

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

IGOR MARAFON RODEGHERI

CONTROLE DA RELAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS E
BRØNSTED PELA INCORPORAÇÃO DE Sn EM ZEÓLITAS Y -
EFEITO NA SELETIVIDADE A PRODUTOS DURANTE A
CONVERSÃO *ONE-POT* DE FURFURAL

SÃO CARLOS-SP

2021

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

IGOR MARAFON RODEGHERI

CONTROLE DA RELAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS E
BRØNSTED PELA INCORPORAÇÃO DE Sn EM ZEÓLITAS Y -
EFEITO NA SELETIVIDADE A PRODUTOS DURANTE A
CONVERSÃO *ONE-POT* DE FURFURAL

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

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 Dissertação de Mestrado do candidato Igor Marafon Rodegheri, realizada em 25/02/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Profa. Dra. Patricia Moreira Lima (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.

Agradecimentos:

Aos meus familiares, mãe Gladis, pai Julcemar, irmão Thales, avó There, cunhada Carlisa e sobrinha e afilhada Carolina, que sempre são o ponto de equilíbrio, carinho e amor em qualquer momento da vida.

Aos amigos feitos através da jornada do mestrado, sempre proporcionando momentos de leveza e alegria, mesmo todos nós atravessando por períodos de dificuldade através de toda a experiência do mestrado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À orientação do Prof. Dr Ernesto, que proporcionou a realização e desenvolvimento dessa pesquisa de forma plena no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPQMAE).

À banca participante no exame de qualificação do mestrado, Dra. Kele Carvalho, Prof. Dr. Ricardo Schwab, pelas considerações e contribuições que proporcionaram um melhor desenvolvimento do trabalho para a defesa.

Aos colegas de laboratório, Vinícius, Rafael, Ricardo, Domingos Sérgio, Diógenes, Monize, Jonas, Rafael Luiz, Carlos Eduardo, Juliana, Deise e Iago. Cada um contribuiu e me orientou para meu desenvolvimento como pesquisador nessa época de mestrado.

Destaco esse agradecimento a William Castelblanco, que me ajudou imensamente nessa trajetória, sempre com bom humor e competência sem precedentes.

A Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química e ao CPQMAE, pela excelente infraestrutura disponibilizada.

A vida é uma sucessiva sucessão de sucessos e insucessos que se sucedem sucessivamente sem cessar. (conversa aleatória em meados de 2010, Ensino Médio)

RESUMO

A busca por matérias primas bioderivadas, como fonte alternativa a derivados de combustíveis fósseis para a produção de intermediários e compostos químicos, apresenta-se cada vez mais como alvo de pesquisas na área da catálise e indústria química. Nesse contexto, a conversão de furfural bioderivado vem ganhando destaque através de reações em série em um único reator (*one-pot*). Dessa forma, o furfural pode ser convertido em moléculas plataforma de maior valor agregado, como o álcool furfurílico (FA), ácido levulínico (LA), angélica-lactona (AL), ésteres levulinato e γ -valerolactona (GVL), através do mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Essa reação surge hoje como uma rota mais verde desses compostos, cuja rota de produção atual envolve catalisadores contendo metais nobres e uso de altas pressões de H_2 . No mecanismo MPV, os catalisadores devem possuir simultaneamente sítios ácidos de Lewis (L) e de Brønsted (B), com a relação entre esses sítios podendo ser ajustada para favorecer uma rota de reação particular e formar o produto de interesse. Dessa forma, zeólitas ácidas podem ser projetadas para atender adequadamente essas propriedades pelo controle da relação entre sítios de L e B via tratamentos pós-síntese, como desaluminização e posterior incorporação de cátions tetravalentes nas vacâncias de alumínio. Dentre as zeólitas que podem ser aplicadas nessa reação, a zeólita Y, consolidada em aplicações industriais, se apresenta como potencial catalisador para a conversão de furfural. Assim, este trabalho teve por objetivo a preparação e modificação de zeólitas Y ácidas, de forma a controlar a relação entre sítios B e L, pela incorporação em fase líquida de átomos de estanho (Sn) na sua estrutura (*grafting*), em vacâncias de átomos de alumínio geradas por desaluminização hidrotérmica. As zeólitas foram caracterizadas por DRX, fisissorção de nitrogênio, TPD- NH_3 , FTIR e DRS-UV/Vis. A conversão de furfural foi realizada a 120 °C, sob pressão atmosférica durante 24 h e o rendimento e a seletividade a produtos foram obtidos via análises por CG-MS. Os resultados mostraram a ocorrência de um gradual decréscimo da relação B/L, conforme se aumentou o tempo de desaluminização. Após a incorporação de Sn, essa relação foi alterada em função da carga desse elemento adicionada no tratamento. Resultados da conversão de furfural sobre as zeólitas Y estudadas mostraram seletividades inferiores a 5% aos compostos de interesse, mesmo em valores altos de conversão (>70%), entretanto, verificou-se uma tendência de aumento desses valores com a diminuição da relação de sítios ácidos B/L. Assim, para se aumentar os níveis de rendimento e seletividade aos produtos mencionados, devem se aprofundar as modificações aplicadas de forma a obter zeólitas Y com relações de sítios ácidos B/L, inferiores às obtidas neste trabalho.

Palavras-chave: Furfural, zeólita Y, desaluminização, incorporação de estanho, sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

ABSTRACT

In the last years, in the production of chemicals or intermediates, the use of bioderived feedstocks as alternative sources to those derived from fossil fuels, has progressively increased. In this context, the conversion of bioderived furfural has gained much attention, through cascade reactions in a single reactor (one-pot). From this strategy, furfural can be converted in morer value-added platform molecules such as furfuryl alcohol (FA), levulinic acid (LA), angelica-lactones (AL), levulinate esters, and γ -valerolactone (GVL) through the Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mechanism. In comparison with their current commercial production, which involves noble metal catalysts and high pressurized H_2 , this approach emerges as a greener procedure. To achieve that purpose, the MPV-catalysts must contain simultaneously Lewis (L) and Brønsted (B) acid sites. The necessary L/B acidic ratio can be adjusted in order to favour one particular reaction path to produce a desirable product. Therefore, acid zeolites can be modified to adequately fit these acid properties through the control of the B/L acidic ratio applying post synthesis treatments such as dealumination and tetravalent cations incorporation in aluminum (Al) vacancies. Among zeolites that can be applied to this objective, zeolite Y, already consolidated in industrial applications, is presented as a potential catalyst for furfural conversion. Thus, this work had the aim to prepare and modify acid Y zeolites, in a way that the B/L acidic ratio is controlled by the incorporation of tin (Sn) atoms by grafting in Al vacancies generated by steam dealumination. The zeolite Y samples were characterized by XRD, nitrogen physisorption, NH_3 -TPD, FTIR and DRS-UV/Vis. The furfural conversion was performed at 120 °C under atmospheric pressure during 24 h, and the yield and selectivity to products were obtained from data of GC-MS analyses. The results showed the occurrence of a gradual decrease of the B/L acidic ratio as the dealumination time was increased. After Sn grafting, the B/L ratio was modified as a function of the added Sn precursor during the treatment. Results from the furfural conversion over the studied Y zeolites showed selectivity values for the mentioned desired products lower than 5%, even at high conversion levels (>70). However, it was verified an increase of these selectivity values with a decrease of the L/B acidic ratio. Therefore, to increase the yield and selectivity to those desired products, must be applied deeper modifications, in the way to reach lower L/B acidic ratios than those obtained in this work.

Keywords: Furfural, zeolite Y, dealumination, tin grafting, Lewis and Brønsted acid sites.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	18
FIGURA 2: Moléculas isômeras da angélica-lactona	21
FIGURA 3: Estrutura das moléculas plataforma derivadas da biomassa lignocelulósica	22
FIGURA 4: Exemplos de unidades secundárias estruturais das zeólitas	23
FIGURA 5: Arranjo cristalino faujasita	24
FIGURA 6: Estrutura da zeólita Y	25
FIGURA 7: Difratoograma de zeólitas H-Y e Fe-H-Y	26
FIGURA 8: Difratoograma de zeólitas USY e Zr-USY.....	27
FIGURA 9:Exemplo de isoterma de fisissorção de N ₂ para zeólitas Y	28
FIGURA 10: Imagens de TEM de zeólitas Y.....	29
FIGURA 11: Formação da USY via desaluminização a vapor	31
FIGURA 12: Representação dos sítios ácidos em zeólitas.....	33
FIGURA 13: Perfis de acidez das zeólitas ZSM5 e Y protônicas.....	34
FIGURA 14: Efeito da razão Si/Al na acidez de zeólitas Y.....	35
FIGURA 15: Efeito da incorporação de cátions na acidez de zeólitas Y.....	36
FIGURA 16: Espectro na região do infravermelho de zeólita Y desaluminizada.....	38
FIGURA 17: Espectro na região do infravermelho de uma zeólita Y com Zr incorporado	38
FIGURA 18: Espectro de ²⁷ Al-RMN normalizado das zeólitas USY, USY desaluminizada e USY incorporada com Zr.....	40
FIGURA 19: Espectro UV/Vis Variando a quantidade de Sn incorporado em zeólitas beta	41
FIGURA 20: Esquema reacional da conversão <i>one-pot</i> De furfural a produtos	42
FIGURA 21: Difratoogramas de raios X das zeólitas Y precursora e desaluminizadas ..	54
FIGURA 22: Isotermas de fisissorção de N ₂ das zeólitas Y	56
FIGURA 23: Distribuição do tamanho dos poros das zeólitas Y.....	57
FIGURA 24: Espectros FTIR das amostras de zeólitas Y na região das hidroxilas	59
FIGURA 25: Espectros FTIR na região das hidroxilas obtido da literatura	59
FIGURA 26:Espectros FTIR com piridina adsorvida das zeólitas Y.....	61
FIGURA 27: Esquema hipotético da presença de acidez de brønsted em zeólitas Y sódicas	63

FIGURA 28: Gráfico de TPD da amostra NaY.....	65
FIGURA 29: Gráfico de TPD da amostra D-HUSY _{2,5} (3).....	65
FIGURA 30: Gráfico de TPD da amostra D-HUSY _{2,5} (5).....	66
FIGURA 31: Gráfico de TPD da amostra D-HUSY _{2,5} (8).....	66
FIGURA 32: Padrão de DRX das zeólitas Y antes e após lixiviação ácida com ácido oxálico 0,25 mol/L por 8 h	69
FIGURA 33: Padrão de DRX das zeólitas Y antes e após lixiviação ácida com ácido oxálico 0,1 mol/L por 4 horas.....	70
FIGURA 34:Difratogramas de raios X das zeólitas Y modificadas por lixiviação ácida e com Sn incorporado.....	71
FIGURA 35: Difratoograma de raios X do óxido de estanho.....	71
FIGURA 36:Espectro UV/Vis da amostra com maior teor de Sn incorporado.....	72
FIGURA 37: Espectro UV/VIs da amostra com menor teor de Sn incorporado	73
FIGURA 38:Espectros FTIR com piridina adsorvida das amostras com Sn incorporado	74
FIGURA 39: Conversão de furfural após 24 h a 120 °C	75
FIGURA 40: Rendimento a angélica lactona e ao levulinato de n-butila após 24 h a 120 °C	76
FIGURA 41: Seletividade a angélica lactona e levulinato de n-butila após 24 h a 120 °C	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Zeólitas e zeotipos aplicados na valorização de moléculas plataforma bioderivadas.....	43
Tabela 2: Zeólitas Y aplicadas como catalisadores heterogêneos.....	46
Tabela 3: Condições operacionais estabelecidas na análise cromatográfica.....	53
Tabela 4: Propriedades texturais das zeólitas Y precursora e desaluminizadas.....	57
Tabela 5: Quantificação da acidez de L e B das zeólitas Y precursora e desaluminizadas.....	63
Tabela 6: Quantificação de NH ₃ desorvida nas amostras de zeólitas Y precursora e desaluminizadas.....	67
Tabela 7: Quantificação da acidez de L e B nas amostras contendo Sn incorporado....	74
Tabela 8: Tempos de retenção dos reagentes e produtos identificados na reação.....	89

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

FUR – furfural (furfural)

FA – lcool furfurílico (furfuryl alcohol)

LA – cido levulínico (levulinic acid)

AL – angélica-lactona (angélica lactone)

GVL - γ -valerolactona (γ -valerolactone)

BL – levulinato de n-butila (n-butyl levulinate)

MPV - reação Meerwein-Ponndorf-Vorley

FAU – Faujasita (faujasite)

USY – Zeólita Y ultra estável (ultra-stable zeolite Y)

DAL – desaluminização (dealumination)

DRX – Difractometria de raios-X (X-ray diffraction)

TPD – Dessorção a temperatura programada (Temperature Programmed desorption)

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (Transmission electronic microscopy)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
(Infrared Spectroscopy with Fourier transform)

DRS UV/Vis – Espectroscopia por refletância difusa no Ultravioleta Visível (UV/Vis
diffuse reflectance spectroscopy)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	18
3.2	VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	19
3.2.1	Reação de Meerwein-Ponndorf-Vorley (MPV)	19
3.3	PRODUTOS DERIVADOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA (MOLÉCULAS PLATAFORMA)	19
3.3.1	Furfural (FUR)	19
3.3.2	Álcool Furfurílico (FA)	20
3.3.3	Ácido Levulínico (LA) e ésteres levulinato	20
3.3.4	Angélica Lactona (AL)	21
3.3.5	γ-valerolactona (GVL)	21
3.4	ZEÓLITAS	23
3.4.1	Zeólita Y (FAU)	24
3.5	TRATAMENTOS PÓS-SÍNTESE EM ZEÓLITAS Y	29
3.5.1	Troca iônica	29
3.5.2	Desaluminização	30
3.5.3	Incorporação de Cátions	32
3.6	SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS	32
3.7	CONVERSÃO <i>ONE-POT</i> DE FURFURAL A PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO	41
3.7.1	Catalisadores a base de zeólitas Y	45
4	MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1	ZEÓLITA PRECURSORA	48
4.2	TROCA IÔNICA E DESALUMINIZAÇÃO	48
4.3	INCORPORAÇÃO DE ESTANHO	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO	49
4.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	52
4.5.1	Análises Cromatográficas	52

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS USY	54
5.1.1	Estrutura cristalina	54
5.1.2	Propriedades texturais	55
5.1.3	Propriedades ácidas – Quantidade, natureza e força dos sítios ácidos	
	58	
5.1.3.1	Região das hidroxilas	58
5.1.3.2	Espectros de infravermelho após adsorção de piridina	61
5.2	PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS Y INCORPORADAS COM ESTANHO	68
5.2.1	Efeito da lixiviação ácida na cristalinidade das zeólitas Y	68
5.2.2	Análise de DRX e DRS UV/Vis nas zeólitas incorporadas com Sn	70
5.2.3	Efeito do teor de Sn na acidez das zeólitas Y	73
5.3	ATIVIDADE CATALÍTICA	75
5.3.1	Conversão <i>one-pot</i> de furfural	75
5.3.2	Efeito no rendimento e seletividade a produtos	76
6	CONCLUSÃO	79
6.1	TRABALHOS FUTUROS	80
7	REFERÊNCIAS	81
8	APÊNDICE	88
8.1	Corridas cromatográficas	88
8.2	Padrões cromatográficos e cromatogramas	91

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos químicos eficientes, do ponto de vista energético e econômico, para a produção de combustíveis e compostos químicos bioderivados, tem crescido cada vez mais em pesquisas na área da catálise e também na indústria química. Essa busca é resultado da combinação de alguns fatores, como o acentuado aumento na demanda desse tipo de processo devido ao crescimento populacional global, à diminuição, limitação ou desvantagem dos recursos fósseis serem não renováveis, à variação no preço, aliado também a questões políticas (segurança energética) e de meio ambiente (emissões de CO₂ e aquecimento global) (MARISCAL et al., 2016).

Alguns exemplos de recursos verdes usados em substituição aos combustíveis de origem fóssil são: energia solar, geotérmica, eólica, biomassa, etc. A biomassa, sobretudo, encontra-se abundantemente disponível e é um dos recursos mais bem distribuídos pelo planeta. Além do viés de aplicação como fonte de energia, esse recurso é renovável, e também o único que contém átomos de carbono que podem ser convertidos em compostos químicos e combustíveis. Sua conversão para produtos de maior valor agregado tem sido perseguida por indústrias farmacêuticas e de química fina com a finalidade de tornar seus processos de produção mais sustentáveis, atendendo, assim os princípios da química verde (PEELA, 2019).

O sucesso da aplicação dos princípios da química verde, tanto no âmbito acadêmico quanto na indústria, é eminente, e está relacionado com o desenvolvimento de processos mais eficientes, limpos e seguros. Nesse contexto, a catálise desempenha um papel importante para seu desenvolvimento e implementação na indústria, já que seus avanços tornaram possível a substituição de metodologias ultrapassadas que eram baseadas puramente em estequiometria, para estratégias mais sustentáveis (SHELDON, ARENDS, HANEFELD., 2007; LIMA et al., 2018).

Uma abordagem emergente que passa por um período intensivo de pesquisa, envolve a valorização em fase líquida de moléculas plataforma, que são obtidas através da separação da lignocelulose em celulose, hemicelulose e lignina (CLIMENT, CORMA, IBORRA, 2014; PADOVAN, AL-NAYILI, HAMMOND. 2017). Neste contexto, o furfural (FUR) tem ganhado ênfase como um dos produtos derivados da biomassa de maior potencial para a síntese de moléculas outras moléculas de maior valor agregado, sendo identificado como um composto chave entre os produzidos nas biorrefinarias

lignocelulósicas. O FUR pode ser produzido a partir de recursos agrícolas renováveis como resíduos da colheita de alimentos e resíduos de madeira. Sua síntese a partir de materiais advindos de recursos fósseis (e.g., via oxidação catalítica de 1,3 dienos), não é economicamente competitiva, o que pode estimular sua obtenção a partir de recursos naturais (BOZELL; PETERSEN., 2010; MARISCAL et al., 2016).

Atualmente, o FUR é utilizado como matéria prima para a produção de álcool furfurílico e outros compostos heterocíclicos oxigenados de 5 carbonos (furano, metil-furano, furfurilamina, ácido furoico, etc). Produtos possuindo maior valor agregado derivados do FUR, como o álcool furfurílico (FA), ácido levulínico (LA), angélica-lactona (AL), ésteres levulinato e a γ -valerolactona (GVL), são vistos como moléculas plataforma de interesse para produção em larga escala. Essas moléculas podem ser usadas de maneira versátil para a produção de vários combustíveis e produtos, como diesel, aditivos de combustíveis, fragrâncias etc. (ALONSO et al., 2013; YAN et al., 2015; WINOTO et al., 2016).

A GVL, em particular, é gerada após a ocorrência de uma série de reações em cascata, começando pela hidrogenação de FUR em intermediários e subsequente ciclofuncionalização do ácido levulínico (LA) ou seus ésteres, resultando na GVL (LI et al., 2016; WANG et al., 2017; LI et al., 2017; YAN et al., 2017). Atualmente, existem duas estratégias sendo estudadas para a produção de intermediários e da GVL. Elas consistem na hidrogenação direta do FUR com gás hidrogênio (H_2) e hidrogenação por transferência catalítica (CTH) (OSATIASHTANI, LEE, WILSON., 2017).

Os riscos associados ao uso de H_2 , a necessidade de manter a pressão do meio reacional na ordem de 30 a 40 bar e, o uso de catalisadores contendo metais nobres (Ru, Pd, Pt), resulta num processo de considerável alto custo para a hidrogenação da biomassa (CAO et al., 2017; MOLLETI et al., 2018; HE^a et al., 2018; ZHANG et al., 2018; HE^b et al., 2018; ROJAS-BUZO et al., 2018). Para tanto, a utilização de álcoois como doadores de H, tem tornado seu uso mais atrativo para essa reação através da CTH, devido ao menor preço de mercado, não corrosividade, melhores propriedades físicas e a capacidade de atuar como solvente da própria reação (GILKEY et al., 2016; TANG et al., 2017; HE et al., 2019).

Além do mais, com o intuito de diminuir custos e ao mesmo tempo aumentar a sustentabilidade do processo, o desenvolvimento de catalisadores sólidos para valorização da biomassa lignocelulósica se tornou um parâmetro importante na pesquisa na área de catálise nos últimos anos. Dentro dessa área, as zeólitas têm recebido maior

atenção, por conta da possibilidade de se dispor de vários tipos de estrutura a ser estáveis química e termicamente, permitindo direcionar a seletividade em reações catalíticas e serem suscetíveis a modificações, assim permitindo a introdução de mesoporosidade ou a substituição isomórfica de outros metais nas sua estrutura cristalina, dentre outras, as que interferem na atividade catalítica. Para isso, a compreensão dos arranjos dos átomos na estrutura da zeólita é um fator chave para entender o porquê e como o material funciona, e de como melhorar suas propriedades, como cristalinidade, volume de poros, identificação e quantificação dos sítios ácidos e, também, o desempenho visando a reação e o produto desejado (MIKA, CSÉFALVAY, NÉMETH., 2017, ČEJKA; MORRIS; NACHTIGAL, 2017; LIMA et al., 2018).

Por exemplo Winoto et al. (2016), utilizaram a zeólita Beta incorporada com Sn e 2-butanol como doador de prótons, obtendo 60% de rendimento a GVL a 180°C durante 24 h. Hernandez et al. (2016) utilizaram, também, uma zeólita Beta, entretanto com incorporação de Zr. Na conversão *one-pot* da xilose a GVL durante 48h a 190°C, esses autores, utilizando isopropanol como doador de H, obtiveram um rendimento a GVL de 35%. Song et al. (2017), obtiveram 95% de rendimento para GVL em 24 h a 120°C, utilizando uma zeólita Beta mesoporosa incorporada com Zr. Mais recentemente, Zhang et al. (2019), obtiveram resultados de 85% de rendimento a GVL a partir do FUR, sobre uma zeólita Y, incorporada com Zr, a 120°C, durante 5 h.

Apesar dos exemplos acima abordarem principalmente a produção de GVL, os intermediários da reação (FA, LA e AL e ésteres), são também de interesse e podem ser obtidos por essa rota (conversão *one-pot* de FUR a produtos). Nos trabalhos citados, o fator que mais influenciou no rendimento aos produtos foi a variação da quantidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis e a geração de mesoporosidade a partir de tratamentos pós síntese. Para tanto, zeólitas ácidas com presença simultânea sítios ácidos de Brønsted e Lewis, em proporções otimizadas, são indicadas como catalisadores com potencial para a valorização da biomassa lignocelulósica por meio reações em cascata (SONG et al., 2017). A zeólita Y, com consolidada aplicação na indústria (craqueamento catalítico de hidrocarbonetos), pela sua estrutura e propriedades apresenta forte potencial de aplicação como catalisador ácido, o qual não tem sido suficientemente explorado na valorização de biomassa lignocelulósica (IGLESIAS et al., 2019)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A pesquisa desta dissertação, teve como objetivo geral a obtenção de zeólitas Y por tratamentos de modificação pós-síntese, envolvendo desaluminização hidrotérmica com posterior incorporação de estanho (Sn), para serem aplicadas na conversão de furfural em sistema reacional em batelada (*one-pot*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentre os objetivos específicos de maior relevância, podem se destacar:

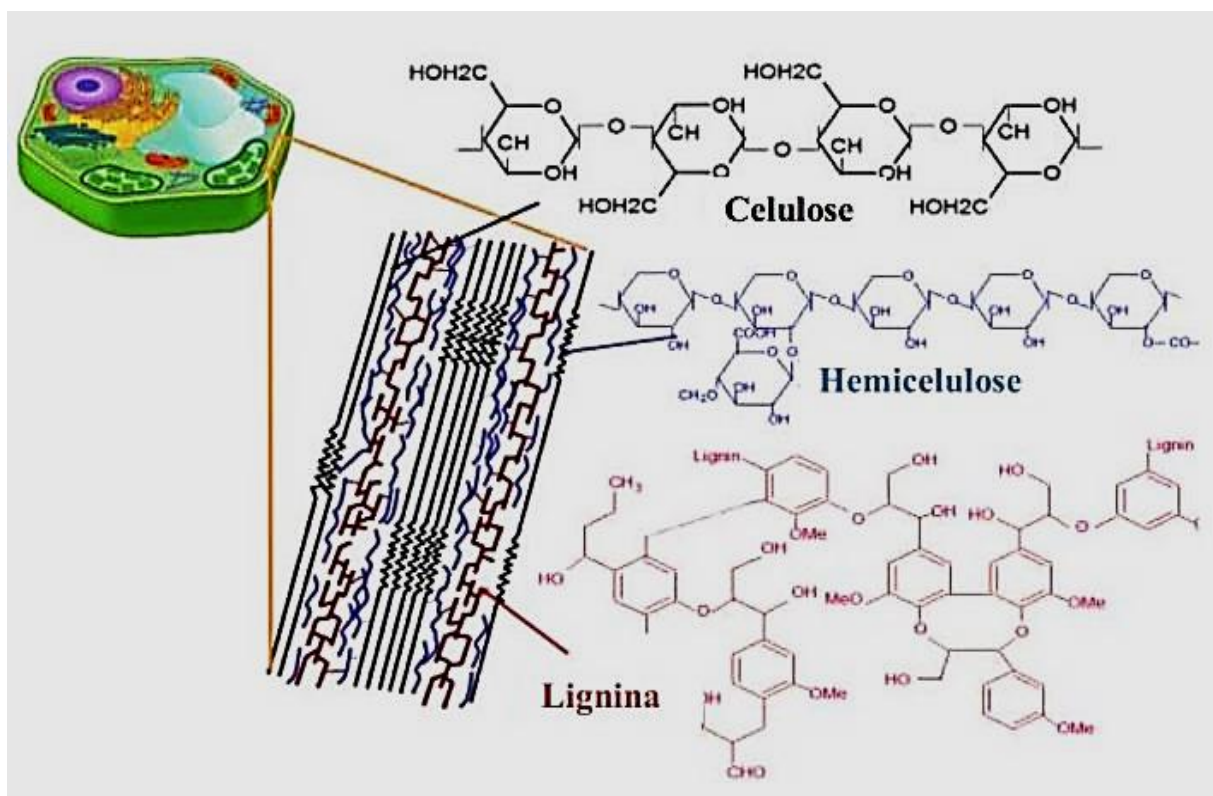
- a) Avaliação da influência do tempo de tratamento hidrotérmico na desaluminização e nas propriedades físico químicas da zeólita Y (composição, cristalinidade e propriedades texturais e ácidas);
- b) Avaliação do efeito da incorporação de Sn nas propriedades físico-químicas das zeólitas Y desaluminizadas (composição, cristalinidade e propriedades texturais e ácidas);
- c) Avaliação da atividade das zeólitas Y precursora e modificadas no rendimento e seletividade a produtos durante a conversão de furfural em reator em batelada (*one-pot*);
- d) Correlacionar os resultados de rendimento e seletividade a produtos com a relação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis das zeólitas Y avaliadas, considerando-se, também, a interferência das propriedades químicas e texturais das mesmas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é formada primariamente por três biopolímeros (celulose, hemicelulose e lignina), e constitui a maior parcela da biomassa existente, estando presente em resíduos agrícolas e madeira, por exemplo (JING et al., 2019). Destes biopolímeros, a celulose e hemicelulose podem ser despolimerizadas por enzimas ou ácidos para seus respectivos monômeros (glicose e pentoses), e então convertidos para uma larga gama de produtos químicos. A Figura 1 mostra as estruturas de cada biopolímero que constitui a lignocelulose.

Figura 1: Estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: Zampieri, 2015.

3.2 VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

3.2.1 Reação de Meerwein-Ponndorf-Vorley (MPV)

Essa reação química consiste na redução de uma cetona ou aldeído ao seu respectivo álcool. Isso ocorre através de hidrogenação da molécula, em que o hidrogênio (H) é fornecido por um álcool (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006). O uso de zeólitas como catalisadores bifuncionais permite a aplicação em reações em cascata, dentre as quais incluem, em particular, a redução de aldeídos e conversão de FUR bioderivado a intermediários e produtos de alto valor agregado (POPOVYCH et al., 2018). A reação MPV apresenta alta seletividade para a redução de ligações duplas entre carbono e oxigênio ao utilizar álcoois secundários como doadores de H (2-butanol, isopropanol, etc.) (ZHANG et al., 2016).

3.3 PRODUTOS DERIVADOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA (MOLÉCULAS PLATAFORMA)

3.3.1 Furfural (FUR)

O furfural (FUR) (2-furaldeído, furfuraldeído) é classificado como um anel furano heteroatômico com um grupo aldeído. Atualmente, o FUR é produzido exclusivamente baseado em conversões catalíticas de açúcares de 5 carbonos presente em resíduos agroindustriais e florestais (hemicelulose). Os principais produtores dessa substância são a África do Sul (20000 ton/ano), a República Dominicana (32000 ton/ano) e a China (200000 ton/ano), representando cerca de 90% da capacidade global (MARISCAL et al., 2016).

Os autores ainda mencionam que, devido ao aumento recente no número de publicações sobre FUR, estratégias estão sendo desenvolvidas para produzir FUR de maneira mais econômica e sustentável, através de processos catalíticos para a conversão da xilose (açúcar derivado da quebra enzimática biomassa) em FUR.

Além disso, o FUR pode ser convertido por vários processos catalíticos, como oxidação, hidrogenólise, descarboxilação e hidrogenação. A conversão do FUR através desses processos torna possível a obtenção de novas moléculas plataforma para a síntese

de compostos químicos de valor agregado, como o álcool Furfurílico (FA), ácido levulínico (LA) e γ -valerolactona (GVL) (LI et al., 2016).

3.3.2 Álcool Furfurílico (FA)

Essa substância, além de ser um intermediário na reação MPV (precursor do LA), pode ser usada como molécula plataforma na indústria química para a produção de resinas e polímeros (SALNIKOVA et al., 2019). Como produto derivado da biomassa, ele também é utilizado como matéria-prima alternativa aos combustíveis fósseis (CHAN et al., 2019). Aproximadamente 60-65% da produção mundial de FUR é destinada à produção de FA (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2011; PEREZ., FRAGA, 2014; LI et al., 2016).

A redução do FUR para seu álcool é realizada por hidrogenação catalítica em fase líquida utilizando um catalisador a base de cromo (Cr) (CORMA et al., 2007). Devido ao potencial carcinogênico desse catalisador, Perez e Fraga (2014) estudaram a obtenção de FA a partir da conversão *one-pot* da xilose. Para isso foi utilizado o catalisador heterogêneo zircônia sulfatada (ZrO_2-SO_4). Os autores concluíram que é possível obter valores de conversão de xilose com alta seletividade para o FA, desde que o catalisador utilizado seja bifuncional, ou seja, possua simultaneamente sítios ácidos de Lewis e de Brønsted em sua estrutura.

3.3.3 Ácido Levulínico (LA) e ésteres levulinato

Essa molécula plataforma é considerada uma das mais valiosas pelo Departamento de Energia dos EUA (U.S Department of Energy). A partir do ácido levulínico (LA) é possível produzir aditivos para plásticos, corantes, revestimentos, resinas, produtos farmacêuticos, entre outros (LI et al., 2019). Atualmente, esse composto é produzido a partir de açúcares de 5 carbonos presentes na hemicelulose via FUR ou de 6 carbonos na celulose via hidróxi-metil-furfural (HMF) (LI et al., 2016). Sua conversão pode ser feita através da hidrogenação de FUR a FA e posteriormente ao LA.

Em adição, pode ocorrer a esterificação do LA pelo álcool utilizado na reação, em conjunto com acidez do catalisador. Isso pode levar a formação de ésteres levulinato, como o levulinato de etila (etanol), isopropila (isopropanol), n-butila (butanol), etc. Essas

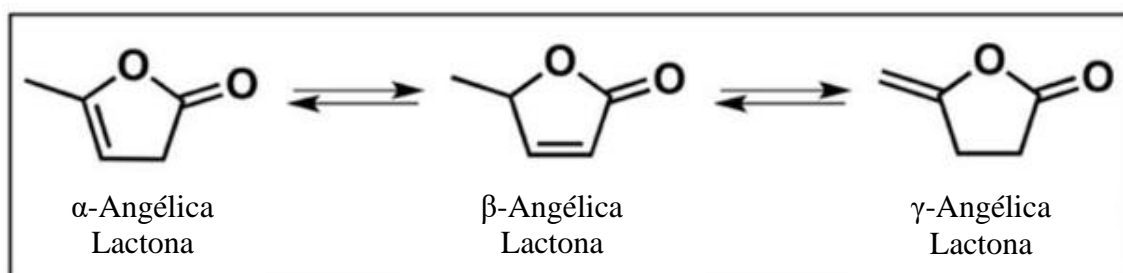
moléculas também possuem valor agregado, com aplicações voltadas para aditivos em combustíveis, perfumaria e polímeros (DÉMOLIS et al., 2014; SAH e MA, 1930).

3.3.4 Angélica Lactona (AL)

A AL possui 5 átomos de carbono e pode ser obtida a partir do ácido levulínico (LA). Essa molécula plataforma é considerada ótima para a formação de compostos orgânicos de maior tamanho, além de ser um precursor à γ -valerolactona (GVL). Suas ligações C-C podem ser agregadas de forma eficiente entre as moléculas de AL, podendo formar dímeros de AL, que podem ser precursores para a produção de alcanos C₆-C₁₀ que, após hidredesoxigenação (HDO) seletiva, se torna um combustível de alta octanagem, muito utilizado em motores a jato (LU et al., 2017). Além dessas aplicações, a AL pode exibir propriedades antimicrobianas, como mostrado nos estudos de Brodersen e Kjaer (1946) e Dal Pozzo et al., (1972) (LIMA et al., 2018).

Esse composto pode ser encontrado sob a forma de três isômeros – α , β e γ AL – nos quais são diferenciadas pela posição entre a dupla ligação C-C (Figura 2). Sua síntese pode ser realizada via catálise heterogênea, de forma que a temperatura da reação tem grande influência na seletividade do produto (α ou β - AL). Quanto maior a temperatura, maior é formação de β -AL, chegando a 96% de rendimento a β -AL a temperatura de 140°C (XIN et al., 2014).

Figura 2: Moléculas isômeras da Angélica-Lactona



Fonte: Adaptado de Lima et al., 2018.

3.3.5 γ -valerolactona (GVL)

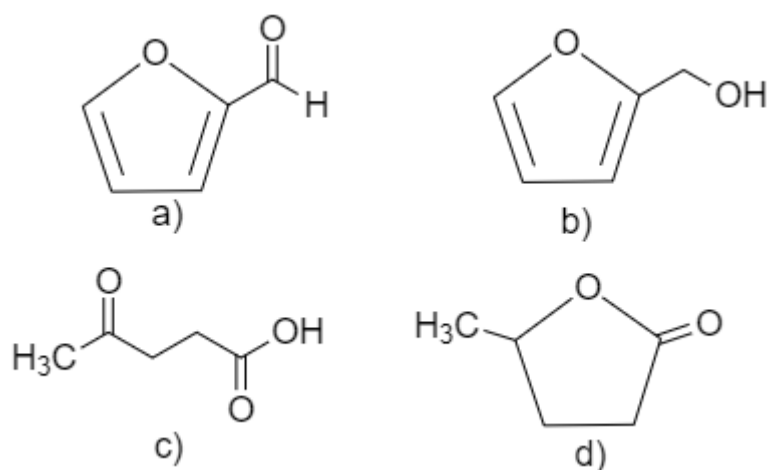
A GVL pode ser utilizada para a produção de aditivos para combustíveis, fragrâncias, monômeros para síntese de polímeros e como material precursor para a

produção de biocombustíveis. Essa molécula pode ser produzida pela hidrogenação do LA através da reação de MPV (SERRANO et al., 2018). A molécula da GVL é possui 5 carbonos organizados de forma cíclica (valero-), possuindo função orgânica éster com 5 átomos (4 carbonos e 1 oxigênio) no anel (γ - lactona). É um líquido incolor, estável em condições ambientes e com um aroma característico, além de não se degradar com o tempo, mesmo em presença de água ou oxigênio. Apesar de ser inflamável, por possuir alto ponto de ebulição (207-208°C) e baixa volatilidade, os riscos de flamabilidade são considerados baixos (ALONSO et al., 2013).

Além da conversão *one-pot* de furfural bioderivado, a GVL pode ser produzida diretamente a partir do LA. Ela pode ser formada pela perda de uma molécula de água do γ -hidroxi-valérico (intermediário instável na hidrogenação do LA) ou pela desidratação do LA para formar a angélica-lactona (AL), seguida de hidrogenação em GVL (PLEIDIS, TITIRICI., 2016). Devido ao alto custo atrelado ao uso de catalisadores heterogêneos suportados com metais nobres como Ru, Rh, Re e Pd, estudos envolvendo o uso de metais mais baratos como Ni, Cu e Sn para aplicação nos processos catalíticos de conversão de LA a GVL estão sendo realizados.

A Figura 3 mostra quatro moléculas que podem ser obtidas a partir da conversão *one-pot* do FUR com aplicação de catalisadores ácidos bifuncionas.

Figura 3: Estrutura das moléculas plataforma derivadas da biomassa lignocelulósica



a) Furfural; b) Álcool Furfurílico; c) Ácido Levulínico; d) γ - Valerolactona

Fonte: Autor

3.4 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos, conhecidas por possuir estrutura cristalina tridimensional composta por unidades básicas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$, presença de canais (microporos) com dimensões regulares, presença de carga negativa onde se encontra o alumínio tetracoordenado $[\text{AlO}_4]$, a qual é compensada por cátions orgânicos ou inorgânicos para manter a estrutura neutra (ČEJKA; MORRIS; NACHTIGAL, 2017). A rede estrutural das zeólitas contém canais intracristalinos que são ocupados por esses cátions de compensação de carga e podem ser uni, bi ou tridimensionais. Para aplicações em processos catalíticos as estruturas bi e tridimensionais são mais utilizadas (KULPRATHIPANJA, 2010).

As estruturas primárias da zeólita (tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$) são arranjados em unidades secundárias estruturais que podem formar poliedros como cubos, prismas hexagonais ou cubo-octaedros. A rede estrutural final da zeólita consiste desses arranjos secundários. Essas unidades podem ser conectadas através do compartilhamento dos vértices para formar um cubo, por exemplo (KULPRATHIPANJA, 2010). A Figura 4 representa três exemplos de formação de unidades secundárias estruturais: a) duplo anel de 4 membros; b) duplo anel de 6 membros; c) sodalita (SOD)).

Figura 4: Exemplos de unidades secundárias estruturais das zeólitas



Fonte: Kulprathipanja, 2010.

As linhas representam a ligação entre os átomos T nos vértices dos tetraedros TO_4 de Si e Al, enquanto que os átomos de oxigênio, assume-se que eles estão posicionados no centro de cada ligação entre os átomos T. Além disso, as estruturas exemplificadas acima podem ser combinadas para formar novos arranjos cristalinos. As diferentes estruturas formadas são caracterizadas quanto aos diâmetros dos poros, arranjo cristalino,

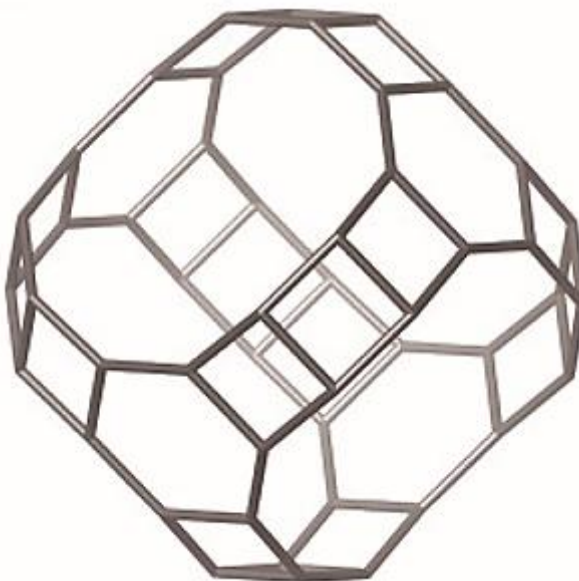
átomos extra rede, etc. Essas diferenças podem conferir propriedades características de cada zeólita (ČEJKA; MORRIS; NACHTIGAL, 2017).

As zeólitas geralmente são aplicadas em processos de separação/adsorção, troca iônica e como catalisadores heterogêneos. Nos processos catalíticos, particularmente, além de apresentar vantagens comuns aos catalisadores heterogêneos (facilidade de separação, estabilidade térmica, possibilidade de regeneração), traz vantagens econômicas e ambientais, uma vez que sua introdução na indústria permitiu a eliminação de catalisadores homogêneos baseados em ácidos minerais (H_2SO_4 e HCl) (ČEJKA; MORRIS; NACHTIGAL, 2017).

3.4.1 Zeólita Y (FAU)

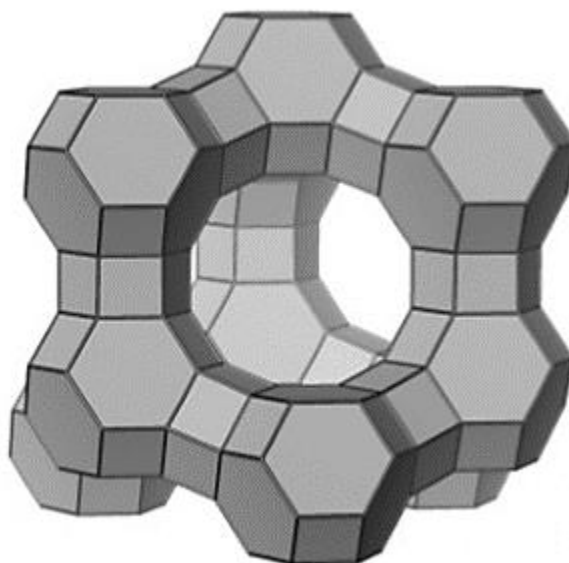
Dentre as estruturas zeolíticas, a faujasita (FAU) (Figura 5) se destaca por formar a zeólita Y. A estrutura cristalina FAU é composta por unidades de sodalita (SOD) conectadas por anéis duplos de 6 membros. Esses anéis, conectam as unidades SOD através dos átomos de oxigênio para formarem anéis duplos de 6 membros compartilhados, formando a zeólita Y (Figura 6). Isso cria um arranjo semelhante ao dos átomos de carbono na estrutura do diamante (ČEJKA; MORRIS; NACHTIGAL, 2017).

Figura 5: Arranjo cristalino Faujasita



Fonte: Kulprathipanja, 2010.

Figura 6: Estrutura da zeólita Y



Fonte: Kulprathipanja, 2010.

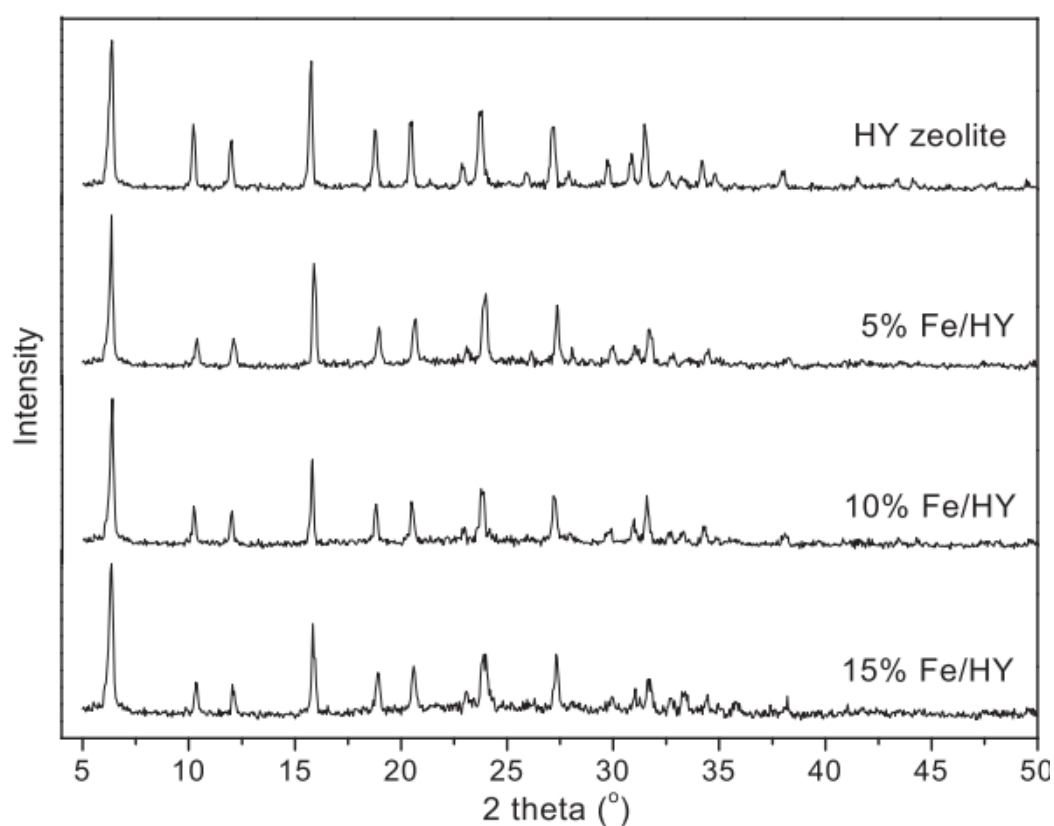
O arranjo cristalino FAU tem por característica a formação de zeólitas com poros grandes (diâmetro da *supercage* de até 1,3 nm) quando comparado com outras zeólitas, como a ZSM-5 (aproximadamente 0,56 nm) e a mordenita (aproximadamente 0,7 nm), o que pode favorecer a formação de moléculas maiores, podendo conter, por exemplo, até 2,8 moléculas de isooctano ou 5,4 moléculas de benzeno a 25 °C (SELS; KUSTOV, 2016). De acordo com Čejka, Corma e Zones (2010), as zeólitas Y são aplicadas como catalisadores no craqueamento catalítico. Através do tratamento pós síntese de desaluminização a vapor, ela pode atingir razões Si/Al mais altas, podendo criar uma rede secundária de mesoporos na estrutura, dando forma a zeólita Y ultra estável (USY). Moléculas plataforma volumosas como a do furfural e seus intermediários e produtos podem ter acesso mais facilitado aos sítios ativos das zeólitas e estruturas zeolíticas contendo mesoporos, o que pode aumentar a eficiência da reação (SONG et al., 2017, LUTZ, 2014).

Através de técnicas de caracterização específicas, é possível visualizar, comparar e relacionar as propriedades físico-químicas, texturais e ácidas das zeólitas nas diferentes etapas do processo de preparação.

A técnica de difratometria de raios X (DRX) permite identificar a estrutura cristalina das zeólitas Y durante estágios da síntese das mesmas e também nas etapas entre os tratamentos pós síntese empregados. (DEROUANE; CHESTER. 2009).

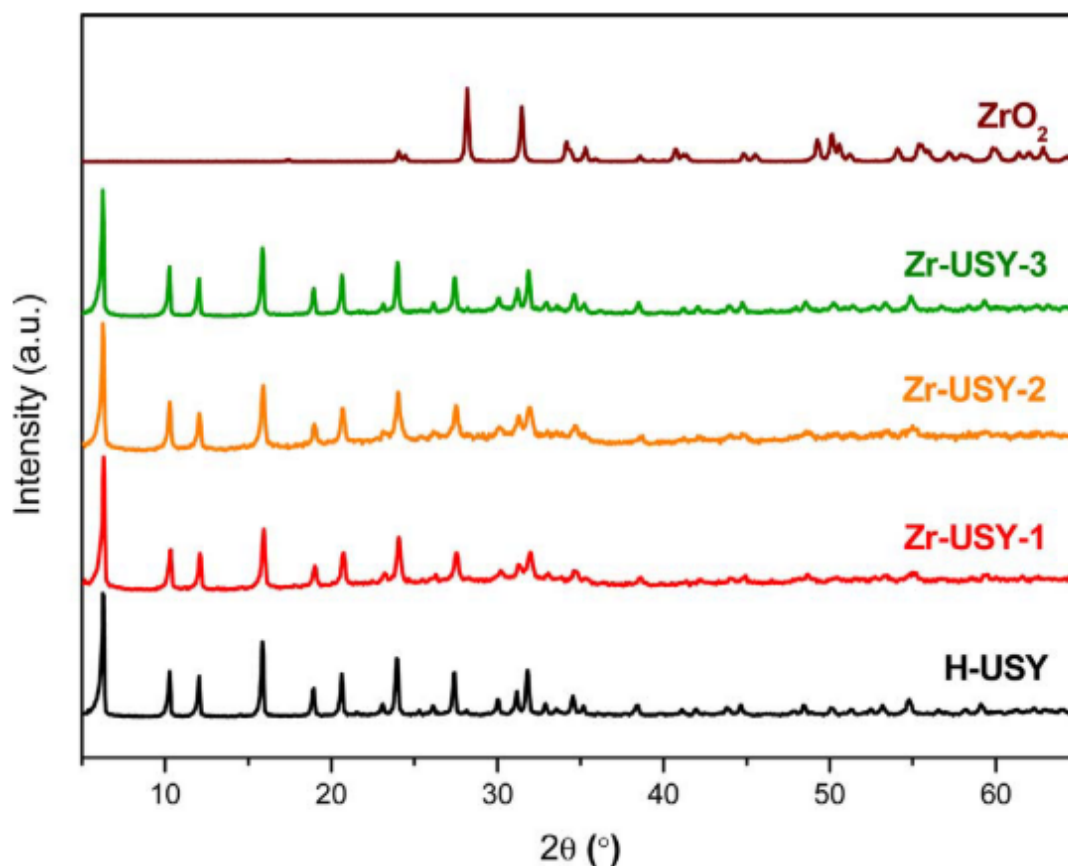
Ramli et al., (2015) usaram essa técnica para identificar e avaliar a cristalinidade zeólitas Y protônicas (H-Y) e amostras incorporadas com diferentes quantidades de cátions de ferro (Fe-H-Y). López-Aguado et al., (2018) utilizaram a técnica de DRX para identificar a zeólitas USY, bem como amostras de USY incorporadas com diferentes quantidades de Zr (Zr-USY), conforme mostram as Figuras 7 e 8, respectivamente.

Figura 7: Difratoograma de zeólitas H-Y e Fe-H-Y



Fonte: Adaptado de Ramli et al., 2015.

Figura 8: Difratoograma de zeólitas USY e Zr-USY



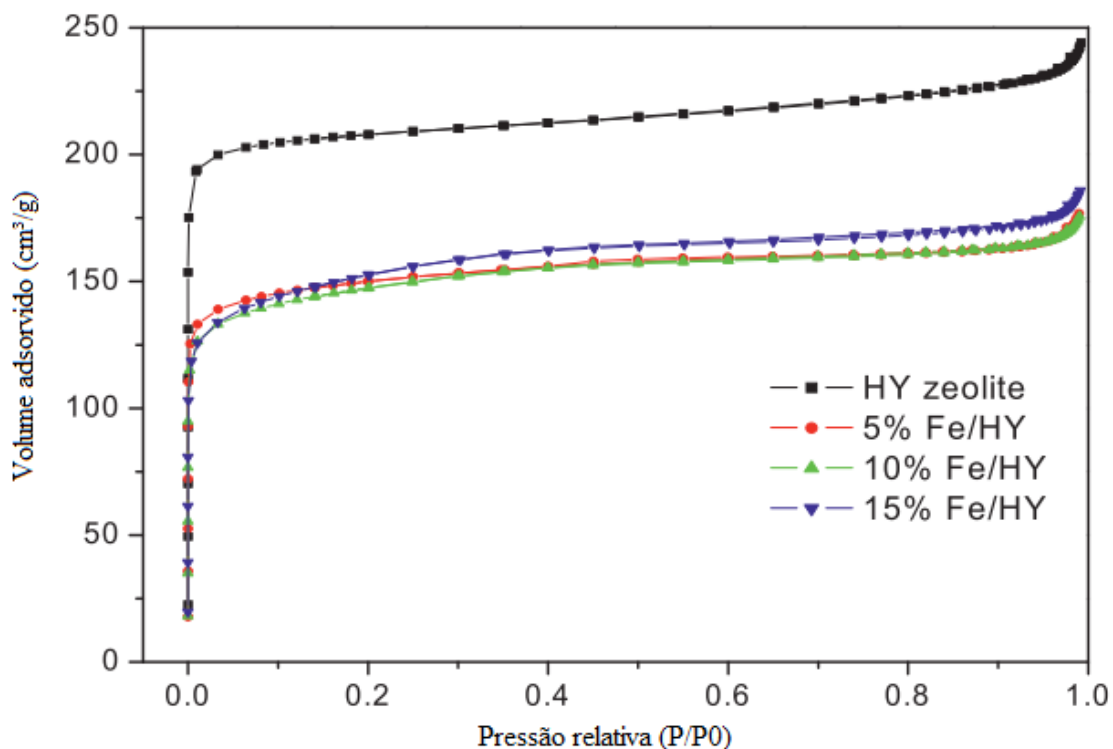
Fonte: Adaptado de López-Aguado et al., 2018.

As Figuras 7 e 8 mostram que a zeólitas Y possuem padrão característico da estrutura FAU. Os autores de ambos os trabalhos concluíram que não houve dano a rede estrutural das zeólitas após os tratamentos pós-síntese (inserção de metais), o que é evidenciado principalmente pela ausência de picos correspondentes ao óxido metálico na Figura 8.

Além disso, o efeito dos tratamentos pós-síntese na estrutura cristalina das zeólitas pode ser analisado pela técnica de fisissorção de N_2 . Através dessa técnica, é possível determinar área superficial, volume e distribuição de micro e mesoporos a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . Os modelos matemáticos comumente utilizados para calcular esses parâmetros são baseados no modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller), por isso, é importante ressaltar que esse modelo pode não representar de maneira precisa os valores de área específica, visto que esse modelo leva em consideração o fenômeno de adsorção em múltiplas camadas, o que pode não acontecer na estrutura majoritariamente microporosa das zeólitas. Portanto, a área BET encontrada não representa um valor físico. De qualquer forma, em diversos estudos

comparativos, a área superficial calculada a partir do modelo de BET pode ser usada como um valor proporcional ao volume de gás adsorvido (ÇEIKKA, CORMA E ZONES, 2010). A Figura 9 mostra um exemplo típico de isoterma de fisissorção de N₂ para zeólitas Y.

Figura 9: Exemplo de isoterma de fisissorção de N₂ para zeólitas Y



Fonte: Adaptado de Ramli et al., 2015.

Ao caracterizar as zeólitas, Ramli et al., (2015) identificaram as isotermas das amostras como sendo típicas de um material microporoso (isoterma tipo I). A partir dos cálculos da área superficial, mesmo sem valor físico, pôde-se observar uma tendência, em que a área superficial reduziu conforme o aumento da teor de Fe nas zeólitas Y (H-Y = 829 m²/g; 5% Fe-H-Y = 598 m²/g; 10% Fe-H-Y = 549 m²/g e 15% Fe-H-Y = 522 m²/g). Os autores atribuíram esses resultados à possível presença de óxidos de Fe e de Al extra-rede no interior dos poros da zeólita, o que pode ter bloqueado seu acesso.

Com o intuito de observar a estrutura das zeólitas em escalas micrométricas e até nanométricas, técnicas de microscopia são amplamente utilizadas. Essas técnicas são importantes para a caracterização de zeólitas pois as imagens geradas podem revelar defeitos estruturais e efeitos dos tratamentos realizados nas zeólitas, o que podem ser

correlacionados com os resultados obtidos pelas técnicas de DRX e fisissorção de N₂ (DERUOANE; CHESTER, 2009).

Qin et al. (2011), utilizaram microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para verificar a superfície de amostras de zeólitas Y (Si/Al = 3,1) que sofreram tratamentos pós-síntese de dessilicalização e desaluminização com o objetivo de obter mesoporosidade. A Figura 10 mostra as imagens de uma zeólita Y que sofreu os dois tratamentos e uma que sofreu apenas dessilicalização.

Figura 10: Imagens de TEM de zeólitas Y

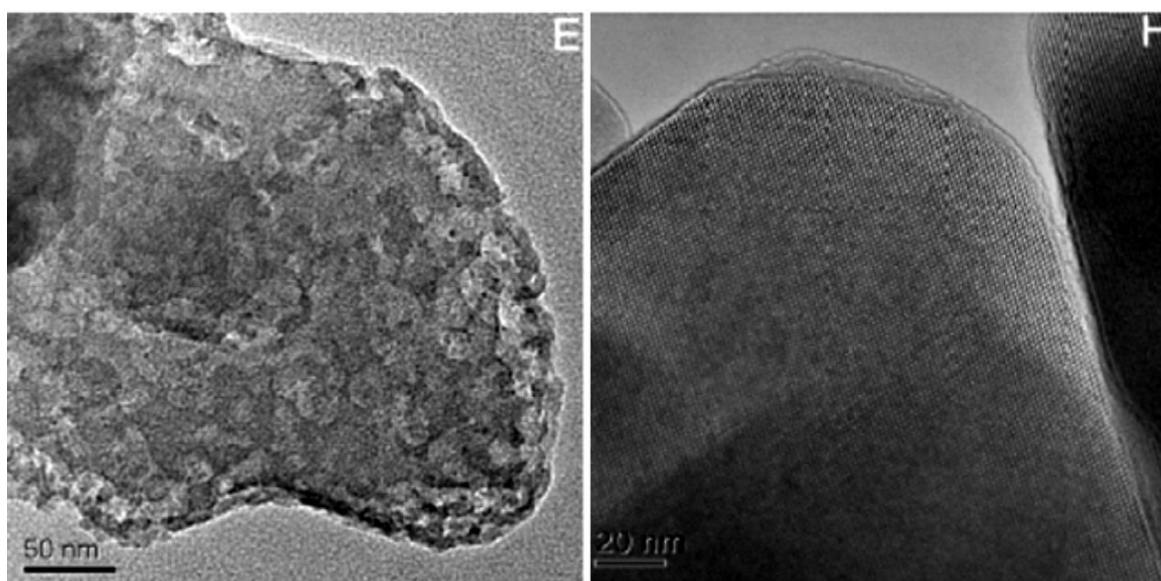


Imagem à esquerda: Zeólita Y após tratamentos de dessilicalização e desaluminização, respectivamente.

Imagem à direita: Zeólita Y após tratamento de dessilicalização.

Fonte: Adaptado de Qin et al., 2011.

É possível observar que na imagem da esquerda, apesar da escala ser maior que a imagem da direita (50 nm na da esquerda e 20 nm na da direita), que há mais defeitos estruturais no material, indicando que os tratamentos de dessilicalização seguido de desaluminização podem causar a formação de mesoporos na zeólita Y. Os autores identificaram poros de tamanho de 8 nm, uniformemente distribuídos pela zeólita.

3.5 TRATAMENTOS PÓS-SÍNTESE EM ZEÓLITAS Y

3.5.1 Troca iônica

Os métodos de síntese tradicionais resultam geralmente em zeólitas sódicas. Assim, considerando que a zeólita Y é comumente utilizada na forma ácida em processos catalíticos, a inserção de íons de amônio (NH_4^+) seguida por tratamento térmico se faz necessário para obter a forma ácida. O método mais comum para realizar esse procedimento é inserir a amostra de zeólita a uma solução com sal de amônio (NH_4^+), realizando a troca iônica com o sódio, assim, modificando a zeólita para sua forma amoniacal (NH_4Y) (SATO et al., 2003). O íon amônio (NH_4^+) pode ser decomposto por aquecimento, liberando o gás amônia (NH_3) e deixando o íon H^+ como o átomo compensador de carga. Dessa forma, a zeólita Y encontra-se na forma protônica (HY) (LUTZ, 2014).

3.5.2 Desaluminização

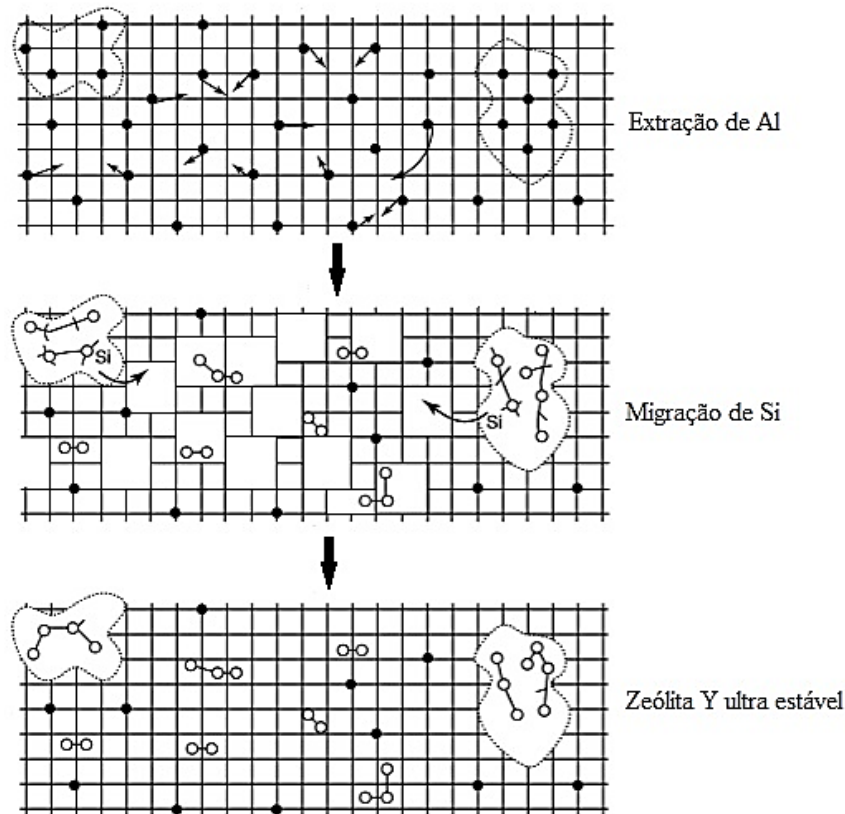
A desaluminização (DAL) por tratamento com vapor d'água ou lixiviação ácida pode ser considerada como um método eficiente para remoção de Al da estrutura de zeólitas (ČEJKA, CORMA E ZONES, 2010). A DAL utilizando vapor d'água pode ser realizada a temperatura acima de 500°C através do contato entre o próton ou o íon amônio presente nas zeólitas. Da mesma forma, pode-se aplicar soluções ácidas concentradas no material para remover Al.

Nesse tratamento, as ligações Al – O – Si sofrem hidrólise e átomos de Al são expulsos da estrutura cristalina. Isso gera defeitos estruturais (ninhos de silanóis) e amorfização parcial da rede. Para corrigir esses defeitos, átomos de Si menos estáveis e com mobilidade podem migrar para os sítios de silanol. Esse processo de “cura” resulta no preenchimento de alguns desses espaços deixados pelo Al removido, como no exemplo de DAL a vapor em uma zeólita Y, formando a USY, mostrado na Figura 11 (ČEJKA, CORMA E ZONES, 2010). Em regiões em que houve grande remoção de Al, mesoporos de forma esférica podem coalescer e formarem mesoporos com forma cilíndrica. Alguns resíduos amorfos podem se depositar na superfície externa dos cristais zeolíticos ou na dos poros, o que pode causar bloqueio dos mesmos. Para contornar esse obstáculo, o tratamento com lavagem ácida (ácido nítrico, clorídrico ou oxálico diluído) é necessário para remover esses resíduos.

Čejka, Corma e Zones (2010) ainda comentam que o mecanismo descrito acima pode ser dependente da concentração de Al e sua estabilidade perante hidrólise. Portanto, os autores afirmam que se pode utilizar esse tratamento, tanto ácido quanto com vapor

d'água em zeólitas originalmente contendo razões Si/Al baixas, como a zeólita Y (entre 1,5 e 2,8).

Figura 11: Formação da USY via desaluminização a vapor



Fonte: Adaptado de Čejka, Corma e Zones (2010).

A Figura 11 descreve o mecanismo da DAL e formação da zeólita Y ultra estável (USY). A grade representa a rede estrutural da zeólita. Os círculos pretos são os átomos de Al presentes na rede, os círculos brancos são os átomos de Al extraídos, e as linhas tracejadas indicam os mesoporos gerados.

Além desse tratamento gerar mesoporosidade na zeólita Y, a DAL pode aumentar a razão Si/Al, o que sugere uma melhora na estabilidade hidrotérmica e hidrofóbica da zeólita. O aumento da razão Si/Al ocorre devido à menor quantidade de átomos de Al na estrutura. Esse efeito também pode causar modificações nas propriedades ácidas da zeólita Y, como quantidade de sítios e também sua força ácida, o que pode afetar sua atividade catalítica de maneira relevante para o desenvolvimento de catalisadores baseados em zeólitas aplicados na conversão de biomassa lignocelulósica (ČEJKA, CORMA E ZONES, 2010).

3.5.3 Incorporação de Cátions

Grande parte das zeólitas possuem a propriedade de poder trocar cátions. Essa propriedade é resultado da substituição isomórfica de um cátion trivalente (Al^{+3}) por Si como um cátion tetravalente da rede. Como consequência, uma rede negativamente carregada se desenvolve na estrutura da zeólita, que pode ser neutralizada por cátions presentes nos canais que constituem a estrutura microporosa do material. (TATSUMI, 2009). Metais de transição incorporados em zeólitas Y, podem apresentar grande potencial para seu uso como catalisadores, favorecendo seu uso em reações em cascata, como a redução MPV. (POPOVICH et al., 2019). Através desse método pós-síntese, é possível formar catalisadores ácidos bifuncionais a partir de zeólitas, com propriedades e aplicações variadas.

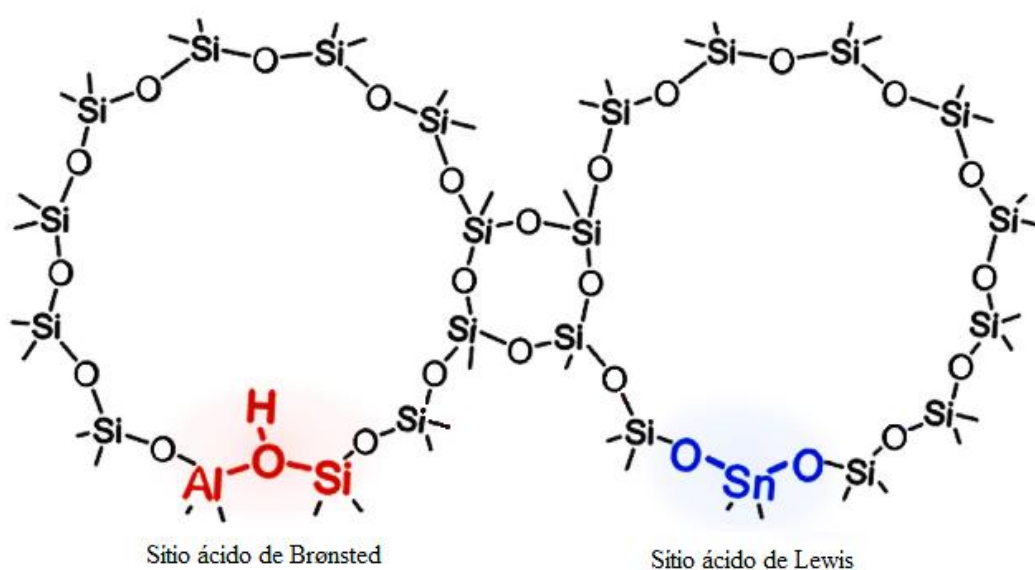
3.6 SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS

Em zeólitas, sítios ácidos de Brønsted ocorrem pela ligação de grupos hidroxila (OH) entre os átomos de Si e Al, formalmente representados como Si-O(H)-Al. O número de sítios ácidos de Brønsted é igual ao número de tetraedros (normalmente AlO_4^- , podendo ser outro cátion trivalente como Fe^{+3} , Co^{+3}), enquanto que a força e a quantidade desses sítios podem depender da estrutura da zeólita, do tipo de cátion trivalente e da razão Si/Al (SHAMZHY et al., 2019). A carga negativa presente nesses tetraedros pode ser compensada por prótons (sítios ácidos de Brønsted), mas também por cátions alcalinos monovalentes (Na^+ , K^+), ou também alcalinos terrosos bivalentes (Ca^{+2}) (CHESTER, DEROUANE., 2009).

Os sítios ácidos de Lewis são centros receptores de elétrons e podem ser associados a diferentes espécies de Al localizados em defeitos estruturais no sólido. Esse sítio ácido também pode ser vinculado aos átomos de Al tricoordenados, originados por sítios ácidos de Brønsted que não possuem a hidroxila ligada ao Al. Átomos de Al extra rede, ou seja, que foram removidos da rede estrutural da zeólita durante tratamentos de desaluminização também se comportam como sítios ácidos de Lewis (CHESTER, DEROUNANE., 2009). Outra maneira de gerar esses sítios é através da incorporação de metais tetravalentes (Ti^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , Sn^{+4}) em defeitos estruturais da zeólita causados por tratamentos pós-síntese (desaluminização, dessilicalização). Nesse caso, o sítio pode surgir da carga parcialmente positiva do átomo metálico que é formada quando os elétrons

da camada de valência do metal formam ligações covalentes com os átomos de oxigênio próximos. Esse sítio pode aceitar par eletrônico de reagentes sem causar desequilíbrio na estrutura da zeólita, levando a ativação de reagentes contendo grupos com alta densidade eletrônica (SHAMZHY et al., 2019). A Figura 12 mostra como ambos os sítios ácidos podem ser encontrados na estrutura de uma zeólita. Vale destacar que zeólitas que contém os dois tipos de sítios ácidos são consideradas catalisares promissores para a conversão *one-pot* de furfural. (Li et al., 2017).

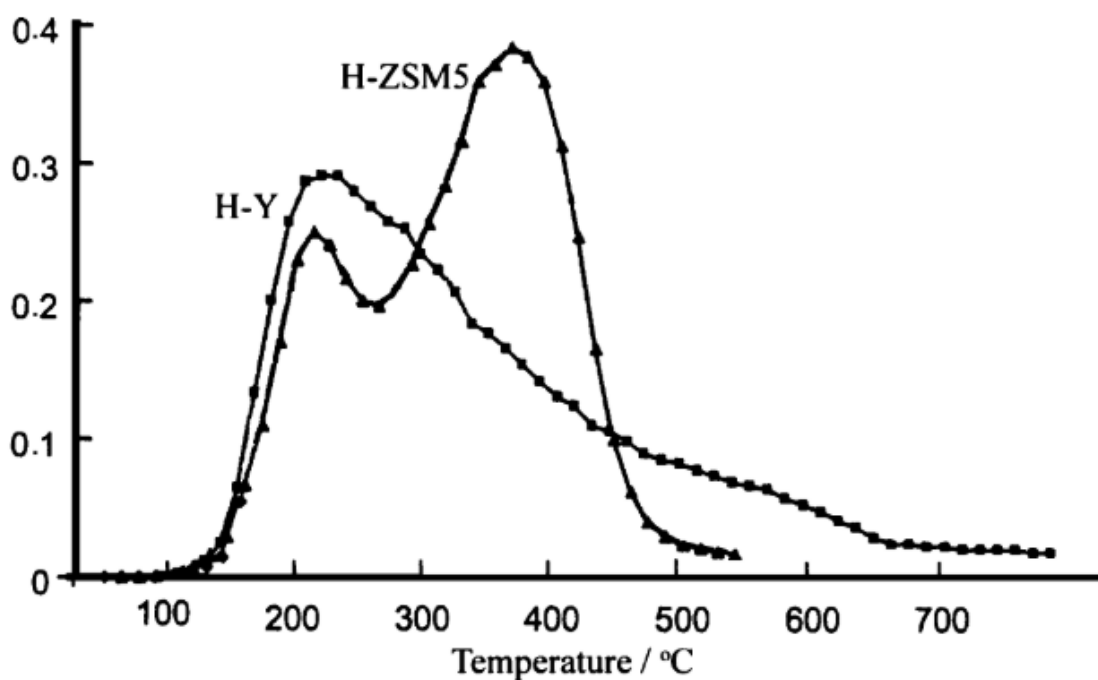
Figura 12: Representação dos sítios ácidos em zeólitas



Fonte: Adaptado de Li et al., 2017.

A partir da técnica de caracterização de dessorção a temperatura programada (TPD-NH₃), é possível quantificar e avaliar a força ácida dos sítios presentes na zeólita. Com um funcionamento relativamente simples, a acidez da zeólita é medida através do gás amônia (NH₃) que é adsorvido pela amostra e, posteriormente dessorvido com o aumento da temperatura. A técnica de TPD pode render um perfil com diversos picos de dessorção. A temperatura de dessorção está relacionada com a força dos sítios ácidos presentes na amostra. Quanto maior a temperatura de dessorção, maior a força do sítio ácido. Isso pode ser explicado pela maior força de interação entre a molécula de amônia e o sítio ácido, sendo necessário maior temperatura, ou seja, uma quantidade de energia maior aplicada para que ocorra a dessorção. Já a área dos picos de dessorção representam a quantidade de sítios ácidos (DEROUANE; CHESTER, 2009). A Figura 13 mostra um gráfico de TPD de amostras de zeólitas H-ZSM5 e H-Y.

Figura 13: Perfis de acidez das zeólitas ZSM5 e Y protônicas

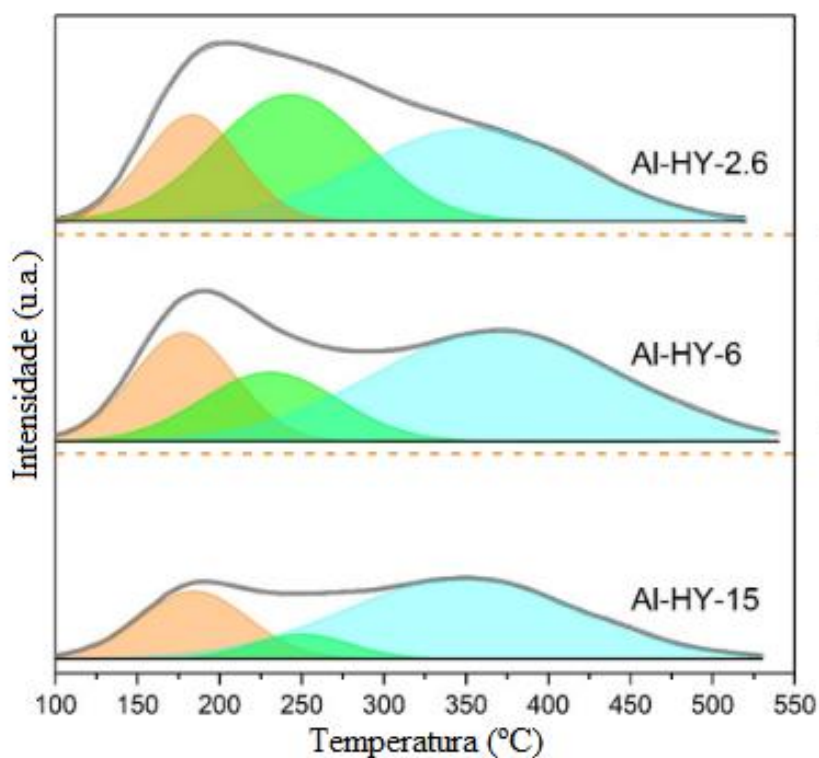


Fonte: Derouane; Chester, 2009.

A Figura 13 mostra a diferença entre a força dos sítios ácidos encontrados em duas zeólitas protônicas diferentes. A zeólita Y apresenta sítios de natureza mais fraca em maior quantidade que a zeólita ZSM5, visto que os picos mais proeminentes das duas amostras se encontram em temperaturas diferentes.

Em zeólitas Y com razões Si/Al diferentes (Figura 14), após sofrerem tratamento de desaluminização, seguidos de incorporação de cátions (Figura 15), é possível observar mudanças nos perfis de acidez, conforme estudo realizado por Zhang et al., (2019). O gráfico do perfil de acidez das amostras foi deconvoluído em três picos principais, caracterizados como sítios ácidos fracos, moderados e fortes.

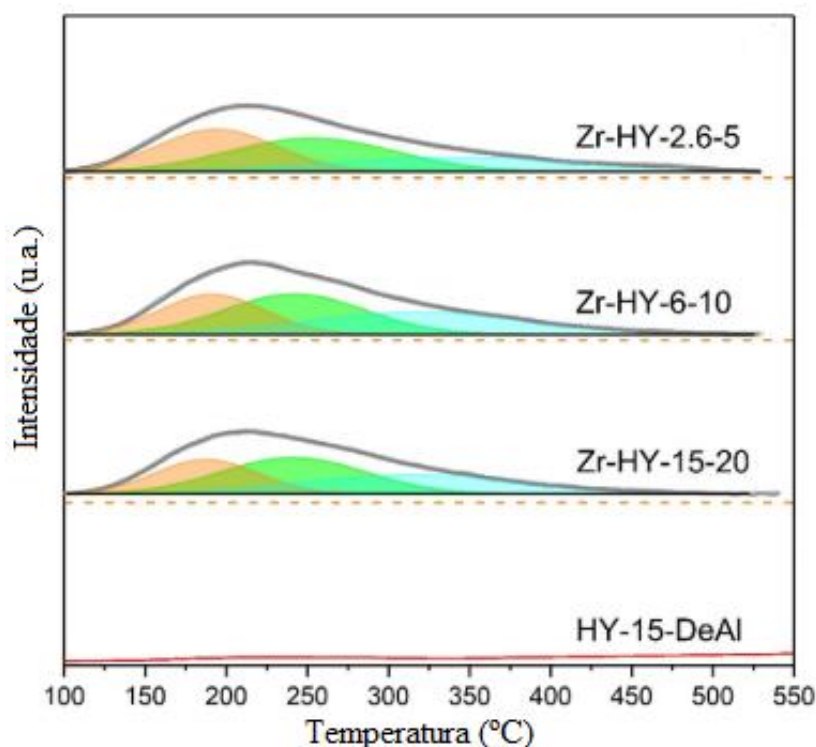
Figura 14: Efeito da razão Si/Al na acidez de zeólitas Y



Fonte: Adaptado de Zhang et al., (2019)

Os autores explicam que, conforme aumentou a razão Si/Al nas amostras da Figura 14, a quantidade de sítios fortes aumentou (40,7% para Al-HY-2,6 e 66,5% para Al-HY-15) ao passo que a quantidade de sítios moderados diminuiu consideravelmente (38,9% para Al-HY-2,6 e 8,2% para Al-HY-15). Os sítios fracos não sofreram alterações consideradas relevantes. Visto que a acidez da zeólita protônica está nos prótons compensadores de carga nos átomos de Al tetra coordenados, é esperado que possa haver diminuição na acidez do material com menor teor de Al, comprovado pelos valores encontrados pelos autores de 904 $\mu\text{mol/g}$ de acidez para Al-HY-2,6 e 378 $\mu\text{mol/g}$ para Al-HY-15.

Figura 15: Efeito da incorporação de cátions na acidez de zeólitas Y



Fonte: Adaptado de Zhang et al., (2019)

Já na Figura 15, os autores mostram os perfis da zeólita desaluminizada e com átomos de Zr substituídos nas vacâncias de Al. A zeólita desaluminizada não apresenta acidez, como mostra a Figura 15. A incorporação de Zr na zeólita gerou acidez, se mostrando predominantemente de força moderada (valores próximos de 40% em todas as amostras) e em menor quantidade quando comparado com as zeólitas protônicas (224, 208, e 137 $\mu\text{mol/g}$ para as amostras Zr-HY-2,6-5, Zr-HY-6-10, Zr-HY-15-20 respectivamente). Os números após o valor das razões Si/Al representam a carga de Zr calculada pelos autores (unidades não divulgadas)

A acidez gerada pela incorporação de Zr (ou Sn, Hf, Ti) pode ser possivelmente de Lewis, apesar de que as informações obtidas a partir dessa análise não identifiquem a natureza do sítio ácido (Lewis ou Brønsted), apenas a força e quantidade dos sítios ácidos totais na zeólita (DEROUANE; CHESTER, 2009).

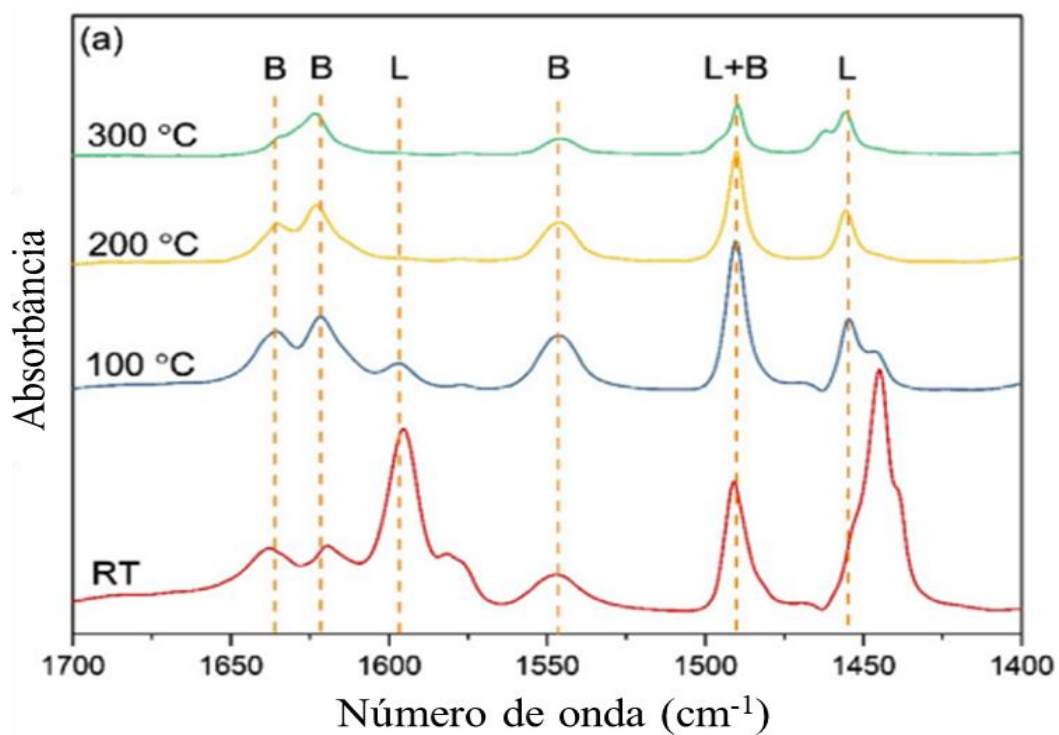
Para a identificação da natureza dos sítios ácidos presentes nas zeólitas, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é comumente utilizada. A espectroscopia na região do infravermelho (IR) é arbitrariamente dividida em três categorias: (1) próximo ao IR ($>3000\text{cm}^{-1}$); (2) IR médio ($4000-400\text{cm}^{-1}$) e (3) IR distante ($<300\text{cm}^{-1}$). O 1 é utilizado para obter informações relacionadas às espécies adsorvidas nos poros das

zeólitas como água, moléculas orgânicas e moléculas de gás pequenas. O **2** é utilizado para obter dados de grupos hidroxila (OH) moléculas adsorvidas e vibrações da rede da zeólita. Por último, o **3** é utilizado para verificar cátions de compensação e átomos de oxigênio na estrutura das zeólitas. Apesar dessa técnica ser versátil para o estudo de superfície e estrutura de zeólitas, os dados providos por essa técnica podem não ser simples e diretos. Em muitos casos, moléculas sonda com propriedades espectroscópicas vibracionais específicas são usadas (DEROUANE; CHESTER, 2009, ÇEIKA, CORMA e ZONES., 2010).

Nesse contexto, há diferentes técnicas de amostragem abrangidas pela espectroscopia na região do infravermelho. Um exemplo é a técnica com brometo de potássio (KBr), que é muito utilizada para vibrações dos grupos hidroxila (OH) presentes na rede estrutural das zeólitas. Além disso, para determinar e caracterizar os sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) são utilizadas moléculas sonda como monóxido de carbono (CO), nitrogênio (N₂) e piridina. Desses citados, a piridina permite que sejam identificados ambos os sítios ácidos (DEROUANE; CHESTER, 2009, ÇEIKA, CORMA e ZONES., 2010). Ao passo que é proposto utilizar uma zeólita contendo essa característica, torna-se importante o uso desta técnica para verificar a existência dos sítios de Lewis e relacioná-los com a incorporação dos cátions (Zr⁺⁴, Hf⁺⁴, Sn⁺⁴) na estrutura da zeólita, bem como obter a razão entre os sítios (B/L).

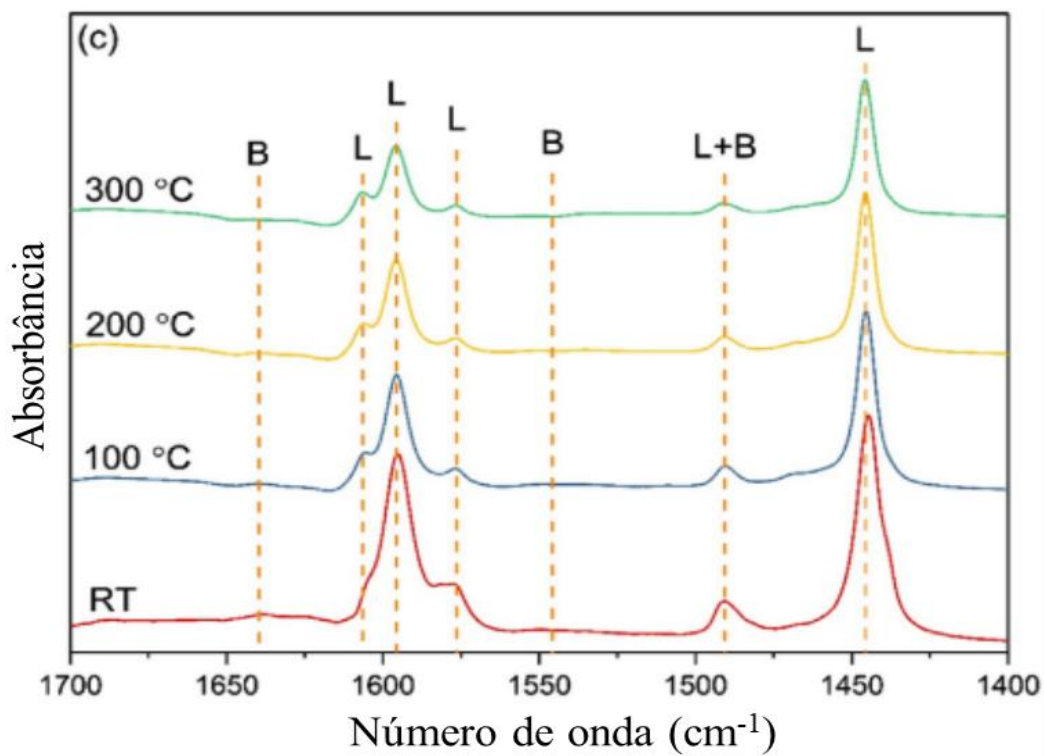
Zhang et al., (2019) realizaram medidas de espectroscopia na região do infravermelho com piridina adsorvida em uma amostra de zeólita Y desaluminizada e outra incorporada com Zr (Figuras 16 e 17).

Figura 16: Espectro na região do infravermelho de zeólita Y desaluminizada



Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2019.

Figura 17: Espectro na região do infravermelho de uma zeólita Y com Zr incorporado



Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2019.

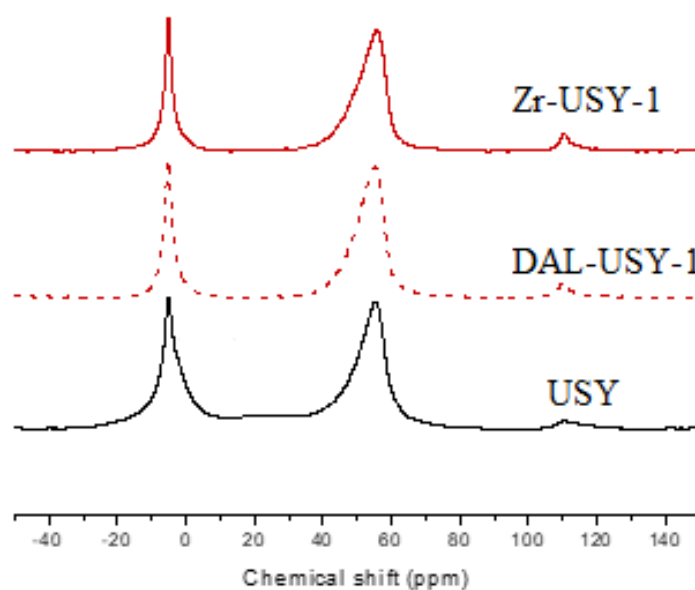
Foram identificadas bandas correspondentes à acidez de B em número de onda em $\approx 1546 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que a acidez de L foi associada a banda de número de onda $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$. A razão B/L foi calculada a partir das áreas das bandas normalizadas nesses valores de número de onda. Os autores concluíram que a zeólita Y desaluminizada contém acidez fraca, apresentando razão B/L ≈ 2 . A amostra contendo Zr incorporado apresentou proporção maior de acidez de L comparada com a de B, tendo razão B/L = 0,04, o que comprovou que a acidez de L foi gerada a partir da incorporação do Zr.

Além da acidez de Lewis gerada pela incorporação de metais, nas zeólitas Y, em particular, o tratamento hidrotérmico de desaluminização também pode gerar acidez de Lewis, oriunda do Al extra rede formado a partir desse tratamento. Caso a zeólita possua acidez de Lewis sob essas duas formas, não é possível identificar separadamente através da análise do espectro na região do infravermelho. Para identificar o Al extra rede na zeólita, a técnica de ressonância magnética nuclear (^{27}Al -RMN) é considerada a mais apropriada (CHESTER, DEROUANE., 2009).

Na estrutura das zeólitas, os átomos de Al podem ser encontrados na forma tetracoordenada (Al^{IV}), presente no espectro de RMN na região entre 55 e 70 ppm. Já as espécies de alumínio extra rede podem gerar um sinal estreito no espectro próximo de 0 ppm, caracterizando geometria octaédrica (Al^{VI}). Sinais menos estreitos na região entre 30 e 50 ppm caracterizam espécies de alumínio em uma coordenação tetraédrica com perturbações ($\text{Al}^{\text{IV}'}$) ou Al pentacoordenado (Al^{V}) (CHESTER, DEROUANE., 2009).

López-Aguado et al., (2018) comprovaram a presença de Al extra rede através dessa técnica (Figura 18), mostrando que, na zeólita USY, existe Al extra rede em quantidade considerável (banda estreita na região de 0 ppm).

Figura 18: Espectro de ^{27}Al -RMN normalizado das zeólitas USY, USY desaluminizada e USY incorporada com Zr



Fonte: Adaptado de López-Aguado et al., (2018)

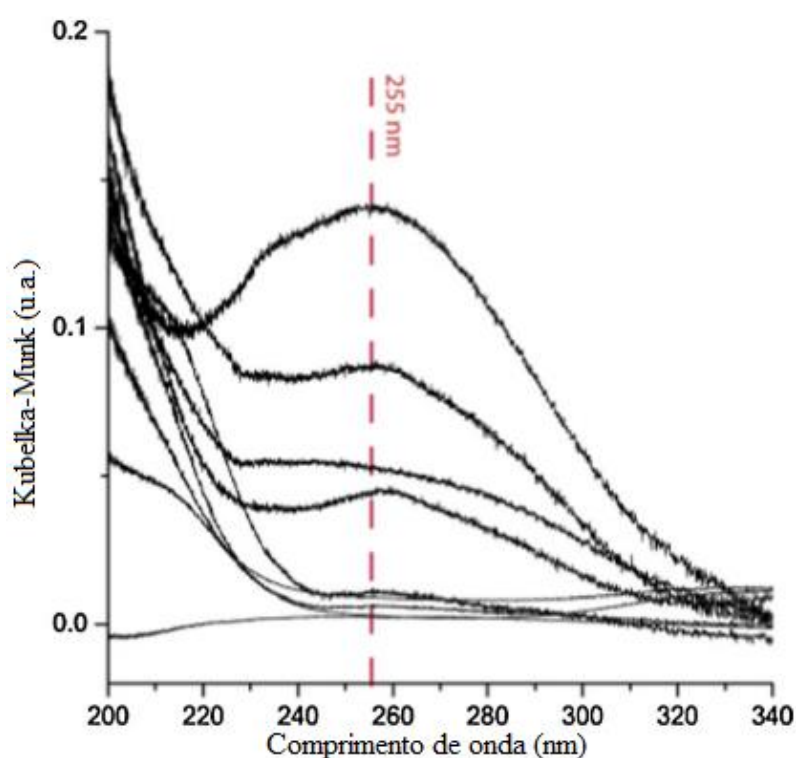
Além disso, os autores identificaram que lixiviação ácida a baixas concentrações removem a maior parte do Al extra rede, enquanto que em condições mais severas ocorre a remoção de átomos de Al da rede cristalina, o que pode acarretar na formação de grupos silanóis, o que abre caminho para a incorporação de outros cátions metálicos (Zr, Hf, Sn).

Uma vez que a zeólita tenha passado pelo tratamento de incorporação de um cátion tetravalente, torna-se necessário identificar a presença desse metal no estado de coordenação 4^+ , assim comprovando sua inserção efetiva na estrutura cristalina da zeólita como sítio ácido de Lewis. Para isso, utiliza-se a técnica de Espectroscopia por Refletância Difusa no Ultravioleta Visível (DRS-UV-Vis). Através dessa técnica, é possível investigar propriedades eletrônicas de espécies metálicas na estrutura da zeólita, através da absorção da transferência da carga entre a espécie metálica e o átomo de oxigênio (DIJKMANS et al., 2015). De acordo com Luo, Lewis e Roman-Leshkov (2016) bandas de absorção em valores aproximados entre 200-220 nm correspondem à transferência de carga do O^{2-} ao M^{4+} , ou seja, metais tetraedricamente coordenados (Sn, Hf, Zr, Ti). Além disso, os autores mostram que valores de comprimentos de onda entre 240-300 nm podem ser associados à presença de óxidos metálicos.

No trabalho de Dijkmans et al., (2015), essa técnica foi utilizada para verificar os estados de coordenação do Sn em zeólitas beta. Os resultados mostraram que nos comprimentos de onda entre 280-350 nm, os sinais de transferência de carga foram

associados ao Sn octaédrico, comumente encontrado sob forma de óxido (SnO_2). Já os átomos de Sn tetracoordenados foram associados aos comprimentos de onda em aproximadamente 200 nm. Além disso, foi investigado que, ao aumentar a carga de Sn no material, o sinal do gráfico (Figura 19) aumenta linearmente no comprimento de onda de 200 nm, indicando que o Sn está incorporado nos ninhos de silanóis presentes na zeólita. Conforme a quantidade de Sn aumenta, esse sinal diminui sua intensidade, e passa-se a notar um aumento do sinal na região correspondente ao óxido, em 255 nm.

Figura 19: Espectro UV/vis variando a quantidade de Sn^* incorporado em zeólitas beta



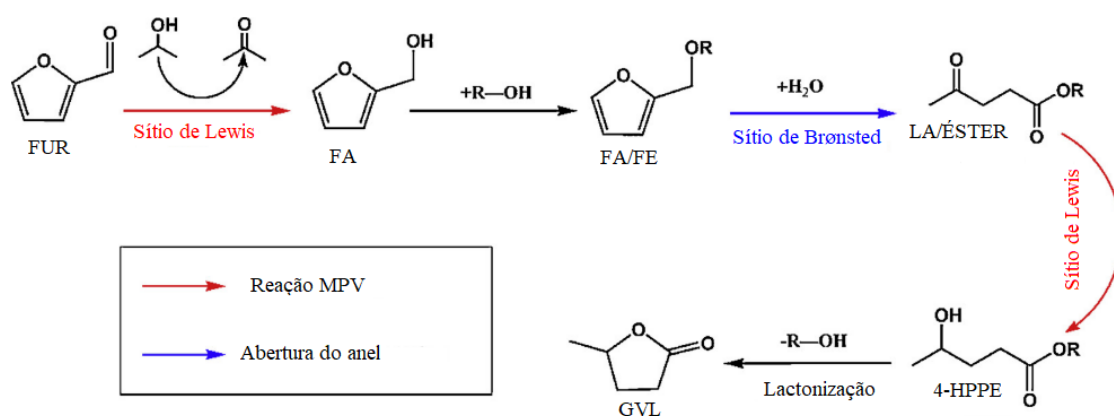
* A quantidade de Sn varia de baixo para cima

Fonte: Adaptado de Dijkmans et al., (2015)

3.7 CONVERSÃO *ONE-POT* DE FURFURAL A PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO

A Figura 20 apresenta um esquema das reações em série que podem ocorrer na conversão do furfural a produtos de alto valor agregado.

Figura 20: Esquema reacional da conversão *one-pot* de furfural a produtos



Fonte: Adaptado de Li et al., 2019.

Como mostrado na Figura 20, a GVL bioderivada, por exemplo, pode ser produzida através de reações em série, que começam pela hidrogenação do furfural em intermediários e subsequente ciclofuncionalização do ácido levulínico (LA) ou seus ésteres, resultando na GVL (WANG et al., 2017; LI et al., 2017; YAN et al. 2017; LI et al., 2016). A partir da premissa de que um catalisador possua natureza ácida bifuncional, ou seja, presença simultânea dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, diversos estudos estão sendo realizados que buscam a obtenção de um catalisador com essa característica.

Nos trabalhos de Li et al., (2019), He et al., (2019), Li et al., (2017), e Winoto et al., (2016), foram avaliados diferentes catalisadores sólidos (organometálicos do tipo MOFs, sílica, carvão ativado com metais suportados e zeólitas, respectivamente), nas diferentes etapas da reação. Nesses trabalhos, o catalisador organometálico (DUT-67 sulfatado), incorporado com Hf, utilizado na conversão *one-pot* de furfural, com temperatura de reação de 180 °C, no tempo de 20h, obteve 84,9% de rendimento a GVL, com 2-propanol como solvente e doador de hidrogênio. Numa sílica, empregada na mesma reação, incorporada com Zr, com temperatura de 180 °C e tempo de 6h, se obteve 40,1% de rendimento a GVL, utilizando 2-propanol como solvente e doador de hidrogênio. Carvão ativado com espécies de Ni e Fe suportadas foi empregado na reação de conversão de éster levulinato a GVL, obtendo-se 99% de rendimento à 100 °C em 6h, utilizando hidrogênio molecular a 6 MPa como doador de hidrogênio.

Os estudos em que foram utilizadas zeólitas como catalisador para a conversão *one-pot*, estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Zeólitas e zeotipos aplicados na valorização de moléculas plataforma bioderivadas

Cat.	M. Inc	T (°C)	t (h)	Solvente	Reagente	X _a (%)	Y _{LA} (%)	Y _{GVL} (%)	B/L	Ref.
Sn-Beta	SSIE	180	24	2-butanol	Furfural	100	8,4	60,5	0,55	Winoto et al., 2016
Zr-Beta	SSIE	160	48	2-propanol	Furfural	100	0	68	n/a	Winoto et al., 2019
Zr-Beta	SSIE	120	24	2-propanol	Furfural	100	2	95	0,5	Song et al., 2017
Zr-Beta	Grafting	190	48	2-propanol	Xilose	100	0	35	0,17	Hernandez et al., 2016
Zr-Beta	Grafting	170	48	2-propanol	Xilose	55	n/a	37	0,05	Melero et al., 2017
Zr-Beta	Grafting	118	10	2- pentanol	LA	100	n/a	96	8,4	Wang et al., 2014
SAPO-18*	n/a	205	2	GVL	Palha de milho	n/a	50	0	0,17	Li et al., 2019

Cat = Catalisador empregado na reação

M. Inc = Método de incorporação

X_a = Conversão do reagente

Y_{LA} e, Y_{GVL} = Rendimento a Ácido Levulínico e a γ -valerolactona, respectivamente

B/L = Razão entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis

* zeotipo – silicoaluminofosfato.

Fonte: Autor

Winoto et al., (2016) utilizaram a zeólita beta, incorporada com Sn na conversão *one-pot* de furfural a GVL. Seus resultados mostraram que a conversão de furfural a GVL foi influenciada diretamente pela quantidade de Sn no material, visto que os sítios ácidos de Lewis são gerados pelos átomos de Sn presentes na estrutura da zeólita. Além disso, o grau de desaluminização também teve influência no rendimento de GVL, mostrando que quanto maior a remoção de Al, apesar da redução de sítios de Brønsted, há maior disponibilidade para a formação de sítios de Lewis. O rendimento obtido de GVL chegou a 60% em 24h de reação, a 180 °C e utilizando 2-butanol como solvente e doador de hidrogênio.

Winoto et al., (2019) utilizaram heteropoliácido (HPA) suportado em zeólita beta incorporada com Zr na conversão *one-pot* de furfural. Os autores concluíram que o HPA como a fonte de sítios de Brønsted agindo em conjunto com a zeólita beta contendo Zr (sítios de Lewis) foi eficiente na conversão de furfural a GVL. Foi apontado que os sítios de Brønsted presentes no HPA atuaram de maneira mais eficiente na reação quando comparado com os sítios presentes na zeólita avaliada no trabalho anterior.

Song et al., (2017) avaliaram a zeólitas beta com e sem mesoporos, incorporadas com Zr na conversão *one-pot* de furfural a GVL. Os resultados encontrados pelos autores indicam que mesoporosidade gerada nas zeólitas, aliada com os sítios de Lewis gerados pela incorporação de Zr facilitaram a conversão de furfural e a produção de GVL. Foi atingido 95% de conversão a GVL após 24h de reação a 120 °C. Além disso, o catalisador foi testado a fim de avaliar sua perda de atividade. Após 5 ciclos, a zeólita beta mesoporosa incorporada com Zr não mostrou perda considerável em sua atividade, mantendo o rendimento a GVL próximo aos 95%. Esse comportamento foi explicado pela presença de mesoporos, que facilita a difusão das moléculas de reagentes e produtos, mantendo a atividade catalítica após reuso.

Hernandez et al., (2016) aplicaram a zeólita beta incorporada com Zr pelo método de *grafting* na conversão de xilose a GVL. Através da variação da carga de Zr na zeólita, foi observado que o melhor resultado foi obtido na zeólita com o menor teor de Al e maior quantidade de Zr. Isso pode indicar que a maior presença de sítios de Lewis favorece a formação de GVL.

A produção de GVL a partir da xilose também foi abordada por Melero et al., (2017). O catalisador empregado foi a zeólita beta incorporada com Zr por *grafting*. A partir dos resultados obtidos (o mais expressivo mostrado na Tabela 1), os autores buscaram otimizar as condições da reação através de um planejamento de experimentos.

Para tanto, foi determinado um valor ótimo de carga de Zr, obtido a partir da avaliação dos catalisadores com diferentes concentrações de Zr incorporado, assim definindo o catalisador a ser utilizado no planejamento experimental. Após a otimização dos parâmetros foram encontrados valores ótimos para concentração do reagente (30,5 g/L), carga do catalisador (15 g/L) e temperatura (190 °C). A partir desses parâmetros, foi obtido 34% de rendimento a GVL em 10 h de reação.

No estudo de Wang et al., (2014), a zeólita beta, também incorporada com Zr por *grafting* foi avaliada na conversão de LA até GVL. Foi observado que a presença dos sítios de Lewis, gerados pelos átomos de Zr, influenciou a formação de GVL. Como mostrado na Figura 20, a reação de LA a GVL pode ser catalisada por um sítio de Lewis, o que pode explicar o alto rendimento a GVL (96%).

O zeotipo SAPO-18 foi estudado como catalisador de palha de milho a furfural e ao LA. Os autores avaliaram a influência da razão B/L (entre os sítios ácidos) na conversão do reagente. Os autores variaram a razão entre os sítios ácidos sintetizando os zeotipos com diferentes razões Si/Al. Foi concluído que as razões B/L maiores influenciaram a produção de LA, enquanto baixas razões B/L tenderam para a produção de furfural.

Apesar dos exemplos da Tabela 1 abordarem principalmente a produção de GVL, os intermediários da reação (FA, LA e AL) também são de interesse da indústria e podem ser obtidos por essa rota. Nos trabalhos citados, em resumo os fatores que influenciaram os resultados de maneira mais relevante foram a manipulação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted através da inserção de metais na estrutura das zeólitas e a presença ou não de mesoporos.

3.7.1 Catalisadores a base de zeólitas Y

Devido a possibilidade de geração de sítios ácidos de Lewis através da incorporação de espécies metálicas na estrutura da zeólita, por consequência conferindo característica bifuncional para o catalisador, zeólitas Y estão sendo estudadas como catalisadores para reações diferentes do craqueamento catalítico, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Zeólitas Y aplicadas como catalisadores heterogêneos

M. I	M. Inc	T (°C)	t (h)	Solvente	Reagentes/reação	Referência
Ni	Grafting	350	3	n/a	Triglicerídeos	Ammen et al., 2019
Zr	Grafting	170	24	2-propanol	Xilose	López-Aguado et al., 2018
Zr	Grafting	170	24	2-propanol	Furfural	López-Aguado et al., 2018
n/a	n/a	60	6	n/a	Reação de esterificação	Zhang et al., 2019
n/a	n/a	130	46	n/a	Benzaldeído + Heptanal	Zhang et al., 2019
Zr-	Grafting	120	5	2-pentanol	Furfural	Zhang et al., 2019

M. I. = Metal incorporado.

M. Inc = Método de incorporação

Fonte: Autor

Ameen et al., (2019) aplicaram a zeólita Y incorporada com Ni para converter triglicerídeos em componentes de diesel. As amostras apresentaram redução de volume de poros conforme o aumento da carga de Ni. Além disso, a inserção do metal na estrutura da zeólita foi caracterizada pela presença de óxido de níquel, além de partículas de Ni dispersas na zeólita.

Os autores concluíram que o aumento da carga de Ni impregnada na zeólita Y protônica (HY) aumentou o rendimento para hidrocarbonetos na faixa do diesel (C-15 a C18), convertendo completamente os reagentes, enquanto que a zeólita sem Ni apresentou atividade na conversão dos reagentes a alcanos de menores cadeias (C-6 a C14).

López-Aguado et al., (2018) utilizaram a zeólita Y, em sua forma ultra estável (USY), incorporada com Zr na conversão de xilose e de furfural a produtos. Os autores verificaram que não ocorreu formação de óxido de zircônio na superfície da zeólita. Ao avaliarem a atividade catalítica, foi concluído que modificando a zeólita USY através de desaluminização e incorporando diferentes quantidades de Zr, a seletividade aos produtos das duas reações em cascata (a partir da xilose e a partir do furfural) pode mudar, sendo influenciada principalmente pela carga de Zr.

Zhang et al., (2019) caracterizaram zeólitas Y protônicas com diferentes razões Si/Al (2,6, 15 e 30) e avaliaram sua atividade catalítica em reações de condensação. As amostras apresentaram decréscimo de cristalinidade conforme aumentava a razão Si/Al. Além disso, as zeólitas com maior razão Si/Al apresentaram mesoporosidade, identificada pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Quanto a acidez, foi observado que a zeólita

com razão Si/Al = 2,6 apresentou uma quantidade maior de sítios ácidos, principalmente sítios fortes, quando comparado com as outras duas amostras, através da técnica de caracterização de TPD. A variação na quantidade de sítios foi relacionada com a quantidade de Al presente em cada amostra, considerando que os sítios ácidos de Brønsted são encontrados em grupos hidroxila ligados a átomos de Al.

Zhang et al., (2019), mostraram que a zeólita Y com menor razão Si/Al se mostrou pouco eficiente para a reação de esterificação, apresentando menos de 10% de conversão, sugerindo que a reação possa ocorrer na superfície da zeólita. As outras duas amostras (Si/Al-15 e 30) mostraram conversões maiores, chegando a 24,5% na zeólita com Si/Al = 30. Na reação entre o heptanal e benzaldeído formando jasminaldeído, os resultados foram similares, com conversões maiores nas zeólitas com maior razão Si/Al. Os autores concluíram que, mesmo tendo ocorrido a diminuição da quantidade de sítios ácidos, não houve comprometimento da atividade catalítica. Pelo contrário, as zeólitas com menor quantidade de sítios ácidos apresentaram os melhores resultados em ambas as reações, sugerindo que a mesoporosidade na zeólita Y foi determinante para a ocorrência das reações.

No estudo de Zhang et al., (2019), zeólitas Y foram aplicadas na conversão *one-pot* de furfural a GVL. As zeólitas Y (Si/Al = 2,6, 6 e 15) foram desaluminizadas via tratamento ácido e tiveram átomos de Zr incorporados nas vacâncias de Al por *grafting*. Para a reação, foram utilizadas zeólitas Y protônicas como fonte de sítios de Brønsted e a zeólita com Zr como fonte de sítios de Lewis. As zeólitas protônicas, como conhecido, tinham acidez de Brønsted de grau moderado e forte, e em grande quantidade, comprovado na caracterização das amostras de H-Y. Foi visto também que a zeólita Y com Zr possuía acidez fraca, mas com grande quantidade de sítios de Lewis. As duas zeólitas (Zr-Y e H-Y, na razão mássica de 2:1) obtiveram rendimento de 85% a GVL em 5 h de reação a 120 °C.

Assim sendo, há diversos estudos em que são aplicadas zeólitas em reações que buscam a produção de compostos de maior valor agregado a partir de fontes bioderivadas e na valorização de reações orgânicas já estabelecidas industrialmente. No caso da zeólita Y, pode-se dizer que o entendimento de suas propriedades ácidas obtidas pelos tratamentos pós-síntese e como elas influenciam na formação dos intermediários e produtos é um fator chave que ainda pode ser muito explorado pela pesquisa científica.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ZEÓLITA PRECURSORA

Para o desenvolvimento desta pesquisa foi utilizada uma zeólita Y comercial na forma sódica (fornecida pela Zeolyst – CBV100, Si/Al = 2,5). Antes de sua utilização, a zeólita foi calcinada sob atmosfera de ar estático durante 6 h a 550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Este pré-tratamento foi realizado com a finalidade de remover eventuais impurezas existentes na zeólita e a essa amostra deu-se o nome de NaY.

4.2 TROCA IÔNICA E DESALUMINIZAÇÃO

Para obtenção da forma protônica da zeólita Y, a zeólita NaY foi submetida a um procedimento de troca iônica repetido por três vezes de forma adaptada da literatura (LUTZ, 2014; URQUIETA-GONZÁLEZ, 1992). Cada troca iônica foi realizada a temperatura ambiente durante uma hora, utilizando soluções de nitrato de amônio (0,1 mol /L), e proporção 10 mL/g de zeólita Y. Entre cada troca, antes de ser colocada em contato com a nova solução de NH_4NO_3 , a zeólita foi separada da solução por centrifugação, lavada com água deionizada até o pH atingir valor neutro e secada em estufa a 100 °C. Neste processo inicial, o grau de troca ainda pode não ser completo. O procedimento foi realizado em triplicata e com secagem em estufa após cada troca para garantir o maior grau de substituição entre os cátions Na^+ e NH_4^+ (LUTZ, 2014; URQUIETA-GONZÁLEZ, 1992).

O tratamento térmico foi realizado na presença de vapor de água, com simultânea desaluminização, resultando na zeólita Y ultra estável (USY). Para a desaluminização e a remoção do Na residual, bem como a lixiviação ácida para remover o Al extra rede gerado, portanto, foram aplicados dois procedimentos descritos a seguir:

- a) A desaluminização foi realizada a temperatura de 550 °C, sob vazão de N_2 (20 mL/min) saturado com vapor d'água, durante os tempos de 3 e 5 e 8 h. Após esse procedimento, as zeólitas foram submetida a uma nova troca iônica, para remover o Na residual seguida de calcinação em ar estático a 550 °C por 6 h (taxa de aquecimento 5 °C/min). Neste caso a relação Si/Al global permanece igual a 2,5,

representando à soma do alumínio estrutural e o alumínio extra rede gerado. As zeólitas Y obtidas por este procedimento foram denominadas como D-HUSY_{2,5}(t), com D representando o tratamento de desaluminização, t o tempo de tratamento e o H a forma protônica da zeólita.

- b) Para remover o alumínio extra-rede, as amostras D-HUSY_{2,5}(t) foram misturadas com uma solução de ácido oxálico (Synth 99,5%) a 0,25 mol/L, na proporção 20 mL/g zeólita, durante 8 h a temperatura ambiente, com o mesmo procedimento descrito na literatura (YAN et al., 2003). Essas zeólitas foram nomeadas como D-HUSY_x(t) AO_{0,25}, com x representando a relação Si/Al global, e o termo AO_{0,25} referente ao tratamento com o ácido oxálico e sua concentração.

4.3 INCORPORAÇÃO DE ESTANHO

A incorporação de Sn foi realizada em fase líquida (*grafting*) e aplicada às zeólitas D-HUSY_x(t) AO_{0,25} de maneira adaptada de Casagrande et al. (2006). Antes do procedimento, as zeólitas foram secas por 2 h em uma estufa a vácuo a 150 °C. As zeólitas secas foram colocadas em contato com uma solução de SnCl₄ (Sigma-Aldrich 98%) diluído em isopropanol (Sigma-Aldrich 99%) como precursor metálico (3, 15 e 30 mmol de Sn por grama de zeólita), em um reator de vidro (20 mL) fechado com tampa de polietileno e septo de teflon. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 7 h a 100 °C em uma chapa de aquecimento. Ao final do tratamento a suspensão foi centrifugada, e os sólidos foram lavados com isopropanol, secados e finalmente calcinados em ar estático por 6 h a 550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. As zeólitas submetidas à incorporação de Sn foram denominadas D-Sn_z HUSY_x(t) AO_{0,25} sendo z o teor de Sn aplicada no tratamento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

As zeólitas Y precursora, desaluminizadas e contendo Sn isomorficamente substituído foram caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas com as seguintes técnicas:

- a) Difractometria de raios X (DRX): As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku (Multiflex), localizado no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp), no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foi utilizando cobre ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) como fonte geradora de raios X. Os difratogramas foram adquiridos em um intervalo de varredura entre 5 e 80°, tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. A identificação das fases foi realizada através do software Crystallographica® Search-match;
- b) Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS)*: determinação da morfologia dos cristais e análise química superficial para a obtenção das razões Si/Al, Si/Sn e Sn/Al na superfície externa das zeólitas. As análises químicas foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) em um equipamento de marca Bruker acoplado ao microscópio eletrônico Phillips XL-30 FEG operando a 25 kV no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. As amostras foram preparadas de forma a pulverizá-las sobre uma fita de carbono em um porta-amostra de alumínio. Foram escolhidos três pontos aleatórios em cada micrografia e foi utilizado o valor médio para identificação da razão Si/Al, Si/Sn, Sn/Al. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia das zeólitas analisadas;
- c) Fisissorção de nitrogênio: A partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidos o volume de microporos/mesoporos e a área superficial/externa dos catalisadores. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio (-196 °C) no equipamento ASAP 2420 da marca MicroMetrics, instalado no Laboratório de Instrumentação (LabIn), localizado no CPqMAE/UFSCar. As amostras foram previamente tratadas sob vácuo (500 μmHg) a 90 °C (10 °C/min), com tempo de evacuação de 60 min e taxa de 10 mmHg/s, seguido de tratamento térmico a 350 °C (10 °C/min) por 4 h, eliminando água e gases adsorvidos. A distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) e o volume de microporos foi obtido pelo método *t*-plot. O volume de mesoporos foi obtido pela diferença entre o volume total (obtido pela isoterma em $P/P_0 = 0,95$) e o volume de microporos;
- d) Dessorção de amônia à temperatura controlada (NH₃-TPD): A análise de NH₃-TPD foi realizada no equipamento Micrometrics AutoChem II 2920, localizado

no LACAp no CPqMAE da UFSCar. As amostras foram pré-tratadas a 350 °C sob fluxo de He com aquecimento 10 °C/min por 45 min. Após resfriamento até 120 °C, as amostras foram expostas a um fluxo de NH₃ (15% v/v em He) durante 30 min. Em seguida, o excesso de NH₃ fisicamente adsorvido foi purgado a 120 °C, utilizando um fluxo de He por 60 min. A análise foi realizada entre as temperaturas de 120 e 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min. A análise dos resultados foi feita através da decomposição dos gráficos obtidos. A área sob a curva referente aos intervalos de temperatura encontrados na decomposição foi calculada para assim relacioná-la com a quantidade total de NH₃ desorvida na análise;

- e) Espectroscopia de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier após adsorção de piridina (FTIR transmissão): A quantificação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted das zeólitas foi determinada por FTIR in situ utilizando piridina como molécula sonda. As análises foram feitas utilizando uma célula de transmissão com janelas de ZnSe (Zinco-Selênio) desenvolvida no CPqMAE. O espectrômetro utilizado foi o Bruker Vertex 70 equipado com um detector de Mercúrio-Cádmio-Telúrio (MCT). O background foi realizado a 150 °C sob vazão de argônio (100 ml/min) após 30 min de aquecimento. Para as análises, uma pastilha autossuportada (prensada com 5 t de pressão) foi pré-tratada a 350 °C sob atmosfera de argônio (100 mL/min) por 60 min. Em seguida, o sistema foi resfriado para 150°C e depois a amostra foi saturada com pulsos de aproximadamente 2 μmol de piridina. O excesso de piridina foi purgado com argônio (100 mL/min) durante 120 min. 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 integrado de $\epsilon_L = 1,73 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ e $\epsilon_B = 1,23 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ relacionados aos sítios de Lewis e Brønsted respectivamente, determinados por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012).
- f) Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (DRS-UV-Vis): A geometria de coordenação e as configurações químicas dos sítios metálicos foram avaliados utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 300. As análises foram feitas no intervalo de 190 a 900 nm, bandwidth de 2,5 nm, scan speed de 600 nm/min.

*Não foi possível a realização dessa técnica em virtude dos horários reduzidos e alta demanda de serviços do LCE como consequência da pandemia de COVID-19.

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os testes catalíticos de conversão FUR a produtos foram realizados no CPqMAE/UFSCar. As reações foram feitas à pressão atmosférica, em reatores (vials) de 2 mL. A solução reacional contém FUR solubilizado em isopropanol anidro, com concentração de 150 mmol/L. Os reatores foram selados com um septo e alicate de crimpagem, aquecidos utilizando chapa de aquecimento até 120 °C, sob agitação constante de 800 rpm utilizando um agitador magnético no tempo de 24 h. A temperatura foi monitorada através de um vial aberto contendo glicerina, sendo considerada a temperatura desta similar a dos vials selados. Foi utilizando 1 mL de solução reacional, com 30 mg de catalisador em cada vial.

Após o término dos ensaios, a mistura reacional foi resfriada até temperatura ambiente e o catalisador separado com filtro seringa. Finalmente, a solução foi diluída com isopropanol anidro e solução padrão interno (decano a 14,59 mmol/L em isopropanol), na proporção de 0,5 mL de analito, 0,6 mL de padrão interno e 0,5 mL de isopropanol, totalizando 1,6 mL.

4.5.1 Análises Cromatográficas

As análises quantitativas e qualitativas foram realizadas por cromatografia em fase gasosa no cromatógrafo (Shimadzu GC-2010) acoplado a espectrômetro de massas (Shimadzu, QP 2010 Plus), localizados no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar, equipado com uma coluna capilar RXI-1MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A Tabela 3 mostra os parâmetros de operação do cromatógrafo e a quantidade de analito injetada.

Tabela 3: Condições operacionais estabelecidas na análise cromatográfica

Parâmetros	Condições operacionais
Volume de amostra injetada	1 µL
Temperatura da fonte de ionização	250 °C
Temperatura do injetor	225 °C
Temperatura da interface	180 °C
Razão de split	1:150
Vazão da purga	3 mL/min
Vazão do gás de arraste (He)	170,1 mL/min
Pressão da coluna	61 kPa
Fluxo da coluna	1,11 mL/min
Velocidade linear	38,3 cm/s
Programação do forno	- Aquecer coluna até 50 °C e permanecer por 1 min; - Aquecer até 110 °C (6 °C/min); - Aquecer até 260 °C e permanecer por 0,5 min.
Tempo de análise	19 min

Fonte: Autor

A conversão do furfural, bem como o rendimento e seletividade aos produtos, foram calculados através das equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mols de FUR convertido}}{\text{mols de FUR alimentado no reator}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{mols de FUR transformado no produto } i}{\text{mols de FUR alimentado no reator}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{mols de FUR transformados no produto } i}{\text{mols de FUR convertidos}} * 100 \quad (3)$$

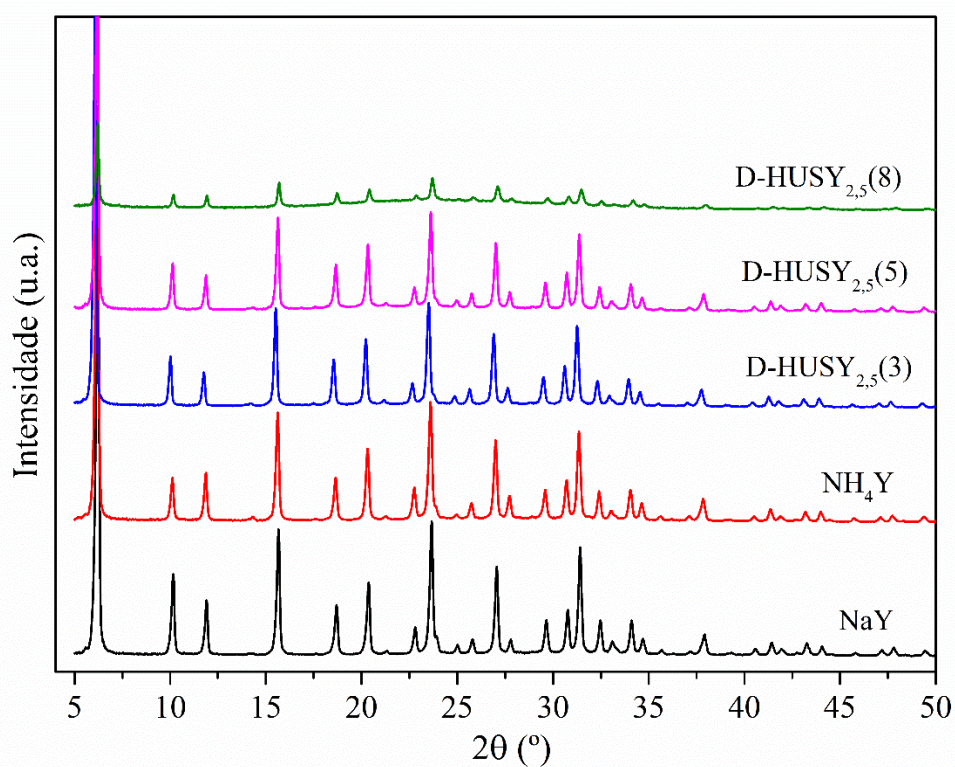
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS USY

5.1.1 Estrutura cristalina

Na Figura 21 são apresentados os difratogramas de raios X das zeólitas Y precursora e desaluminizadas.

Figura 21: Difratogramas de raios X das zeólitas Y precursora e desaluminizadas



Fonte: Autor.

A partir dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 21, é possível verificar que em todas as amostras, os picos de DRX são característicos aos da zeólita Y. Além disso, pode ser notado que a cristalinidade das amostras de zeólita Y sofre mudanças conforme os tratamentos são realizados. A intensidade dos picos de DRX também diminui com o tratamento de troca iônica inicial, evidenciado pela comparação com as amostras NaY e NH₄Y.

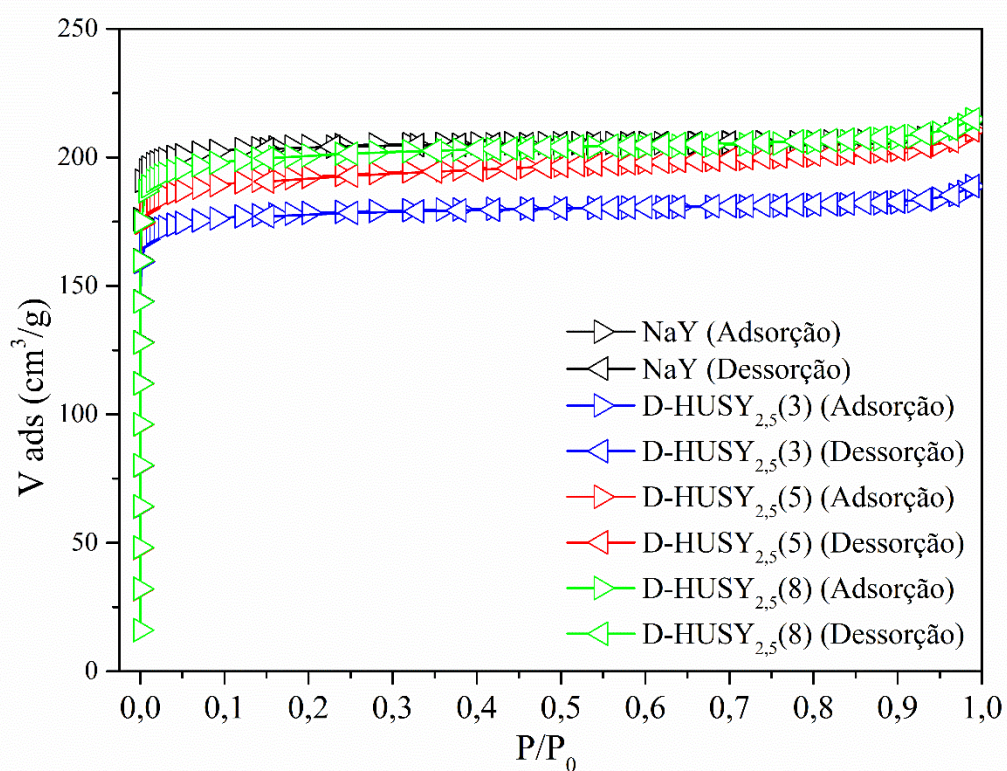
Após os diferentes tempos de tratamento de desaluminização com vapor d'água, também se observa menor intensidade nos picos de DRX, com destaque para a amostra

D-HUSY_{2,5}(8), que possui os picos menos intensos comparada com as outras amostras modificadas, o que aponta para uma diminuição considerável da cristalinidade. Estudos mostram que durante o tratamento de desaluminização com vapor d'água em zeólitas Y, ocorre a remoção de Al da rede que pode causar perda de cristalinidade, mas também pode ocorrer um processo de “cura” através da migração do Si para as vacâncias de Al resultantes desse tratamento. Isso pode ser visto através do posterior aumento da intensidade dos picos de DRX nas amostras subsequentes (LUTZ et al., 2007). Destacando a amostra D-HUSY_{2,5}(8) que apresenta os picos de menor intensidade, é possível explicar que o tempo de tratamento de 8 h pode ser considerado severo para a amostra, causando uma remoção de Al mais acentuada da rede.

Isso indica que, apesar da diminuição da cristalinidade, a estrutura cristalina da zeólita Y é preservada após os tratamentos de troca iônica e desaluminização a vapor em diferentes tempos.

5.1.2 Propriedades texturais

As isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras precursora e desaluminizadas encontram-se na Figura 22.

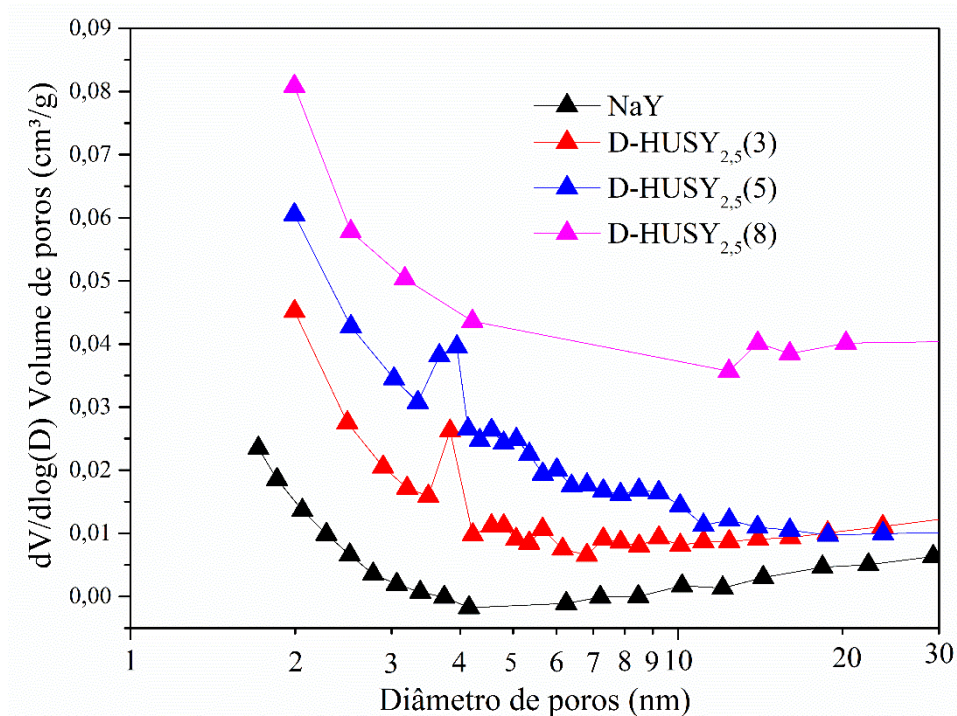
Figura 22: Isotermas de fisissorção de N₂ das zeólitas Y

Fonte: Autor.

Observa-se que as isotermas são do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, característica de sólidos microporosos. A ausência de histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção indicam que as condições de desaluminização para as quais as amostras foram submetidas não causaram formação de mesoporosidade.

A Figura 23 mostra a distribuição do tamanho de poros das amostras precursora e desaluminizadas.

Figura 23: Distribuição do tamanho dos poros das zeólitas Y



Fonte: Autor.

Na Figura 23, pode ser observado que, em comparação com a zeólita NaY, a distribuição do tamanho dos poros sofreu poucas mudanças com os tratamentos de desaluminização, o que indica uma preservação da microporosidade das zeólitas Y (VERBOEKEND et al., 2012).

A Tabela 4 mostra as propriedades texturais das amostras de zeólita Y precursora e desaluminizadas.

Tabela 4: Propriedades texturais das zeólitas Y precursora e desaluminizadas

Amostra	$V_{\text{total}} \text{ (cm}^3\text{/g)}^1$	$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3\text{/g)}^2$	$V_{\text{meso}} \text{ (cm}^3\text{/g)}^3$
NaY	0,32	0,30	0,02
D-HUSY _{2,5} (3)	0,28	0,22	0,06
D-HUSY _{2,5} (5)	0,32	0,24	0,08
D-HUSY _{2,5} (8)	0,32	0,29	0,03

¹ volume total (V_{total}) de poros obtido em $P/P_0 = 0,95$

² volume de microporos (V_{micro}) obtidos pelo método t-plot

V_{meso} = volume de mesoporos

³ $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$.

Fonte: Autor

A partir da Tabela 4, conclui-se que os tratamentos de desaluminização a vapor não contribuíram para modificar as propriedades texturais das zeólitas Y, visto a manutenção dos valores de volume total de poros (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}) das zeólitas.

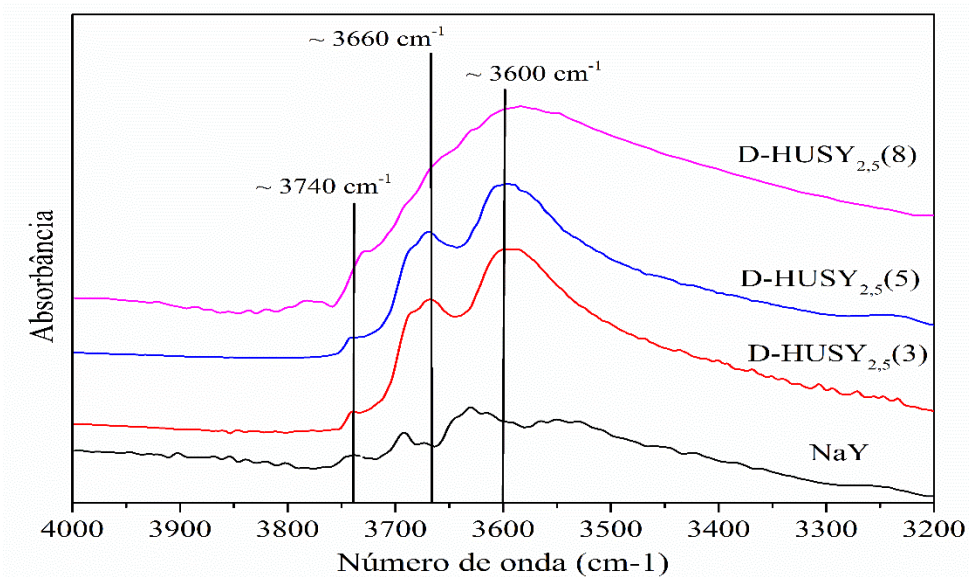
5.1.3 Propriedades ácidas – Quantidade, natureza e força dos sítios ácidos

A acidez presente nas zeólitas, podendo ser de Lewis e/ou de Brønsted, e a possibilidade de modificar a quantidade, natureza e força desses sítios ácidos através dos tratamentos pós síntese propostos para aplicação na conversão de furfural a produtos de alto valor agregado, podem ser considerados um fator chave na discussão e compreensão desta área de pesquisa. Assim, a técnica de FTIR de transmissão com piridina adsorvida foi utilizada para determinar a quantidade e a natureza dos sítios ácidos presentes nas amostras precursora e modificadas através dos espectros infravermelho na região das hidroxilas ($4000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) e também após a adsorção da piridina ($1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$).

5.1.3.1 Região das hidroxilas

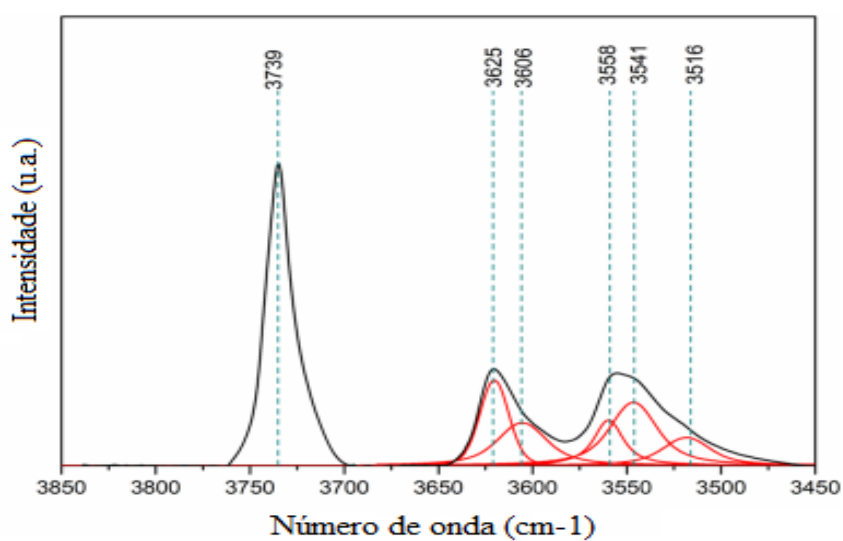
As Figura 24 mostra os espectros na região do infravermelho (FTIR) na região das hidroxilas e a Figura 25 mostra o espectro da mesma região realizada no estudo de Santos et al., (2020), em que podem ser identificadas os diferentes tipos de hidroxilas presentes na estrutura das zeólitas.

Figura 24: Espectros FTIR das amostras de zeólitas Y na região das hidroxilas



Fonte: Autor.

Figura 25: Espectros FTIR na região das hidroxilas obtido da literatura



Fonte: Adaptado de Santos et al., (2020)

Nas Figuras 24 e 25, é possível destacar três regiões principais nos números de onda em aproximadamente 3740 cm^{-1} (silanóis terminais (Si-OH)), 3660 cm^{-1} (hidroxilas ácidas localizadas na região *super-cage* da zeólita Y) e 3600 cm^{-1} (hidroxilas ácidas localizadas na cavidade sodalita da zeólita Y) (ZHANG et al., 2019, SANTOS et al., 2020). No trabalho de Santos et al., (2020) (Figura 25), ao realizarem essa análise uma zeólita Y protônica comercial (Zeolyst Inc. HY, Si/Al = 15).

Na Figura 25, os autores observaram uma banda intensa na região dos silanóis ($\sim 3740\text{ cm}^{-1}$) e as duas bandas em aproximadamente os mesmos números de onda que os da Figura 24 (3660 e 3600 cm^{-1}), no entanto, deconvoluídas. Cada banda foi caracterizada como sendo uma hidroxila ácida localizada em uma região diferente da estrutura da zeólita Y. Em 3625 cm^{-1} (sem interação com a fase extra rede) e 3606 cm^{-1} (com interação com a fase extra rede), foram designadas hidroxilas localizadas na cavidade *super-cage* da zeólita Y. As outras três bandas centradas nos números de onda de 3558 , 3541 e 3516 cm^{-1} representam as hidroxilas localizadas na parte externa de cavidade sodalita, parte interna da cavidade sodalita e no duplo anel de seis membros, respectivamente. As bandas deconvoluída, todavia, encontram-se sobrepostas, o que pode dificultar a assertividade na identificação de cada tipo de hidroxila e sua respectiva localização na estrutura zeolítica.

Ao comparar os espectros das Figuras 24, nota-se a presença das bandas correspondentes às hidroxilas ácidas localizadas na *supercage* e na cavidade sodalita (aproximadamente 3660 e 3600 cm^{-1}), indicando coerência com os resultados apresentados no trabalho de Santos et al., (2020) (Figura 25).

Além disso, o espectro do presente trabalho não apresentou a banda correspondente aos silanóis terminais (3740 cm^{-1}), o que pode indicar que os tratamentos realizados não causaram esse tipo de modificação na estrutura da zeólita Y. Vale ressaltar que, as zeólitas Y utilizadas neste trabalho e a utilizada no estudo de Santos et al. (2020), são diferentes, principalmente suas razões Si/Al (2,5 e 15, respectivamente), o que pode justificar a ausência de silanóis (3740 cm^{-1}) na amostra deste trabalho.

Em trabalhos como os de Tang et al., (2014), os quais realizaram desaluminização em zeólita beta e os de Beyerlein et al., (1997) e Verboekend et al., (2012), em que foi realizado desaluminização em zeólitas Y, foi observado um crescimento expressivo da banda correspondente a silanóis terminais conforme o aumento da remoção de Al dos materiais. Esse comportamento é justificado pela alta remoção de Al da estrutura zeolítica, o que pode favorecer a inserção de metais de transição (Sn, Zr, Hf, Ti) para a formação dos sítios ácidos de Lewis. Nas amostras deste trabalho, essa mudança não ocorreu com a mesma intensidade. Isso pode significar que a remoção de Al não gerou esse tipo de defeito estrutural nas amostras de zeólitas Y de forma efetiva.

Nas bandas correspondentes às hidroxilas ácidas (3660 e 3600 cm^{-1}), é possível notar seu surgimento após os tratamentos de troca iônica e desaluminização nas amostras D-HUSY_{2,5}(3) e D-HUSY_{2,5}(5). Nota-se também que a amostra D-HUSY_{2,5}(8) não apresentou as bandas correspondentes a hidroxilas ácidas de forma clara como nas

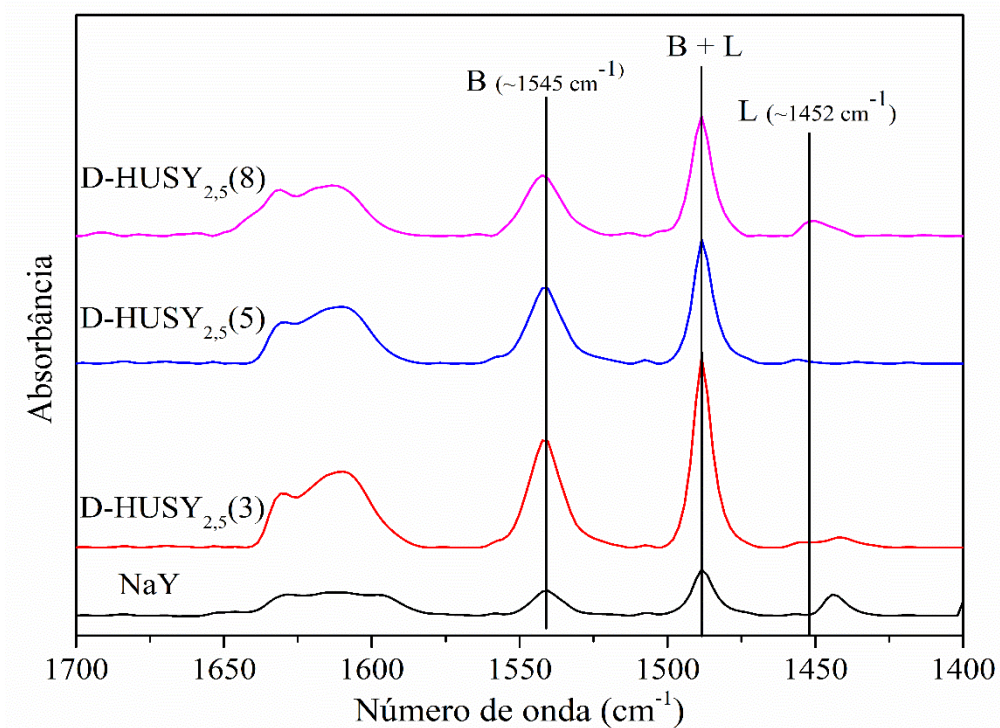
anteriores. Isso pode corroborar com a hipótese de que a sobreposição das bandas das diferentes hidroxilas ácidas dificulta sua identificação com maior precisão, tendo em vista a banda larga formada nessa região.

Sendo assim, os resultados dessa análise indicam que, mesmo não sendo possível observar a formação efetiva de silanóis terminais na estrutura, as hidroxilas formadas representam a acidez gerada por consequência dos tratamentos realizados nas zeólitas Y, possivelmente derivada das hidroxilas ácidas e do alumínio extra-rede gerado pelo tratamento de desaluminização hidrotérmica.

5.1.3.2 Espectros de infravermelho após adsorção de piridina

Com o intuito de identificar os sítios ácidos de Lewis e Brønsted das amostras precursora e modificadas e quantificá-los, foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com piridina adsorvida. Os espectros estão apresentados na Figura 26.

Figura 26: Espectros FTIR com piridina adsorvida das zeólitas Y



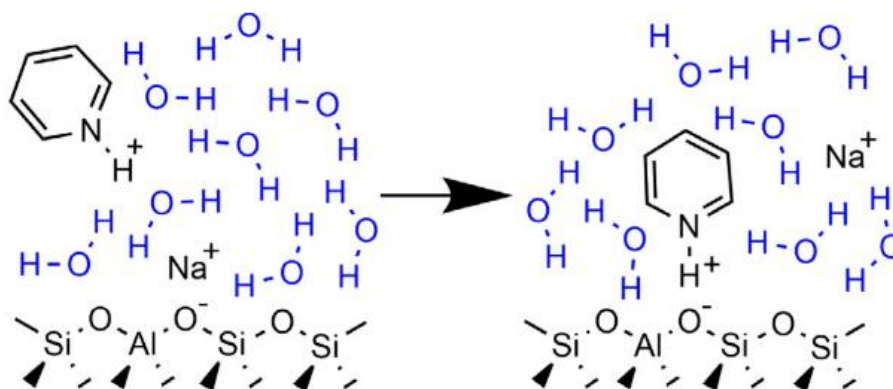
Fonte: Autor.

Na Figura 26, observam-se duas bandas, uma em $\sim 1452\text{ cm}^{-1}$ característico da interação da molécula de piridina com sítios ácidos de Lewis (L) e outra em $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ referente a interação entre a molécula sonda e sítios ácidos de Brønsted (B). A banda de vibração próxima da região de 1445 cm^{-1} presente nas amostras NaY e D-HUSY_{2,5}(3) corresponde à piridina fisicamente adsorvida que pode estar presente nas zeólitas após a evacuação realizada (IGLESIAS et al., 2019). A banda em $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ corresponde a soma das bandas de 1452 e 1545 cm^{-1} (B + L). Como essa banda está presente no espectro das zeólitas NaY e D-HUSY_{2,5}(3) foi realizada a deconvolução das áreas das bandas em 1452 e 1445 cm^{-1} para a quantificação dos sítios ácidos de L das amostras.

Ao analisar a Figura 26, é possível notar um perfil de acidez conforme o aumento do tempo de tratamentos hidrotérmico. Na medida que ocorre um decréscimo na banda correspondente ao sítio ácido de Brønsted, a banda do sítio de Lewis aumenta. Esse perfil de acidez sugere que, quanto maior o tempo de desaluminização, maior a remoção de Al da rede da zeólita Y, caracterizando num decréscimo da acidez de Brønsted. Já a o aumento da acidez de Lewis pode ser justificada através geração de Al extra rede causado pelo tratamento feito sobre as amostras. Esse padrão sugerido de acidez das amostras de zeólita Y (D-HUSY_{2,5}(3), D-HUSY_{2,5}(5) e D-HUSY_{2,5}(8)) mostra que é possível modificar esse material a partir tratamentos pós síntese como a desaluminização a vapor a fim de obter um perfil de acidez específico para uma aplicação de interesse.

Ao observar o espectro zeólita NaY, observa-se a existência da banda correspondente a acidez de Brønsted. Porém, esse fato pode ser considerado incoerente visto que a estrutura da zeólita Y em sua forma sódica não apresenta prótons (H^+) compensadores de carga dos átomos de Al tetracoordenados. Entretanto há relatos na literatura sobre a protonação da molécula de piridina, a qual gera a vibração no espectro de FTIR equivalente ao sítio ácido de Brønsted. Isso pode ocorrer devido a presença de moléculas de água na zeólita. Um mecanismo de interação entre piridina-água-sódio (Figura 27) foi proposto por Gould e Xu (2016), que observaram a ocorrência deste fenômeno. Os autores discutiram que pode ocorrer troca iônica entre o sódio e a água, quando em contato com piridina em zeólitas NaY. A partir desta hipótese, mesmo com a análise seguindo a metodologia proposta, a zeólita NaY pode apresentar um sinal de falso positivo para acidez de Brønsted.

Figura 27: Esquema hipotético da presença de acidez de Brønsted em zeólitas Y sódicas



Fonte: Gould e Xu (2016).

Para quantificar a acidez das amostras, foi realizada a integração das bandas correspondentes aos sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) (1452 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} respectivamente). Assim, foi possível obter a quantidade de sítios ácidos de ambas as naturezas e a sua razão (L/B). Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Quantificação da acidez de L e B das zeólitas Y precursora e desaluminizadas

Amostra	Acidez de Lewis (L) ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez de Brønsted (B) ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)	B/L
NaY	40,18	91,53	131,70	2
D-HUSY _{2,5} (1)	3,00	395,78	398,77	132
D-HUSY _{2,5} (3)	3,18	366,75	369,93	115
D-HUSY _{2,5} (5)	1,92	262,75	264,67	137
D-HUSY _{2,5} (8)	26,22	209,30	235,53	8

Fonte: Autor.

De acordo com a Tabela 5, o aumento da acidez de L e diminuição da acidez de B estão de acordo com o espectro da Figura 25, a exceção da amostra D-HUSY_{2,5}(5), em que a acidez de L foi menor que as amostras anteriores. Apesar disso, a amostra seguinte, D-HUSY_{2,5}(8) seguiu com o padrão de acidez sugerido.

É possível observar também que, conforme o tempo de desaluminização aumenta, a acidez total diminui (de $398,77\ \mu\text{mol/g}$ para $235,53\ \mu\text{mol/g}$). Esse resultado é esperado devido a maior quantidade de Al removido da estrutura da zeólita, responsável pela acidez

de B. Em estudos relatados na literatura, Zhang et al., (2019), ao quantificarem a acidez de três amostras de zeólitas Y protônicas (H-Y) de razões Si/Al diferentes (2,6, 6 e 15), observaram que a quantidade de Al presente nas zeólitas possui relação com sua acidez, mostrando um comportamento similar aos da Tabela 5. A zeólita Y estudada pelos autores, uma com razão Si/Al = 2,6 apresentou acidez total de 904 $\mu\text{mol/g}$, seguido por 672 $\mu\text{mol/g}$ e 378 $\mu\text{mol/g}$ para as zeólitas Y com razão Si/Al de 6 e 15, respectivamente.

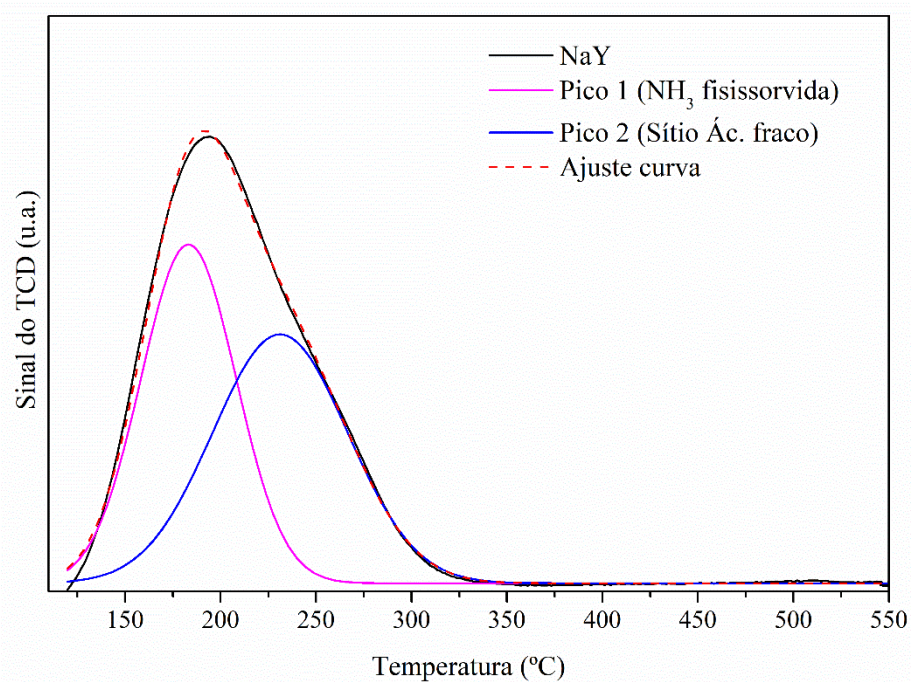
Além disso, se observa que a razão entre a quantidade de sítios ácidos (B/L) partindo da amostra D-HUSY_{2,5}(1), permanece com valores elevados (entre 115 a 137 $\mu\text{mol/g}$) até a amostra D-HUSY_{2,5}(8), na qual ocorre um decréscimo considerável (B/L = 8), em virtude do aumento da quantidade de sítios de L em relação às amostras anteriores. A exemplo de comparação de zeólita Y comercial com razão Si/Al = 15, mostrada no trabalho de Zhang et al., (2019) o valor de B/L é igual a 2. Todos esses valores da razão B/L apontam para uma quantidade amplamente superior de sítios de B em zeólitas Y. Mesmo após tratamentos de desaluminização de até 8 h, a quantidade de sítios de B ainda se mostrou 8 vezes maior que a de L, porém é esperado que essa razão diminua após incorporação de Sn, devido ao comportamento ácido de L proporcionado pela inserção do metal na estrutura zeolítica.

Vale ressaltar que, a diferença no valor de acidez das zeólitas Y do estudo de Zhang et al., (2019) com o deste trabalho pode ser justificada pelo fato de que as amostras dos autores não sofreram nenhum tipo de tratamento pós-síntese visando modificar sua estrutura, enquanto que as zeólitas apresentadas na Tabela 5 (exceto a NaY) foram submetidas aos tratamentos pós-síntese de troca iônica e desaluminização a vapor.

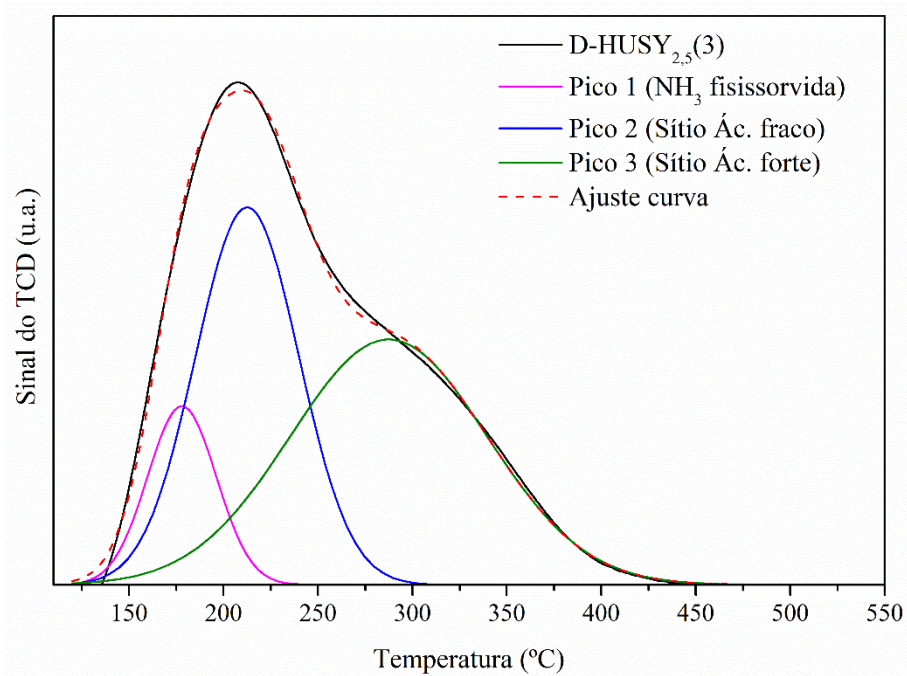
Apesar da provável geração de acidez de L pelo Al extra rede, não é possível assegurar que todo o Al removido pelo tratamento de desaluminização se encontra dessa forma. Em um estudo realizado por Sanz, Fornés e Corma (1988), os autores identificaram três espécies diferentes de Al na superfície de zeólitas Y desaluminizadas com vapor. Os autores discutiram que, dependendo do método de desaluminização empregado, além do Al extra rede tetracoordenado (EFAI^{IV}) podem ser gerados Al penta e hexacoordenados (Al^V e Al^{VI} respectivamente) em proporções diferentes. Através da técnica de ressonância magnética nuclear (²⁷Al-RMN) é possível identificar o estado de coordenação dos átomos de Al.

Para verificar a força desses sítios nas amostras precursora e modificadas, foi realizado a técnica de dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃). Os perfis de acidez se encontram nas Figuras 28, 29, 30 e 31.

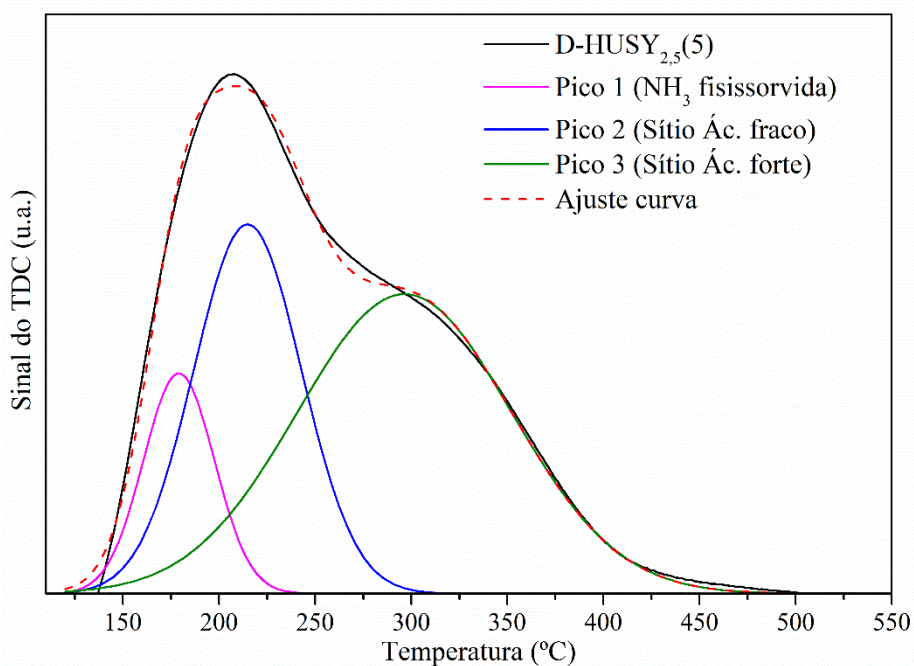
Figura 28: Gráfico de TPD da amostra NaY



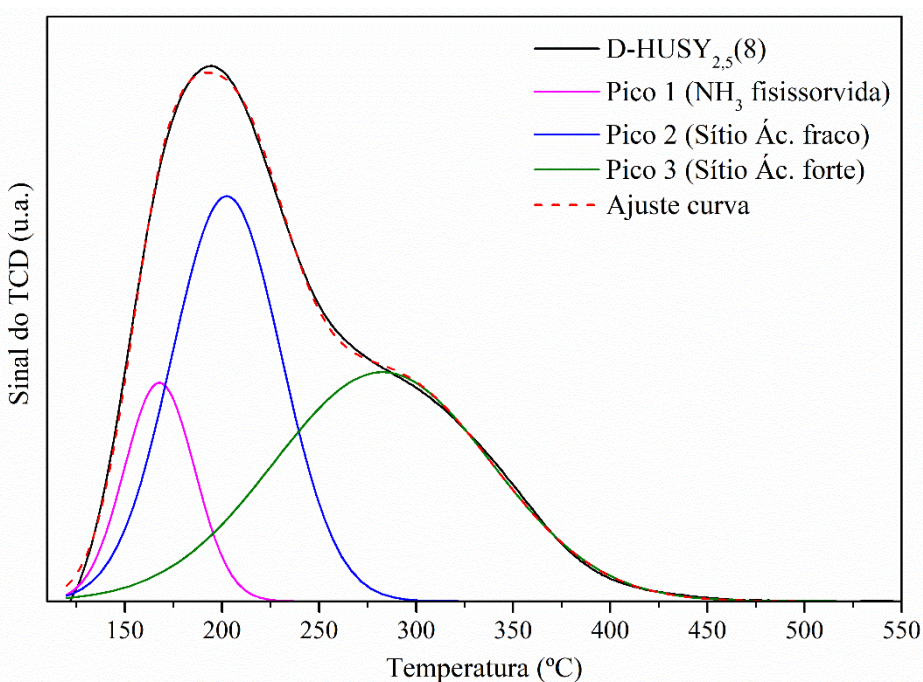
Fonte: Autor.

Figura 29: Gráfico de TPD da amostra D-HUSY_{2,5}(3)

Fonte: Autor.

Figura 30: Gráfico de TPD da amostra D-HUSY_{2,5}(5)

Fonte: Autor.

Figura 31: Gráfico de TPD da amostra D-HUSY_{2,5}(8)

Fonte: Autor.

Ao analisar as Figuras 28 a 31, foi levado em consideração os estudos de Niwa et al., (2010), em que os autores explicam que, em zeólitas Y, há acidez fraca em quantidade considerável, o que faz com que as moléculas de amônia desorvam em temperaturas

mais baixas (180 a 220 °C). Isso pode causar dificuldade na interpretação dos picos de dessorção de amônia nesse intervalo de temperatura, visto que os autores comentam que também pode ocorrer o fenômeno de moléculas de amônia adsorverem fisicamente sobre outras moléculas de amônia, em adição a sua adsorção química em sítios ácidos fracos. A partir desse ponto de vista, é possível observar que as Figuras 29 a 31 (D-HUSY_{2,5}(3) D-HUSY_{2,5}(5) e D-HUSY_{2,5}(8) respectivamente) apresentam um pico de dessorção à temperatura de aproximadamente 180 °C (cor magenta) e outro pico na temperatura próxima a 220 °C (cor azul). Eles encontram-se sobrepostos em todos os gráficos, dificultando a afirmação de que suas áreas correspondam apenas a sítios ácidos fracos.

Por outro lado, o terceiro pico (cor verde) presente nas mesmas Figuras (29 a 31), centrado a temperatura de aproximadamente 300 °C sugere que o tratamento de desaluminização a vapor gerou acidez forte nas zeólitas Y, como também discutido no trabalho de Santos et al., (2020), no qual os autores indicam que os sítios ácidos de B (hidroxilas ácidas) e de L (Al extra rede) presentes em zeólitas Y protônicas são considerados fortes.

A Tabela 6 mostra a quantidade de amônia quimicamente adsorvida em sítios ácidos fracos e fortes, cuja soma representa a quantidade de amônia total dessorvida por massa de amostra. Os cálculos foram realizados relacionando a área dos picos com a quantidade total de amônia dessorvida.

Tabela 6: Quantificação de NH₃ dessorvida nas zeólitas Y precursora e desaluminizadas

Amostra	Sítio fraco ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) ¹	Sítio forte ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) ²	Total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
NaY	471,32	0	471,32
D-HUSY _{2,5} (3)	555,97	523,84	1079,81
D-HUSY _{2,5} (5)	502,38	581,78	1084,17
D-HUSY _{2,5} (8)	697,98	581,98	1279,96

1: Referente à amônia fisissorvida somada à amônia quimissorvida em sítios ácidos fracos (picos 1 e 2).

2: Referente à amônia quimissorvida em sítios ácidos fortes (pico 3).

Fonte: Autor.

A partir da Tabela 6, nota-se um aumento na acidez total a partir dos tratamentos de desaluminização a partir da quantidade de sítios ácidos fortes (554, 12 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$, 532,84 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$, 581,78 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ e 581,98 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ para as amostras D-

HUSY_{2,5}(3), D-HUSY_{2,5}(5), D-HUSY_{2,5}(8), respectivamente). A quantidade total de amônia dessorvida, no caso das zeólitas Y, pode não sugerir o valor verdadeiro da acidez presente nas amostras, visto a dificuldade de separar os picos de dessorção a baixa temperatura entre amônia fisissorvida e amônia quimissorvida, entretanto é importante ressaltar a geração de acidez nas amostras, bem como o aparente crescimento de sítios fortes conforme o aumento do tempo de desaluminização. Isso indica que os tratamentos pós síntese são adequados para o desenvolvimento de zeólitas ácidas para aplicação em catálise.

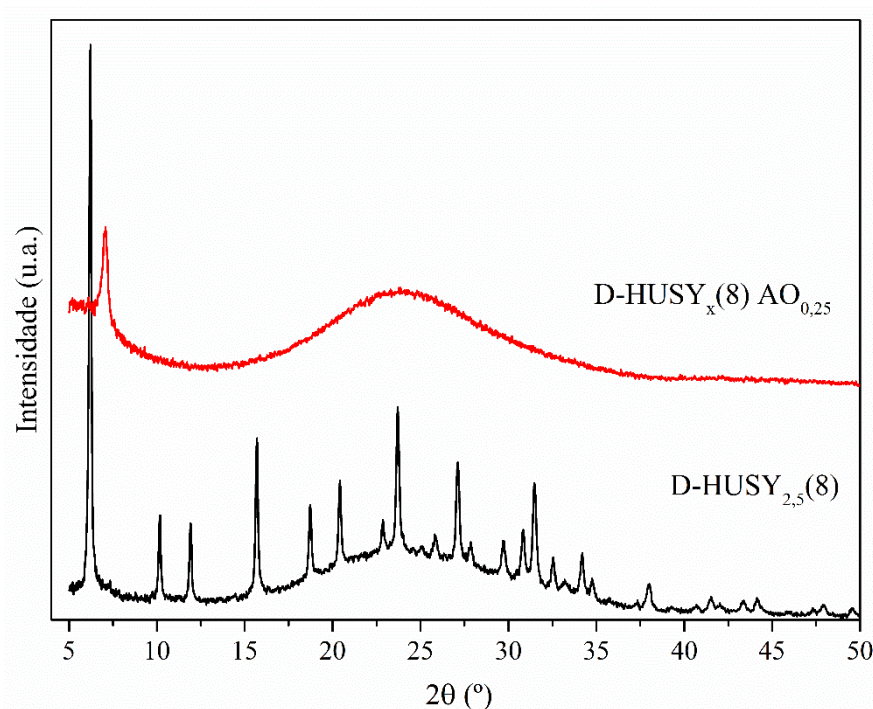
5.2 PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS Y INCORPORADAS COM ESTANHO

Após os tratamentos de desaluminização a vapor em diferentes tempos (3, 5 e 8 h), foi realizado o tratamento de lixiviação ácida, a fim de remover o Al extra rede gerado na desaluminização, para a posterior incorporação em fase líquida do estanho (Sn). A amostra D-HUSY_{2,5}(8) foi selecionada para a realização desta próxima etapa na preparação de zeólitas Y para aplicação na conversão *one-pot* de furfural. Essa escolha foi baseada na hipótese de que essa amostra sofreu maior remoção de Al da estrutura devido ao maior tempo de tratamento, assim gerando as vacâncias necessárias para a incorporação do Sn.

5.2.1 Efeito da lixiviação ácida na cristalinidade das zeólitas Y

Conforme a metodologia, as amostras foram colocadas em solução de ácido oxálico 0,25 mol/L durante 8 h a temperatura ambiente. Para verificar a cristalinidade das amostras após o tratamento, foi feita análise de DRX na amostra após a lixiviação ácida (D-HUSY_x(8) AO_{0,25}), conforme a Figura 32.

Figura 32: Padrão de DRX das zeólitas Y antes e após lixiviação ácida com ácido oxálico 0,25 mol/L por 8 h

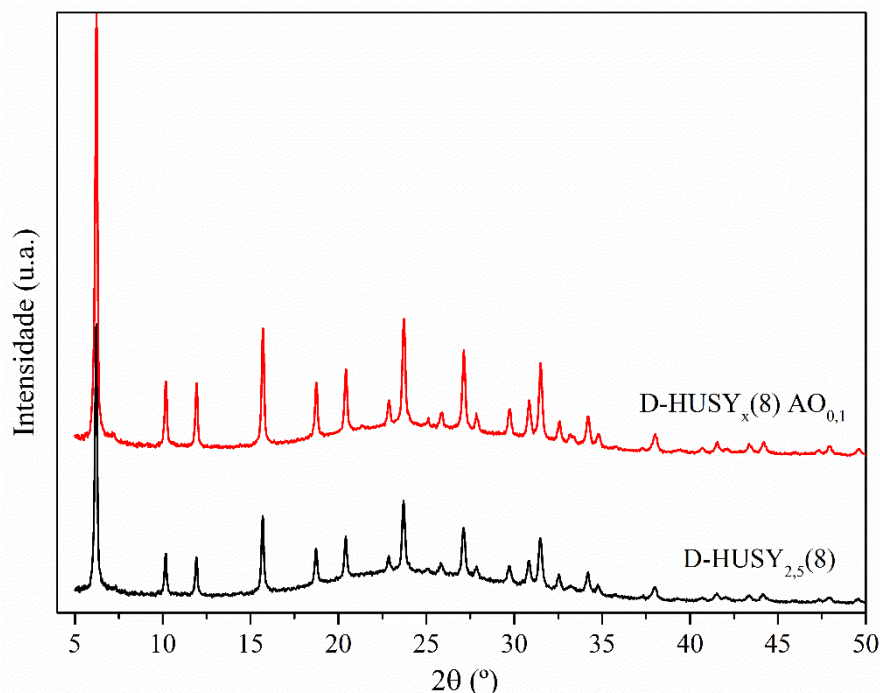


Fonte: Autor.

Como pode-se observar na Figura 32, o tratamento se mostrou demasiado severo para a amostra D-HUSY_{2,5}(8), visto que o difratograma indica que a estrutura cristalina da zeólita Y perdeu cristalinidade, apesar da aplicação segundo a metodologia de Yan et al., (2003). Assim, foi determinado que a amostra fosse submetida a uma lixiviação ácida mais branda, tendo a concentração da solução de ácido oxálico reduzida para 0,1 mol/L e o tempo de tratamento reduzido para 4 h.

Após o novo tratamento, foi novamente realizada a análise de DRX para verificar a manutenção da estrutura cristalina da amostra D-HUSY_x(8) AO_{0,1}, como mostra a Figura 33.

Figura 33: Padrão de DRX das zeólitas Y antes e após lixiviação ácida com ácido oxálico 0,1 mol/L por 4 horas



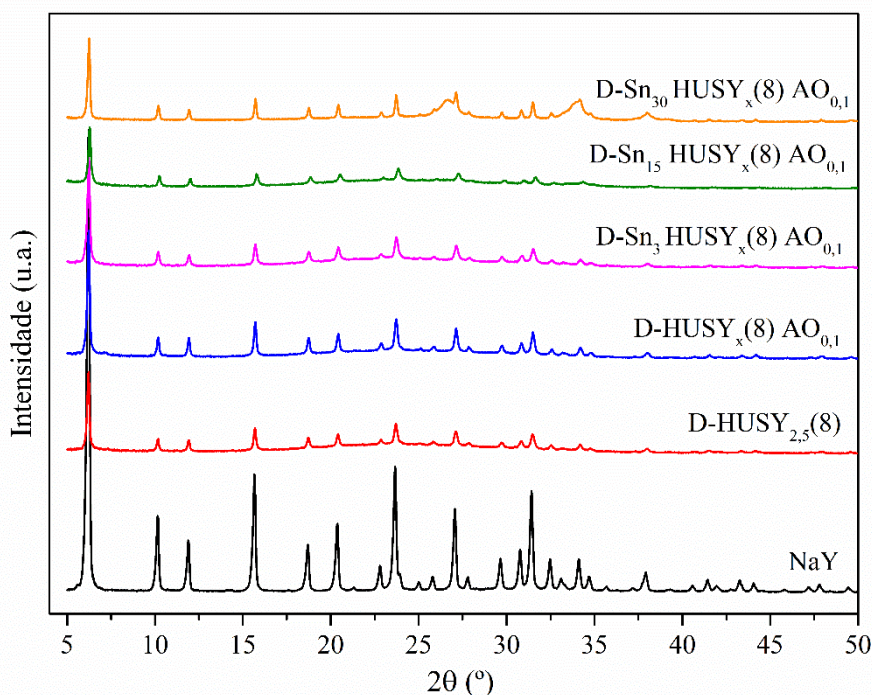
Fonte: Autor.

Conforme o difratograma mostrado na Figura 33, é possível observar que a estrutura cristalina da zeólita Y foi preservada utilizando um tratamento de lixiviação ácida mais brando do que o realizado com uma solução de 0,25 mol/L. A partir da amostra D-HUSY_x(8) AO_{0,1} foi realizado o tratamento de incorporação de Sn em fase líquida, variando a concentração de Sn em 30, 15 e 3 mmol_{Sn}/g, gerando as amostras D-Sn₃ HUSY_x(8) AO_{0,1}, D-Sn₁₅ HUSY_x(8) AO_{0,1} e D-Sn₃₀ HUSY_x(8) AO_{0,1}.

5.2.2 Análise de DRX e DRS UV/Vis nas zeólitas incorporadas com Sn

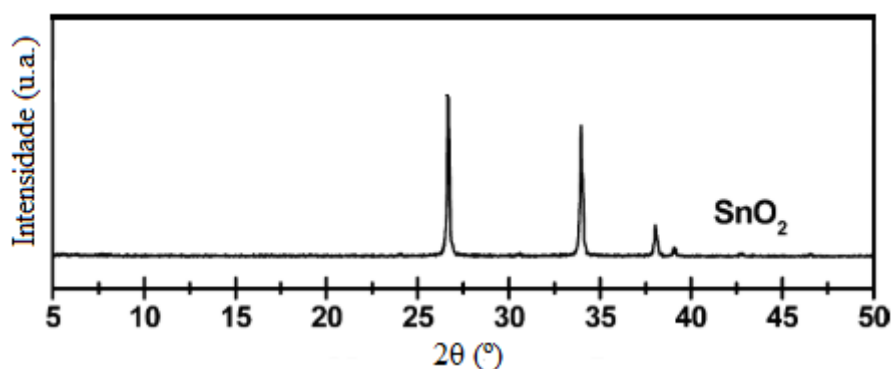
Primeiramente, foi feita análise de DRX nas amostras incorporadas com Sn para visualizar e comparar a estrutura cristalina da zeólita NaY, desaluminizada, (D-HUSY_{2,5}(8)), lixiviada com ácido (D-HUSY_x(8) AO_{0,1}) e as amostras com Sn incorporado. Os difratogramas das amostras, bem como o difratograma do óxido de estanho (SnO₂) estão nas Figuras 34 e 35.

Figura 34: Difratomogramas de raios X das zeólitas Y modificadas por lixiviação ácida e com Sn incorporado



Fonte: Autor.

Figura 35: Difrátograma de raios X do óxido de estanho



Fonte: Adaptado de Tang et al., (2014)

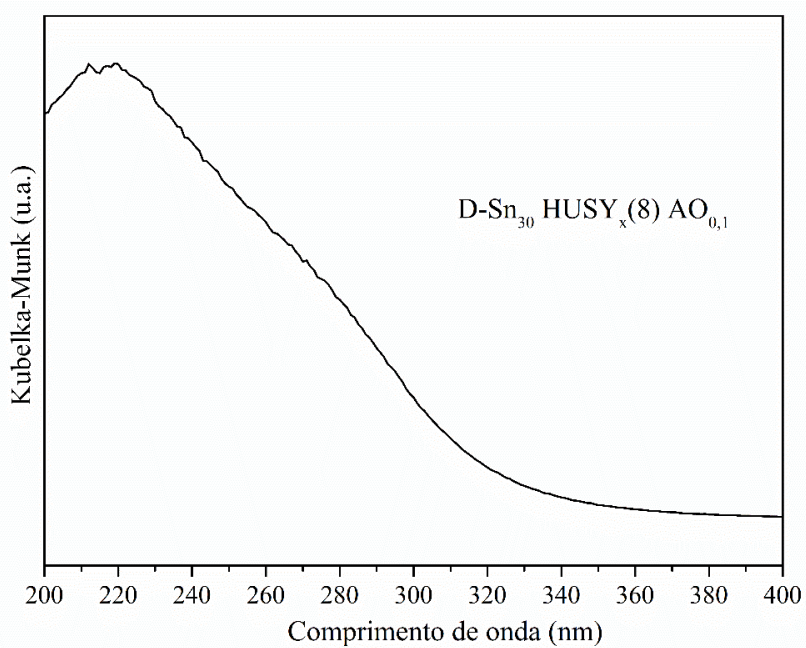
Ao analisar desde a zeólita precursora na Figura 34, percebe-se que a perda de cristalinidade até as amostras com Sn incorporado foi considerável. Os picos de todas as amostras possuem baixa intensidade quando comparados com a precursora (NaY). Apesar disso, a estrutura característica da zeólita Y foi preservada em todas as amostras,

É possível notar que na amostra D-Sn₃₀ HUSY_x(8) AO_{0,1} encontra-se uma nova fase cristalina. Ao comparar os picos correspondentes ao SnO₂ da Figura 34 com o difratograma da amostra D-Sn₃₀ HUSY_x(8) AO_{0,1} da Figura 34, pode-se observar uma

possível presença do SnO₂ na zeólita. Isso pode ter relação com a maior quantidade de Sn aplicado na zeólita Y (30mmol de Sn por grama de zeólita). O Sn incorporado nessa quantidade, portanto, pode ter sido incorporado parcialmente nas vacâncias de Al da rede cristalina da zeólita Y de forma dispersa, assim como pode ter aglomerado, formando o óxido. O excesso de metais (Sn, Zr, Hf) quando realizada a incorporação em fase líquida em zeólitas pode causar a formação de óxidos, o que pode ser prejudicial para a atividade catalítica do material, uma vez que os óxidos suportados em zeólitas não apresentaram atividade catalítica favorável para reações de conversão de biomassa lignocelulósica. (DIJKMANS et al., 2015; WINOTO et al., 2016; IGLESIAS et al., 2019)

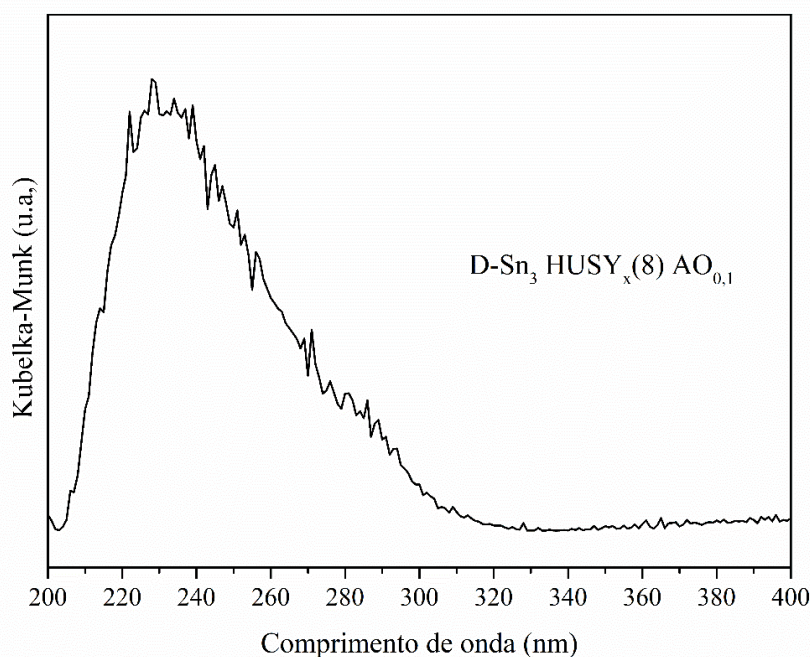
Para verificar a presença do Sn nas amostras foi realizada a análise de DRS UV/Vis na amostra com a maior e a menor quantidade de Sn incorporado (D-Sn₃₀ HUSY_x(8) AO_{0,1} e D-Sn₃ HUSY_x(8) AO_{0,1}). Os espectros UV/Vis encontram-se nas Figuras 36 e 37.

Figura 36:Espectro UV/Vis da amostra com maior teor de Sn incorporado



Fonte: Autor.

Figura 37: Espectro UV/Vis da amostra com menor teor de Sn incorporado



Fonte: Autor.

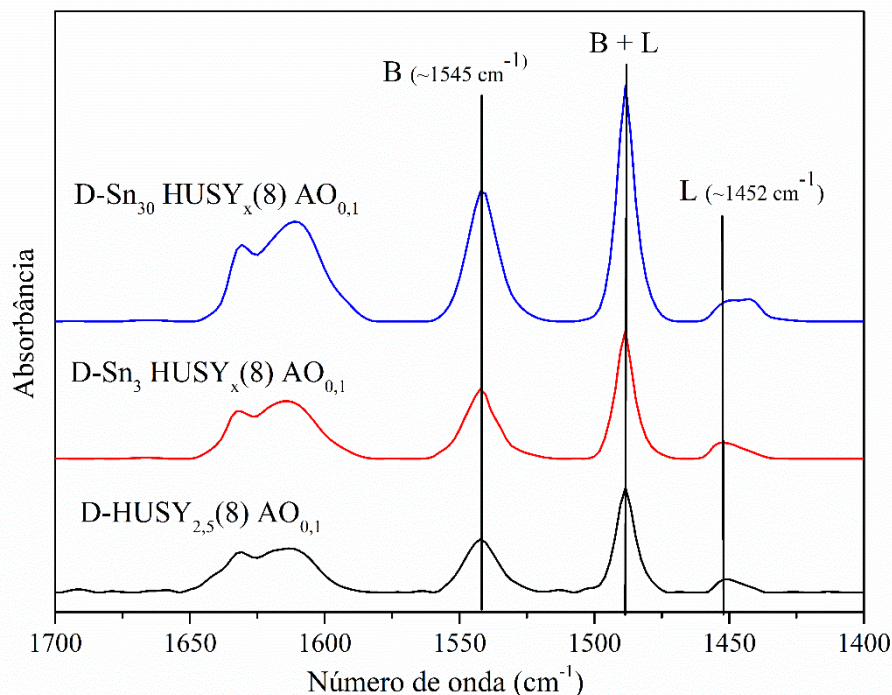
Analisando as Figuras 36 e 37, observa-se que em ambas há uma banda na região entre 210 e 220 nm. Essa banda corresponde ao Sn tetracoordenado, ou seja, que se encontra na estrutura da zeólita como sítio catalítico ativo (TANG et al., 2014, DIJKMANS et al., 2015 e IGLESIAS et al., 2019). Isso aponta para a incorporação bem sucedida de Sn na zeólita Y, tanto em maior quanto em menor quantidade (30 e 3 mmol de Sn por grama de zeólita). Além disso, na Figura 36, há um pequeno ombro na região entre 270 e 280 nm, que é pouco pronunciada na Figura 37. Essa banda corresponde, segundo análises feitas por Dijkmans et al., (2015) e por Iglesias et al., (2019), ao SnO₂ extra rede ou também pode corresponder a ligações características do Sn hidratado. Ao correlacionar esses resultados com a análise de DRX, é possível inferir a formação de óxido de estanho na amostra D-Sn₃₀HUSY_x(8). A técnica de ¹¹⁹Sn RMN pode identificar os estados de coordenação do Sn a fim de identificar esses três estados de coordenação de maneira distinta.

5.2.3 Efeito do teor de Sn na acidez das zeólitas Y

Os espectros de infravermelho obtidos por transmissão após a adsorção de piridina foram obtidos com a finalidade de identificar e quantificar a acidez de L e B nas zeólitas Y com Sn incorporado com diferentes teores. Os espectros das amostras D-HUSY_{2,5}(8) e

as amostras D-Sn₃HUSY_x(8)AO_{0,1} e D-Sn₃₀HUSY_x(8)AO_{0,1}, bem como a quantificação da acidez de L e B estão na Figura 38 e na Tabela 7, respectivamente.

Figura 38: Espectros FTIR com piridina adsorvida das amostras com Sn incorporado



Fonte: Autor.

Tabela 7: Quantificação da acidez de L e B nas zeólitas Y contendo Sn incorporado

Amostra	Acidez de Lewis	Acidez de Brønsted	Acidez total	B/L
	(L) (μmol/g)	(B) (μmol/g)	(μmol/g)	
D-HUSY _{2,5} (8)	26,22	209,30	235,53	8
D-Sn ₃ HUSY _x (8)AO _{0,1}	29,25	201,15	230,4	6,9
D-Sn ₃₀ HUSY _x (8)AO _{0,1}	11,77	234,04	245,81	19,9

Fonte: Autor.

Na Figura 38, em conjunto com a Tabela 7, é possível observar um aumento da acidez de L da amostra com a menor teor de Sn (3 mmol de Sn por grama de zeólita) (29,25 μmol/g) em relação a amostra D-HUSY_{2,5}(8) (26,22 μmol/g), ao mesmo tempo que a acidez de B diminuiu (209,3 para 201,15 μmol/g), reduzindo também a razão B/L (de 8 para 6,9). Apesar da diferença ser pequena, esse comportamento pode apontar para a inserção do Sn na estrutura da zeólita, causando um acréscimo da acidez de L através da presença dos átomos de Sn tetracoordenados na rede. O mesmo não pode ser dito sobre

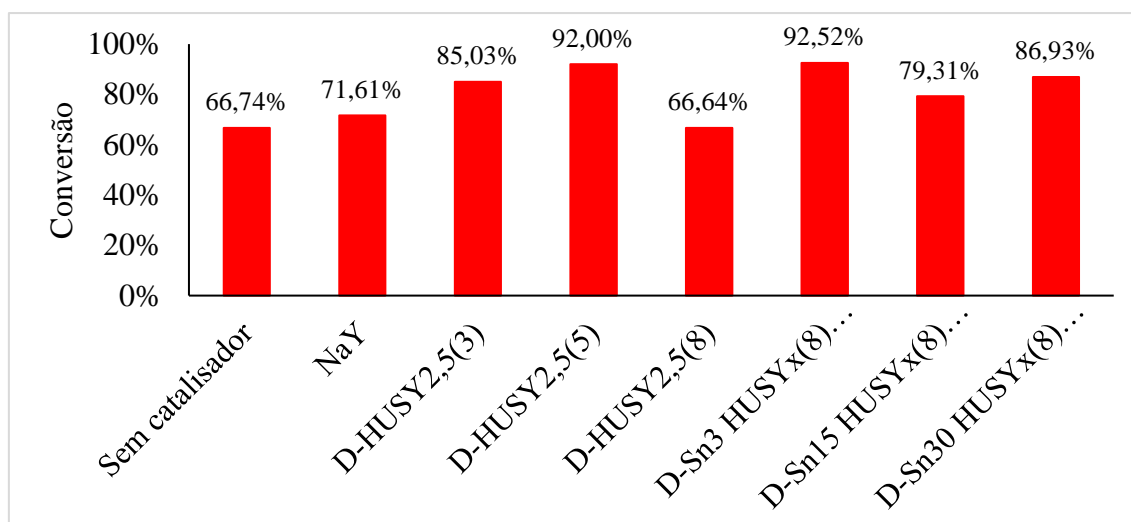
a amostra com a maior carga de Sn (30 mmol de Sn por grama de zeólita), visto a menor quantidade de sítios de L ($11,77 \mu\text{mol/g}$). O aumento da concentração de sítios ácidos de B nessa amostra em relação às outras não apresenta aparentemente nenhuma relação com as condições do tratamento realizado.

5.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

5.3.1 Conversão *one-pot* de furfural

Na Figura 39 são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos utilizando as zeólitas Y precursoras e modificadas pelos tratamentos pós-síntese. Para comparação, foi realizado um branco sem a utilização de catalisador.

Figura 39: Conversão de furfural após 24 h a 120°C



Fonte: Autor.

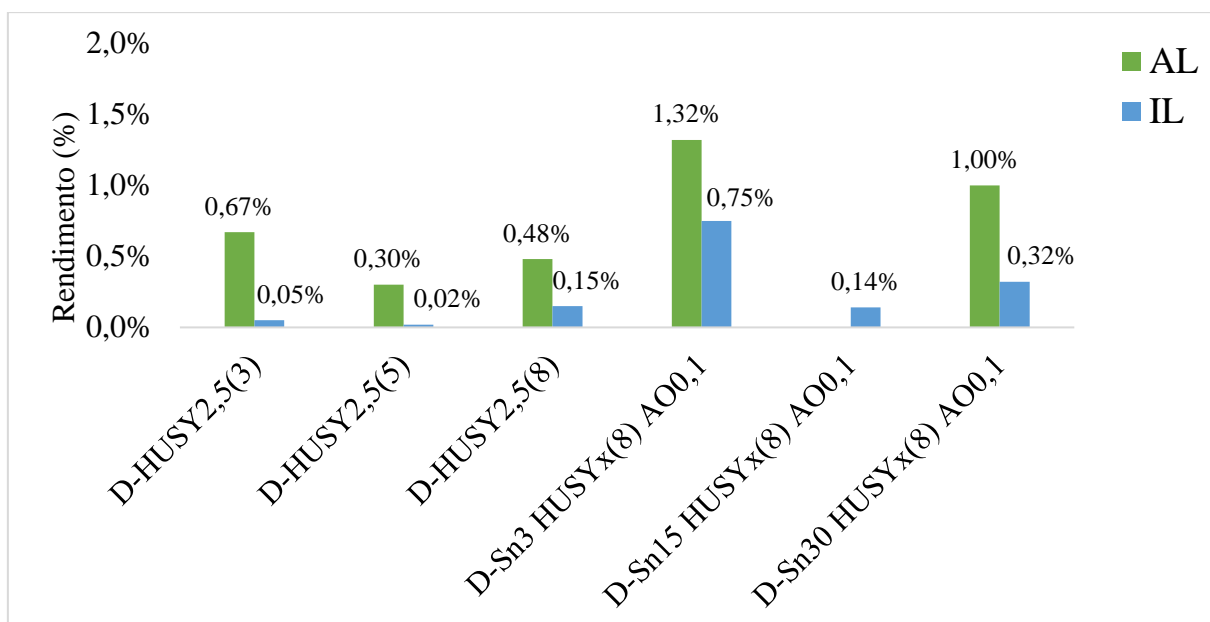
Observa-se que, mesmo sem catalisador, a conversão de FUR alcançada é em torno de 66,74% nas condições de síntese aplicadas. Já a zeólita precursora (NaY), a qual já possui acidez devido aos átomos de sódio da estrutura converteu um pouco mais que 70 % do furfural. As amostras com zeólitas modificadas por desaluminização e incorporadas com Sn, com exceção da amostra D-HUSY_{2,5}(8) converteram o reagente em pelo menos 79 %. Visto esses valores, é possível inferir que a molécula de furfural pode ser facilmente modificada e convertida para outros compostos, tornando essencial a identificação e quantificação desses compostos a fim de obter valores de rendimento e

seletividade aos produtos formados. Na reação estudada, há a possibilidade da formação de produtos diferentes em uma única batelada. Isso faz com que o estudo sobre a conversão do reagente, quando relacionado com os dois fatores citados, e em conjunto com as características físico-químicas do catalisador, seja essencial para a compreensão dos efeitos causados pelos tratamentos pós síntese nos catalisadores e na própria reação.

5.3.2 Efeito no rendimento e seletividade a produtos

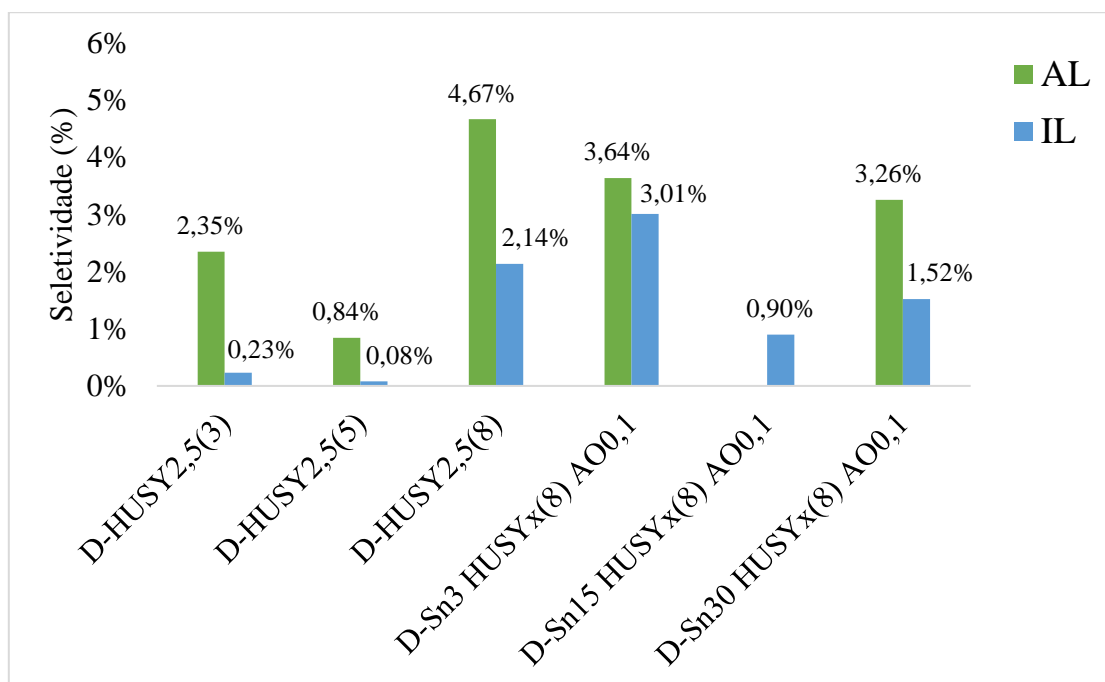
Nas análises cromatográficas (Apêndice), observou-se a presença de compostos cuja identificação e quantificação não foi possível realizar, o que, por consequência, tornou os valores de rendimento e seletividade mais baixos. A GVL não foi formada em nenhuma reação. Outros produtos como o ácido levulínico (LA) e o álcool furfurílico (FA) foram formados em quantidades negligenciáveis. Dentre os produtos derivados do FUR, a β -angélica-lactona (AL) e o levulinato de n-butila (BL) foram os que foram formados em maior quantidade. Os gráficos contendo os valores percentuais de rendimento e seletividade para esses dois compostos encontram-se nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

Figura 40: Rendimento a angélica lactona e ao levulinato de n-butila após 24 h a 120 °C



Fonte: Autor.

Figura 41: Seletividade a angélica lactona e levulinato de n-butila após 24 h a 120 °C



Fonte: Autor.

Nas Figuras 40 e 41, é possível observar que apesar dos valores baixos, a amostra D-Sn₃ HUSY_x(8) AO_{0,1} apresentou maior valor de rendimento para AL e IL (1,32% e 0,75 % respectivamente) e seletividade de 3,64% e 3% para Al e IL respectivamente. A amostra D-HUSY_{2,5}(8) apresentou maior seletividade para a AL (4,67%) comparada às outras.

Tendo como base os tratamentos realizados e as caracterizações feitas nessas duas amostras, pode-se notar que, a maior remoção de Al da estrutura da zeólita Y (D-HUSY_{2,5}(8)), e, por consequência o decréscimo da acidez de Brønsted (B), junto com o aumento da acidez de Lewis (L) caracterizada por Al extra rede ou pela incorporação de Sn (D-Sn₃ HUSY_x(8) AO_{0,1}), causaram os resultados mais expressivos para a conversão *one-pot* do furfural. Vale ressaltar que as razões B/L dessas duas amostras foram as menores dentre todas, sendo 8 para D-HUSY_{2,5}(8) e 6,9 para D-Sn₃ HUSY_x(8) AO_{0,1}.

Zhang et al., (2019), demonstraram que a zeólita Y obteve os melhores resultados para a conversão de FUR foi com a menor razão B/L (0,04), obtendo 85% de rendimento a GVL em 5 h de reação. A amostra foi caracterizada pela maior carga de Zr na zeólita Y desaluminizada, gerando maior quantidade de acidez de L.

Da mesma forma, López-Aguado et al., (2018), também obtiveram seus melhores resultados através do aumento da quantidade de Zr incorporado na zeólita Y. Além do

mais, os autores evidenciaram que a zeólita USY em sua forma protônica, apresentou atividade catalítica similar ao deste trabalho, apresentado conversão em torno de 60% após 24 h de reação a 170 °C, tendo a AL e o éster (rendimentos abaixo de 10% para esses compostos) como os produtos formados. Após a incorporação do metal (Zr) a atividade catalítica melhorou consideravelmente, obtendo conversões próximas a 100% e rendimento de pouco mais de 10% para GVL após 24 h de reação.

A atividade catalítica resultante deste trabalho também pode ser comparada com os resultados do estudo de Rubio-Caballero et al., (2014) nos quais foi observado quase 80% de rendimento para a molécula de FDA (furfural-dietil-acetal). Os autores utilizaram solução de furfural em etanol contendo zeólita USY protônica como catalisador. Esse rendimento foi justificado pela alta quantidade de sítios ácidos de B que a zeólita possui. A atividade catalítica das zeólitas Y deste trabalho, portanto, pode indicar a formação desta molécula a partir da interação entre o álcool e furfural com os sítios ácidos de B, visto que a quantidade de sítios ácidos de B em todas as amostras é consideravelmente superior à de L.

Para o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais a base de zeólitas Y que favoreçam o rendimento e a seletividade aos produtos de interesse durante a conversão de furfural, os resultados indicam que uma menor quantidade de sítios ácidos de B e maior de sítios de L pode causar um aumento desses valores.

6 CONCLUSÃO

A partir da análise e discussão dos resultados, é possível concluir que o tempo de tratamento hidrotérmico aplicado para a desaluminização da zeólita Y influenciou consideravelmente nas suas propriedades, interferindo na sua acidez global e, simultaneamente, gerando acidez de Lewis. Assim, análises de DRX mostraram que a cristalinidade do material se reduziu com o aumento do tempo de desaluminização hidrotérmica, porém os picos característicos da zeólita Y permaneceram presentes, indicando a manutenção da estrutura após os tratamentos. As análises de fisissorção de N_2 evidenciaram a manutenção da microporosidade intrínseca da zeólita Y após os tratamentos aplicados.

As análises de FTIR com piridina adsorvida e de TPD- NH_3 indicaram que acidez de Brønsted (B) decresceu, ao mesmo tempo em que a acidez de Lewis (L) cresceu conforme se aumentou do tempo de desaluminização hidrotérmica, o que aponta para uma maior remoção de Al, concomitante à geração de Al extra-rede. Foi evidenciado a manutenção de um perfil de acidez de caráter forte, com a quantidade de sítios de B superior a de sítios de L em todas as amostras, sendo a menor relação B/L = 8, na amostra D-HUSY_{2,5}(8), cujo tempo de desaluminização foi de 8 h.

Segundo dados de DRX, o tratamento de lixiviação ácida inicialmente causou colapso da estrutura cristalina amostra D-HUSY_{2,5}(8), sendo necessário um tratamento mais brando para evitar esse efeito. A partir dessa mudança, a estrutura cristalina se manteve intacta.

Após incorporação de Sn em fase líquida com diferentes cargas (3, 15 e 30 mmol_{Sn}/g_{zeólita}), foi observado que a maior quantidade de Sn incorporado originou a formação de óxido de estanho (SnO_2), como visto nas análises de DRX e DRS-UV/Vis.

Em relação à acidez, a amostra com a menor carga de Sn (D-Sn₃HUSY_x(8) AO_{0,1}), apresentou a menor relação B/L (0,69). A maior quantidade de sítios ácidos de L sugere que o Sn foi incorporado na estrutura da zeólita em sua forma tetracoordenada, conforme indicado pelo espectro UV/Vis.

A atividade catalítica, tanto das amostras somente desaluminizadas quanto das amostras desaluminizadas e, também contendo Sn incorporado, mostraram valores baixos de rendimento e seletividade para os produtos de interesse. Os maiores valores de rendimento e seletividade foram de 1,32% e 3,64% respectivamente para o composto β -

angélica-lactona, em uma conversão de pouco mais de 90% de furfural, foram obtidas sobre a amostra D-Sn₃HUSY_x(8) AO_{0,1}.

A partir dos resultados das caracterizações realizadas e de atividade catalítica obtidos neste trabalho e, os comparando com os da literatura, tem-se que, para aumentar o rendimento e seletividade aos produtos derivados de interesse na conversão *one-pot* do furfural, deverão ser preparados catalisadores baseados em zeólitas Y com valores da relação de sítios ácidos de B/L inferiores aos apresentados.

6.1 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a atividade catalítica das zeólitas Y em tempos de reação menores (1 h, 5 h), para verificar, se produtos como a GVL são formados;
- Investigar a formação e o teor de acidez de Brønsted após cada um dos três procedimentos de troca iônica realizados na zeólita Y;
- Verificar a influência da vazão de vapor d'água nos tratamentos de desaluminização;
- Buscar procedimentos viáveis para a obtenção de zeólitas Y com acidez global elevada e altas relações entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

7 REFERÊNCIAS

AGIRREZABAL-TELLERIA, I., LARREATEGUI, A., REQUIES, J., GÜEMES, M. B., ARIAS, P. L. Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 16, 7478-7485, 2011.

ALONSO, D. M., WETTSTEIN, S. G., DUMESIC, J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, 584-595, 2013.

AMEEN, M., AZIZAN, M. T., YASUP, S., RAMLI, A., YASIR, M., KAUR, H., WAI, C. K. H-Y zeolite as hydrodeoxygenation catalyst for diesel range hydrocarbon production from rubber seed oil. **Materials Today: Proceedings**. v.16, 1742-1749, 2019.

ANSLYN, E. V., DOUGHERTY, D. A. Modern Physical Organic Chemistry. University Science Books. 2006, 1 ed.

BEYERLEIN, R. A., CHOI-FENG, C., HALL, J. B., HUGGINS, B. J., RAY, G. J. Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites. **Topics in Catalysis**. v. 4, n. 1-2, 27-42, 1997.

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

BRODERSEN, R., KJAER A. **Acta Pharmaceutica**, v. 2, 109-120, 1946.

CAO, W., LUO, W., GE, H., SU, Y., WANG, A., ZHANG, T. UiO-66 derived Ru/ZrO₂@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Green Chemistry**, v. 19, n. 9, 2201-2211, 2017.

CASAGRANDE, M., MORETTI, E., STORARO, L., LENARDA, M., GERSICH, J., STIEVANO, L., WAGNER, F. E. Synthesis and structural characterization of MSU-type silica-tin molecular sieves: Post-synthesis grafting of tin chlorides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1-3, 261-267, 2006.

ČEJKA, J., CORMA, A., ZONES, S. Zeolites in Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 1 ed.

ČEJKA, J., MORRIS, R. E., NACHTIGAL, P. Zeolites in Catalysis: Properties and Applications. The Royal Society of Chemistry, 2017, 1 ed.

CHESTER, A., DEROUANE, E. Zeolite Chemistry and Catalysis. Springer Netherlands. 2009.

CLIMENT M. J., CORMA A., IBORRA S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, 516- , 2014.

CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**. v. 107, n. 6, 2411-2502, 2007.

DAL POZZO, A. DANSI, V. MARIOTTI, E. MENEGHINI, **Boll. Chim. Farmac.** v. 111, 342-352, 1972.

DÉMOLIS, A., ESSAYEM, N., RATABOUL. Synthesis and applications of alkyl levulinates. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**. v. 2, 1338-1352, 2014.

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

GILKEY, M. J., XU, B. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. **ACS Catalysis** v. 6, n. 3, 1420-1436, 2016.

GOULD, N. S., XU, B. Effect of liquid water on acid sites of NaY: An in situ liquid phase spectroscopic study. **Journal of catalysis**. v. 342, 193-202, 2016.

HE^a, J., LI, H., RIISAGER, A., YANG, S. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with recyclable Al-Zr[@]Fe mixed oxides. **ChemCatChem**. v. 10, 2488-2499, 2018.

HE^b, J., YANG, S., RIISAGER, A. Magnetic nickel ferrite nanoparticles as highly durable catalysts for catalytic transfer hydrogenation of bio-based aldehydes. **Catalysis Science and Technology**., v. 8, 790-797, 2018.

HE, J., LI, H., XU, Y., YANG, S. Dual acidic mesoporous KIT silicates enable one-pot production of γ -valerolactone from biomass derivatives via cascade reactions. **Renewable Energy**, v. 146, 359-370, 2019.

HERNÁNDEZ, B., IGLESIAS, J., MORALES 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, 5777-5781, 2016.

IGLESIAS, J., MORENO, J., MORALES, G., MELERO, J. A., JUÁREZ, P., LÓPEZ-GRANADOS, M., MARISCAL, R., MARTINEZ-SALAZAR, I. Sn-Al-USY for the valorization of glucose to methyl lactate: Switching from hydrolytic to retro-aldol activity by alkaline ion exchange. **Green Chemistry**. v. 21, n. 21, 5879-5885, 2019.

JING, Y., GUO, Y., XIA, Q., LIU, X., WANG, Y. Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. v. 5, **Chem.** 1-27, 2019.

KULPRATHIPANJA, S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

LI, C., LI, G., ZHAI, Y., LIU, X., LIU, Y., ZHANG, Y. Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts, **Fuel** v. 203, 23-31, 2017.

- LI, X., XU, R., LIU, Q., LIANG, M., YANG, J., LU, S., LI, G., LU, L., SI, C. Valorization of corn stover into furfural and levulinic acid over SAPO-18 zeolites: Effect of Brønsted to Lewis acid sites ratios. **Industrial Crops and Products**. v. 141, n. 29, 11759, 2019.
- LI, W., CAI, Z., SHEN, Y., ZHU, Y., LI, H., ZHANG, X., WANG, F. Hf-based metal organic frameworks as bifunctional catalysts for the one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone. **Molecular Catalysis**, v. 472, n. December 17-26, 2019.
- LI, Y., LI, L., YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem.** v. 3, n. 6, 928-949, 2017.
- LI, Z., ZUO, Y., JIANG, X., TANG, X., DU, Q., WANG, J., QU, J. Stable and efficient CuCr catalyst for the solvent-free hydrogenation of biomass derived ethyl levulinate to γ -valerolactone as potential biofuel candidate, **Fuel** v. 175, n. 232-239, 2016.
- LIMA, C. G. S., MONTEIRO, J. L., LIMA, T. M., PAIXÃO, M. W., CORRÊA, A. G. Angelica Lactones: From Biomass-Derived Platform Chemicals to Value-Added Products. **ChemSusChem**. v. 11, n. 1., 25-47, 2018.
- LÓPEZ-AGUADO, C., PANIAGUA, M., IGLESIAS, J., MORALES, G., GARCÍA-FERRO, J. L., MELERO, J. A. Zr-USY zeolite: Efficient catalyst for the transformation of xylose into bio-products. **Catalysis Today**. v. 304, n. July, 80-88, 2018.
- LU, B., LI, J., LV, G., QI, Y., WANG, Y., HOU, X., YANG, Y. Production of high value C₁₀–C₂₀ products from controllable angelica lactone self-aggregation process. **Journal of Cleaner Production**. v. 162, 330-335, 2017.
- LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties – A case revisited. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. 2014, 1-20, 2014.
- LUTZ, W., TOUFAR, H., HEIDEMANN, D., SALMAN, N., RÜSCHER, C.H., GESING, T. M., BUHL, J. Chr., BERTRAM, R. Siliceous extra-framework species in dealuminated Y zeolites generated by steaming. **Microporous and mesoporous materials**. v.104, n. 1-3, 171-178, 2007.
- LUO, H. Y., LEWIS, J. D., ROMÁN-LESHKOV, Y. 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, 663-692, 2016.
- MARISCAL LÓPEZ, R; MAIRELES-TORRES, P; OJEDA, M; SADABA I; LÓPEZ GRANADOS, M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels **Energy Environmental Science**, v. 9, 1144-1189, 2016.
- MELERO, J. A., MORALES, G., IGLESIAS, J., PANIAGUA, M., LÓPEZ-AGUADO, C., WILSON, K., OSATIASHIANI, A. Efficient one-pot production of γ -valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: Rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. **Green Chemistry**. v. 19, n. 21, 5114-5121.

MIKA, L.T., CSÉFALVAY, E., NÉMETH, Á. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. **Chemistry Reviews**, v. 118, n. 2, 505-613, 2017.

MOLLETI, J., TIMWARI, M. S., YADAV, G. D. Novel synthesis of Ru/OMS catalyst by solvent-free method: selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in aqueous medium and kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. June, 2488-2499, 2018.

NIWA, W., KATADA, N., OKUMURA, K. Characterization and Design of Zeolite Catalysts. Springer, 2010.

OSATIASHITANI, A., LEE, A. F., WILSON, K. Recent advances in production of γ -valerolactone from biomass-derived feedstock by heterogeneous catalytic transfer hydrogenation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 6, 1125-1135, 2017.

PADOVAN D., AL-NAYILI, A., HAMMOND, C. Bifunctional Lewis and Brønsted acidic zeolites permit the continuous production of bio-renewable furanic ethers. **Green Chemistry**, v. 19, n. 12, 2846–2854, 2017.

PEELA, N. R. Biomass conversion to selected value-added chemicals using zeolites: a review. **Encyclopaedia of Renewable and Sustainable Resources**, n. 1-8, 2019.

PEREZ, R., FRAGA, M. Hemicellulose-derived chemicals: One-step production of furfuryl alcohol from xylose. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, 3942-3950, 2014.

PLEIDIS, F. D., TITIRICI, M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. **ChemSusChem**, v. 9, n. 6 562-582, 2016.

POPOVYCH, N. O., KYRIIENKO, P. I., MILLOT, Y., VALENTIN, L., GURGUL, J., SOCHA, R. P., ZUKRIWSKI, J., SOLONIEV, S. O., DZWIGAJ, S. Sn-BEA zeolites prepared by two-step post synthesis method: Physicochemical properties and catalytic activity in processes based on MPV reduction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, n. March, 178-188, 2018.

QIN, Z., SHEN, B., GAO, X., LIN, F., WANG, B., XU, C. Mesoporous γ zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 2, 266-275, 2011.

RAMLI, N., AMIN, N. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, 487-498, 2015.

ROJAS-BUZO, S., GARCÍA-GARCÍA, P., CORMA, A. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived carbonyls over hafnium-based metal-organic frameworks. **ChemSusChem**, v. 11, n. 2, 432-438, 2018.

RUBIO-CABALLERO, J. M., SARAVANAMURUGAN, S., MAIRELES-TORRES, P., RIISAGER, A. Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions. **Catalysis Today**. v. 234, 233-236, 2014.

SAH, P.P.T., MA, S.Y, J. Levulinic acid and its esters. **American Chemical Society**., v. 52, 4880–4883, 1930.

SALNIKOVA, K. E., MATVEEVA, V. G., LARICHEV, Y. V., BYKOV, A. V., DEMIDENKO, G. N., SHKILEVA, I. P., SULMAN, M. G. The liquid phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Today**., v. 329, 142-148, 2019.

SANTOS, B. M., ZOTIN, J. L., MAUGÉ, F., OLIVIERO, L., ZHAO, W., DA SILVA, M. A. M. Strong and weakly acidic OH groups of HY zeolite into the different routes of cyclohexene reaction: an IR operando study. **Catalysis Letters**. 2020.

SANZ, J. FORNÉS, V., CORMA, A. Extraframework Aluminium in Steam- and SiCl₄-dealuminated Y Zeolite. **Journal of chemical Society**. v.84, n. 9, 3113-3119, 1988.

SATO, K., NISHIMURA, Y., MATSUBAYASHI, N., IMAMURA, M., SHIMADA, H. Structural changes of Y zeolites during ion Exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 59, n. 2-3, 133-146, 2003.

SELS, B., KUSTOV, L. Zeolite and zeolite-like materials. Elsevier, 2016.

SERRANO, D. P., MELERO, J. A., MORALES, G., IGLESIAS, J., PIZZARRO, P. Progress in the design of zeolite catalysts for biomass conversion into biofuels and bio-based chemicals. **Catalyst Reviews – Science and Engineering**., v. 60, n.1, 1-70, 2018.

SHAMZHY, M., OPANASENKO, M., CONCEPCIÓN, P., MARTINEZ, A. New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts. **Chemical Society Reviews**. v. 49, n. 4, 1095-1149, 2019.

SHELDON, RA., ARENDS, I., HANEFELD, U. Green Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em: ago. 2019

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

TAMURA, M., SHIMIZU, K., SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**. v. 433-434, 135-145, 2012.

TANG, B., DAI, W., WU, G., GUAN, N., LI, L., HUNGER, M. Improved post synthesis strategy to Sn-beta zeolites as lewis acid catalysts for the ring-opening hydration of epoxides. **ACS Catalysis**. v. 4, n. 8, 2801-2810, 2014.

TANG, X., WEI, J., DING, N., SUN, Y., ZENG, X., HU, L., LIU, T., LIN, L. Chemo-selective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels. **Renewable Sustainable Energy Review - Elsevier.**, v. 77, 287-296, 2017.

TATSUMI, T. Metal-Substituted Zeolites as Heterogeneous Oxidation Catalysts. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., “Efeito da Composição e Estrutura de zeólitas no Desproporcionamento de Etilbenzeno” Tese de doutorado, São Carlos, SP, 1, 1992.

VERBOEKEND, D., VILÉ, G., PÉREZ-RAMÍREZ. Hierarchical γ and USY zeolites designed by post-synthetic strategies. **Advanced Functional Materials.** v. 22, n. 5, 916-928, 2012.

WANG, J., JAENICKE, S., CHUAH, G. 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, 13481-13489, 2014.

WANG, Y., RONG, Z., WANG, Y., WANG, T., DU, Q., WANG, Y., QU, J. Graphene-based metal/acid bifunctional catalyst for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone, **ACS Sustainable Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, 1538-1548, 2017.

WINOTO, P. H., AHN, S. B., JAE, J. Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, 62-71, 2016.

WINOTO, H. P., SUHRONI, A. F., HÁ, J., PARK, Y., LEE, H., SUH, D. J., JAE, J. Heteropolyacid supported on ZrO₂/Beta zeolite as an active catalyst for one-pot transformation of furfural to γ -valerolactone. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 241, 588-597, 2019.

XIN, J., ZHANG, S., YAN, D., AYODELE, O., LU, X., WANG J., Formation of C-C bonds for the production of bio-alkanes under mild conditions **Green Chemistry.** v. 16, n. 7, 3589-3595, 2014.

YAN, K., YANG, Y., CHAI, J., LU, Y. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 179, 179, 292, 2015.

YAN, Z., MA, D., ZHUANG, J., LIU, X., LIU, X., HAN, X., BAO, X., CHANG, F., XU, L., LIU, Z. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** v. 194, n. 1-2, 153-167, 2003.

YAN, L., YAO, L., FU, Y. Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates to biofuels and high-valued chemicals, **Green Chemistry**, v. 19, n. 23, 5527-5547, 2017.

ZAMPIERI, D. Expressão gênica e atividades de celulases, β -glicosidases, xilanases e swoleninas de *Penicillium echinulatum* S1M29. Tese de doutorado, Universidade de Caxias do Sul, p. 131, 2015.

ZHANG, B., HAO, J., SHA, Y., ZHOU, H., YANG, K., SONG, Y., BAN, Y., HE, R., LIU, Q. Utilization of lignite derivatives to construct Zr-based catalysts for the conversion of biomass-derived ethyl levulinate. **Fuel**, v. 217, 122-130, 2018.

ZHANG, H., WEIJA, Y., ROSLAN, I. I., JAENICKE, S., CHUAH, G. K. 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, 56-67, 2019.

ZHANG, Z. Synthesis of γ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications. **ChemSusChem**. v. 9, n. 2, 156-171, 2016.

8 APÊNDICE

8.1 Corridas cromatográficas

Tabela 8: Tempos de retenção dos reagentes e produtos identificados na reação

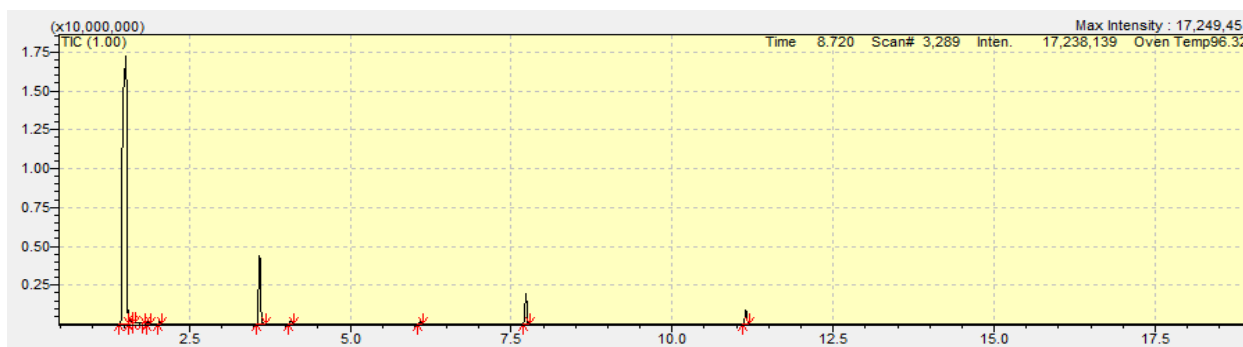
Tempo de retenção (min)	Composto
1,502	Isopropanol
3,594	Furfural
4,257	Álcool Furfurílico
5,175	β -Angélica-Lactona
7,696	Decano
8,304	Ácido Levulínico
9,305	Levulinato de Isopropila

Fonte: Autor

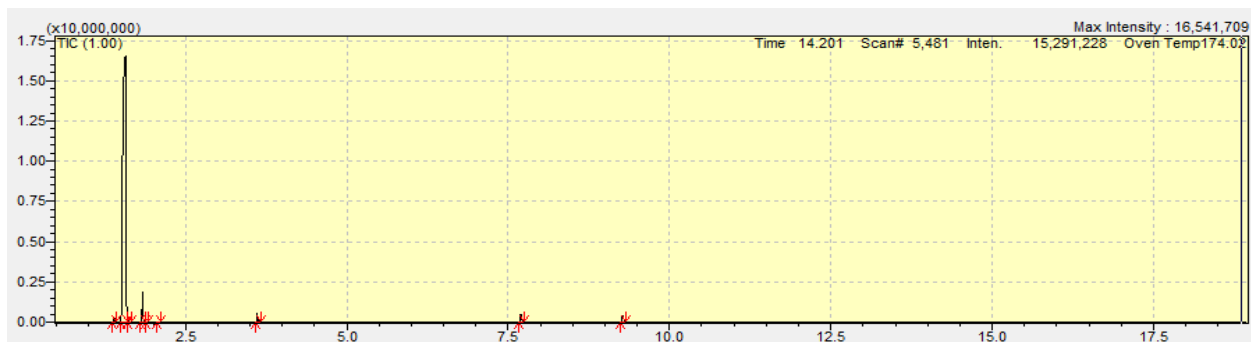
Sem catalisador (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



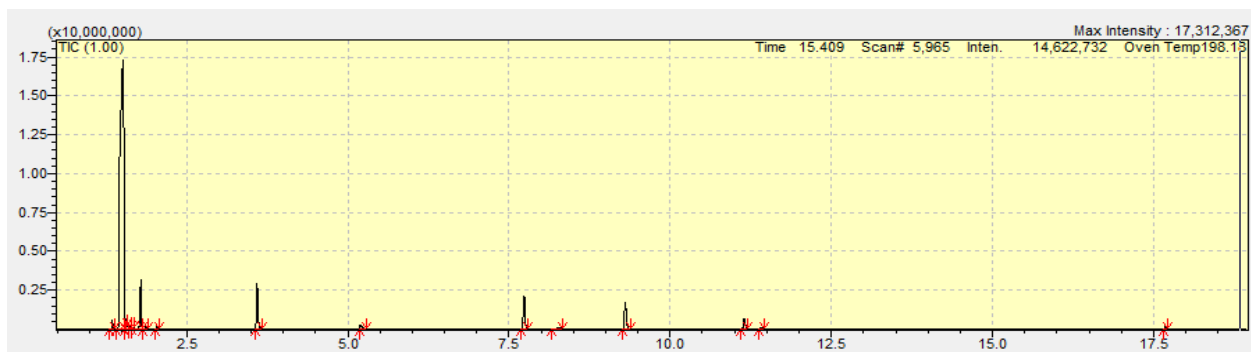
NaY precursor (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



D-HUSY_{2,5}(1) (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



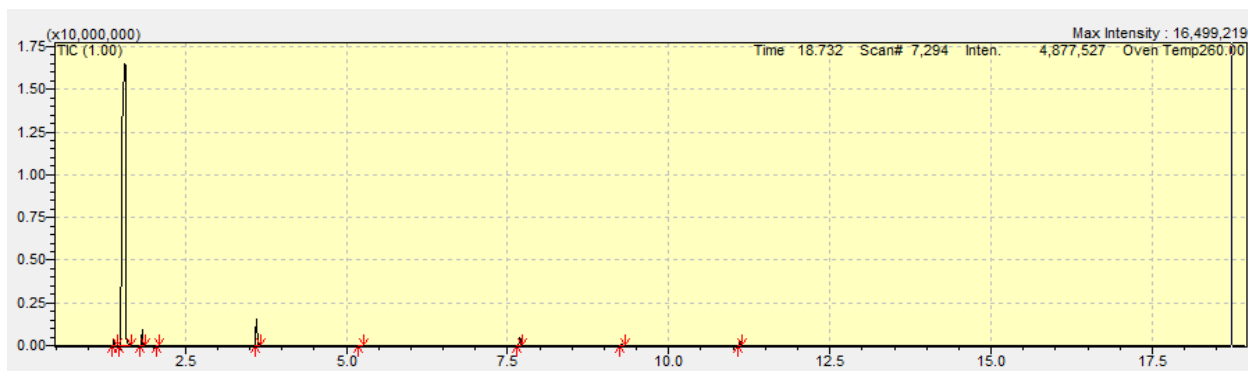
D-HUSY_{2,5}(3) (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



D-HUSY_{2,5}(5) (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



D-HUSY_{2,5}(8) (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



D-Sn₃ HUSY_x(8) AO_{0,1} (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)



D-Sn₁₅ HUSY_x(8) AO_{0,1} (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)

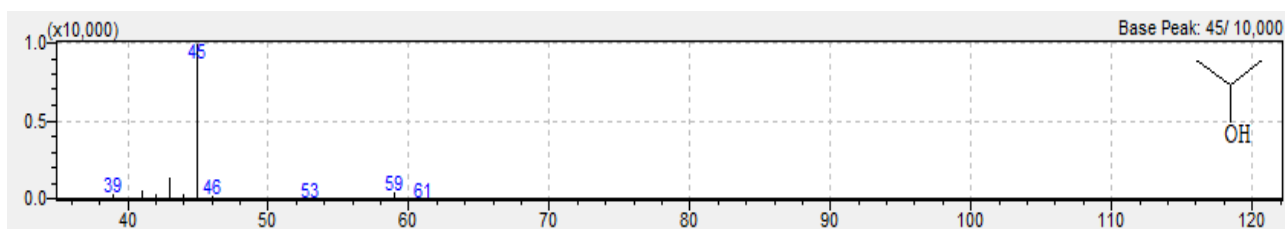


D-Sn₃₀ HUSY_x(8) AO_{0,1} (120 °C, 24 h, 1 mL, 150 mmol/L, 30 mg de cat)

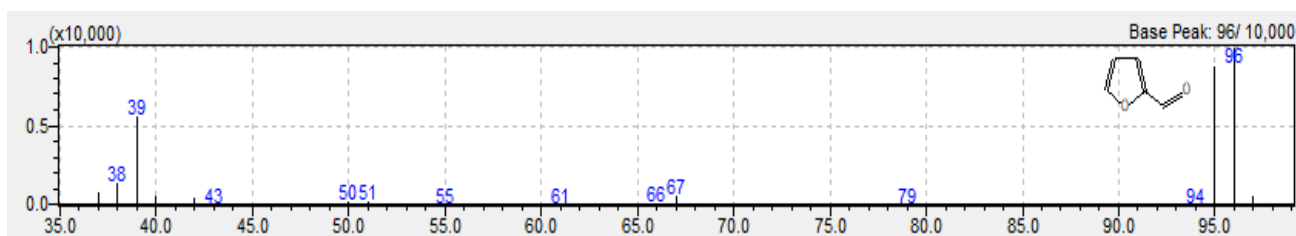


8.2 Padrões cromatográficos e cromatogramas

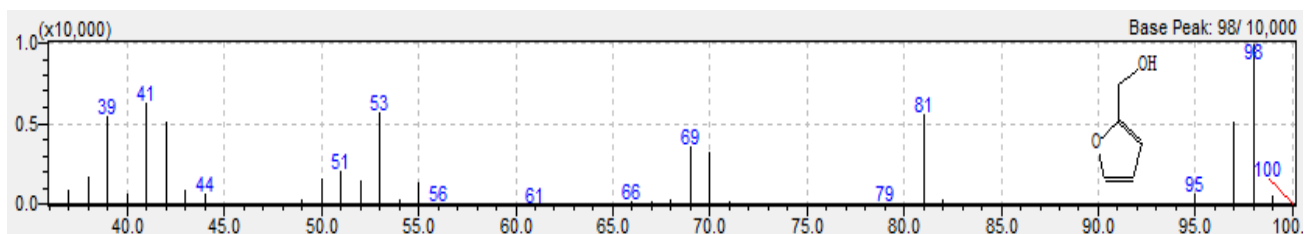
Isopropanol (C₃H₈O)

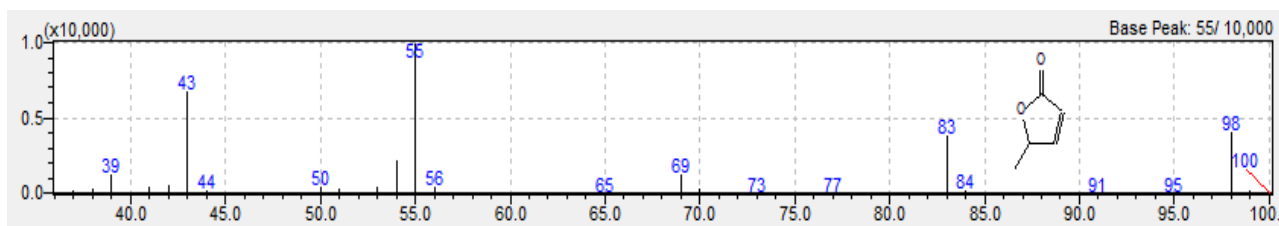
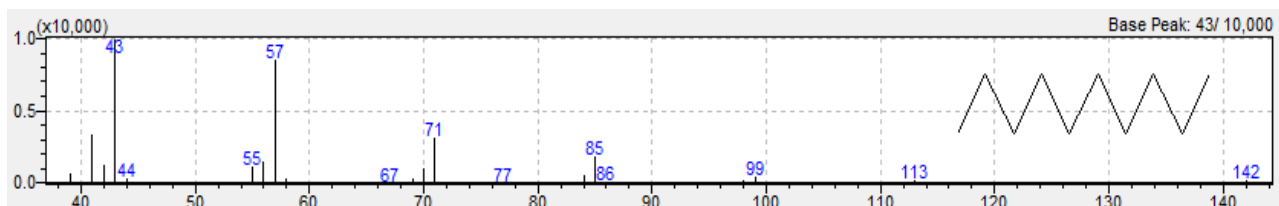
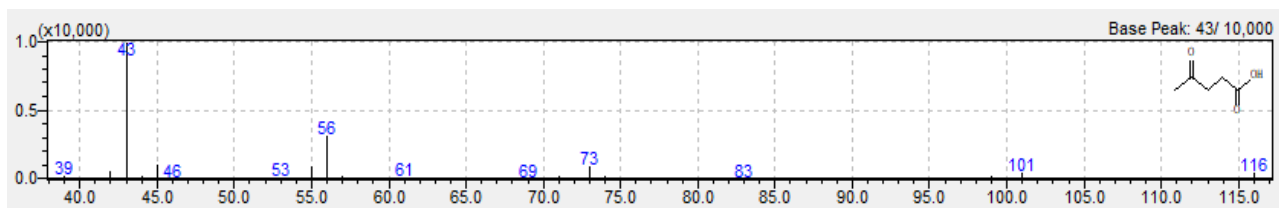


Furfural (C₅H₄O₂)



Álcool furfurílico (C₅H₆O₂)



β -angélica-lactona ($C_5H_6O_2$)Decano ($C_{10}H_{22}$)Ácido levulínico ($C_5H_8O_3$)Levulinato de n-butila ($C_9H_{16}O_3$)