 °C. No mesmo estudo, os autores verificaram que a combinação das zeólitas Zr-HY (Si/Zr 20) e Al-HY (Si/Al=6) consegue atingir elevada atividade catalítica para conversão consecutiva do furfural a GVL com rendimento de 85% após apenas 5 h a 120 °C.

Zeólitas USY contendo Hf também têm sido estudadas na redução do Fur e levulinato de etila. Tang *et al.* (2019) conseguiram preparar estruturas Hf-USY hierárquicas por estratégia pós-síntese a partir da desaluminização de uma zeólita H-USY comercial e posteriormente impregnaram a seco o precursor do Hf, o dicloreto hafnoceno. A zeólita Hf-USY sintetizada se mostrou um catalisador altamente eficiente na conversão do levulinato de etila a GVL, superando catalisadores os análogos de Sn e Zr. A zeólita Hf-USY foi capaz de atingir 95% de conversão de levulinato de etila (1 mmol / 100 mg_{cat.}) e 93% de seletividade GVL a 140 °C após 8 h. Já para a redução do Fur a AF, o catalisador obteve conversão de 99% com seletividade em torno de 93% após 2 h de reação a 100 °C.

2.10.2 Ácido Levulínico

Como discutido anteriormente, o AL é uma plataforma química bastante importante que pode ser utilizada para preparar uma série de produtos, incluindo ácido succínico, resinas, polímeros, herbicidas, produtos farmacêuticos e agentes aromatizantes, solventes, plastificantes, agentes anticongelantes e biocombustíveis/aditivos de combustível oxigenado. Apesar desse amplo leque de aplicação, o AL não é produzido em quantidades comerciais

devido ao custo das matérias-primas utilizadas por sua síntese ser cara, além de outros custos de processos. O principal método para a produção de AL de alta pureza em uso hoje envolve a rota de conversão petroquímica do anidrido maleico ou hidrólise do AF. Essas rotas de conversão são mais complexas do que a hidrólise ácida da biomassa e resultam no preço de mercado relativamente alto do ácido levulínico de ~US\$ 10 /kg (RACKEMANN; DOHERTY, 2011; MARISCAL *et al.*, 2016). O processo Biofine foi a primeira tentativa comercial de obter AL derivado de biomassa a partir da glicose presente na celulose. Este processo emprega a hidrólise de celulose catalisada por H₂SO₄ em meio aquoso para liberar a glicose com desidratação adicional a AL. A produção de AL a partir das pentoses presentes na hemicelulose também é possível, indicando que AL poderia, portanto, ser um ponto de entrada para hemicelulose e açúcares de celulose nas biorrefinarias (MARISCAL *et al.*, 2016).

A maioria das pesquisas sobre a produção de ácido levulínico a partir de açúcares, celulose e biomassa tem sido conduzida com catalisadores homogêneos de ácidos minerais (em particular, ácidos de Brønsted tais como HBr, HCl, H₂SO₄ etc.). No entanto, há muitas pesquisas em direção ao uso de catalisadores ácidos heterogêneos (CHEN; YU; JIN, 2011; WEINGARTEN; CONNER; HUBER, 2012; YA'AINI; AMIN; ASMADI, 2012; MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2015). Os catalisadores heterogêneos representam uma alternativa viável aos catalisadores homogêneos e podem oferecer uma vantagem ambiental devido à sua natureza seletiva e fácil de manusear, diminuição de problemas de corrosão do equipamento e custo relativamente baixo se o catalisador puder ser facilmente separado e reciclado (RACKEMANN; DOHERTY, 2011; MARISCAL *et al.*, 2016).

A rota mais investigada para produção de AL a partir do Fur envolve várias etapas realizadas em diferentes reatores. O Fur é primeiro produzido e então hidrogenada em AF, que é então transformada em AL por meio da abertura do anel catalisada por ácido na presença de H₂O (rota III, figura 2-24). Esta não é uma rota direta, pois requer o isolamento do AF (RACKEMANN; DOHERTY, 2011; MARISCAL *et al.*, 2016). A produção de AL com alto rendimento a partir da hidrólise de AF produz uma mistura de produtos oligoméricos indesejáveis ou huminas (MISHRA; KUMAR; SHUKLA, 2019). A abertura do anel de AF também pode ser conduzida na presença de álcoois em vez de H₂O; a alcoólise subsequentemente fornece levulinatos de alquila, que podem ser posteriormente hidrolisados para fornecer AL (RACKEMANN; DOHERTY, 2011; MARISCAL *et al.*, 2016).

A obtenção do ácido levulínico a partir do AF foi avaliada por Mellmer *et al.*, (2015) usando catálise heterogênea. O AF em altas concentrações (1 mol L⁻¹) foi hidrolisado a AL com

altos rendimentos (> 70%) a 120 °C usando zeólita H-ZSM-5 como o catalisador em sistemas de solvente monofásico tetraidrofurano (THF) – água. Estudos de cinética de reação usando H-ZSM-5 foram realizados e combinados com os resultados obtidos para outros catalisadores com acidez de Brønsted. Os autores sugerem que as propriedades estruturais de H-ZSM-5, em conjunto com o aumento do desempenho da reação usando o solvente polar aprótico THF, são eficazes para a hidrólise do AF em AL, ao mesmo tempo que inibem as reações de polimerização do AF. Em um outro estudo da produção do AL a partir do AF utilizando catalisadores heterogêneos como zeólitas, resinas de troca iônica e argilas ácidas, Guzmán e colaboradores (2016) observaram a zeólita HZSM-5 apresentou resultados superiores às zeólitas H-beta e H-USY, obtendo rendimento de até 58% a LA. Os testes foram realizados usando 0,4 g de catalisador, 26,2 vol% de AF em metiletilcetona e 10 bar de H₂ durante 1 h de reação a 140 °C.

Uma série de nanoesferas ocas de organossílica funcionalizadas com ácido arenossulfônico (ArSO₃H-Et-HNS) foram aplicados na síntese do AL a partir da hidrólise do AF (AN *et al.*, 2018). A atividade catalítica dos materiais superou a da zeólita HY comercialmente, Amberlyst-15 e ácido p-toluenossulfônico. Além disso, o ArSO₃H-Et-HNS direcionado pelo surfactante pluronic P123 com a camada mais fina (2 nm) e a maior área específica de superfície BET (529 m² g⁻¹) exibiu a maior atividade de hidrólise entre vários nano-híbridos ArSO₃H-Et-HNS testados, e sob as condições de 0,72 mol L⁻¹ de AF em acetona-H₂O (4:1) e 3% em peso de catalisador, o ArSO₃H-Et-HNS conseguiu obter um rendimento de AL de 83% após 2 h de reação a 120 °C. A excelente atividade de hidrólise do ArSO₃H-Et-HNS foi explicada em termos da forte natureza ácida de Brønsted e sua superfície hidrofóbica. Resultados da conversão de AF a AL usando catalisadores contendo grupos ácidos -SO₃H ancorados em sílicas (SiNF-SO₃H) também foram recentemente apresentados por Wang *et al.* (2021). O catalisador SiNF-SO₃H exibiu uma alta atividade catalítica para conversão de AF em AL um sistema de solvente misto GVL-água, no qual conseguiu um rendimento a AL de 90% após 2,5 h de reação a 120 °C.

Recentemente, Nandiwale *et al.* (2021) conseguiram realizar a conversão do furfural em ácido levulínico a partir de reações consecutivas de redução MPV do Fur a AF seguida pela hidrólise ácida a AL (rotas I e III da figura 2-24, respectivamente) empregando heteropoliácidos suportados em sílica (H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂). Os catalisadores H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ apresentavam tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted. Os sítios ácidos de Lewis referente ao W foram responsáveis pela hidrogenação por transferência do Fur a AF na presença de 2-propanol,

enquanto os sítios ácidos de Brønsted predominantes catalisaram a hidrólise de AF a AL. O catalisador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ apresentou rendimento a AL de 51% sob condições de reação otimizadas a 170 °C após 10 h de reação.

2.10.3 Ésteres de Levulinatos

Embora a conversão de AF a AL seja conhecida a bastante tempo (IROEGBU; HLANGOTHI, 2019), há pouco literatura disponível dessa reação usando catalisadores heterogêneos, conforme apresentadas acima. A maioria dos trabalhos envolve a conversão do Fur, AF ou AL a ésteres levulinatos devido a suas propriedades atrativas (LANGE; VAN DE GRAAF; HAAN, 2009; DÉMOLIS; ESSAYEM; RATABOUL, 2014; PILEIDIS; TITIRICI, 2016; ZHANG, JUNHUA *et al.*, 2020). Os ésteres de ácido levulínico podem ser usados como um componente de mistura no biodiesel. Embora esses ésteres possuam um número de cetano muito baixo, eles podem ser usados como aditivos de gasolina e diesel por causa de suas numerosas propriedades excelentes, como baixa toxicidade, alta lubricidade, estabilidade de ponto de fulgor e propriedades de fluxo moderado em condições de baixa temperatura (MARISCAL *et al.*, 2016).

A transformação direta a partir de reações consecutiva do Fur em levulinatos de alquila, não exigindo o isolamento de AF, tem sido foco de pesquisas nos últimos anos (CHEN, BINGFENG *et al.*, 2014; ANTUNES *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2018; GÓMEZ BERNAL *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2019, 2021). Em 2014, Chen e colaboradores (2014) desenvolveram um processo catalítico integrado para converter diretamente furfural a levulinato de etila. Eles empregaram fosfatos mesoporosos de zircônio e nióbio mistos sintetizados pelo método sol-gel e utilizaram como suporte para nanopartículas de Pt. Os catalisadores sintetizados foram capazes de realizar a hidrogenação do furfural com H_2 e a subsequente alcoólise do AF. A reação sobre o catalisador $\text{Pt}/\text{ZrNbPO}_4$ (2,0% em peso Pt e Zr/Nb de 1:1) deu a melhor seletividade ao levulinato de etila (75,67%) com conversão acima de 90% a 400 °C após 6 h de reação. A recuperabilidade e reciclabilidade do catalisador que não houve mudanças marcantes da atividade catalítica e seletividade após a terceira execução. O catalisador perdeu 16,6% de sua atividade após o quinto uso.

A síntese de levulinatos de alquila a partir do por meio de hidrogenação por transferência MPV do Fur a AF com posterior alcoólise a ésteres foram obtidas por Zhu *et al.* (2016) com elevados rendimentos usando catalisadores de $\text{Au}-\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$. O catalisador conseguiu alcançar rendimento a levulinato de isopropila (LI) de 80,2% na presença de 2-propanol em

condições moderadas ($m_{\text{cat.}} = 0,2 \text{ g}$, Fur: $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, 10 mL de 2-propanol, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h). Peneiras moleculares SBA-15 contendo Zr também têm conseguido catalisar a síntese de levulinato de alquila a partir do Fur. Chen *et al.* (2018) estudaram a conversão do Fur a levulinato de metila (LM) na presença de metanol quase crítico sem H_2 e verificaram que a razão molar Si/Zr, quantidade de catalisador, quantidade de metanol, temperaturas e tempos de reação têm uma influência significativa no rendimento a LM. O catalisador Zr-SBA-15 apresentado pelos autores mostrou alta atividade para LM durante a conversão do Fur em metanol quase crítico, dando um rendimento de 36,3% a LM e 100% de conversão do Fur a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ após 10 h de reação. A reutilização do catalisador foi testada e mostrou boa estabilidade ao longo de cinco ciclos sem qualquer redução na atividade catalítica.

Recentemente, Peng e colaboradores (2019) também apresentaram uma combinação de catalisadores contendo sítios ácidos de L e B capaz de realizar a conversão direta do Fur em levulinato de alquila sem fonte externa de H_2 . O catalisador Zr-MCM-41 contendo sítios de L, preparado com uma razão molar Si/Zr de 20 foi ativo para a redução MPV do Fur a AF. Depois de introduzir a resina Amberlyst-15 como catalisador ácido de Brønsted, um rendimento de 85,3% a LI foi obtido em condições otimizadas a partir da conversão consecutiva do Fur usando isopropanol como um doador de hidrogênio e solvente a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ após 24 h de reação. A combinação de Zr-MCM-41 e Amberlyst-15 foi considerada como a base para a síntese com alto rendimento a LI. Em outro trabalho desenvolvido por Peng *et al.* (2021), catalisadores bifuncionais à base de heteropoliácido (HPMo) suportado em Zr-MCM-41 com sítios ácidos de L e B foram aplicados a conversão do Fur na presença de 2-propanol. Os autores verificaram que a seletividade em relação ao LI é fortemente dependente da distribuição dos sítios ácidos. O catalisador HPMo(20)/Zr-MCM-41 preparado com uma razão molar Si/Zr de 60 e concentração de impregnação de HPMo de 20 g L^{-1} mostrou alta atividade catalítica para a redução MPV e alcoólise do Fur a LI, produzindo um rendimento de 79,6% a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ após 24 h.

Em um outro estudo utilizando a SBA-15, Li *et al.* (2020) prepararam catalisadores de Zr-Al/SBA-15 com proporções variadas de ZrO_2 para Al_2O_3 e aplicaram na conversão em série do Fur a levulinato de etila por meio de redução MPV e alcoólise na presença de etanol. Entre os catalisadores testados, Zr-Al/SBA-15 (30:10) obteve um elevado desempenho catalítico dando uma conversão do Fur de até 92,8% com uma seletividade a levulinato de etila de 71,4% a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ após 3 h. O desempenho catalítico superior de Zr-Al/SBA-15 (30:10) foi atribuído à proporção apropriada relação de sítios ácidos de L/B (2,25) desse catalisador, o que permitiu a hidrogenação por transferência eficiente e a etanolise.

2.10.4 *F-Valerolactona*

Atualmente, a GVL é obtida partir do tratamento de frações de carboidratos da lignocelulose com catalisadores ácidos, os quais convertem os açúcares em ácido levulínico que é subsequentemente hidrogenado à GVL sobre catalisadores de metais nobres (como Pt, Ru ou Pd) (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; YAN *et al.*, 2015), embora catalisadores não nobres à base de níquel, cobre, zircônio e catalisadores de metais combinados consigam realizar essa etapa de hidrogenação (SONG *et al.*, 2017; DUTTA *et al.*, 2019). Entretanto, o alto custo dos metais nobres juntamente com as altas pressões de hidrogênio molecular utilizadas (>30 bar) na etapa de redução têm inviabilizado economicamente a produção de GVL em larga escala e motivado a procura de novas estratégias de síntese (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; YAN *et al.*, 2015).

O estudo pioneiro da conversão catalítica de ácido levulínico e seus ésteres em GVL via hidrogenação por transferência foi realizado por Chia e Dumesic (2011). Eles descobriram que a redução de AL e seus ésteres e posterior ciclização à GVL pode ser realizada através da reação MPV sobre vários catalisadores de óxidos metálicos usando álcoois secundários como doadores de hidrogênio. O ZrO₂ demonstrou ser um catalisador altamente ativo para a reação MPV, tanto em reator de fluxo contínuo quanto em batelada. Em estudos posteriores realizados por Wang, Jaenicke e Chuah (2014) foi observado que zeólitas Zr-Beta (Si/Zr 100) também são catalisadores ativos para a MPV. Em testes em batelada, a GVL foi formada com uma seletividade maior que 96%. Eles verificaram que a presença de sítios ácidos de L com força moderada e uma pequena quantidade de sítios básicos são importantes para uma boa atividade e baixo envenenamento pelo substrato ácido.

Outros catalisadores à base de Zr têm sido testados para a GVL a partir de ésteres. Li *et al.* (2017) desenvolveram uma série catalisadores de fosfato de zircônio para a hidrogenação por transferência de ésteres de levulinato de butila a GVL utilizando 2-propanol como doador de hidrogênio. Os resultados experimentais mostraram que 98% de conversão do levulinato e 97% de rendimento à GVL podem ser alcançados com fosfato de zircônio (P/Zr = 1,00) a 210 °C após 2 h. A caracterização dos catalisadores demonstrou que as propriedades físico-químicas são responsáveis pela atividade dos materiais. Particularmente a hidrofobicidade, a relação dos sítios ácidos de L e B e a força dos sítios ácidos de L foram ajustadas pela variação da proporção molar de P/Zr a fim de obter melhores resultados na reação.

O primeiro trabalho de obtenção da GVL a partir de reações consecutivas com Fur foi desenvolvido por Bui e colaboradores (2013) utilizando combinações de zeólitas Zr-beta e HZMS-5. Eles conseguiram obter 78% de rendimento à GVL após 48 h de reação a 120 °C usando uma razão mol_{Fur}/mol_{sítios de L} de 100:1. A partir desse trabalho pioneiro, vários outros estudos sugeriram na literatura a fim de aprimorar a síntese da GVL através do uso do Fur ou xilose empregando vários tipos de catalisadores. No entanto, materiais com estruturas zeolíticas são os principais catalisadores, sendo as estruturas BEA e MFI as mais utilizadas.

Os sítios ácidos de L mais eficientes para as reações em série do Fur a GVL são os à base de Zr e Hf (BUI *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2014; KOEHLE; LOBO, 2016; SONG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019). Entretanto, outros metais tetravalentes têm apresentados resultados notáveis. Zeólitas H-beta contendo Sn sintetizadas por desaluminização e incorporação do cátion metálico em estado sólido apresentaram 83% de rendimentos a bioprodutos, como éteres alquil-furfurílico, ésteres levulinato, ácido levulínico, angélica lactonas e GVL (ANTUNES *et al.*, 2015). Além desses, combinações de HZSM-5 e Au/ZrO₂ são eficientes para a hidrólise e desidratação consecutiva de hemicelulose a Fur e posterior conversão à GVL (ZHU *et al.*, 2016). Esses catalisadores foram capazes de obter até 61,5% de rendimento a GVL a partir hemicelulose. Quando o substrato empregado foi o Fur, o rendimento alcançado para GVL foi de 80% a 120 °C ao longo de 30 h de reação.

Além do Fur, a xilose também tem sido usada como substrato para produzir GVL. Hernández *et al.* (2016) demonstraram que a conversão em série de xilose em GVL em 2-propanol sobre zeólita beta contendo Zr e Al conseguem produzir GVL com rendimentos de 35% a 190 °C após 48 h de reação.

Resultados para a transformação do Fur a GVL sobre zeólitas apresentados por Song *et al.* (2017) e Zhang *et al.* (2019) estão entre os mais elevados obtidos até o momento. Entretanto, as condições reacionais e quantidade de catalisador empregadas (principalmente a quantidade de sítios de L) por esses autores foram ligeiramente diferentes dos estudos anteriormente. Nos resultados apresentados por Song *et al.* (2017), foi atingido um rendimento à GVL de 95% após 24 h a 120 °C empregando uma zeólita beta mesoporosa contendo Al e Zr e usando uma proporção de mol_{Fur}/mol_{sítios de L} de, aproximadamente, 15:1. Já nos testes realizados por Zhang *et al.* (2019), os autores conseguiram 85% de GVL depois de 5 h a 120 °C empregando uma zeólita Zr-HY em proporção mol_{Fur}/mol_{sítios de L} de, aproximadamente, 36:1.

Recentemente, estruturas metalorgânicas porosa (DUT-67) à base de Hf foram sintetizada por Li *et al.* (2019) por método pós-sintética e testada na conversão do Fur a GVL

usando 2-propanol como o doador de hidrogênio e solvente. O catalisador DUT-67 (Hf)-0,06 sulfatado exibiu uma elevada atividade catalítica para conversão do Fur em GVL, obtendo um rendimento de 84,9% à GVL com conversão do Fur de 100% a 180 °C após 20 h.

Diante do que foi exposto acima, verificou-se que a proporção, força e a natureza dos sítios de L são peças-chave para a transformação do Fur a produtos de maior valor.

Capítulo III

Objetivos

3 Objetivos

3.1 Geral

Assim, considerando o estado da arte apresentado, neste trabalho propõe-se desenvolver zeólitas Hf-H-ZSM-5 hierárquicas contendo sítios ácidos de L e B preparadas por procedimentos pós-síntese de dessilicalização, desaluminização e incorporação em fase líquida de Hf^{4+} , para serem utilizadas em reações de valorização o Fur a produtos de maior valor (AF, AL, AgL, GVL, LI etc.).

3.2 Específicos

- ✓ Obter estruturas com diferentes graus de micro-mesoporosidade a partir de tratamentos alcalinos da zeólita ZSM-5 variando-se as condições de temperaturas, tempos e concentrações de NaOH;
- ✓ Gerar sítios ácidos de L na estrutura da zeólita por incorporação de Hf em fase líquida nos materiais micro-mesoporosos desaluminizados;
- ✓ Caracterizar as fases cristalinas e propriedades texturais dos materiais;
- ✓ Avaliar estratégias para o controle da razão L/B, tais como tratamentos térmicos, mudanças na quantidade de silanóis, misturas físicas de materiais etc.;
- ✓ Determinar a quantidade de sítios ácidos de L e B por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com piridina adsorvida;
- ✓ Analisar a composição elementar e a razão Si/metal por microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS);
- ✓ Verificar como a micro-mesoporosidade e as propriedades ácidas dos catalisadores interferem na seletividade e rendimento das reações em série do Fur na presença de 2-propanol;
- ✓ Verificar a influência na seletividade e rendimento de parâmetros reacionais, como quantidade de reagente, tempo, massa de catalisador, temperatura etc.
- ✓ Analisar a estabilidade catalítica dos materiais após vários ciclos de reação.

Capítulo IV

Parte experimental

4 Parte experimental

4.1 Preparação dos catalisadores

A zeólita HZSM-5 com razão Si/Al em torno de 18 foi primeiramente dessilicalizada com NaOH para gerar mesoporos. Para obter condições ótimas de geração de mesoporosidade, foi utilizado um planejamento de experimentos completo 3^3 (27 experimentos) com as variáveis temperatura, tempo do tratamento e concentração de NaOH. No processo de dessilicalização, utilizou-se cerca de 330 mg da zeólita e misturou-se com 10 mL da solução aquosa de NaOH (0,2, 0,3 ou 0,4 mol/L) em frasco de teflon durante 30, 60 ou 90 min a 65, 75 ou 85 °C (GROEN *et al.*, 2005). Posteriormente, a suspensão foi resfriada e a amostra separada por filtração, lavada com água destilada até pH constante (próximo a 7) e seca a temperatura de 100 °C. Em seguida, as propriedades texturais e cristalinas dos materiais (os quais estão agora na forma sódica) foram caracterizadas por fisissorção de N₂ e DRX, respectivamente. As propriedades texturais, tais como volume de poros e as áreas das superfícies externa e de mesoporos (A_{Externa}) foram utilizadas como variáveis resposta para o Planejamento de Experimentos. Os dados foram tratados no software Statistica 7. As nomenclaturas e as condições de síntese das amostras estão apresentadas na tabela 5-1.

Alguns catalisadores com diferentes áreas de superfície externa e mesoporosidade foram selecionados e utilizados em testes posteriores para a geração de sítios ácidos de L e B. Espera-se que os diferentes graus do tratamento alcalino gerem diferentes quantidades de hidroxilas na superfície dos materiais, as quais são essenciais para a inserção de sítios de L por incorporação do cátion metálico em fase líquida. Para aumentar a razão Si/Al e simultaneamente obter a forma protônica, as amostras foram submetidas a processos de desaluminização com solução de ácido oxálico (1 mol/L em meio aquoso) na proporção de 20 mL para 1 g de zeólita a 80 °C por 4 h sob agitação constante (~700 rpm). Após esse processo, as amostras foram lavadas e secas a 100 °C, conforme procedimento descrito acima.

Os catalisadores zeolíticos mesoporosos contendo Hf incorporado foram sintetizados através de estratégias pós-síntese usando como precursor do cátion metálico o cloreto de háfnio (IV) (HfCl₄, Sigma Aldrich, 98%) dissolvido em álcool isopropílico (forma uma solução de isopropóxido de Hf em meio ácido). Antes da incorporação, a zeólita foi seca a 300 °C por 6 h sob vácuo para remover água fisicamente adsorvida. Paralelamente, o 2-propanol (Synth, 99,5%) foi previamente seco em peneira molecular 3A por 24 h e posteriormente destilado em atmosfera de N₂ com o intuito de reduzir a quantidade de água e evitar a hidrólise do precursor e possível geração de espécies de óxido. Em seguida, 50 ml de solução de cloreto de háfnio

(IV) em 2-propanol seco (0,200 mol_{Hf}/L) foram adicionados ao reator contendo 1 g da zeólita seca (10 mmol_{Hf}/g de zeólita). O sistema foi mantido a 100 °C sob agitação constante (~600 rpm) por 7 h sob pressão autógena. Posteriormente, os sólidos foram recuperados por centrifugação, lavados 5 vezes com 2-propanol e secos durante 12 h a 90 °C. Os sólidos recuperados foram calcinados em atmosfera de ar estática.

4.2 Caracterização

4.2.1 Difratomia de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X foram coletados em um difratômetro Rigaku (MiniFlex 600) com radiação Cu K α ($\lambda=0,1542$ nm) operando a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Difractogramas foram coletados no intervalo de 5 e 70° (2 θ) com uma velocidade de 10° (2 θ)/min. A cristalinidade relativa (CR) das amostras foi obtida pela relação entre as áreas dos picos de difração entre os ângulos 22 a 25° (2 θ) da amostra analisada e da zeólita precursora calculadas.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/EDS

As características morfológicas e a composição elementar das zeólitas foram investigadas por análises de MEV/EDS utilizando um microscópio eletrônico Philip XL-30 FEG/EDS. Para as análises, 20 mg da amostra foram suspensos em acetona por sonicção e posteriormente suportados em fita de carbono.

4.2.3 Fisissorção de N₂

A porosidade e a área das superfícies externa e de mesoporos (A_{Externa}) das zeólitas foram determinadas por análises de fisissorção de N₂ a -196 °C utilizando um equipamento da Micromeritics (ASAP-2420). Antes das análises, as amostras foram tratadas sob vácuo a 90 °C por 30 min e depois a 300 °C por 480 min para eliminar água e gases fisicamente adsorvidos. A distribuição de tamanho de poros foi calculada aplicando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) com a equação de espessura de Halsey aplicado na curva de adsorção (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). O volume de microporos (V_{Micro}) e a A_{Externa} foram estimados pelo método t-plot assumindo a equação de espessura de Halsey. O volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado pela diferença entre o volume total (V_{Total}) calculado em $p/p_0 = 0,98$ e de microporos.

4.2.4 Análises de FTIR

Vibrações estruturais

As vibrações da estrutura das zeólitas foram avaliadas por FTIR no modo de transmissão usando KBr como diluente. A pastilha contendo 1% (m/m) da amostra foi analisada em um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um detector de sulfato de triglicina dopado com L-alanina e deutério (DLaTGS). O espectro foi coletado na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} .

Análise de grupos hidroxila no modo de refletância difusa in situ (DRIFTS)

As vibrações de estiramento de grupos hidroxila foram investigadas por DRIFTS *in situ* utilizando em um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um detector de telureto de cádmio e mercúrio (MCT). Tipicamente, as amostras foram pré-tratadas a 350 °C durante 60 min sob atmosfera de argônio (100 mL/min) em uma célula de refletância difusa da Harrick. Os espectros foram coletados a 200 °C na faixa espectral de 625 a 4000 cm^{-1} com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} , usando KBr como *background*.

Quantificação de sítios ácidos no modo de transmissão in situ com piridina adsorvida

A quantidade dos sítios ácidos de B e L dos catalisadores foi determinada por análises de FTIR *in situ* com piridina adsorvida utilizando uma célula de transmissão com janelas de ZnSe e um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um detector MCT. A cela de transmissão foi confeccionada no próprio laboratório. Para as análises, uma pastilha autossuportada de 10 mg (prensada com 6 toneladas, $\alpha = 8,5 \text{ mg/cm}^2$) foi pré-tratada a 350 °C sob atmosfera de argônio (100 mL/min) por 1 h. Em seguida, o sistema foi resfriado para 150 °C e a amostra foi saturada com pulsos de vapor de piridina. O excesso e a piridina fisicamente adsorvida foram purgados com argônio (100 mL/min) durante 2 h. Os espectros de FTIR foram coletados a 150 °C com uma resolução de 4 cm^{-1} na região de 4000 a 625 cm^{-1} . Espectros das amostras sem e com piridina adsorvida foram subtraídos. Foram utilizados os coeficientes de extinção integrados ($\epsilon_L=1,73 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ e $\epsilon_B=1,23 \text{ cm}/\mu\text{mol}$) determinados por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012). A concentração de sítios ácidos de B e L em mmol/g foi calculada com bases nas equações 4, 5 e 6. Onde m_{cat} (mg) e r (cm) são a massa e o raio da pastilha, respectivamente.

$$c_B(\text{mmol/g}) = \frac{A_B}{\varepsilon_B} \frac{1}{\alpha} \quad (4)$$

$$c_L(\text{mmol/g}) = \frac{A_L}{\varepsilon_L} \frac{1}{\alpha} \quad (5)$$

$$\alpha (\text{mg/cm}^2) = \frac{m_{cat.}}{\pi r^2} \quad (6)$$

4.2.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-Vis)

A fim de avaliar o estado de coordenação do Hf nas zeólitas, foram realizadas análises de DRS-UV-Vis. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro da Thermo Scientific (modelo Evolution 300). Os espectros foram coletados na faixa espectral de 100 a 900 nm com uma resolução nominal de 1 nm.

4.3 Avaliação catalítica

A transformação catalítica do Fur foi realizada sob pressão autógena em frascos de vidros de 6 mL com agitação magnética em chapa de aquecimento com um bloco de alumínio (figura 4-1). Em um experimento típico, adicionou-se 30 mg de catalisador em 1000 μL de uma solução do furfural a 200 mmol/L em 2-propanol e depois a mistura foi aquecida e mantida sob agitação constante (800 rpm) a 120 °C durante 5 h. Após a reação, os frascos foram resfriados para a temperatura ambiente (~25 °C) e o catalisador foi separado da mistura reacional com auxílio de um filtro seringa (0,2 μm de porosidade e membrana de PTFE). Posteriormente, alíquotas da mistura reacional foram analisadas por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa em um equipamento da Shimadzu (GC-MS QP2010) equipado com uma coluna Rxi-1ms (30 m x 0,25 mm d.i. x 25 μm de espessura de filme). Foi utilizado He de alta pureza como gás arraste a uma vazão de 1,11 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida a 200 °C no modo de injeção *split*. A temperatura da coluna foi inicialmente mantida a 50 °C durante 1 min, em seguida, foi aumentada para 110 °C (6 °C/min) e por fim para 300 °C (20 °C/min), permanecendo nessa temperatura por 1 min. A temperatura da fonte de íons e a temperatura da interface foram mantidas em 250 e 200 °C, respectivamente. Os compostos furfural (Fur), álcool furfurílico (AF), ácido levulínico (AL), α -angélica lactona (α -AgL) e GVL foram quantificados usando padrões comerciais (Sigma-Aldrich) e n-decano como padrão interno. O levulinato de isopropila (LI) foi quantificado usando o composto isolado experimentalmente da reação de esterificação do ácido levulínico com isopropanol a 100 °C após 8 h utilizando a resina ácida Amberlyst 15 como catalisada. Para a quantificação da

β -angélica lactona (β -AgL), foi empregado o mesmo fator de resposta da α -AgL. O fator de resposta do acetal 2-(diisopropoximetil)furano (2-DPMF) foi estimado indiretamente por balanço de massa a partir da reação homogênea do Fur com 2-propanol (150 μ mol do Fur em 1000 μ L de 2-propanol) sem a presença de catalisador a 25 °C considerando que somente esse acetal tenha sido formado. O fator de resposta do éter 2-(isopropoximetil)furano (2-IPF) foi estimado por balanço de massa a partir de uma reação do AF na presença de 2-propanol. As curvas analíticas e os espectros de massa dos compostos da mistura reacional estão apresentados no apêndice A. A conversão (X), rendimento (Y), seletividade (S) e o balanço de carbono (BC) para o Fur foram calculados com base no número de mols (n) de substrato alimentado e dos produtos, conforme as equações abaixo.

$$X (\%) = \frac{n_{Fur, inicial} - n_{Fur, final}}{n_{Fur, inicial}} \times 100 \quad (7)$$

$$Y_i (\%) = \frac{n_{produto\ i}}{n_{Fur, inicial}} \times 100 \quad (8)$$

$$S_i (\%) = \frac{Y_i}{X} = \frac{n_{produto\ i}}{n_{Fur, inicial} - n_{Fur, final}} \times 100 \quad (9)$$

$$BC (\%) = \sum S_i = \frac{\sum n_{produto\ i}}{n_{Fur, inicial} - n_{Fur, final}} \times 100 \quad (10)$$

Figura 4-1: Esquema de realização de testes catalíticos.



Fonte: Acervo pessoal.

4.3.1 Testes de reuso

Os testes de reuso foram realizados usando 90 mg de catalisador em 3000 μL de uma solução de Fur a 100 mmol/L em 2-propanol a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. Após cada ciclo de reação, os frascos foram resfriados para 25 $^{\circ}\text{C}$ e o catalisador separado da mistura reacional por centrifugação, lavado 4 vezes com 2 mL de 2-propanol e posteriormente seco a 80 $^{\circ}\text{C}$.

Foram feitas análises termogravimétricas das amostras das zeólitas antes e depois da reação (após a reação, o catalisador foi lavado com 2-propanol para remover o excesso de reagente e solvente) com o objetivo de determinar a perda de massa e obter informações sobre desativação dos catalisadores. As análises foram realizadas em um aparelho da TA Instruments modelo SDT Q600, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 800 $^{\circ}\text{C}$ e uma vazão de ar sintético de 25 mL/min.

Capítulo V

Resultados e discussão

5 Resultados e discussão

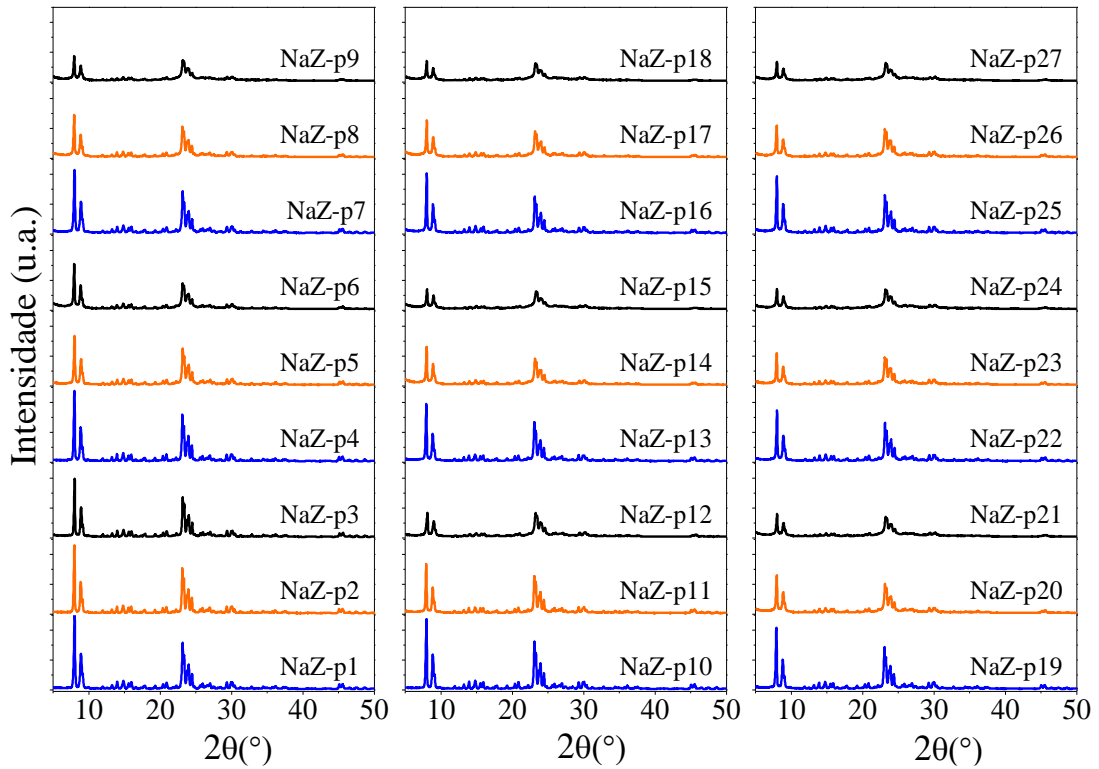
5.1 Dessilicalização e planejamento experimental

Nos processos pós-síntese de incorporação de cátions tetravalentes em estruturas zeolíticas, a quantidade incorporada dos cátions pode depender da quantidade de grupos hidroxila e da acessibilidade dos precursores desses cátions a esses grupos. Portanto, zeólitas com alta área externa, mesoporosidade e grupos hidroxila são fundamentais para a obtenção de catalisadores com alto grau de incorporação de cátions tetravalentes. Assim, nesta seção será abordado o impacto das mudanças das condições do tratamento alcalino (temperatura, tempo e concentração de NaOH) nas propriedades cristalinas e texturais da zeólita ZSM-5. Para esse propósito, foi realizado um planejamento experimental 3^3 com as variáveis temperatura, tempo e concentração de NaOH.

5.1.1 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X e a cristalinidade relativa (CR) das zeólitas ZSM-5 precursora e dessilicalizadas com NaOH em diferentes condições de tratamento são apresentados na figura 5-1 e tabela 5-1, respectivamente. Os perfis de difração de raios X das amostras tratadas com NaOH mostram o padrão de DRX típico da estrutura MFI (VAN KONINGSVELD; JANSEN; VAN BEKKUM, 1990). Nos difratogramas, não foi encontrado indícios da presença de outras fases cristalinas. As cristalinidades relativas de todos os materiais sintetizados sofreram alterações com o processo de dessilicalização em relação à zeólita precursora. Nas condições mais brandas, tipicamente 65 °C durante 30 min, houve uma perda da CR de 12% (NaZ-p3). Aumentando 3 vezes o tempo de tratamento, 90 min, a perda da CR mais que duplicou (NaZ-p9). Nas condições de tratamento mais drásticas utilizadas, as quais foram responsáveis pela maior remoção de silício da estrutura, a redução da CR máxima observada foi de 35% (NaZ-p18 e NaZ-p27).

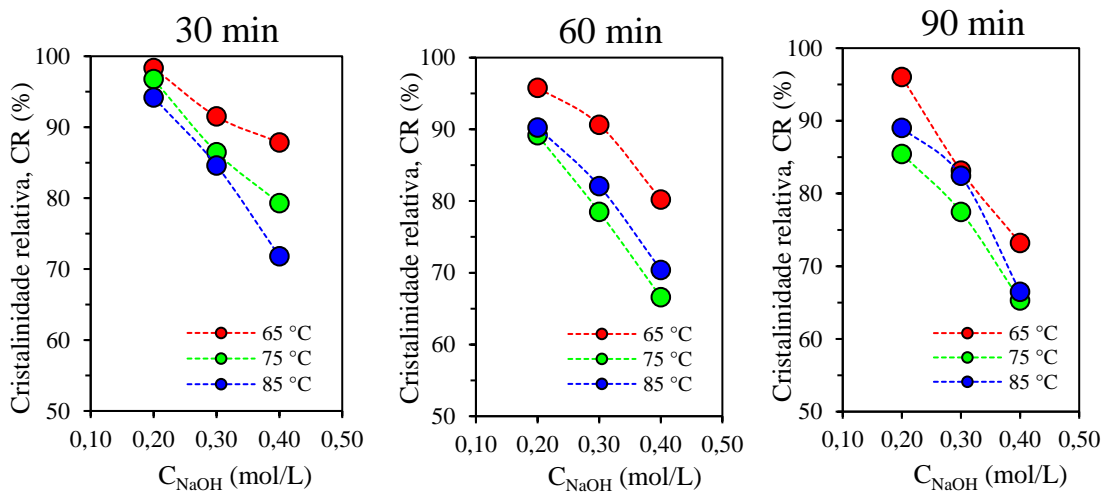
Figura 5-1: Difratomogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na sua forma sódica.



Fonte: Acervo pessoal.

O efeito das condições de dessilicalização na CR pode ser visto com mais detalhes na figura 5-2. Para cada temperatura e tempo de tratamento estudados, verifica-se que a CR diminui linearmente com o aumento da concentração de NaOH.

Figura 5-2: Efeito das condições de dessilicalização na CR da zeólita ZSM-5.



Fonte: Acervo pessoal.

5.1.2 *Propriedades texturais e otimização das condições de síntese para a geração de mesoporos*

O controle adequado das propriedades texturais e do grau de extração de átomos da estrutura zeolítica (Si ou Al) é crucial para melhorar a acessibilidade aos sítios ativos e para gerar grupos hidroxila, os quais são essenciais para a incorporação de sítios ácidos de L por estratégias pós-síntese. Nesse sentido, estruturas com diferentes graus de micro-mesoporosidade e de grupos hidroxilas foram sintetizadas por dessilicalização variando as condições de síntese (temperatura, tempo e concentração de NaOH). As condições ótimas para a geração de mesoporosidade foram avaliadas por um planejamento de experimentos com 3 níveis para as variáveis temperatura, tempo e concentração de NaOH, conforme mostrado na tabela 5-1.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C) das zeólitas NaZSM-5 precursora e dessilicalizadas em diferentes condições de síntese são apresentadas nas figuras 5-3 e 5-4, respectivamente. Todas as isotermas apresentaram o típico patamar em baixa pressão ($10^{-8} < P/P_0 < 10^{-2}$) associado ao preenchimento dos microporos da zeólita (HAMMOND *et al.*, 2013). As isotermas da zeólita precursora (figura 5-3) e de algumas amostras tratadas sob condições brandas (as amostras NaZ-p1 a p4 e NaZ-p10), são predominantemente de materiais microporosos (tipo I). Por outro lado, as demais curvas de fisissorção das amostras apresentadas na figura 5-4 são combinações das isotermas do tipo I e IV, as quais são bem características de materiais micro-mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015; CYCHOSZ *et al.*, 2017). Além disso, as amostras obtidas em tratamentos mais severos apresentaram um expressivo desenvolvimento da histerese, associado à presença de mesoporos.

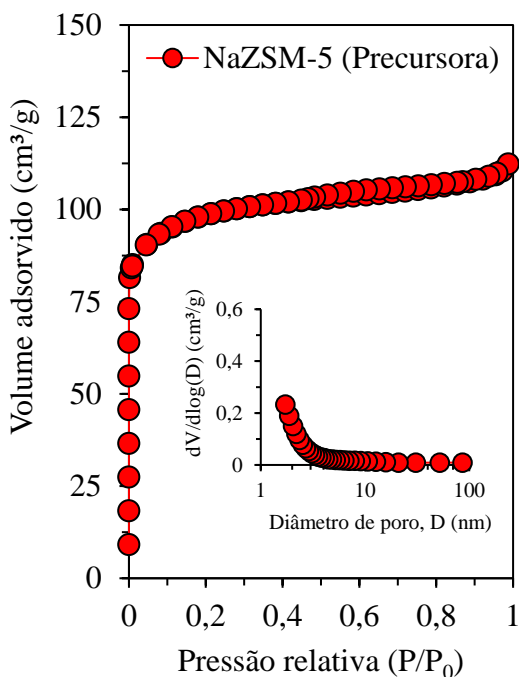
Os resultados da distribuição de poros para as zeólitas ZSM-5 precursora e dessilicalizadas calculadas pelo modelo BJH aplicado à curva da adsorção são mostrados na figura 5-3 (inserida) e na figura 5-5, respectivamente. A zeólita precursora e as amostras tratadas sob condições brandas de temperatura, tempo e concentração de NaOH (a 65 °C durante 30 min) apresentaram baixa geração de mesoporosidade. Já sob condições mais drásticas, a geração de mesoporos ficou mais evidente, sendo que o tamanho dos poros obtidos variou em função das condições utilizadas. Particularmente, as zeólitas dessilicalizadas preparadas na concentração de 0,4 mol/L, com exceção da amostra NaZ-p3, exibiram diâmetro médio de mesoporos centrados em torno de 10 nm.

Tabela 5-1: Propriedades texturais e CR das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na sua forma sódica em diferentes condições de síntese.

Amostras	Condições do tratamento alcalino			V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	A _{Externa} (m ² /g)	CR (%)
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Concentração (mol/L)					
Precursora	-	-	-	0,146	0,027	0,172	19	100
NaZ-p1	30	65	0,2	0,143	0,038	0,181	30	98
NaZ-p2	30	65	0,3	0,140	0,045	0,185	34	92
NaZ-p3	30	65	0,4	0,137	0,102	0,239	96	88
NaZ-p4	60	65	0,2	0,138	0,055	0,193	47	96
NaZ-p5	60	65	0,3	0,106	0,171	0,278	173	91
NaZ-p6	60	65	0,4	0,079	0,352	0,431	187	80
NaZ-p7	90	65	0,2	0,123	0,093	0,217	88	96
NaZ-p8	90	65	0,3	0,088	0,279	0,368	260	83
NaZ-p9	90	65	0,4	0,077	0,438	0,515	290	73
NaZ-p10	30	75	0,2	0,135	0,053	0,188	44	97
NaZ-p11	30	75	0,3	0,090	0,180	0,270	183	86
NaZ-p12	30	75	0,4	0,080	0,373	0,453	287	79
NaZ-p13	60	75	0,2	0,119	0,165	0,284	157	89
NaZ-p14	60	75	0,3	0,084	0,361	0,445	272	79
NaZ-p15	60	75	0,4	0,078	0,498	0,576	296	67
NaZ-p16	90	75	0,2	0,106	0,219	0,326	202	85
NaZ-p17	90	75	0,3	0,083	0,366	0,449	260	77
NaZ-p18	90	75	0,4	0,075	0,442	0,517	259	65
NaZ-p19	30	85	0,2	0,125	0,141	0,266	138	94
NaZ-p20	30	85	0,3	0,085	0,374	0,459	291	85
NaZ-p21	30	85	0,4	0,077	0,447	0,524	251	72
NaZ-p22	60	85	0,2	0,094	0,254	0,348	222	90
NaZ-p23	60	85	0,3	0,083	0,374	0,458	245	82
NaZ-p24	60	85	0,4	0,077	0,481	0,558	247	70
NaZ-p25	90	85	0,2	0,094	0,241	0,335	213	89
NaZ-p26	90	85	0,3	0,083	0,407	0,490	274	82
NaZ-p27	90	85	0,4	0,075	0,398	0,473	213	66

Fonte: Acervo pessoal.

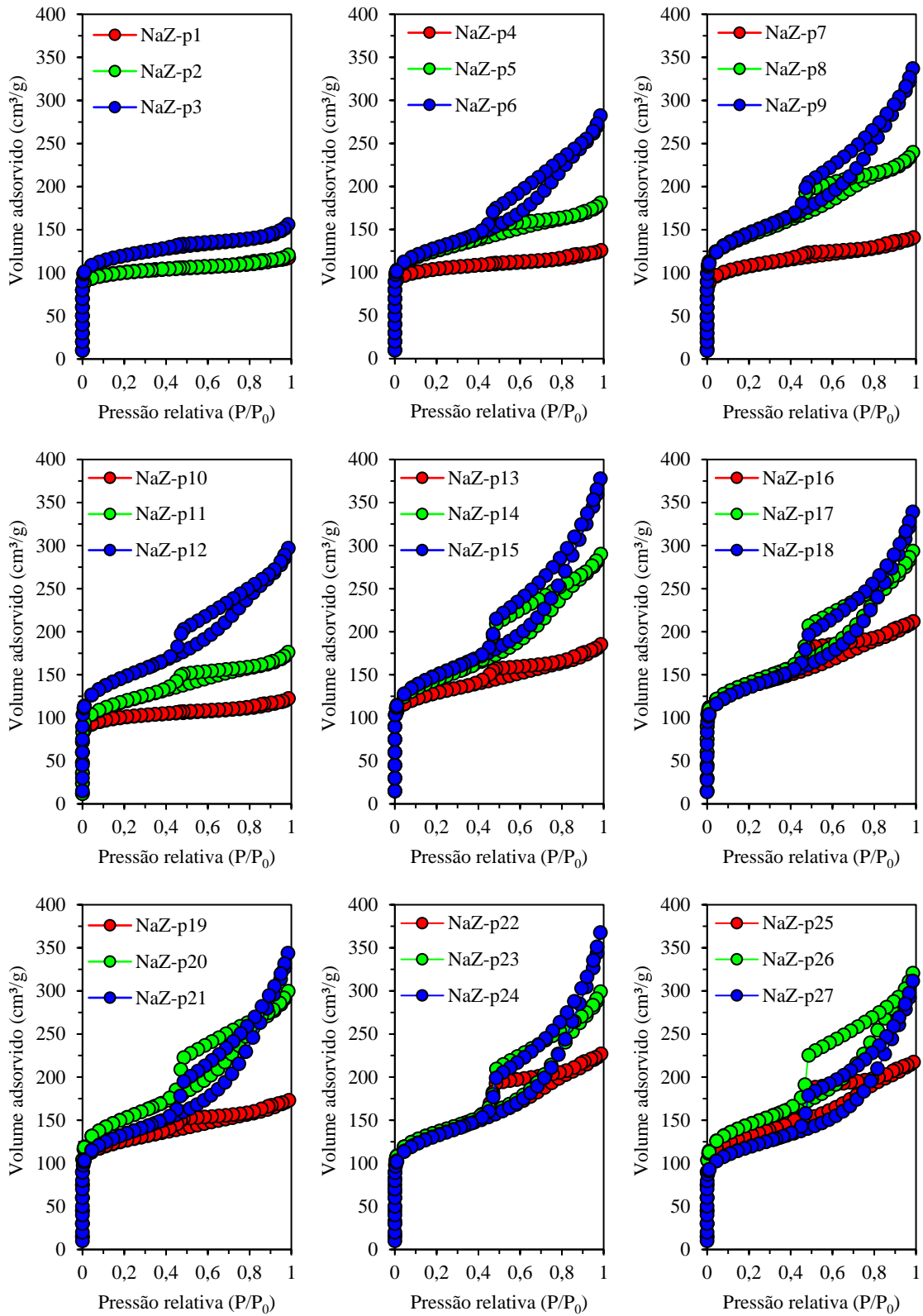
Figura 5-3: Isoterma de fisissorção de N₂ a -196 °C e distribuição de tamanho de poros BJH calculada na adsorção (inserida) para a zeólita ZSM-5 precursora na sua forma sódica.



Fonte: Acervo pessoal.

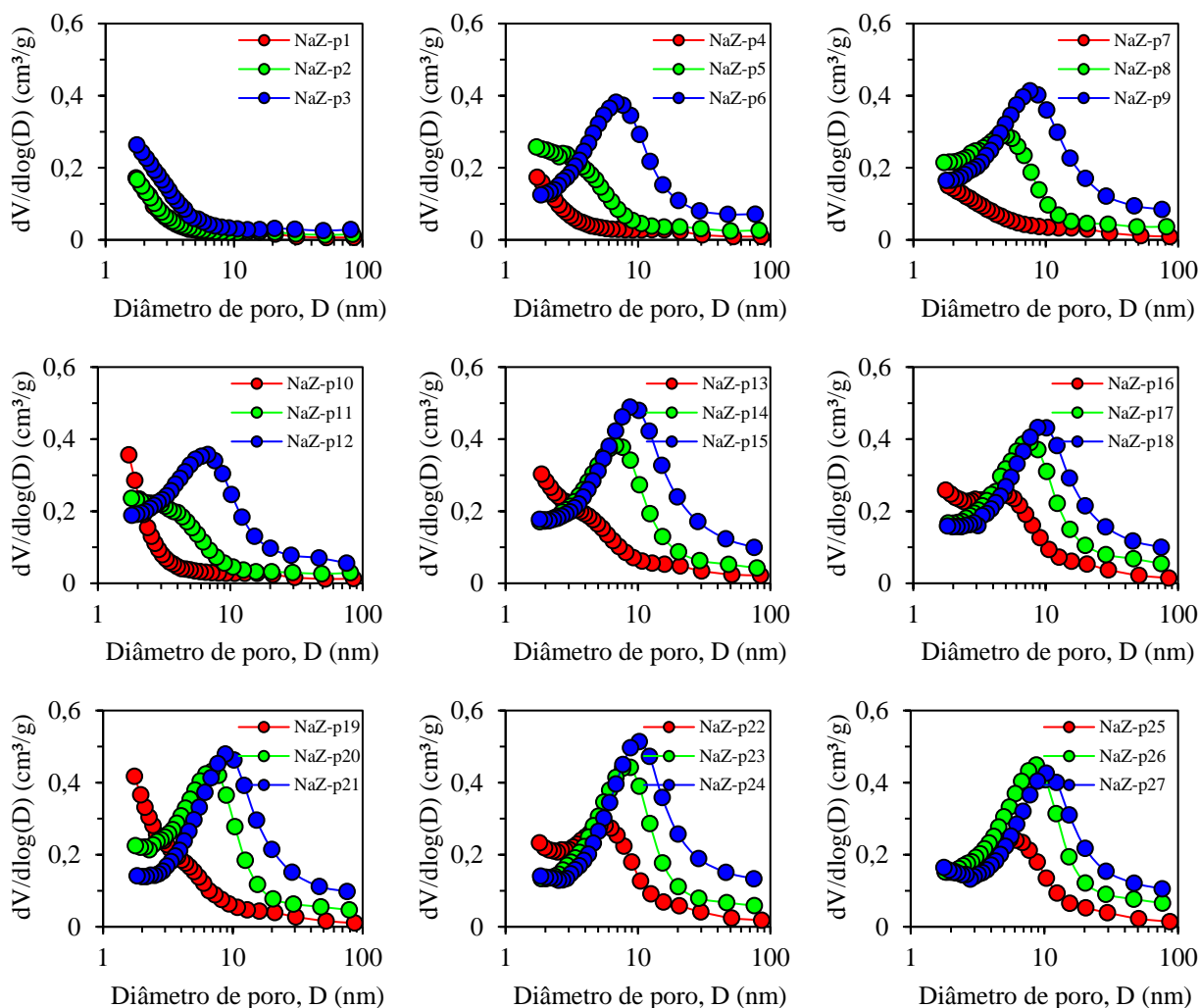
Os volumes de poros (V_{Micro} , V_{Meso} e V_{Total}) e a A_{Externa} também foram influenciados pelo tratamento alcalino (tabela 5-1). O V_{Meso} e a A_{Externa} de todas as amostras dessilicalizadas foram superiores que da zeólita NaZSM-5 precursora. Obteve-se aumento na A_{Externa} de mais de 15 vezes ($\sim 290 \text{ m}^2/\text{g}$) em comparação a da zeólita precursora ($19 \text{ m}^2/\text{g}$). Com relação ao V_{Total} , o aumento foi de mais de 237%, chegando a aproximadamente $0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$ (NaZ-p15). Conforme dados da literatura, o tratamento alcalino de zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al 25 a 50 usando condições brandas ($0,2 \text{ mol/L}$ de NaOH, a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min) é suficiente para aumentar a área externa e o volume de mesoporos (GROEN *et al.*, 2004; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006). Neste trabalho, os melhores resultados para V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa} foram obtidos nas condições mais drásticas de tratamento com $0,4 \text{ mol/L}$, tendo em vista que a zeólita precursora utilizada tem menor razão Si/Al. Coerentemente, o V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa} aumentaram com as condições de dessilicalização, conseqüentemente diminuindo o V_{Micro} . Nas condições mais severas, a diminuição desse V_{Micro} foi de quase 50% em relação à zeólita precursora, alcançando $0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$ (NaZ-p27).

Figura 5-4: Isotermas de fisissorção de N₂ (-196 °C) das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na sua forma sódica.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-5: Distribuições de tamanho de poros das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas na forma sódica calculadas pelo modelo BJH aplicado à curva de adsorção.



Fonte: Acervo pessoal.

5.1.3 *Planejamento experimental e efeitos das variáveis do tratamento alcalino nas propriedades texturais*

Para encontrar as condições ótimas para geração de mesoporosidade e área externa, mantendo-se parte da microporosidade da ZSM-5, foi realizado um planejamento de experimentos 3^3 com três repetições no ponto central com as variáveis concentração de NaOH, temperatura e tempo do tratamento. A partir dos gráficos de Pareto apresentados na figura 5-7, verifica-se que, para no intervalo estudado, os efeitos principais da concentração de NaOH, temperatura e tempo do tratamento, assim como o efeito da interação dessas variáveis são significantes para o V_{Micro} , V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa} com um nível de confiança de 95%.

A influência das condições de dessilicalização nas propriedades texturais são observadas com mais detalhes na figura 5-6 e nas curvas de superfície de respostas das figuras 5-8 e 5-9. Todas as curvas foram geradas a partir dos dados da tabela 5-1. As curvas de superfície de resposta foram geradas a partir regressão seguindo a expressão polinomial de segunda ordem mostrada na equação 11. Como discutido anteriormente, pode-se verificar que a zeólita vai perdendo sua estrutura microporosa e ganhando mesoporos à medida que as condições do tratamento básico se tornam mais drásticas. No entanto, mesoporos são gerados até certo ponto, a partir do qual as condições de tratamento se tornam tão severas que grande parte da estrutura é destruída, perdendo micro e mesoporos (figura 5-6).

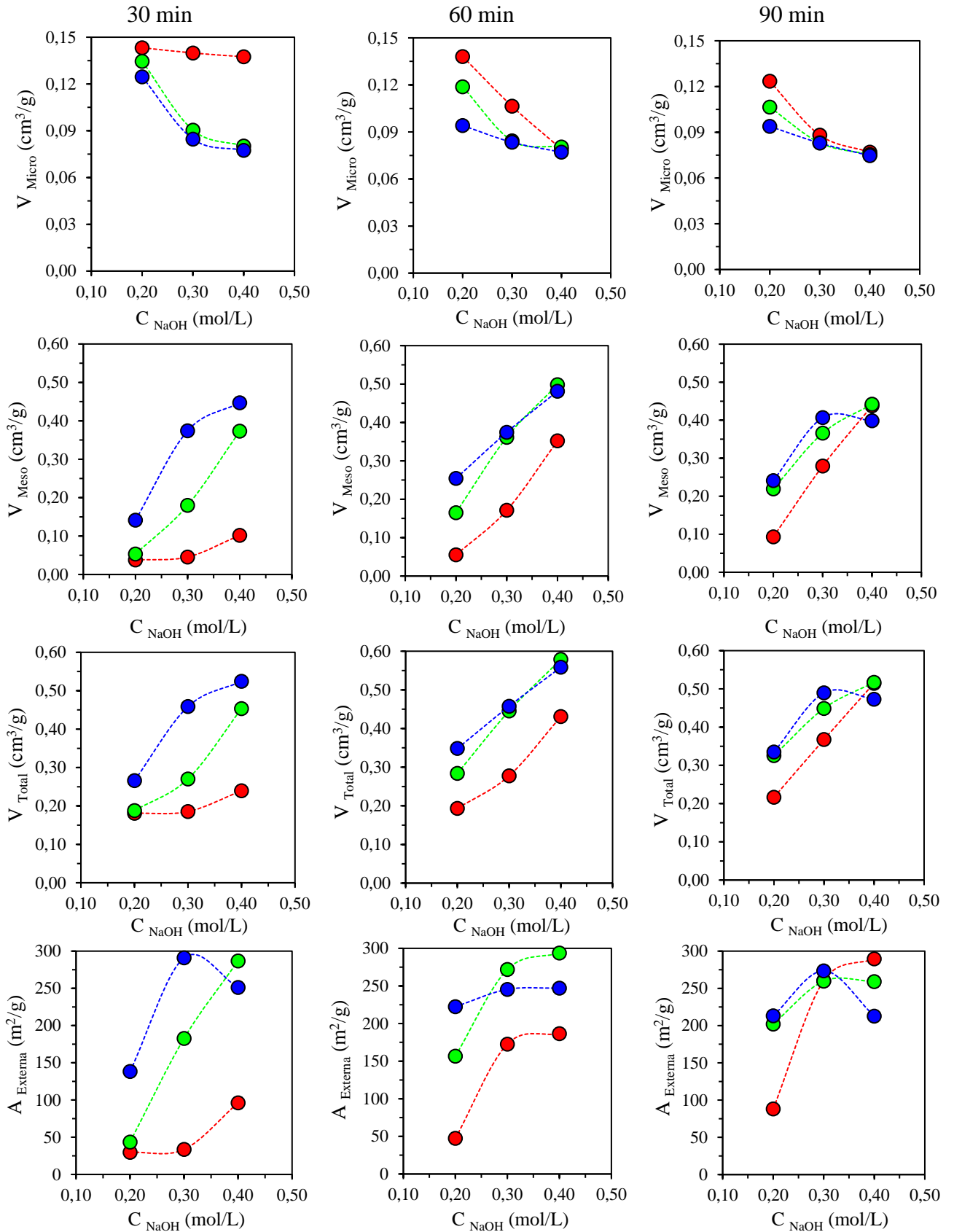
$$y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i x_i + \sum_{i=1}^k A_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^k A_{ij} x_i x_j \quad (11)$$

onde y é a variável de resposta (V_{Micro} , V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa}); A_0 , A_i , A_{ii} e A_{ij} são os coeficientes de regressão para os termos de interceptação, linear, quadrático e de interação, respectivamente; x_i e x_j representam as variáveis independentes ($i \neq j$).

A partir dos valores de F ($> F_{\text{tabelado}}=3,43$) que foram maiores que 1 (tabela 5-2), é possível supor que os grupos de amostras apresentam diferentes médias. A significância estatística de F para as variáveis estudadas e suas interações foi confirmada pelos valores de p (valores de $p < 0,05$ são considerados significantes), quanto mais baixo for esse valor mais significativo será o resultado apresentado (SADRARA *et al.*, 2019). Conforme se observa também pelo gráfico de Pareto, os dados apresentados na tabela 5-2 mostram que todas as variáveis (concentração de NaOH, temperatura e tempo do tratamento) são significativas, além de algumas interações dessas variáveis.

O modelo polinomial utilizado para descrever os dados experimentais apresentou correlações razoáveis com valores do coeficiente de determinação (R^2) maiores que 0,87 (tabela 5-2). Porém, a falta de ajuste pode ter sido significativa para A_{Externa} . Os resultados estimados para as condições críticas (CC) referentes às variáveis V_{Micro} , V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa} são apresentados na tabela 5-3. As condições mais adequadas de concentração, temperatura e tempo para aumentar o V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa} são aquelas mais elevadas acima de 0,35 mol/L, 70 min e 77 °C. Porém, nessas condições severas, a maior parte da estrutura microporosa é destruída. Os valores máximos para V_{Meso} , V_{Total} e A_{Externa} estimados foram 0,560 m³/g, 0,679 m³/g e 296 m²/g, respectivamente.

Figura 5-6: Influência das condições de dessilicalização nas propriedades texturais. Legenda: 65 °C (em vermelho); 75 °C (em verde); 65 °C (em azul).



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-2: Análise de variância (ANOVA) para propriedades texturais.

V_{Micro}; R²=0,8779						Significância (p < 0,05)
<i>Factor</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>Teste F</i>	<i>p</i>	
(1)Temperatura (°C)	0,003609	2	0,001804	103,4474	0,001709	Sim
(2)Tempo (min)	0,002672	2	0,001336	76,6074	0,002661	Sim
(3)Concentração (mol/L)	0,006252	2	0,003126	179,2197	0,000756	Sim
1*2	0,000779	1	0,000779	44,6832	0,006829	Sim
1*3	0,000065	1	0,000065	3,7304	0,148958	Não
2*3	0,000009	1	0,000009	0,5275	0,520184	Não
Falta de ajuste	0,001880	17	0,000111	6,3406	0,076747	Não
Erro puro	0,000052	3	0,000017			
Total SS	0,015824	29				
V_{Meso}; R²=0,9158						Significância (p < 0,05)
<i>Factor</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>Teste F</i>	<i>p</i>	
(1)Temperatura (°C)	0,144088	2	0,072044	186,6913	0,000712	Sim
(2)Tempo (min)	0,088164	2	0,044082	114,2319	0,001476	Sim
(3)Concentração (mol/L)	0,290732	2	0,145366	376,6939	0,000250	Sim
1*2	0,024423	1	0,024423	63,2880	0,004143	Sim
1*3	0,000020	1	0,000020	0,0529	0,832856	Não
2*3	0,000101	1	0,000101	0,2610	0,644678	Não
Falta de ajuste	0,050249	17	0,002956	7,6596	0,059410	Não
Erro puro	0,001158	3	0,000386			
Total SS	0,610827	29				
V_{total}; R²=0,9060						Significância (p < 0,05)
<i>Factor</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>Teste F</i>	<i>p</i>	
(1)Temperatura (°C)	0,102165	2	0,051083	164,8553	0,000856	Sim
(2)Tempo (min)	0,060388	2	0,030194	97,4427	0,001867	Sim
(3)Concentração (mol/L)	0,213416	2	0,106708	344,3720	0,000286	Sim
1*2	0,016476	1	0,016476	53,1733	0,005325	Sim
1*3	0,000013	1	0,000013	0,0406	0,853175	Não
2*3	0,000171	1	0,000171	0,5512	0,511683	Não
Falta de ajuste	0,040577	17	0,002387	7,7029	0,058954	Não
Erro puro	0,000930	3	0,000310			
Total SS	0,441485	29				
A_{externa}; R²=0,8711						Significância (p < 0,05)
<i>Factor</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>Teste F</i>	<i>p</i>	
(1)Temperatura (°C)	54627,0	2	27313,48	387,2561	0,000240	Sim
(2)Tempo (min)	30511,1	2	15255,54	216,2962	0,000572	Sim
(3)Concentração (mol/L)	67420,9	2	33710,44	477,9535	0,000175	Sim
1*2	17602,4	1	17602,44	249,5710	0,000551	Sim
1*3	6070,3	1	6070,34	86,0665	0,002651	Sim
2*3	2261,7	1	2261,66	32,0662	0,010906	Sim
Falta de ajuste	27633,9	17	1625,52	23,0470	0,012451	Sim
Erro puro	211,6	3	70,53			
Total SS	216065,8	29				

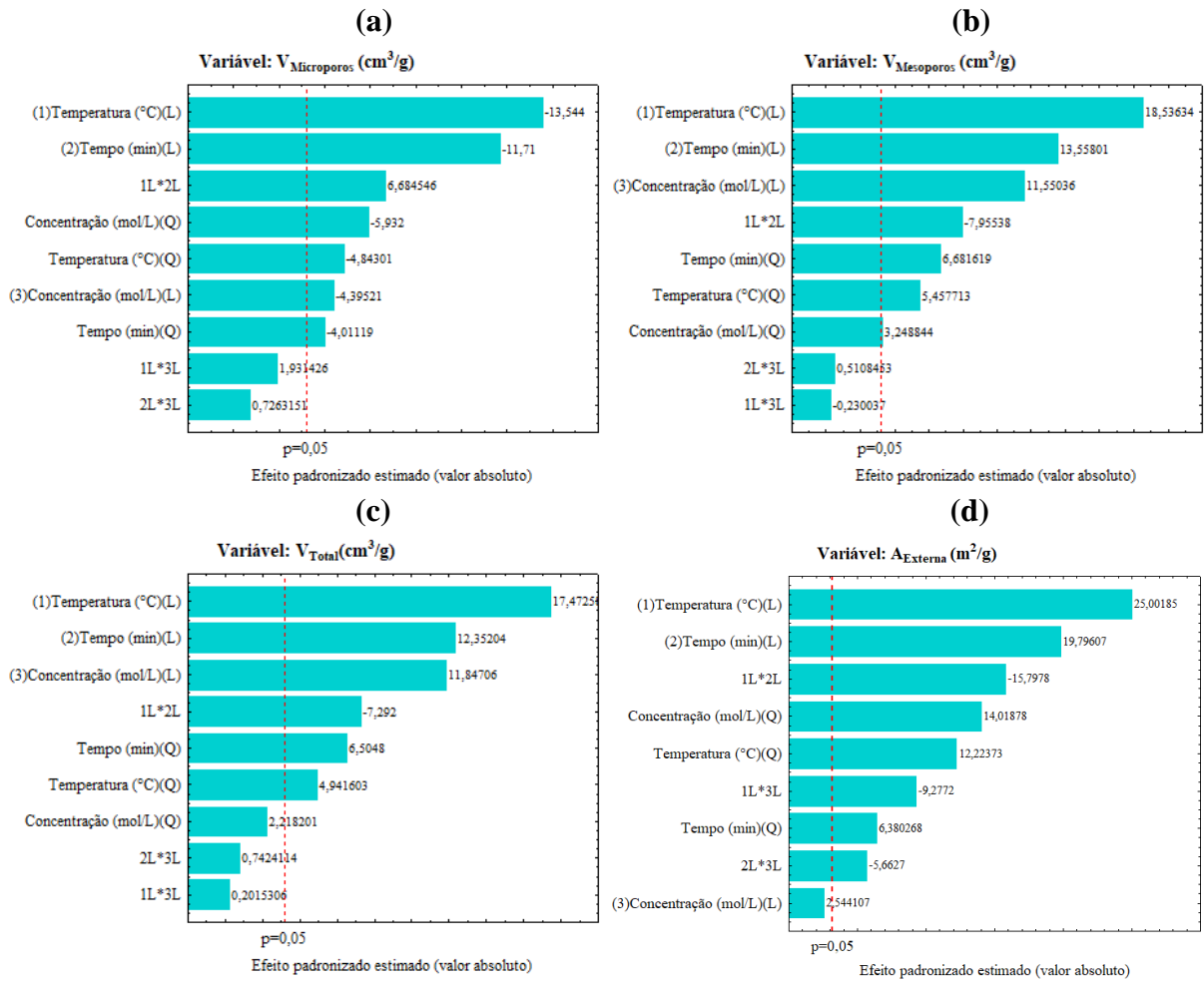
Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-3: Condições de máximo ou mínimo obtidas no planejamento experimental.

Fatores	Condições Críticas (CC)			
	<i>V_{Micro}</i>	<i>V_{Meso}</i>	<i>V_{Total}</i>	<i>A_{Externa}</i>
Temperatura (°C)	79,4	83,3	84,6	77,0
Tempo (min)	77,0	70,0	70,2	78,6
Concentração (mol/L)	0,39	0,56	0,67	0,35
	<i>V_{Micro} (cm³/g)</i>	<i>V_{Meso} (cm³/g)</i>	<i>V_{Total} (cm³/g)</i>	<i>A_{Externa} (m²/g)</i>
Valor predito nas CC	0,069	0,560	0,679	296

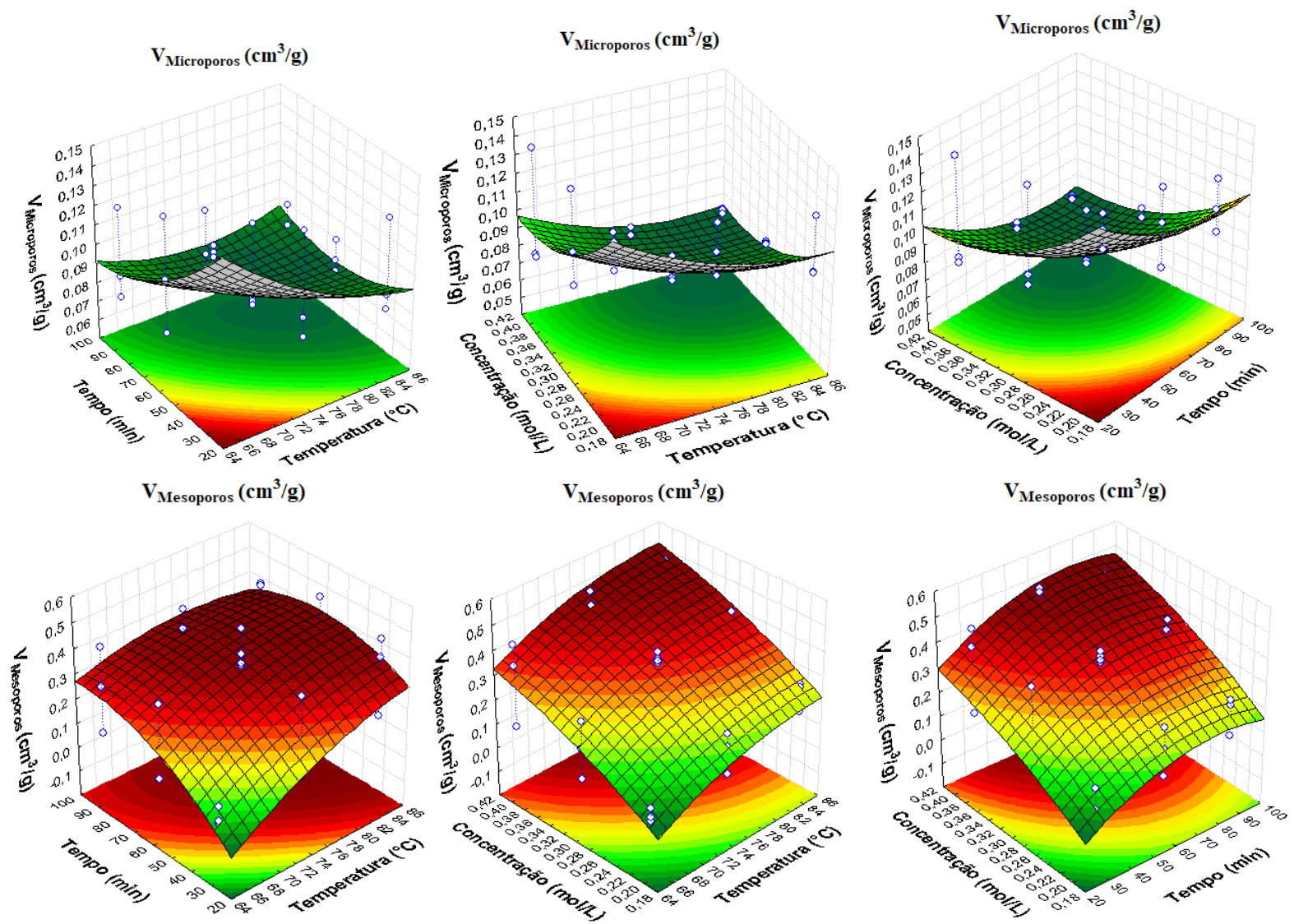
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-7: Gráfico de Pareto. V_{Micro} (a); V_{Meso} (b); V_{Total} (c); $A_{Externa}$ (d). L= efeito principal linear; Q = efeito principal quadrático.



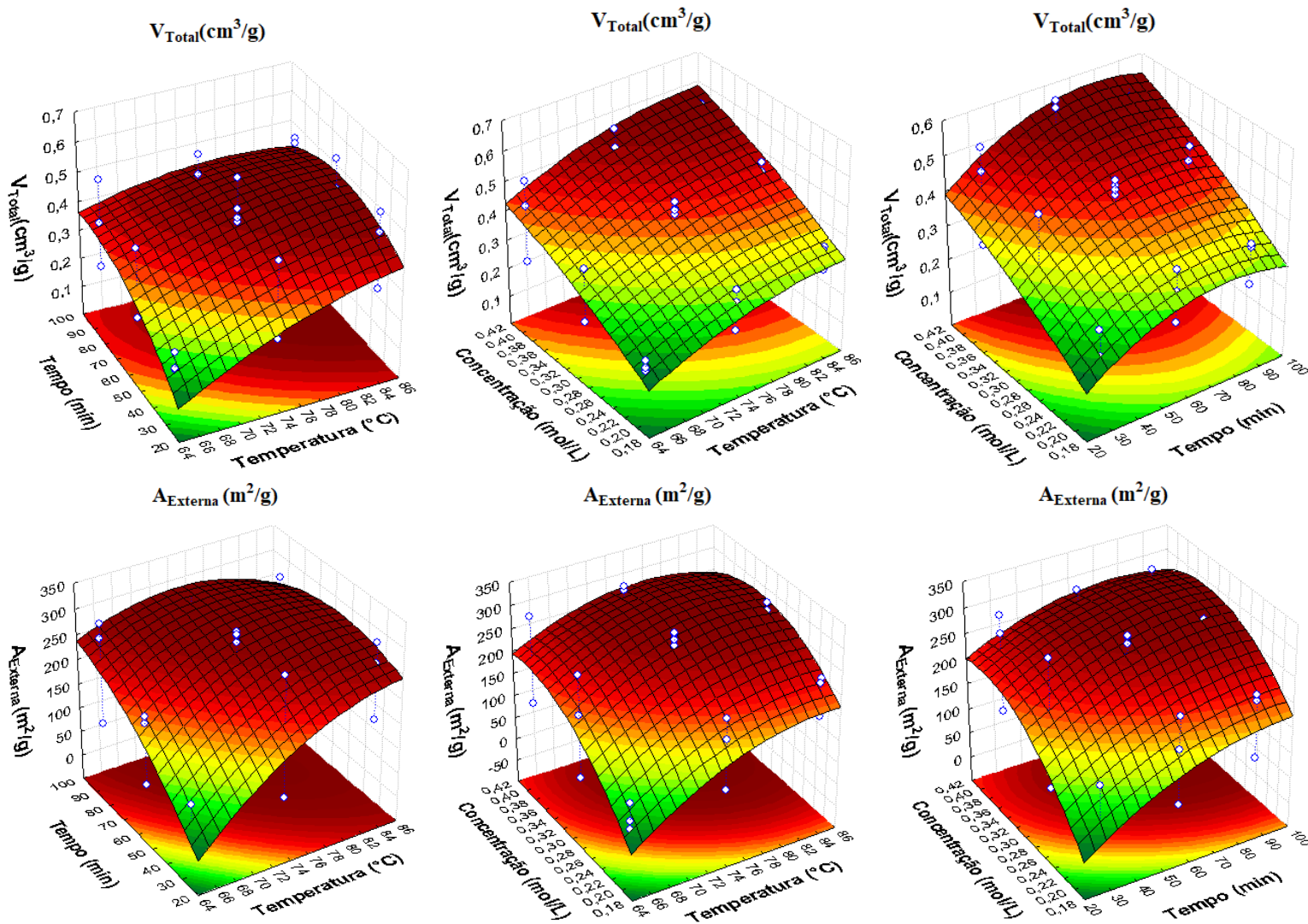
Fonte:Acervo pessoal.

Figura 5-8: Gráficos de superfície de resposta obtidos para a zeólita ZSM-5 tratada com NaOH em diferentes condições. Influência das condições de tratamento nos volumes de microporos (a) e de mesoporos (b) e na área externa (c).



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-9: Gráficos de superfície de resposta obtidos para a zeólita ZSM-5 tratada com NaOH em diferentes condições. Influência das condições de tratamento nos volumes de microporos (a) e de mesoporos (b) e na área externa (c).



Fonte: Acervo pessoal.

5.2 Influência do tratamento térmico nas propriedades ácidas e catalíticas da HZSM-5

Como discutido, para converter o Fur em GVL a partir de reações em série, combinações de sítios ácidos de L e B são necessárias. É conhecido que os sítios de B das zeólitas protônicas submetidas a tratamentos térmicos em altas temperaturas podem ser desidroxilados (alguns trabalhos sugerem que também ocorre desidrogenação (NASH *et al.*, 2008; AL-MAJNOUNI *et al.*, 2010), gerando espécies extrarrede de Al, as quais podem atuar como sítios ácidos de L (KAZANSKY, 1988; KUNKELER *et al.*, 1998; AL-MAJNOUNI *et al.*, 2010; TOKTAREV; MALYSHEVA; PAUKSHTIS, 2010). No entanto, a atividade de zeólitas com acidez controlada por tratamentos térmicos em reações MPV (KUNKELER *et al.*, 1998), em particular na reação do Fur, tem sido pouco explorada. Portanto, neste estudo, a zeólita HZSM-5 (Si/Al=18) tal como fornecida pelo CENPES foi submetida a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (450, 550, 650, 750 e 850 °C) sob atmosfera estática de ar durante 5 h (5 °C/min) com objetivo de ajustar as propriedades ácidos em termos de quantidade e natureza dos sítios ácidos. Posteriormente, os materiais foram caracterizados e avaliados na reação do Fur na presença de 2-propanol (doador de hidrogênio e solvente) a 120 °C.

5.2.1 Propriedades cristalinas e texturais

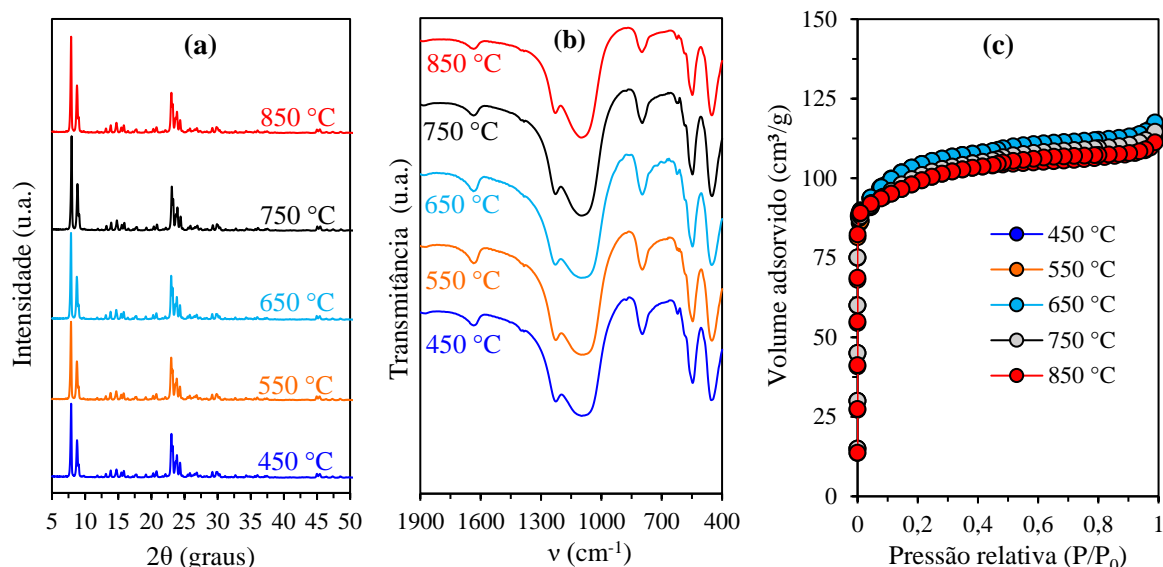
Os difratogramas de raios X, espectros de FTIR e as isotermas de fisissorção de N₂ das zeólitas HZSM-5 precursora e tratadas termicamente em diferentes temperaturas são apresentados na figura 5-10. Observa-se que a estrutura cristalina da HZSM-5 foi pouco afetada pelo tratamento, mesmo em temperaturas até 850 °C, mostrando sua alta estabilidade térmica (figura 5-10a). Comportamento semelhante foi verificado para as propriedades texturais e para as vibrações estruturais (figuras 5-10b e c).

Tabela 5-4: Propriedades texturais para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostras	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	A _{Externa} (m ² /g)
HZ-450 °C	0,160	0,015	0,175	11
HZ-550 °C	0,155	0,015	0,170	11
HZ-650 °C	0,159	0,017	0,177	13
HZ-750 °C	0,156	0,017	0,172	12
HZ-850 °C	0,153	0,015	0,168	12

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-10: (a) Difratogramas de raios X; (b) espectros de FTIR; e (c) isotermas de fisissorção de N₂ (-196 °C) das zeólitas HZSM-5 tratadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo pessoal.

5.2.2 Análise de grupos hidroxila, quantificação e natureza dos sítios ácidos

Diferentemente do comportamento observado para as propriedades cristalinas e texturais, as propriedades ácidas das zeólitas HZSM-5 sofreram alterações com os tratamentos térmicos. Para avaliar essas mudanças, foram realizadas análises de FTIR nos modos de reflexão difusa e transmissão com piridina adsorvida, com o objetivo de investigar os grupos hidroxila (OH) e determinar a quantidade de sítios ácidos de L e B das zeólitas tratadas (figura 5-11).

Nos espectros de DRIFTS da região da hidroxila (figura 5-11a), são observadas três bandas em 3600, 3660 e 3740 cm⁻¹. A banda que aparece em 3600 cm⁻¹ é atribuída às hidroxilas dos sítios ácidos de B, grupo Si(OH)Al. O aumento da temperatura de calcinação casou uma diminuição na intensidade da banda referente aos sítios de B e um concomitante aumento da banda em 3660 cm⁻¹. A atribuição dessa última banda em estruturas zeolíticas é bastante controversa e ainda parece ser assunto de debate (TREPS *et al.*, 2021). Ela costuma ser atribuída a vibrações de grupos Al-OH e geralmente é associado a espécies extrarredes de Al (ZHENG *et al.*, 2002; BARBERA *et al.*, 2011). No entanto, alguns autores têm a atribuído a grupos OH de espécies de Al parcialmente inserido na estrutura (ZECCHINA *et al.*, 1992; SVELLE *et al.*, 2011; CHE; VÉDRINE, 2012) e estudos mais recentes têm sugerido que essa banda está associada a espécies de Al perturbadas que podem ser precursoras de sítios ácidos de L (BRUS *et al.*, 2014). Outra banda que costuma ser atribuída a Al-OH de defeitos estruturais é a banda

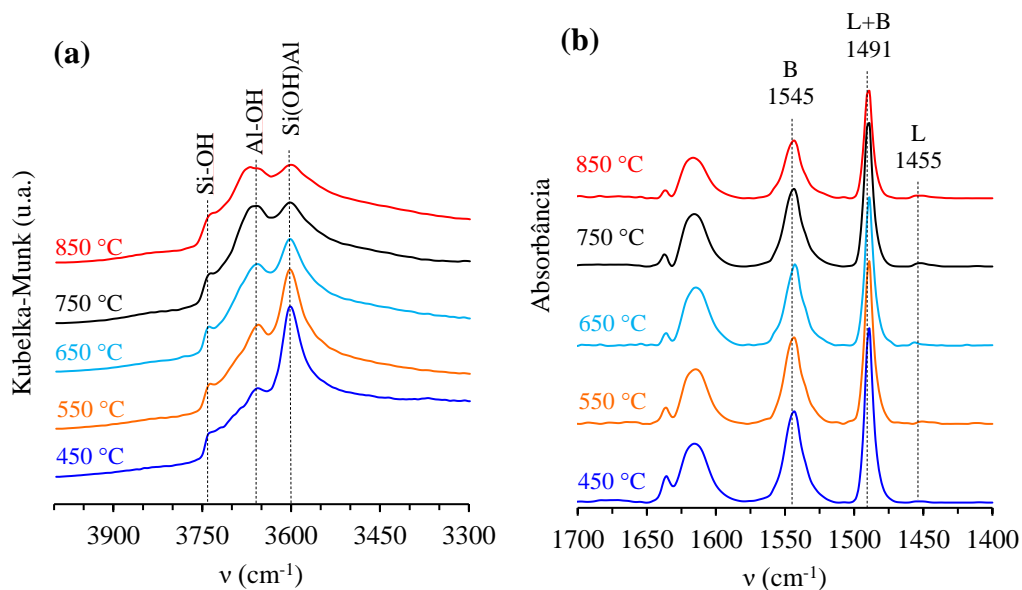
de baixa intensidade que aparece em torno de 3784 cm^{-1} (HOLZINGER *et al.*, 2018). Zecchina *et al.* (1992) discutem que a força ácida do grupo Al-OH responsável pela banda em torno de 3660 cm^{-1} é superior à de grupos silanóis e inferior à de sítios de B de zeólitas HZSM-5. Portanto, sugere-se que esses grupos Al-OH parcialmente na estrutura podem estar atuando como sítios ácidos de força moderada. A banda atribuída a vibrações de estiramento dos grupos Si-OH isolados localizados na superfície externa é observada em 3740 cm^{-1} (BARBERA *et al.*, 2011). A partir dos resultados apresentados na figura 5-11, pode-se inferir que alguns átomos de Al deixaram as posições estruturais tetraédricas durante a calcinação e se tornaram espécies extrarredes ou, pelo menos, parcialmente.

A modificação dos sítios ácidos de B e a possível geração de sítios de L foram avaliadas a partir de análises de FTIR com piridina adsorvida. As bandas em 1455 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} presentes nos espectros da figura 5-11b são atribuídas a interações da piridina com os sítios ácidos de L e a vibrações do íon piridínio gerado nos sítios ácidos de B, respectivamente. A banda em 1491 cm^{-1} está relacionada à piridina interagindo com ambos os tipos de sítios ácidos (L+B) (JIN; LI, 2009; BUSCA, 2017). Como pode ser visto nas figuras 5-11b e 5-12 e na tabela 5-5, os sítios ácidos dos materiais obtidos são, majoritariamente, sítios de B (acima de 96%). O tratamento térmico provocou uma diminuição na concentração desses sítios, sendo que a perda de sítios de B foi maior para a amostra tratada a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, chegando a 33% (caindo de 274 para $182\text{ }\mu\text{mol/g}$). No entanto, essa perda dos sítios de B não foi acompanhada por um aumento proporcional na quantidade dos sítios de L, a qual aumentou de $2\text{ }\mu\text{mol/g}$ para $8\text{ }\mu\text{mol/g}$. Em contrapartida, a relação C_B/C_L teve uma diminuição de 112 para 24, sendo principalmente causada pela modificação dos sítios de B (figura 5-12). Os resultados obtidos sugerem que possa ter havido a formação de aglomerados a partir da condensação de Al extrarrede. Além disso, uma possível diminuição da acessibilidade da piridina aos sítios de L e/ou B mais internos pode ter ocorrido devido ao impedimento gerado por essas espécies de Al extrarrede.

Comparando os valores de C_B e a concentração de B teórica ($C_{B, \text{teórica}}$) considerando que todo Al está em posição estrutural e compensado pelo próton, verifica-se que os valores obtidos experimentalmente só chegam a 31% do valor teórico (tabela 5-5). Resultados da literatura mostram que a acessibilidade da piridina, que possui diâmetro cinético de $0,57\text{ nm}$ (PALČIĆ; VALTCHEV, 2020), aos sítios de B de zeólitas HZMS-5 é da ordem de 70% (C_B/C_{Al}) (THIBAUT-STARZYK *et al.*, 2009). Parte da discrepância observada para C_B e $C_{B, \text{teórica}}$ da tabela 5-5 se deve à acessibilidade da piridina aos sítios de B, à presença de espécies extrarrede de Al e também ao baixo percentual de troca iônica que foi obtido para a amostra

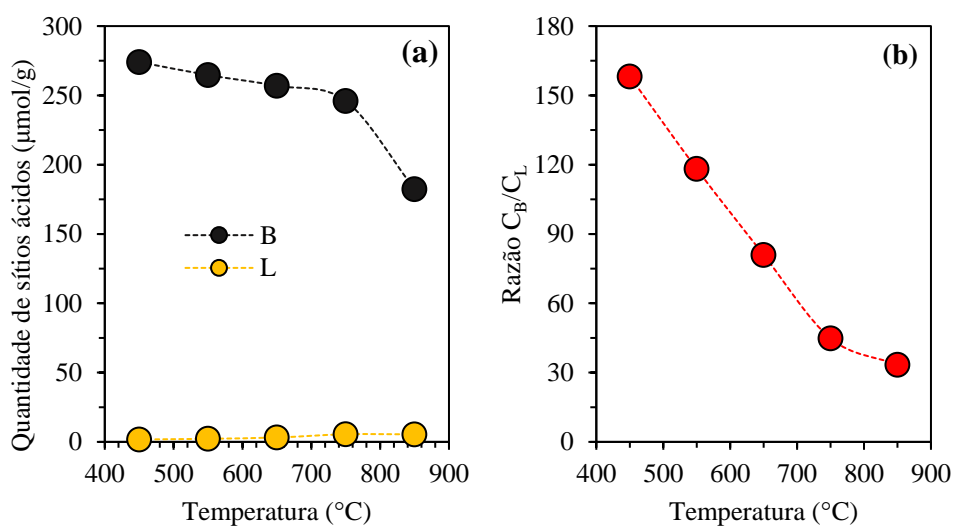
HZSM-5 utilizada neste trabalho de aproximadamente 70%, considerando que todo Al está na estrutura (o resultado para a relação Na/Al obtida por EDS foi de 0,3).

Figura 5-11: (a) Espectros de DRIFTS da região de estiramento da O-H coletados a 200 °C após pré-tratamento a 350 °C por 1 h; (b) espectros de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-12: (a) Concentrações e (b) razão dos sítios ácidos de L e B em função da temperatura de calcinação para as zeólitas HZSM-5.



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-5: Concentração de sítios ácidos para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostras	Concentração de sítios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)			$C_{B, \text{teórico}}$	$C_B/(C_L + C_B)$	C_B/C_L	Perda de sítios de B (%)
	C_L	C_B	C_{Total}				
HZ-450 °C	2	274	276	876	0,99	158	0
HZ-550 °C	2	265	267	876	0,99	118	3
HZ-650 °C	3	257	260	876	0,99	81	6
HZ-750 °C	5	246	251	876	0,98	45	10
HZ-850 °C	5	182	187	876	0,97	33	33

Fonte: Acervo pessoal.

5.2.3 Avaliação catalítica

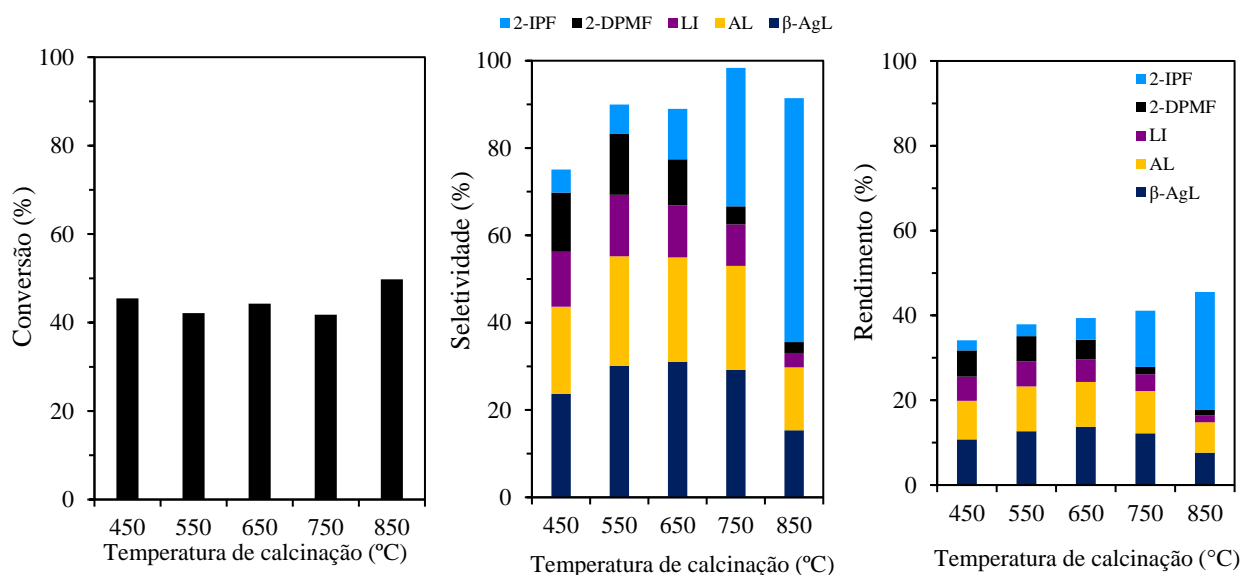
A atividade catalítica das zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas foi avaliada na transformação do Fur na presença de 2-propanol a 120 °C durante 5 h (figura 5-13). As zeólitas exibem conversões do Fur acima de 40%, formando principalmente o éter 2-IPF, β -AgL, AL, LI e o acetal 2-DPMF. Nas condições reacionais utilizadas, nenhuma das zeólitas foi capaz de formar a GVL em quantidade identificável, o que pode estar associado à pequena quantidade de sítios de L.

O rendimento e a seletividade aos produtos citados acima foram dependentes das condições de calcinação do catalisador utilizadas. O crescimento da temperatura do tratamento térmico desfavoreceu a formação do LI e 2-DPMF e favoreceu a produção do 2-IPF. O rendimento e seletividade a β -AgL e AL foram praticamente constantes entre 550 e 750 °C. No entanto, para o catalisador calcinado a 850 °C, mesmo apresentando um aumento de 5% na conversão do Fur e uma menor quantidade de sítios de B, o rendimento e seletividade à β -AgL, AL e LI tiveram reduções em comparação aos catalisadores calcinados em temperaturas mais baixas. Em contrapartida, a produção do éter 2-IPF na zeólita calcinada a 850 °C foi mais de 10 vezes superior à da amostra calcinada a 450 °C. Esses resultados sugerem que a alta concentração dos sítios de B favorecem as reações de alcoólise/hidrólise do AF ao éster LI seguindo as rotas passando pelo 2-IPF ou AL.

Como mostrado na figura 5-14, os processos de hidrólise tanto do AL quanto do 2-IPF podem ser favorecidos na presença de H₂O. Assim, reações paralelas como a eterificação do solvente, 2-propanol, que ocorre na presença de sítios de B formando o éter diisopropílico (foi identificado após a reação) podem ser responsáveis pelo aumento do teor de água no meio

reacional, favorecendo essas etapas de hidrólise, principalmente nos catalisadores calcinados em menores temperaturas.

Figura 5-13: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas HZSM-5 calcinadas em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, 120 °C por 5 h.



Fonte: Acervo pessoal.

Outra hipótese que pode ser levantada para o aumento da seletividade ao 2-IPF é sua própria difusão nos microporos da HZSM-5. Caso os microporos tenham sofrido algum bloqueio devido a espécies de Al extrarrede, a difusão de moléculas volumosas como a do 2-IPF e sua subsequente alcoólise / hidrólise em sítios ácidos de B pode ter sido reduzida. Além disso, como o 2-IPF e LI são moléculas volumosas, elas podem estar sendo formadas em sítios B mais externos e, após o tratamento térmico, esses sítios sofreram desidroxilação mudando o perfil de acidez do catalisador e, conseqüentemente, mudando sua seletividade em direção ao 2-IPF.

Analisando os diâmetros cinéticos (D_c) de algumas moléculas envolvidas nas reações do Fur na presença do 2-propanol estimados a partir da equação 12 (JAE *et al.*, 2011), verifica-se que as moléculas precursoras do 2-IPF, o Fur e AF apresentam D_c em torno de 0,56 nm (tabela 5-6), as quais podem reagir e difundir com menos dificuldade nos canais da HZSM-5 do que o 2-IPF e LI. Particularmente, para o LI que apresenta D_c (0,71 nm) maior que os canais da ZSM-5, sua formação em sítios ácidos de B internos deve ser bastante limitada em comparação ao AL, β -AgL e AF. De fato, as seletividades obtidas para a AL e β -AgL foram

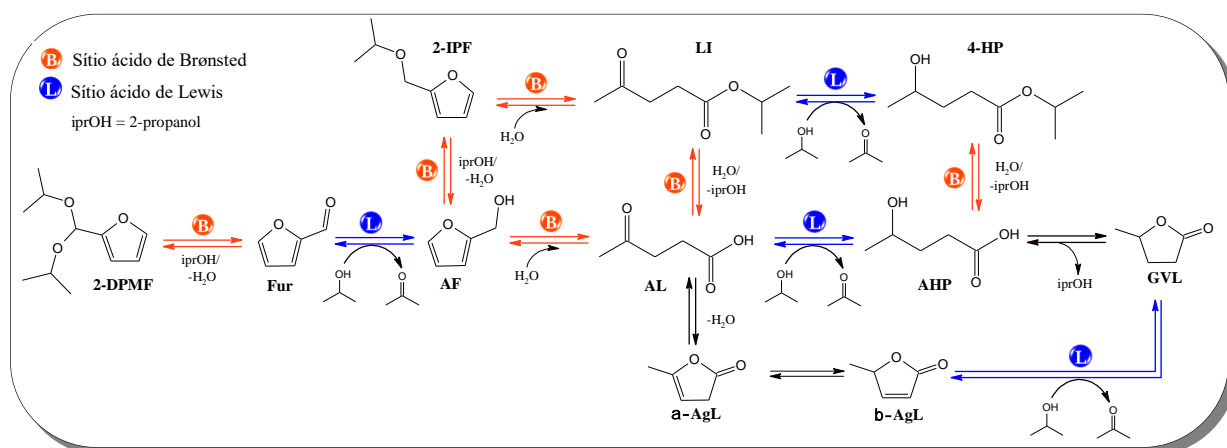
maiores que do LI (figura 5-13), o que pode ser justificado por essas limitações difusionais. Por outro lado, como o tratamento térmico causou uma diminuição na acidez de B, impactando negativamente o rendimento a β -AgL, AL e LI, esses sítios de B podem ter se transformado em sítios de L que, possivelmente, foram capazes de catalisar as reações MPV do Fur a AF, o qual foi subsequentemente eterificado a 2-IPF.

$$D_C = 2,44 \left(T_C / P_C \right)^{1/3} \quad (12)$$

onde T_C é a temperatura crítica em Kelvins e P_C é a pressão crítica em atmosferas.

Resultados apresentados por Kunkeler *et al.* (1998) demonstram que zeólitas beta tratadas termicamente são capazes de promover a redução estereosseletiva de Meerwein-Ponndorf-Verley de cetonas usando álcoois secundários como agentes redutores. Dados de FTIR, RMN e testes catalíticos sugeriram que espécies de alumínio estrutural parcialmente hidrolisadas são precursores de espécies de isopropóxido de alumínio ligadas à rede e, as quais são os sítios ativos da reação MPV.

Figura 5-14: Esquema das possíveis reações envolvidas na transformação do Fur na presença de 2-propanol usando uma combinação de ácidos de L e B. AHP: Ácido 4-hidroxipentanoico; 4-HP: 4-hidroxipentanoato de isopropila.



Fonte: Adaptado de Jorge *et al.* (2017) e Song *et al.* (2017).

Outros aspectos que também devem ser analisados são a distribuição dos sítios ácidos no cristal, difusão das moléculas dos reagentes e produtos nos microporos da ZSM-5. Conforme se verifica no esquema da figura 5-14, o Fur pode ser convertido a 2-DPMF sobre sítios ácidos de B (JORGE *et al.*, 2017). De fato, trabalhos com sistemas similares têm mostrado que a

formação de acetais ocorre rapidamente em soluções alcoólicas na presença de sítios de B (BALAKRISHNAN; SACIA; BELL, 2012; SACIA; BALAKRISHNAN; BELL, 2014). Os resultados para o 2-DPMF apresentados na figura 5-13 mostram uma diminuição da sua produção com a perda de sítios de B. Como o 2-DPMF é uma molécula relativamente volumosa em comparação à abertura dos canais da ZSM-5, sua difusão e formação nos microporos devem ser bastante limitadas. Portanto, sugere-se que ele seja formado principalmente nos sítios de B da superfície externa.

Tabela 5-6: Propriedades críticas e diâmetros cinéticos.

Substância	T_C (K)	P_C (atm)	D_C (nm)
2-Propanol	^a 508,3	^a 47,0	^c 0,54
Álcool furfurílico	^b 632,2	^b 52,8	^c 0,56
Furfural	^a 670,0	^a 54,4	^c 0,56
(α , β) - Angélica lactona	^a 656,9	^a 47,7	^c 0,58
γ - Valerolactona	^a 643,8	^a 44,3	^c 0,60
Ácido levulínico	^a 696,0	^a 45,1	^c 0,61
Levulinato de isopropila	^a 700,8	^a 28,3	^c 0,71

^a <https://www.chemeo.com>

^b <http://www.furan.com>

^c Calculado a partir da eq.12.

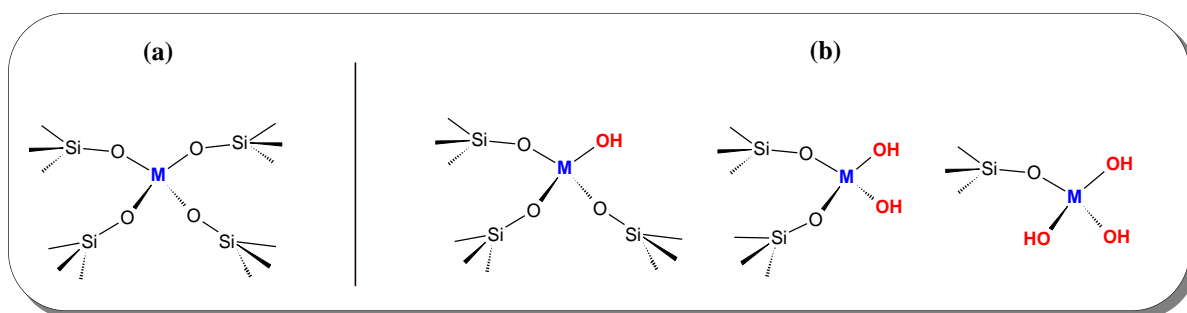
5.3 Zeólitas HZSM-5 hierárquicas contendo Hf: Impacto do tratamento térmico nas propriedades ácidas, texturais e na atividade catalítica

Nesta seção, a zeólita NaZ-p15 (conforme tabela 5-1) micro-mesoporosa foi selecionada para testes de desaluminização e incorporação de Hf devido a sua alta área externa, mesoporosidade e maior quantidade de grupos hidroxila. Primeiramente, a amostra NaZ-p15 foi desaluminizada com ácido oxálico (1 mol/L) para reduzir a quantidade de Al e ao mesmo tempo torná-la protônica. Em seguida, o material, denominado HZ-p15_1, foi submetido à incorporação de Hf (10 mmol_{Hf}/g_{zeólita}) em fase líquida a 100 °C durante 7 h usando HfCl₄ em 2-propanol como precursor do Hf.

Estudos têm sugerido que sítios ácidos de L hidroxilados (sítios abertos) são mais ativos em algumas reações que os sítios de L desidroxilados (sítios fechados), conforme figura 5-15 (BORONAT *et al.*, 2005; SUSHKEVICH *et al.*, 2015; GUNTHER *et al.*, 2016; HARRIS *et al.*, 2016). Portanto, a estabilidade térmica dessas hidroxilas associadas aos sítios ácidos de L pode ser decisiva na atividade catalítica da zeólita. Nesse contexto, para avaliar mudanças nas propriedades ácidas e a influência na atividade catalítica, amostras da HZ-p15_1 com Hf incorporado foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (350, 450, 550, 650 e 750 °C) sob atmosfera estática de ar. Posteriormente, as propriedades cristalinas, texturais e ácidas foram caracterizadas por DRX, fisissorção de N₂ e análises de DRIFTS com piridina adsorvida, respectivamente. E, por fim, a atividade catalítica das amostras foi avaliada na transformação do Fur a GVL na presença de 2-propanol a 120 °C durante 5 h.

A amostra nomeada como Hf-90 foi somente seca a 90 °C por 12 h, as demais amostras (Hf-350, Hf-450 etc.) foram calcinadas em mufla por 5 h usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Figura 5-15: Sítios ácidos de L: (a) Fechado; (b) Aberto.

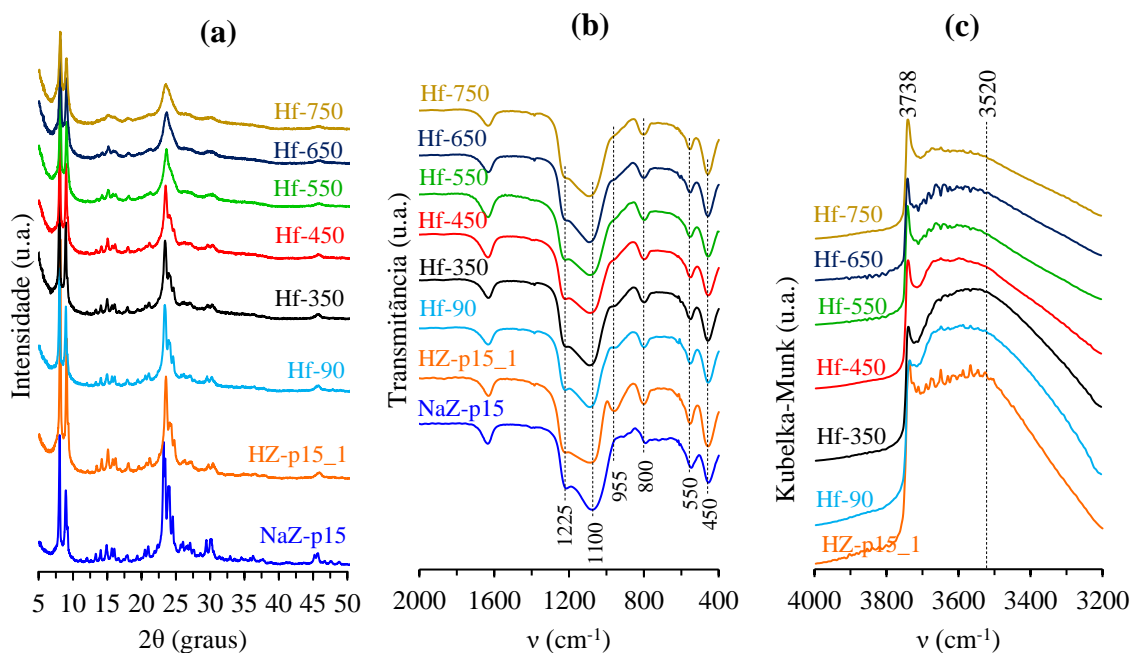


Fonte: Adaptado de Sushkevich *et al.* (2015).

5.3.1 Propriedades cristalinas e espectroscópicas

Na figura 5-16 estão apresentados os difratogramas de raios X e os espectros de FTIR das zeólitas ZSM-5 micro-mesoporosas nas formas sódica (tal como obtida após a dessilicalização) e protônica (obtida após desaluminização com ácido oxálico), e também das amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas. Todas as amostras apresentaram os picos de difração referentes à topologia MFI após a desaluminização e incorporação de Hf (figura 5-16a). Porém, para a amostra HZ-p15_1, os picos de difração deslocaram-se para ângulos maiores em relação à amostra precursora (NaZ-p15), sugerindo uma possível contração da estrutura zeólita causada por microdeformações durante o tratamento ácido. Além disso, os picos sofreram diminuição na sua intensidade após a lixiviação ácida e também após a calcinação devido à parcial amorfização da estrutura.

Figura 5-16: (a) Perfis de difração de raios X e (b) espectros de FTIR das vibrações da estrutura das zeólitas mesoporosas nas formas sódica e protônica (após desaluminização com ácido oxálico, 1 mol/L), e das amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas. (c) Espectros de DRFITS coletados a 200 °C da região dos grupos hidroxila das zeólitas ZSM-5 contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas após pré-tratamento para remoção de água a 350 °C por 1 h.



Fonte: Acervo pessoal.

Para os materiais contendo Hf, não foram identificados picos de difração correspondente a HfO_2 , devido a uma possível incorporação na estrutura zeolítica ou à boa dispersão de espécies de óxidos do metal. Após o processo de inserção do Hf, a estrutura HZ-p15_1 foi parcialmente amorfizada, como sugere o perfil de difração da amostra Hf-90. Como a dissolução de HfCl_4 em isopropanol gera uma solução ácida devido à formação de HCl e isopropóxido de Hf, espécies de Al podem ser lixiviadas pelo ácido, destruindo assim parte da estrutura da zeólita.

Para se verificar as vibrações dos tetraedros de sílica-alumina da estrutura zeolítica e possíveis indícios da incorporação do Hf, foram realizadas análises de FTIR na região de $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ no modo de transmissão. Nos espectros de FTIR apresentados na figura 5-16b foram encontradas as bandas típicas de materiais zeolíticos em 1100 , 800 e 450 cm^{-1} , as quais atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico e aos modos de flexão do T-O dos tetraedros TO_4 da zeólita, respectivamente (JANSEN; VAN DER GAAG; VAN BEKKUM, 1984; MIECZNIKOWSKI; HANUZA, 1987). As bandas de absorção em 1225 e 550 cm^{-1} , as quais são sensíveis ao tipo de estrutura, são associadas a vibrações de estiramento assimétrico externas das quatro cadeias de anéis de cinco membros dispostas em torno do eixo “parafuso” duplo e aos anéis duplos de cinco membros da estrutura da ZSM-5, respectivamente (JANSEN; VAN DER GAAG; VAN BEKKUM, 1984; MIECZNIKOWSKI; HANUZA, 1987). A existência dessas duas bandas ajuda a corroborar a presença da estrutura da ZSM-5 após os tratamentos de dessilicalização, desaluminização e incorporação de Hf.

Uma outra banda em torno de 955 cm^{-1} surgiu no espectro da amostra desaluminizada (HZ-p15_1) e foi diminuindo com a incorporação do Hf e ao longo do aumento da temperatura de calcinação (figura 5-16b). Alguns estudos sugerem que essa banda está associada a vibrações de grupos Si-OH de defeitos (JUTTU; LOBO, 1999; TIAN *et al.*, 2002; LIN *et al.*, 2014; COURTNEY *et al.*, 2015). Ela tem sido observada, inclusive, em espectros de sílicas mesoporosas (TIAN *et al.*, 2002; LIN *et al.*, 2014). Conforme se verifica na figura 5-16b, essa banda em 955 cm^{-1} praticamente não é vista na amostra NaZ-p15, o que indica que ela possa ter sido gerada após a remoção de átomos de Al. É conhecido que a desaluminização de zeólitas geram silanóis vizinhos (os chamados “ninhos de silanóis”) que interagem entre si dando origem a uma banda larga nos espectros de FTIR em torno de 3520 cm^{-1} (TANG *et al.*, 2014). Nos espectros de DRIFTS da região dos grupos hidroxila coletados a $200\text{ }^\circ\text{C}$ após pré-tratamento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h das amostras contendo Hf se verifica uma gradual perda desses ninhos de silanóis com o aumento da temperatura de calcinação devido, possivelmente, à condensação desses grupos, indicando sua baixa estabilidade térmica em comparação aos

silanóis isolados (banda em 3738 cm⁻¹). A perda desses ninhos de silanóis pode ter relação com o desaparecimento da banda 955 cm⁻¹ com o aumento da temperatura. Além disso, comparando os espectros das amostras HZ-p15_1 e Hf-90 (figura 5-16b), verifica-se uma diminuição da banda em 955 cm⁻¹, sugerindo uma possível incorporação do Hf.

5.3.2 Propriedades texturais

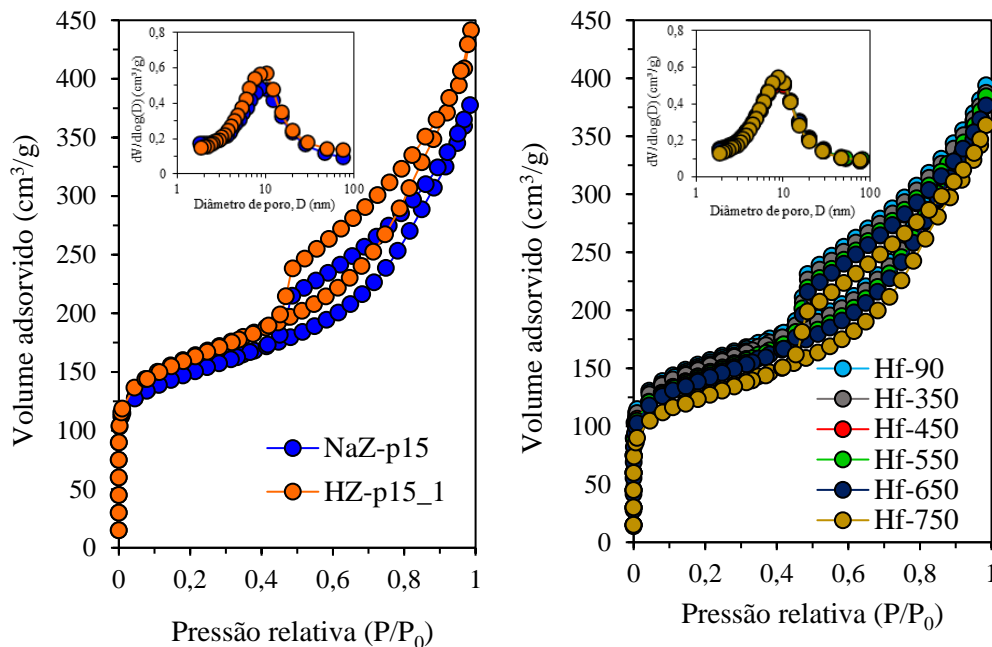
Os dados de fisissorção de N₂ para as zeólitas ZSM-5 mesoporosas precursoras e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas são apresentados na figura 5-17 e tabela 5-7. As propriedades texturais não foram muito afetadas com os processos de incorporação e calcinação, com exceção da amostra Hf-750, a qual perdeu em torno de 50% do volume de microporos. Além disso, a estrutura mesoporosa praticamente não sofreu grandes alterações após os tratamentos térmicos, como indicam as distribuições de tamanho de microporos por BJH e o V_{Meso} (figuras 5-15c-d e tabela 5-7). Por outro lado, a lixiviação com ácido oxálico intensificou algumas propriedades texturais da zeólita precursora. Após desaluminização, o V_{Meso}, V_{Total} e A_{Externa} aumentaram 18, 15 e 16%, respectivamente, em relação à amostra NaZ-p15, a qual foi somente dessilicalizada. Isto mostra que combinações de tratamentos básicos e ácidos podem gerar estruturas zeolíticas hierárquicas ainda mais atrativas para aplicações catalíticas.

Tabela 5-7: Propriedades texturais para as zeólitas ZSM-5 micro-mesoporosas nas formas sódica e protônica (após desaluminização com ácido oxálico), e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostras	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	A _{Externa} (m ² /g)
NaZ-p15	0,078	0,498	0,576	296
HZ-p15_1	0,074	0,588	0,662	343
Hf-90	0,069	0,532	0,601	331
Hf-350	0,065	0,527	0,592	329
Hf-450	0,054	0,520	0,574	327
Hf-550	0,056	0,529	0,585	327
Hf-650	0,053	0,521	0,574	322
Hf-750	0,034	0,515	0,549	315

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-17: Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poros BJH (inserida) para as zeólitas ZSM-5 micro-mesoporosas nas formas sódica e protônica, e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo pessoal.

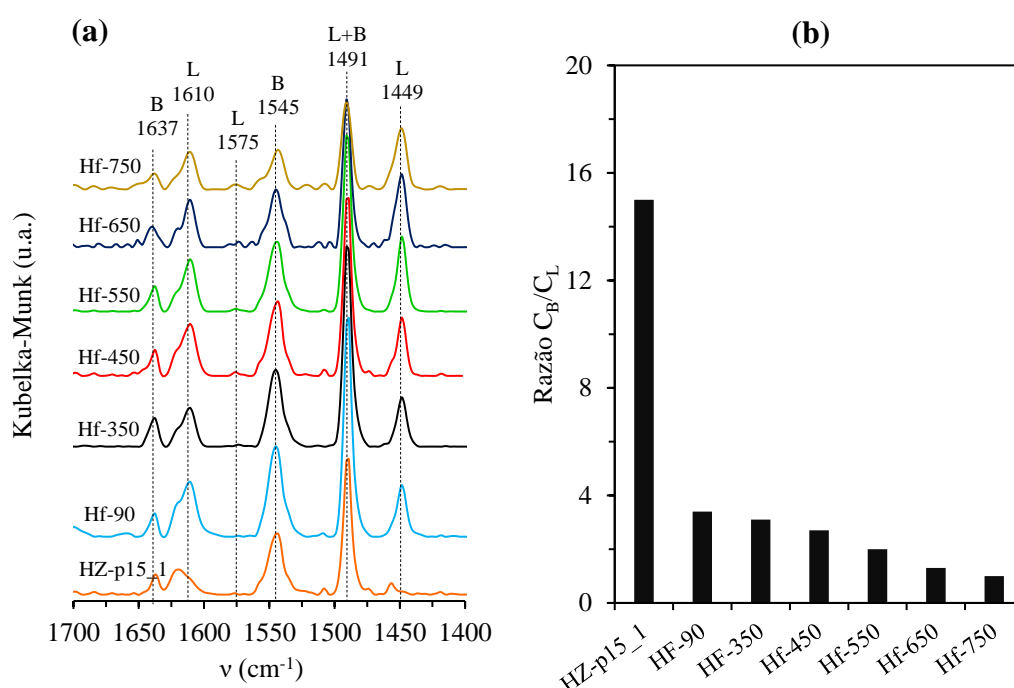
5.3.3 Propriedades ácidas

Os espectros de DRIFTS com piridina adsorvida para a zeólita hierárquica precursora e para as amostras contendo Hf submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas são mostrados na figura 5-18. As bandas centradas em 1545 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹ características apenas da piridina protonada pelo sítios de B (HARRIS *et al.*, 2016; BUSCA, 2017) são observadas em todos os espectros (figura 5-18). Além dessas, os espectros apresentam bandas em 1449, 1575 e 1610 cm⁻¹, referentes a vibrações da piridina ligada em sítios ácidos de L, e uma outra em 1491 cm⁻¹ que se refere tanto à piridina em sítios de L ou quanto em B (HARRIS *et al.*, 2016; BUSCA, 2017). Como pode ser verificado no espectro da amostra HZ-p15_1, os sítios L gerados pelos Al extrarrede são ligeiramente diferentes daqueles dos catalisadores de Hf. No caso do Al, a da piridina coordenada gera a banda em torno de 1455 cm⁻¹, enquanto, para o Hf, ela é deslocada para menores números de onda (1449 cm⁻¹). Com base nos resultados mostrados, verifica-se que estruturas zeolíticas mesoporosas contendo ambos os tipos de sítios ácidos de L e B foram gerados após o processo de incorporação de Hf.

Na tabela 5-8 são apresentados os resultados da relação C_B/C_L e a fração de sítios de B (C_B/C_B+C_L) dos catalisadores como base nos coeficiente de extinção determinados por Tamura,

Shimizu e Satsuma (2012). Como esperado, a relação C_B/C_L diminui após a incorporação de Hf devido à geração dos sítios de L. Além disso, os tratamentos térmicos também diminuiriam essa relação C_B/C_L devido, possivelmente, à perda de sítios ácidos de B. Na zeólita Hf-90, os sítios de B correspondem a 77% dos sítios ácidos, no entanto, com o aumento da temperatura de calcinação, o teor de B diminui, chegando a 50% no catalisador Hf-750.

Figura 5-18: (a) Espectros de DRIFTS com piridina adsorvida (b) relação entre as concentrações C_B/C_L para a zeólita HZ-p15_1 mesoporosa e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo pessoal.

Analisando os valores das razões molares Si/M (M= Al ou Hf) obtidas por análises de EDS, verifica-se que para a zeólita mesoporosa NaZ-p15 a razão Si/Al obtidas foi de ~7 e, após o processo de desaluminização, houve uma alta lixiviação dos átomos de Al, chegando a uma Si/Al de ~45. Com a incorporação de Hf⁺⁴ em meio ácido (HCl, formado durante a alcoólise do HfCl₄ com o 2-propanol), ocorreu uma pequena lixiviação dos átomos de Al durante o processo aumentando a Si/Al para ~52. Os resultados das razões molares Si/Al = 52, Si/Hf = 33 e Al/Hf = 0,63) e da C_B/C_L ~3,1 da amostra Hf-350 sugerem que há presença de pequenos aglomerados de Hf no catalisador (conforme se verifica pela Al/Hf < C_B/C_L).

Tabela 5-8: Propriedades ácidas das zeólitas HZ-p15_1 micro-mesoporosa precursora e para as amostras contendo Hf calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostras	C_B/C_L	$C_B/(C_L + C_B)$
HZ-p15_1	15	0,94
HF-90	3,4	0,77
HF-350	3,1	0,76
Hf-450	2,7	0,73
Hf-550	2,0	0,66
Hf-650	1,3	0,57
Hf-750	1,0	0,50

Fonte: Acervo pessoal.

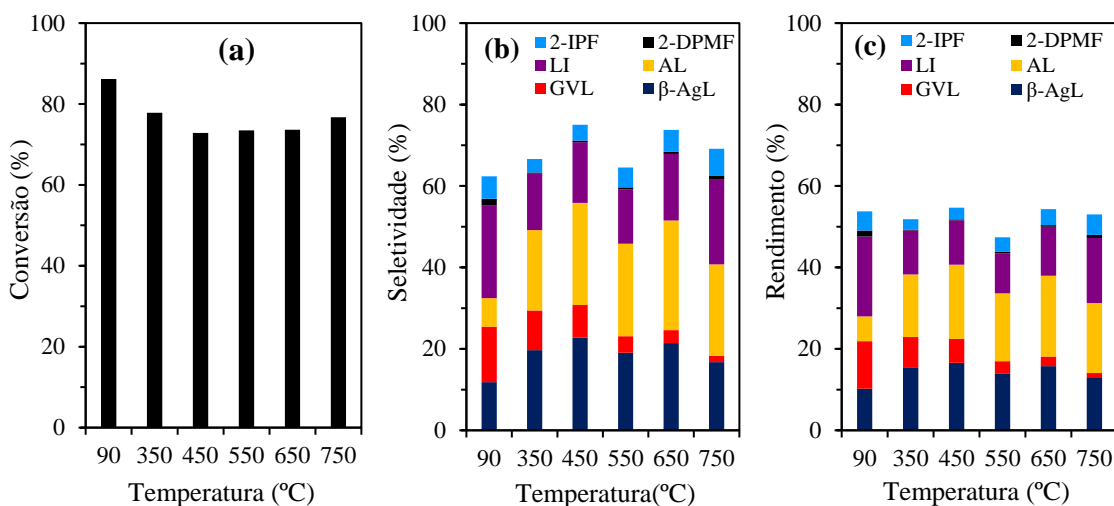
5.3.4 Avaliação catalítica

As zeólitas HZSM-5 mesoporosas contendo Hf preparadas por estratégia pós-síntese e calcinadas em diferentes temperaturas foram testadas na reação do Fur a bioprodutos a 120 °C durante 5 h na presença de 2-propanol (figura 5-19). Todos os catalisadores exibiram conversões do Fur acima de 72% nessas condições reacionais. As zeólitas Hf-90 e Hf-350 foram os mais ativos, convertendo, respectivamente, 86 e 78% do Fur alimentando. No entanto, os BC's sobre essas zeólitas estão entre os menores obtidos, indicando que o Fur sofreu reações paralelas.

A seletividade e rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF foram influenciados pelas mudanças nas propriedades ácidas e texturais das zeólitas geradas pelo tratamento térmico. Os produtos obtidos com maior rendimento e seletividade foram β -AgL, AL e LI. O aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação de AL, obtendo-se rendimento e seletividade superiores a 15 e 20%, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado para o LI para das zeólitas calcinadas entre 350 e 750 °C. Já a produção do éter 2-IPF, a qual foi relativamente baixa (no máximo 5,5%), se mostrou pouco influenciada pelas mudanças nas características ácidas e texturais das zeólitas. Por outro lado, o rendimento à GVL foi negativamente afetado pelo aumento da temperatura de calcinação, caindo de, aproximadamente, 12% (amostra Hf-90) para próximo de 1% (Hf-750). Conforme se verifica na tabela 5-8, a relação C_B/C_L diminui de 3,4 para 1,0 para esses catalisadores em função da perda de B. Dados apresentados por Song *et al.* (2017) mostram que a diminuição da razão C_B/C_L tende a aumentar a produtividade a GVL passando por um máximo para uma razão C_B/C_L de 0,50. No entanto, não se observa uma tendência similar para a produção da GVL mostrada na figura 5-19. Esses resultados sugerem que mudanças nas características dos geradores dos

sítios de L (por exemplo, a força ácida) ou de grupos hidroxila possam ter gerado essa redução na produtividade da GVL. Por outro lado, como houve alteração na relação entre os sítios de L e B e, além disso, as zeólitas são bastante heterogêneas em termos de grupos hidroxila e composição química, é difícil avaliar o impacto do tratamento térmico nas características dos sítios de L referentes ao Hf (sítios abertos e fechados) e como elas afetam o rendimento e seletividade aos produtos.

Figura 5-19: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas ZSM-5 mesoporosas contendo sítios ácidos de L e B calcinadas em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.

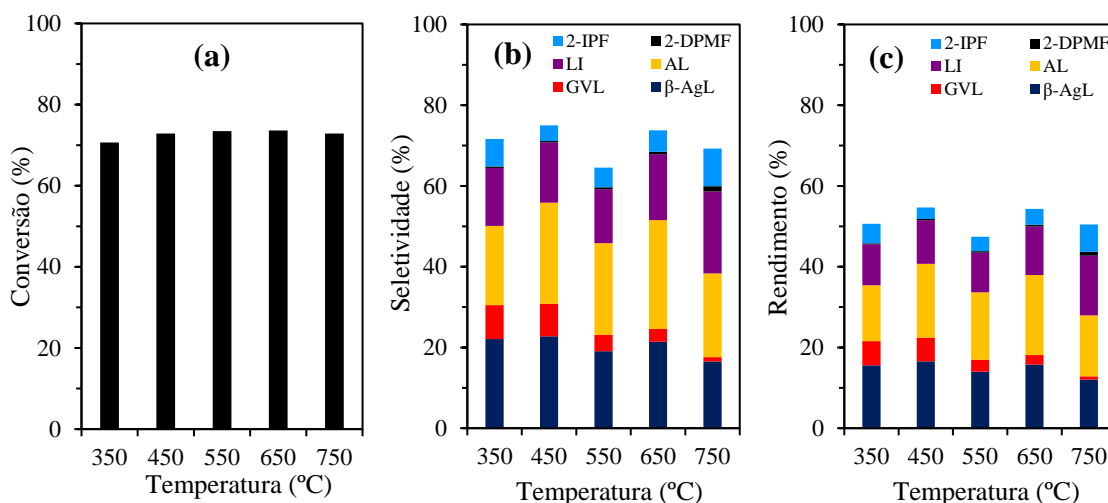


Fonte: Acervo pessoal.

Fazendo uma análise do BC para os testes apresentados na figura 5-19 tendo como base os compostos identificados, verifica-se que das zeólitas mesoporosas são mais suscetíveis à formação de subprodutos indesejáveis em comparação às zeólitas estritamente microporosas (figura 5-13). Nos testes apresentados na figura 5-13 para a zeólita HZSM-5 estritamente microporosa tratada em diferentes temperaturas, as calcinadas em baixas temperaturas, que, provavelmente, possuíam mais sítios de B externos, foram os que tiveram os menores BC, chegando a próximo de 75%, enquanto os calcinados em temperaturas mais elevadas ultrapassaram 90%. Idealmente, o BC deveria ser 100%, no entanto, em sistemas reais sempre há algum tipo de perda que diminui o valor de BC. No caso das reações de conversão do Fur, os valores dos BC's menores que 100% observados podem estar relacionados, principalmente,

à formação de subprodutos por reações secundárias. Dados da literatura indicam que uma enorme variedade de substâncias pode ser formada nesse sistema, desde compostos volumosos furânicos bi e tricíclicos, resultantes de reações de condensação, a compostos mais complexos como as huminas (ANTUNES *et al.*, 2016; FILICIOTTO *et al.*, 2018). Huminas, em particular, são substâncias orgânicas volumosas de cor marrom e insolúveis em água formadas, principalmente, pela polimerização de compostos furânicos favorecida em meio ácido (BHAUMIK; DHEPE, 2016; FILICIOTTO *et al.*, 2018). Tais subprodutos citados acima são bastante problemáticos em catalisadores heterogêneos uma vez que eles podem obstruir poros e envenenar sítios ativos, causando sua desativação. No entanto, para catalisadores microporosos, a formação desses compostos volumosos pode ser bastante dificultada devido a limitações difusionais e estéricas. Como bases nos resultados catalíticos para a HZSM-5 (figura 5-13), sugere-se que esses subprodutos indesejados estejam sendo formados principalmente em sítios ácidos externos (talvez em sítios fortes).

Figura 5-20: Avaliação de catalisadores na isoconversão (~72%). (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas ZSM-5 mesoporosas contendo sítios ácidos de L e B calcinadas em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h. Massas utilizadas de catalisador: Hf-350 (27,5 mg), Hf-450 (30 mg), Hf-550 (30 mg), Hf-650 (30 mg), Hf-750 (28,7 mg).



Fonte: Acervo pessoal.

Para as zeólitas HZSM-5 micro-mesoporosas contendo Hf, o aumento da acessibilidade aos sítios ácidos também favoreceu reações paralelas, como indicam os resultados catalíticos

da figura 5-19. A amostra calcinada a 450 °C foi a que apresentou o maior BC (em torno de 75%), no entanto foi relativamente baixo quando se compara com o desempenho da HZSM-5 estritamente microporosa calcinada em temperaturas elevadas. Outros pesquisadores também têm encontrado valores para balanço de carbono nessa mesma ordem (entre 60 a 90%) utilizando zeólitas com maior acessibilidade aos sítios ácidos. Para misturas físicas de Zr-Beta e nanofolhas de HZSM-5, Bui *et al.* (2013) encontraram BC de, aproximadamente, 66% após 24 h de reação (Fur na presença de 2-butanol). Em outras reações do Fur na presença de 2-butanol a 120 °C durante 24 h realizadas com silicatos mesoporos ordenados do tipo TUD-1 e zeólitas beta contendo Al e Zr foram observados BC's ainda menores que 65% (ANTUNES *et al.*, 2016).

5.4 Controle da razão C_B/C_L por incorporação de Hf em zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade

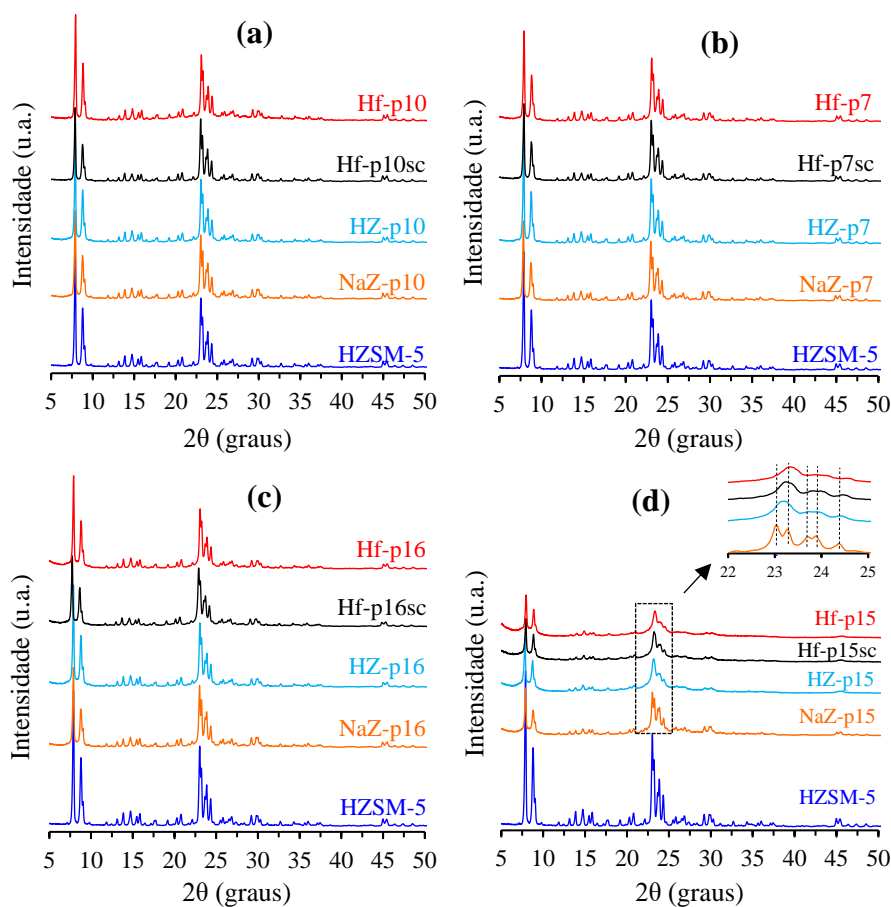
Nos procedimentos pós-síntese para incorporar Hf, a quantidade de metal incorporada pode depender da quantidade de grupos hidroxila e da acessibilidade do precursor dos cátions metálicos a esses grupos. Portanto, nesta seção, as zeólitas NaZ-p7, p10, p15 e p16 (conforme tabela 5-1) com diferentes graus de mesoporosidade foram desaluminizadas e submetidas a testes de incorporação de Hf^{4+} ($10 \text{ mmol}_{Hf}/g_{zeólita}$). Primeiramente, a amostra foi desaluminizada e convertida para a forma protônica com ácido oxálico (1 mol/L). Em seguida, o material foi submetido à incorporação de Hf em fase líquida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 h usando $HfCl_4$ em 2-propanol (gerando o isopropóxido de Hf em meio ácido). Posteriormente, a amostra contendo Hf foi calcinada $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera estática de ar. As amostras foram nomeadas como Hf-pi, onde i (7, 10, 15 ou 16) corresponde ao código da precursora. Em seguida, as propriedades cristalinas, texturais e ácidas foram caracterizadas por DRX, fisissorção de N_2 e análises de FTIR com piridina adsorvida, respectivamente. E, por fim, a atividade catalítica das amostras foi avaliada na conversão em série do Fur a GVL na presença de 2-propanol a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h.

5.4.1 Propriedades cristalinas e espectroscópicas

Os difratogramas de raios X das zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf são apresentados na figura 5-21. Todas as amostras apresentaram os picos de difração referentes à topologia MFI após a desaluminização e incorporação sem a presença de picos de fases cristalinas do Hf. Para as amostras preparadas a partir das zeólitas NaZ-p7, NaZ-p10 e Na-P16, os picos sofreram pouca diminuição na sua intensidade após a lixiviação ácida e também após a incorporação e calcinação devido a condições brandas do tratamento alcalinas utilizadas para gerar a mesoporosidade. Já para as amostras proveniente da NaZ-p15, a qual foi submetida a um tratamento alcalino mais severo, houve maiores perdas de cristalinidade após os procedimentos de desaluminização, incorporação e calcinação, indicando que esses materiais têm baixa estabilidade devido a grande quantidade de defeitos. Comparando os difratogramas das amostras NaZ-p15, HZ-P15, Hf-p15sc e Hf-p15 numa região ampliada entre 22 e 25° (2θ) (figura 5-21d), observa-se um progressivo deslocamento dos picos para ângulo maiores, conforme a amostra é submetida a outros procedimentos. Este resultado pode estar associado à contração da cela unitária para aumentar a estabilidade da estrutura devido às sucessivas microdeformações sofridas e/ou à incorporação do Hf.

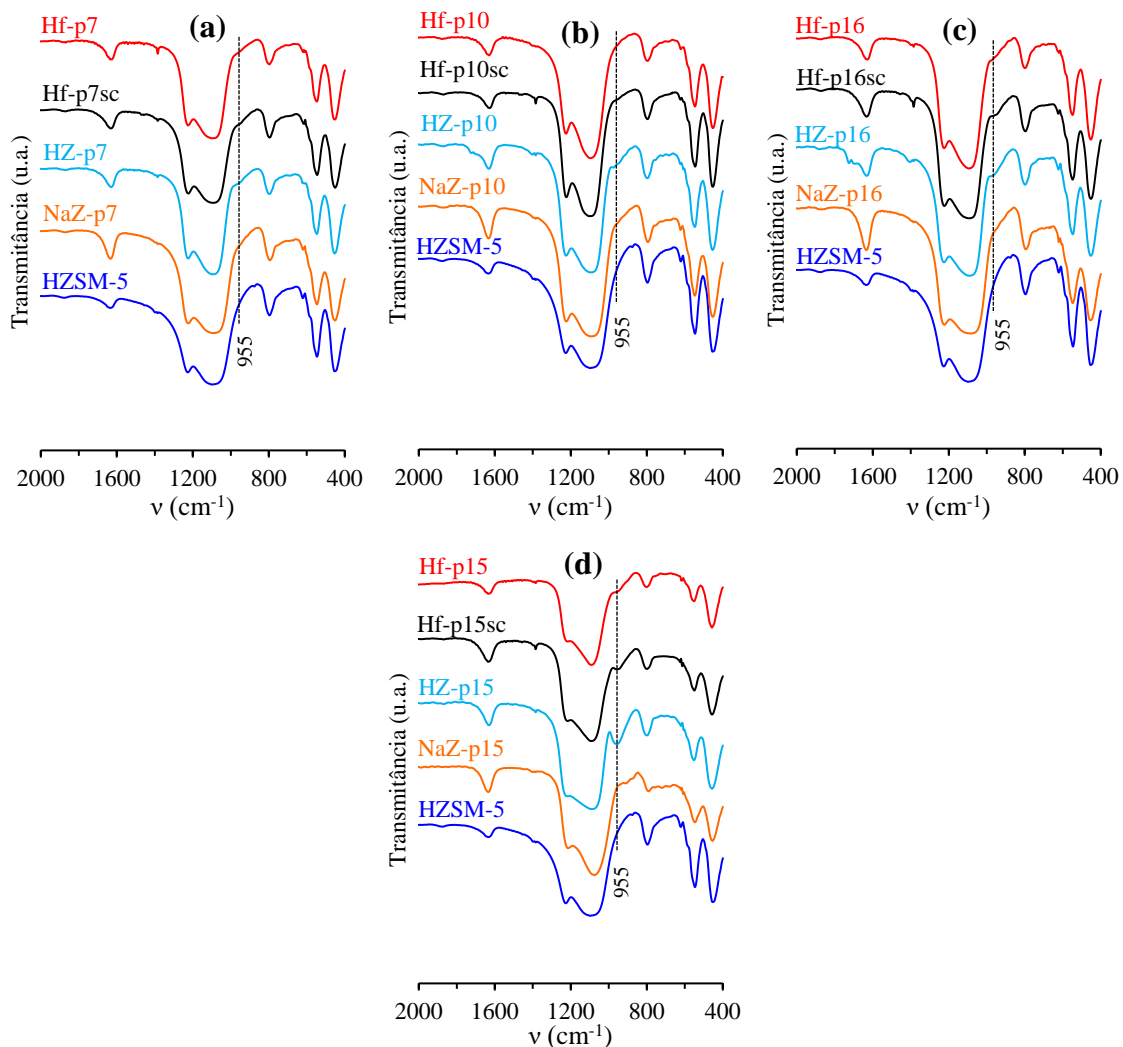
Analisando os espectros de FTIR mostrados na figura 5-22, verifica-se que todas as amostras permanecem com as bandas típicas da zeólitas ZSM-5 em 1225, 1100, 800, 550 e 450 cm^{-1} (JANSEN; VAN DER GAAG; VAN BEKKUM, 1984; MIECZNIKOWSKI; HANUZA, 1987). Corroborando com os dados de DRX, os espectros das amostras provenientes das zeólitas NaZ-p7, NaZ-p10 e Na-P16 tiveram poucas mudanças em comparação ao da HZSM-5. No entanto, para as amostras p15, houve alterações na intensidade da banda em 550 cm^{-1} associadas a vibrações de anéis duplos de cinco membros da estrutura da ZSM-5, indicando a destruição parcial da estrutura da zeólita (MIECZNIKOWSKI; HANUZA, 1987). Analisando a banda em 955 cm^{-1} , verifica-se novamente que ela só é observada após a etapa de desaluminização. Além do que, essa banda é pouco intensa nas amostras com baixo grau de lixiviação, aumentando gradualmente com o aumento de extração pelo ácido oxálico, como sugerem os resultados da figura 5-22.

Figura 5-21: Difratomogramas de raios X das zeólitas HZSM-5 contendo Hf com diferentes graus de mesoporosidade. As amostras com terminação “sc” não foram calcinadas.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-22: Espectros de FTIR das zeólitas HZSM-5 contendo Hf com diferentes graus de mesoporosidade.



Fonte: Acervo pessoal.

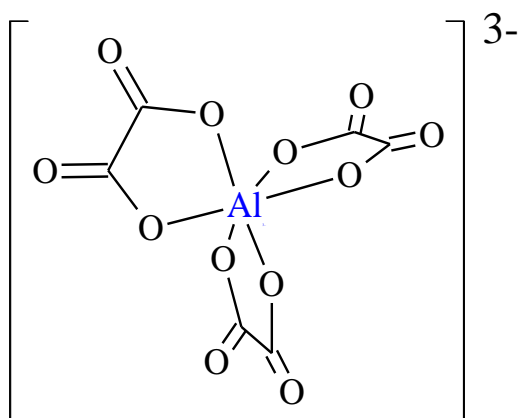
A mudança gradual na intensidade da banda em 955 cm^{-1} com o aumento das condições de dessilicalização e posterior desaluminização pode ser explicada em termos de acessibilidade e limitações difusionais dos complexos de oxalatos gerados na lixiviação ácida. É sugerido na literatura que a desaluminização com ácido oxálico ocorre, de maneira resumida, em duas etapas. Primeiramente, o alumínio da estrutura é hidrolisado e depois removido como um oxalato solúvel em água. O ácido oxálico tem um papel duplo, atuando como agente de hidrólise ácida no primeiro passo e como agente quelante no segundo (APELIAN *et al.*, 1996; BEYER, 2007). Algumas espécies de oxalato de alumínio formadas nessa segunda etapa são relativamente grandes em comparação aos poros da ZSM-5, por exemplo, a espécie de

trisoxalato alumínio (figura 5-23), a qual tem sido observada em processos de desaluminização de zeólita beta, tem dimensão da ordem de 0,64 nm (APELIAN *et al.*, 1996). Portanto, espera-se que a formação desta espécie dentro dos canais da ZSM-5 sofra de restrições espaciais, limitando a lixiviação aos átomos de alumínio mais superficiais. De fato, resultados da literatura para desaluminização empregando ácido oxálico de zeólitas ZSM-5 têm mostrado baixo grau de extração de Al (MÜLLER; HARVEY; PRINS, 2000; FARAHANI; ALAVI; FALAMAKI, 2017).

Conforme se verifica na figura 5-22 e com base nos dados de fisissorção de N₂ que serão apresentado adiante (figura 5-25 e tabela 5-9), há um progressivo aumento da banda em 955 cm⁻¹ conforme a mesoporosidade aumenta. Estes resultados indicam que essa melhoria na acessibilidade contribui para a desaluminização devido à maior disponibilidade de espaço para a formação dos oxalatos. Além disso, a maior quantidade de Al na superfície dos mesoporos e os defeitos gerados após a dessilicalização pode deixar os átomos de Al mais suscetíveis a lixiviação.

Vale mencionar que, como a zeólita precursora está na forma sódica, após a desaluminização com o ácido oxálico ocorre uma troca iônica tornando a zeólita protônica e cátions de sódio devem estar compensando os ânions oxalatos.

Figura 5-23: Ânion complexo do trisoxalato aluminato.



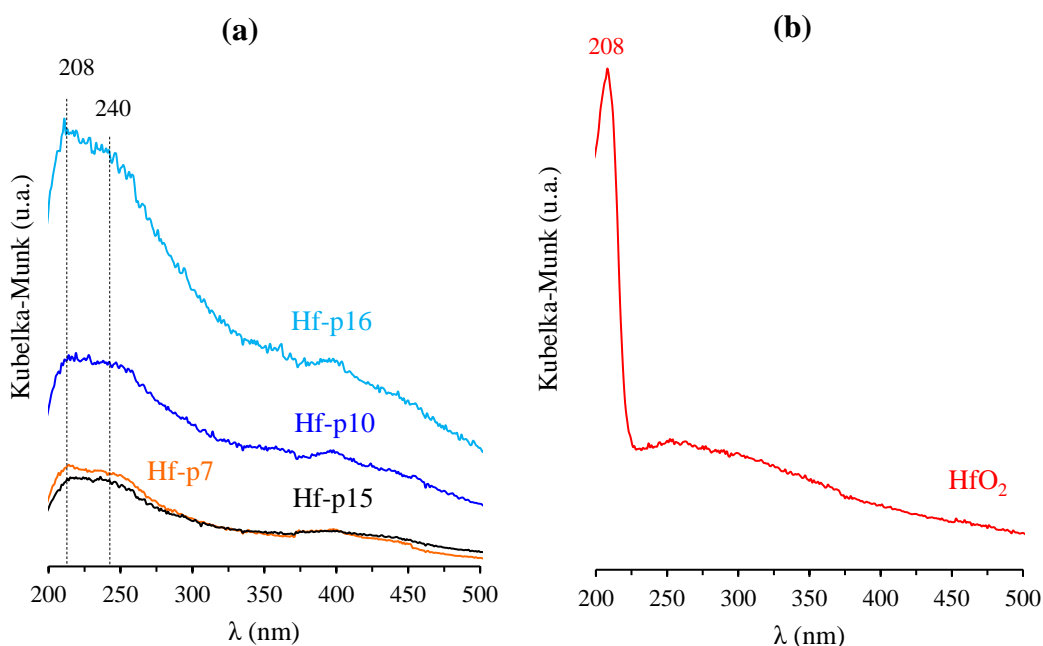
Fonte: Acervo pessoal.

5.4.2 Análise de DRS-UV-Vis

Para se ter outros indícios da incorporação de Hf na estrutura das zeólitas ZSM-5, foram realizadas análises de DRS-UV-Vis, as quais são apresentadas na figura 5-24, assim como o espectro da fase monoclinica do HfO₂ sintetizado conforme método descrito mais adiante. A técnica DRS-UV-Vis é comumente utilizada para analisar o estado de coordenação de

heteroátomos em zeólitas, assim como de outros materiais. Quando há substituição isomórfica de cátions metálicos (IV) em estruturas zeolíticas espera-se que o centro metálico esteja numa configuração tetraédrica (YANG; PIDKO; HENSEN, 2013; LEWIS; VAN DE VYVER; ROMÁN-LESHKOV, 2015; GUNTHER et al., 2016; LI; PIDKO, 2019). No caso do HfO_2 com estrutura monoclinica, os átomos do Hf apresentam uma configuração com número de coordenação 7 (CHEN, G. H.; HOU; GONG, 2008; FOSTER et al., 2002). Resultados da literatura têm mostrado que heteroátomos em estruturas zeolíticas geram bandas entre 200 e 250 nm nos espectros de DRS-UV-Vis (LEWIS; VAN DE VYVER; ROMÁN-LESHKOV, 2015; OUYANG et al., 2015; KOEHLE; LOBO, 2016). Particularmente, espectros de Hf-zeólitas apresentam uma banda em torno de 237 nm associada ao Hf tetraedricamente coordenado (KOEHLE; LOBO, 2016). Analisando os espectros da figura 5-24, verifica-se a presença de duas bandas, uma em torno de 208 nm que pode ser atribuída a HfO_2 e uma segunda, pouco definida, por volta de 240 nm que pode estar associada ao Hf tetracoordenado. A partir dos espectros da amostra de zeólitas contendo Hf da figura 5-24, não foi possível obter muita informação a respeito da formação de HfO_2 extrarrede e da incorporação do Hf^{4+} na estrutura da zeólita.

Figura 5-24: Espectros de DRS-UV-Vis das zeólitas HZSM-5 contendo Hf com diferentes graus de mesoporosidade e para HfO_2 .

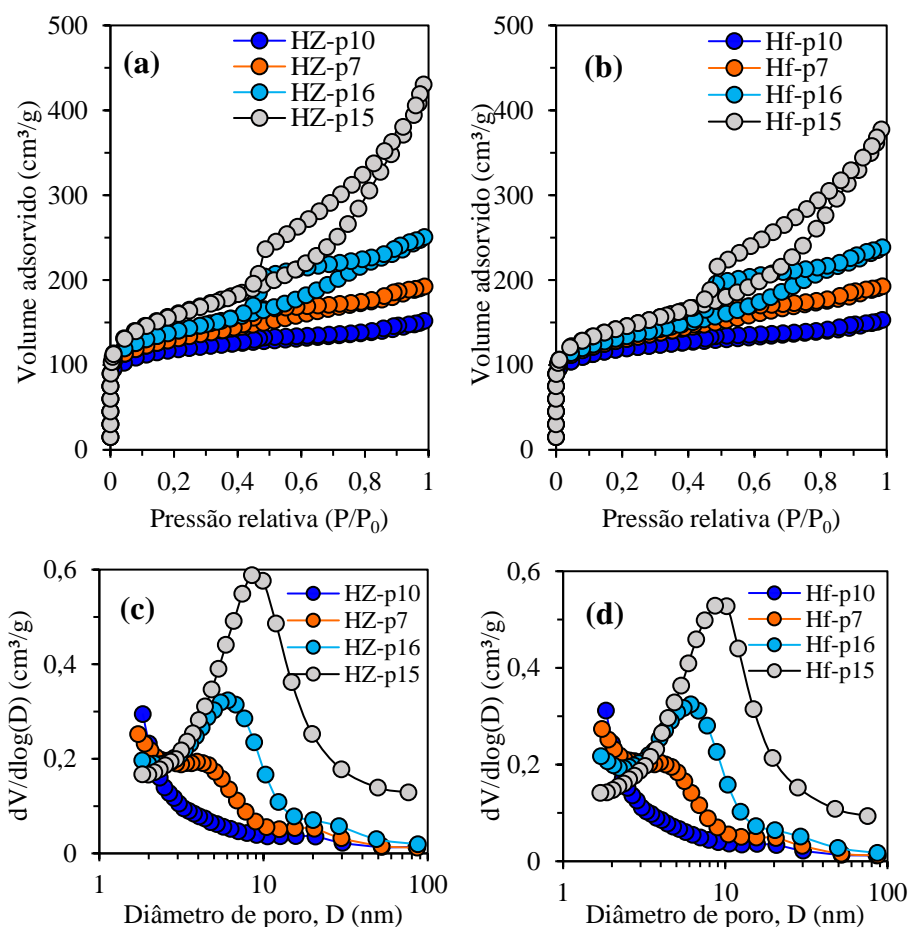


Fonte: Acervo pessoal.

5.4.3 Propriedades texturais

Os dados de fisissorção de N₂ das zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf são mostrados na figura 5-25 e tabela 5-9. Tanto nas amostras HZ quanto nas contendo Hf, observa-se um gradual aumento da mesoporosidade e no tamanho dos mesoporos com o aumento das condições dessilicalização. Com o ajuste das condições dos tratamentos alcalino e ácido é possível controlar o tamanho desses mesoporos. Como se verifica nas figuras 5-25c e d, o diâmetro dos mesoporos aumenta de 4 para 10 nm com o aumento das condições de tratamento. Nas amostras mais mesoporosas (HZ-p15 e p16) houve diminuição na área externa e volumes de poros após o processo de incorporação de Hf e calcinação. Essa perda foi mais acentuada para a amostra HZ-p15 devido a sua baixa resistência química gerada pelos danos causados pelo forte tratamento alcalino a que essa amostra foi submetida anteriormente.

Figura 5-25: Isotermas de fisissorção de N₂ a -196 °C (a e b) e distribuições de tamanho de poros (BJH na adsorção) (c e d) para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-9: Propriedades texturais das zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.

Amostras	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	A _{Externa} (m ² /g)
HZ-p10	0,134	0,099	0,233	96
HZ-p7	0,099	0,197	0,296	199
HZ-p16	0,085	0,300	0,385	252
HZ-p15	0,065	0,591	0,656	351
Hf-p10	0,132	0,103	0,235	96
Hf-p7	0,099	0,197	0,296	197
Hf-p16	0,081	0,286	0,366	241
Hf-p15	0,062	0,515	0,577	312

Fonte: Acervo pessoal.

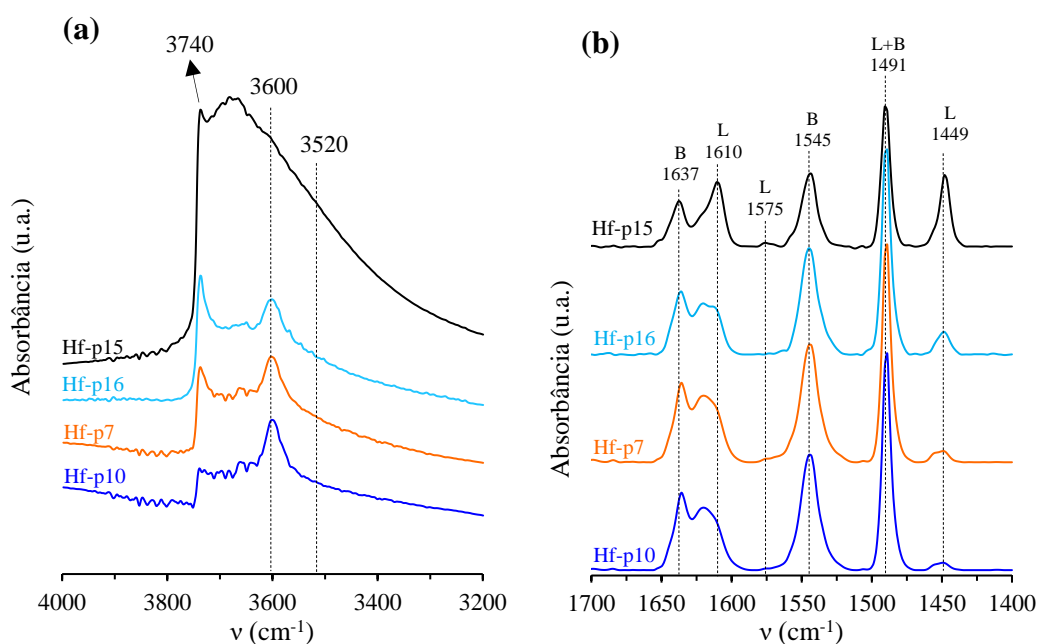
5.4.4 Propriedades ácidas

A melhoria na acessibilidade e a consequente mudança na quantidade de grupos silanóis também tiveram impacto nas propriedades ácidas. Para avaliar esses efeitos, foram realizadas análises de FTIR no modo de transmissão para investigar os grupos hidroxila (OH) e determinar a quantidade de sítios ácidos de L e B dos catalisadores (figura 5-26). A banda em 3740 cm⁻¹ de grupos Si-OH isolados localizados nas superfícies externa ou de mesoporos (TARACH *et al.*, 2017) apresentam um aumento expressivo na sua intensidade acompanhado pelo aumento das condições do tratamento alcalino realizado previamente (figura 5-26a). Entretanto, houve perda de sítios ácidos de B conforme a estrutura é destruída para a geração de mesoporosidade, como indica a diminuição da banda em 3600 cm⁻¹.

A introdução de mesoporosidade teve grande influência na quantidade de sítios de L gerada, assim como na perda de sítios de B. Os espectros de FTIR (figura 5-26a) com piridina adsorvida e os dados apresentados na tabela 5-10 para as zeólitas hierárquicas contendo Hf mostram que o ajuste da mesoporosidade é essencial para se ter um maior grau de incorporação. Conforme se verifica na tabela 5-10, a amostra mais mesoporosa (Hf-p15) atingiu uma concentração de L de 93 μmol/g, quase 8 vezes superior à da amostra com menor grau de mesoporosidade (Hf-p10). Em consequência, a relação C_B/C_L e fração dos sítios de B (C_B/C_B+C_L) tiveram maiores quedas para as amostras mais dessilicalizadas. Quando se analisa a concentração de sítios ácidos em função das propriedades texturais, observa-se uma forte relação com a A_{Externa} (figura 5-27) e consequentemente com a volume de mesoporos.

Com ajuste das propriedades texturais, obteve-se uma redução na relação C_B/C_L de 28 para 2, em partes pela perda dos sítios de B. O aumento do grau de incorporação deve ser principalmente atribuído a uma maior acessibilidade do precursor cátion metálico (conforme esquema mostrado na figura 5-28) e ao consequente aumento da A_{Externa} e de grupos silanóis após as lixiviações básica e ácida.

Figura 5-26: (a) Espectros de FTIR no modo de transmissão da região de estiramento da O-H coletados a 200 °C para as amostras pré-tratadas a 350 °C; (b) e com piridina adsorvida para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.



Fonte: Acervo pessoal.

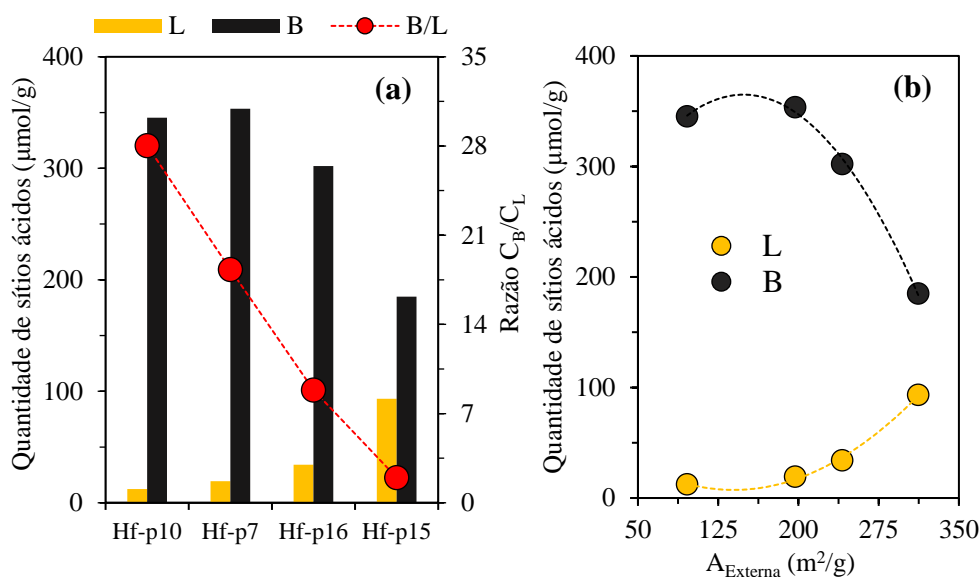
Tabela 5-10: Propriedades ácidas das zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade precursoras e incorporadas com Hf.

Amostras	Concentração de sítios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)			$*C_{S,L}$ ($\mu\text{mol/m}^2$)	C_B/C_L+C_B	C_B/C_L
	C_L	C_B	C_{Total}			
Hf-p10	12	345	357	0,125	0,97	28
Hf-p7	19	353	372	0,096	0,95	18
Hf-p16	34	302	336	0,141	0,90	8,9
Hf-p15	93	185	278	0,298	0,66	2,0

* Densidade superficial de sítios de L ($C_{S,L}$): C_L/A_{Externa} .

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-27: Concentrações e razão B/L; e relação da A_{Externa} com os sítios ácidos para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf.



Fonte: Acervo pessoal.

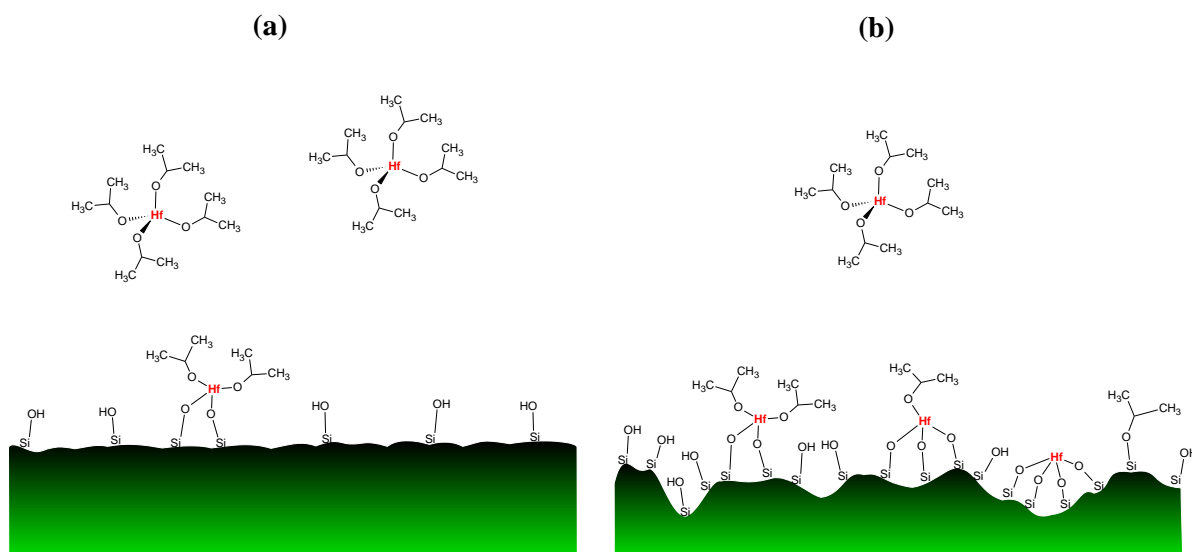
A partir das análises de EDS, verifica-se que a quantidade de Hf aumenta significativamente com o aumento da mesoporosidade e área externa. A razão Si/Hf diminuiu de 220 (Hf-p10) para ~34 (Hf-p15), devido ao elevado grau de incorporação do metal favorecida pelo aumento da densidade de grupos silanóis após os tratamentos básico e ácido. O mesmo comportamento foi observado para o aumento da C_L . Os valores da razão Al/Hf foram menores que os correspondentes para C_B/C_L , sugerindo a possível formação de aglomerados de HfO_2 nos catalisadores ou subquantificação da concentração dos sítios ácidos por FTIR com piridina adsorvida.

Tabela 5-11: Razões molares elementares determinadas por análises de EDS para as zeólitas HZSM-5 mesoporosas contendo Hf.

Amostras	Si/Al	Na/Al	Si/Hf	Al/Hf	Si/(Al+Hf)
Hf-p10	19	0,07	220	12	17
Hf-p7	19	0,06	157	8,4	17
Hf-p16	21	0,07	102	5,0	17
Hf-p15	51	0,09	34	0,5	20

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-28: Esquema representativo da incorporação do isopropóxido de háfnio em superfícies com baixa (a) e alta (b) geração de mesoporosidade e área externa.



Fonte: Acervo pessoal.

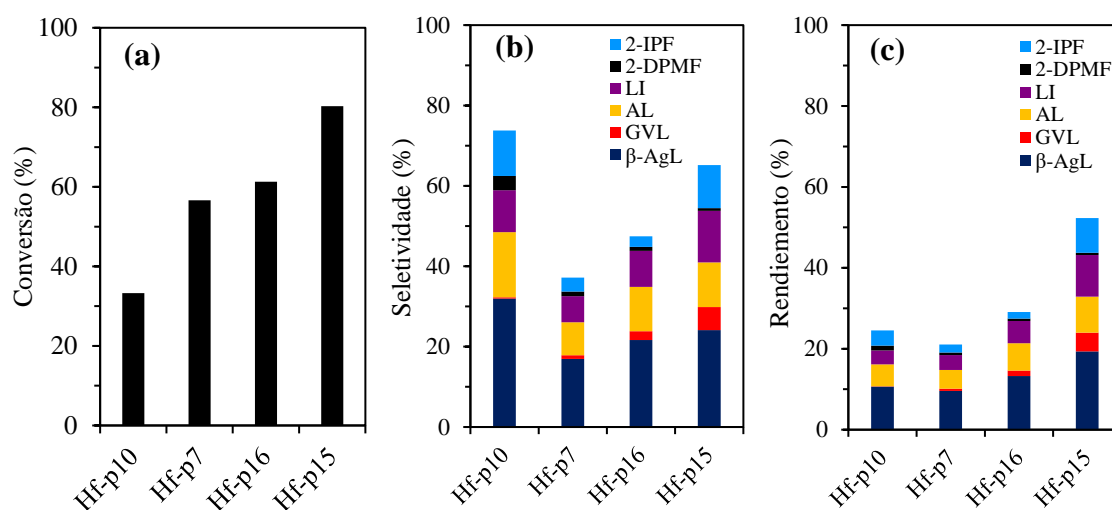
5.4.5 Avaliação catalítica

Os resultados para a conversão do Fur sobre as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf são apresentados na figura 5-29. As atividades dos catalisadores na transformação do Fur foram fortemente afetadas pelas propriedades texturais e ácidas (figura 5-29a). O catalisador mais mesoporos (Hf-p15) foi capaz de converter 80% do Fur, enquanto o menos dessilicalizado (Hf-10) só conseguiu atingir 33%. Essa atividade foi gradualmente aumentada com a geração de mesoporosidade, e com o consequente aumento da A_{Externa} . Analisando a tabela 5-9 e as figuras 5-27 e 5-28a, observa-se que a conversão mais que duplicou com o aumento da A_{Externa} de 96 para 312 m^2/g , assim como o rendimento a bioproductos como β -AgL, GVL, 2-IPF, AL e LI, o que demonstra que as mudanças nas propriedades texturais e consequentes melhorias na acessibilidade aos sítios ativos e quantidade de sítios de L incorporada têm grande impacto na conversão do Fur aos produtos desejados.

Como esperado, as mudanças nas propriedades texturais e ácidas também tiveram impacto na distribuição de produtos e em reações paralelas. Os produtos obtidos com maior rendimento e seletividade foram β -AgL > AL > LI > GVL (figuras 5-27b-c). O aumento da acidez de L e da mesoporosidade favoreceram a formação de GVL, obtendo-se rendimento de, aproximadamente, 5% para a Hf-p15 após 5 h de reação, enquanto para a Hf-10, a produção de GVL foi muito baixa (inferior 1%). Analisando o rendimento a GVL, β -AgL, AL, LI e 2-IPF em função da densidade de sítios de L nas superfícies externa e de mesoporos, $C_{s,L}$ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$),

observa-se uma forte correlação da produção da GVL com a $C_{S,L}$, demonstrando a necessidade de uma alta quantidade de L para se obter maior produção de GVL para os catalisadores analisados (figura 5-30b).

Figura 5-29: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas HZSM-5 com diferentes graus de mesoporosidade contendo Hf. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.

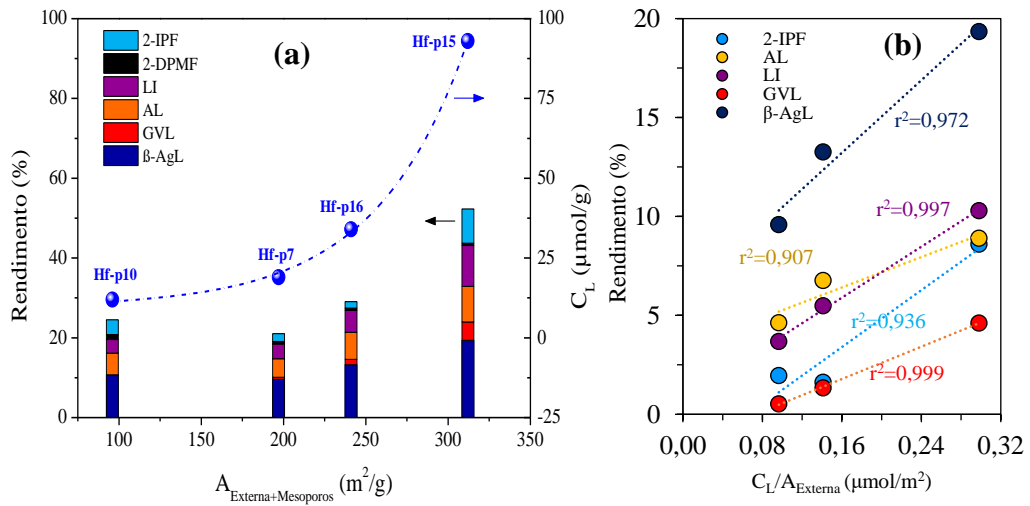


Fonte: Acervo pessoal.

Embora o catalisador (Hf-10) menos mesoporoso tenha apresentado baixa conversão e rendimento, sua seletividade a β -AgL e AL foi superior em comparação as demais Hf-zeólitas. Além disso, a Hf-p10 foi a que apresentou o maior BC, em torno de 74%. Esse resultado pode ser explicado pela baixa acessibilidade aos sítios internos e do impedimento estérico para a formação de subprodutos volumosos de reações laterais, conforme discutido anteriormente.

Comparando os resultados para as amostras Hf-p7, p16 e p15, as quais possuem uma notável quantidade de mesoporos que pode reduzir as limitações difusionais e estéricas para a formação dos produtos volumosos indesejáveis, observa-se um crescimento no BC à medida que a mesoporosidade e C_L aumentam, o que pode ser explicado pelo aumento da reação MPV do Fur a AF sobre sítios de L e subsequente eterificação a 2-IPF (conforme esquema da figura 5-14). Conclui-se que uma rápida conversão do Fur ou AF a outros produtos (2-IPF, β -AgL, GVL, AL e LI) diminui a quantidade do substrato e evita que este sofra reações laterais para a formação de espécies que possam desativar o catalisador e diminuir o rendimento aos produtos de interesse.

Figura 5-30: (a) Rendimento e concentração de sítios de L (C_L) em função da A_{Externa} para as amostras contendo Hf; (a) Rendimento em função da densidade superficial de sítios de L ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) para as amostras Hf-p7, p16 e p15.



Fonte: Acervo pessoal.

5.5 Controle da razão C_B/C_L alterando a quantidade de precursor do cátion metálico na incorporação de Hf em zeólitas HZSM-5 mesoporosas e por misturas físicas

Nos testes anteriores verificou-se a necessidade de aumentar o teor de sítios de L para se obter maiores rendimentos a produtos de interesse. Portanto, foram realizados outros procedimentos pós-síntese com maiores quantidades do precursor do cátion metálico com o propósito de aumentar o grau de incorporação de Hf ou de sítios de L oriundos de espécies de óxidos. Utilizou-se um procedimento parecido com o anterior, porém empregando 1 e 12 $\text{mmol}_{\text{Hf}}/\text{g}$ da zeólita (HZ-p15) e deixando o solvente (2-propanol) evaporar por completo até formar um xerogel que subsequentemente foi lavado e calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram nomeadas como Hf-1, Hf-12. Um procedimento similar foi utilizado para a síntese do HfO_2 , porém sem adição de zeólita. Posteriormente, as propriedades cristalinas, espectroscópicas, texturais e ácidas foram caracterizadas por DRX, UV-Vis, FTIR, fisissorção de N_2 e análises de FTIR com piridina adsorvida. E, por fim, a atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação consecutiva do Fur a bioproductos na presença de 2-propanol a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h.

5.5.1 Propriedades cristalinas e espectroscópicas

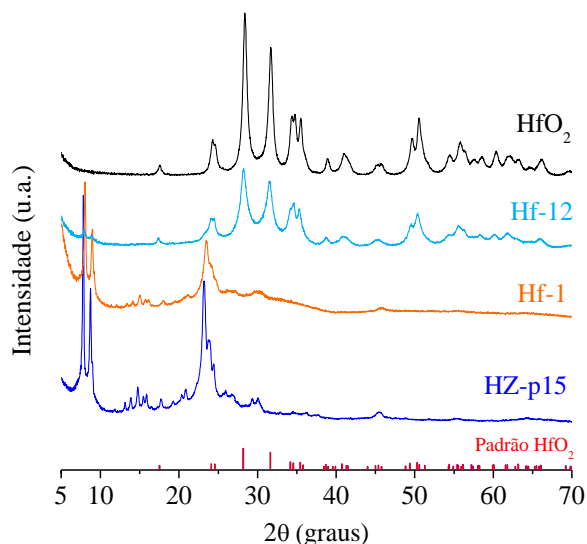
Os perfis de difração de raios X das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes quantidades do precursor do Hf^{4+} e para o óxido de háfnio são apresentados na figura 5-31. As amostras Hf-1 e Hf-12 apresentaram picos de difração referentes à topologia MFI, embora os da amostra Hf-12 apresentaram uma drástica diminuição da intensidade com um concomitante aumento dos picos referentes ao óxido de háfnio. Para o HfO_2 , o difratograma apresenta os picos referentes à fase badelelita monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$), a qual é a fase mais estável em baixa temperatura (GLUSHKOVA; KRAVCHINSKAYA, 1985; TERKI *et al.*, 2008; PERSSON, 2014).

Nos espectros de FTIR mostrados na figura 5-32a, todas as bandas de absorção típicas da zeólitas ZSM-5 em 1225 , 1100 , 800 , 550 e 450 cm^{-1} permanecem, mesmo na amostras com maior quantidade de háfnio, Hf-12 (JANSEN; VAN DER GAAG; VAN BEKKUM, 1984; MIECZNIKOWSKI; HANUZA, 1987). Assim como nos resultados anteriores, a banda em 955 cm^{-1} diminuiu após o procedimento de introdução de Hf, o que sugere uma provável incorporação do metal a partir da condensação com os grupos silanóis de defeitos.

A partir dos espectros de DRS-UV-Vis da figura 5-32b, é possível observar a clara presença de HfO_2 na amostra Hf-12, conforme se ver pela intensa banda em 208 nm , corroborando com os dados de DRX (figura 5-31). Enquanto, no espectro da amostra Hf-1, há

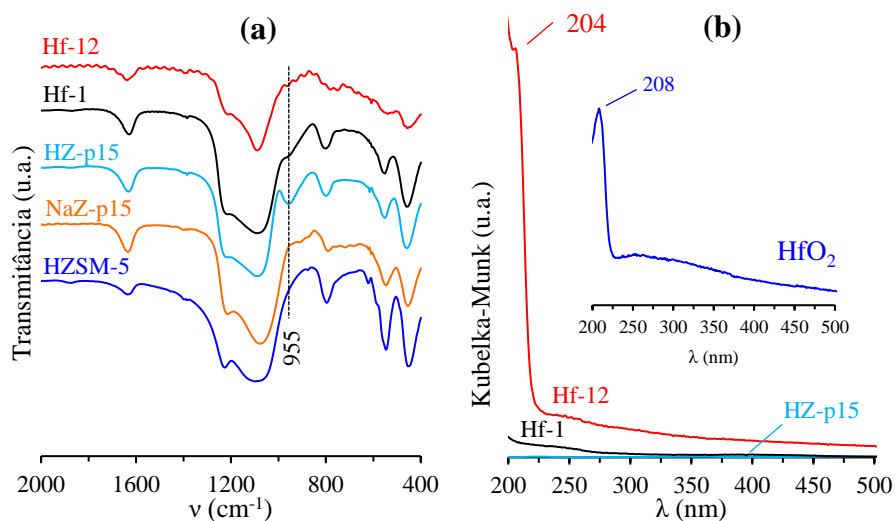
uma banda larga entre 200 a 275 nm que pode estar associada tanto a espécies extrarrede de HfO₂, assim como a Hf incorporado na estrutura da zeólita.

Figura 5-31: Difratoogramas de raios X das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores de Hf⁴⁺ e para o HfO₂ sintetizado e para um padrão de referência da fase monoclinica HfO₂.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-32: (a) Espectros de FTIR e de (b) DRS-UV-Vis das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO₂.



Fonte: Acervo pessoal.

5.5.2 Propriedades texturais

As mudanças nas propriedades texturais das amostras de HZ-p15 contendo diferentes teores de Hf são observadas nas isotermas de fisissorção de N₂ mostradas na figura 5-33 e na tabela 5-12. A formação de fases segregadas de HfO₂ reduziu as propriedades texturais da zeólita HZ-p15. Com o aumento do teor de Hf, houve uma elevada diminuição na quantidade de N₂ adsorvida, sendo mais pronunciada para a amostra Hf-12. A área externa teve uma redução em torno de 60% (caindo de 354 para 144 m²/g) e o volume de mesoporos caiu por volta de 72%, passando de 0,591 para 0,167 m³/g. Também houve alterações no diâmetro de mesoporos (figura 5-33c). O aumento da quantidade de Hf reduziu o diâmetro dos mesoporos para aproximadamente 4 nm com uma distribuição relativamente larga devido, provavelmente, ao entupimento dos mesoporos por espécies de HfO₂. Essas diminuições das propriedades texturais eram esperadas, já que óxido de háfnio tem, em termos de propriedades específicas, menores valores de área e volume de poros. Como se verifica nas figuras 5-33b e 5-33d e na tabela 5-12, o HfO₂ sintetizado apresenta área BET de 28 m²/g e com distribuição de mesoporos em torno de 3 nm.

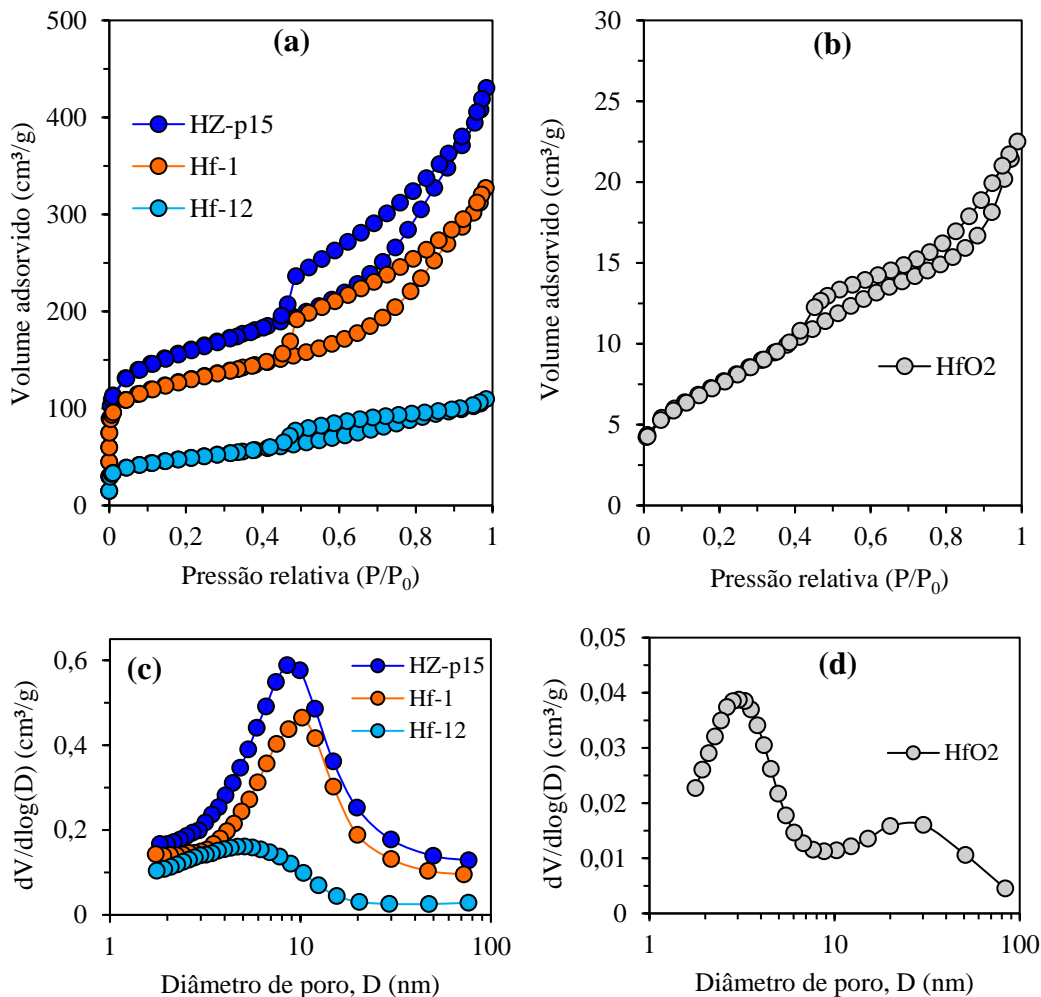
Tabela 5-12: Propriedades texturais das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO₂.

Amostras	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	A _{Externa} (m ² /g)
HZ-p15	0,065	0,591	0,656	351
Hf-1	0,070	0,432	0,502	252
Hf-12	0,001	0,167	0,168	144
HfO ₂	0,000	0,034	0,034	28*

*Área específica de superfície obtida pela equação de BET.

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-33: Isotermas de fisissorção de N₂ (a e b) e distribuições de tamanho de poros (BJH na adsorção) (c e d) das amostras da zeólita HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO₂.



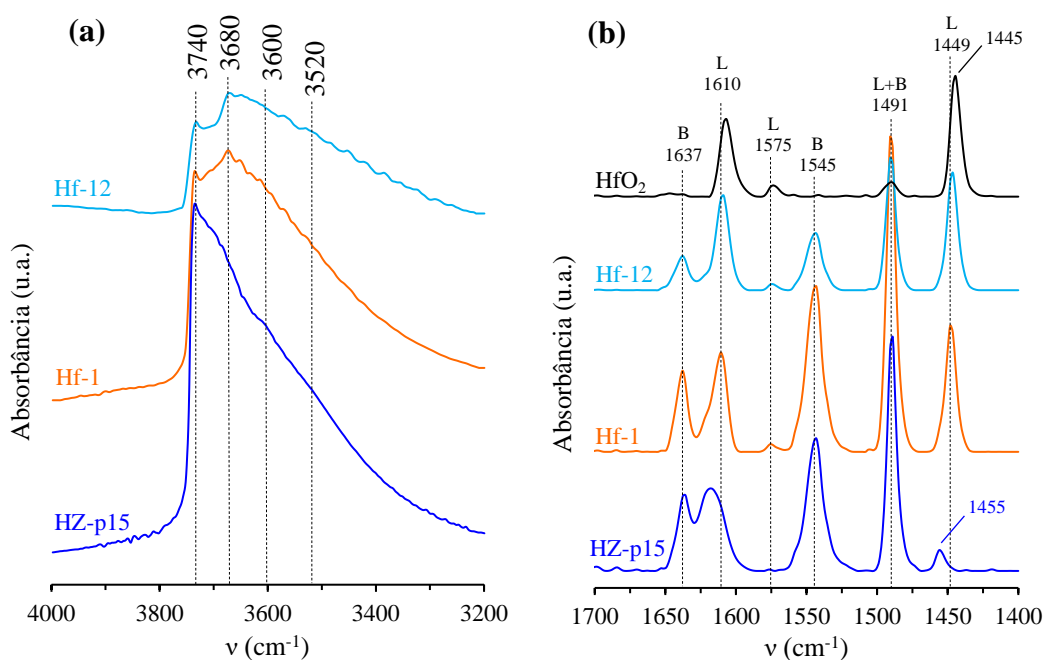
Fonte: Acervo pessoal.

5.5.3 Propriedades ácidas

Na figura 5-34 e tabela 5-13, são apresentados os resultados das análises de FTIR *in situ* no modo de transmissão realizadas para analisar os grupos hidroxila (OH) e determinar a quantidade de sítios ácidos de L e B dos catalisadores. Nos espectros da região da hidroxila (figura 5-34a), observa-se que a banda em 3740 cm⁻¹ referente a grupos Si-OH isolados é bastante intensa na amostra precursora (HZ-p15), diminuindo gradualmente com aumento da formação da fase segregada do óxido de háfnio, amostras Hf-1 e Hf-12 (figura 5-34a). A banda que aparece em 3680 cm⁻¹ pode ser atribuída a grupos OH do HfO₂. Tsyganenko e Filimonov (1973) observaram que espectros de HfO₂ possuem uma banda em 3690 cm⁻¹ associada a vibrações de hidroxilas do tipo III (hidroxila ligada a três centros metálicos da rede) e, no caso

dos espectros da figura 5-34a, essa banda pode estar deslocada para menores números de onda devido à temperatura de coleta do espectro.

Figura 5-34: (a) Espectros de FTIR no modo de transmissão da região de estiramento da O-H coletados a 200 °C para as amostras pré-tratadas a 350 °C; e (b) com piridina adsorvida para as zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO₂.



Fonte: Acervo pessoal.

A partir da quantificação dos sítios ácidos (figura 5-34b e tabela 5-13), verifica-se que a amostra HZ-p15 apresenta majoritariamente sítios de B (124 $\mu\text{mol/g}$) e uma pequena concentração de L de 7 $\mu\text{mol/g}$, devido, provavelmente, a espécies extrarrede de Al geradas nos processos de dessilicalização e desaluminização. Para a amostra Hf-1, houve um leve aumento na concentração de sítios de B. Esse crescimento da C_B se deve ao aumento do grau de troca iônica e/ou reinserção de átomos de Al. Resultados das análises de EDS (tabela 5-14) mostram que houve uma diminuição na relação Na/Al de 0,13 para 0,03, o que sugere um aumento do grau de troca iônica após a etapa de incorporação/ impregnação do Hf. Já a amostra Hf-12 teve uma forte diminuição na C_B devido à grande quantidade de HfO₂. Para o HfO₂, observa-se no espectro da figura 5-34b somente bandas referentes a sítios de L, como era esperado, e sua concentração é de 35 $\mu\text{mol/g}$.

Nota-se nos espectros com piridina adsorvida (figura 5-34b) que as bandas em torno de 1610 e 1455 cm^{-1} deslocaram-se para menores números de onda. O deslocamento da banda em 1610 cm^{-1} pode ser usado para fornecer uma estimativa da força dos sítios ácidos de L, quanto mais deslocada para números de onda maiores mais forte é o sítio de L (PARRY, 1963; TANG, BO *et al.*, 2014). Resultados apresentados por Tang *et al.* (2014) e corroborados por Gunther *et al.*, (2016) mostraram a seguinte ordem de força para sítios ácidos de L de zeólitas beta contendo Ti, Sn, Zr e Hf: Sn-Beta > Zr-Beta \approx Hf-Beta > Ti-Beta. Essa mesma ordem de força ácida foi observada analisando o deslocamento da banda em $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ dos espectros com piridina adsorvida apresentados pelos autores. Com base nesses estudos e analisando os espectros da figura 5-34b, verifica-se os sítios de L do Hf incorporado na estrutura zeolítica são levemente mais fortes que os do óxido de háfnio.

Tabela 5-13: Propriedades ácidas das zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO_2 .

Amostras	Concentração de sítios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)			$C_{S,L}$ ($\mu\text{mol/m}^2$)	$C_B/(C_L + C_B)$	C_B/C_L
	C_L	C_B	C_{Total}			
HZ-p15	7	124	131	0,020	0,94	17
Hf-1	51	138	189	0,202	0,73	2,7
Hf-12	49	46	95	0,340	0,48	0,9
HfO_2	35	-	35	1,25	-	-

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-14: Razões molares elementares determinadas por análises de EDS.

Amostras	Si/Al	Na/Al	Si/Hf	Al/Hf	Si/(Al+Hf)
HZ-p15	48	0,13	-	-	-
Hf-1	52	0,03	19	0,36	14
Hf-12	50	0,02	3	0,06	3

Fonte: Acervo pessoal.

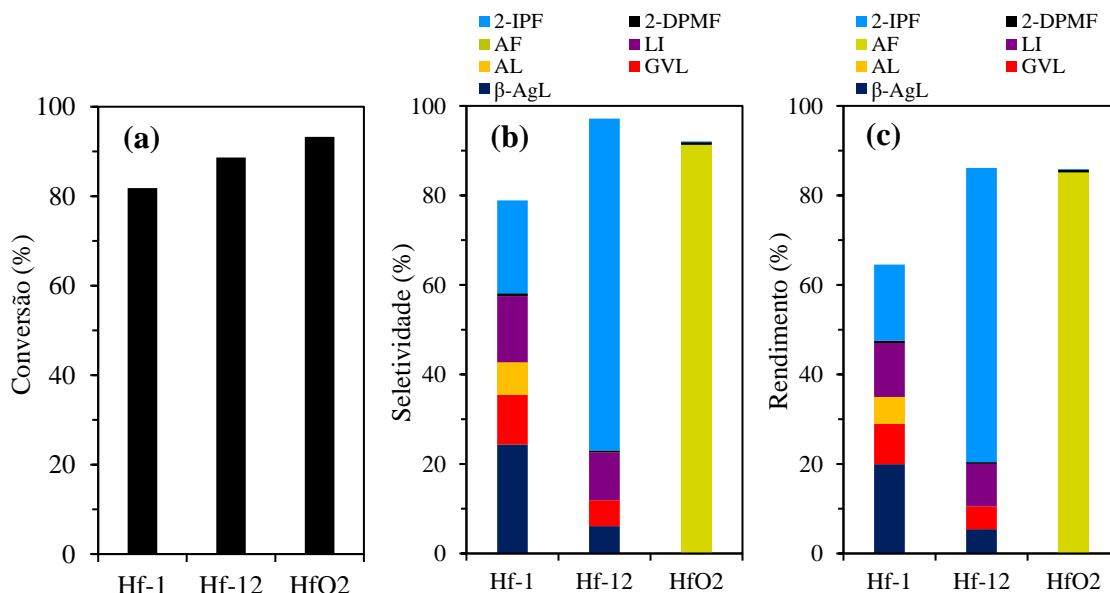
5.5.4 Avaliação catalítica

Os resultados dos testes catalíticos realizados a 120 °C durante 5 h para a conversão do Fur sobre as zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO_2 são exibidos na figura 5-35. Todos os catalisadores foram capazes de converter mais 80% do Fur alimentado, sendo que o HfO_2 (com apenas sítios de L) conseguiu converter

aproximadamente 93%. O balanço de carbono alcançado pelos catalisadores foi superior a 79%, indicando uma menor formação de subprodutos em comparação aos catalisadores mesoporosos discutidos anteriormente.

Seguindo o mecanismo das reações consecutivas do Fur (figura 5-14), somente os catalisadores contendo sítios de L e B (Hf-1 e Hf-12) foram capazes de realizar todas as etapas e produzir a GVL. Usando 30 mg catalisador, a amostra Hf-1, mesmo apresentando uma maior relação C_B/C_L (tabela 5-13), produziu quase 2 vezes mais GVL que a amostra Hf-12. Entretanto, a Hf-12 foi quase 4 vezes mais seletiva para a formação do 2-IPF. Nota-se também que no catalisador Hf-12, houve uma menor formação de β -AgL e não foi observado a presença do AL. Tanto para o Hf-1 quanto para Hf-12, não foi identificado a presença do AF, mostrando que o AF foi totalmente convertido ao longo de 5 h de reação seguindo principalmente a etapa II (conforme figura 5-36).

Figura 5-35: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para as zeólitas HZ-p15 contendo Hf preparadas com diferentes teores do cátion metálico e para o HfO₂. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.

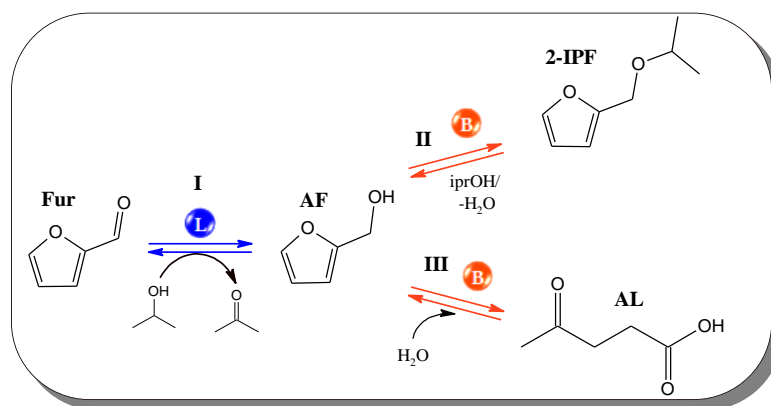


Fonte: Acervo pessoal.

Analisando os resultados para o HfO₂, observa-se que ele é um bom catalisador para a reação MPV, tendo seletividade ao AF superior a 91%. Por outro lado, nas condições utilizadas, seus sítios ácidos não são eficientes para converter o AF a 2-IPF, e, portanto, os sítios ativos para essa eterificação devam ser, principalmente, os sítios de B nos catalisadores avaliados.

Deve-se ressaltar que, embora o HfO₂ tenha produzido pouco 2-IPF nessas condições reacionais, o Hf incorporado na estrutura zeolítica pode sofrer mudanças na sua força ácida e realizar essa eterificação até sob condições mais brandas. De fato, dados da literatura têm mostrado que zeólitos com estrutura BEA e Zr-SBA-15 conseguem eterificar o Fur e moléculas similares, como o HMF (JAE *et al.*, 2014; IGLESIAS *et al.*, 2015).

Figura 5-36: Esquema das possíveis reações envolvidas na conversão do AF.



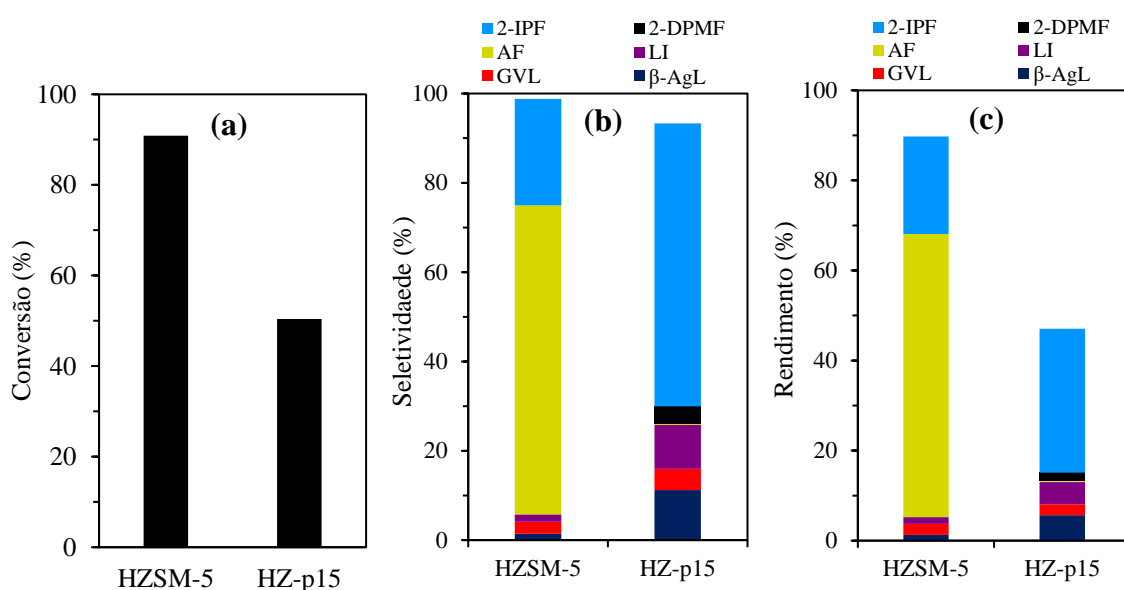
Fonte: Acervo pessoal.

• Misturas físicas

Para avaliar o efeito da micro e mesoporosidade na seletividade aos bioprodutos, foram realizados dois testes catalíticos com misturas físicas das zeólitas HZMS-5 (calcina a 450 °C) e HZ-p15 (catalisadores de B) com HfO₂ (catalisadores de L) e resultados são apresentados na figura 5-37. A razão B/L e a massa do catalisador de B foram mantidas constantes em torno de 0,50 e 4,2 mg, respectivamente. No entanto, os dois sistemas possuem quantidades diferentes de sítios ácidos. No sistema 1, utilizou-se 4,2 mg da zeólita HZSM-5 (B= 1,15 μmol) e 65,8 mg do HfO₂ (L= 2,30 μmol). Enquanto no sistema 2, utilizou-se 4,2 mg da zeólita HZ-p15 (B= 0,52 μmol) e 29,8 mg do HfO₂ (L= 1,04 μmol). A conversão do substrato no sistema 1 foi quase o dobro do sistema 2 devido a sua maior quantidade de sítios ácidos. Nos dois testes, o BC foi superior a 90% e foi observada a formação de GVL, embora com seletividade inferior a 5% nas condições empregadas. Para o sistema 1, quase 70% do Fur permanece como AF, enquanto no sistema 2, a maior parte do AF é convertido a 2-IPF. Analisando o sistema 1, nota-se, pelos baixos rendimentos, que a hidrólise/alcoólise do AF a AL ou LI (rota III) é pouco favorecida, o que pode ser explicado por limitações difusionais do AF no acesso aos sítios internos dos microporos. Portanto, sugere-se que AF pode estar sendo principalmente convertido em 2-IPF

em sítios externos (rota II). Já no sistema 2, que apresentam maior acessibilidade aos sítios ácidos de B, o AF gerado na redução do Fur sobre HfO₂ foi facilmente convertido em 2-IPF e em outros produtos volumosos.

Figura 5-37: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a AF, β -AgL, GVL, 2-IPF, LI e 2-DPMF para as misturas físicas das zeólitas HZSM-5 e HZ-p15 com o HfO₂. Condições reacionais: 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.



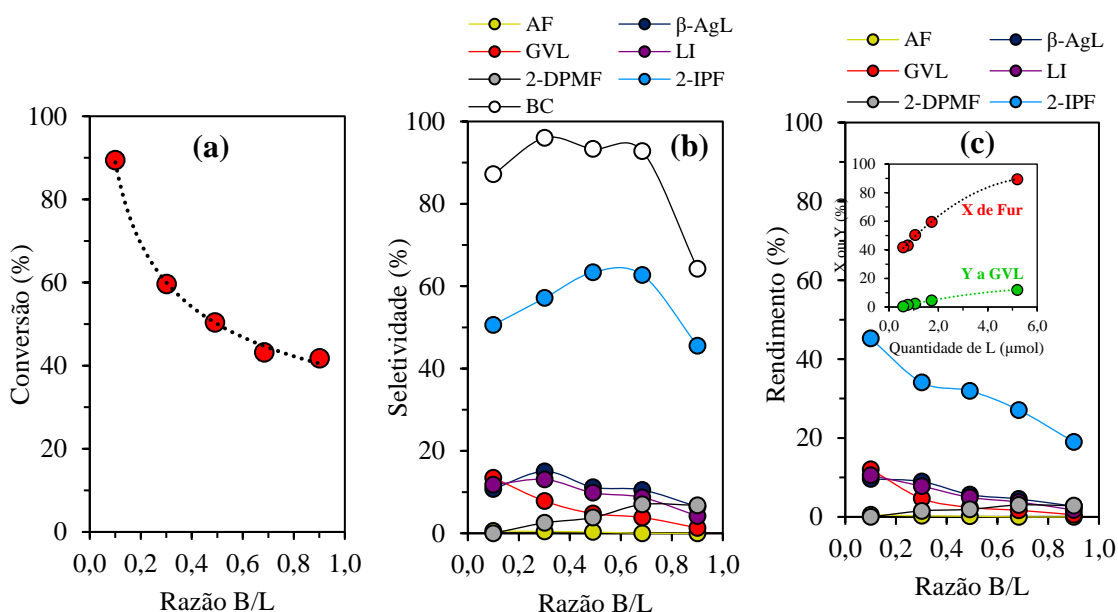
Fonte: Acervo pessoal.

- **Efeito da relação dos sítios ácidos**

É conhecido que a relação entre as quantidades de sítios de B e L tem forte influência na conversão do Fur a GVL e outros produtos (BUI *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2017). Para avaliar o efeito dessa relação, foram realizados testes catalíticos com diferentes razões B/L entre 0,10 e 0,90 obtidas a partir de misturas físicas dos catalisadores HZ-p15 e HfO₂. A quantidade de sítios de B foi mantida constante em torno de 0,52 μ mol (HZ-p15) e a quantidade de L (HfO₂) foi variada de 0,58 a 5,2 μ mol. Os resultados dos testes realizados a 120 °C durante 5 h empregando 200 μ mol do Fur são exibidos na figura 5-38. A atividade dos catalisadores, conforme se observa na figura 5-38a, diminui quase pela metade com o aumento da razão B/L de 0,10 para 0,90, passando de ~ 90 para ~ 42% de conversão. Essa queda na conversão deve estar sendo causada pela diminuição da quantidade de sítios de L disponível para executar a etapa I de redução do Fur a AF (figura 5-36). A formação da GVL acompanha a mesma de

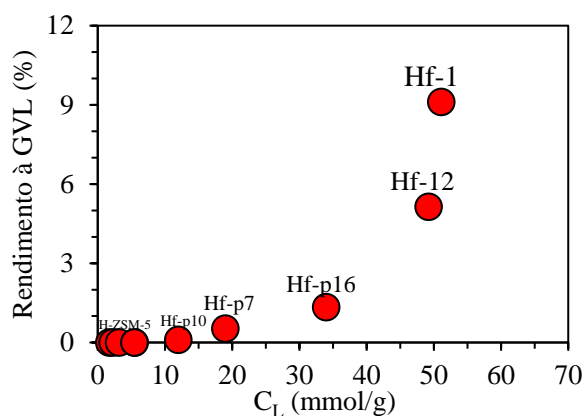
tendência da conversão (figura 5-38a), demonstrando sua forte relação com a quantidade de sítios de L, como já observado anteriormente (figura 5-30b). Fazendo uma relação entre o rendimento à GVL e concentração dos sítios de L para os catalisadores zeolíticos testados anteriormente, verifica-se que a produtividade da GVL cresce exponencialmente com o aumento da concentração de sítios (figura 5-39).

Figura 5-38: (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF em função da razão B/L de misturas físicas das amostras HZ-p15 (B) e HfO₂ (L). Condições reacionais: 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-39: Rendimento à GVL em função da concentração dos sítios de L. Condições reacionais: 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 °C por 5 h.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme se observa na figura 5-38b, houve um aumento na seletividade a 2-IPF com o crescimento da B/L, atingindo um máximo entre 0,50 e 0,70. Nota-se também que uma maior concentração do Fur no meio reacional favorece a formação do acetal 2-DPMF. Além disso, os dados para o BC indicam que o aumento na proporção de sítios de B favorece outras reações paralelas.

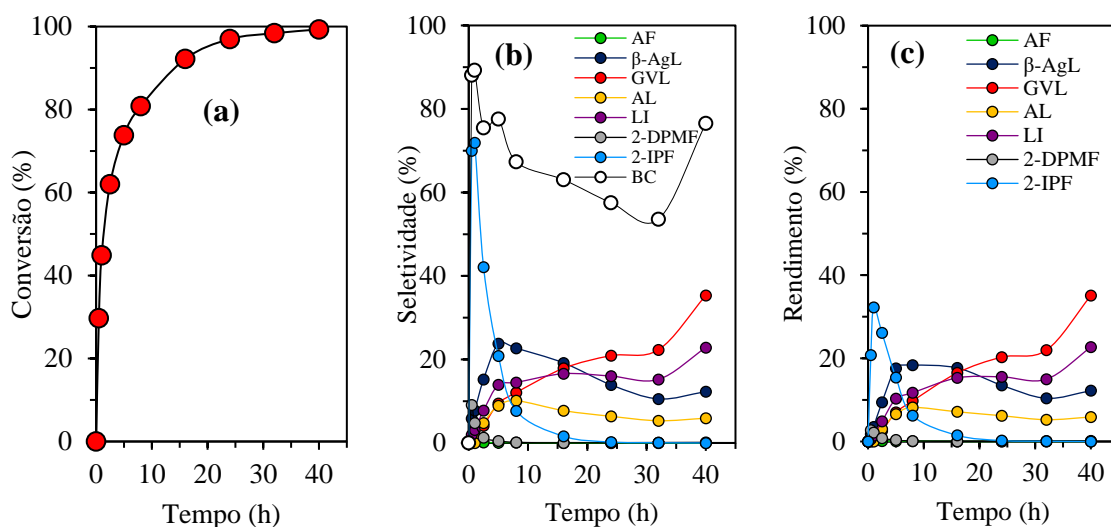
5.5.5 *Efeito do tempo reacional*

A figura 5-40 apresenta a evolução da conversão do Fur, seletividade e rendimento ao longo do tempo de reação para o catalisador Hf-1. Após 24 h, o catalisador conseguiu converter 95% do Fur alimentado. No entanto, a atividade desse catalisador é relativamente baixa quando se compara com outros materiais na literatura em condições reacionais similares. Segundo dados da literatura, combinações adequadas de sítios de L e B conseguem converter praticamente todo o Fur nas primeiras horas de reação (BUI *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2017). Essa menor atividade do Hf-1 deve estar sendo causada pela pequena quantidade de sítios de L disponível para realizar as etapas de redução MPV, o que acaba limitando as demais etapas.

Conforme se verifica nas figuras 5-40b e c, a conversão do AF a 2-IPF e/ou AL é bastante rápida, quase não sendo possível observar sua presença. Por outro lado, as etapas de consumo da β -AgL, AL e LI são muito lentas e tais espécies são identificadas na mistura reacional mesmo após 40 h. Analisando a figura 5-14, observa-se que a conversão dessas moléculas ocorrem via reação MPV, a qual depende de sítios de L. Embora, dados da literatura indiquem que a redução de moléculas como o AL e LI via mecanismo MPV com 2-propanol é termodinamicamente menos favorável em comparação a do Fur a AF, pois envolvem hidroxilas secundárias (BUI *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2017). Entretanto, um aumento na quantidade de sítios de L deve favorecer essas etapas devido a maior disponibilidade de sítios para executar a redução MPV. Quando se analisa a quantidade de moléculas suscetíveis à reação MPV (Fur, β -AgL, AL e LI) após 5 h de reação, verifica-se que há uma grande quantidade delas competindo por esses sítios de L (aproximadamente 83 mol de moléculas / mol de sítios). Essa pouca quantidade de L acaba prolongando o tempo para obtenção da GVL. E, de fato, após 40 h de reação, ainda se ver rendimentos relativamente altos para os intermediários e a produção de GVL continua em ascensão. Os máximos rendimentos a GVL e LI obtidos foram de 35 e 23%, respectivamente, após 40 h, no entanto, o acréscimo na quantidade de sítios de L sinaliza para uma melhoria no rendimento a GVL em tempos menores.

O BC que vinha caindo ao longo da reação também teve um aumento entre 32 e 40 h de, aproximadamente, 54 para 76%. Possível justificativa para isso seria a conversão de subprodutos de reações laterais em espécies reativas que conduzem a GVL. Bui e coautores (2013) também encontraram resultados similares em longos tempos de reação.

Figura 5-40: Efeito do tempo reacional na (a) Conversão do Fur, (b) seletividade e (c) rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para a amostra Hf-1. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 200 μ mol de Fur em 1000 μ L de 2-propanol, a 120 $^{\circ}$ C.



Fonte: Acervo pessoal.

5.6 Efeito de condições reacionais e estabilidade de catalisador

Nesta seção, condições reacionais (massa de catalisador, temperatura, concentração de substrato e volume de 2-propanol) e testes de reuso do catalisador serão analisadas empregando a amostra HZ-p15 incorporada com Hf. O catalisador foi sintetizado de modo similar aos procedimentos descritos anteriormente para a incorporação em fase líquida do Hf. Inicialmente, a zeólita HZSM-5 foi dessilicalizada para gerar a amostra NaZ-p15 (conforme tabela 5-1) e posteriormente desaluminizada com ácido oxálico (1 mol/L). Após, foram realizadas mais duas trocas iônicas com NH_4Cl para garantir maior grau de troca e posteriormente a amostra foi calcinada a 500 °C por 4 h para obter a forma protônica. Para comparação, a zeólita HZSM-5 também foi submetida a duas trocas iônicas, denominada HZ(2TI). Depois, o material foi submetido à incorporação de Hf em fase líquida a 100 °C durante 7 h usando HfCl_4 (10 $\text{mmol}_{\text{Hf}} / \text{g}_{\text{zeólita}}$) em 2-propanol. Posteriormente, o material foi calcinado 450 °C por 5 h sob atmosfera estática de ar, obtendo-se a amostra denominada 10Hf-HZ-p15(2TI). Em seguida, as propriedades cristalinas, texturais e ácidas foram caracterizadas por DRX, fisissorção de N_2 e análises de FTIR com piridina adsorvida, respectivamente. E, por fim, a atividade catalítica da amostra foi avaliada na reação consecutiva do Fur na presença do 2-propanol.

5.6.1 Caracterização dos catalisadores

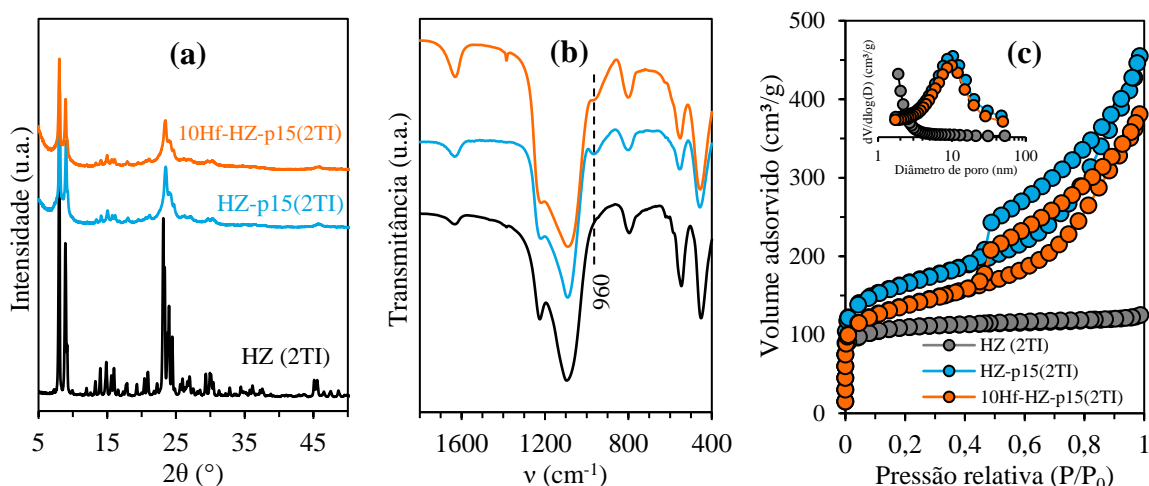
Os difratogramas de raios X, espectros de FTIR e isotermas de fisissorção de N_2 da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) mesoporosa contendo Hf e das precursoras são apresentados na figura 5-41. A amostra 10Hf-HZ-p15(2TI) permaneceu com os picos de difração referentes à topologia MFI após os tratamentos para geração de mesoporosidade e incorporação Hf, embora tenha diminuído sua cristalinidade. Não foi observada a presença de picos de fases cristalinas do HfO_2 .

Análises dos espectros de FTIR referentes às bandas de absorção típicas da zeólitas ZSM-5 em 1225, 1100, 800, 550 e 450 cm^{-1} (JANSEN; VAN DER GAAG; VAN BEKKUM, 1984; MIECZNIKOWSKI; HANUZA, 1987) apresentadas na figura 5-41b também corroboram com os resultados de DRX. A partir da diminuição da banda em 955 cm^{-1} da 10Hf-HZ-p15(2TI), sugere-se que houve um certo grau de incorporação no Hf na estrutura zeolítica.

A existência da micro-mesoporosidade nas amostras 10Hf-HZ-p15(2TI) e HZ-p15(2TI) foi confirmada pelos resultados das análises de fisissorção de N_2 mostrados na figura 5-41c e tabela 5-15. O diâmetro de mesoporos das amostras 10Hf-HZ-p15(2TI) e HZ-p15(2TI) após os tratamentos ficou centrado em torno de 10 nm. Conforme se verifica na figura 5-41c e tabela

5-15, houve uma diminuição na A_{Externa} e volumes de poros após o processo de incorporação de Hf e calcinação como consequência perda de resistência térmica devido à grande quantidade de defeitos no material.

Figura 5-41: (a) Difratogramas de raios X; (b) espectros de FTIR; e (c) isotermas de fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras.



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-15: Propriedades texturais da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras.

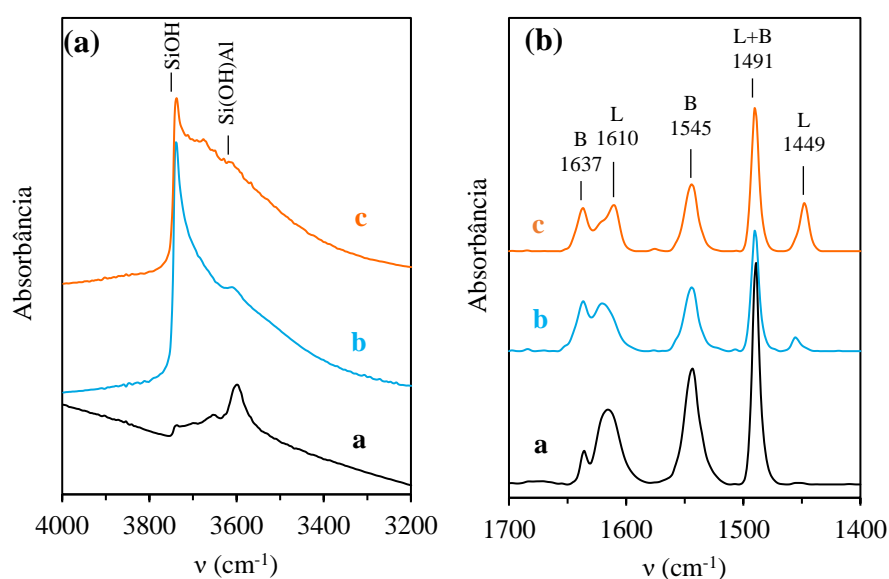
Amostras	$V_{\text{Micro}}\text{ (cm}^3\text{/g)}$	$V_{\text{Meso}}\text{ (cm}^3\text{/g)}$	$V_{\text{Total}}\text{ (cm}^3\text{/g)}$	$A_{\text{Externa}}\text{ (m}^2\text{/g)}$
HZ (2TI)	0,163	0,015	0,178	15
HZ-p15(2TI)	0,070	0,576	0,646	331
10Hf-HZ-p15(2TI)	0,061	0,488	0,549	293

Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de FTIR com piridina adsorvida e da região das hidroxilas são apresentados na figura 5-42. Após a incorporação de Hf, a intensidade da banda associada a grupos Si-OH apresentou uma clara diminuição. Os resultados das análises com piridina adsorvida demonstraram a existência dos dois tipos de sítios ácidos nas amostras 10Hf-HZ-p15(2TI) e precursoras. Como esperado, realizando duas trocas iônicas, foi obtido um aumento na quantidade de sítios de B na zeólita precursora HZ-2TI quando comparada com os resultados da amostra HZSM-5 ($450\text{ }^\circ\text{C}$) da figura 5-11b e tabela 5-5. Analisando o espectro FTIR com

piridina adsorvida da amostra HZ-p15(2TI), verifica-se um aumento na quantidade de sítios de L associado à formação de espécies extrarrede de Al após os tratamentos básico, ácido e de troca iônica. Os resultados para a amostra 10Hf-HZ-p15(2TI) demonstraram, coerentemente, a formação de sítios ácidos L após a incorporação de Hf, observando-se um aumento de 27% no percentual de sítios de L e uma concentração de 51 $\mu\text{mol/g}$.

Figura 5-42: (a) Espectros de FTIR coletados a 200 °C no modo de transmissão da região de estiramento da hidroxila; e (b) espectros com piridina adsorvida da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras. a: HZ (2TI); b: HZ-p15(2TI); c: 10Hf-HZ-p15(2TI).



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5-16: Propriedades ácidas da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa e das amostras precursoras.

Amostras	Concentração de sítios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)			C_B/C_{L+C_B}	C_B/C_L
	C_L	C_B	C_{Total}		
HZ (2TI)	10	414	424	0,98	42
HZ-p15(2TI)	13	148	162	0,92	11
10Hf-HZ-p15(2TI)	51	143	195	0,73	2,8

Fonte: Acervo pessoal.

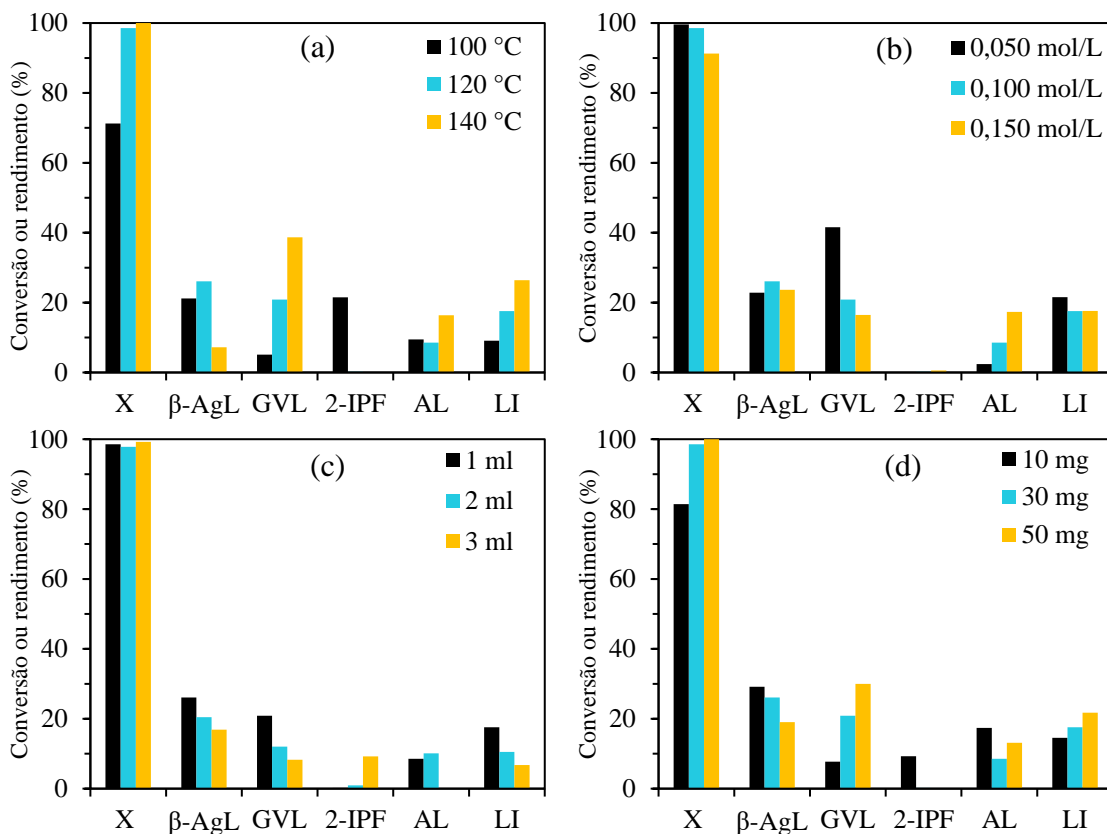
5.6.2 Avaliação catalítica: Condições reacionais e estabilidade de catalisador

Os efeitos da temperatura, concentração do Fur, volume de 2-propanol e massa de catalisador na conversão do Fur e rendimento a produtos para a zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) são apresentados na figura 5-43. Nos testes, o 2-IPF foi produzido em maior quantidade utilizando as condições mais brandas de temperatura e massa de catalisador. O maior rendimento alcançado a 2-IPF (22%) foi obtido na mais baixa temperatura avaliada, 100 °C. Esse resultado era esperado, já que o aumento da temperatura, assim como o aumento na quantidade de catalisador, favorece a formação da GVL e LI pelas rotas de hidrólise/alcoólise do 2-IPF e AF. Observa-se que o aumento da temperatura e da massa de catalisador beneficiaram a conversão do Fur e a formação de GVL e LI. A 140 °C foram obtidos rendimentos notáveis para a GVL e LI, de 39 e 26%, respectivamente. Também foram obtidos elevados rendimentos a GVL (42%) empregando baixas quantidades do substrato (0,05 mol_{Fur}/L). Por outro lado, o aumento da quantidade do Fur foi acompanhado pelo aumento do rendimento a AL, enquanto os rendimentos aos demais componentes ou diminuíram ou permaneceram constantes. O aumento da massa de catalisador provocou diminuições nos rendimentos a β -AgL, 2-IPF e AL, enquanto favoreceu a formação do GVL e LI. Esses resultados indicam que o aumento na quantidade de sítios e temperatura de reação permitem que mais substrato e intermediários cheguem às últimas etapas da reação.

O efeito da quantidade de 2-propanol também foi avaliada. O aumento do volume de 2-propanol, mantendo-se constante a quantidade de substrato, causou uma diminuição nos rendimentos à β -AgL, GVL e LI. No entanto, a conversão do Fur se manteve constante próxima de 100%. Esses resultados demonstram que houve a formação de outros intermediários. Pela diminuição no BC de 74 para 41%, pode-se inferir que houve a perda do Fur para outras reações paralelas indesejadas, como a formação de huminas.

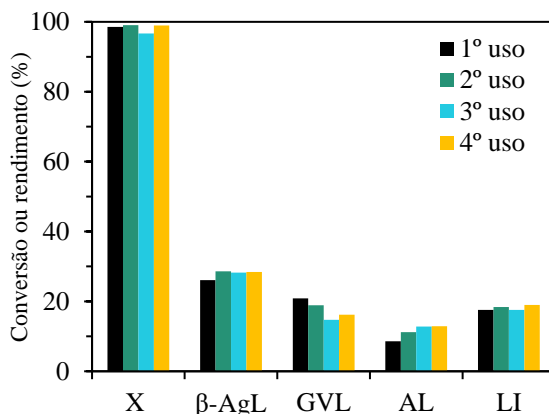
Testes de reusabilidade do catalisador 10Hf-HZ-p15(2TI) também foram realizados. Cada ciclo de reação foi conduzido a 120 °C durante 24 h. A conversão do Fur, assim como o rendimento a β -AgL e LI, manteve-se praticamente constante até o 4º ciclo. Já o rendimento à GVL apresentou uma diminuição de 21 para 15%. Enquanto isso, o rendimento a AL apresentou um leve aumento de 9 para 13%. Esses resultados indicam que partes dos sítios ácidos de L gerados pelo Hf podem ter sido desativados durante os ciclos reacionais e, conseqüentemente, as etapas finais da reação que necessitam desses sítios de L (AL a GVL) foram reduzidas.

Figura 5-43: Efeitos das condições reacionais na conversão do Fur na presença de 2-propanol e rendimento a β -AgL, GVL, 2-IPF, AL, LI e 2-DPMF para a zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa após 24 h de reação. (a) Temperatura de reação, condições: $n_{\text{Fur}} = 100 \mu\text{mol}$, $V_{2\text{-propanol}} = 1 \text{ mL}$, $m_{\text{cat.}} = 30 \text{ mg}$; (b) concentração de Fur, condições: $V_{2\text{-propanol}} = 1 \text{ mL}$, $m_{\text{cat.}} = 30 \text{ mg}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) volume de 2-propanol, condições: $n_{\text{Fur}} = 100 \mu\text{mol}$; $m_{\text{cat.}} = 30 \text{ mg}$; $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) massa de catalisador, condições: $n_{\text{Fur}} = 100 \mu\text{mol}$, $V_{2\text{-propanol}} = 1 \text{ mL}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5-44: Testes de reuso para a zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) micro-mesoporosa. Condições reacionais: 30 mg de catalisador, 100 μmol de Fur, 1000 μL de 2-propanol, 120 $^\circ\text{C}$ após 24 h.

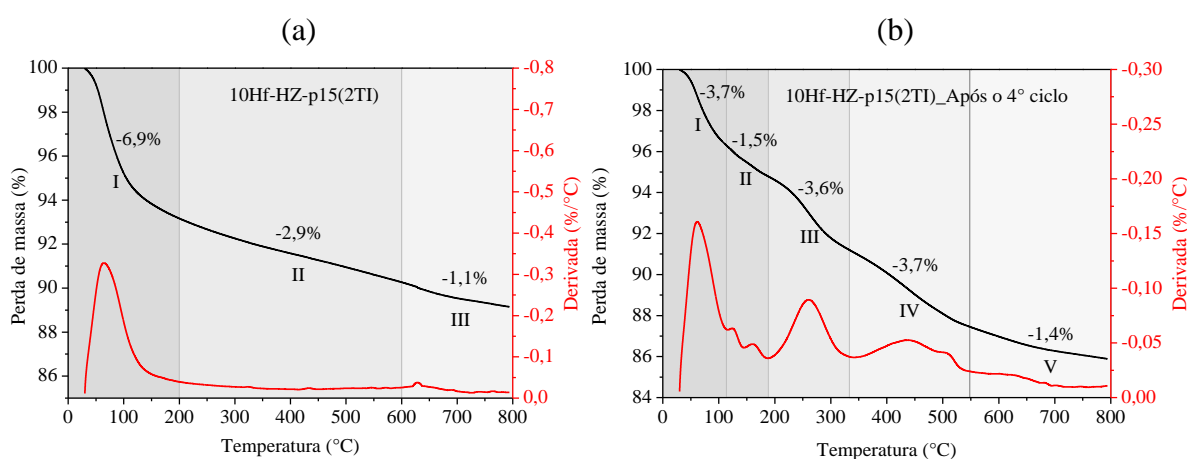


Fonte: Acervo pessoal.

Análises de EDS do catalisador usado após o 4º ciclo mostraram que os átomos de Hf não foram lixiviados após os sucessivos ciclos de reações, portanto, sugere-se que compostos produzidos no meio reacional podem estar sendo responsáveis pela queda na atividade do catalisador à GVL.

A fim de obter informação sobre a perda de massa e avaliar a desativação da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI), realizou-se análises termogravimétricas antes e após o uso (figura 5-45). Na amostra virgem (figura 5-45a), verifica-se três regiões de perda de massa: a região I entre 30 a 200 °C é atribuída à dessorção de moléculas de H₂O fisicamente adsorvida, a região II entre 200 – 600 °C pode ser atribuída à dessorção de moléculas de águas e também à condensação de grupos hidroxila, a região III acima de 600 °C deve estar associado à eliminação de H₂O de grupos hidroxila de difícil condensação e/ou ao parcial colapso da estrutura. Para a amostra após o uso (figura 5-45b), são identificadas cinco regiões de perda de massa (EK *et al.*, 2001). A perda observada nas regiões I e II entre 30 a ~200 °C pode ser atribuída a compostos fracamente adsorvidos (solvente, reagentes, produtos ou moléculas de água) na superfície do catalisador. Já as regiões III e IV que correspondem a 7,3% de perda de massa podem estar associadas a espécies orgânicas fortemente adsorvidas (tais como huminas), as quais podem estar sendo responsáveis pela desativação do catalisador (Song *et al.*, 2017).

Figura 5-45: Análise termogravimétrica da zeólita 10Hf-HZ-p15(2TI) antes (a) e após o 4º ciclo de reação (b).



Fonte: Acervo pessoal.

Capítulo VI

Conclusões

6 Conclusões

Zeólitas ZSM-5 hierárquicas contendo sítios ácidos de L gerados por Hf e sítios de B foram preparadas por etapas de dessilicalização, desaluminização e incorporação em fase líquida utilizando uma solução de HfCl_4 em 2-propanol. A presença de ambos os tipos de sítios ácidos foi comprovada e quantificada por análises de FTIR com piridina adsorvida. As zeólitas hierárquicas contendo Hf foram capazes de catalisar as reações consecutivas do Fur na presença de 2-propanol a 120 °C, gerando, principalmente, bioprodutos como AL, GVL, LI, β -AgL e 2-IPF. A distribuição desses produtos foi bastante afetada pelas propriedades texturais e ácidas dos materiais.

A relação de B/L foi ajustada usando diferentes estratégias, tais como tratamentos térmicos, mudanças no grau de incorporação do cátion metálico e por misturas físicas de zeólitas e HfO_2 . O controle da relação B/L obtido com a mudança nas propriedades texturais da zeólita por métodos pós-síntese permitiu alterar a acessibilidade do precursor do cátion metálico e seu grau de incorporação, além da quantidade de hidroxilas superficiais. Com essa estratégia, foi possível ajustar a relação C_B/C_L dos catalisadores entre 2 e 28 e aumentar a atividade dos catalisadores e o rendimento aos bioprodutos.

Misturas físicas de zeólitas hierárquicas protônicas e HfO_2 também se mostram promissoras para o controle da relação B/L de maneira mais simples e rápida. Os resultados catalíticos de combinações físicas com HfO_2 sugerem que seus sítios de L possuem características diferentes daqueles do Hf incorporado em estruturas zeolíticas, como a força ácida, o que tornou o catalisador menos ativo para algumas etapas da conversão em série do Fur. Por outro lado, o HfO_2 preparado neste trabalho foi bastante ativo e seletivo para a transformação do Fur a AF com conversão acima de 93% e seletividade ~91% a AF a 120 °C após 5 h de reação.

Testes catalíticos em função do tempo reacional realizados ao longo de 40 h a 120 °C sugeriram que as reduções MPV do AL, LI e β -AgL são etapas limitantes da reação e prolongam o tempo para a obtenção da GVL. Com um catalisador contendo 1,53 μmol de sítios de L e 4,14 μmol de B, foi possível converter quase 200 μmol de Fur após 40 h de reação, obtendo-se rendimento a GVL e LI de 35 e 23%, respectivamente. Assim, o aumento da quantidade de sítios de L apontou para o favorecimento das reações MPV e aumento da produtividade da GVL em tempos reacionais menores.

Testes catalíticos variando as condições reacionais (temperatura, concentração de Fur, volume de 2-propanol e massa de catalisador) permitiram verificar que os rendimentos e

seletividades a produtos de interesse como a GVL e LI podem ser melhoradas aumentando-se a temperatura reacional e a quantidade de catalisador. Além disso, testes de reuso mostraram o catalisador zeolítico preparado pelo método pós-síntese de incorporação de Hf para a geração de sítios de Lewis mantiveram sua atividade catalítica até, pelo menos, 4 ciclos de reação consecutivos.

De modo geral, as estratégias apresentadas se mostraram promissoras para o desenvolvimento de potenciais catalisadores para as reações de transformação de moléculas furânicas em produtos de alto, tais como biocombustíveis, aditivos e intermediários químicos.

7 Produção científica

➤ Artigo em preparação

1. **SILVA, DOMINGOS S. A.**; CARVALHO, K. T.G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Furfural transformation over ZSM-5 zeolites. Tuning the textural and acidic properties to improve the selectivity to more valuable products.

➤ Artigo de própria autoria

1. **SILVA, DOMINGOS S. A.**; CASTELBLANCO, W. N.; PIVA, D. H.; DE MACEDO, V.; CARVALHO, K. T.G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Tuning the Brønsted and Lewis acid nature in HZSM-5 zeolites by the generation of intracrystalline mesoporosity - Catalytic behavior for the acylation of anisole. *Molecular Catalysis*, v. 492, p. 111026, 2020.

➤ Artigos em parceria

1. DE OLIVEIRA, A. A.; DA SILVA, V. L.; DE AGUIAR PONTES, D.; ALMEIDA, D. F.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; FERREIRA, J. M. M.; SANTOS, R. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; PONTES, L. A. M. Mesoporous HBeta zeolites application in the desulfurization of 2-methylthiophene. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v. 132, p. 401-416, 2021.
2. BARCELOS, K. M.; OLIVEIRA, K. S. G. C.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; RUOTOLO, L. A. M. Efficient and stable operation of capacitive deionization assessed by electrode and membrane asymmetry. *Electrochimica Acta*, [s. l.], p. 138631, 2021.
3. LIMA, T. M.; DE MACEDO, V.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; CASTELBLANCO, W. N.; PEREIRA, C. A.; RONCOLATTO, R. E.; GAWANDE, M. B.; ZBO'IL, R.; VARMA, R. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Molybdenum-promoted cobalt

supported on SBA-15: Steam and sulfur dioxide stable catalyst for CO oxidation. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 277, p. 119248, 2020.

4. PIVA, D.H.; PIVA, R.H.; PEREIRA, C.A.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; MONTEDO, O.R.K.; MORELLI, M.R.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. Facile synthesis of WO_x/ZrO_2 catalysts using $WO_3 \cdot H_2O$ precipitate as synthetic precursor of active tungsten species. *Materials Today Chemistry*, v. 18, p. 100367, 2020.
5. DA SILVA FERRACINE, E. D.; CARVALHO, K. T. G.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Carbon-Templated Mesopores in HZSM-5 Zeolites: Effect on Cyclohexane Cracking. *Catalysis Letters*, v. 150, p. 3481-3494, 2020.
6. COSTA, E. R.; ANDRADE, F. C. D.; DE ALBUQUERQUE, D. Y.; FERREIRA, L. E. M.; LIMA, T. M.; LIMA, C. G. S.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; PAIXÃO, M. W.; SCHWAB, R. S. Greener synthesis of 1,2,3-triazoles using a copper(i)-exchanged magnetically recoverable β -zeolite as catalyst. *New Journal of Chemistry*, v. 44, p. 15046-15053, 2020.
7. CARVALHO, K. T. G.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Generation of 3D-Intracrystalline Diffusion Structures from a 1D/12MR HZSM-12 Zeolite: Improvements in the Catalytic Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, p. 7044-7051, 2019.

➤ **Resumos publicados em anais de congressos nacionais e internacionais**

• **Trabalhos completos publicados em anais de congresso**

1. SANTANA, C. S.; **SILVA, DOMINGOS S.A.**; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Síntese de CH_3OH a partir da hidrogenação do CO_2 em catalisadores de Cu/Zn promovidos por Al ou Ga. In: 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo/SP. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019.
2. MACEDO, V.; LIMA, R. O. P.; **SILVA, DOMINGOS S.A.**; PIVA, D. H.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Incorporação de nióbio ou zircônio em zeólita HZSM-5

dessilicalizada: Efeito na relação entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted. In: 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo /SP. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019.

- ***Resumos expandidos publicados em anais de congresso***

1. **SILVA, DOMINGOS S. A.**; LIMA, R. O. P.; MACEDO, V.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Improving the Activity of HZSM-5 Zeolites by Mesopores Generation - Sustainable Catalysts to Friedel-Crafts Acylations. In: 1st Brazilian Symposium on Sustainable Chemistry, 2018, São Pedro-SP. Anais 1st Brazilian Symposium on Sustainable Chemistry, 2018.
2. **SILVA, DOMINGOS S. A.**; MACEDO, V.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Acilação de Friedel-Crafts sobre zeólitas HZSM-5 hierárquicas: Efeito da mesoporosidade nas propriedades ácidas e texturais. In: XIII Encontro Regional de Catálise, 2018, São Carlos-SP. Anais XIII Encontro Regional de Catálise, 2018.
3. MACEDO, V.; **SILVA, DOMINGOS S. A.**; LIMA, R. O. P.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Tuning the ratio of Brønsted and Lewis acid sites of HBeta zeolites: Heterogeneous catalysts for organic synthesis. In: 1ST BRAZILIAN SYMPOSIUM ON SUSTAINABLE CHEMISTRY, 2018, São Pedro-SP. Anais 1st Brazilian Symposium on Sustainable Chemistry, 2018.

Referências

- AGARWAL, Bhumica *et al.* Sustainable Production of Chemicals and Energy Fuel Precursors from Lignocellulosic Fractions. [S.l.]: Springer, Singapore, 2017. p. 7–33.
- AL-MAJNOUNI, Khalid A. *et al.* High-temperature decomposition of Brønsted acid sites in gallium-substituted zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 45, p. 19395–19405, 2010.
- ALONSO, David M. *et al.* Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 584–595, 2013.
- ALONSO, David M.; BOND, Jesse Q.; DUMESIC, James A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, v. 12, n. 9, p. 1493–1513, 2010.
- ALONSO, David M.; WETTSTEIN, Stephanie G.; DUMESIC, James A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 24, p. 8075–8098, 2012.
- AN, Sai *et al.* Conversion of Furfuryl Alcohol to Levulinic Acid in Aqueous Solution Catalyzed by Shell Thickness-Controlled Arenesulfonic Acid-Functionalized Ethyl-Bridged Organosilica Hollow Nanospheres. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 3, p. 3113–3123, 2018.
- ANTUNES, Margarida M. *et al.* Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, p. 485–503, 2016.
- ANTUNES, Margarida M. *et al.* One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes. *Journal of Catalysis*, v. 329, p. 522–537, 2015.
- APELIAN, Minas R. *et al.* Dealumination of zeolite β via dicarboxylic acid treatment. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 41, p. 16577–16583, 1996.
- ASSARY, Rajeev S.; CURTISS, Larry A.; DUMESIC, James A. Exploring Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction Chemistry for Biomass Catalysis Using a First-Principles Approach. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 12, p. 2694–2704, 2013.
- AUROUX, Aline. Acidity and Basicity: Determination by Adsorption Microcalorimetry. *Acidity and Basicity. Molecular Sieves*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 45–152.
- BALAKRISHNAN, Madhesan; SACIA, Eric R.; BELL, Alexis T. Etherification and reductive etherification of 5-(Hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chemistry*, v. 14, n. 6, p. 1626–1634, 2012.
- BANKMANN, Martin; OHMER, Johannes; TACKE, Thomas. *Formed copper catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*. United States: US5591873A, 1997.
- BARBERA, Katia *et al.* Structure–deactivation relationship for ZSM-5 catalysts governed by

framework defects. *Journal of Catalysis*, v. 280, n. 2, p. 196–205, 2011.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BENCO, L. *et al.* Extraframework Aluminum Species in Zeolites: Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Gmelinite. *Journal of Catalysis*, v. 209, n. 2, p. 480–488, 2002.

BEYER, Hermann K. Dealumination Techniques for Zeolites. *Post-Synthesis Modification I*, v. 3, p. 203–255, 2007.

BHAUMIK, Prasenjit; DHEPE, Paresh Laxmikant. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 58, n. 1, p. 36–112, 2016.

BORONAT, Mercedes *et al.* Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. *Journal of Catalysis*, v. 234, n. 1, p. 111–118, 2005.

BORONAT, Mercedes *et al.* Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr-Beta Zeolite Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 42, p. 21168–21174, out. 2006.

BORONAT, Mercedes *et al.* Predicting the Activity of Single Isolated Lewis Acid Sites in Solid Catalysts. *Chemistry - A European Journal*, v. 12, n. 27, p. 7067–7077, 2006.

BOZELL, Joseph J; PETERSEN, Gene R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010.

BRÖNSTED, J. N. Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 42, n. 8, p. 718–728, 1923.

BRUS, Jiří *et al.* Structure of Framework Aluminum Lewis Sites and Perturbed Aluminum Atoms in Zeolites as Determined by $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR (3Q) MAS NMR Spectroscopy and DFT/Molecular Mechanics. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 2, p. 541–545, 2014.

BUGAEV, Lusegen A *et al.* Local structure of aluminum in zeolite mordenite as affected by temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 21, p. 10771–10778, 2005.

BUI, Linh *et al.* 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.

BUSCA, Guido. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 254, n. June 2016, p. 3–16, 2017.

CAILLOT, Maxime *et al.* Creation of Brønsted acidity by grafting aluminum isopropoxide on silica under controlled conditions: Determination of the number of Brønsted Sites and their turnover frequency for m-xylene isomerization. *ChemCatChem*, v. 6, n. 3, p. 832–841, 2014.

- CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda. Environmental Catalysis over Zeolites. In: ČEJKA, JIŘI; CORMA, AVELINO; ZONES, STACEY (Org.). *Zeolites and Catalysis*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 745–774.
- CHANG, Chih C.; LEE, Jyh Fu; CHENG, Soofin. Highly catalytically active micro/mesoporous Ti-MCM-36 prepared by a grafting method. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 30, p. 15676–15687, 2017.
- CHE, Michel; VÉDRINE, Jacques C. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, Volume 1&2*. [S.l.: s.n.], 2012. v. 1–2.
- CHEN, Bingfeng *et al.* Integrated catalytic process to directly convert furfural to levulinate ester with high selectivity. *ChemSusChem*, v. 7, n. 1, p. 202–209, 2014.
- CHEN, G. H.; HOU, Z. F.; GONG, X. G. Structural and electronic properties of cubic HfO₂ surfaces. *Computational Materials Science*, v. 44, n. 1, p. 46–52, 2008.
- CHEN, Hao *et al.* Catalytic conversion of furfural to methyl levulinate in a single-step route over Zr/SBA-15 in near-critical methanol. *Chemical Engineering Journal*, v. 333, p. 434–442, 2018.
- CHEN, Hongzhang; YU, Bin; JIN, Shengying. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3568–3570, 2011.
- CHIA, Mei; DUMESIC, James A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts. *Chemical Communications*, v. 47, n. 44, p. 12233–12235, 2011.
- CHOI, Minkee *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nature Materials*, v. 5, n. 9, p. 718–723, 2006.
- CHUAH, G. *et al.* Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts. *Current Organic Chemistry*, v. 10, n. 13, p. 1639–1654, 2006.
- CLIMENT, Maria J; CORMA, Avelino; IBORRA, Sara. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 516, 2014.
- COHEN, Revital *et al.* The Mechanism of Aluminum-Catalyzed Meerwein–Schmidt–Ponndorf–Verley Reduction of Carbonyls to Alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 45, p. 14796–14803, 2004.
- CORMA, Avelino *et al.* Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction). *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 13, p. 3194–3195, 2002.
- CORMA, Avelino. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, 40th Anniversary Commemorative Issue. v. 216, n. 1, p. 298–312, 2003.
- CORMA, Avelino; GARCÍA, Hermenegildo. Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: From homogeneous to heterogeneous systems. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 10, p. 3837–

3892, 2002.

CORMA, Avelino; IBORRA, Sara; VELTY, Alexandra. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.

CORMA, Avelino; NAVARRO, María Teresa; RENZ, Michael. Lewis acidic Sn(IV) centers - Grafted onto MCM-41 - As catalytic sites for the Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, v. 219, n. 1, p. 242–246, 2003.

COURTNEY, Timothy D. *et al.* Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: Origin of 960 cm⁻¹ FTIR peak. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 210, p. 69–76, 2015.

CSICSERY, Sigmund M. Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, v. 4, n. 2, p. 116–126, 1984.

CYCHOSZ, Katie A. *et al.* Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, p. 389–414, 2017.

DAPSENS, Pierre Y.; MONDELLI, Cecilia; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 20, p. 7025–7043, 2015.

DE BRUYN, Mario *et al.* Mesoporous Zr and Hf catalysts for chemoselective MPV reductions of unsaturated ketones. *Applied Catalysis A: General*, v. 254, n. 2, p. 189–201, 2003.

DE JONG, Ed; JUNGMEIER, Gerfried. *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2015.

DEGNAN, Thomas F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1–2, p. 32–46, 2003.

DÉMOLIS, Alexandre; ESSAYEM, Nadine; RATABOUL, Franck. Synthesis and applications of alkyl levulinates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 2, n. 6, p. 1338–1352, 2014.

DEN, Walter *et al.* Lignocellulosic Biomass Transformations via Greener Oxidative Pretreatment Processes: Access to Energy and Value-Added Chemicals. *Frontiers in Chemistry*, v. 6, p. 141, 2018.

DEROUANE, E. G. *et al.* The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews*, v. 55, n. 4, p. 454–515, 2013.

DHEPE, Paresh L.; FUKUOKA, Atsushi. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. *ChemSusChem*, v. 1, n. 12, p. 969–975, 2008.

DIJKMANS, Jan *et al.* Post-synthesis Sn β : An exploration of synthesis parameters and catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 330, p. 545–557, 2015.

- DIJKMANS, Jan *et al.* Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated β zeolites. *Green Chemistry*, v. 15, n. 10, p. 2777–2785, 2013.
- DUTTA, Shanta *et al.* Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, v. 372, p. 992–1006, 2019.
- DWYER, Francis G.; JENKINS, Edwin E. *Crystalline silicates and method of preparing the same*. US3941871. 1973.
- EK, S. *et al.* Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ^1H MAS NMR results. *Thermochimica Acta*, v. 379, n. 1–2, p. 201–212, 2001.
- ENNAERT, Thijs *et al.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 3, p. 584–611, 2016.
- FAN, Yu *et al.* Acidity Adjustment of HZSM-5 Zeolites by Dealumination and Realumination with Steaming and Citric Acid Treatments. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 31, p. 15411–15416, 2006.
- FARAHANI, Shokoufeh Hosseinieh; ALAVI, Seyed Mehdi; FALAMAKI, Cavus. Improved performance of HZSM-5 for the ethylbenzene/xylene isomerization reaction under industrial operating conditions. *RSC Advances*, v. 7, n. 54, p. 34012–34022, 2017.
- FARMER, Thomas J.; MASCAL, Mark. Platform Molecules. *Introduction to Chemicals from Biomass*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 89–155.
- FELICZAK-GUZIŁ, Agnieszka. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 259, p. 33–45, 2018.
- FERRINI, Paola *et al.* Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica hosts. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 343, p. 220–255, 2017.
- FILICIOTTO, Layla *et al.* Catalytic insights into the production of biomass-derived side products methyl levulinate, furfural and humins. *Catalysis Today*, v. 302, p. 2–15, 2018.
- FOSTER, A. S. *et al.* Vacancy and interstitial defects in hafnia. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 65, n. 17, p. 1741171–17411713, 2002.
- GALLEZOT, Pierre. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 4, p. 1538–1558, 2012.
- GAO, Lou *et al.* Alkali-metal-ions promoted Zr-Al-Beta zeolite with high selectivity and resistance to coking in the conversion of furfural toward furfural alcohol. *Journal of Catalysis*, v. 389, p. 623–630, 2020.
- GAO, Zhan Kun *et al.* Transfer hydrogenation of cinnamaldehyde with 2-propanol on Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Role of Lewis and Brønsted acidic sites. *Catalysis Science and Technology*, v. 7, n. 19, p. 4511–4519, 2017.
- GARRONE, Edoardo; FAJULA, François. Acidity and Basicity of Ordered Silica-based

Mesoporous Materials. [S.l.: s.n.], 2007. p. 213–267.

GILKEY, Matthew J.; XU, Bingjun. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 3, p. 1420–1436, 2016.

GLUSHKOVA, V. B.; KRAVCHINSKAYA, M. V. HfO₂-based refractory compounds and solid solutions. I. Phase diagrams of the systems HfO₂M₂O₃ and HfO₂MO. *Ceramics International*, v. 11, n. 2, p. 56–65, 1985.

GNANSOUNOU, Edgard; PANDEY, Ashok. *Classification of Biorefineries Taking into Account Sustainability Potentials and Flexibility*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2017.

GÓMEZ BERNAL, Hilda *et al.* Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective. *Applied Catalysis A: General*, v. 575, p. 111–119, 2019.

GONELL, Francisco; BORONAT, Mercedes; CORMA, Avelino. Structure-reactivity relationship in isolated Zr sites present in Zr-zeolite and ZrO₂ for the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction. *Catalysis Science and Technology*, v. 7, n. 13, p. 2865–2873, 2017.

GROEN, J.C *et al.* Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 241, n. 1–3, p. 53–58, 2004.

GROEN, Johan C. *et al.* Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 2, p. 355–360, 2007.

GROEN, Johan C. *et al.* Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 18 out. 2004.

GROEN, Johan C. *et al.* Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 31, p. 10792–10793, 2005.

GROEN, Johan C. *et al.* Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. *Chemistry – A European Journal*, v. 11, n. 17, p. 4983–4994, 2005.

GROEN, Johan C. *et al.* Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, n. 1, p. 93–102, 2008.

GROEN, Johan C; MOULIJN, Jacob A; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. v. 16, n. 22, p. 2121–2131, 2006.

GROEN, Johan C; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Hierarchical Porous Zeolites by Demetallation. In: CYBULSKI, ANDRZEJ; MOULIJN, JACOB A; STANKIEWICZ, ANDRZEJ (Org.). *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 31–50.

GUNTHER, William R. *et al.* Interrogating the lewis acidity of metal sites in beta zeolites with ¹⁵N pyridine adsorption coupled with MAS NMR spectroscopy. *Journal of Physical*

Chemistry C, v. 120, n. 50, p. 28533–28544, 22 dez. 2016.

GUZMÁN, Ilian *et al.* Levulinic Acid Production Using Solid-Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 18, p. 5139–5144, 2016.

HAMMOND, Karl D.; CONNER, Wm. Curtis. Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption. *Advances in Catalysis*, v. 56, p. 1–101, 2013.

HAN, Xuewang *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. *Catalysis Today*, v. 319, p. 2–13, 2019.

HARA, Michikazu; NAKAJIMA, Kiyotaka; KAMATA, Keigo. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 3, p. 1–22, 2015.

HARRIS, James W. *et al.* Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization. *Journal of Catalysis*, v. 335, p. 141–154, 2016.

HENSEN, Emiel J.M. *et al.* Quantification of strong Brønsted acid sites in aluminosilicates. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 18, p. 8363–8374, 2010.

HERNÁNDEZ, Blanca *et al.* One-pot cascade transformation of xylose into γ -valerolactone (GVL) over bifunctional Brønsted–Lewis Zr–Al-beta zeolite. *Green Chemistry*, v. 18, n. 21, p. 5777–5781, 2016.

HIDALGO-CARRILLO, Jesús *et al.* MPV reduction of furfural to furfuryl alcohol on Mg, Zr, Ti, Zr–Ti, and Mg–Ti solids: Influence of acid–base properties. *Catalysts*, v. 8, n. 11, 2018.

HOLZINGER, Julian *et al.* Distribution of Aluminum over the Tetrahedral Sites in ZSM-5 Zeolites and Their Evolution after Steam Treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 27, p. 15595–15613, 2018.

HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA, Avelino. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

IGLESIAS, Jose *et al.* Zr-SBA-15 Lewis acid catalyst: Activity in Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. *Catalysts*, v. 5, n. 4, p. 1911–1927, 2015.

IROEGBU, Austine Ofondu; HLANGOTHI, Shanganyane P. Furfuryl Alcohol a Versatile, Eco-Sustainable Compound in Perspective. *Chemistry Africa*, v. 2, n. 2, p. 223–239, 2019.

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

JACOBS, Peter A.; BEYER, Hermann K. Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite-type zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 83, n. 9, p. 1174–1177, 1979.

JAE, Jungho *et al.* Cascade of liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and etherification of 5-hydroxymethylfurfural to potential biodiesel components over Lewis acid zeolites.

ChemCatChem, v. 6, n. 2, p. 508–513, 2014.

JAE, Jungho *et al.* Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 2, p. 257–268, 2011.

JÄGER, Gernot; BÜCHS, Jochen. Biocatalytic conversion of lignocellulose to platform chemicals. *Biotechnology Journal*, v. 7, n. 9, p. 1122–1136, 2012.

JANSEN, J. C.; VAN DER GAAG, F. J.; VAN BEKKUM, H. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy. *Zeolites*, v. 4, n. 4, p. 369–372, 1984.

JIANG, Jiuxing; YU, Jihong; CORMA, Avelino. Zeolithe mit sehr großen Poren als Bindeglied zwischen mikro- und mesoporösen Strukturen. *Angewandte Chemie*, v. 122, n. 18, p. 3186–3212, 2010.

JIN, Fang; LI, Yongdan. A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. *Catalysis Today*, v. 145, n. 1, p. 101–107, 2009.

JORGE, Erlen Y.C. *et al.* Metal-exchanged magnetic β -zeolites: Valorization of lignocellulosic biomass-derived compounds to platform chemicals. *Green Chemistry*, v. 19, n. 16, p. 3856–3868, 2017.

JUTTU, Gopalakrishnan G.; LOBO, Raul F. Framework modification of microporous silicates via gas-phase treatment with $ZrCl_4$. *Catalysis Letters*, v. 62, n. 2–4, p. 99–106, 1999.

KANG, Shimin; FU, Jinxia; ZHANG, Gang. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 94, n. March 2017, p. 340–362, 2018.

KAZANSKY, V. B. On the nature of Lewis acidic sites in high silica zeolites and the mechanism of their dehydroxylation. *Catalysis Today*, v. 3, n. 5, p. 367–372, 1988.

KOBAYASHI, Hirokazu; OHTA, Hidetoshi; FUKUOKA, Atsushi. Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis. *Catalysis Science and Technology*, v. 2, n. 5, p. 869–883, 2012.

KOEHLER, Maura; LOBO, Raul F. Lewis acidic zeolite Beta catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of furfural. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 9, p. 3018–3026, 2016.

KOKOTAILO, G T *et al.* Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, v. 272, n. 5652, p. 437–438, 1978.

KOX, Marianne H. F. *et al.* Visualizing the Crystal Structure and Locating the Catalytic Activity of Micro- and Mesoporous ZSM-5 Zeolite Crystals by Using In Situ Optical and Fluorescence Microscopy. *Chemistry – A European Journal*, v. 14, n. 6, p. 1718–1725, 2008.

KÜHL, G H. The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 38, n. 11, p. 1259–1263, 1977.

KUNKELER, P. J. *et al.* Zeolite Beta: The relationship between calcination procedure,

aluminum configuration, and Lewis acidity. *Journal of Catalysis*, v. 180, n. 2, p. 234–244, 1998.

KUSTOVA, Marina *et al.* Versatile Route to Zeolite Single Crystals with Controlled Mesoporosity: in situ Sugar Decomposition for Templating of Hierarchical Zeolites. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 12, p. 2915–2917, 2007.

LANGE, J P; VAN DE GRAAF, W D; HAAN, R J. Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts. *ChemSusChem*, v. 2, n. 5, p. 437–441, 2009.

LANGE, Jean-Paul. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 1, n. 1, p. 39–48, 2007.

LEWIS, Gilbert Newton. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. New York: [s.n.], 1923.

LEWIS, Jennifer D.; VAN DE VYVER, Stijn; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy. Acid-Base Pairs in Lewis Acidic Zeolites Promote Direct Aldol Reactions by Soft Enolization. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 54, n. 34, p. 9835–9838, 2015.

LI, Fukun *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of butyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium phosphates with adjustable Lewis and Brønsted acid sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 214, p. 67–77, 2017.

LI, Guanna *et al.* Lewis Acid Catalysis by Zeolites. *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 229–263.

LI, Guanna; PIDKO, Evgeny A. The Nature and Catalytic Function of Cation Sites in Zeolites: a Computational Perspective. *ChemCatChem*, v. 11, n. 1, p. 134–156, 2019.

LI, Haichao *et al.* Structural stability and Lewis acidity of tetravalent Ti, Sn, or Zr-linked interlayer-expanded zeolite COE-4: A DFT study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 218, p. 160–166, 2015.

LI, Hu *et al.* Zeolite and zeotype-catalysed transformations of biofuranic compounds. *Green Chemistry*, v. 18, n. 21, p. 5701–5735, 2016.

LI, Hu; YANG, Tingting; FANG, Zhen. Biomass-derived mesoporous Hf-containing hybrid for efficient Meerwein-Ponndorf-Verley reduction at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 227, p. 79–89, 2018.

LI, Kunhao; VALLA, Julia; GARCIA-MARTINEZ, Javier. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem*, v. 6, n. 1, p. 46–66, 2014.

LI, Mengzhu *et al.* Cascade conversion of furfural to fuel bioadditive ethyl levulinate over bifunctional zirconium-based catalysts. *Renewable Energy*, v. 147, p. 916–923, 2020.

LI, Shenhui *et al.* Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 15, p. 3895–3903, 2010.

- LI, Wenke *et al.* Hf-based metal organic frameworks as bifunctional catalysts for the one-pot conversion of furfural to Γ -valerolactone. *Molecular Catalysis*, v. 472, p. 17–26, 2019.
- LI, Xiaodan; JIA, Pei; WANG, Tiefeng. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 11, p. 7621–7640, 2016.
- LIMA, Carolina G.S. *et al.* Angelica Lactones: From Biomass-Derived Platform Chemicals to Value-Added Products. *ChemSusChem*, v. 11, n. 1, p. 25–47, 2018.
- LIN, Carol Sze Ki *et al.* Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy and Environmental Science*, v. 6, n. 2, p. 426–464, 2013.
- LIN, Chao *et al.* Enhanced catalytic performance of molybdenum-doped mesoporous SBA-15 for metathesis of 1-butene and ethene to propene. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, n. 11, p. 4010–4019, 2014.
- LIU, Baoyu *et al.* Direct synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by a dual-functional surfactant approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 96–102, 2012.
- LOBO, Raul F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. [S.l.]: CRC Press, 2003.
- LÓPEZ-AGUADO, Clara *et al.* Zr-USY zeolite: Efficient catalyst for the transformation of xylose into bio-products. *Catalysis Today*, v. 304, n. April 2017, p. 80–88, 2018.
- LÓPEZ-ASENSIO, R. *et al.* Selective production of furfuryl alcohol from furfural by catalytic transfer hydrogenation over commercial aluminas. *Applied Catalysis A: General*, v. 556, p. 1–9, 2018.
- LUO, Helen Y. *et al.* Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of methyl levulinate to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis*, v. 320, p. 198–207, 2014.
- LUO, Helen Y.; LEWIS, Jennifer D.; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy. Lewis Acid Zeolites for Biomass Conversion: Perspectives and Challenges on Reactivity, Synthesis, and Stability. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 7, n. 1, p. 663–692, 2016.
- MAESEN, Theo. Chapter 1 - The Zeolite Scene – An Overview. In: ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; SCHÜTH, Ferdi; VAN BEKKUM, Herman. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Introduction to Zeolite Science and Practice. [S.l.]: Elsevier, 2007. v. 168. p. 1–12.
- MAHMOUD, Eyas *et al.* Diels-Alder and Dehydration Reactions of Biomass-Derived Furan and Acrylic Acid for the Synthesis of Benzoic Acid. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 11, p. 6946–6955, 2015.
- MÄKI-ARVELA, Päivi *et al.* Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 49, n. 3, p. 197–340, 2007.
- MANZER, Leo E.; VAN DER WAAL, Jan Cornelis; IMHOF, Pieter. The Industrial Playing

Field for the Conversion of Biomass to Renewable Fuels and Chemicals. *Catalytic Process Development for Renewable Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 1–24.

MARISCAL, R. *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy and Environmental Science*, v. 9, n. 4, p. 1144–1189, 2016.

MCCUSKER, Lynne B; BAERLOCHER, Christian. Chapter 2 - Zeolite Structures. In: ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; SCHÜTH, Ferdi; VAN BEKKUM, Herman. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Introduction to Zeolite Science and Practice. [S.l.]: Elsevier, 2007. v. 168. p. 13–37.

MELERO, Juan Antonio; IGLESIAS, Jose; GARCIA, Alicia. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 6, p. 7393–7420, 2012.

MELLMER, Max A. *et al.* Selective production of levulinic acid from furfuryl alcohol in THF solvent systems over H-ZSM-5. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 6, p. 3354–3359, 2015.

MIECZNIKOWSKI, A.; HANUZA, J. Infrared and Raman studies of ZSM-5 and silicalite-1 at room, liquid nitrogen and helium temperatures. *Zeolites*, v. 7, n. 3, p. 249–254, 1987.

MIKA, László T.; CSÉFALVAY, Edit; NÉMETH, Áron. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018.

MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Chapter 1. Zeolite Science and Perspectives. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*. [S.l.: s.n.], 2017. p. 1–36.

MINTOVA, Svetlana; ČEJKA, Jiří. Chapter 9 - Micro/Mesoporous Composites. In: ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; SCHÜTH, Ferdi; VAN BEKKUM, Herman. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Introduction to Zeolite Science and Practice. [S.l.]: Elsevier, 2007. v. 168. p. 301–VI.

MISHRA, Dinesh Kumar; KUMAR, Santosh; SHUKLA, Ram Sambhar. *Furfuryl alcohol-a promising platform chemical*. [S.l.: s.n.], 2019.

MOLINER, Manuel. 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.

MOSIER, Nathan *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

MUKHERJEE, Agneev; DUMONT, Marie-Josée; RAGHAVAN, Vijaya. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v. 72, p. 143–183, 2015.

MÜLLER, M.; HARVEY, G.; PRINS, R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 34,

n. 2, p. 135–147, 2000.

NANDIWALE, Kakasaheb Y. *et al.* One-Pot Cascade Conversion of Renewable Furfural to Levulinic Acid over a Bifunctional H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ Catalyst in the Absence of External H₂. *Energy and Fuels*, v. 35, n. 1, p. 539–545, 2021.

NASH, Michael J. *et al.* High-temperature dehydrogenation of Brønsted acid sites in zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 8, p. 2460–2462, 2008.

NIWA, Miki *et al.* *Characterization and Design of Zeolite Catalysts*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. v. 141.

OGURA, Masaru *et al.* Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 219, n. 1–2, p. 33–43, 2001.

OUYANG, Xiaoying *et al.* Heteroatom-substituted delaminated zeolites as solid lewis acid catalysts. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 5, p. 3108–3119, 2015.

PALČIĆ, Ana; VALTCHEV, Valentin. Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 606, p. 117795, 2020.

PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, v. 2, n. 5, p. 371–379, 1963.

PAYRA, Pramatha; DUTTA, Prabir K. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, Scott M.; CARRADO, Kathleen A.; DUTTA, Prabir K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. [S.l.]: CRC Press, 2003. p. 13–36.

PENG, Lincai *et al.* Coupled transfer hydrogenation and alcoholysis of furfural to yield alkyl levulinate over multifunctional zirconia-zeolite-supported heteropoly acid. *Energy and Fuels*, v. 35, n. 5, p. 4182–4190, 2021.

PENG, Lincai *et al.* Facile and High-Yield Synthesis of Alkyl Levulinate Directly from Furfural by Combining Zr-MCM-41 and Amberlyst-15 without External H₂. *Energy and Fuels*, v. 33, n. 1, p. 330–339, 2019.

PERSSON, Kristin. *Materials Data on HfO₂ (SG:61) by Materials Project*. [S.l.: s.n.], 2014

PILEIDIS, Filoklis D.; TITIRICI, Maria Magdalena. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem*, v. 9, n. 6, p. 562–582, 2016.

PRASERTSAB, Anittha *et al.* Furfural to Furfuryl Alcohol: Computational Study of the Hydrogen Transfer on Lewis Acidic BEA Zeolites and Effects of Cation Exchange and Tetravalent Metal Substitution. *Inorganic Chemistry*, v. 57, n. 11, p. 6599–6605, 2018.

RACKEMANN, Darryn W; DOHERTY, William OS. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 2, p. 198–214, 2011.

RAGAUSKAS, Arthur J. *et al.* Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science*, v. 344, n. 6185, p. 1246843–1246843, 2014.

RAGAUSKAS, Arthur J. *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, v. 311, n. 5760, p. 484–489, 2006.

RAJAGOPAL, R. Bio-Based Chemicals, Specialities and Polymers. In: RAJAGOPAL, R. *Sustainable Value Creation in the Fine and Speciality Chemicals Industry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 153–197.

ROJAS-BUZO, Sergio; GARCÍA-GARCÍA, Pilar; CORMA, Avelino. Hf-based metal-organic frameworks as acid-base catalysts for the transformation of biomass-derived furanic compounds into chemicals. *Green Chemistry*, v. 20, n. 13, p. 3081–3091, 2018.

ROTH, Wieslaw J; KUBICKA, David; CEJKA, Jirí. Chapter 4. Zeolites in the 21st Century. In: TREWYN, Brian. *RSC Green Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. p. 77–99.

RUIZ, José R. *et al.* Reduction of ketones and aldehydes to alcohols with magnesium-aluminium mixed oxide and 2-propanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 246, n. 1–2, p. 190–194, 2006.

SACIA, Eric R.; BALAKRISHNAN, Madhesan; BELL, Alexis T. Biomass conversion to diesel via the etherification of furanyl alcohols catalyzed by Amberlyst-15. *Journal of Catalysis*, v. 313, p. 70–79, 2014.

SADRARA, Mina *et al.* Optimization of desilication parameters in fabrication of mesoporous ZSM-48 zeolite employed as excellent catalyst in methanol to gasoline conversion. *Materials Chemistry and Physics*, v. 237, p. 121817, 2019.

SHELLER, Henrik Vibe; ULVSKOV, Peter. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*, v. 61, n. 1, p. 263–289, 2010.

SCHUTYSER, Wouter *et al.* Catalysis in Lignocellulosic Biorefineries: The Case of Lignin Conversion. *Nanotechnology in Catalysis*, p. 537–584, 2017.

SERRANO, David P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013.

SERRANO, David P *et al.* Synthesis of hierarchical ZSM-5 by silanization and alkoxylation of protozeolitic units. *Catalysis Today*, Catalysis Today: Hierarchical Zeolites in Catalysis. v. 168, n. 1, p. 86–95, 2011.

SERRANO, David P. *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type. *Catalysis Today*, Molecular Sieves and Catalysis: Selected papers from CIS-5 Conference. v. 227, p. 15–25, 2014.

SERRANO, David P. *et al.* Progress in the design of zeolite catalysts for biomass conversion into biofuels and bio-based chemicals. *Catalysis Reviews*, v. 60, n. 1, p. 1–70, 2018.

SHAMZHY, Mariya *et al.* New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts. *Chemical Society Reviews*, v. 48, n. 4, p. 1095–1149, 2019.

SHELDON, Roger A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of

the art. *Green Chem.*, v. 16, n. 3, p. 950–963, 2014.

SHELDON, Roger A. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 3–12, 2016.

SIMONETTI, Dante A.; DUMESIC, James A. Catalytic Production of Liquid Fuels from Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons: Catalytic Coupling at Multiple Length Scales. *Catalysis Reviews*, v. 51, n. 3, p. 441–484, 2009.

SONG, Song; YAO, Sikai; *et al.* Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 217, p. 115–124, 2017.

SONG, Song; DI, Lu; *et al.* Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 205, p. 393–403, 2017.

SRIVASTAVA, Rajendra; CHOI, Minkee; RYOO, Ryong. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. n. 43, p. 4489–4491, 2006.

STÖCKER, Michael. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 47, n. 48, p. 9200–9211, 2008.

SUDARSANAM, Putla *et al.* Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion. *Chemical Society Reviews*, v. 48, n. 8, p. 2366–2421, 2019.

SUSHKEVICH, Vitaly L. *et al.* Spectroscopic Evidence for Open and Closed Lewis Acid Sites in ZrBEA Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 31, p. 17633–17639, 2015.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; IVANOVA, Irina I. Ag-promoted ZrBEA zeolites obtained by post-synthetic modification for conversion of ethanol to butadiene. *ChemSusChem*, v. 9, n. 16, p. 2216–2225, 2016.

SVELLE, Stian *et al.* How defects and crystal morphology control the effects of desilication. *Catalysis Today*, *Catalysis Today: Hierarchical Zeolites in Catalysis*. v. 168, n. 1, p. 38–47, 2011.

TAARNING, Esben *et al.* Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 3, p. 793–804, 2011.

TAMURA, Masazumi; SHIMIZU, Ken-ichi; SATSUMA, Atsushi. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 135–145, 2012.

TANG, Bo *et al.* Hierarchical FAU-Type Hafnosilicate Zeolite as a Robust Lewis Acid Catalyst for Catalytic Transfer Hydrogenation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 7, n. 19, p. 16329–16343, 2019.

TANG, Bo *et al.* Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. *ACS Catalysis*, v. 4, n. 8, p. 2801–

2810, 2014.

TANG, Kan *et al.* Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural for the Production of Ethyl Levulinate: Interplay of Lewis and Brønsted Acidities. *Energy Technology*, v. 6, n. 9, p. 1826–1831, 2018.

TAO, Yousheng *et al.* Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 3, p. 896–910, 2006.

TARACH, Karolina A. *et al.* Hydrothermal stability and catalytic performance of desilicated highly siliceous zeolites ZSM-5. *Journal of Catalysis*, v. 339, p. 256–269, jul. 2016.

TARACH, Karolina A *et al.* Acidity and accessibility studies of desilicated ZSM-5 zeolites in terms of their effectiveness as catalysts in acid-catalyzed cracking processes. *Catalysis Science & Technology*, 2017.

TARAMASSO, Marco; PEREGO, Giovanni; NOTARI, Bruno. *Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides*. US4410501A. 1983.

TERKI, R. *et al.* Cubic-to-tetragonal phase transition of HfO₂ from computational study. *Materials Letters*, v. 62, n. 10–11, p. 1484–1486, 2008.

THIBAUT-STARYK, Frédéric *et al.* Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index. *Journal of Catalysis*, v. 264, n. 1, p. 11–14, 2009.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, Bozhi *et al.* Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. *Chemical Communications*, v. 2, n. 11, p. 1186–1187, 2002.

TOKTAREV, A. V.; MALYSHEVA, L. V.; PAUKSHTIS, E. A. Effect of thermal treatment conditions on the acid properties of zeolite Beta. *Kinetics and Catalysis*, v. 51, n. 2, p. 318–324, 2010.

Furandicarboxylic Acid Market. **Transparency Market Research**, 2018. Disponível em:< https://www.transparencymarketresearch.com/sample/sample.php?flag=B&rep_id=2014>. Acesso em 22/05/2021.

TREPS, Laureline *et al.* Spectroscopic Expression of the External Surface Sites of H-ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 3, p. 2163–2181, 2021.

TSYGANENKO, A. A.; FILIMONOV, V. N. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. *Journal of Molecular Structure*, v. 19, n. 2, p. 579–589, 1973.

UPTON, Brianna M.; KASKO, Andrea M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 2016.

VAN BOKHOVEN, Jeroen A.; VAN DER EERDEN, Ad M.J.; KONINGSBERGER, Diek

- C. Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ x-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: Flexibility of aluminum coordinations in zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 24, p. 7435–7442, 2003.
- VAN DER GRAAFF, W.N.P.; PIDKO, E.A.; HENSEN, E.J.M. Zeolite catalysis for biomass conversion. *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*. [S.l.: s.n.], 2015. p. 347–372.
- VAN DER GRAAFF, William N.P. *et al.* Influence of pore topology on synthesis and reactivity of Sn-modified zeolite catalysts for carbohydrate conversions. *Catalysis Science and Technology*, v. 7, n. 14, p. 3151–3162, 2017.
- VAN KONINGSVELD, H.; JANSEN, J.C.; VAN BEKKUM, H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. *Zeolites*, v. 10, n. 4, p. 235–242, 1990.
- VEGA-VILA, Juan Carlos; HARRIS, James W.; GOUNDER, Rajamani. Controlled insertion of tin atoms into zeolite framework vacancies and consequences for glucose isomerization catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 344, p. 108–120, 2016.
- VERBOEKEND, Danny; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. *Catalysis Science and Technology*, v. 1, n. 6, p. 879–890, 2011.
- VILLAVERDE, María M.; GARETTO, Teresita F.; MARCHI, Alberto J. Liquid-phase transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Cu-Mg-Al catalysts. *Catalysis Communications*, v. 58, p. 6–10, 2015.
- VOGT, Eelco T C *et al.* Chapter Two - Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion. In: JENTOFT, Friederike C. *Advances in Catalysis*. [S.l.]: Academic Press, 2015. v. 58. p. 143–314.
- VOLYNETS, Bohdan; EIN-MOZAFFARI, Farhad; DAHMAN, Yaser. Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Processing and Synthesis*, v. 6, n. 1, p. 1–22, 2017.
- WANG, Dong; ASTRUC, Didier. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 13, p. 6621–6686, 2015.
- WANG, Jie; JAENICKE, Stephan; CHUAH, Gaik-Khuan. Zirconium–Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to γ -valerolactone via Meerwein–Ponndorf–Verley reduction. *RSC Advances*, v. 4, n. 26, p. 13481–13489, 12 fev. 2014.
- WANG, Ruoqing *et al.* Selective conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid by SO₃H-containing silica nanoflower in GVL/H₂O system. *Renewable Energy*, v. 171, p. 124–132, 2021.
- WANG, Yantao *et al.* Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural. *Catalysts*, v. 9, n. 10, p. 796, 24 set. 2019.
- WEI, Junnan *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over tunable Zr-based bimetallic

catalysts. *Catalysis Science and Technology*, v. 8, n. 17, p. 4474–4484, 2018.

WEINGARTEN, Ronen; CONNER, Wm. Curt; HUBER, George W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 6, p. 7559, 2012.

WEINGARTEN, Ronen *et al.* Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 304, p. 123–134, 2013.

WEITKAMP, Jens; HUNGER, Michael. Chapter 22 - Acid and Base Catalysis on Zeolites. In: ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; SCHÜTH, Ferdi; VAN BEKKUM, Herman. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Introduction to Zeolite Science and Practice. [S.l.]: Elsevier, 2007. v. 168. p. 787–835.

WERPY, T; PETERSEN, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas / U.S. Department of Energy*. 2004.

WRIGHT, Paul A; PEARCE, Gordon M. Structural Chemistry of Zeolites. In: ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; ZONES, Stacey. *Zeolites and Catalysis*. 1^a ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 171–207.

WU, Jing *et al.* Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu-Ca/SiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*, v. 6, n. 9, p. 633–637, 2005.

XIAO, Feng-Shou; MENG, Xiangju. Zeolites with Hierarchically Porous Structure: Mesoporous Zeolites. In: SU, Bao-Lian; SANCHEZ, Clément; YANG, Xiao-Yu. *Hierarchically Structured Porous Materials*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p. 435–455.

XIN, Shaohui *et al.* The acidic nature of “NMR-invisible” tri-coordinated framework aluminum species in zeolites. *Chemical Science*, v. 10, n. 43, p. 10159–10169, 2019.

YA’AINI, Nazlina; AMIN, Nor Aishah Saidina; ASMADI, Mohd. Optimization of levulinic acid from lignocellulosic biomass using a new hybrid catalyst. *Bioresource Technology*, v. 116, p. 58–65, 2012.

YAN, Kai *et al.* Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 179, p. 292–304, 2015.

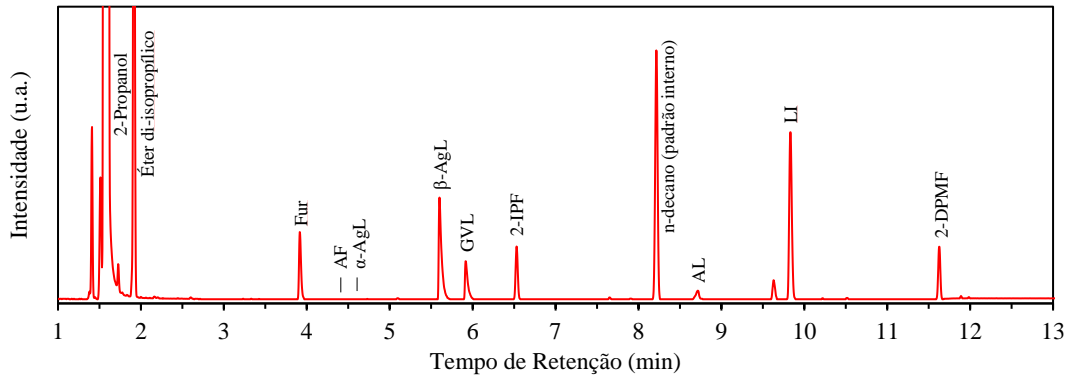
YAN, Kai *et al.* Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 986–997, 2015.

YANG, Gang; PIDKO, Evgeny A.; HENSEN, Emiel J.M. Structure, stability, and lewis acidity of mono and double Ti, Zr, and Sn framework substitutions in BEA zeolites: A periodic density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 8, p. 3976–3986, 2013.

- YANG, Gang; ZHOU, Lijun; HAN, Xiuwen. Lewis and Brønsted acidic sites in M^{4+} -doped zeolites (M = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb) as well as interactions with probe molecules: A DFT study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 363–364, p. 371–379, 2012.
- ZAKZESKI, Joseph *et al.* The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.
- ZECCHINA, A. *et al.* Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, n. 19, p. 2959–2969, 1992.
- ZHANG, Bo *et al.* Meerwein-Ponndorf-Verley reaction of acetophenone over ZrO_2 - La_2O_3 /MCM-41: Influence of loading order of ZrO_2 and La_2O_3 . *Catalysis Communications*, v. 92, p. 46–50, 2017.
- ZHANG, Hongwei *et al.* A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis*, v. 375, p. 56–67, 2019.
- ZHANG, Jun *et al.* Selective Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol on Zr-Containing Catalysts Using Lower Alcohols as Hydrogen Donors. *ACS Omega*, v. 3, n. 6, p. 6206–6216, 2018.
- ZHANG, Junhua *et al.* Highly Selective Conversion of Furfural to Furfural Alcohol or Levulinate Ester in One Pot over ZrO_2 @SBA-15 and Its Kinetic Behavior. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 8, n. 14, p. 5584–5594, 2020.
- ZHANG, Yu *et al.* *Hydrogen Transfer Reaction as an Alternative Reductive Process for the Valorization of Biomass-Derived Building Blocks*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier B.V., 2019. v. 178.
- ZHENG, Shourong *et al.* Influence of Surface Modification on the Acid Site Distribution of HZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 37, p. 9552–9558, 2002.
- ZHOU, Chun Hui *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 11, p. 5588–5617, 2011.
- ZHU, Shanhuai *et al.* Integrated Conversion of Hemicellulose and Furfural into γ -Valerolactone over Au/ ZrO_2 Catalyst Combined with ZSM-5. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 3, p. 2035–2042, 2016.
- ZHU, Shanhuai *et al.* One-pot conversion of furfural to alkyl levulinate over bifunctional Au- $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ without external H_2 . *Green Chemistry*, v. 18, n. 20, p. 5667–5675, 2016.
- ZHU, Zhiguo *et al.* Sn-Beta zeolite derived from a precursor synthesized via an organotemplate-free route as efficient Lewis acid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 556, n. January, p. 52–63, 2018.

Apêndice

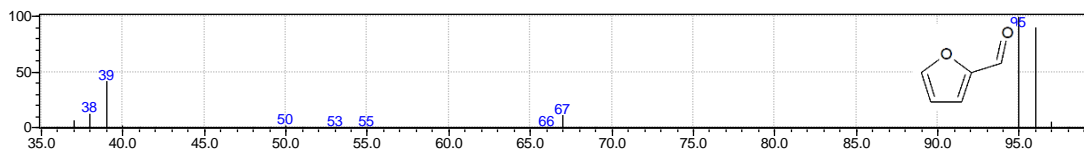
Figura A-1: Cromatograma típico de uma mistura reacional.



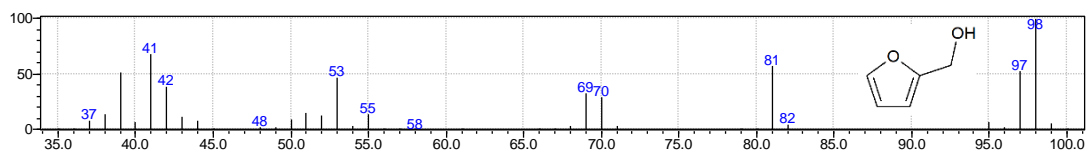
Fonte: Acervo pessoal.

Figura A-2: Espectros de massa (Intensidade relativa x m/z) de compostos identificados na mistura reacional e do padrão interno (n-decano).

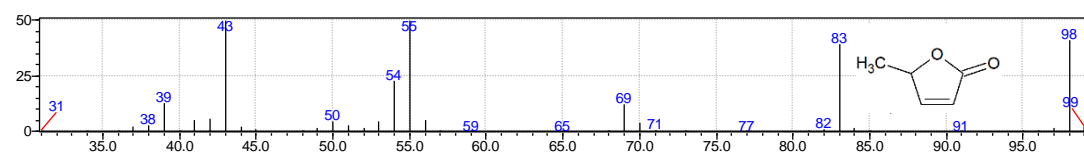
Furfural



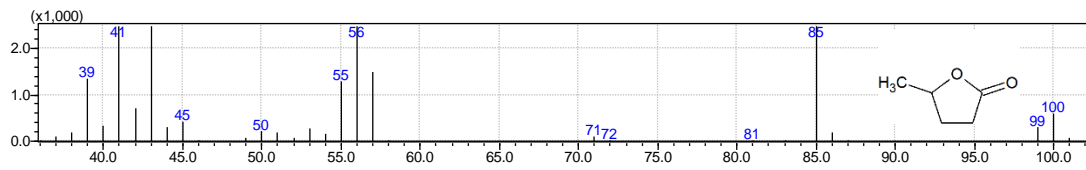
Álcool furfurílico



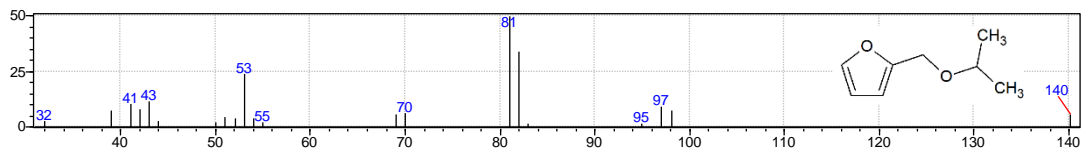
B-angélica lactona



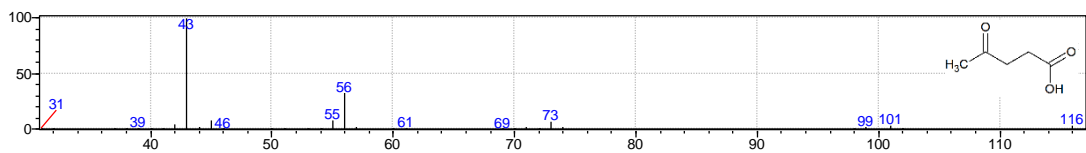
Γ-valerolactona



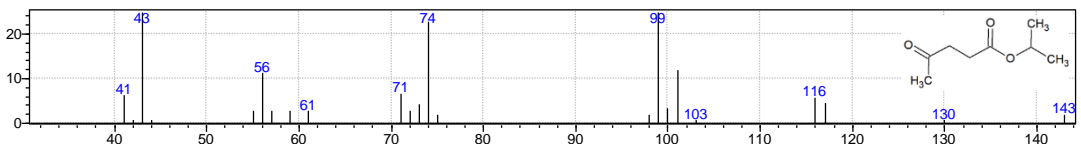
2-(isopropoximetil)furano



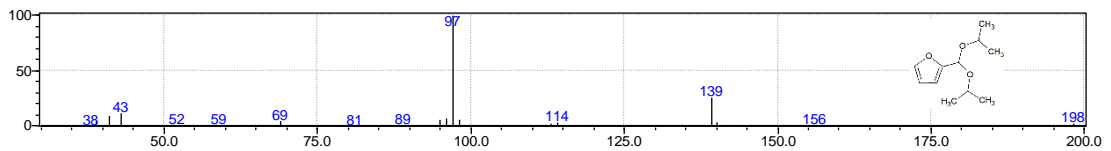
Ácido levulínico



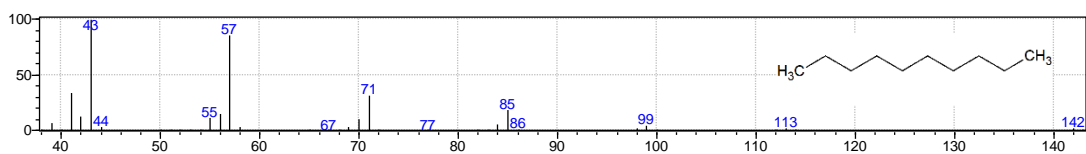
Levulinato de isopropila



2-(di-isopropoximetil)furano



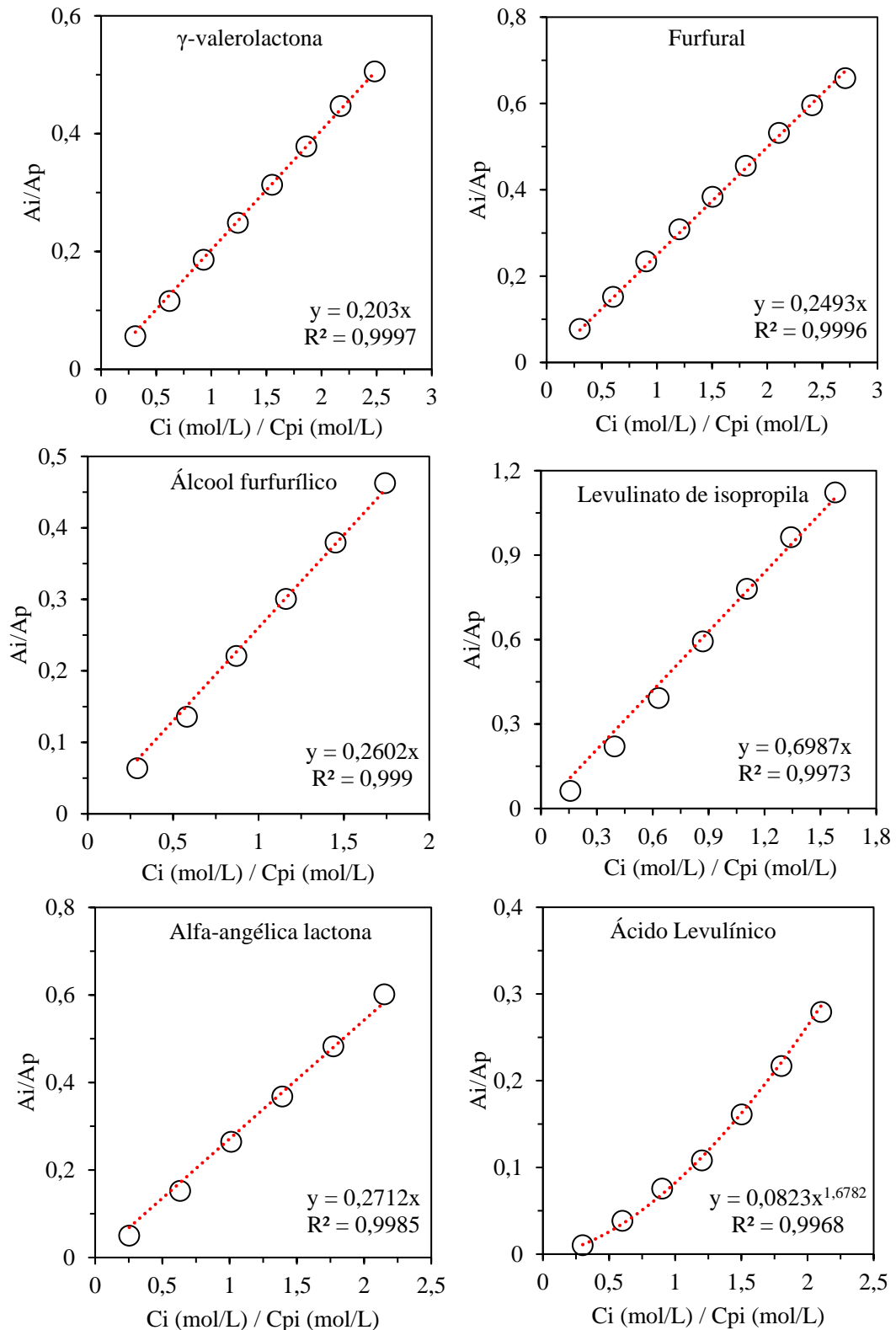
n-Decano (Padrão interno)



Fonte: Acervo pessoal.

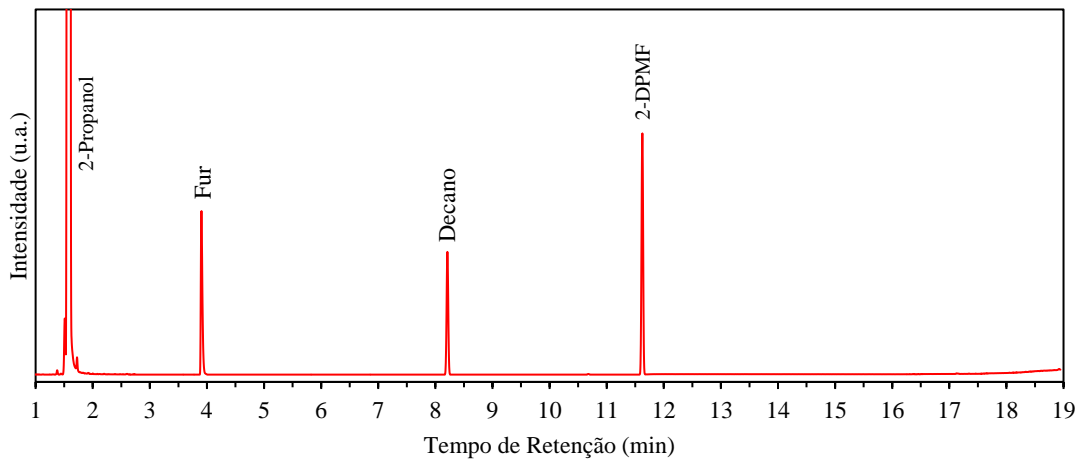
Curva Analítica

Figura A-3: Curvas analíticas (concentração em mmol/L) para o furfural, álcool furfurílico, γ -valerolactona e ácido levulínico. Decano foi usado como padrão interno (pi).



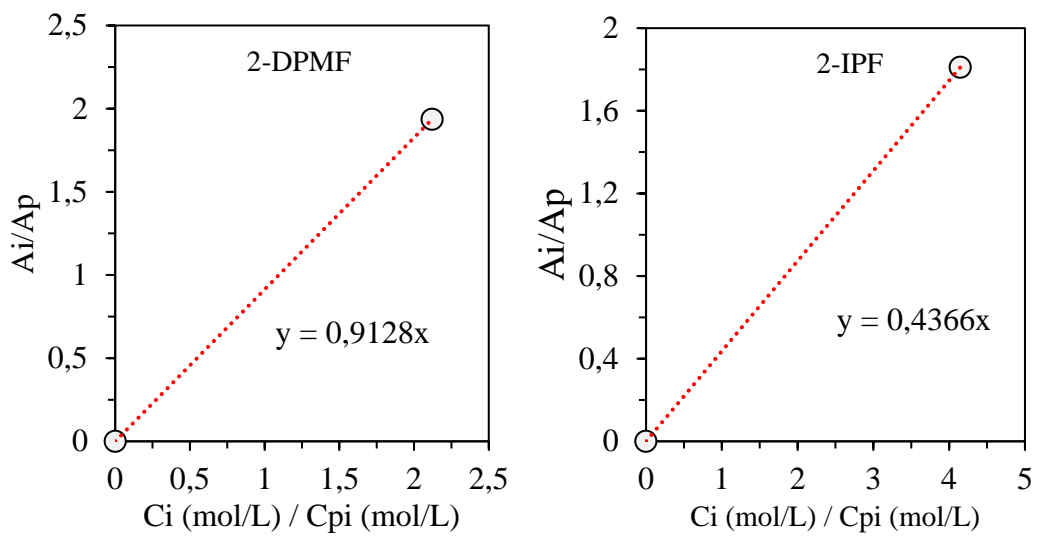
Fonte: Acervo pessoal.

Figura A-4: Cromatograma da mistura reacional contendo o Fur, 2-DPMF e o padrão interno.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura A-5: Fatores de resposta para o acetal 2-DPMF e do éter 2-IPF estimados a partir de balanço de massa. Decano foi usado como padrão interno (pi).



Fonte: Acervo pessoal.