

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

**“SÍNTESE DO CATALISADOR ÁCIDO
MOLIBDOFOSFÓRICO SUPORTADO EM ZIRCÔNIA
SULFATADA E MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL
VISANDO A VALORIZAÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS
DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA”**

Lucas Marchini*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ORGÂNICA.

Orientador: Dr. Márcio Weber Paixão

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2019**



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas Marchini, realizada em 31/07/2019:

Prof. Dr. Márcio Weber Paixão
UFSCar

Prof. Dr. Julio Cezar Pastre
UNICAMP

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
UFSCar

Agradecimentos

A minha companheira Gislaine pelo apoio nos momentos de dificuldades e incertezas. Nossas conversas foram construtivas e fundamentais para o desenvolvimento de um pensamento mais analítico e crítico sobre nossas rotinas, trabalhos e projetos. Te amo.

A minha linda mãe Mara que é minha base e porto seguro e que me inspira a ser um profissional melhor todos os dias. Tenho pela senhora, uma admiração tremenda e confiança inabalável. Agradeço também ao meu irmão Caio, que sempre me incentivou a nunca desistir. Amo vocês.

Ao professor e orientador Márcio Weber Paixão, agradeço a orientação, amizade e o constante incentivo pela pesquisa que permitiu a finalização deste projeto.

Agradeço aos professores Dr. Julio Cezar Pastre (IQ-Unicamp) e Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (DEQ-UFSCar) pela presença na banca.

A grande amiga Dra. Erlen Yizenia Cruz Jorge por compartilhar seus conhecimentos e experiências. Muito obrigado pelo suporte neste trabalho.

Ao professor Dr. Thiago de Melo Lima e Dra. Carolina Guimarães de Souza Lima pela disponibilidade e auxílio neste trabalho, que permitiu agregar fundamentos importantes para minha formação acadêmica.

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo auxílio deste curso de mestrado.

Aos companheiros e colegas do grupo LSPN – CERSusChem pela contribuição e disseminação do conhecimento em química.

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

Lista de Tabelas

Tabela 1: Alguns processos industriais para produção do furfural.....	39
Tabela 2: Diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural	48
Tabela 3: (continuação) Diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural	49
Tabela 4: (continuação) Diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural	50
Tabela 5: Hidrogenação do furfural para o álcool furfurílico utilizando catalisadores monometálicos.....	54
Tabela 6: Hidrogenação do furfural para o álcool furfurílico utilizando catalisadores bimetálicos.....	54
Tabela 7: Algumas características de polioxometalatos	74
Tabela 8: Caracterizações utilizadas e seus objetivos.....	81
Tabela 9: (continuação) Caracterizações utilizadas e seus objetivos	82
Tabela 10: Fração mássica nominal e experimental do ferro, zircônio, molibdênio, e sulfato nos catalisadores.....	86
Tabela 11: Triagem Catalítica para a Conversão de Furfural em Levulinato de Isopropila.....	103

Lista de Figuras

Figura 1: Constituição da biomassa Lignocelulósica.....	5
Figura 2: Composição da lignina. I) Estrutura geral; II, III e IV) Blocos contrutores fenólicos com as suas respectivas unidades monoméricas.	6
Figura 3: Estrutural geral da hemicelulose e seus blocos construtores.....	7
Figura 4: Unidade celbiose responsável pela estrutura da celulose.....	8
Figura 5: Valorização da lignina.....	13
Figura 6: Possíveis produtos formados a partir de reações secundárias durante a desidratação da xilose para o furfural	23
Figura 7: a) Estrutura do furano; b) Estrutura de ressonância do furano.....	26
Figura 8: Redução seletiva do furfural via Meerwein-Ponndorf – Verley para álcool furfurílico.....	32
Figura 9: Furfural como molécula plataforma	35
Figura 10: Levulinato de alquila	37
Figura 11: Diferentes catalisadores sólidos com seus sítios ácidos de Lewis (AL) e Brønsted (AB).	45
Figura 12: Estrutura cristalina da magnetita.	60
Figura 13: Estruturas polimórficas da Zircônia.	63
Figura 14: Ácido Molibdofosfórico.	71
Figura 15: Estrutura octédrica com possibilidades de conexão entre duas unidades. a) aresta; b) vértice e c) face.	73
Figura 16: Estrutura primária da estrutura Keggin. a) como as tríades se conectam e b) estrutura heteropoliânion final.....	75
Figura 17: Estrutura secundária e terciária do ácido molibdofosfórico.....	76
Figura 18: Prótons hidratados e não hidratados dos heteropoliácidos.....	77
Figura 19: Difratoograma do suporte magnético e a incorporação do hidróxido de zircônio.....	83

Figura 20: Difratoformas de MoP em diferentes quantidades de molibdênio suportadas em zircônia magneticamente recuperável. (ξ = Fe_3O_4 ; \wedge = t- ZrO_2 ; * = MoO_3 ; \pounds = MoO_2 ; + = MoP)	84
Figura 21: Difratoformas do catalisador não sulfatado e sulfatados com diferentes quantidades de sulfato. (ξ = Fe_3O_4 ; \wedge = t- ZrO_2 ; * = MoO_3 ; \pounds = MoO_2 ; + = MoP).....	85
Figura 22: TPD- NH_3 para catalisador não sulfatado e sulfatados com diferentes quantidades de sulfato.....	88
Figura 23: FTIR-pyr do catalisador não sulfatado e sulfatado com 7.0% em massa de sulfato.	90
Figura 24: Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P de a) ácido molibdofosfórico e o b) catalisador sulfatado utilizando ácido fosfórico como padrão interno.	91
Figura 25: Espectros XPS do Zr3d do catalisador não sulfatado e sulfatado.	93
Figura 26: Espectros XPS do Mo3d dos catalisadores não sulfatado e sulfatado.	95
Figura 27: Histerese de (a) Nanopartícula de óxido de ferro, (b) Óxido de ferro@ $\text{Zr}(\text{OH})_4$, e (c) catalisador MoP15-7.0S, à temperatura de 5 e 300K.	97
Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do (a) suporte Fe_3O_4 , (b) intermediário Fe_3O_4 @ $\text{Zr}(\text{OH})_4$, catalisador (c) não sulfatado e (d) sulfatado.....	98
Figura 29: Mapeamento elementar do Fe, Mo, O, S e Zr do catalisador sulfatado MoP15-7.0S.....	99
Figura 30: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência de diferentes temperaturas.	105
Figura 31: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência de diferentes razões molares FUR:IPA.....	107
Figura 32: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência de diferentes massas do catalisador.	108

Figura 33: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência da água.	109
Figura 34: Avaliação da conversão do furfural e seletividade, rendimento ao PL com o tempo.....	110
Figura 35: Reciclabilidade do catalisador na conversão do furfural a levulinato de isopropila.....	111
Figura 36: Síntese das nanopartículas magnéticas.....	112
Figura 37: Síntese do suporte magneticamente recuperável.....	113
Figura 38: Síntese do Ácido Molibdofosfórico suportado em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zr}(\text{OH})_4$	114
Figura 39: Sulfatação do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2\text{-MoP}$	114
Figura 40: Curva de calibração para o levulinato de isopropila. IL = levulinato de isopropila; IS = padrão interno.	118

Lista de Esquemas

Esquema 1: Fracionamento da biomassa lignocelulósica e moléculas plataforma gerado	11
Esquema 2: Mecanismo cíclico e acíclico de polissacarídeo para monossacarídeo	14
Esquema 3: Mecanismo geral da desidratação utilizando catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted.....	16
Esquema 4: Mecanismo cíclico da desidratação da xilose para furfural	18
Esquema 5: Mecanismo acíclico da desidratação da xilose para furfural	19
Esquema 6: Representação geral dos caminhos para geração do furfural a partir da xilose utilizando um único catalisador ácido de Brønsted e um sinergismo entre os catalisadores de Lewis e Brønsted.....	20
Esquema 7 : Mecanismo de isomerização da xilose para xilulose na presença de um catalisador ácido de lewis	22
Esquema 8: Reação de substituição eletrofílica aromática em furano.....	27
Esquema 9: a) estrutura de ressonância do grupo aldeído; b) Mecanismo geral da adição nucleofílica ao aldeído	27
Esquema 10: Mecanismo de substituição eletrofílica aromática de furfural.....	28
Esquema 11: Adição nucleofílica catalisada por ácido utilizando etanol ao grupo carbonila do furfural produzindo o hemiacetal e acetal.....	29
Esquema 12: Mechanismo de hidrogenação via Horiuti-Polanyi.....	31
Esquema 13: Mecanismo simplificado da redução seletiva via Meerwein-Ponndorf – Verley	33
Esquema 14: Mecanismo homogêneo da xilose para furfural	42
Esquema 15: Mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley utilizando NiO	57
Esquema 16: Mecanismo da ZrO ₂ na reação de redução.....	65
Esquema 17: Sulfatação da ZrO ₂	67
Esquema 18: Esquema geral da síntese do catalisador.	79

Esquema 19: Conversão de compostos derivados da biomassa em levulinato de isopropila e possíveis outros produtos.	100
Esquema 20: Reação de redução do furdural a álcool furfurílico, via Meerwein-Ponndorf- Verley.....	101
Esquema 21: Formação do éter 2-(isopropóxidometil) furano.	101
Esquema 22: Formação do levulinato de isopropila.	102

Resumo

SÍNTESE DO CATALISADOR ÁCIDO MOLIBDOFOSFÓRICO SUPORTADO EM ZIRCÔNIA SULFATADA E MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL VISANDO A VALORIZAÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. Os impactos associados ao emprego excessivo de energia derivada de fontes não renováveis transcendem à discussão de um possível esgotamento, e estão fortemente alinhados com a possibilidade de ocorrer um desequilíbrio ambiental. Desta forma, o interesse pela produção de combustíveis a partir de fontes naturais e renováveis cresce fortemente por todo o globo. Nessa direção, um dos caminhos existentes para o crescimento e desenvolvimento sustentável de combustível se dá através da utilização de biomassa lignocelulósica como matéria-prima.

A Biomassa lignocelulósica representa um elevado interesse devido à possibilidade de ser convertida em açúcares que, por sua vez, prossegue através de reações catalisadas por ácido – ácidos de Lewis e Brønsted – para fornecer produtos como furfural (FUR), 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico (LA), levulinato de alquila, gama-valerolactona (GVL) e seus derivados. Estes compostos são considerados moléculas plataformas de grande interesse industrial e acadêmico. Portanto, é de grande importância a pesquisa de novos materiais com características ácidas, os quais sejam capazes de promover essas transformações. O ácido molibdofosfórico (MoP) é um heteropoliácido que possui prótons associados, apresenta alta acidez de Brønsted e emerge, conseqüentemente, como um catalisador interessante na valorização dos compostos derivados da biomassa lignocelulósica. Neste trabalho, foi sintetizado um catalisador composto por ácido molibfosfórico suportado em zircônia sulfatada magneticamente recuperável, que foi caracterizado por técnicas como difração de raios X (DRX), dessorção a temperatura programada da amônia (TPD-NH₃), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com adsorção

de piridina (FTIR-py), dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), espectroscopia fotoeletrônica de raios x (XPS), ressonância magnética nuclear do ^{31}P , microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM). Devidamente caracterizados, foram avaliadas as conversões do composto derivado de biomassa lignocelulósica em levulinatos de alquila. Na avaliação catalítica, foi necessária uma otimização do catalisador através da influência de parâmetros fundamentais como temperatura, massa de catalisador, proporção molar entre o substrato e solvente, e influência da água buscando obter as condições ideais de cada substrato, e os produtos desta reação analisados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS).

Abstract

SYNTHESIS OF CATALYST MOLYBDOPHOSPHORIC ACID SUPPORTED ON MAGNETICALLY RECOVERABLE SULFATED ZIRCONIA FOR THE VALORIZATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS DERIVED COMPOUNDS.

The impacts associated with excessive use of energy derived from non-renewable sources transcend the discussion of possible exhaustion and are strongly aligned with the possibility of an environmental imbalance. In this way, the interest in the production of fuels from natural and renewable sources grows strongly throughout the globe. In this direct environmental path for sustainable fuel growth and development is through the use of lignocellulosic biomass as the raw material.

Lignocellulosic biomass represents a high interest due to the possibility of being converted into sugars which, in turn, proceeds through reactions catalyzed by acid - Lewis and Brønsted - to provide products such as furfural (FUR), 5-hydroxymethylfurfural (HMF), levulinic acid (LA), alkyl levulinate, gamma-valerolactone (GVL) and derivatives thereof. These compounds are considered platform molecules of great industrial and academic interest. Therefore, it is of great importance the research of new materials with acidic characteristics, which are able to promote these transformations. The molybdophosphoric acid (MoP) is a heteropolyacid that has associated protons, presenting high Brønsted acidity and, consequently, emerges as an interesting catalyst in the valorization of compounds derived from lignocellulosic biomass. In this work, a catalyst composed of molybdophosphoric acid supported in magnetically recoverable sulfated zirconia was synthesized, which should be characterized by techniques such as X-ray diffraction (XRD), programmed temperature desorption of ammonia (TPD-NH₃), transform infrared spectroscopy of Fourier with adsorption of pyridine (FTIR-py), quantum interference superconducting device (SQUID), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), 31P

nuclear magnetic resonance, transmission electron microscopy (TEM), and high transmission electron microscopy resolution (HR-TEM). Properly characterized, they were evaluated the conversions of the compound derived from lignocellulosic biomass to alkyl levulinates. In the catalytic evaluation, it was necessary to optimize the catalyst through the influence of fundamental parameters such as temperature, catalyst mass, molar ratio between the substrate and solvent, and water influence in order to obtain the ideal conditions of each substrate and the products of this reaction analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS).

Sumário

Lista de Tabelas	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Esquemas	viii
Resumo	x
Abstract	xii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1 Biomassa lignocelulósica	4
3.2 Valorização da biomassa lignocelulósica	8
3.2.1 Química do Furfural	24
3.2.1.1 Redução do furfural	29
3.2.2 Furfural como Molécula Plataforma	33
3.3 Catalisadores	37
3.3.1 Homogêneo	38
3.3.2 Heterogêneo	43
3.3.3 Suporte Magnético (Magnetita - Fe₃O₄)	57
3.3.4 Zircônia Sulfatada (ZrO₂-SO₄²⁻)	62
3.3.5 Ácido Molibdofosfórico (H₃PMo₁₂O₄₀)	70
4. Resultados e discussões	79
4.1 Síntese do catalisador	79
4.2 Caracterização do catalisador	81
4.2.1 Caracterização estrutural	82
4.2.1.1 Difração de raios X (DRX)	82
4.2.1.2 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	85
4.2.2 Caracterização das propriedades ácidas	86

4.2.2.1 Dessorção programada a temperatura usando amônia como molécula sonda (TPD-NH ₃).....	86
4.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-pyr)	88
4.2.3 Caracterização morfológica	90
4.2.3.1 Ressonância Magnética Nuclear do ³¹ P	90
4.2.3.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	92
4.2.3.3 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID).	95
4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	97
4.2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).	98
4.3 Avaliação catalítica	99
5. Procedimento Experimental.....	111
5.1 Síntese do catalisador.....	111
5.1.1 Síntese das nanopartículas magnéticas Fe ₃ O ₄ octaédricas.	112
5.1.2 Síntese do suporte magneticamente recuperável.....	112
5.1.3 Síntese do Ácido Molibdofosfórico suportado em Fe ₃ O ₄ @Zr(OH) ₄	113
5.1.4 Sulfatação do catalisador Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂ -MoP	114
5.2 Caracterização.....	115
5.3 Avaliação catalítica	117
5.3.1 Análise dos produtos da reação	117
6. Conclusão	118
7. Referência bibliográfica.....	11919
8. Anexos.....	140

1. Introdução

Desde tempos há uma constante preocupação na utilização de combustíveis fósseis como principal fonte de energia no mundo, devido a crescente associação de seu uso com questões ambientais. Estes eventos desencadearam na busca de novas fontes energéticas e alternativas como estruturas de blocos de construção. Uma opção promissora tem sido o uso de biomassa na substituição de combustíveis fósseis, que pode ser convertida em molécula plataforma e combustíveis.

Aliado ao uso de fontes não-renováveis, o constante desenvolvimento tecnológico também tem contribuído na produção de consequências danosas e irreversíveis ao meio ambiente, gerando diversas substâncias químicas, muitas vezes lançadas na atmosfera, como gases de efeito estufa ou resíduos.

Diante deste cenário, a química verde tem exercido papel fundamental na academia e na indústria, e tem encontrado progressivamente as respostas das questões levantadas nas últimas décadas. Seu início está intimamente ligado aos desenvolvimentos de processos mais eficientes, mais seguros e mais limpos. Uma forma de reduzir as ações do homem no meio ambiente é utilizar tecnologias sustentáveis que otimizem o uso da matéria-prima, reduzindo o consumo de reagentes e, conseqüentemente, a produção de compostos nocivos na atmosfera. Nas indústrias de biorrefinaria tem-se adotado a produção de blocos de construção, que usualmente são obtidas por petróleo, através de fontes renováveis como biomassa lignocelulósica, além da produção de intermediários petroquímicos e síntese de novos produtos obtidos a partir destas moléculas de plataforma e seus intermediários.

A partir deste ponto, a catálise vem desempenhando um papel de liderança na pavimentação dessa trajetória, uma vez que seus contínuos avanços permitiram a substituição de metodologias estequiométricas ultrapassadas por

metodologias mais sustentáveis. Outro fator muito importante associado não apenas à disseminação da química verde, mas também ao desenvolvimento de uma economia mais verde, é o uso de matérias-primas renováveis na produção de químicos e combustíveis. Estima-se que o mercado referente aos materiais desenvolvidos a partir de biomassa e demais produtos químicos tenha um crescimento de 16,53 % ao ano entre os anos de 2018 a 2026, podendo chegar ao valor total de cerca de 103 bilhões de euros até 2050.^{1,2,3}

Portanto, novas metodologias estão sendo desenvolvidas com a finalidade de melhorar os processos e os catalisadores, tornando as reações envolvendo biomassa mais seletivas, econômicas e produtivas à molécula plataforma de interesse industrial ou acadêmico.

Neste trabalho, o desenvolvimento de catalisadores demonstra o quão importante é esta etapa. O design catalítico é fundamental para melhorar a condução do complexo caminho reacional, onde há necessidade de apresentar catalisadores bifuncionais contendo sítio ácidos de Lewis e de Brønsted, que geralmente envolve a combinação de dois ou mais catalisadores.

O catalisador desenvolvido neste trabalho possui a combinação de dois tipos diferentes de sítios ácidos. Os heteropoliácidos, que são ricos em sítios ácidos de Brønsted, e a zircônia sulfatada, rica em sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Esses sítios ativos são suportados em um suporte magnético com o objetivo de melhorar a separação desses catalisadores do meio reacional.

¹ ESPRO, C., GUMINA, B., SZUMELDA, T., PAONE, E., MAURIELLO, F. “Catalytic transfer hydrogenolysis as an effective tool for the reductive upgrading of cellulose, hemicellulose, lignin, and their derived molecules” *Catalysts*, 8, 313-330, 2018.

² DORNBURG, V., HERMANN, B.G., PATEL, M.K., “Scenario projections for future market potentials of biobased bulk chemicals” *Environmental & Science Technology*, 42, 2261-2267, 2008.

³ Previsão do Mercado químico global de 2018-2026. Disponível:

<https://www.reportlinker.com/p05001382/Global-Bio-Based-Chemicals-Market-Forecast.html>

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterização do catalisador ácido molibdofosfórico suportado em zircônia sulfatada magneticamente recuperável e sua aplicação na conversão do furfural para levulinato de alquila.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização do catalisador ácido molibdofosfórico suportado em zircônia sulfatada.
- Avaliação catalítica, dispendo do furfural como material de partida, em levulinato de isopropila.
- Otimizações do catalisador na avaliação catalítica através da influência de parâmetros como temperatura, massa de catalisador, proporção molar entre o furfural e o solvente, e influência da água para obter as condições ideais do substrato.
- Avaliação do rendimento em função do tempo da reação.
- Reuso do catalisador.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é denominada como todo material orgânico originado de plantas (gramas), árvores (pinheiro e eucalipto) e resíduos agrícolas (palhas, espigas de milho e bagaço de cana de açúcar), florestais (lascas de madeira) e urbanos (lixo comum).^{4,5,6} Geralmente consiste em átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, sendo este em menor proporção. Entre as vantagens de uso, destacam-se por:^{7,8}

- Ser fonte sustentável e renovável;
- Agregar valor à matéria prima considerada de baixo valor, como resíduo agrícola;
- Substituir combustíveis de fontes não renováveis;
- Reduzir a emissão de gás do efeito estufa, CO₂;
- Biocombustíveis apresentarem um teor de enxofre desprezível comparado aos combustíveis fósseis;
- Produtos químicos, como solventes e precursores químicos, podem ser obtidos diretamente da biomassa.

A biomassa é considerada um material complexo sendo formado por três tipos de polímeros, a celulose (40-50%), hemicelulose (25-35%) e lignina

⁴ WERTZ, J.L., BÉDUÉ, O., “Lignocellulosic Biorefineries”, 1st ed, Lausanne, EPFL Press, 2013

⁵ WERTZ, J.L., DELEU, M., COPPÉE, S., RICHEL, A. “Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries”, 1 st ed, Boca Raton, CRC Press, 2018.

⁶ VAZ JR., S. “Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway”, 1 st ed, Springer international, 2018.

⁷ SAXENA, R.C., ADHIKARI, D.K., GOYAL, H.B. “Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review” Renewable & Sustainable Energy Reviews 13(1), 167-178, 2009.

⁸ VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G. “Na overview of the chemical composition of biomass” Fuel 89, 913-933, 2010.

(15-20%), das quais a variação dessas componentes depende do material de partida.⁹

Entre estas três frações, a celulose e hemicelulose são as fontes mais utilizadas de carboidratos, como glicose e xilose, respectivamente. A figura 1 descreve brevemente a estrutura, de maneira geral, da biomassa lignocelulósica.¹⁰

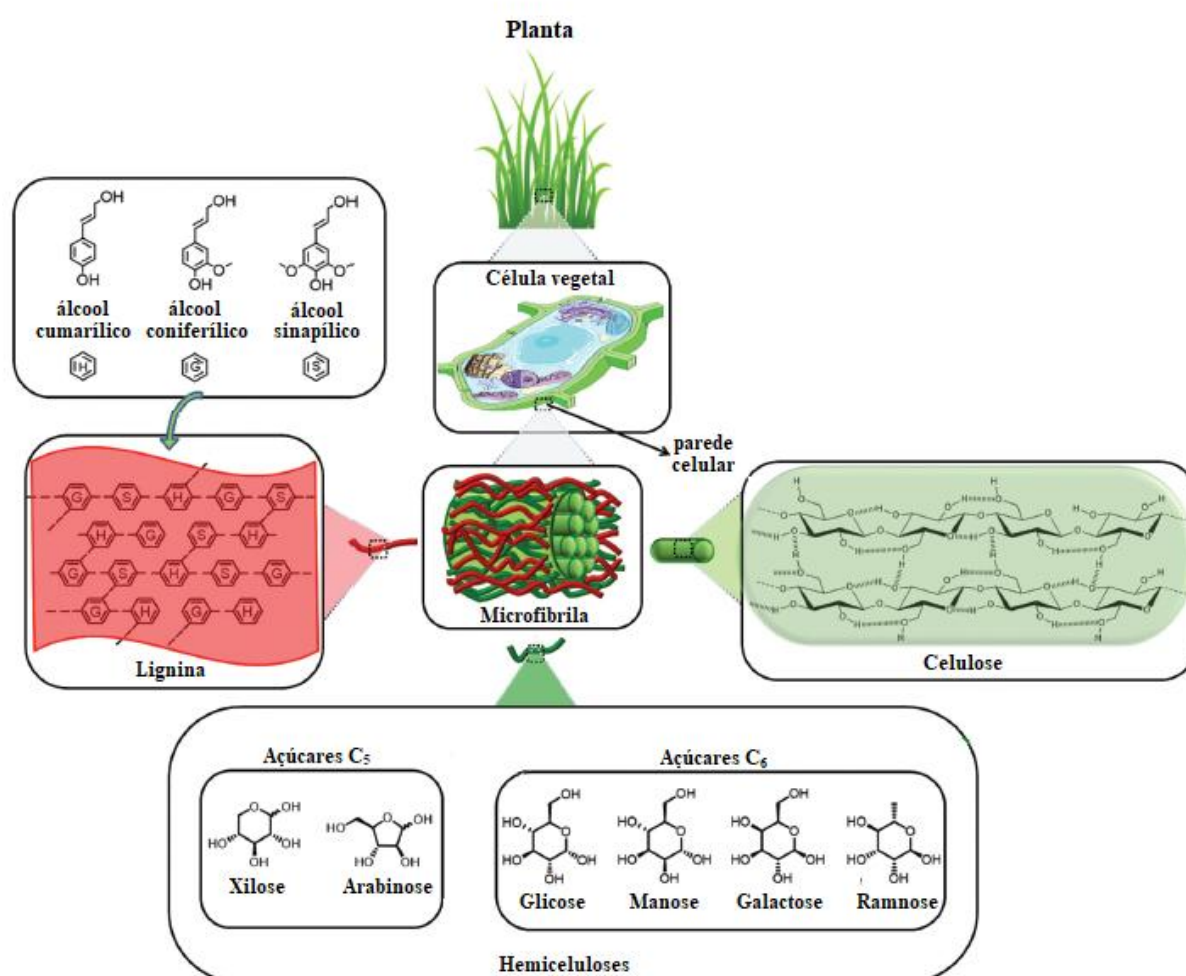


Figura 1: Constituição da biomassa Lignocelulósica.¹⁰

A lignina apresenta menor composição, porém não é menos importante. No aspecto estrutural, rodeia as componentes celulose e hemicelulose sendo responsável pela rigidez estrutural, transporte de água e proteção das plantas.⁹ Em se tratando da química, é um heteropolímero (união de diferentes

⁹ ALONSO, D. M., BOND, J. Q., DUMESIC, J. A. "Catalytic conversion of biomass to biofuels" Green Chemistry 12, 1493-1513, 2010.

¹⁰ ISIKGOR, F. H., BECER, C. R. "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers" Polymer Chemistry 6, 4497-4559, 2015.

tipos de monômeros em uma cadeia) amorfo, composto por estruturas aromáticas derivadas do acoplamento oxidativo de três diferentes blocos construtores fenilpropânicos metoxilados, também denominados como monolignóis: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.^{11,12,13,14} Estes monolignóis diferem entre si pela quantidade de grupo metóxi no núcleo fenólico e são compostos por unidades monoméricas *p*-Hidroxifenil, guaiacil e siringil, respectivamente.^{11,14} A estrutura geral e dos blocos de construção, bem como a suas unidades monoméricas, estão ilustradas na figura 2.

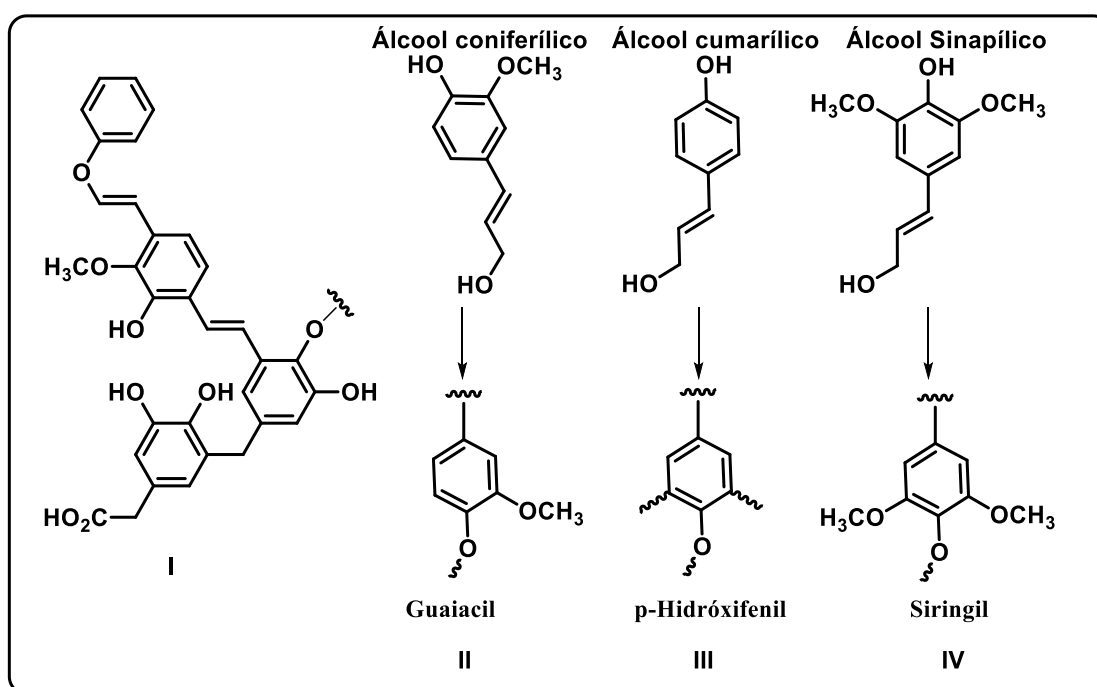


Figura 2: Composição da lignina. I) Estrutura geral; II, III e IV) Blocos construtores fenólicos com as suas respectivas unidades monoméricas.¹⁴

¹¹ SCHUTYSER, W., RENDERS, T., VAN DEN BOSCH, S., KOELEWIJN, S.-F., BECKHAM G.T., SELS, B.F. "Chemicals from lignina: an interplay of lignocellulose fraction, depolymerisation, and upgrading" *Chemical Society Reviews*, 47, 852-908, 2018.

¹² BRUN, N., HESEMAN, P., ESPOSITO, D. "Expanding the biomass derived chemical space" *Chemical Science*, 8, 4724-4738, 2017.

¹³ AWAN, I.Z., TANCHOUX, N., QUIGNARD, F., ALBONETTI, S., CAVANI, F., DI RENZO, F. "Heterogeneous catalysis as a tool for production of aromatic compounds from lignin". IN: *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 178. ALBONETTI, S., PERATHONER, S., QUADRELLI, E.A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2019. p. 257-275.

¹⁴ ABDEL-HAMID, A.M., SOLBIATI, J.O., CANN, I.K.O. "Insights into lignina degradation and its potential industrial applications". IN: *Advanced in Applied Microbiology*, volume 82. GADD, G., SARIASLANI, S. (Eds.). Oxford, Academic Press, 2013. p. 1-28.

A segunda maior componente, hemicelulose, é um heteropolímero amorfo e desordenado, sendo geralmente composto por cinco diferentes monômeros de açúcares (blocos construtores) com seis (hexoses) e cinco (pentoses) carbonos: D-manose, D-galactose, D-glicose, L-arabinose e D-xilose, sendo esta pentose o majoritário,^{9,10} ilustrado na figura 3. O polímero de açúcar interage com a celulose por ligações de hidrogênio e ligações covalentes com a lignina, conectando assim a celulose e a lignina para fornecer maior resistência.^{15,16}

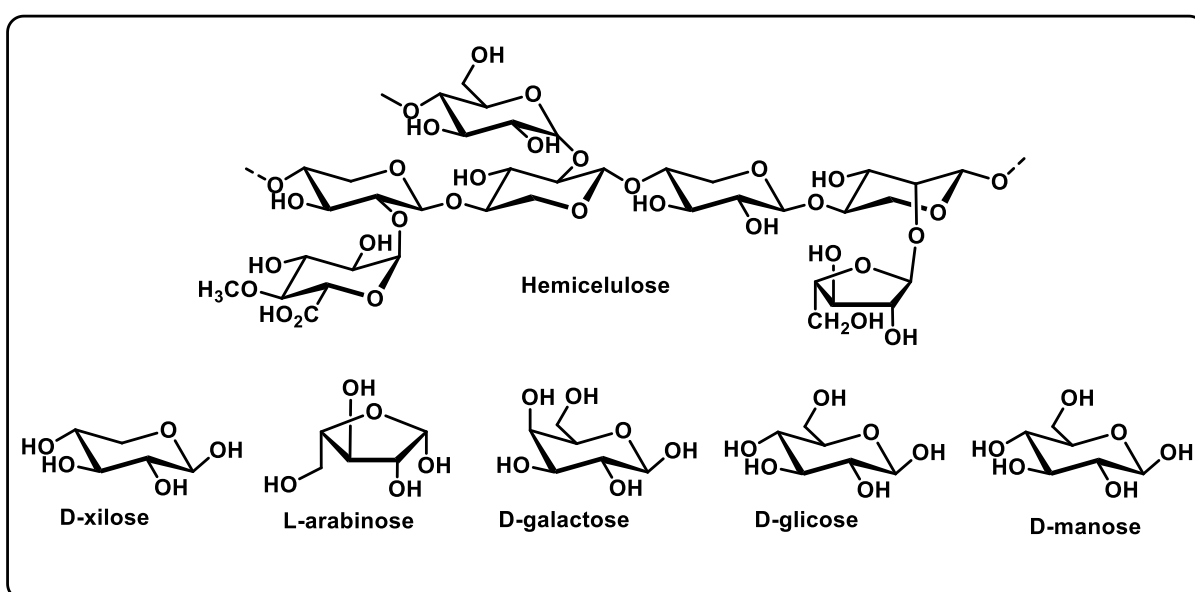


Figura 3: Estrutural geral da hemicelulose e seus blocos construtores.¹⁷

Por fim, a celulose é a maior fração da biomassa lignocelulósica. Por possuir somente um monômero, a glicose, é considerada um homopolímero cuja unidade de repetição da cadeia é a celobiose dissacarídica, ilustrado na figura 4. Sua estrutura consiste em ligações de hidrogênio inter e intramolecular, e ligações

¹⁵ SHROTRI, A., KOBAYASHI, H., FUKUOKA, A. "Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals". IN: *Advances in Catalysis*, volume 60. SONG, C. (Ed.). Oxford, Academic Press, 2017. p. 59-123.

¹⁶ SILVEIRA, R.L., STOYANOV, S.R., GUSAROV, S., SKAF, M.S., KVALENKO, A. "Plant biomass recalcitrance: Effect of hemicellulose composition on nanoscale forces that control cell wall strength" *Journal of the American Chemical Society*, 135, 19048-19051, 2013.

¹⁷ LIMA, C.G.d.S. *Nanostructured Catalyst for Organic Reactions: Design, Synthesis and Application*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar 2016. Tese de Doutorado, 204 p.

β -glicosídica, figura 4, que liga fortemente as unidades de glicose, conferindo uma propriedade cristalina, diferentemente da lignina e hemicelulose.^{9,10}

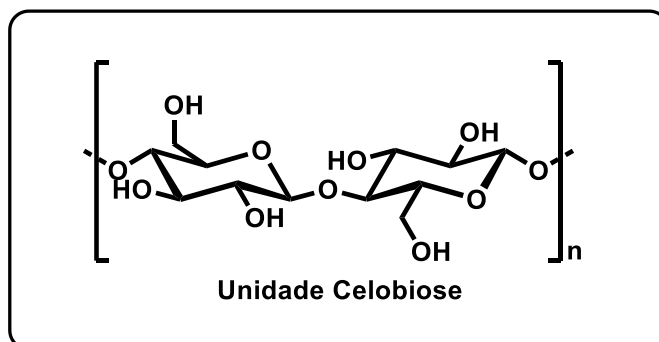


Figura 4: Unidade celobiose responsável pela estrutura da celulose.¹⁰

Atualmente, há três formas de utilizar a biomassa: i) queima para geração de energia ou aquecimento, ii) produção de biocombustível e iii) matéria prima para produção de insumos e produtos químicos, através da valorização da mesma.⁷ Os dois últimos tópicos apresentados acima definem a parte central deste trabalho.

3.2 Valorização da biomassa lignocelulósica

O termo “valorização” refere-se a melhorar a matéria prima, considerada resíduo ou que não possui valor significativo para a indústria, em diversos produtos de alto valor agregado.¹⁸ No caso da biomassa lignocelulósica, a valorização ocorre na produção sustentável de *commodities* químicos e biocombustíveis, que só é possível através do processo de fragmentação das

¹⁸ ARANCON, R.A.D., LIN, C.S.K., CHAN, K.M., KWAN, T.H., LUQUE, R. “Advances on waste valorization: new horizons for a more sustainable society” *Energy Science & Engineering*, 1(2), 53-71, 2013.

frações.^{19,20,21,22} Há diversas alternativas para transformar a biomassa em monossacarídeos e, a partir deste, em moléculas de interesse, destacando três formas:^{23,24,25,26}

- 1) Termoquímica: Ocorre o rompimento das interações da biomassa lignocelulósica por altas temperaturas e/ou pressões;
- 2) Despolimerização ou sacarificação: Utilizam-se diferentes catalisadores para despolimerizar os polissacarídeos (compostos macromoleculares formados por centenas de monossacarídeos) em monossacarídeos (possuem apenas um monômero de açúcar) e transformá-los em moléculas plataforma;
- 3) Fermentação: processo biológico, utilizando microrganismo e/ou reações enzimáticas, transformando o substrato fermentável em biocombustível (etanol) e/ou moléculas plataforma.

A pirólise e gaseificação são dois métodos utilizados em termoquímica, sendo a primeira para produção de bio-óleos empregando temperaturas entre 300 à 600 °C e a segunda aplicando temperaturas acima de

¹⁹ TUCK, O.C., PÉREZ, E., HORVÁTH, I.T., SHELDON, R.A., POLIAKOFF, M. “Valorization of biomass: deriving more value from waste” *Science*, 337, 695-699, 2012.

²⁰ SHELDON, R.A. “Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 442, 3-12, 2016.

²¹ SHELDON, R.A. “The road to biorenewables: carbohydrates to commodity chemicals” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 4464-4480, 2018

²² DENEYER, A., ENNAERT, T., SELS, B.F. “Straightforward sustainability assessment of sugar-derived molecules from first-generation biomass” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 10, 11-20, 2018.

²³ KUMAR, A.K., SHARMA, S. “Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review” *Bioresources and Bioprocessing*, 4:7, 1-19, 2017.

²⁴ CHEN, H.C., LIU, J., CHANG, X., CHEN, D., XUE, Y., LIU, P., LIN, H., HAN, S. “A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals” *Fuel Processing Technology*, 160, 196-206, 2017.

²⁵ BADIEI, M., ASSIM, N., JAHIM, J.M., SOPIAN, K. “Comparison of chemical pretreatment methods for cellulosic biomass” *APCBRR Procedia*, 9, 170-174, 2014.

²⁶ ZUBIRI, I.S. *Catalizadores para Biorrefinería: Obtención de Furfural y su Transformación a Productos de Condensación Aldólica*. Madrid, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) – UAM 2012. Tese de Doutorado, 257 p.

700 °C para produção de *syngas* ou gás de síntese (mistura de H₂ e CO), utilizado para produção de hidrocarbonetos líquidos via processo *Fischer-Tropsch*.^{26,27,28,29} No entanto, ambos os métodos possuem limitações devido ao alto gasto energético e baixa seletividade. Assim, o desenvolvimento de novas rotas de conversão da biomassa por catalisadores seletivos vem atraindo estudos no meio científico.²⁷

Fermentação e despolimerização são duas estratégias que contribuem para melhorar a seletividade em produtos de interesse. No caso da fermentação, pelo método enzimático, diferentes enzimas são empregadas devido à alto grau de complexação da mistura, entre elas celulasas (degrada celulose), carboidrases (degrada carboidratos, ou seja, rompem as ligações glicosídicas) e xilanases (degrada hemicelulose).³⁰ Contudo, o principal obstáculo a ser superado está atrelado às altas atividades catalíticas em condições drásticas em que se encontra o meio reacional (ácido, básico e/ou altas temperaturas).³⁰ No caso da despolimerização, as etapas químicas como hidrólise, isomerização e desidratação são alguns estágios importantes realizados por catalisadores ácidos.^{27,31} A hidrólise de polissacarídeos formando monossacarídeos como glicose (hexose) e xilose (pentose), podem fornecer produtos de desidratação HMF e furfural, respectivamente, já que a partir das mesmas são produzidas uma série de novos produtos de importância na indústria química como, por exemplo, levulinatos de alquila, ácido levulínico, álcool furfurílico, α e β -angelica lactonas (α e β -AL) e γ -valerolactona (GVL). Estes compostos são empregados como combustíveis,

²⁷ DENG, W., ZHANG, H., XUE, L., ZHANG, Q., WANG, Y. "Selective activation of the C-O bonds in lignocellulosic biomass for the eficiente production of chemicals" *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 1440-1460, 2015.

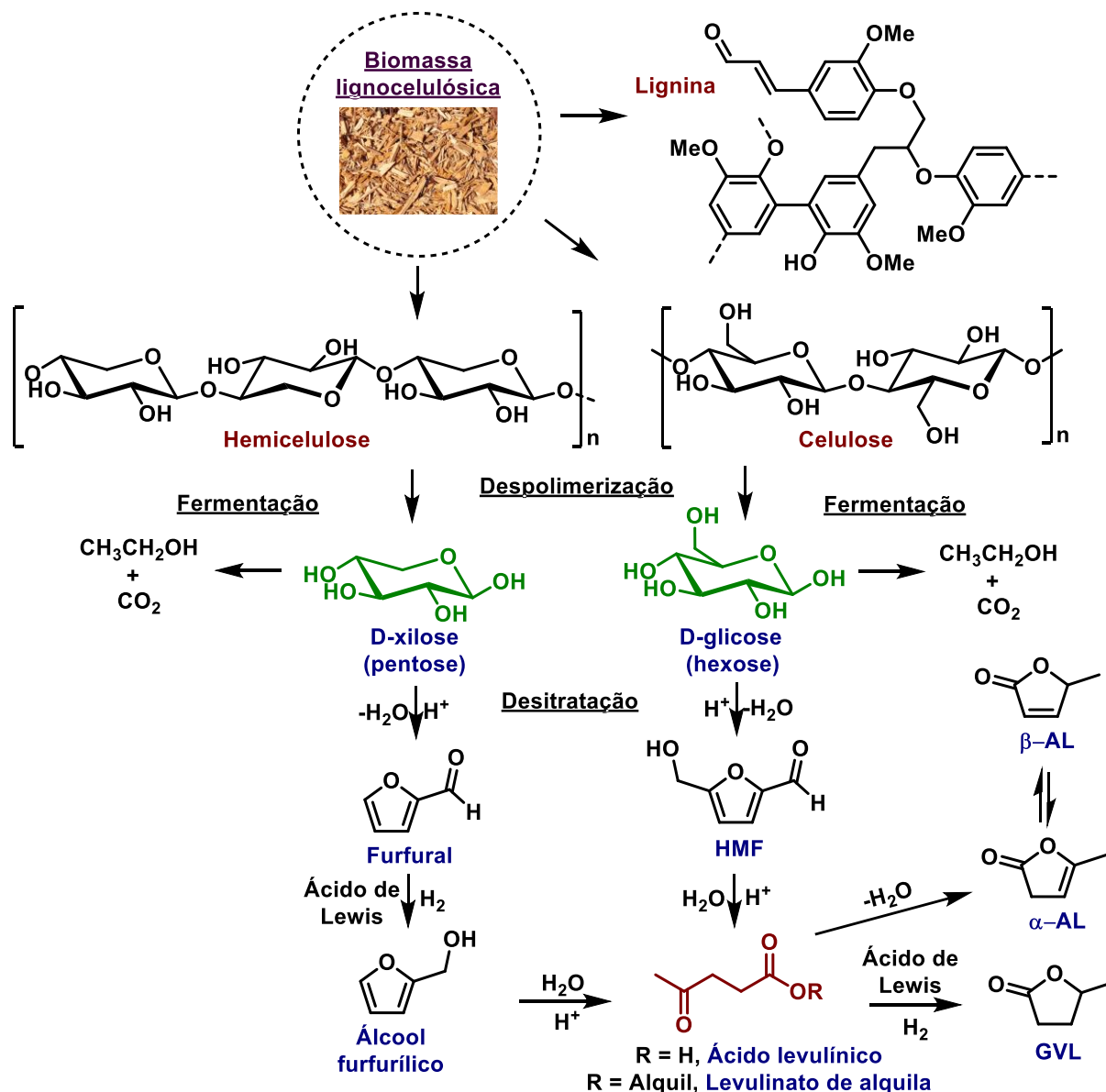
²⁸ METZGER, J.O. "Production of Liquid hydrocarbons from biomass" *Angewandte Chemie International Edition*, 45(5), 696-698, 2006.

²⁹ HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A. "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering" *Chemical Reviews*, 106(9), 4044-4098, 2006.

³⁰ KHARE, S.K., PANDEY, A., LARROCHE, C. "Current perspectives in enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass" *Biochemical Engineering Journal*, 102, 38-44, 2015.

³¹ AGIRREZABAL-TELLERIA, I., ARIAS, G.P.L. "Heterogeneous acid-catalysis for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review" *Catalysis Today*, 234, 42-58, 2014.

aditivos de combustíveis, precursores de polímeros, lubrificantes, aromatizantes e agentes de fragrância.^{9,32} O esquema 1 resume o fracionamento da biomassa originando estes produtos.



Esquema 1: Fracionamento da biomassa lignocelulósica e moléculas plataforma gerado.¹⁷

Independentemente de as três frações possuírem diferentes estruturas, um fator em comum na despolimerização é a clivagem da ligação C-O, sendo crítico nas conversões necessárias para liberar produtos químicos de

³² ALONSO, D.M., WETTSTEIN, S.G., DUMESIC, J.A. "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass" Green Chemistry, 15, 4497-4559, 2015.

valor agregado e, portanto, necessário para o desenvolvimento de catalisadores ácidos apropriados para uma transformação seletiva de cada componente da biomassa lignocelulósica.²⁷

Apesar do desenvolvimento na conversão da lignina,^{11,33,34,35,36,37} a reação de hidrólise origina a formação de diversos tipos de produtos aromáticos, principalmente fenóis, podendo ocasionar em diferentes reações colaterais durante a transformação. Estas reações secundárias podem ocorrer devido à alta reatividade dos fenóis e intermediários, o que torna um desafio a clivagem seletiva C-O e, deste modo, sendo comum a utilização da pirólise para a produção de energia ou bio-óleo.^{27,38,39} A figura 5, mostra os possíveis produtos de valores agregados partindo da despolimerização da lignina utilizando catalisadores ácidos.

³³ PARK, J., RIAZ, A., VERMA, D., LEE, H.J., WOO, H.M., KIM, J. “Fractionation of lignocellulosic biomass over core-shell Ni@Al₂O₃ catalysts with formic acid as a cocatalysts and hydrogen source” *Chemsuschem*, 12, 1743-1762, 2019.

³⁴ HU, J., SHEN, D., WU, S., ZHANG, H. “Free-radical analysis on thermochemical transformation of lignina to phenolic compounds” *Energy & Fuels*, 27, 285-293, 2013.

³⁵ HU, J., SHEN, D., WU, S., ZHANG, H., XIAO, R. “Catalytic cleavage of C-O linkages in benzyl phenyl ether assisted by microwave heating” *RSC Advances*, 5, 43972-43977, 2015.

³⁶ GALKIN, M.V., SAMEC, J.S.M. “Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: A fundamental platform for the future biorefinery” *Chemsuschem*, 9, 1-16, 2016.

³⁷ KÄRKÄS, M.D., MATSUURA, B.S., MONOS, T.M., MAGALLANES, G., STEPHENSON, c.r.j. “Transition-metal catalyzed valorization of lignina: the key to a sustainable carbon-neutral future” *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14, 1853-1914, 2016.

³⁸ JIANG, G., NOWAKOWSKI, D.J., BRIDGWATER, A.V. “Effect of the temperature on the composition of lignina pyrolysis products” *Energy & Fuels*, 24, 4470-4475, 2010.

³⁹ ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P.C.A., JONGERIUS, A.L., WECKHUYSEN, B.M. “The catalytic valorization of lignina for the production of renewable chemicals” *Chemical Reviews*, 110, 3552-3599, 2010.

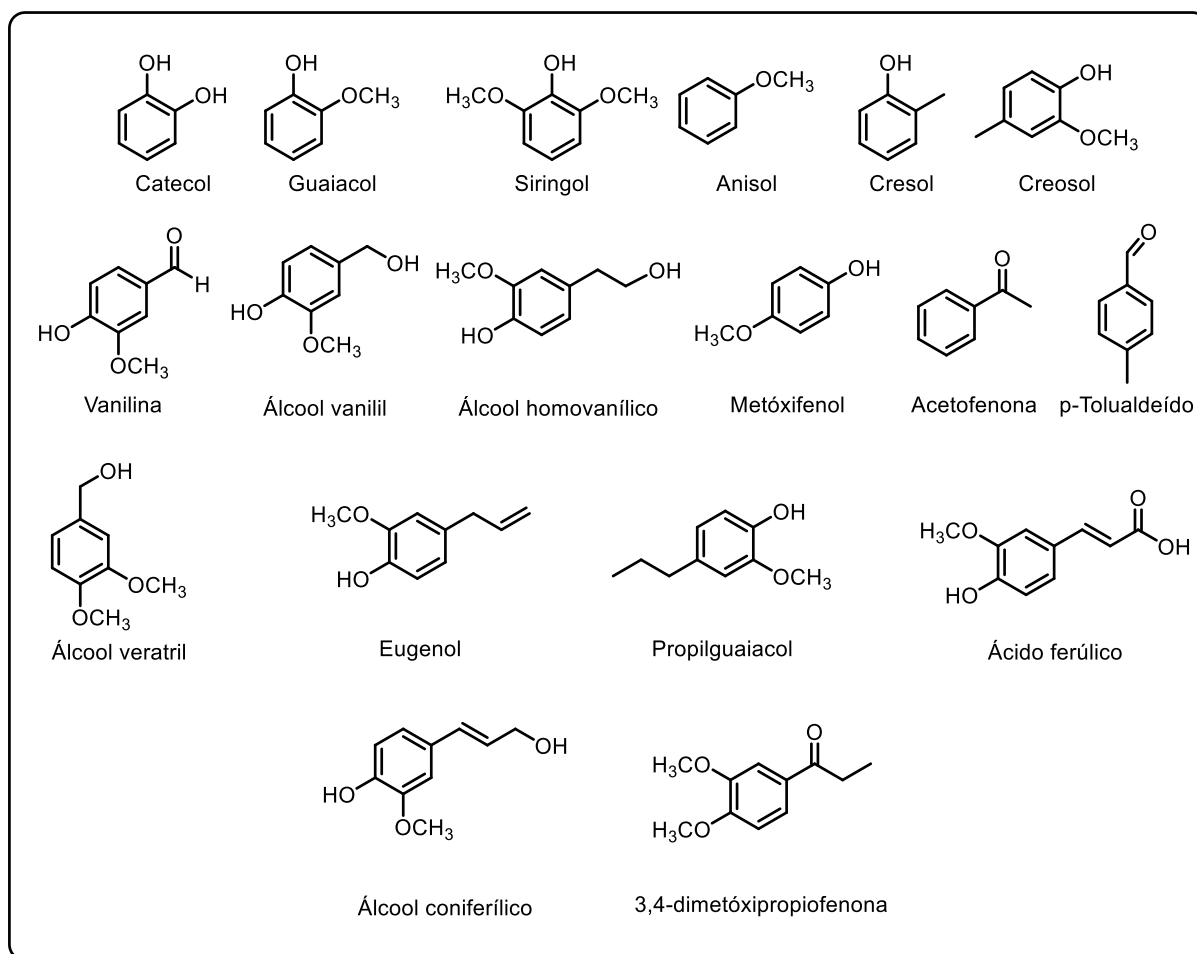
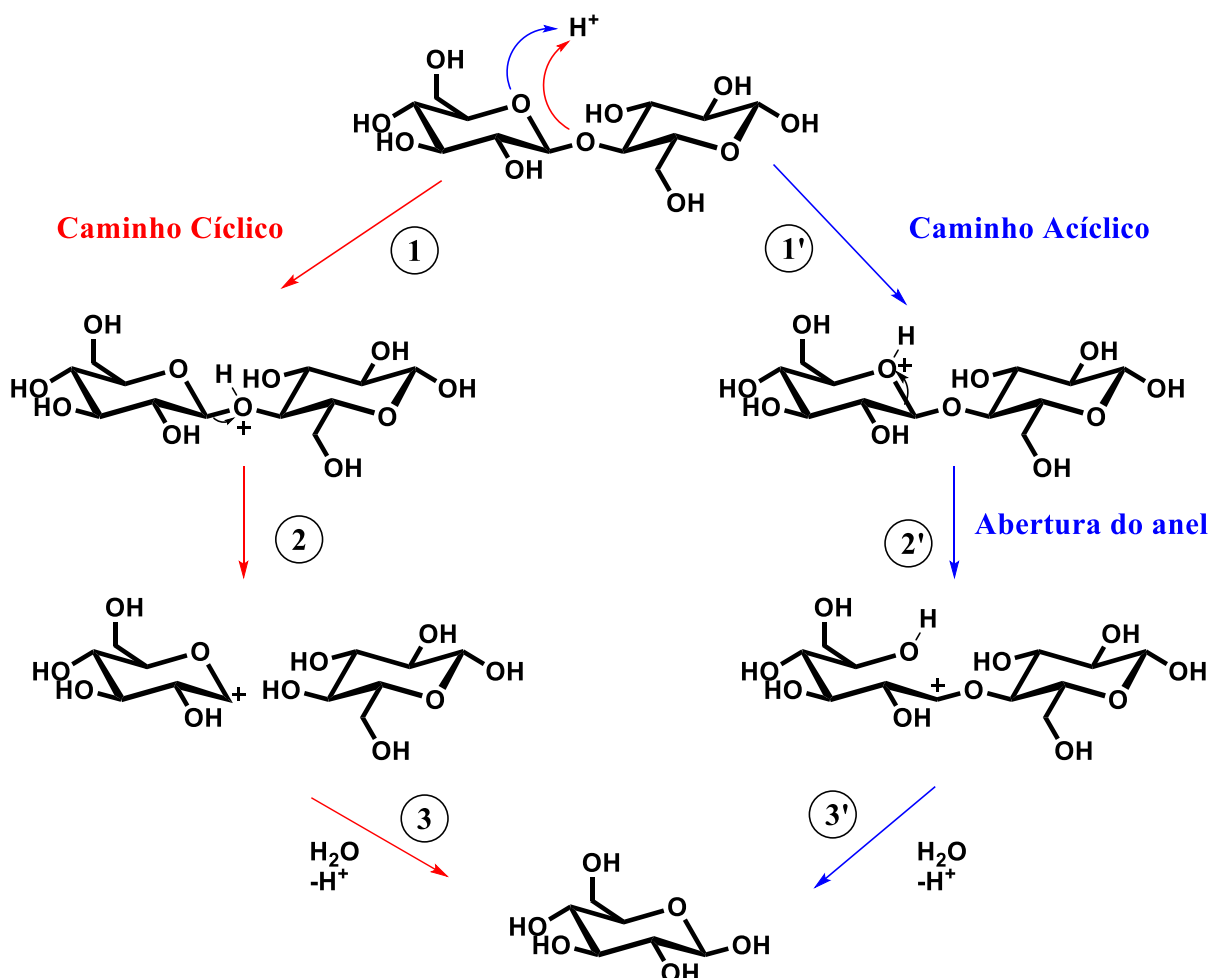


Figura 5: Valorização da lignina.¹³

A hidrólise para celulose e hemicelulose possui a estratégia de romper as ligações glicosídicas das longas cadeias de polissacarídeos e transformar em cadeias mais curtas até monossacarídeos de seis e cinco carbonos. Esta etapa reacional pode ser seguida utilizando um catalisador ácido do tipo Brønsted, no qual foram estudados dois mecanismos diferentes para esta reação, conforme o esquema 2.²⁷



Esquema 2: Mecanismo cíclico e acíclico de polissacarídeo para monossacarídeo.²⁷

O mecanismo da hidrólise do polissacarídeo na presença do catalisador ocorre de duas formas: cíclico ou acíclico, dependendo de qual oxigênio é protonado.^{27,40} Começando pela rota cíclica, a protonação do oxigênio éter na ligação glicosídica resulta em atividade catalítica cíclica (1) enquanto a protonação do oxigênio éter cíclico, no monossacarídeo, desenvolve a atividade catalítica acíclica (1'). A segunda etapa acontece quando a protonação é seguida pela clivagem da ligação C-O, resultando na formação de um carbocátion cíclico (2), liberando um monossacarídeo, ao passo que no caminho acíclico há uma abertura do anel formando um carbocátion acíclico (2'). Em seguida, uma molécula de água realiza um ataque nucleofílico ao carbocátion cíclico (3) e, após

⁴⁰ RINALDI, R., SCHÜTH, F. "Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes" *Chemsuschem*, 2, 1096-1107, 2009.

a desprotonação, um grupo hidroxila e um novo centro anomérico são formados. Quase que semelhante, a ligação glicosídica do carbocátion acíclico (3') é clivada pelo ataque nucleofílico da água, liberando um monossacarídeo e originando uma ciclização do açúcar com um novo grupo hidroxila e um centro anomérico. Essa sequência é continuada até que os polissacarídeos tenham sido reduzidos a monossacarídeos.^{27,40,41,42,43,44} Entre ambos os mecanismos, a rota cíclica é a mais energeticamente favorável.⁴⁵

Conforme o esquema 1, a despolimerização é considerada a primeira etapa da valorização da biomassa, sendo este processo hidrolítico necessário para formação de moléculas plataforma, como furfural, HMF e ácido levulínico. No entanto, é importante salientar que devido a celulose possuir cristalinidade e uma estrutura mais organizada comparado a hemicelulose, cuja estrutura é amorfa e desordenada, é necessário utilizar condições reacionais mais drásticas (tempo de reação mais longo, altas concentrações de catalisadores e temperaturas altas) para chegar a uma conversão efetiva. A respeito da discussão envolvendo catalisadores nesta, e das outras etapas, será abordado mais adiante (tópico 3.3).

A próxima etapa trata-se da desidratação dos açúcares. Através de catalisadores ácidos, tanto de Lewis como de Brønsted, ocorre a remoção de

⁴¹ MÄKI-ARVELA, P., SALMI, T., HOLMBOM, B., WILLFOR, S., MURZIN, D. "Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses – A review" *Chemical Reviews*, 111, 5638-5666, 2011.

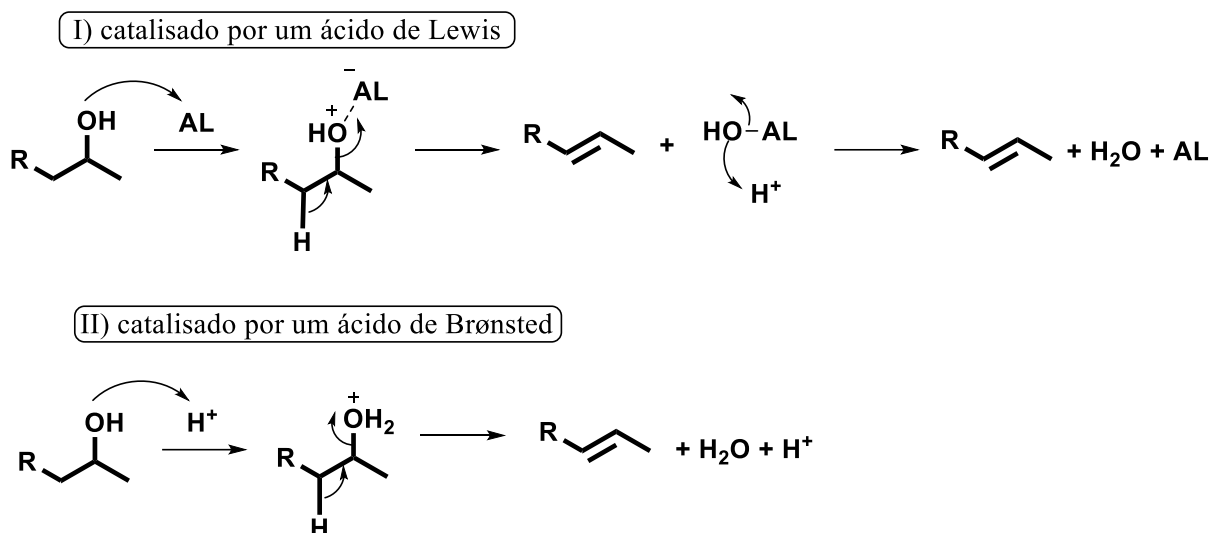
⁴² RAFIQUIL L.S.M., SAKINAH, A.M.M., ZULARISAM, A.W. "Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Recovering Hemicellulose: State of the Art". IN: *Waste Biomass Management – A Holistic Approach*. SINGH, L., KALIA, V.C. (Eds.) Cham, Springer, 017, p. 91-92.

⁴³ HAUSOUL, P.J.C., OLTMANN, J.U., PALKOVITS, R. "Hydrogenolysis of Cellulose and Sugars". IN: *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*. RINALDI, R. (Ed.) Cambridge, Royal Society of Chemistry (RSC), 2014, p. 103-107.

⁴⁴ SILVA, A.S'A., TEIXEIRA, R.S.S., MOUTTA, R.O., FERREIRA-LEITÃO, V.S., BARROS, R.R.O., FERRARA, M.A., BON, E.P.S. "Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production". IN: *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass – Techniques, Applications and Commercialization*. CHANDEL, A. (Ed.). IntechOpen, 2013. p. 49-52.

⁴⁵ LOERBROKS, C., RINALDI, R., THIEL, W. "The electronic nature of the 1,4- β -glycosidic bond and its chemical environment: DFT insights into cellulose chemistry" *Chemistry – A European Journal*, 19(8), 16282-16294, 2013.

moléculas de água do substrato partindo do grupo álcool, originando um produto insaturado, esquema 3.⁴⁶



Esquema 3: Mecanismo geral da desidratação utilizando catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted.⁴⁶

A desidratação via catalisador ácido de Lewis avança através da ligação do ácido ao par de elétrons do grupo hidroxila. O grupo hidroxila é um péssimo grupo abandonador devido à alta densidade eletrônica da ligação C-O. Porém, a natureza eletrofílica do ácido de Lewis contribui na diminuição dessa densidade eletrônica, clivando esta ligação e formando alceno e espécies de ácidos de Lewis hidroxilados. Este hidróxido reage com prótons liberando molécula de água e o ácido para um novo ciclo catalítico. Por outro lado, a presença de um catalisador ácido de Brønsted permite a ocorrência da protonação do grupo hidroxila, transformando-o em um bom grupo abandonador. A consequência desta mudança leva a uma reação de eliminação na forma de molécula de água, simultaneamente à formação de alceno, pela remoção do próton β , seguindo a regra de Zaitsev (ou seja, eliminação do hidrogênio do átomo de carbono que

⁴⁶ KOHLI, K., PRAJAPATI, R., SHARMA, B.K. "Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries" *Energies*, 12(2), 233-273, 2019.

possui o menor número de hidrogênio ligado a ele),⁴⁷ encerrando o ciclo catalítico.⁴⁶

Dando maior enfoque a desidratação das pentoses, a formação do furfural ocorre via mecanismo cíclico ou acíclico, utilizando catalisadores ácidos de Brønsted.^{48,49,50}

O mecanismo cíclico inicia-se pela protonação do grupo hidroxila na posição equatorial, ligado ao carbono 2, podendo também estar ligado ao carbono 1.^{49,51} Estudos teóricos informam que a protonação deve ocorrer majoritariamente na posição do carbono 2, devido a outros grupos hidroxila possuírem uma maior barreira energética.^{52,53} A seguir, sucessivas eliminações de moléculas de água conferem a formação do furfural, esquema 4.

⁴⁷ SMITH, M.B.J. *March's Advanced Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 6a ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2007, p. 1497

⁴⁸ ANTAL, M.J.JR., LEESOMBOON, T. MOK, W.S., RICHARDS, G.N. "Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose" *Carbohydrate Research*, 217, 71-85, 1991.

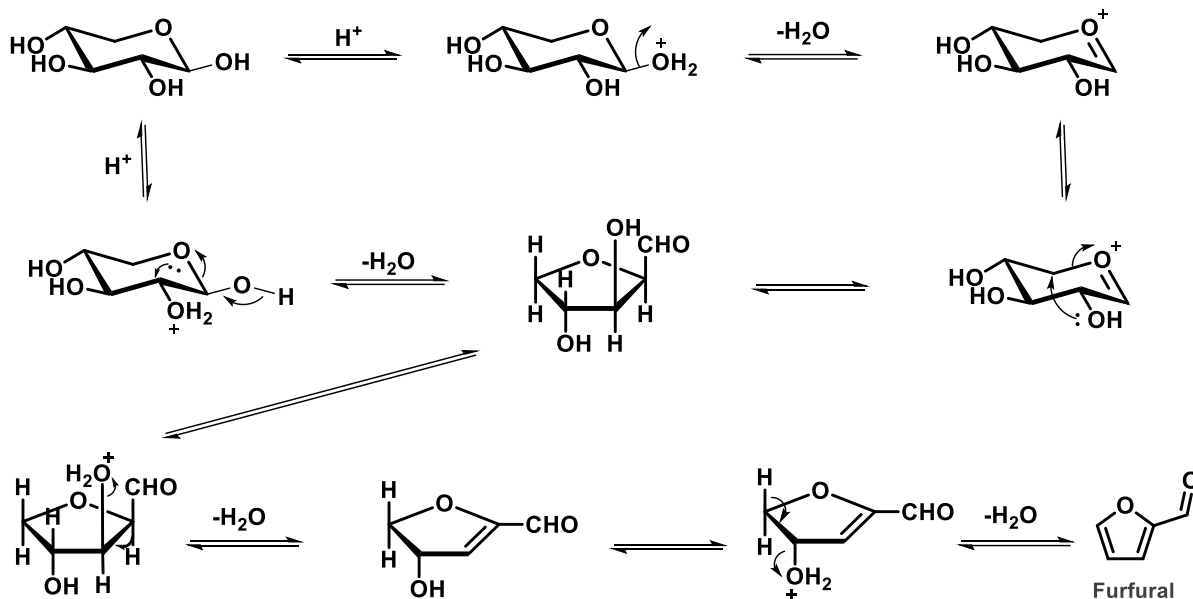
⁴⁹ ZEITSCH, K.J. *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*. Sugar series 13, Amsterdam, Elsevier, 2000. p.5-7.

⁵⁰ YAN, K., WU, G., LAFLEUR, T., JARVIS, C. "Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 663-676, 2014.

⁵¹ VILLAMIL, M.N.V. *Deshidratación Catalítica de D-xilosa con Sólidos Ácidos para la Producción de Furfural*. Santa Fé, Grupo de Investigación em Ciências e Engenharia Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigações em Catálises e Petroquímica (INCAPE) – UNL– CONICET 2014. Tese de Doutorado, 312 p.

⁵² NIMLOS, M.R., QIAN, X., DAVIS, M., HIMMEL, M.E., JOHNSON, D.K. "Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling" *Journal Physical Chemistry A*, 110, 11824-11838, 2006.

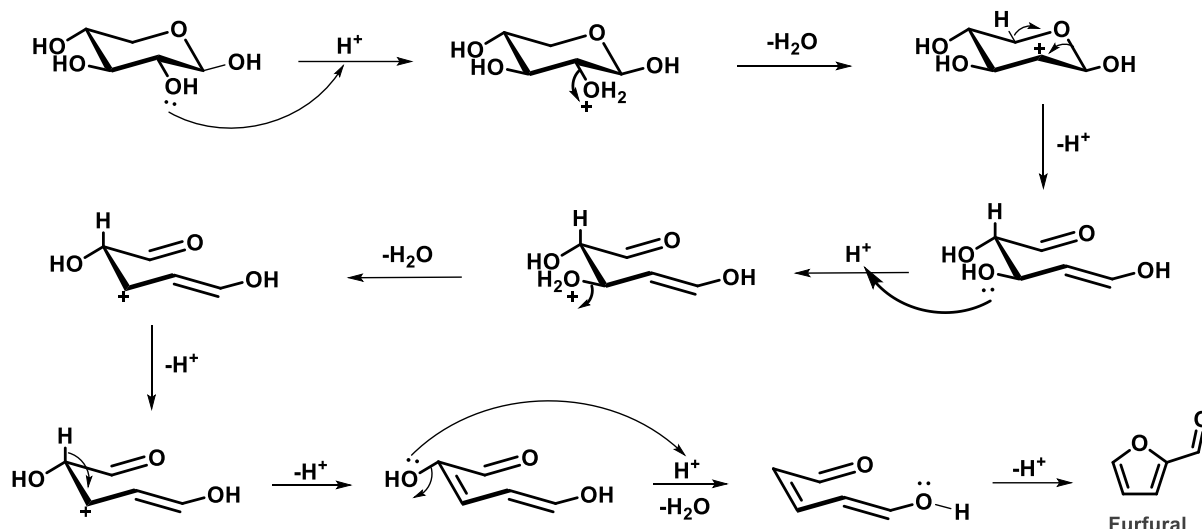
⁵³ CABALLERO, J.M.R. *Valorización de Biomasa Mediante Catálisis Heterogénea: Producción de Biodiésel y Furfural*. Málaga, Faculdade de Ciências, Departamento de Química Inorgânica, Cristalografia e Mineralogia – Universidade de Málaga 2014. Tese de Doutorado, 326 p.



Esquema 4: Mecanismo cíclico da desidratação da xilose para furfural.^{48,49}

Por outro lado, o mecanismo acíclico proposto inicia-se com a protonação do grupo hidroxila no carbono 2 formando molécula de água, considerada um bom grupo abandonador, levando a clivagem da ligação C-O e formação de carbocátion. Em seguida, a clivagem da ligação C-O do anel e, conseqüentemente, a abertura do anel, ocorre a partir da remoção do próton do carbono adjacente, resultando na formação de uma ligação dupla C-C e do grupo aldeído. Novamente, a protonação dos grupos hidroxilas nos carbonos 3 e 4 geram uma nova ligação dupla C-C e liberam duas moléculas de água. Por fim, o furfural é formado por uma ciclização intramolecular ocasionada por um ataque nucleofílico do oxigênio ao carbocátion, esquema 5.^{50,54}

⁵⁴ MAMMAN, A.S., LEE, J.-M., KIM, Y.-C., HWANG, I.T., PARK, N.-J., HWANG, Y.K., CHANG, J.-S., HWANG, J.-S. "Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical" *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2, 438-454, 2008.



Esquema 5: Mecanismo acíclico da desidratação da xilose para furfural.^{48,49}

Os mecanismos citados correspondem na transformação direta da xilose para o furfural. A xilose, por estar na forma piranose, resulta em um baixo rendimento para molécula plataforma, devido a esta estrutura ser mais estável, uma vez que o anel não possui tensão angular por conta dos grupos hidroxilas estarem na posição equatorial e, conseqüentemente, menos reativa.^{55,56} Um outro caminho, por isomerização utilizando catalisadores ácidos de Lewis, leva a formação do intermediário xilulose,⁵⁷ um isômero na forma furanose mais reativa, por possuir um anel menor (maior tensão angular) e a oportunidade de desestabilizar por interações cis entre os grupos $-OH$ e $-H$.^{58,59} Na reação também há a formação de um epímero (estereoisômero que possui uma configuração que

⁵⁵ INCH, T.D., RICH, P. "Ring size and conformation of some (5R)-5C-Alkyl-5-C-phenyl-D-xylose derivatives" *Journal of the Chemical Society C: Organic*, 1784-1790, 1968.

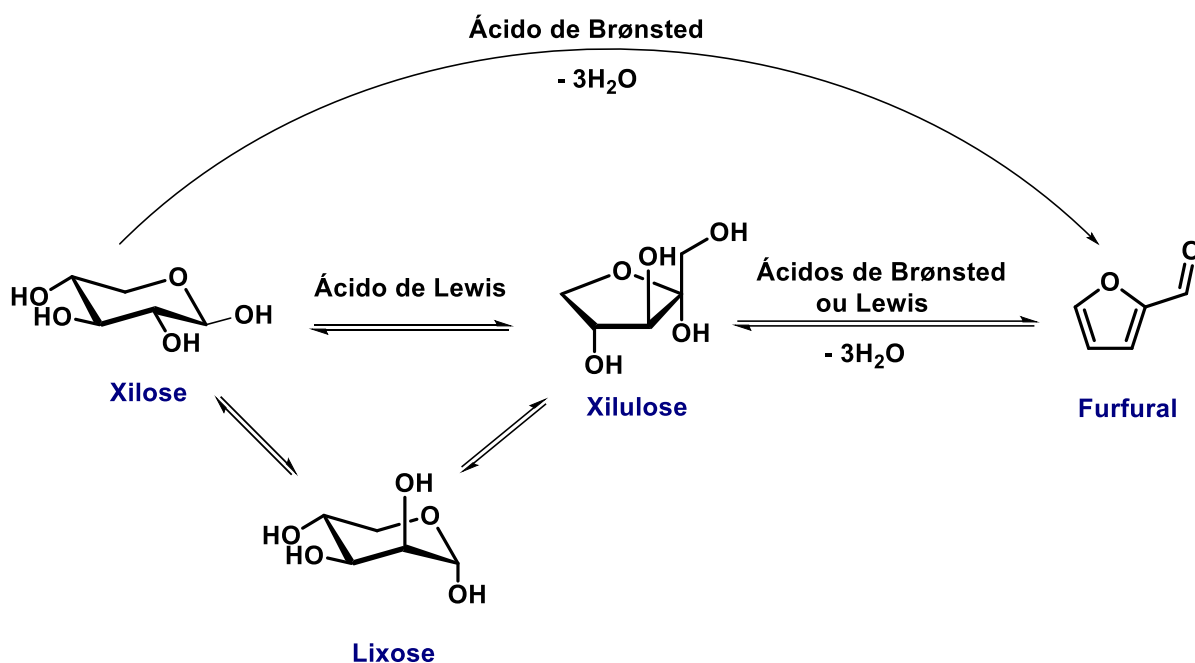
⁵⁶ ASSARY, R.S., KIM, T., LOW, J.J., GREELEY, J., CURTISS, L.A. "Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level *ab initio* methods" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(48), 16603-16611, 2012.

⁵⁷ DELIDOVICH, I., PALKOVITS, R. "Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A review" *Chemsuschem*, 9, 547-561, 2016.

⁵⁸ SINNOTT, M. *Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Structure and Mechanism*. 1ª ed. London, Royal Society of Chemistry, 2007. p. 60-61.

⁵⁹ PIGMAN, W., ISBELL, H.S. "Mutarotation of Sugars in Solution: Part I". IN: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, volume 23. WOLFROM, M.L., TIPSON, R.S. (Eds.) London, Academic Press, 1968, p. 28-29.

difere apenas no carbono quiral) da xilose, a lioxose, demonstrado no esquema 6.^{60,61}



Esquema 6: Representação geral dos caminhos para geração do furfural a partir da xilose utilizando um único catalisador ácido de Brønsted e um sinergismo entre os catalisadores de Lewis e Brønsted.⁶⁰

Choudhary e colaboradores demonstraram que o aumento de rendimento também se deve ao sinergismo entre os catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis, mais do que a presença de um único catalisador. Utilizando somente catalisadores do tipo Brønsted, a desidratação direta da xilose ao furfural é governada por uma barreira de ativação maior, em torno de 32 kcal/mol. Uma vez que esta etapa segue um caminho de alta energia, não há formação do isômero xilulose, o que é confirmado pelo estudo quântico realizado por DFT (teoria do funcional da densidade).⁵² Em contrapartida, com o sinergismo entre os

⁶⁰ CHOUDHARY, V., PINAR, A.B., SANDLER, S.I., VLACHOS, D.G., LOBO, R.F. "Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media" *ACS Catalysis*, 1, 1724-1728, 2011.

⁶¹ CHOUDHARY, V., SANDLER, S.I., VLACHOS, D.G. "conversion of xylose to furfural using lewis and brønsted acid catalysts in aqueous media" *ACS Catalysis*, 2, 2022-2018, 2012.

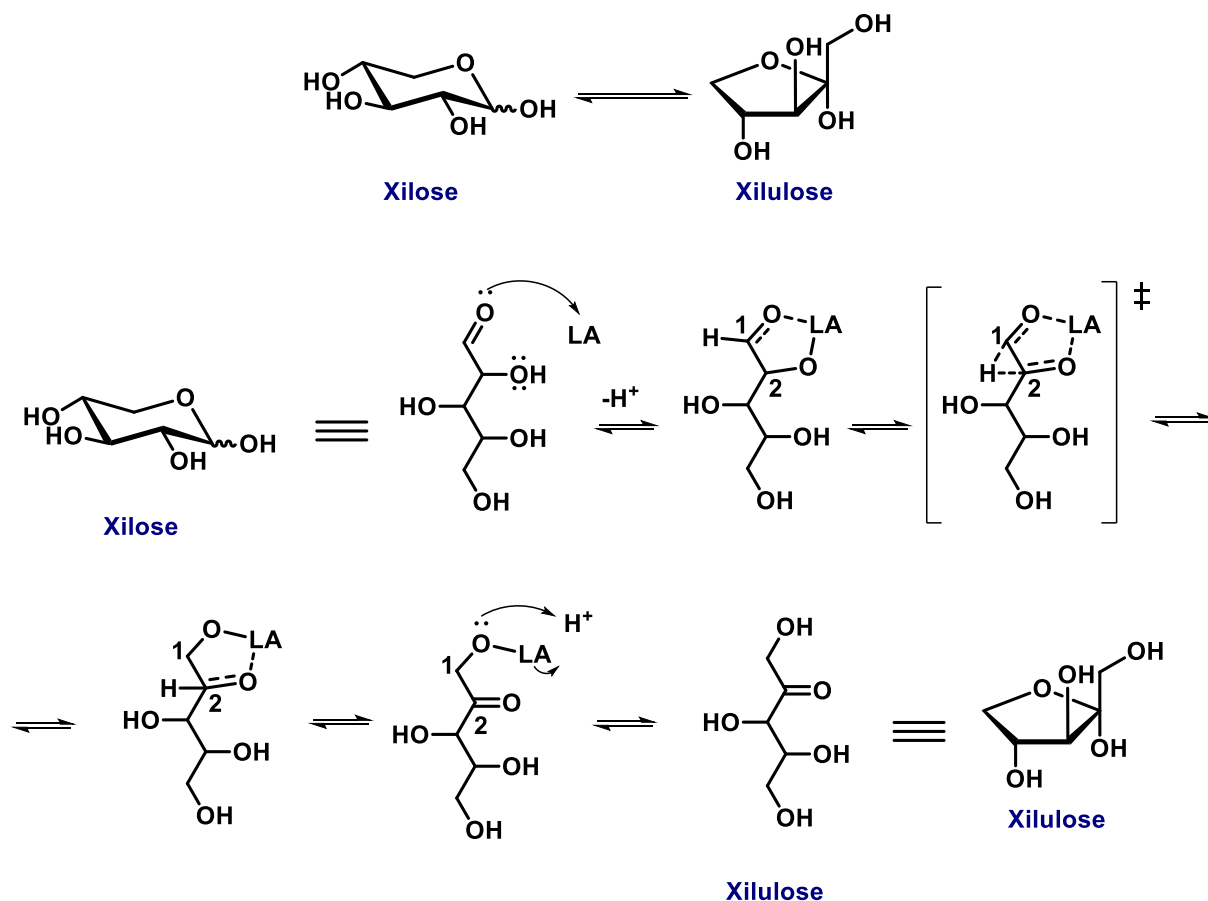
catalisadores, há uma redução da energia de ativação em duas etapas: a isomerização da xilose para xilulose (15,5 kcal/mol) e desidratação da xilulose para furfural (23 kcal/mol).^{60,61,62}

A fim de poder compreender o mecanismo, esquema 7, a isomerização envolve uma transferência intramolecular de um hidreto, de modo a mudar a localização da dupla ligação de aldose a cetose.⁵⁶ A utilização do ácido de Lewis pode facilitar essa transferência. A reação inicia-se com a coordenação do ácido de Lewis ao oxigênio do aldeído e, logo em seguida, coordena e desprotona o grupo hidroxila no carbono 2. A próxima etapa consiste na mudança de hidreto 1,2 intramolecular, sendo a etapa determinante da velocidade da reação, resultando na formação da cetose (cetona) no carbono 2. A reação é finalizada com a liberação do catalisador, quando o oxigênio do carbono 1 é protonado levando a formação da xilulose.^{63,64} Por fim, com perda de três moléculas de água, a etapa de desidratação termina com a formação do furfural.

⁶² BHAUMIK, P. DHEPE, P.L. “Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates” *Catalysis Reviews*, 58(1), 36-112, 2016.

⁶³ BINDER, J.B., BLANK, J.J., CEFALI, A.V., RAINES, R.T. “Synthesis of furfural from xylose and xylan” *Chemsuschem*, 3, 1268-1272, 2010.

⁶⁴ KESKIVÄLI, J. *Catalytic Valorization of Biomass: Dehydration, Hydrogenation and Hydrodeoxygenation*. Helsinki, Faculdade de ciências, Departamento de Química – Universidade de Helsinki. Tese de Doutorado, 74 p.



Esquema 7 : Mecanismo de isomerização da xilose para xilulose na presença de um catalisador ácido de lewis.⁶²

No entanto, reações de desidratação em um meio aquoso podem ocasionar em um baixo rendimento na transformação da xilose para o furfural. Isto pode acontecer devido à reações secundárias paralelas, tais como fragmentação, decomposição, condensação e resinificação, demonstrado na figura 6.^{50,65,66,67}

⁶⁵ KARINEN, R., VILONEN, K., NIEMELÄ, M. "Biorefining: Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydromethylfurfural" *Chemsuschem*, 4, 1002-1016, 2011.

⁶⁶ ESTEBAN, J., YUSTOS, P., LADERO, M. "Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview" *Catalysts*, 8, 637, 2018.

⁶⁷ MOLINA, M.J.C. Nuevos Procesos Catalíticos Para La Obtención de Furfural. Madrid, Facultad de Ciencias – Departamento de Química Física Aplicada – UAM 2015. Tese de Doutorado, 293 p.

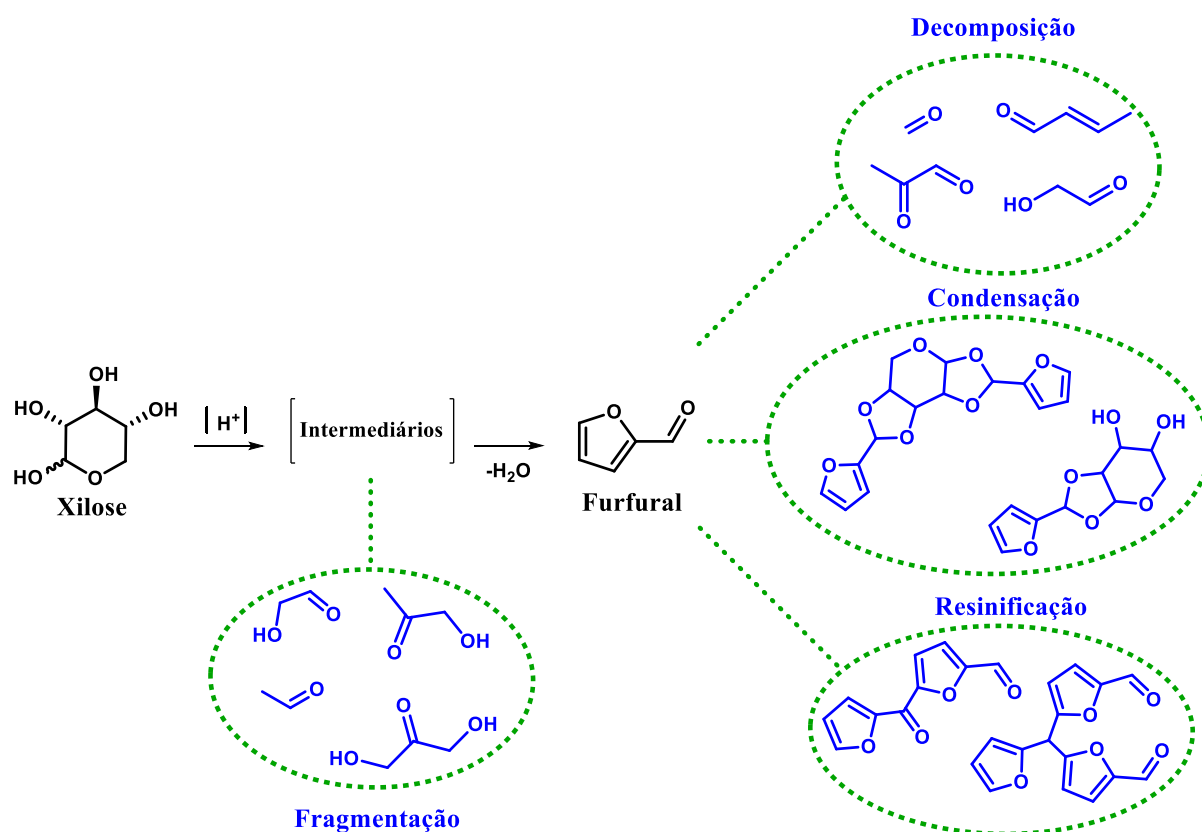


Figura 6: Possíveis produtos formados a partir de reações secundárias durante a desidratação da xilose para o furfural.⁵⁰

A decomposição e fragmentação, motivadas pela acidez e altas temperaturas (200 à 230°C), originam moléculas pequenas como formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído, di-hidroxiacetona, hidroxiacetona, gliceraldeído, pirualdeído, glicolaldeido e ácidos orgânicos, como por exemplo, pirúvico, láctico, fórmico, acético e glicólico.⁶⁸

A reação entre o furfural e os intermediários ou xilose, implica na reação de condensação gerando produtos hemiacetais e acetais. O processo de reação das moléculas de furfural reagindo entre si denomina-se resinificação e produz resinas poliméricas.⁶⁹ Em ambas as reações ocorre a formação de um

⁶⁸ OEFNER, P.J., LANZINER, A.H., BONN, G., BOBLETER, O. "Quantitative studies on furfural and organic acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline degradation of D-xylose" *Monatshefte für Chemie*, 123, 547-556, 1992.

⁶⁹ LEE, Y., KWON, E.E., LEE, J. "Polymers derived from hemicellulosic parts of lignocellulosic biomass" *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18, 317-334, 2019.

sólido de coloração preta denominada humina,⁷⁰ um oligômero de furfural sólido indesejável que pode bloquear os sítios catalíticos e, assim, diminuir a sua atividade.^{71,72}

Por fim, o estudo das etapas reacionais é, de fato, muito importante pois a partir desses conhecimentos se torna possível elaborar uma estratégia catalítica que busque um melhor sinergismo entre os catalisadores e eleve o rendimento final. Os próximos tópicos abrangem a compreensão da estrutura do furfural como molécula plataforma e a possibilidade de produção química de diversos compostos de alto valor agregado.

3.2.1 Química do Furfural

Furfural é um furano, heterocíclico, com um grupo funcional aldeído (C=O) no carbono 2. É precursor de diversos compostos químicos contendo cinco e quatro carbonos, entre eles o álcool furfurílico, o ácido furóico e o tetraidrofurano. Além do grupo aldeído, o furfural possui um sistema conjugado (C=C-C=C) no anel furano, tornando em evidência a sua função de molécula plataforma e a versatilidade para diversas aplicações como polímeros, fungicidas ou nematocidas, lubrificantes, resinas, agentes branqueadores, aditivos para alimentos e bebidas, e conservantes de livro.^{50,73}

O grupo aldeído pode sofrer diferentes reações como acetalização, acilação, condensações aldólica e de Knoevenagel, redução em álcoois, aminação

⁷⁰ VAN ZANDVOORT, I., WANG, Y., RASRENDA, C.B., VAN ECK, E.R.H., BRUIJNINCX, P.C.A., HEERES, H.J., WECKHUYSEN, B.M. "Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions" *Chemsuschem*, 6(9), 1745-1758, 2013.

⁷¹ FORZATTI, P., LIETTI, L. "Catalyst deactivation" *Catalysis Today*, 52, 165-181, 1999.

⁷² WANG, C., ZHANG, L., ZHOU, T., CHEN, J., XU, F. "Synergy of Lewis and Brønsted acids on catalytic hydrothermal decomposition of carbohydrates and corncob acid hydrolysis residues to 5-hydroxymethylfurfural" *Scientific Reports*, 7(1), 40908, 2017.

⁷³ HIDALGO-CARRILLO, J., MARINAS, A., URBANO, F.J. "Chemistry of Furfural and Furanic Derivates". IN: *Sustainable Chemistry Series: Volume 2. Furfural – An Entry Point of Lignocellulose in Biorefineries to Produce Renewable Chemicals, polymers, and Biofuels*. GRANADOS, M.L., ALONSO, D.M. (Eds.) London, World Scientific Europe, 2018, p. 1-30.

reduzora em aminas, descarboxilação, oxidação em ácidos carboxílicos e reações de Grignard. Enquanto isso, o anel furânico pode sofrer reações como alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação, abertura do anel e nitração.^{50,74}

O Furfural é uma molécula aromática pois segue a regra de Hückel, dado que o furano é um anel no plano que possui um sistema de seis elétrons π deslocalizados, proposto pela equação $4n+2$ elétrons π . Esta aromaticidade é possível com o orbital atômico pz perpendicular ao plano do anel e com os átomos de carbono e oxigênio assumindo a configuração hibridizada sp^2 . Assim sendo, cada elétron do carbono e um par de elétrons do oxigênio participa do sistema aromático, enquanto um outro par de elétrons do oxigênio fica retido em um outro orbital hibridizado sp^2 , no mesmo plano do anel (figura 7a).⁷⁵ Este processo é ilustrado pelas estruturas de ressonância (figura 7b). Com a deslocalização dos pares de elétrons do oxigênio no anel, formam-se estruturas *zwitterions* (isto é, possuem cargas opostas em diferentes átomos) que contribuem pouco com o híbrido de ressonância, resultando na química do furano parte dieno e parte aromático.⁷³

⁷⁴ CHEN, S., WOJCIESZAK, R., DUMEIGNIL, F., MARCEAU, E., ROYER, S. "How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural" *Chemical Reviews*, 118(22), 11023-11117, 2018.

⁷⁵ HOYDONCKX, H.E., VAN RHIJN, W.M., VAN RHIJN W., DE VOS, D.E., JACOBS, P.A. "Furfural and Derivatives" IN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volume 16. ELVERS, B. (Ed.) Weinheim, Wiley-VCH, 2007, p. 285-313.

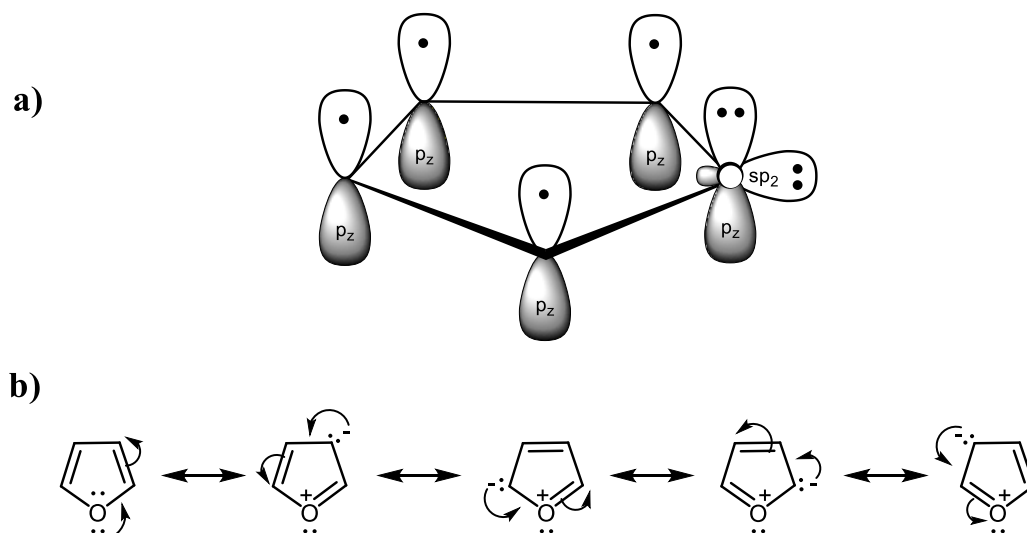
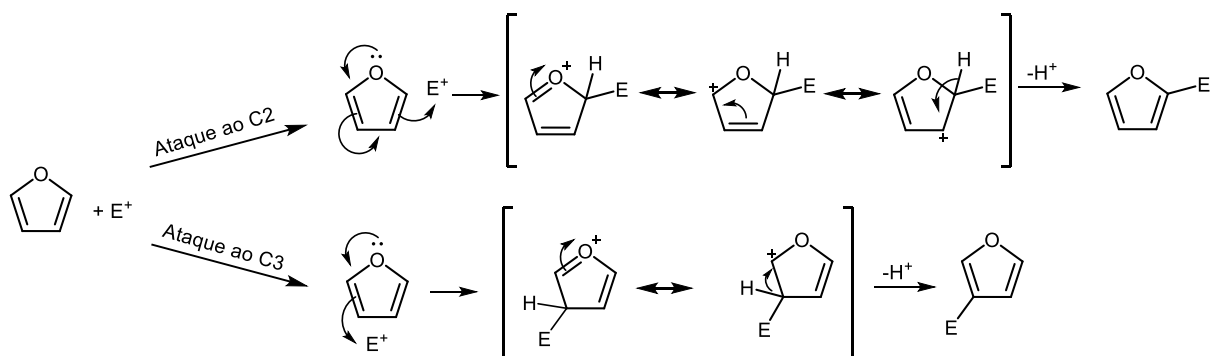


Figura 7: a) Estrutura do furano; b) Estrutura de ressonância do furano.⁷³

Com o propósito de determinar a reatividade do furano, faz-se necessário levar em consideração as suas duas características: dieno e aromático. Primeiro, devido a estrutura de ressonância *zwitteriônica* conferir algum caráter dieno, reações como Diels-Alder podem ocorrer. Segundo, devido a característica aromática, a reatividade do furano se associa a uma substituição eletrofílica aromática.⁷³

O esquema 8a mostra que o ataque eletrofílico ocorre no carbono 2 ou carbono 5, pois há uma menor energia e, portanto, maior estabilidade termodinâmica. Esta estabilidade acontece no intermediário formado no carbono 2 ou 5, por possuir uma deslocalização da carga maior do que se o ataque fosse no carbono 3. Por fim é importante ressaltar que os furanos não são resistentes na presença de catalisadores de ácidos de Lewis e Brønsted, podendo ser protonados e, sob aquecimento, sofrem a abertura do anel.^{73,76}

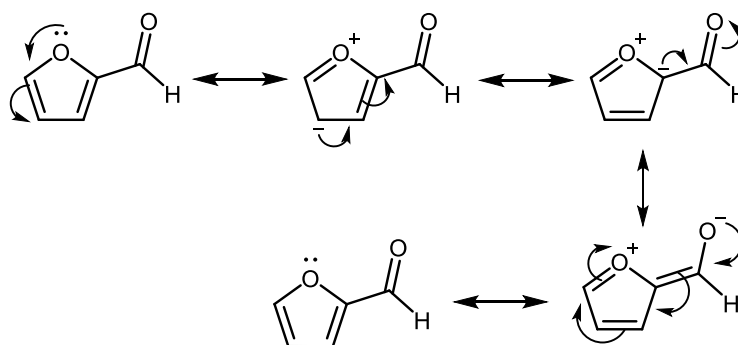
⁷⁶ LIANG, X., HAYNES, B.S., MONTOYA, A. "Acid-catalyzed ring opening of furan in aqueous solution" *Energy & Fuels*, 32, 4139-4148, 2018.



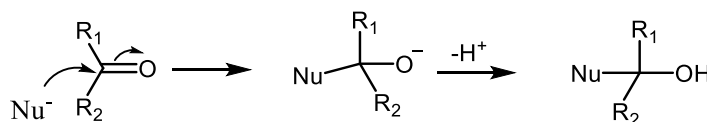
Esquema 8: Reação de substituição eletrofílica aromática em furano.⁷³

Adicionando o grupo aldeído ao furano, duas características são particularmente importantes: geometria e polaridade. A hibridização sp^2 do grupo carbonila, $C=O$, permite um ângulo de ligação de 120° e, portanto, uma geometria planar. Quanto a polaridade, o átomo de carbono é parcialmente positivo, devido ao deslocamento do par de elétrons π da ligação $C=O$ para o átomo de oxigênio, representado através das estruturas de ressonância (esquema 9a). Uma consequência direta é um ataque nucleofílico ao carbono parcialmente positivo, enquanto o átomo de oxigênio é parcialmente negativo (esquema 9b).⁷³

a)

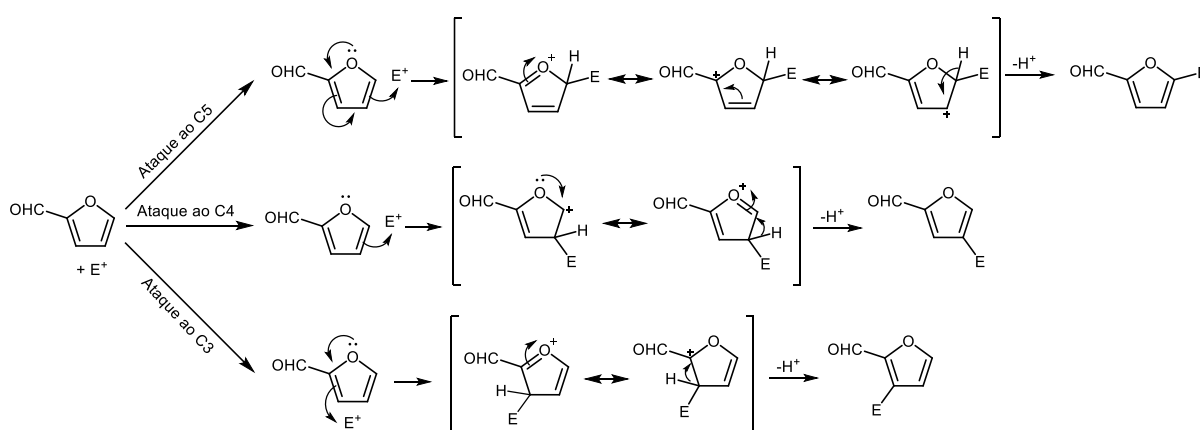


b)



Esquema 9: a) estrutura de ressonância do grupo aldeído; b) Mecanismo geral da adição nucleofílica ao aldeído.⁷³

A respeito da reatividade, o grupo aldeído é um retirador de elétrons e influencia na reação de substituição eletrofílica aromática, pela combinação de fatores estéricos e eletrônicos, que direcionam a formação de derivados substituídos na posição quatro ou cinco. O fator estérico é importante pois a reatividade é influenciada pelo tamanho dos grupos. Quanto ao fator eletrônico, o ataque eletrofílico ao carbono 3 e 5 resulta em uma carga positiva no carbono 2 e, conseqüentemente, uma forte desestabilização pelo grupo retirador aldeído. O esquema 10 demonstra as estruturas de ressonância da reação envolvendo o ataque eletrofílico ao furfural.⁷³

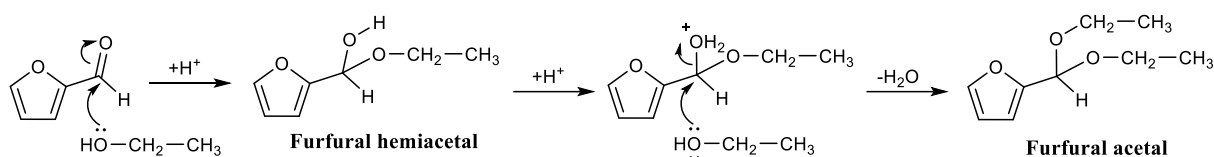


Esquema 10: Mecanismo de substituição eletrofílica aromática de furfural..⁷³

A adição na ligação dupla carbono-oxigênio é uma das principais reações envolvendo o grupo carbonila. Esta reação ocorre com uma espécie nucleofílica (rico em elétrons) atacando o carbono da dupla ligação, enquanto espécies eletrofílicas (deficiente de elétrons), geralmente prótons, migram para o oxigênio. Esta reação é denominada adição nucleofílica e pode ocorrer, também, na presença de catalisadores ácidos de Lewis, Brønsted e minerais. Sobre esta influência, o oxigênio da carbonila é protonado tornando o átomo de carbono mais eletrofílico e mais atrativo ao ataque nucleofílico. É importante ressaltar que, no caso do furfural, com a influência da ressonância do grupo furano, a densidade positiva do carbono do aldeído é menor, contribuindo por uma menor reatividade

e, sendo assim, necessitando de uma condição de reação mais severa, como por exemplo, uma maior temperatura, esquema 11.⁷³

Um exemplo de reação de adição nucleofílica ao furfural é utilizar álcool na formação de um hemiacetal e acetal. Esta reação (esquema 11) pode ser catalisada por um ácido em conjunto com etanol, que age como um nucleófilo, formando um hemiacetal. Se houver um excesso do álcool, inicia-se uma segunda etapa com substituição nucleofílica no grupo hidroxila, que leva a formação de um acetal. Estes produtos secundários são muito comuns na reação envolvendo hidrogenação, um tipo de reação de redução muito importante neste trabalho.⁷³



Esquema 11: Adição nucleofílica catalisada por ácido utilizando etanol ao grupo carbonila do furfural produzindo o hemiacetal e acetal.⁷³

3.2.1.1 Redução do furfural

A reação de redução via hidrogenação do furfural é uma das principais reações de valorização da biomassa. A partir desta reação é possível obter diversos compostos, entre eles, álcool furfurílico, tetraidrofurfural, furano, 2-metilfurano, tetraidrofurano, butanol, 2-pentanol, pentanona e entre outros.^{77,78}

A hidrogenação pode ocorrer tanto na ligação dupla C=O do aldeído, quanto na ligação dupla C=C do anel, e duas estratégias são possíveis em conjunto com catalisadores. A primeira utiliza-se hidrogênio molecular (H₂) e a segunda

⁷⁷ CHEN, X., ZHANG, L., ZHANG, B., GUO, X., UM, X. "Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C₃N₄ nanosheets catalysts in water" Scientific Reports, 6, 28558, 2016.

⁷⁸ VILLAVERDE, M.M. Desarrollo de Catalizadores Metálicos Eco-Compatibles para La Hidrogenación Selectiva de Furfural Obtenido de Biomasa. Santa Fé, Grupo de Investigación em Ciências e Engenharia Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigações em Catálises e Petroquímica (INCAPE) – UNL– CONICET 2015. Tese de Doutorado, 382 p.

por hidrogenação catalítica por transferência (CTH) utilizando moléculas orgânicas que se comportam como solvente e doador de hidrogênio.^{79,80,81}

A hidrogenação por hidrogênio molecular pode iniciar-se por três reações diferentes: 1) Descarboxilação do furfural ao furano; 2) hidrogenação da ligação dupla C=C do anel para produzir tetraidrofurfural; 3) hidrogenação da ligação dupla C=O do grupo carbonila para produzir o composto álcool fufurílico, de interesse neste trabalho. A partir destes três produtos iniciais, outras reações de hidrogenação podem ocorrer para formar outros produtos de interesse industrial, tais como 2-metilfurano e álcool tetraidrofurfurílico.⁷⁸

O mecanismo da hidrogenação do aldeído e/ou alcenos em superfícies metálicas ocorre *via* Horiuti-Polanyi ou, menos comum, não-Horiuti-Polanyi. O mecanismo envolve três etapas (esquema 12): 1) Sobre a superfície do catalisador ocorre a dissociação da molécula de hidrogênio em hidreto e a adsorção do aldeído na superfície do catalisador hidrogenado; 2) Formação da ligação σ entre o metal e o átomo de carbono após a adição do hidrogênio ao átomo de oxigênio da ligação dupla C=O; e 3) Eliminação redutiva do álcool, após a dessorção da superfície metálica.^{73,82,83,84}

⁷⁹ ZHANG, Y., GYNGAZOVA, M.S., LOLLI, A., GRAZIA, L., TABANELLI, T., CAVANI, F., ALBONETTI, S. "Hydrogen transfer reaction as an alternative reductive process for the valorization of biomass-derived building blocks". IN: Studies in Surface Science and Catalysis, volume 178. ALBONETTI, S., PERATHONER, S., QUADRELLI, E.A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2019. p. 195-214.

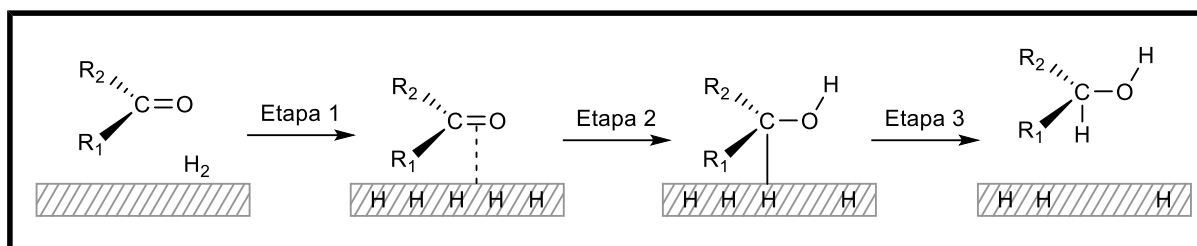
⁸⁰ GILKEY, M.J., XU, B. "Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading" ACS Catalysis, 6, 1420-1436, 2016.

⁸¹ JIN, X., YIN, B., XIA, Q., FANG, T., SHEN, J., KUANG, L., YANG, C. "Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function catalysis: Opportunities and challenges" Chemsuschem, 12, 71-92, 2019.

⁸² ZAERA, F. "Key unanswered questions about the mechanism of olefin hydrogenation catalysis by transition-metal surfaces: a surface-science perspective" Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 11988-12003, 2013.

⁸³ MATTSON, B., FOSTER, W., GREIMANN, J., HOETTE, T., LE, N., MIRICH, A., WANKUM, S., CABRI, A., REICHENBACHER, C., SCHWANKE, E. "Heterogeneous Catalysis: The Horiuti-Polanyi Mechanism and Alkene Hydrogenation" Journal of Chemical Education, 90(5), 613-619, 2013.

⁸⁴ YANG, B., GONG, X.Q., WANG, H.F., CAO, X.M., ROONEY, J.J., HU, P. "Evidence to Challenge the Universality of the Horiuti-Polanyi Mechanism for Hydrogenation in Heterogeneous Catalysis: Origin and Trend of the Preference of a Non-Horiuti-Polanyi Mechanism" Journal of the American Chemical Society, 135(40), 15244-14250, 2013.



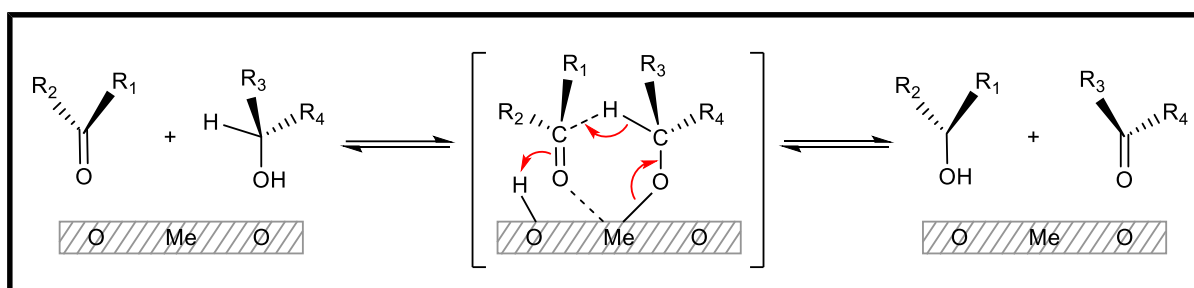
Esquema 12: Mecanismo de hidrogenação via Horiuti-Polanyi.⁷³

A escolha do sítio catalítico é importante para a produção do álcool furfurílico, pois a formação do mesmo é complicada pela competição com diferentes produtos que podem ser formados durante a hidrogenação catalítica. Na literatura, os metais mais comuns nesta aplicação são Ir, Ni, Co, Cu, Rh, Ru, Pt, Pd e, também, catalisadores bimetálicos. Uma explicação mais detalhada será abordada no tópico envolvendo catalisadores.^{73,78,79}

A estratégia em utilizar hidrogênio molecular possui sua desvantagem, pois a manipulação e o uso do gás requerem cuidados. Hidrogênio molecular é altamente inflamável e explosivo em contato com ar e necessita ser trabalhado em altas pressões.^{78,79} Para melhorar este aspecto, outra estratégia utilizada consiste na hidrogenação catalítica por transferência (CTH).

Moléculas orgânicas, como o ácido fórmico e o álcool (metanol, etanol, 2-isopropanol, butanol e entre outras), podem agir como doadores de hidrogênio ao mesmo tempo que agem como solvente, na presença de um catalisador sólido. Comparado com a hidrogenação via gás hidrogênio, o processo de transferência é mais quimiosseletivo para reduzir o grupo aldeído (vide a competição com a dupla ligação $C=C$ do anel), levando a uma menor formação de produtos secundários. O doador de hidrogênio oferece uma alternativa mais renovável, pois pode ser reciclado ao término da reação ou até mesmo ser vendido como produto químico base na sua forma oxidada. As reações podem ser

O catalisador para esta reação pode ser tanto homogêneo, utilizando alcóxido de alumínio ou zircônio,⁸⁷ quanto heterogêneo, utilizando metais ou óxidos metálicos, como ácidos de Lewis.⁸⁸ O mecanismo geral utilizando catalisador heterogêneo prossegue através de um estado de transição de seis membros, em que ambos os grupos aldeído e o álcool estão coordenados com um centro metálico ácido de Lewis, ocorrendo uma transferência de hidreto do álcool para o grupo aldeído, e conseqüente redução do mesmo e oxidação do álcool para acetona, esquema 13.^{73,89}



Esquema 13: Mecanismo simplificado da redução seletiva via Meerwein-Ponndorf – Verley.⁷³

3.2.2 Furfural como Molécula Plataforma

Molécula plataforma é definida como um composto químico que pode ser utilizado como um bloco de construção para a produção de outros produtos químicos.⁹⁰ O bloco de construção, neste caso o furfural, é a molécula em que, na maioria das vezes, apresenta múltiplos grupos funcionais que são

⁸⁷ ASSARY, R.S., CURTISS, L.A., DUMESIC, J.A. “Exploring Meerwein–Ponndorf–Verley reduction chemistry for biomass catalysis using a first-principles approach” *ACS Catalysis*, 3, 2694-2704, 2013.

⁸⁸ CHUAH, G.K., JAENICKE, S., ZHU, Y.Z., LIU, S.H. “Meerwein-Ponndorf-Verley reduction over heterogeneous catalysts” *Current Organic Chemistry*, 1639-1654, 2006.

⁸⁹ CORMA, A., DOMINE, M.E., VALENCIA, S. “Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite” *Journal of Catalysis*, 215, 294-304, 2003.

⁹⁰ FARMER, T.J., MASCAL, M. "Platform Molecules". IN: *Introduction to Chemicals from Biomass*. CLARK, J., DESWARTE, F. (Eds.). Chichester, John Wiley & Sons, 2015. p. 89-155.

transformados em compostos com alto valor agregado.⁹¹ Por apresentar propriedades químicas de múltiplas funcionalidades, discutido anteriormente, o furfural possui a característica de molécula plataforma pela elevada quantidade de insumos químicos obtidos direta ou indiretamente (mais de 80 variedades) em produtos de interesse, como combustíveis e aditivos de combustíveis.⁹⁰

Ademais, o furfural consta na lista ‘top 30’ das principais moléculas de plataformas de biomassa, ao lado de compostos como glicerol, xilitol, ácido succínico e 2,5-furanodicarboxílico, que abrange indicadores tais como matérias-primas, nível técnico, custo de processamento e potencial de mercado, avaliados pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.^{92,93}

A figura 9 a seguir mostra alguns possíveis produtos que podem ser obtidos através do furfural.

⁹¹ GALAVERNA, R., PASTRE, J.C. “Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de biomassa: Desafios sintéticos e aplicações como bloco de construção na produção de polímeros e combustíveis líquidos” *Revista Virtual de Química*, 9(1), 248-273, 2017.

⁹² LI, X., JIA, P., WANG, T. “Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals” *ACS Catalysis*, 6, 7621-7640, 2016.

⁹³ WERPY, T., PETERSEN, G., ADEN, A., BOZELL, J., HOLLADAY, J., WHITE, J., MANHEIM, A., ELIOT, D., LASURE, L., JONES, S. “Top value-added chemicals from biomass, Vol. 1: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas” U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2004.

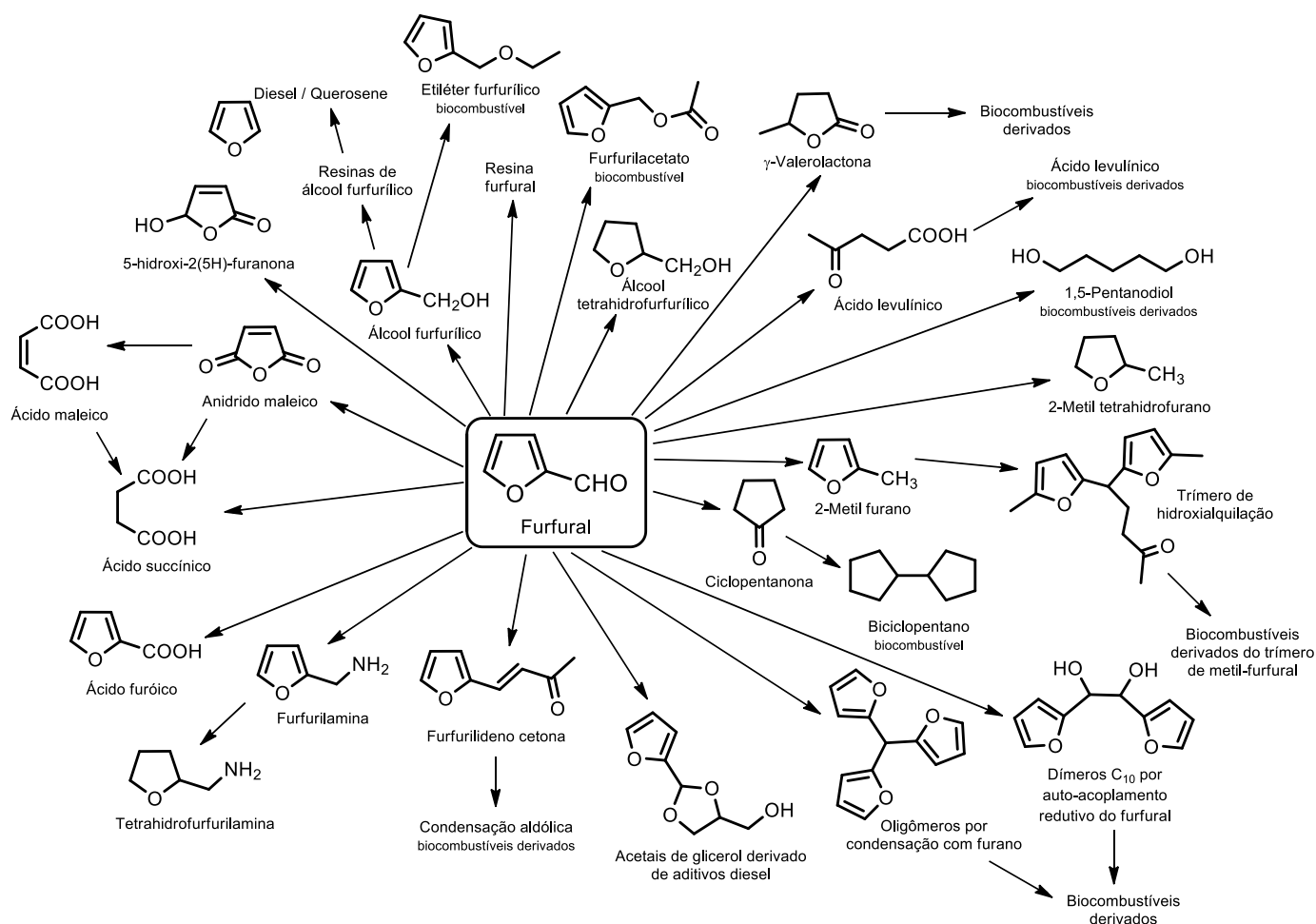


Figura 9: Furfural como molécula plataforma.⁹⁰

O etiléter furfurílico, álcool tetrahydrofurfurílico e furfurilacetato são alguns dos produtos com aplicações em biocombustíveis ou aditivos derivados diretamente do furfural. Ácido levulínico, γ -Valerolactona e álcool furfurílico são produtos químicos derivados da transformação do furfural em biocombustível e/ou aditivo. O ácido furóico, 2-metilfurano, furano e álcool furfurílico são insumos químicos comerciais produzidos diretamente do furfural. Outros produtos químicos como o 1,5-pentanediol, furanona e 4-hidróxifuran-2(5H)-ona, também são obtidos diretamente do furfural e possuem aplicações em biocombustíveis, em monômeros, mas ainda não comerciais. Por fim, os insumos petroquímicos comerciais como o ácido succínico, anidrido maléico, ácido maléico e a ciclopentanona são obtidos diretamente do furfural, possibilitando um caminho alternativo sustentável e renovável desses produtos.⁹⁰

Um outro produto promissor e de interesse deste trabalho, é o levulinato de alquila, figura 10. Este composto apresenta vantagens, principalmente, pelas valiosas propriedades físico-químicas como altos pontos de ebulição (variando de 190 a 270 ° C para levulinato de metila a hexila) e densidade (0,89-1,05 g.cm⁻³). Como consequência, este composto possui várias aplicações industriais diretas como solventes verdes, fragrâncias, aditivos de combustível e agentes plastificantes, e a presença de dois grupos funcionais (um grupo cetona e um éster) na mesma estrutura, que permitem a obtenção de blocos de construção na síntese de vários produtos químicos finos. Quanto a aplicação em aditivos de combustíveis, pode ser utilizada em gasolina, diesel, biocombustível e querosene para aviação, apresentando uma vantagem de levar a uma combustão mais limpa e, portanto, menos emissão gasosa, além de aumentar a lubricidade dos motores.^{94,95,96,97,98}

Os levulinatos de alquilas são sintetizados a partir do ácido levulínico (produzido mediante os derivados de biomassa numa série de etapas) através de esterificação catalisada por ácido com álcoois como, metanol, etanol, 2-isopropanol, butanol e entre outros. Consequentemente, torna-se claro que a preparação do levulinato de alquila diretamente de carboidratos e moléculas de plataforma, como furfural, álcool furfurílico e 5-hidróximetilfurfural, tem o potencial de melhorar significativamente a eficiência da fonte, uma vez que

⁹⁴ DÉMOLIS, A., ESSAYEM, N., RATABOUL, F. "Synthesis and applications of alkyl levulinates" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 1338-1352, 2014.

⁹⁵ YAN, L., YAO, Q., FU, Y. "Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates to biofuels and high-valued chemicals" *Green Chemistry*, 19(23), 5527-5547, 2017.

⁹⁶ CHRISTENSEN, E., WILLIAMS, A., PAUL, S., BURTON, S., McCORMINCK r.l. "Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components" *Energy & Fuels*, 25(11), 5422-5428, 2011.

⁹⁷ CHEN, S.S., MANEERUNG, T., TSANG, D.C.W., OK, Y.S., WANG, C.-H. "Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts" *Chemical Engineering Journal*, 328, 246-273, 2017.

⁹⁸ PILEIDIS, F.D., TITIRICI, M.-M. "Levulinic acid biorefineries: New challenges for efficient utilization of biomass" *CHEMSUSCHEM*, 9(6), 562-582, 2016.

envolve reações de *one-pot* catalisadas por catalisadores contendo ácidos de Lewis e Brønsted.^{8,99,100,101,102,103}

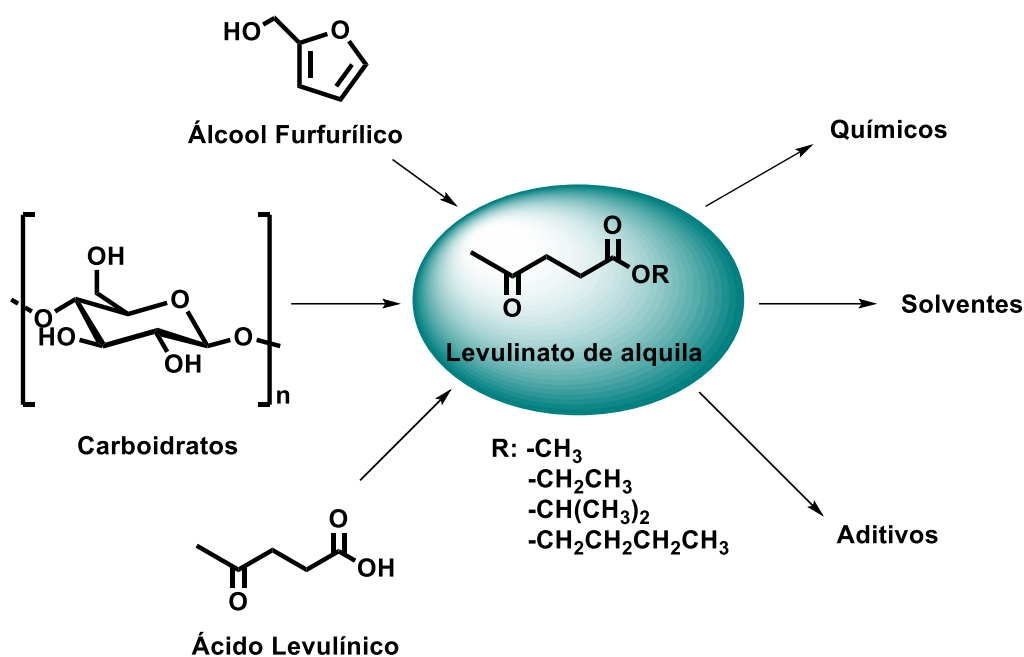


Figura 10: Levulinato de alquila.⁹⁹

3.3 Catalisadores

A catálise é um processo que aumenta a taxa de uma reação química. Portanto, o catalisador é uma substância que acelera a velocidade de uma reação diminuindo a energia de ativação sem ser consumido.¹⁰⁴

⁹⁹ BERNAL, H.G., BENITO, P., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., GALLETI, A.M.R., FUNAIOLI, T. "Synthesis of Isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective" *Applied Catalysis A, General*, 575, 111-119, 2019.

¹⁰⁰JIANG, L., ZHOU, L., CHAO, J., ZHAO, H., LU, T., SU, Y., YANG, X., XU, J. "Direct catalytic conversion of carbohydrate to methyl levulinate: Synergy of solid Brønsted acid and lewis acid" *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 589-596, 2018.

¹⁰¹ TANG, K., XIE, S., COFIELD, G.R., YANG, X., TIAN, E., LIN, H. "Catalytic transfer hydrogenation of furfural for the production of ethyl levulinate: Interplay of Lewis and Brønsted acidities" *Energy Technology*, 6(9), 1826-1831, 2018.

¹⁰² KREMER, F., PISCHINGER, S. "Butyl Ethers and Levulinates" IN: *Biofuels from Lignocellulosic Biomass*. BOOT, M. (Ed.). Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. p. 92-102.

¹⁰³ PENG, L., LIN, L., LI, H., YANG, Q. "Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts" *Applied Energy*, 88, 4590-4596, 2011.

¹⁰⁴ FARNETTI, E., DI MONTE, R., KASPAR, J. *Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry-Volume II*, 6, 2009.

Os catalisadores podem ser divididos, basicamente, em duas áreas: homogênea e heterogênea.

Na catálise homogênea, o catalisador e o reagente estão em uma mesma fase e, como exemplo de catalisador, são os ácidos, bases, complexos organometálicos, organocatalisadores e enzimas. A vantagem se apresenta pela alta seletividade, já que há um elevado contato entre o catalisador e o reagente. Porém, como consequência, há um comprometimento na separação do meio reacional, pelo fato de estarem na mesma fase, tornando-se uma grande desvantagem.¹⁰⁵

Na catálise heterogênea, o catalisador (sólido) e o reagente estão em fases distintas, podendo o reagente ser líquido ou gasoso. Sua principal vantagem consiste na separação do meio reacional, já que ambos estão em fases diferentes. No entanto, são menos seletivos devido ao contato superficial dos catalisadores, podendo induzir à formação de produtos não desejados, o que torna a síntese dos compostos de interesse, um desafio. Entre os catalisadores sólidos, alguns exemplos podem ser citados como os metais, óxidos metálicos e zeólitas.¹⁰⁶

Neste tópico, serão abordados os catalisadores aplicados nas reações de biomassa, previamente discutido no tópico anterior. Em seguida, será discutido a respeito dos catalisadores utilizados neste trabalho.

3.3.1 Homogêneo

A catálise homogênea foi primeiramente empregada no descobrimento e produção do furfural. Esta molécula plataforma foi isolada pelo alemão Johann Wolfgang Döbereiner em 1832, após ser identificado como um subproduto da reação envolvendo a síntese do ácido fórmico, a partir do açúcar,

¹⁰⁵ VAN LEEUWEN, P.W.N.M. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. New York, Springer-Verlag, 2004.

¹⁰⁶ NØRSKOV, J. K., STUDDT, F., ABILD-PEDERSEN, F., BLIGAARD, T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2014

utilizando monóxido de manganês e ácido sulfúrico. A sua fórmula empírica, $C_5H_4O_2$, foi definida em 1840 pelo químico escocês John Stenhouse, aplicando o ácido sulfúrico em diversos materiais vegetais como grãos e palha.¹⁰⁷

No entanto, somente em 1921 que o furfural começou a ser produzido em escala industrial pela companhia Quaker Oats, cuja fábrica era localizada em Cedar Rapids, Iowa, Estados Unidos. O processo, em regime de batelada, utilizava cascas de aveia e ácido sulfúrico concentrado combinado ao vapor de alta pressão.⁴⁹

Desde então, novos processos foram surgindo no intuito de melhorar o rendimento da reação e utilizar diversas fontes de matéria-prima. Porém, todos utilizam o ácido sulfúrico como o catalisador. A tabela 1 informa alguns desses processos.

Tabela 1: Alguns processos industriais para produção do furfural.⁴⁹

Processo	Matéria Prima	Catalisador	Regime do processo	Rendimento ao Furfural
Quaker Oats	Casca de aveia	H_2SO_4	Batelada	50 %
Quaker Oats	Bagaço	H_2SO_4	Contínuo	55%
Processo usado na China	Espiga de milho	H_2SO_4	Batelada	50%
Stake	Madeira, bagaço	H_2SO_4	Contínuo	66%
Vedernikos	Resíduos de celulose	H_2SO_4	Contínuo	75%

Com a finalidade de se estudar outras fontes para obtenção do furfural, os ácidos minerais (H_2SO_4 , H_3PO_4 e HCl) foram aplicados em resíduos

¹⁰⁷ KAMM, B., GERHARDT, M., DAUTZENBERG, G. "Catalytic processes of lignocellulosic feedstock conversion for production of furfural, levulinic acid, and formic acid-base fuel components". IN: New and Future Developments in Catalysis. SUIB, S., (Ed.). Amsterdam, Elsevier, 2013. p. 97-98.

agrícolas tal como casca de arroz¹⁰⁸, fibras¹⁰⁹, bagaço de cana de açúcar^{110,111}, folhas¹¹², palhas de trigo¹¹³ e madeira do tipo bordo¹¹⁴.⁵¹

O ácido sulfúrico foi utilizado em casca de arroz e fibras obtendo baixo rendimento de 10,5 % e 17 %, respectivamente.^{108,109} Os ácidos fosfórico e sulfúrico foram aplicados em bagaço de cana de açúcar. Com o ácido fosfórico, foi possível obter açúcares como xilose, glicose e arabinose.¹¹⁰ Sobre a influência do ácido sulfúrico, mesmo com rendimento de 60 % de xilose, obteve-se um baixo rendimento (15%) em furfural.¹¹¹ As folhas das *Palmeiras Datileras*, conhecida por gerar as frutas tâmaras, foram utilizadas para produzir o furfural com 15 % de ácido sulfúrico, resultando em um rendimento de 53 %, utilizando um reator do tipo Parr.¹¹² O ácido clorídrico, dentre os ácidos apresentados, mostrou-se o melhor catalisador, frente ao ácido sulfúrico, em palha de trigo sob a influência da irradiação micro-ondas, resultando em um rendimento de 48 % com pH =1,12.¹¹³ Sobre a influência do ácido sulfúrico, a madeira do tipo bordo foi obtido um rendimento de 39 % de furfural.¹¹⁴

Os catalisadores ácido homogêneos diferem entre si pela dependência da temperatura da reação associadas a dissociação e ao efeito do ânion. O pH, sob a influência de uma temperatura, não apresenta o mesmo valor em temperatura ambiente. Geralmente, conforme aumenta-se a temperatura,

¹⁰⁸ MANSILLA, H.D., BAEZA, J., URZÚA, S., MATURANA, G., VILLASEÑOR, J., DURÁN, N. "Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production" *Biosource Technology*, 66(33), 189-193, 1998.

¹⁰⁹ RIANCA-NGAWONG, W., PRASERTSAN, P., "Optimization of furfural production from hemicellulose extracted from delignified palm pressed fiber using a two-stage process" *Carbohydrate Research*, 346(1), 103-110, 2011.

¹¹⁰ GÁMEZ, S., GONZÁLES-CABRIALES, J.J., RAMÍREZ, J.A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. "Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid" *Journal of Food Engineering*, 74(1), 78-88, 2006.

¹¹¹ LIU, X., LU, M., AI, N., YU, F., JI, J. "Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production" *Industrial Crops and Products*, 38, 81-86, 2012.

¹¹² BAMUFLEH, H.S., ALHAMED, Y.A., DAOUS, M.A. "Furfural from midribs of date-palm trees by sulfuric acid hydrolysis" *Industrial Crops and Products*, 42, 421-428, 2013.

¹¹³ YEMIS, O., MAZZA, G. "Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction" *Bioresource Technology*, 102(15), 7371-7378, 2011.

¹¹⁴ CAI, C.M., ZHANG, T. KUMAR, R., WYMAN, C.E. "THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass" *Green Chemistry*, 15(11), 3140-3145, 2013.

eleva-se o pH, diminuindo a acidez. Kupiainen *et al.* utilizou os ácidos sulfúrico e fórmico (um ácido orgânico) na decomposição da glicose em valores abaixo de pH 2,2, a 180-220°C. Neste trabalho, foi possível verificar que o ácido orgânico é menos efetivo que o mineral, pois a taxa de decomposição é proporcional a concentração de H⁺ na temperatura de reação, independentemente da fonte de íons de hidrogênio.^{115,116}

Os autores Marcotullio e De Jong apontam que a concentração de H⁺ dos ácidos clorídrico e sulfúrico são o mesmo na temperatura de 200 °C e, portanto, a diferença de rendimento ao furfural está atrelado a presença de ânions cloreto (Cl⁻) e hidrogenossulfato (HSO₄⁻).¹¹⁷ Os íons cloreto promovem a formação do intermediário 1,2-enediol a partir da forma acíclica da aldose, que desidrata rapidamente ao furfural, aumentando a seletividade e rendimento. Enquanto isso, o íon hidrogenossulfato pode sulfonar o anel furânico levando a formação de produtos secundários.^{49,114} Os autores realizaram um teste com sais inorgânicos (FeCl₃, CaCl₂, NaCl, KCl, KBr e KI) em 50 mM de ácido clorídrico e verificou-se que a liberação dos íons cloreto elevou a taxa de reação da xilose e aumentou o rendimento do furfural.^{113,114}

A adição de diferentes sais de halogênios apresentados acima, indica que o caráter nucleofílico dos halogêneos proporciona melhor rendimento na formação do furfural. Quanto a influência dos cátions de KCl e KBr, observa-se praticamente o mesmo resultado. No entanto, para o haleto metálico, o FeCl₃ demonstrou ser um bom catalisador devido a atividade catalítica dos cátions metálicos na reação de biomassa ser proporcional ao seu potencial de ionização

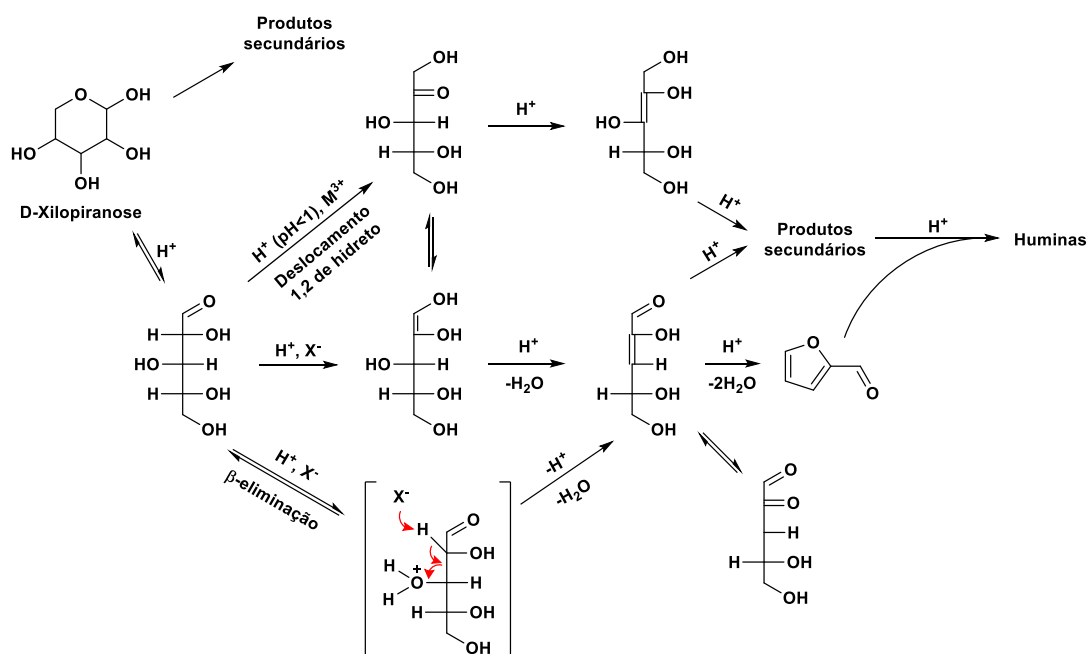
¹¹⁵ KUPIAINEN, L., AHOLA, J., TANSKANEN, J. "Comparison of formic and sulfuric acids as a glucose decomposition catalyst" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(18), 8444-8449, 2010.

¹¹⁶ LAMMINPÄÄ, A. *Formic Acid Catalysed Xylose Dehydration into Furfural*. Oulu, University of Oulu – Faculty of Technology 2015. Dissertação de Mestrado, 76 p.

¹¹⁷ MARCOTULLIO, G., DE JONG, W. "Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions" *Green Chemistry*, 12(10), 1739-1746, 2010.

(energia necessária para retirar um elétron do átomo), sendo do menos para mais efetivo na reação para os cátions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Fe^{3+} .^{118,119,120}

O esquema 14, demonstra o mecanismo via catálise homogênea.



Esquema 14: Mecanismo homogêneo da xilose para furfural.¹¹⁹

No entanto, a utilização desses ácidos minerais possui uma série de desvantagens como difícil recuperação, alta toxicidade e altos custos na manutenção de plantas industriais, devido à necessidade de melhor resistência à corrosão, além de serem prejudiciais ao meio ambiente.^{40,121} Isso implica no desenvolvimento de novas metodologias como a utilização de catalisadores sólidos (catálise heterogênea). Além disso, o uso de catalisadores sólidos permite menor ataque químico às plantas industriais quando comparados com os

¹¹⁸ MARCOTULLIO, G., DE JONG, W. "Furfural formation from D-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields" *Carbohydrate Research*, 346(11), 1291-1293, 2011.

¹¹⁹ DANON, B., MARCOTULLIO, G., DE JONG, W. "Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis" *Green Chemistry*, 16(1), 39-54, 2014.

¹²⁰ GRAVITIS, J., VEDERNIKOV, N., ZANDERSONS, J. *ACS Symposium Series United Nations University Institute of Advanced Studies*, 9, 110-122, 2011.

¹²¹ ZHOU, P., ZHANG, Z. "One-pot catalytic conversion of carbohydrates into furfural and 5-hydroxymethylfurfural" *Catalysis Science & Technology*, 6(11), 3694-3712, 2016.

catalisadores minerais e podem ser projetados a serem multifuncionais, levando a conversão de açúcar e/ou seus produtos de desidratação em reações em *one-pot*.¹²²

3.3.2 Heterogêneo

A valorização da biomassa envolve um processo complexo em que abrange uma série de etapas catalíticas sequenciais, promovidos por ácidos de Lewis e de Brønsted. Diante das desvantagens em utilizar catalisadores homogêneos, rotas alternativas com foco na síntese de catalisadores sólidos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de se estudar as influências desses sítios ácidos, uma vez que sua natureza e força determinam a atividade catalítica na conversão e valorização da biomassa.

Para a reação de desidratação da xilose em furfural, utiliza-se tanto os sítios ácidos de Lewis quanto Brønsted. Sítios ácidos de Lewis possuem a maior atividade catalítica e menor seletividade ao furfural devido a possibilidades da ocorrência de reações secundárias como resinificação e condensação. Enquanto para os sítios ácidos de Brønsted, a seletividade ao furfural é maior, pois é possível desidratar a xilose a furfural em uma única etapa, porém com maior gasto energético. Portanto uma sinergia entre ambos os sítios é fundamental para que uma combinação adequada possa elevar o rendimento catalítico deste processo.^{60,61,123,124,125,126}

¹²² RINALDI, R., SCHÜTH, F. "Design of solid catalysts for the conversion of biomass" *Energy & Environmental Science*, 2(6), 610-626, 2009.

¹²³ WEINGASTEN, R. TOMPSETT, G.A., CONNER JR., W.C., HUBER, G.W. "Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites" *Journal of Catalysis*, 279(1), 174-182, 2011.

¹²⁴ KRUGER, J.S., NIKOLAKIS, V., VLACHOS, D.G. "Carbohydrate dehydration using porous catalysts" *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3), 312-320, 2012.

¹²⁵ TAKAGAKI, A., OHARA, M., NISHIMURA, S., EBITANI, K. "One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts" *Chemistry Letters*, 39(8), 838-840, 2010.

¹²⁶ AGIRREZABAL-TELLERIA, I., GARCÍA-SANCHO, C., MAIRELES-TORRES, P., ARIAS, P.L. "Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping" *Chinese Journal of Catalysis*, 34(7), 1402-1406, 2013.

Há diversos tipos de catalisadores sólidos sendo estudados na literatura, entre eles heteropoliácidos, materiais carbonáceos, sílicas mesoporosas, resinas com trocas iônicas, zeólitas, óxidos metálicos e óxido metálico suportado.⁶²

Heteropoliácidos ou polioxometalato são catalisadores do tipo ácido de Brønsted, constituído por oxiácidos (cluster aniônico metal-oxigênio) tendo diferentes estruturas do tipo Keggin, Dawson, Waugh, Anderson e Silverton. Sua natureza é homogênea, porém suportando em um óxido metálico, por exemplo, torna-se heterogêneo.⁶²

Os materiais carbonáceos têm a vantagem de serem baratos e possuírem diferentes estruturas superficiais (folha de grafeno, anel não aromático e superfície amorfa) contendo grupos hidroxilas na superfície. Na catálise, estes materiais de carbono possuem grande área superficial, alta porosidade e excelente condutividade de elétrons. Essas propriedades podem ser melhoradas com a funcionalização de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), podendo atuar como catalisador do tipo Brønsted.⁶²

Sílicas mesoporosas (FSM-16, MCM-41, SBA-15) são materiais com estruturas 1D, 2D e 3D. Na sua forma pura, os materiais de sílica não possuem sítios ácidos (possuem uma acidez muito fraca devido aos grupos hidroxila superficiais). Porém, quando funcionalizadas com os grupos sulfônicos, podem adquirir uma forte acidez do tipo Brønsted ou conter metais, adquirindo um sítio ácido de Lewis.⁶²

As resinas com trocas iônicas (Amberlyst-15, Nafion-117) são moléculas poliméricas orgânicas ou inorgânicas com o grupo sulfônico funcionalizado e, portanto, possuem sítios ácidos de Brønsted.⁶²

Óxido metálico e óxido metálico suportado podem possuir diferentes arranjos ao redor centro metálico (tetraédrico e octaédrico) e apresentam alta área superficial e grandes poros. Podem ser funcionalizados com ácido sulfônico

(sítios ácidos de Brønsted) ou com ânions fosfatos e sulfatos (sítios ácidos de Lewis e Brønsted).⁶²

Por fim, as zeólitas (HMOR, HUSY, HZSM-5, HY, β) são aluminossilicatos microporosos consistindo de estruturas tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros através do oxigênio. Com diversas aplicações catalíticas na indústria, as zeólitas possuem as características de alta superfície, acidez, hidrofiliçidade, estruturas 1D, 2D e 3D e possuem sítios ácidos de Lewis e Brønsted.⁶²

A figura 11 indica os sítios ácidos nos catalisadores sólidos.

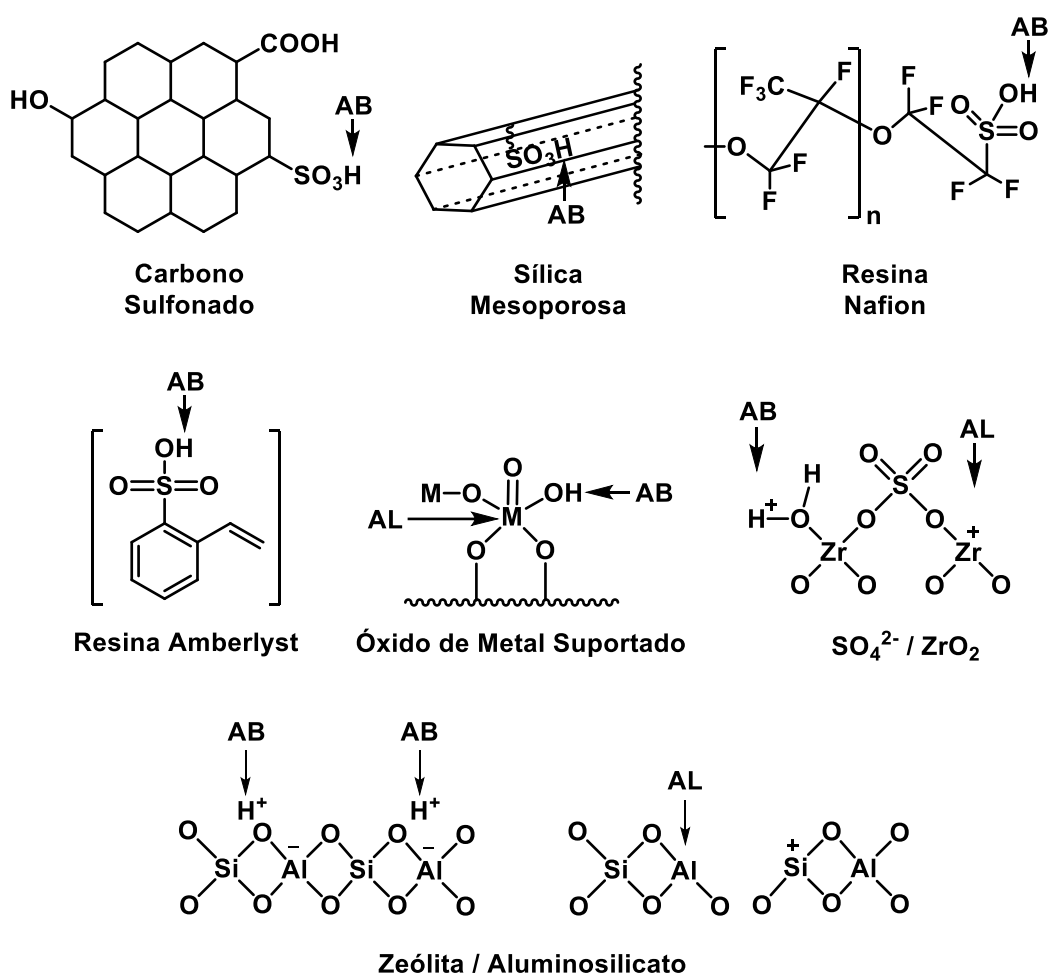


Figura 11: Diferentes catalisadores sólidos com seus sítios ácidos de Lewis (AL) e Brønsted (AB).⁶²

Utilizando estes materiais na reação de desidratação da xilose ao furfural, os materiais carbonáceos foram aplicados utilizando grafeno na sua forma pura, modificada e funcionalizada com ácido sulfônico. O uso dos materiais carbonáceos com ácido sulfônico confere a principal característica de ser tolerante a água.¹²⁷ O melhor rendimento ao furfural (62 %) e conversão da xilose (83 %) se deu utilizando grafeno sulfonado, enquanto o pior resultado obtido foi com o uso de grafeno puro, com rendimento de 51% e conversão de 75% da xilose.^{62,128}

Há diversos materiais de sílicas mesoporosas. O que podemos destacar são o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) e SBA-15 (*Santa Bárbara Amorphous*). O MCM-41 foi funcionalizado com grupo sulfônico em um sistema bifásico DMSO-H₂O (70-30 %), com uma temperatura de 140 °C, convertendo 84 % da xilose e gerando um rendimento de 51 % de furfural. Devido ao problema de baixa estabilidade térmica, possui limitação na aplicação da desidratação da xilose a altas temperaturas.¹²⁹ Termicamente mais estável, o SBA-15 foi estudado na desidratação em sua forma pura, observando baixa atividade catalítica ao furfural (5 %) e, portanto, sendo necessária à sua funcionalização. Com a adição de grupos sulfônicos, foi possível alcançar 68 % de rendimento.¹³⁰

A resina de ácido sulfônico, Amberlyst-15, produz 78 % de rendimento ao furfural em solvente DMSO a 170 °C. No entanto, esta resina possui pouca estabilidade térmica e uma densidade ácida muito alta (4,7 mmol.g⁻¹) o que acarreta em sua decomposição, formando produtos secundários. O Amberlyst-70 pode ser o substituto do Amberlyst-15 em casos de maior temperatura (acima de 190 °C), devido a sua estabilidade térmica e menor acidez (2,5 mmol.g⁻¹).^{62,126} As resinas do tipo Nafion-117 (membrana de troca iônica

¹²⁷ JI, J., ZHANG, G., CHEN, H., WANG, S., ZHANG, G., ZHANG, F., FAN, X. "Sulfonated graphente as water-tolerant solid acid catalyst" *Chemical Science*, 2, 484-487, 2011.

¹²⁸ LAM, E., CHONG, J.H., MAJID, E., LIU, Y., HRAPOVIC, S., LEUNG, A.C.W., LUONG, J.H.T. "Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water" *Carbon*, 50(3), 1033-1043, 2012.

¹²⁹ DIAS, A.S., PILINGER, M., VALENTE, A.A. "Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts" *Journal of Catalysis*, 229(2), 414-423, 2005.

¹³⁰ SHI, X., WU, Y., YI, H., RUI, G., LI, P., YANG, M., WANG, G. "Selective preparation of furfural from xylose over sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 materials" *Energies*, 4, 669-684, 2011.

perfluorada) e Nafion SAC-13 (polímero Nafion de ácido fluorossulfônico em sílica amorfa, nanocompósito poroso, maior que 10 nm de diâmetro) foram verificadas quanto as suas atividades catalíticas em xilose para furfural.⁶² Com o Nafion-117, que possui a quantidade de ácido em torno de 0,91 mmol.g⁻¹, produziu-se um rendimento ao furfural de 60 % e conversão da xilose em 91 %. Em comparação ao Nafion SAC-13, em que a quantidade de ácido é menor que o Nafion-117 (0,12 mmol.g⁻¹), obteve-se 49 % de rendimento e 93 % de conversão. Para explicar esta discrepância, foi proposto que a diferença de tamanho entre Nafion-117 (0,57 nm) e Nafion SAC-13 (maior que 10 nm) faz com que o furfural seja retirado dos poros, originando dímeros e outros produtos secundários, o que diminui a produção do mesmo. Quanto a natureza ácida do catalisador, o Nafion tem a capacidade de estabilizar a xilose, diminuindo a energia de ativação da reação, além de possibilitar a protonação sucessiva dos grupos hidroxilas, levando a rápida liberação das moléculas de água e consequente aumento na velocidade da reação.^{62,131,132}

Diferentes tipos de óxidos metálicos são utilizados na reação de desidratação como misturas de óxidos ou óxidos funcionalizados. O catalisador bifuncional ZrO₂-TiO₂ apresenta um melhor rendimento ao furfural (47,5 %) e conversão da xilose (98,3%), enquanto, individualmente, o ZrO₂ exhibe rendimento de 33,3 % e conversão de 90 %, e TiO₂ expressa rendimento de 36 % e conversão de 96 %. Isso ocorre devido a acidez da mistura binária ser gerada pela ligação Zr-O-Ti. Funcionalizando esse óxido binário com o ânion sulfato, a acidez aumenta e, conseqüentemente, eleva a atividade catalítica, com o rendimento de 48 % e conversão a 98 %.^{62,133}

¹³¹ LAM, E., MAJID, E. LEUNG, A.C.W., CHONG, J.H., MAHMOUD, K.A., LUONG, J.H.T. "Synthesis of furfural from xylose by heterogeneous and reusable Nafion catalysts" *ChemSusChem*, 4(4), 535-541, 2011.

¹³² MAURITZ, K.A., MOORE, R.B. "State of understanding of Nafion" *Chemical Reviews*, 104(10), 4535-4586, 2004.

¹³³ ZHANG, J., LIN, L., LIU, S. "Efficient production of furan derivatives from a sugar mixture by catalytic process" *Energy & Fuels*, 26(7), 4560-4567, 2012.

Por fim, diferentes tipos de zeólitas são encontradas na literatura para aplicação de reações de desidratação, como HZSM-5, HMOR (mordenita), HY (Faujasita) e H β (beta).¹³⁴ Dentre as zeólitas citadas em um sistema binário água e GVL (γ -Valerolactone), o HMOR apresenta o melhor rendimento ao furfural (80 %). A zeólita do tipo beta na reação contendo fase aquosa com temperatura de 170 °C, produziu um rendimento de 77 % ao furfural com 100 % de conversão.¹³⁵

As tabelas 2, 3 e 4 resume os diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose ao furfural.⁶²

Tabela 2: Diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural

Catalisador	Solvente	T (°C)	t (min)	Conversão (%)	Rendimento Furfural (%)
H₃PW₁₂O₄₀	DMSO	140	240	94	63
Cs_{2.0}H_{1.0}PW₁₂O₄₀	Água + tolueno	160	240	50	33
34%-H₃PW₁₂O₄₀/MCM-41	DMSO	140	240	49	52
34%-H₃PW₁₂O₄₀/MCM-41	Água + tolueno	160	240	73	43
34%-Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/MCM-41	DMSO	140	240	91	45
34%-Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/MCM-41	Água + tolueno	160	240	68	33
Amberlyst-15	DMSO	170	240	100	78
Amberlyst-70	Água + tolueno	200	-	99	62
Amberlyst-70	Água + tolueno	175	240	81	54
Amberlyst-70	GVL	175	-	100	75

¹³⁴ GÜRBÜZ, E.I., GALLO, J.M.R., ALONSO, D.M., WETTSTEIN, S.G., LIM, W.Y., DUMESIC, J.A. "Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -Valerolactone" *Angewandte Chemie International Edition*, 52(4), 1270-1274, 2012.

¹³⁵ FERREIRA, L.R., LIMA, S., NEVES, P., ANTUNES, M.M., ROCHA, S.M., PILLINGER, M., PORTUGAL, I., VALENTE, A.A. "Aqueous phase reactions of pentoses in the presence of nanocrystalline zeolite beta: Identification of by-products and kinetic modelling" *Chemical Engineering Journal*, 215-2166, 772-783, 2013.

Tabela 3: (continuação) Diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural

Catalisador	Solvente	T (°C)	t (min)	Conversão (%)	Rendimento Furfural (%)
Nafion SAC-13	GVL	175	-	100	72
Nafion-117	DMSO	150	120	91	60
Nafion SAC-13	DMSO	150	120	93	49
Si-PSSA-5-0.1	Água + tolueno	170	300	87	55
HT/Amberlyst-15	DMF	100	180	72	37
Sn-beta	Água	110	60	85	18
MnCl₂+PEG-OSO₃H	[BMIM]PF ₆	120	18	99	75
MgF₂	Água + tolueno	160	1200	94	81
Cr₂O₃/HT+ Amberlyst-15	DMF	100	180	-	36
SiO₂-Al₂O₃	Água	140	240	55	28
MCM-41	DMSO	140	1440	86	45
MCM-41	Água+1-butanol	170	240	97	44
MCM-41 -SO₃H	Água+MIBK	140	1440	84	51
MCM-41 -SO₃H	Água + tolueno	140	1440	91	76
H-Al-MCM-41	Água + tolueno	160	360	99	50
H-MCM-22	Água + tolueno	170	960	92	70
MSHS-SO₃H	Água	170	60	32	19
SBA-15-SO₃H	Água + tolueno	160	240	92	68
AAO/SBA-15-SO₃H	Água + tolueno	160	240	90	67
SBA-15- ácido propilsulfônico	Água + tolueno	140	1200	67	55
SBA-15-ácido arenosulfônico	Água + tolueno	160	1200	99	86
H₄TiNbO₅-MgO	Água + tolueno	160	240	92	55
MCM-Nb	Água + tolueno	170	120	99	60

Tabela 4: (continuação) Diferentes catalisadores aplicados na reação de desidratação da xilose a furfural

Catalisador	Solvente	T (°C)	t (min)	Conversão (%)	Rendimento Furfural (%)
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	Água + tolueno	100	2880	60	31
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	GVL	175	-	100	60
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂	Água+1-butanol	170	120	98	48
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂ /La ³⁺	(8:2 água:DMI) + (7:3 MIBK:2-butanol)	180	720	98	53
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂ /SBA-15	Água + tolueno	160	240	-	53
Óxido de grafeno sulfonado	Água	200	35	83	62
HZSM-5	Água	200	18	80	46
HMOR (Si/Al=40)	DMSO	140	240	62	24
Hβ (Si/Al=50), HY (Si/Al=10.2)	Água + tolueno	140	240	90-97	40
Del-Nu-6 (Si/Al=29)	Água + tolueno	170	240	90	47
H ⁺ /MOR (Si/Al=13)	Água + tolueno	260	3	99	98
HMOR	Água+GVL	175	-	100	80
Nanocristal BEA	Água	170	240	100	77
DeAl-HZSM-5	Água	170	60	80	41

A próxima etapa diz respeito aos catalisadores na reação envolvendo hidrogenação do furfural ao álcool furfurílico, utilizando hidrogênio molecular e moléculas orgânicas (por hidrogenação catalítica por transferência).

A hidrogenação por hidrogênio molecular utiliza diversos sistemas catalíticos com metais nobres e não nobres.

Podemos citar metais nobres como Ir^{136,137}, Ru¹³⁸, Pd¹³⁹ e Pt¹⁴⁰. Apesar da carga de metal empregado variar entre 2-5 %, foi obtida uma seletividade na faixa de 96-100 %.

O irídio foi suportado em óxido de titânio (Ir/TiO₂)¹³⁶ e nióbio (Ir/Nb₂O₅)¹³⁷. No primeiro caso, empregou-se uma pressão de 6 bar a uma temperatura de 70 °C, formando um hemiacetal no sítio ácido. Após uma análise do efeito da temperatura de ativação, foi possível obter a seletividade ao álcool furfurílico na faixa de 25-55 % com a temperatura de ativação entre 200-300 °C. Aumentando a temperatura entre 400-500 °C, a seletividade chegou a 100 %. Isto ocorre devido a reação acontecer no sítio metálico, pois em altas temperaturas os sítios ácidos diminuem. No segundo caso, estudaram a influência do álcool (mistura 1:1 de n-heptano/etanol) como solvente de reação. A seletividade ao álcool furfurílico foi de 99 % e é explicado que, para este tipo de catalisador, existe uma forte interação metal-suporte, uma vez que o óxido de nióbio é parcialmente redutível e as espécies Nb₂O_x são geradas pela transferência de carga metálica para o suporte. Consequentemente o metal irídio fica parcialmente positivo, Ir^{δ+}, favorecendo a polarização do grupo carbonila do furfural.⁷⁸

Os metais de Rutênio foram suportados em redes metalorgânicas (compostas por redes de centros metálicos ou aglomerados inorgânicos ligados por ligantes orgânicos simples através de ligações de coordenação metal-ligante) como UiO-66, UiO-67, MIL-140a, MIL-140b e MIL-140c. Apesar de todos

¹³⁶ REYES, P., SALINAS, D., CAMPOS, C., OPORTUS, M. "Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts" *Química Nova*, 33(4), 777-780, 2010.

¹³⁷ ROJAS, H., BORDA, G., ROSAS, D., MARTÍNEZ, J.J., REYES, P. "Hydrogenation of furfural on Ir/Nb₂O₅ catalyst. Study kinetic" *Dyna*, 155, 115-122, 2008.

¹³⁸ YUAN, ZHANG, D., HAANDEL, L.V., YE, F., XUE, HENSEN, E.J.M., GUAN, Y. "Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 58-64, 2015.

¹³⁹ FULAJTÁROVA, K., SOTÁK, T., HRONEC, M., VÁVRA, I., DOBROCKA, E., OMASTOVÁ, M. "Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts" *Applied Catalysis A: General*, 502, 78-85, 2015.

¹⁴⁰ VAIDYA, P.D., MAHAJANI, V.V. "Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol over a Pt/C catalyst" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(17), 3881-3885, 2003.

obterem 100 % de seletividade, o melhor rendimento (94 %) atingido foi com o uso do catalisador Ru/UiO-66, devido a formação de espécies metálicas de Ru produzidas após contato com hidrogênio. Com outras estruturas, obteve-se a formação do óxido de rutênio, diminuindo a atividade de hidrogenação.^{78,138}

A hidrogenação para o álcool furfurílico foi estudada sobre o catalisador bimetálico Pd-Cu, com a influência do cobre neste sistema catalítico. Os autores determinaram que sobre a superfície há sítios monometálicos de Pd⁰, como bimetálicos, com o paládio interagindo com sítios Cu₂O, sendo os íons Cu⁺ participantes da hidrogenação via ativação da ligação C=O do furfural. A polarização da ligação C=O facilita a transferência do hidrogênio dos sítios Pd-H vizinhos. Suportando esse catalisador em MgO (5%Pd-5%Cu/MgO), obteve-se uma seletividade de 98 % ao álcool furfurílico.¹³⁹

Platina foi estudada sendo suportada em carbono. O catalisador 5 %Pt/C foi utilizado entre as temperaturas de 130-175 °C e pressões de 10-20 bar, aplicando o 2-Propanol (88 %) como solvente, e água (12 %). Na faixa de 150 °C e pressão de 20 bar, foi obtido uma conversão do furfural de 58 % e seletividade ao álcool furfurílico de 96 % por 1,5 hora. Também ocorreu a formação do acetal.¹⁴⁰

Há na literatura a utilização de metais não nobres como Ni¹⁴¹ e Cu¹⁴².

O catalisador de Níquel Raney foi modificado com sais de heteropoliácidos com estrutura do tipo Keggin. As condições de hidrogenação foram uma temperatura a 80 °C e pressão de 80 bar, utilizando etanol como solvente. A atividade e a seletividade foram avaliadas em função dos diferentes heteropoliânions como PMo₁₂, SiMo₁₂, PW₁₂ e SiW₁₂ e os cátions Cu, Zn, Fe, Ca e Na. O melhor resultados obtido dentre os catalisadores elaborados, foi com a

¹⁴¹ BAIJUN, L., LIANHAI, L., BINGCHUN, W., TIANXI, C., IWATANI, K. "Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids" *Applied Catalysis A: General*, 171(1), 117-122, 1998.

¹⁴² XU, C., ZHENG, L., DENG, D., LIU, J., LIU, S. "Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu-Ni-Mg-Al oxides from hydrotalcite-like precursors" *Catalysis Communications*, 12(11) 996-999, 2011.

influência do Cobre e do heteropoliânion de molibdênio, $\text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}$. A atividade deste catalisador levou a conversão do furfural em 98 % e o rendimento ao álcool furfurílico de 98,5 %. O heteropoliácido aumenta a reatividade do grupo carbonila e facilita a hidrogenação pelo átomo de níquel.¹⁴¹

A hidrogenação do furfural foi avaliada sob a influência do cobre em hidrotalcitas (hidróxido duplo lamelar). Cu-Mg-Al, Ni-Mg-Al e Cu-Ni-Mg-Al (11 % de cobre e 5 % de Ni) foram avaliados a uma temperatura de 200 °C e pressão de 10 bar, utilizando etanol como solvente. Uma otimização da temperatura de ativação do catalisador foi realizada e a melhor condição proposta foi com a temperatura em 300 °C para o Cu-Ni-Mg-Al. Ao analisar os sistemas catalíticos, foi possível verificar que Mg-Al não é ativo para reação de hidrogenação. O sistema bimetálico Cu-Ni-Mg-Al foi mais efetivo que o monometálico, apresentando seletividade de 52-55 % e 90 %, respectivamente. Além do álcool furfurílico produzido, produtos secundários foram formados devido o Ni^{2+} agir como sítio ácido de Lewis. O sítio ativo predominante para a reação de hidrogênção é o Cu^0 do sistema bimetálico. No entanto, um aglomerado de Cu^0 induz a reação de hidrogenólise, formando subprodutos e desfavorecendo a hidrogenação.¹⁴²

As tabelas 5 e 6 mostram alguns outros catalisadores aplicados na reação de hidrogenação de furfural ao álcool furfurílico.

Tabela 5: Hidrogenação do furfural para o álcool furfurílico utilizando catalisadores monometálicos

Catalizador	Solvente	H ₂	T (°C)	t (horas)	Conversão (%)	Rendimento (%)
Cu/SiO ₂	-	1 atm	270	15 min	77	71
Cu/AC-SO ₃ H	2-propanol	0.4 MPa	105	2	>99.9	>99.9
Cu/TiO ₂ -SiO ₂	-	1.0 MPa	180	-	96.9	96.3
Cu/TiO ₂	Ciclopentil metil éter	10 bar	125	3	100	99
Cu-MgO	-	Razão molar H ₂ /Furfural = 2.5	180	-	98	99
Mg/Al/Ni	-	1 atm	180	10	97.6	94.5
Ni/CN	2-propanol	10 bar	200	4	96	95
Fe-L1/C-800	2-butanol	-	160	15	91.6	83
Co/SBA-15	Etanol	2.0 MPa	150	1.5	95	88
Pt@TECN	Água	1.0 MPa	100	5	>99	99
Ru/MSN-Zr-10	Água	5 bar	25	4	88.5	87.5
Ir/TiO ₂	n-heptano/etanol (1:1 v/v)	0,65 MPa	90	-	30	100

Tabela 6: Hidrogenação do furfural para o álcool furfurílico utilizando catalisadores bimetálicos

Catalizador	Solvente	H ₂	T (°C)	t (horas)	Conversão (%)	Rendimento (%)
Cu-Co/MgO	-	1 atm	180	4	75.1	98
Cu/CeO ₂	Ciclopentil metil éter	60 mL.min ⁻¹	190	1	80	67
Cu-Ni/γ-Al ₂ O ₃ (Cu/Ni = 1)	2-propanol	4.0 MPa	130	4	92.6	93.6
PtCo/C	Água	1.0 MPa	35	10	100	100
Co-Ru/C	Álcool benzílico	2.0 MPa N ₂	150	12	100	98
Ir-ReO _x /SiO ₂	Água	0.8 MPa	30	6	>99	>99

Os catalisadores comumente utilizados na hidrogenação catalítica por transferência, são metais suportados e óxidos metálicos, sendo o mais comum a zircônia, que será discutida no tópico envolvendo a mesma.

Foi empregado um catalisador bimetálico suportado em óxido de carbono, Co-Ru/C, contendo defeitos superficiais (vacâncias de oxigênio e espécies de Co²⁺). O álcool benzílico foi utilizado como molécula doadora de

hidrogênio, obtendo uma seletividade de quase 100 % ao álcool furfurílico em 12 horas, sob uma temperatura de 150 °C em atmosfera de nitrogênio. As espécies de Co^{2+} vizinhas às vacâncias de oxigênio, podem interagir com a molécula do furfural através da ligação ao átomo de O da ligação C=O, para enfraquecer o grupo carbonila. Correspondentemente, o grupo C=O pode oxidar as espécies Co^{2+} em Co^{3+} , resultando na formação da ligação σ C–O. Subsequentemente, o átomo de O da ligação σ C–O no furfural pode preencher a vacância de oxigênio inicialmente ligada ao Co^{2+} . Tal configuração entre o álcool furfurílico e os defeitos superficiais facilitou significativamente o processo de quimissorção, que poderia transferir elétrons para a ativação de grupos carbonila e reduzir drasticamente a barreira para a reação de hidrogenação do álcool furfurílico. Por fim, as espécies Ru^0 podem facilitar a desidrogenação do álcool benzílico e consequentemente transferir átomos de hidrogênio para a hidrogenação. Além disso, as espécies de superfície $\text{Ru}^{\delta+}$ podem facilitar a adsorção/ativação da ligação C=O e a hidrogenação. Como resultado, os defeitos superficiais proporcionam locais sinérgicos para adsorção de moléculas de furfural e ativação dos grupos carbonila, acoplando a transferência de hidrogênio através de espécies Ru^0 .¹⁴³

Metais como Paládio, Cobre e Níquel foram suportados em hematita (Fe_2O_3). Para a reação de hidrogenação foi utilizado 2-propanol como molécula doadora de hidrogênio. Com a temperatura de 180 °C, os catalisadores $\text{Ni}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ levaram a conversão do furfural entre 35 % e 45 %, e seletividade ao álcool furfurílico de aproximadamente 75 %. No entanto, o catalisador $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ obteve baixa seletividade (35 %), apesar de 100 % de conversão. Isto ocorre, pois, este catalisador forma subprodutos da decarbonilação e hidrogenação do anel furano. Outros álcoois foram testados como 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e

¹⁴³ GAO, Z., YANG, L., FAN, G., LI, F. “Promotional role of surface defects on carbon-supported Ru-based catalysts in transfer hydrogenation of furfural” *ChemCatChem*, 8(24), 3769-3779, 2016.

2-butanol. Os álcoois secundários obtiveram melhores resultados perante os álcoois primários, principalmente o 2-propanol.¹⁴⁴

Cobre foi suportado em carbono ativado e funcionalizado com grupo sulfônico (Cu/CA-SO₃H), sendo testado na reação de hidrogenação utilizando-se o 2-propanol na temperatura de 150 °C. A seletividade de 100 % ao álcool furfurílico pode ser atribuído ao suporte de carbono com os grupos sulfônicos, levando a variações nas propriedades físico-químicas (redução e dispersão), adsorção de reagentes e desempenho catalítico. Foi sugerido que as propriedades intrínsecas do suporte influenciam significativamente no desempenho catalítico de catalisadores de Cu. O furfural pode ser adsorvido através do grupo carbonila sobre ambos os locais de ácido de Lewis, Cu (I), e locais de ácido de Brønsted (-SO₃H). O Cu metálico, como centro ativo, fornece os sítios para a dissociação de hidrogênio, enquanto as espécies de Cu (I) adsorvem e ativam a ligação C-O das moléculas de furfural, melhorando assim o desempenho da hidrogenação.¹⁴⁵

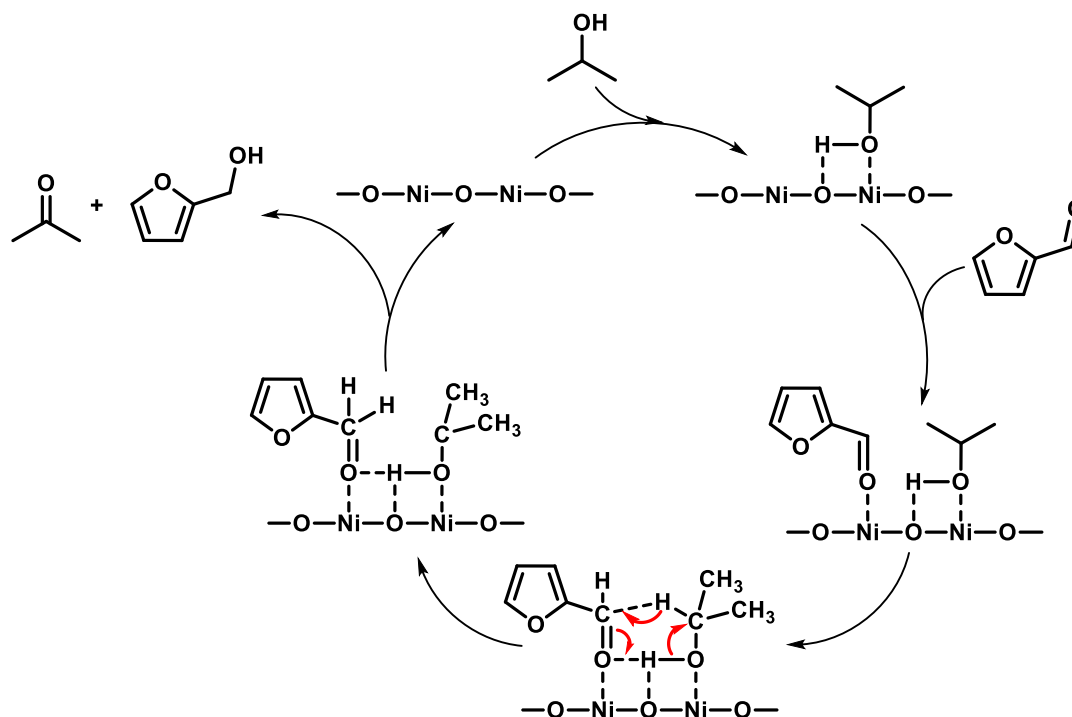
Nanopartículas de óxido de níquel foram utilizadas como catalisador para produção de álcool furfurílico com doador de hidrogênio e solvente 2-propanol. Aplicando em diferentes temperaturas (150 e 170 °C), manteve-se a seletividade em torno de 95 %, mas a conversão do furfural foi de 85 % e 99 %, respectivamente. O estudo relatou que os compostos carbonila tem uma facilidade em adsorver na superfície do catalisador de NiO por fortes interações devido a sua natureza anfótera, pois há sítios ácidos (Ni²⁺) e básicos (O²⁻).¹⁴⁶ O trabalho fez uma proposta mecanística em que os sítios ácidos (Ni²⁺) e básicos (O²⁻) de NiO, inicialmente, são ativados com 2-propanol seguido pela adsorção e ativação do grupo carbonila do furfural em Ni²⁺. Posteriormente, a transferência de hidrogênio

¹⁴⁴ SCHOLZ, D., AELLIG, C., HERMANS, I. "Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural" *ChemSusChem*, 7(1), 268-275, 2013.

¹⁴⁵ GONG, W., CHEN, C., ZHANG, Y., ZHOU, H., WANG, H., ZHANG, H., ZHANG, Y., WANG, G., ZHAO, H. "Efficient synthesis of furfuryl alcohol from H₂-hydrogenation/transfer hydrogenation of furfural using sulfonate group modified Cu catalyst" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2172-2180, 2017.

¹⁴⁶ SONG, S., YAO, S., CAO, J., DI, L., WU, G., GUAN, N., LI, L. "Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone" *Applied Catalysis Environmental*, 217, 115-124, 2017.

ocorre por meio de um intermediário de seis membros cíclico, originado a partir de 2-propanol (Meerwein-Ponndorf-Verley), pela ativação do grupo carbonila do furfural e pelos sítios ácidos-básicos em NiO. Finalmente, o produto se formou junto com a acetona (Esquema 15).¹⁴⁷



Esquema 15: Mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley utilizando NiO.¹⁴⁷

3.3.3 Suporte Magnético (Magnetita - Fe₃O₄)

Na catálise heterogênea, o suporte é um material que constitui a maior parte do catalisador e serve como a base do componente ativo, mas que pode estar ou não na atividade catalítica.¹⁴⁸ Algumas vantagens do seu uso incluem:¹⁰⁴

¹⁴⁷ HE, J., SCHILL, L., YANG, S., RIISAGER, A. "Catalytic transfer hydrogenation of biobased furfural with NiO nanoparticles" ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6, 17220-17229, 2018.

¹⁴⁸ CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. 1ª ed. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.16

- Distribuição mais uniforme das espécies ativas;
- Eleva a área superficial específica da espécie ativa;
- Aumenta a estabilidade do catalisador, mantendo as espécies ativas distantes umas das outras, evitando assim a sinterização;
- Melhoram a resistência ao envenenamento, devido a uma grande superfície, podendo adsorver preferencialmente esses “venenos”;
- Melhoram a atividade e seletividade, devido a melhor acessibilidade do substrato a fase ativa.

Para este trabalho, dentre os suportes disponíveis, estão os magnéticos que facilitam a separação dos catalisadores do meio reacional. Na catálise heterogênea utilizam-se técnicas de separação como filtração e centrifugação, para segregar o catalisador. No entanto, são técnicas trabalhosas e com grandes chances de perda do material ativo. Portanto, imobilizar as espécies ativas no suporte magnético pode conciliar vantagens de alta dispersão, seletividade e reatividade com a fácil separação por um caminho mais sustentável, bastando a aplicação de um campo magnético (por exemplo, imã), dispensando o uso de solvente e energia.^{149,150,151,152}

Dentre os possíveis materiais com essas características, a magnetita (Fe_3O_4)¹⁵³ mostra-se o melhor suporte devido ao custo baixo, fácil síntese, várias metodologias disponíveis, a uso amplo na catálise em diversas reações, como

¹⁴⁹ POLSHETTIWAR, V., LUQUE, R., FIIHRI, A., ZHU, H., BOUHRARA, M., BASSET, J.-M. “Magnetically recoverable nanocatalysts” *Chemical Reviews*, 111(5), 3036-3075, 2011.

¹⁵⁰ ROSSI, L.M., COSTA, N.J.S., SILVA, F.P., WOJCIESZAK, R. “Magnetic nanomaterials in catalysis: Advanced catalysts for magnetic separation and beyond” *Green Chemistry*, 16(6), 2906-2933, 2014.

¹⁵¹ SHYLES, S., SCHÜNEMANN, V., THIEL, W.R. “Magnetically separable nanocatalysts: Bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis” *Angewandte Chemie International Edition*, 49(20), 3428-3459, 2010.

¹⁵² LU, A.-H., SALABAS, E.L., SCHÜTH, F. “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application” *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244, 2007.

¹⁵³ GAWANDE, M.B., BRANCO, P.S., VARMA, R.S. “Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies” *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3371-3393, 2013.

acoplamento cruzado,¹⁵⁴ oxidações,¹⁵⁵ arilação,¹⁵⁶ hidrogenação de compostos hidrogenados¹⁵⁷ e na valorização da biomassa.^{158,159}

A magnetita é um óxido do tipo não estequiométrico, possuindo na sua composição óxidos de ferro FeO e Fe₂O₃. Consequentemente, a magnetita possui dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺. Magnetita é uma estrutura espinela inversa cúbica com íons de Fe³⁺ divididos igualmente entre posições tetraédricas e octaédricas, enquanto o Fe²⁺ encontra-se nos interstícios octaédricos, sendo esses íons responsáveis pelo comportamento magnético do material. Os íons O²⁻ coordenam tanto os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nos octaédricos, quanto o Fe³⁺ nos tetraédricos, apresentando um arranjo cúbico.^{153,160,161} A figura 12, mostra a estrutura da magnetita.

¹⁵⁴ LI, W., ZHANG, B., LI, X., ZHANG, H., ZHANG, Q. "Preparation and characterization of novel immobilized Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂-Pd(0) catalyst with large pore-size mesoporous for Suzuki coupling reaction" *Applied Catalysis A: General*, 459, 65-72, 2013.

¹⁵⁵ ZAMANI, F., HOSSEINI, S.M. "Palladium nanoparticles supported on Fe₃O₄/amino acid nanocomposite: Highly active magnetic catalyst for solvent-free aerobic oxidation of alcohols" *Catalysis Communications*, 43, 164-168, 2014.

¹⁵⁶ BAIG, R.B.N., VARMA, R.S. "A highly active and magnetically retrievable nanoferrite-DOPA-copper catalyst for the coupling of thiophenols with aryl halides" *Chemical Communications*, 48(20), 2582-2584, 2012.

¹⁵⁷ GUERRERO, M., COSTA, N.J.S., VONO, L.L.R., ROSSI, L.M., GUSEVSKAYA, E.V., PHILIPPOT, K. "Taking advantage of a terpyridine ligand for the deposition of Pd nanoparticles onto a magnetic material for selective hydrogenation reactions" *Journal Materials Chemistry A*, 1(4), 1441-1449, 2013.

¹⁵⁸ LIU, B., Zhang, Z. *Catalytic Conversion of Biomass into Chemicals and Fuels over Magnetic Catalysts*. *ACS Catalysis*, 6(1), 326-338, 2016.

¹⁵⁹ WANG, D., ASTRUC, D. "Fast-growing field of magnetically recyclable nanocatalysts" *Chemical Reviews*, 114(14), 6949-6985, 2014.

¹⁶⁰ OLIVEIRA, L.C.A., FABRIS, J.D., PEREIRA, M.C. "Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão", *Química Nova*, 36(1), 123-130, 2013.

¹⁶¹ PARKINSON, G.S. "Iron oxide surfaces" *Surface Science Reports*, 71(1), 272-365, 2016.

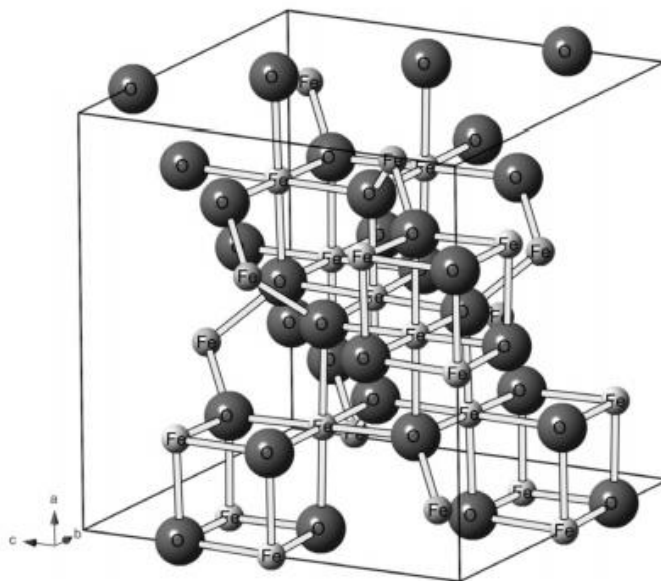


Figura 12: Estrutura cristalina da magnetita.¹⁶⁰

Este material é do tipo ferrimagnético, ou seja, apresenta spins (alinhamento antiparalelo) com momentos magnéticos de diferentes magnitudes, pois contém átomos vizinhos diferentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}), resultando em um momento magnético resultante.¹⁶²

Dentre os exemplos de aplicações citadas, o uso da magnetita como um suporte magnético na conversão de biomassa¹⁵⁸ tem sido relatado em diversos tipos de materiais como silício funcionalizado, zeólita e óxidos sulfatados.

Há trabalhos utilizando o ácido sulfônico como um agente funcionalizante em sílica e carbono suportado em nanopartículas de magnetita. A sílica funcionalizada, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, foi aplicada na produção de 5-hidroximetilfurfural e furfural, a partir da desidratação da glicose e xilose, respectivamente.^{163,164} O carbono funcionalizado, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-SO}_3\text{H}$, foi utilizado

¹⁶² SANTOS, N.A.V. Catalisadores Sólidos Funcionalizados com Núcleo Magnético de Magnetita: Síntese, Caracterização e Aplicação na Produção de Biodiesel. Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica – UFLA 2016. Tese de Doutorado, 160 p.

¹⁶³ ZHANG, X., WANG, M., WANG, Y., ZHANG, C., ZHANG, Z., WANG, F., XU, J., “Nanocoating of magnetic cores with sulfonic acid functionalized shells for the catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural” Chinese Journal Catalysis, 35(5), 703-708, 2014.

¹⁶⁴ MARTÍNEZ, J.J., NOPE, E., ROJAS, H., CUBILLOS, J., SATHICQ, Á.G., ROMANELLI, G.P. “Dehydration of xylose to furfural and its valorization via different multicomponent reactions using

na reação de hidrólise da celulose para glicose.¹⁶⁵ A hidrólise da celulose também foi testada com uma sílica mesoporosa funcionalizada, Fe₃O₄@SBA-SO₃H.^{166,167}

Alguns projetos desenvolvidos pelo nosso grupo, utilizaram zeólitas magneticamente recuperável do tipo HZSM-5 e β funcionalizada com metais, aplicando-se na produção de γ-Valerolactona, levulinato de alquila e ácido levulínico, partindo de furfural, álcool furfurílico e açúcares .^{168,169}

Outro catalisador utilizado para produzir levulinato de alquila é a zircônia sulfatada, uns dos componentes catalíticos deste projeto. A zircônia sulfatada magneticamente recuperável foi empregada na conversão do álcool furfurílico em levulinato de etila.¹⁷⁰

Existe na literatura que o heteropoliácido, um catalisador rico em ácido de Brønsted, foi utilizado como fase ativa e suportado em nanopartículas de magnetita encapsulada em sílica (Fe₃O₄@SiO₂). Este suporte magnético foi empregado para suportar o ácido fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) com a finalidade de produzir levulinato de n-butila a partir do ácido levulínico com butanol.¹⁷¹

sulfonated silica with magnetic properties as recyclable catalyst” *Catalysis Letters*, 144(7), 1322–1331, 2014.

¹⁶⁵ ZHANG, C., WANG, H., LIU, F., WANG, L., HE, H. “Magnetic core-shell Fe₃O₄@C-SO₃H nanoparticle catalyst for hydrolysis of cellulose” *Cellulose*, 20, 127-134, 2013.

¹⁶⁶ LAI, D.-M., DENG, L., LI, J., LIAO, B., GUO, Q.-X., FU, Y. “Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid” *ChemSusChem*. 4(1), 55-58, 2010.

¹⁶⁷ LAI, D.-M., DENG, L., GUO, Q.-X., FU, Y. “Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid” *Energy & Environmental Science*” 4(9), 3552-3557, 2011.

¹⁶⁸ LIMA, T.M., LIMA, C.G.S., RATHI, A.K., GAWANDE, M.B., TUCEK, J., URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., ZBORIL, R., PAIXÃO, M.W., VARMA, R.S. “Magnetic ZSM-5 zeolite: A selective catalyst for the valorization on furfuryl alcohol to γ-valerolactone, alkyl levulinates ou levulinic acid” *Green Chemistry*, 18, 5586-5593, 2016.

¹⁶⁹ JORGE, E.Y.C., LIMA, T.M., LIMA, C.G.S., MARCHINI, L., CASTELBLANCO, W.N., RIVERA, D.G., URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., VARMA, R.S., PAIXÃO, M.W. “Metal-exchanged magnetic β-zeolites: Valorization of lignocellulosic biomass-derived compounds to platform chemicals” *Green chemistry*, 19, 3856-3868, 2017.

¹⁷⁰ TIWARI, M.S., GAWADE, A.B., YADAV, G.D. “Magnetically separable sulfated zirconia as highly active acidic catalyst for selective synthesis of ethyl levulinate from furfuryl alcohol” *Green Chemistry*, 19(4), 963-976, 2017.

¹⁷¹ ESCOBAR, A.M., BLANCO, M.N., MARTÍNEZ, J.J., CUBILLOS, J.A., ROMANELLI, G.P., PIZZIO, L.R. “Biomass derivative valorization using nano core-shell magnetic materials based on keggin-heteropolyacids: Levulinic acid esterification kinetic study with n-butanol” *Journal of Nanomaterials*, 2019, 14 pages, 2019.

3.3.4 Zircônia Sulfatada ($ZrO_2-SO_4^{2-}$)

A zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico versátil que possui propriedades químicas (alta estabilidade química e caráter anfótero), físicas (alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica) e mecânicas (alta resistência ao desgaste e tenacidade à fratura) interessantes e, portanto, aplicável em diversas áreas tecnológicas como material semicondutor, revestimento refratário, pigmentos, sensores de oxigênio, implantes dentários e ortopédicos, suporte de catalisadores e catalisadores.^{172,173,174,175,176}

O óxido de zircônio é bastante conhecido por ser extraordinário na catálise como catalisador ou suporte catalítico para outras fases ativas. Devido as características de estabilidade térmica, alta área superficial, natureza anfótera (em sua superfície, há sítios ácidos e básicos) e possuir propriedades redox (ser agente oxidante ou redutor), uma ampla aplicabilidade é garantida em diversas reações catalíticas, tais como desidratação, hidrogenação de olefinas, sínteses de cetonas,

¹⁷² BAILAR, J. C., EMELÉUS, H. J., NYHOLM, R., TROTMAN-DICKENSON, A. F. *Comprehensive inorganic chemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1973. p. 425-427.

¹⁷³ SILVA, F.N., MOURA, T.F.B., SILVA, A.S., PALLONE, E.M.J.A., COSTA, A.C.F.M. "Preparation and characterization of sulfated zirconia acid catalysts for application in the esterification of cottonseed oil" *Cerâmica*, 63, 402-412, 2017.

¹⁷⁴ HESHMATPOUR, F., AGHAKHANPOUR, R.B. "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives" *Power Technology*, 205, 193-200, 2011.

¹⁷⁵ DESHMANE, V.G., ADEWUYI, Y.G. "Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO_2): Effects of different process parameters" *Microporous and Mesoporous Materials*, 148, 88-100, 2012.

¹⁷⁶ THOMPSON, J.Y., STONER, B.R., PIASCIK, J.R., SMITH, R. "Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now?" *Dental Materials*, 27, 71-82, 2011.

redução Meerwien-Pondorf-Varley, aminação, esterificação e isomerização.^{177,178,179,180}

As características do óxido mudam conforme adotam as diferentes estruturas polimórficas que podem assumir. Estas estruturas distintas estão relacionadas com a temperatura de calcinação e são denominadas como amorfas, tetragonal, monoclinica e cúbica, figura 13.^{181,182,183}

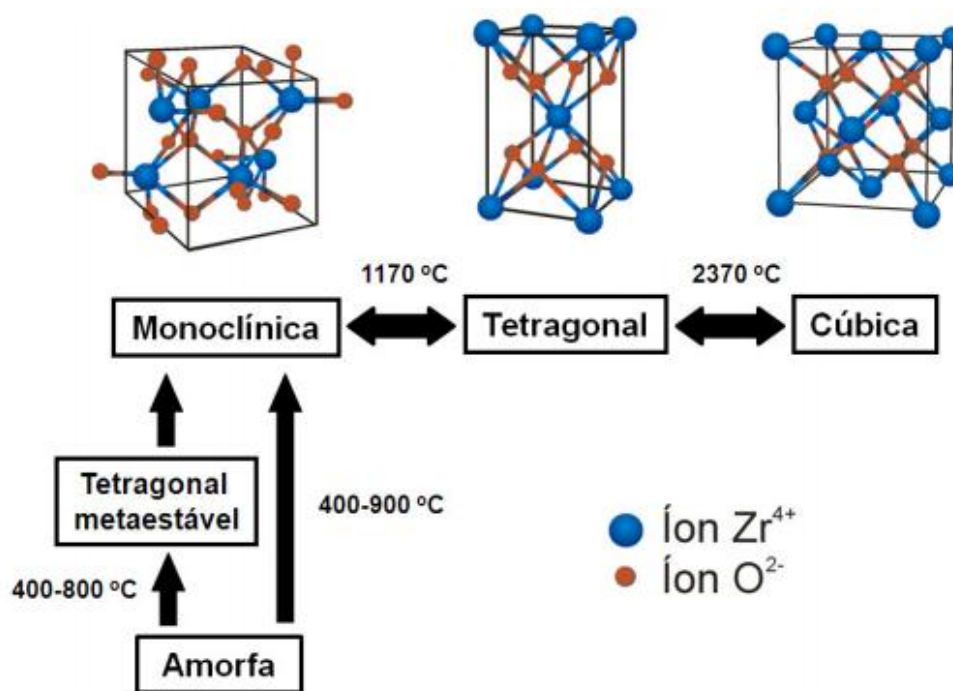


Figura 13: Estruturas polimórficas da Zircônia.¹⁸²

¹⁷⁷ TANABE, K., YAMAGUCHI, T. "Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides" *Catalysis Today*, 20(2), 185-197, 1994.

¹⁷⁸ YAMAGUCHI, T. "Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support" *Catalysis Today*, 20(2), 199-218, 1994.

¹⁷⁹ TANABE, K. "Surface and catalytic properties of ZrO₂" *Materials Chemistry and Physics*, 13, 347-364, 1985.

¹⁸⁰ REDONDO, J.F.M. Estudio de la Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de Crotonaldehído Sobre Óxidos de Zirconio Modificados: Actividad Catalítica y desactivación. Córdoba, Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias – Departamento de Química Orgánica 2013. Tese de Doutorado, 289 p.

¹⁸¹ JAENICKE, S., CHUAH, G.K., RAJU, V., NIE, Y.T. "Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia" *Catalysis Surveys from Asia*, 12, 153-169, 2008.

¹⁸² SATO, A.G. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do Cu/ZrO₂ Aplicadas à Reação do Etanol. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar 2012. Tese de Doutorado, 218 p.

¹⁸³ MUÑOZ, M.C., GALLEGO, S., BENTRÁN, J.I., CERDÁ, J. "Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces" *Surface Science Reports*, 61(7), 303-344, 2006.

A temperatura de cristalização da zircônia puramente amorfa pode iniciar-se por volta de 400 °C, e grupos Zr-OH formam a estrutura de Zr-O-Zr iniciando a composição da estrutura tetragonal metaestável. Um aumento de temperatura resultaria na transformação para a estrutura monoclinica, a estrutura mais estável. Acima de 1170 °C a estrutura tetragonal resiste e após 2370°C, há a transformação para fase cúbica.^{180,181}

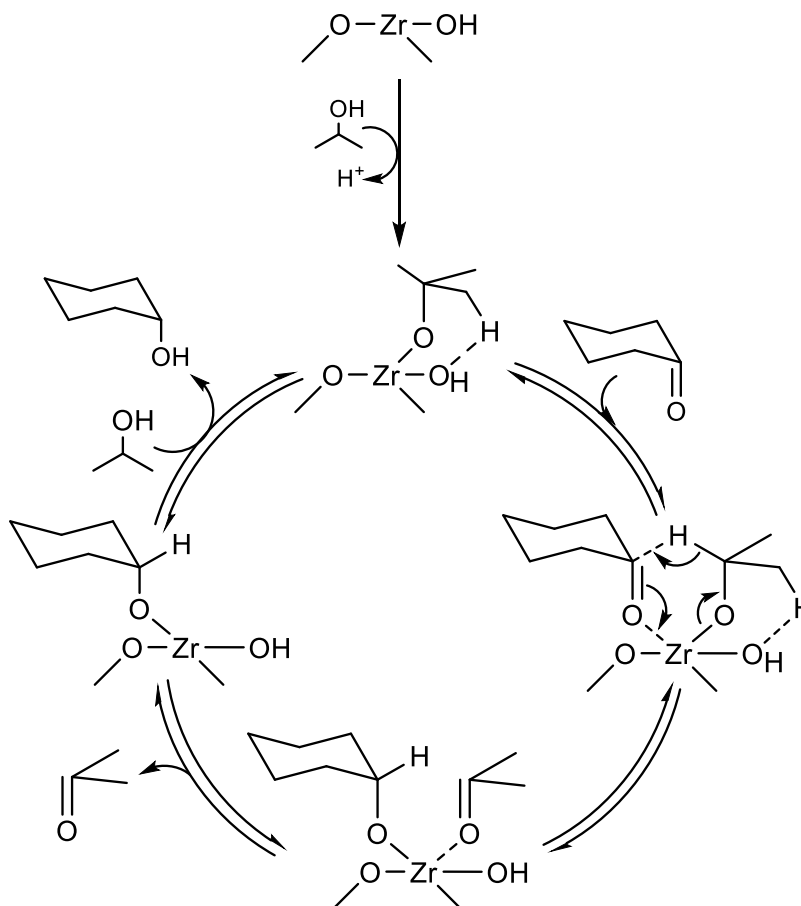
A diferença em desempenho catalítico pelas diferentes estruturas pode ocorrer, pois o zircônio e o oxigênio possuem ambientes de coordenação diferentes para cada polimorfo.¹⁸¹ As estruturas monoclinica e tetragonal influenciam fortemente a atividade e seletividade da zircônia, pois na estrutura tetragonal, o cátion Zr^{4+} é octacoordenado distorcido (ou seja, quatro O mais próximos e quatro mais distantes) e o ânion O^{2-} é tetracoordenado. Na monoclinica, o cátion Zr^{4+} é heptacoordenado e o ânion O^{2-} é tri- ou tetracoordenado podendo influenciar nas suas propriedades de superfície com sítios ácidos e básicos, e função redox.^{181,184,185}

Recentemente foi reportado um estudo a respeito da sinergia entre o sítio ácido de Lewis com o sítio básico, provenientes da superfície da zircônia, durante a reação de redução, comparando com outros óxidos, tais como o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido de titânio (TiO_2). A ZrO_2 exibiu excelente atividade catalítica para a redução de Meerwein-Ponndorf-Verley da cicloexanona em 2-propanol, onde a taxa de reação para ZrO_2 (rendimento de 80 %) foi 10 vezes maior do que para o Nb_2O_5 (rendimento de 10 %) e TiO_2 (com rendimento de 11 %). Isto se deve, não somente a força ácida de Lewis como também a alta densidade dos sítios básicos da zircônia, já que este sítio desempenha um importante papel para a formação do intermediário de seis membros nos sítios ácidos de Lewis. Nos casos de Nb_2O_5 e TiO_2 , com pouca e nenhuma basicidade

¹⁸⁴ JACOB, K.-H., KNÖZINGER, E., BENIER, S “Adsorption sites on polymorphic zircônia” *Journal Materials Chemistry*, 3, 651-657, 1993.

¹⁸⁵ SCHIAVON, J.V. Catalisadores de Cobre Suportados em Óxidos de Zircônio Hierarquicamente Estruturados para a Reação de Desidrogenação do Etanol. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – IQ - UNESP 2014. Dissertação de Mestrado, 82 p.

respectivamente, a reação ocorre apenas nos sítios ácidos de Lewis, o que resulta em uma pobre catálise.¹⁸⁶ Esquema 16 demonstra o mecanismo.



Esquema 16: Mecanismo da ZrO₂ na reação de redução.¹⁸⁶

Os sítios ácidos de Lewis adsorvem a ciclohexanona e o 2-Propanol, sendo o isopropóxido adsorvido através dos sítios básicos derivados dos grupos hidroxila na superfície do ZrO₂. A densidade dos sítios básicos em ZrO₂ é muito maior do que os de TiO₂ e Nb₂O₅. Isso facilita a formação de um estado de transição do anel de seis membros com cetonas e álcoois, resultando na transferência de hidreto através da eliminação de β-H.¹⁸⁶

¹⁸⁶ KOMANOYA, T., NAKAJIMA, K., KITANO, M., HARA, M. "Synergistic catalysis by Lewis acid and base sites on ZrO₂ for Meerwein–Ponndorf–Verley reduction" *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (47), 26540-26546, 2015.

Comparações com outros óxidos como MgO/Al₂O₃, MgO/ZrO₂ e ZrO₂ na presença de diferentes álcoois, como fonte de hidrogênio, demonstrou que a zircônia foi mais seletiva e ativa com 2-propanol na obtenção da γ -Valerolactona, apontando que álcoois secundários produziram melhor seletividade em γ -Valerolactona do que os primários.¹⁸⁷

A zircônia foi suportada em SBA-15, uma sílica mesoporosa com grande área superficial e nanoporos altamente ordenados, na síntese γ -Valerolactona a partir de levulinato de metila na presença de 2-propanol, obtendo uma conversão de 99,9 %.¹⁸⁸ O uso do suporte zircônia em diferentes cargas de Silicotúngstico, um heteropoliácido, na reação de interesse ao levulinato de etila, levou a uma conversão de 100 %.¹⁸⁹

No entanto, a acidez da zircônia pode ser aumentada aplicando-se o processo de sulfatação, que consiste na utilização de um ânion sulfato, através do ácido sulfúrico, e torna este óxido em um catalisador superácido.¹⁹⁰ Este óxido sulfatado apresenta uma característica muito interessante, pois adquire sítios ácidos de Lewis (o íon metálico) e de Brønsted (grupos hidroxila superficiais de óxidos metálicos sulfatados). De uma maneira geral, os óxidos metálicos possuem acidez de Brønsted fraco nas hidroxilas superficiais e, após a sulfatação, as ligações S-O nos grupos sulfúricos são fortemente ligadas aos átomos de metal,

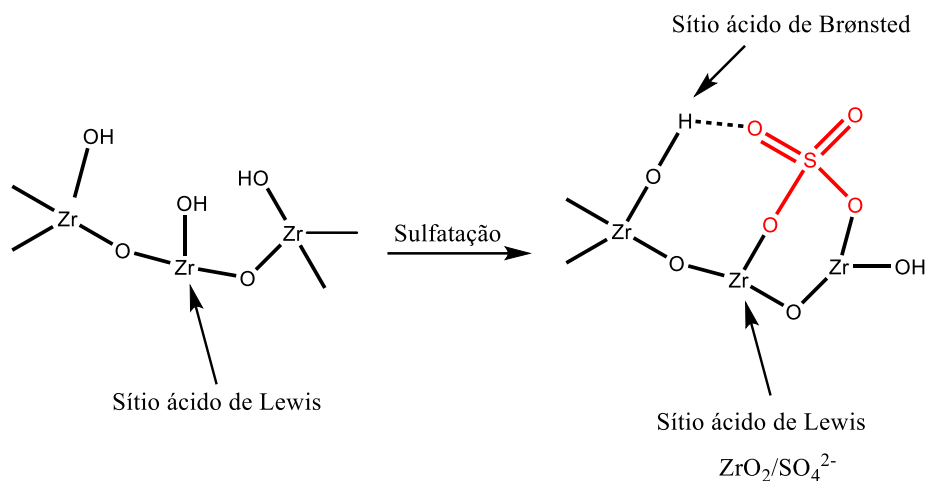
¹⁸⁷ CHIA, M., DUMESIC, J.A. “Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts” *Chemical Communications*, 47(44), 12233-12235, 2011.

¹⁸⁸ KUWAHARA, Y., KABURAGI, W., OSADA, Y., FUJITANI, T., YAMASHITA, H. “Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over ZrO₂ catalyst supported on SBA-15 silica” *Catalysis Today*, 281, 418–428, 2017.

¹⁸⁹ QUERESHI, S., AHMAD, E., PANT, K.K., DUTTA, S. “Synthesis and Characterization of Zirconia Supported Silicotungstic Acid for Ethyl Levulinate Production” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019.

¹⁹⁰ ARATA, K. “Solid superacids” *Advances in Catalysis*, 37, 165-211, 1990.

levando à coordenação da ligação S=O com os grupos hidroxila nos óxidos metálicos, aumentando a força ácida de Brønsted, esquema 17.^{191,192,193}



Esquema 17: Sulfatação da ZrO_2 .¹⁹¹

Além das aplicações nas reações citadas acima, a zircônia sulfatada pode ser utilizada em reações de Friedel-Crafts, acilação de aromáticos, craqueamento, polimerização, isomerização de alcanos em baixa temperatura e combustíveis.^{194,195,196,197}

A sulfatação afeta as propriedades físicas da zircônia, tal como o aumento da área superficial. A estrutura tem um papel importante na reatividade final da zircônia sulfatada. Como a zircônia é um polimorfo, a sulfatação

¹⁹¹ WANG, L., XIAO, F.-S. "Nanoporous catalysts for biomass conversion" *Green Chemistry*, 17(1), 24-39, 2015.

¹⁹² SOHN, J.R., KIM, H.W. "Catalytic and surface properties of ZrO_2 modified with sulfur compounds" *Journal of Molecular Catalysis*, 52, 361-374, 1989.

¹⁹³ CLEARFIELD, A. SERRETTE, G.P.D., KHAZI-SYE, A.H. "Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia" *Catalysis Today*, 20(2), 295-312, 1994.

¹⁹⁴ BROWN, A.S.C., HARGREAVES, S.J. "Sulfated metal oxide catalysts. Superactivity through superacidity?" *Green Chemistry*, 1, 17-20, 1999.

¹⁹⁵ YAN, G.X., WANG, A., WACHS, I.E., BALTRUSAITIS, J. "Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production" *Applied Catalysis A: General*, 572, 210-225, 2019.

¹⁹⁶ DAVIS, B.H.D., KEOGH, R.A., SRINIVASAN, R., "Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst" *Catalysis Today*, 20(2), 219-256, 1994.

¹⁹⁷ MARAKATTI, V.S., MARAPPA, S., GAIGNEAUX, E.M. "Sulfated zirconia an efficient catalyst for the Friedel-Crafts monoalkylation of resorcinol with methyl tertiary butyl ether to 4-tertiary butylresorcinol" *New Journal of Chemistry*, 43, 7733-7742, 2019.

estabiliza preferencialmente uma estrutura, especificamente a tetragonal.^{194,198,199,200} As zircônias sulfatadas cristalinas são altamente ativas, enquanto que as formas amorfas são essencialmente inativas. Portanto, o controle do processo de cristalização via calcinação é um passo importante na regulação da atividade catalítica.^{201,202} A estrutura tetragonal é estabilizada pelo grupo sulfato na superfície, e impede a sinterização da zircônia resultando no aumento da área do material. Por fim, a estrutura tetragonal é melhor estabilizada do que a monoclinica, devido possuir um maior conteúdo de hidroxilas superficiais.^{201,203,204}

Comparado aos outros óxidos sulfatados, a zircônia exibe uma melhor acidez de Brønsted do que a TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 . Isto é o resultado das características eletronegativas desses elementos metálicos. Normalmente, quanto menor a eletronegatividade do metal (eletronegatividade do metal correspondente é $\text{Zr} (1,33) < \text{Ta} (1,50) < \text{Ti} (1,54) < \text{Nb} (1,60)$), mais fraca é a ligação M-OH, o que permite facilitar e promover a liberação dos prótons, aumentando a acidez.^{194,205}

¹⁹⁸ NORMAN, C.J., GOULDING, P.A., MOLES, P.J. “The role of sulphate in the stabilisation of zircônia” *Studies in Surface Science and Catalysis*, 90, 269-272, 1994.

¹⁹⁹ MIRANDA M., C.D., RAMÍREZ S., A.E., JURADO, S.G., VERA, C.R. “Superficial effects and catalytic activity of $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ as a function of the crystal structure” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 325-335, 2015.

²⁰⁰ PARERA, J.M. “Promotion of zircônia acidity by addition of sulfate ion” *Catalysis Today*, 15, 481-490, 1992.

²⁰¹ OSATIASHYANI, A. *Clean Catalytic Technologies for Converting Renewable Feedstocks to Chemicals and Fuels*. Cardiff, School of Chemistry – Cardiff University 2014. Tese de Doutorado, 224 p.

²⁰² BOLIS, V., MAGNACCA, G., CERRATO, G., MORTERRA, C. “Microcalorimetric Characterization of Structural and Chemical Heterogeneity of Superacid SO_4/ZrO_2 Systems” *Langmuir*, 13, 888-894, 1997.

²⁰³ CORMA, A., FORNÉS, V., JUAN-RAJADELL, M.I., LÓPEZ NIETO, J.M. “Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts” *Applied Catalysis A: General*, 116, 151-163, 1994.

²⁰⁴ WARD, D.A., KO, E.I. “Sol-Gel synthesis of zirconia supports: Important properties for generating *n*-butane isomerization activity upon sulfate promotion” *Journal of Catalysis*, 157, 321-333, 1995.

²⁰⁵ LI, W., MA, F., SU, F., MA, L., ZHANG, S., GUO, Y. “One-Step preparation of efficient and reusable $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -based hybrid solid catalysts functionalized by alkyl-bridged organosilica moieties for biodiesel production” *ChemSusChem*, 4(6), 744-756, 2011.

Se tratando da aplicação em biomassa, a zircônia sulfatada foi relatada como catalisador envolvendo a desidratação da glicose, etapa em que precisa de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.²⁰⁶ Osatiashtiani *et al.* reportou que quando a zircônia não foi sulfatada, a estrutura monoclinica foi predominante, possuindo superfície ácida de Lewis e básica, sendo excelente para isomerizar a glicose em frutose, porém pobre em atividade catalítica para desidratar frutose para 5-hidroxiacetilfurfural. Quando a zircônia foi sulfatada, a estrutura predominante foi tetragonal, introduzindo a acidez de Brønsted de forma significativa e, conseqüentemente, uma produção do produto 5-hidroxiacetilfurfural a partir da glicose e frutose.

A zircônia sulfatada também foi utilizada na reação de desidratação da D-xilose para o furfural, apresentando atividade catalítica e seletividade superior na produção de furfural, quando comparada com a zircônia pura, em condições reacionais semelhantes.²⁰⁷

Durante a reação de desidratação da frutose, o solvente influencia na reação utilizando zircônia sulfatada.²⁰⁸ Este catalisador em solvente aquoso, H₂O, possui baixa atividade catalítica devido a adsorção da água na superfície da zircônia sulfatada, formando sítios ácidos de Brønsted mais fraco, influenciando no rendimento ao 5-hidroxiacetilfurfural.²⁰⁹

Portanto, Qi *et al.* utilizou uma mistura de acetona-DMSO elevando a conversão da frutose para 93,6 % com rendimento de 5-hidroxiacetilfurfural de 72,8 %.²⁰⁸

²⁰⁶ OSATIASHIANI, A., LEE, A.F., BROWN, D.R., MELERO, J.A., MORALES, G., WILSON, K. "Bifunctional SO₄/ZrO₂ catalysts for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose" *Catalysis Science & Technology*, 4(2), 333-342, 2014.

²⁰⁷ DIAS, A.S., LIMA, S., PILLINGER, M., VALENTE, A.A. "Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural" *Catalysis Letters*, 114, 151-160, 2007.

²⁰⁸ QI, X., WATANABE, M., AINDA, T.M., SMITH JR., R.L. "Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural" *Catalysis Communications*, 10(3), 1771-1775, 2009.

²⁰⁹ BREI, V.V. "SUPERACIDS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE" *Theoretical and Experimental Chemistry*, 41(3), 165-175, 2005.

A zircônia sulfatada pode ser suportada em material mesoporoso, como por exemplo, o SBA-15. Com a finalidade de sintetizar um alquil levulinato a partir da glicose, a zircônia sulfatada foi suportada na sílica mesoporosa, levando a um rendimento de 30 % de levulinato de etila, com 100 % de conversão da glicose.²¹⁰ O mesmo suporte foi utilizado para hidrolisar a celobiose.²¹¹ Neste caso, além das interações entre o grupo sulfato, a acidez de Brønsted origina também o grupo silanol, podendo ocorrer a clivagem da ligação 1,4-β na celobiose.²¹¹

3.3.5 Ácido Molibdofosfórico (H₃PMo₁₂O₄₀)

O ácido molibdofosfórico (MoP) pertence à classe dos heteropoliácidos, cujo interesse crescente na catálise possui inúmeras aplicações.^{212,213} Dentre as possíveis estruturas que os heteropoliácidos podem adquirir para o ácido molibdofosfórico, figura 14,²¹⁴ a do tipo Keggin tem sido aplicada em reações do tipo oxidação, esterificação, alquilação e isomerização,

²¹⁰ MORALES, G., OSATIASHYANI, A., HERNÁNDEZ, B., IGLESIAS, J., MELERO, J.A., PANIAGUA, M., BROWN, D.R., GRANOLLERS, M., LEE, A.F., WILSON, K. “Conformal sulfated zirconia monolayer catalysts for the one-pot synthesis of ethyl levulinate from glucose” *Chemical Communications*, 50, 11742-11745, 2014.

²¹¹ DEGIRMENCI, V., UNER, D., CINLAR, B., SHANKS, B.H., YILMAZ, A., VAN SANTEN, A., HENSEN, E.J.M. “Sulfated zircônia modified SBA-15 catalysts for cellobiose hydrolysis” *Catalysis Letters*, 141(1), 33-42, 2011.

²¹² ZHOU, Y., GUO, Z., HOU, W., WANG, Q., WANG, J. “Polyoxometalate-based phase transfer catalysis for liquid-solid organic reactions: a review” *Catalysis Science & Technology*, 5(9), 4324-4335, 2015.

²¹³ KATSOULIS, D.E. “A survey of applications of polyoxometalates” *Chemical Reviews*, 98(1), 359-388, 1998.

²¹⁴ PÜTT, R., KONDINSKI, A., MONAKHOV, K.Y. “Die „klassischen“ Polyoxometallate” *Chemie in Unser Zeit*, 52(6), 384-389, 2018.

devido as combinações de sua propriedade redox e forte acidez do tipo Brønsted. Contudo são poucas as aplicações em biomassa.^{215,216,217,218,219}

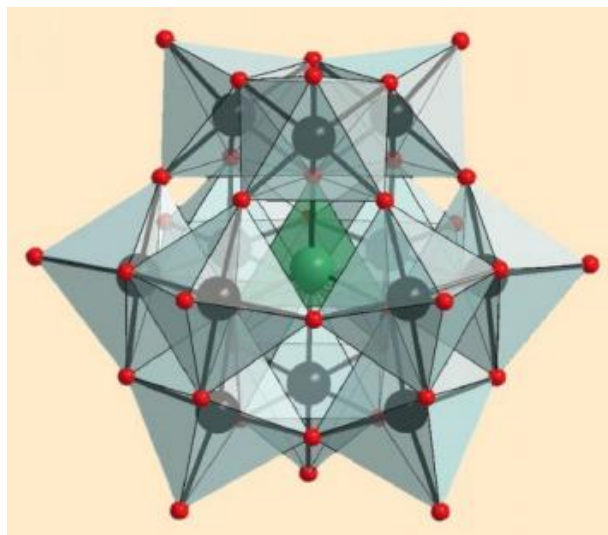


Figura 14: Ácido Molibdofosfórico.²¹⁴

Heteropoliácidos são compostos que faz parte dos polioxometalatos. Essa classe é constituída por clusters de óxidos de metais de transição $(MO_m)_x$ envolvendo um oxoânion $(XO_n)_y$, que pode assumir geometria tetraédricas, octaédricas ou icosaédrico, dependendo da estrutura final formada. O X do

²¹⁵ HERAVI, M.M., BAKHTIARI, K., BAMOHARRAM, F.F. “12-Molybdophosphoric acid: A recyclable catalyst for the synthesis of Biginelli-type 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones” *Catalysis Communications*, 7(6), 373-376, 2006.

²¹⁶ KUMAR, V.B., PULIDINDI, I.N., MISHRA, R.K., GEDANKEN, A. “Development of Ga salt of molybdophosphoric acid for biomass conversion to levulinic acid” *Energy & Fuels*, 30(12), 10583-10591, 2016.

²¹⁷ PÁEZ, A., ROJAS, H.A., PORTILLA, O., SATHICQ, G., AFONSO, C.A.M. ROMANELLI, G.P. MARTÍNEZ, J.J. “Preyssler heteropolyacids in the self-etherification of 5- hydroxymethylfurfural to 5,5’(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) under mild reaction conditions” *ChemCatChem*, 9(17), 3322-3329, 2017.

²¹⁸ ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF, C., AOUISSI, A., LAUNAY, S., FOURNIER, M. “Silica-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts: Influence of the thermal treatments and of the MO contents on their behavior, from IR, Raman, X-ray diffraction studies, and catalytic reactivity in the methanol oxidation” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114(1-3), 331-342, 1996.

²¹⁹ DHARNE, S., BOKADE, V.V. “Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay” *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(1), 18-24, 2011.

oxoânion é normalmente um elemento do bloco P, como por exemplo o fósforo.^{220,221,222}

Existem dois tipos de polioxometalatos que podem ser diferenciados com base em sua estrutura:^{222,223}

- Heteropoliânion: com fórmula $[X_zM_nO_y]^{n-}$, inclui heteroânions XO_4 como PO_4^{3-} , dentro do núcleo do óxido metálico. As estruturas mais representativas são Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ e Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$;
- Isopoliânion: são compostos por uma estrutura de óxido de metal sem um heteroânion interno. Eles possuem uma fórmula geral $[M_nO_y]^{n-}$. A estrutura mais popular desta família é o ânion Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$.

As estruturas dos poliânions são dependentes do raio iônico, orbital d e eletrostático do metal de transição. Um dos critérios se dá pela formação das ligações π metal-oxigênio, pois podem afetar a estabilidade do cluster em reação ao metal. Por exemplo, a geometria tetraédrica, MO_4 , possibilita que o centro metálico fique um pouco deslocado do centro geométrico para um vértice não compartilhado com outro octaédrico, tornando o oxigênio suscetível a formar uma ligação π com o metal. Essas interações $d_{\pi}-p_{\pi}$ são de grande importância na estabilização dos clusters e impõem restrições a somente alguns íons como W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} e Sb^{5+} que poderiam satisfazer este desígnio. Cabe ressaltar que, entre os metais, o tungstênio e o molibdênio formam polioxometalatos mais estáveis pois são os melhores receptores (acessibilidade dos

²²⁰ MIZUNO, N., MISONO, M. "Heterogeneous catalysis" Chemical Reviews, 98, 199-217, 1998.

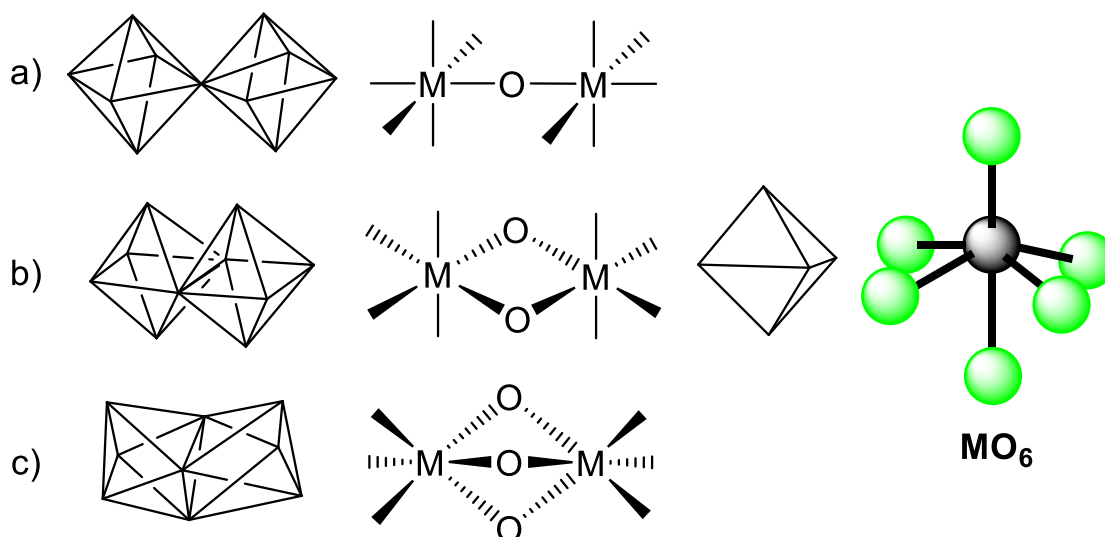
²²¹ MIZUNO, N., MISONO, M. "Heteropolyanions in catalysis" Journal of Molecular Catalysis, 86, 319-342, 1994.

²²² POPE, M.T., MÜLLER, A. "Polyoxometalate chemistry : An old field with new dimensions in several disciplines" Angewandte Chemie International Edition in English, 30(1), 34-48, 1991.

²²³ POPE, M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. 1ª ed. Berlin, Springer, 1983, p.180

orbitais d vazios) de elétrons p_π do oxigênio, combinados com raio iônico e carga.^{223,224,225}

Os octaedros, figura 15, podem ser conectados de três formas diferentes através das arestas (figura 15a), vértices (figura 15b) ou face (figura 15c). A aresta e a vértice são as conexões mais comuns, pois o íon metálico está em uma distância suficiente para que não ocorra uma forte repulsão. Por outro lado, a conexão via face é mais incomum devido a aproximação dos íons metálicos dos dois octaedros e a repulsão não é balanceada pela estabilização, devido à ligação química nos dois octaedros.^{223,224,225}



Além da estrutura de Keggin, existem outras estruturas dos polioxometalatos como Dawson, Anderson, Waugh e Silverton. Além de

²²⁴ KPZHEVNIKOV, I.V. Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates. Vol 2. Wiley, Chichester-England, 2002.

²²⁵ STANZANI, B.M. Síntese e Estudo Estrutural de Polioxometalatos: Propriedades e Aplicações. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – Unesp 2009. Tese de Doutorado, 106 p.

diferentes nas fórmulas, possuem diferentes estruturas e composições, tabela 7.^{221,226,227}

Tabela 7: Algumas características de polioxometalatos

Tipo	Fórmula	Razão X/M	Unidade	Heteroânion
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	1:12	M_3O_{13}	XO_4
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	2:18	M_3O_{13}	XO_4
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-2n)-}$	1:6	M_2O_{10}	XO_6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	1:9	M_3O_{13}	XO_6
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	1:12	M_2O_9	XO_{12}

A estrutura Keggin apresenta um tetraedro central XO_4 circundado por doze octaedros MO_6 . Estes doze octaedros são divididos em quatro grupos de tríades (M_3O_{13}), nos quais cada um se liga por meio do compartilhamento de vértice, com um vértice em comum com o heteroátomo central. Esta é considerada a estrutura primária do heteropoliânion do tipo Keggin, ou seja, é constituída de um grande poliânion, cuja composição é responsável pelas características físico-químicas, figura 16.^{228,229}

²²⁶ DA SILVA, M.J., OLIVEIRA, C.M. “Catalysis by Keggin heteropolyacid salts” *Current Catalysis*, 7(1), 26-34, 2018.

²²⁷ WANG, S.-S., YANG, G.-Y. “Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions” *Chemical Reviews*, 115(11), 4893-4962, 2015.

²²⁸ BAKER, L.C.W., GLICK, D.C. “Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation” *Chemical Reviews*, 98(1), 3-50, 1998.

²²⁹ JÚNIOR, W.A.G. Aplicações dos Heteropoliácidos do tipo Keggin à Acilação Friedel-Crafts e à Síntese de Chalconas. Salvador, Programa de Pós-Graduação em Química – UFBA 2008. Tese de Doutorado, 160 p.

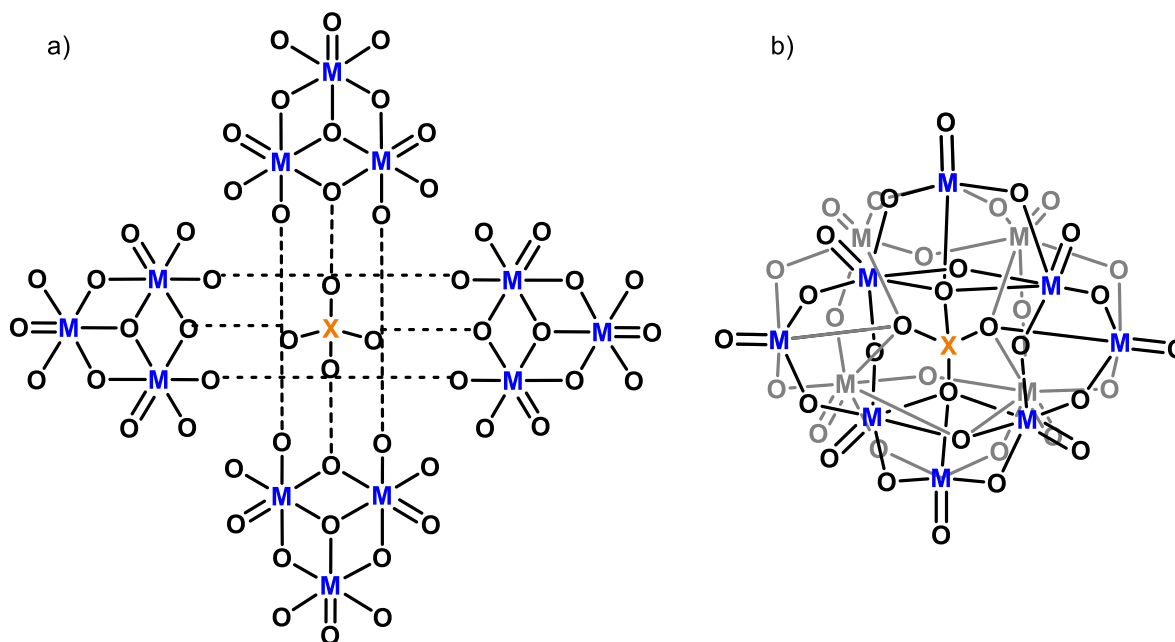


Figura 16: Estrutura primária da estrutura Keggin. a) como as tríades se conectam e b) estrutura heteropoliânion final.

As próximas estruturas são secundárias e terciárias. A estrutura secundária engloba os poliânions, cátions e água de cristalização, que se arranjam tridimensionalmente em redes cristalinas produzindo um arranjo do tipo cúbico de corpo centrado (CCC). Os cátions são normalmente os prótons hidratados ligando heteropoliânions vizinhos, representados por H_5O_2^+ . Essas espécies são quase planares, unidas por interações de hidrogênio $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}_2]$.^{230,231}

A estrutura do sólido, tamanho de partícula, tamanho de poros, área superficial e distribuição dos prótons na partícula são as componentes das estruturas terciárias, nas quais o cátion influencia nas propriedades texturais e químicas.^{229,230,231} A figura 17 mostra as estruturas secundárias e terciárias.

²³⁰ KAMIYA, Y., OKUHARA, T., MISONO, M., MIYAJI, A., TSUJI, K., NAKAJO, T. "Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes" *Catalysis Surveys from Asia*, 12(2), 101-113, 2008.

²³¹ MATIAS, A.E.B. Síntese de Materiais Híbridos Baseados em Polioxometalatos: Estudo das Propriedades Estruturais e Catalíticas. Brasília, Programa de Pós-Graduação em Química – UnB 2008. Tese de Doutorado, 155 p.

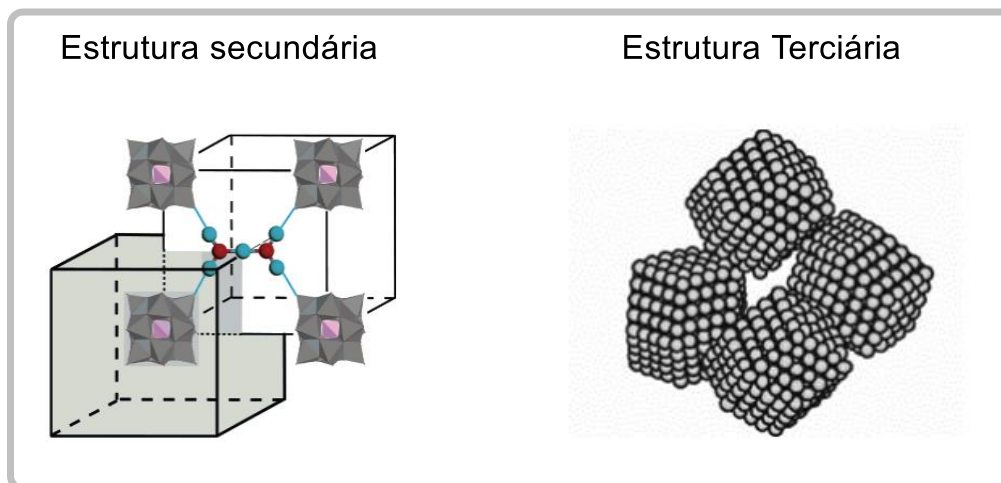


Figura 17: Estrutura secundária e terciária do ácido molibdofosfórico.

O heteropoliácido do tipo Keggin são catalisadores ambientalmente amigáveis, pois possuem uma forte acidez de Brønsted, podendo substituir catalisadores minerais que apresentam grandes desvantagens como corrosão e produção de resíduos. Aliado a esta propriedade, os heteropoliácidos demonstram uma alta atividade catalítica, estabilidade, fácil manipulação e remoção.^{224, 232}

O que confere a natureza de alta acidez ao heteropoliácido é a baixa afinidade prótonica a estrutura de Keggin devido à alta mobilidade do próton. Isto acontece devido as cargas negativas estarem deslocalizadas em um grande número de oxigênios que a estrutura possui.²³²

Dois tipos de prótons são encontrados em sua estrutura. A primeira é do tipo hidratado ($[H(H_2O)_n]^+$). Estes prótons são bastante móveis e responsáveis pela condutividade do heteropoliácido. A segunda é do tipo não-hidratados, que possuem uma mobilidade reduzida quando comparado ao hidratado.^{224,233} Estes prótons ficam nos oxigênios periféricos. A figura 18 ilustra esta característica.

²³² TIMOFEEVA, M.N. "Acid catalysis by heteropoly acids" *Applied Catalysis A: General*, 256(1-2), 2003.

²³³ BARDIN, B.B., BORDAWEKAR, V., NEUROCK, M., DAVIS, R.J. "Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations" *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10817-10825.

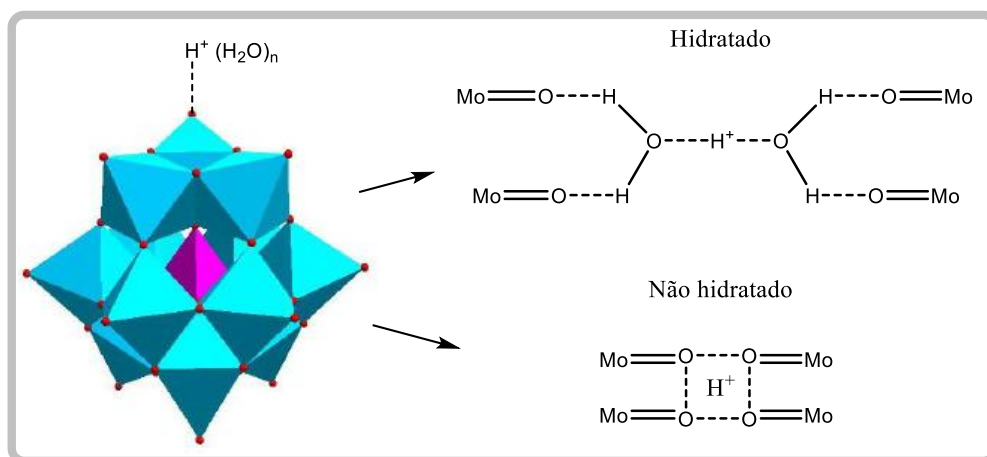


Figura 18: Prótons hidratados e não hidratados dos heteropoliácidos.

Apesar de suas características promissoras, o ácido molibdo-fósforico ainda é pouco inexplorado para aplicações na valorização de compostos derivados de biomassa. Na literatura, há aplicações usando o ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)^{234,235,236} como estrutura de Keggin, e diferentes polioxometalatos na conversão de celulose.²³⁷

Dos poucos trabalhos encontrados, o ácido molibdo-fósforico atua como um catalisador homogêneo na conversão de glicose em 5-hidroxi-metilfurfural.²³⁸ Sobre a influência do solvente líquido iônico, o ácido molibdo-fósforico obteve uma conversão de 98 % de glicose e uma seletividade de 99 % a 5-hidroxi-metilfurfural. Ao ser comparado com outros ácidos homogêneos, como minerais e orgânicos, manteve-se uma superior atividade catalítica. O ácido sulfúrico gerou uma conversão de 83 % com seletividade de

²³⁴ CAICEDO, A.M.E., RENGIFO-HERRERA, J.A., FLORIAN, P., BLANCO, M.N., ROMANELLI, G.P., PIZZIO, L.R. “Valorization of biomass derivatives: Keggin heteropolyacids supported on titânia as catalysts in the suitable synthesis of 2-phenoxyethyl-2-furoate” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 266-274, 2016.

²³⁵ ZHANG, X., LI, Y., XUE, L., WANG, S., WANG, X., JIANG, Z. “Catalyzing cascade production of methyl levulinate from polysaccharides using heteropolyacids $\text{H}_n\text{PW}_{11}\text{MO}_{39}$ with Brønsted/Lewis acidic sites” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 165-176, 2018.

²³⁶ ZHANG, Y., CHEN, X., LYU, X., ZHAO, G., ZHAO, T., HAN, L., XIAO, W. “Aluminum phosphotungstate as a promising bifunctional catalyst for biomass carbohydrate transformation to methyl levulinate under mild conditions” *Journal of Cleaner Production*, 215, 712-720, 2019.

²³⁷ DENG, W., ZHANG, Q., WANG, Y. “Polyoxometalates as efficient catalysts for transformations of cellulose into platform chemicals” *Dalton Transactions*, 41, 9817-9831, 2012.

²³⁸ CHIDAMBARAM, M., BELL, A.T. “A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids” *Green Chemistry*, 12(7), 1253-1262, 2010.

66 %. O uso do ácido fosfórico resultou na conversão de 13 % com seletividade de 95 %. O ácido orgânico, como metanossulfônico, produziu uma conversão de 73 % e seletividade de 58 %. A principal desvantagem em utilizar o ácido molibdofosfórico na fase homogênea é a dificuldade em se recuperar o catalisador.

O ácido molibdofosfórico na sua forma sólida e assim podendo atuar como catalisador heterogêneo, possui a desvantagem de ter uma pequena área superficial, variando em torno de $1-10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, implicando em baixa atividade devido ao difícil acesso dos reagentes aos sítios ativos. Este problema é resolvido suportando o heteropoliácido em suportes e, portanto, a dispersão em um material de maior área, que viabiliza o melhor desempenho catalítico. São exemplos de suportes a zircônia, titânia, zeólita e carvão ativado.^{224,229,239,240,241}

Se o ácido molibdofosfórico é inexplorado na aplicação em biomassa, outros compostos de molibdênio (VI) já foram explorados para esse fim. O grupo Fristrup, por exemplo, usou $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para promover a conversão de polióis em alcenos usando álcool isopropílico como doador de hidrogênio,²⁴² enquanto Roman-Leshkov e colaboradores empregaram MoO_3 apoiado sobre zircônia ou titânia para alcançar a pirólise rápida de resíduo florestal.²⁴³ Da mesma forma, o grupo de Lee sintetizou um catalisador de MoO_3 suportado por zircônia sulfatada para a síntese de 2,5-diformilfurano a partir de frutose.²⁴⁴

²³⁹ LÓPEZ-SALINAS, E., HERNANDÉZ-CORTÉZ, J.G., CORTÉS-JÁCOME, M.A., NAVARRESTE, J., LIANOS, M.E., VÁZQUEZ, A., ARMENDÁRIZ, H., LÓPEZ, T. “Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zircônia” *Applied Catalysis*, 175, 43-53, 1998.

²⁴⁰ CHU, W.-L., YANG, X.-G., YE, X.-K., WU, Y. “Adsorption of PMo12 and SiMo12 on activated carbono in aqueous and acidic media” *Langmuir*, 12, 4185-4189, 1996

²⁴¹ EDWARDS, J.C., THIEL, C.Y., BENAC, B., KNIFTON, J.F. “Solid-state NMR and FTIR investigation of 12-tungstophosphoric acid on TiO_2 ” *Catalysis Letters*, 51, 77-83, 1998.

²⁴² DETHLEFSEN, J.R., LUPP, D., TESHOME, A., NIELSEN, L.B., FRISTRUP, P. “Molybdenum-catalyzed conversion of diols and biomass-derived polyols to alkenes using isopropyl alcohol as reductant and solvent” *ACS Catalysis*, 5(6), 3638-3647, 2015.

²⁴³ MURUGAPPAN, K., MUKARAKATE, C., BUDHI, S., SHETTY, M., NIMLOS, M.R., ROMÁN-LESHKOV, Y. “Supported molybdenum oxides as effective catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass” *Green Chemistry*, 18(20), 5548-5557, 2016.

²⁴⁴ ZHAO, J., JAYAKUMAR, A., LEE, J.-M. “Bifunctional sulfonated $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ binary oxide catalysts for the one-step synthesis of 2,5-Diformylfuran from fructose” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 2976-2982, 2018.

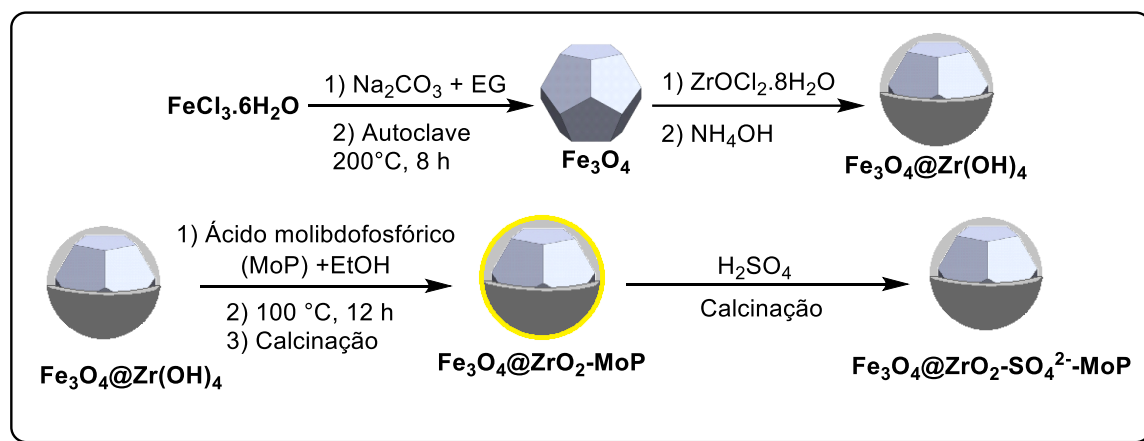
4. Resultados e discussões

Este tópico é dividido em três partes. A primeira discussão envolve a síntese do catalisador. A Segunda parte discute os resultados a respeito da caracterização do catalisador, na parte estrutural, ácida e morfológica. Por fim, a terceira parte discute a avaliação catalítica.

4.1 Síntese do catalisador

A síntese do catalisador ácido molibdofosfórico (MoP) suportado em zircônia sulfatada e magneticamente recuperável foi realizada em várias etapas. A metodologia utilizada será explicada no tópico de procedimento experimental.

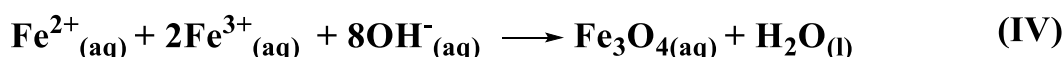
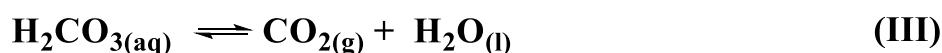
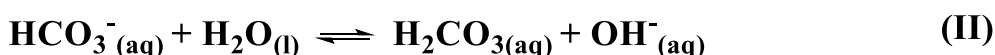
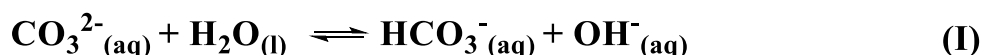
O trabalho iniciou-se na síntese dos catalisadores, conforme demonstrado no esquema 18.



Esquema 18: Esquema geral da síntese do catalisador.

Primeiramente o material magnético magnetita, usado como suporte, foi preparado utilizando-se uma abordagem solvotérmica bem conhecida, que emprega precursores não-tóxicos e baratos ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e etilenoglicol), com a finalidade de fornecer partículas com boa morfologia e distribuição de tamanho. O etilenoglicol é utilizado em altas temperaturas como um agente redutor e a utilização da base Na_2CO_3 é necessária para a síntese da nanopartícula. Apesar de

ser um processo solvotérmico, a presença de água é importante. Portanto, traços são possíveis de serem obtidos através do precursor metálico cristalino hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e também do etilenoglicol. Assim é possível o carbonato de sódio ser hidrolisado em alta temperatura. As equações I-IV mostram as possíveis reações da nanopartícula magnética.²⁴⁵



Com a hidrólise do carbonato, há emissão de bolhas de CO_2 a partir da decomposição do ácido carbônico, permitindo que os nanocristais recém-formados agregassem na interface gás-líquido (CO_2 -Etilenoglicol) para minimizar a energia superficial das bolhas e, conseqüentemente, os nanocristais crescem e formar magnetitas octaédricas, Fe_3O_4 .²⁵¹

Em seguida, foi conduzida a incorporação da zircônia com o oxiclreto de zircônio (IV) octa-hidratado como precursor em um meio básico. O manuseio da base hidróxido de amônio serve para que o zircônio precipite na forma de hidróxido de zircônio, agregando a magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zr}(\text{OH})_4$).²⁴⁶

A funcionalização com ácido 12-molibdofosfórico foi incorporada via solução de etanol seguida de tratamento térmico. Neste ponto, considerando que a quantidade de fase ativa desempenha um papel crucial no catalisador, a funcionalização da camada em zircônia foi verificada com diferentes frações

²⁴⁵ SHEN, W., CHEN, X., SHI, Y., SHI, M., CHEN, H. "Synthesis of monodisperse and single-crystal Fe_3O_4 hollow spheres by a solvothermal approach" *Materials Chemistry and Physics*, 132, 987-992, 2012.

²⁴⁶ HERNÁNDEZ-CORTEZ, J. G., LÓPEZ-SALINAS, E., MANRÍQUEZ, M., TOLEDO, J. A., CORTES-JACOME, M.A. "Acid and base properties of molybdophosphoric acid supported on zircônia: Characterized by IR spectroscopy, TPD and catalytic activity" *Fuel* 100, 144-151, 2012

mássicas de MoP (3-30% em massa) e caracterizada por DRX, para monitorar a cristalização de MoP e/ou fases cristalinas adicionais ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-SO}_4^{2-}$ -MoP). Por fim, a sulfatação foi realizada pela adição de ácido sulfúrico (3,5-10% em volume) seguida pela etapa de calcinação ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ -MoP).²⁵²

4.2 Caracterização do catalisador

Após a síntese do catalisador, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas a fim de elucidar as características e propriedades do mesmo. A seguir, as tabelas 8 e 9 indicam as caracterizações utilizadas e os objetivos sucintos do porquê de seus usos.

Tabela 8: Caracterizações utilizadas e seus objetivos

Caracterização	Objetivo
Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	Determinação dos constituintes do catalisador.
Difração de Raios X (DRX)	Avalia as fases cristalinas do catalisador obtido.
Dessorção a Temperatura Programada da Amônia (TPD – NH_3)	Quantificação dos sítios ácidos dos catalisadores usando amônia como molécula sonda.
Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-pyr)	Avaliação qualitativa dos sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted).

Tabela 9: (continuação) Caracterizações utilizadas e seus objetivos

Caracterização	Objetivo
Dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID)	Magnetização vs. curva de campo magnético (curva M x H) e determinação da magnetização de saturação.
Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	Estudos da composição química e o estado de oxidação da superfície do catalisador.
Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	Análise da morfologia do catalisador
Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)	Mapas de composições de Fe, O, Zr, Mo, P e S do catalisador.

4.2.1 Caracterização estrutural

4.2.1.1 Difração de raios X (DRX)

Com a finalidade de avaliar as fases cristalinas do catalisador obtido, deu-se o início pela caracterização do suporte. Na figura 19, a análise do difratograma correspondente ao suporte magnético, magnetita (Fe_3O_4), revelou uma amostra cristalina possuindo um padrão de difração correspondente a estrutura cúbica de espinélio (JCPDS 19-0629). Na próxima etapa da síntese, que consiste na adição do zircônio, é possível verificar a estrutura amorfa do hidróxido de zircônio bem distribuída e incorporada na magnetita.

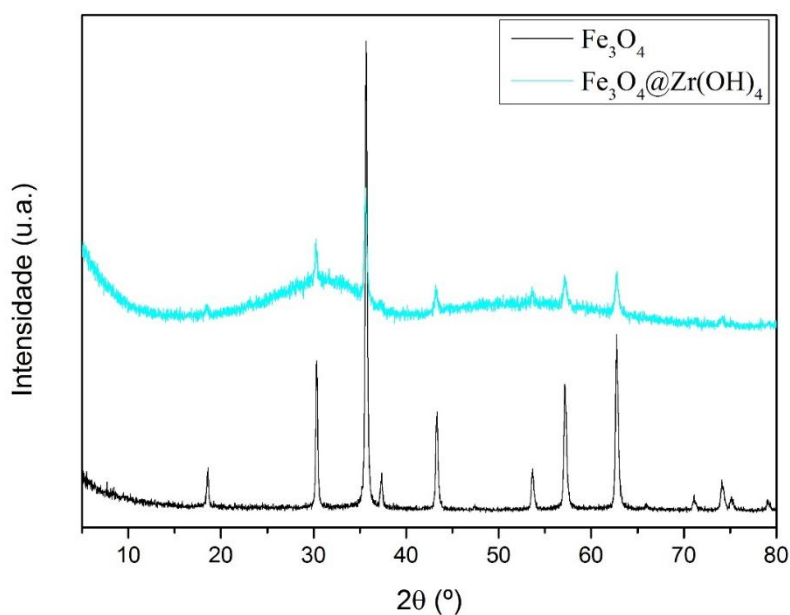


Figura 19: Difratoograma do suporte magnético e a incorporação do hidróxido de zircônio

Na figura 20 são apresentados os difratogramas dos catalisadores contendo uma quantidade nominal de MoP variando de 3 a 30% em peso, mostrando a presença de picos de difração atribuídos ao suporte magnético Fe₃O₄ e picos com baixa intensidade atribuídos à cristalização da zircônia tetragonal (JCPDS 17-923). Por outro lado, com quantidades maiores de MoP (25 e 30% em massa) é possível observar a presença de óxidos de molibdênio cristalinos como MoO₃ (JCPDS 05-0508) e MoO₂ (JCPDS 65-5787), além da presença do ácido molibdofosfórico cristalizado (JCPDS 50-0657). Estes resultados indicam que a presença de maiores quantidades de MoP prejudicam a estabilidade de sua estrutura, tendendo a colapsar e formar óxidos de molibdênio. Desta forma, considerou-se 15% em massa de MoP como a maior quantidade a ser suportada na zircônia magneticamente recuperável, para proceder os estudos de sulfatação.

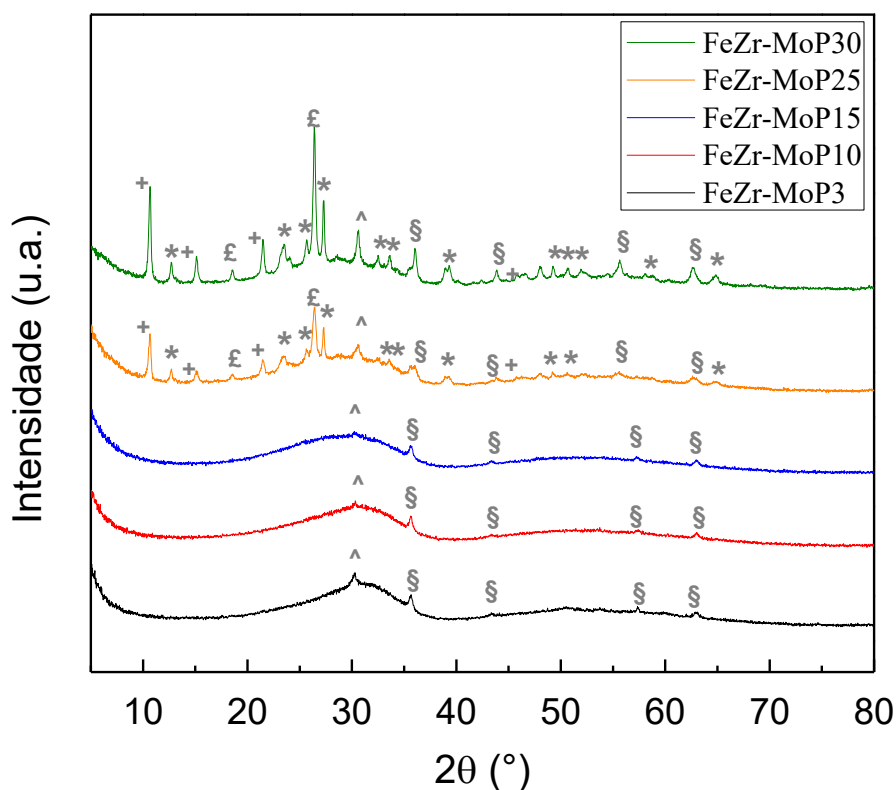


Figura 20: Difratoogramas de MoP em diferentes quantidades de molibdênio suportadas em zircônia magneticamente recuperável. (§ = Fe_3O_4 ; ^ = t- ZrO_2 ; * = MoO_3 ; £ = MoO_2 ; + = MoP)

A Figura 21 mostra os difratogramas de DRX do catalisador não sulfatado e dos catalisadores sulfatados com quantidades nominais de sulfato variando de 3.5, 7.0 e 10.0% em massa. Além dos picos de difração atribuídos ao óxido Fe_3O_4 e ZrO_2 , a presença de picos de difração atribuídos aos óxidos de molibdênio (MoO_2 e MoO_3) também são detectados nos difratogramas dos catalisadores sulfatados. Também se observou maior intensidade dos picos de difração, atribuídos à cristalização de óxidos de molibdênio, no difratograma de DRX do catalisador, contendo 10.0% em massa de sulfato, sugerindo que a presença de quantidades elevadas destes ânions é danosa para a estrutura cristalina de MoP. Portanto, considerou-se 7.0% em massa de sulfato.

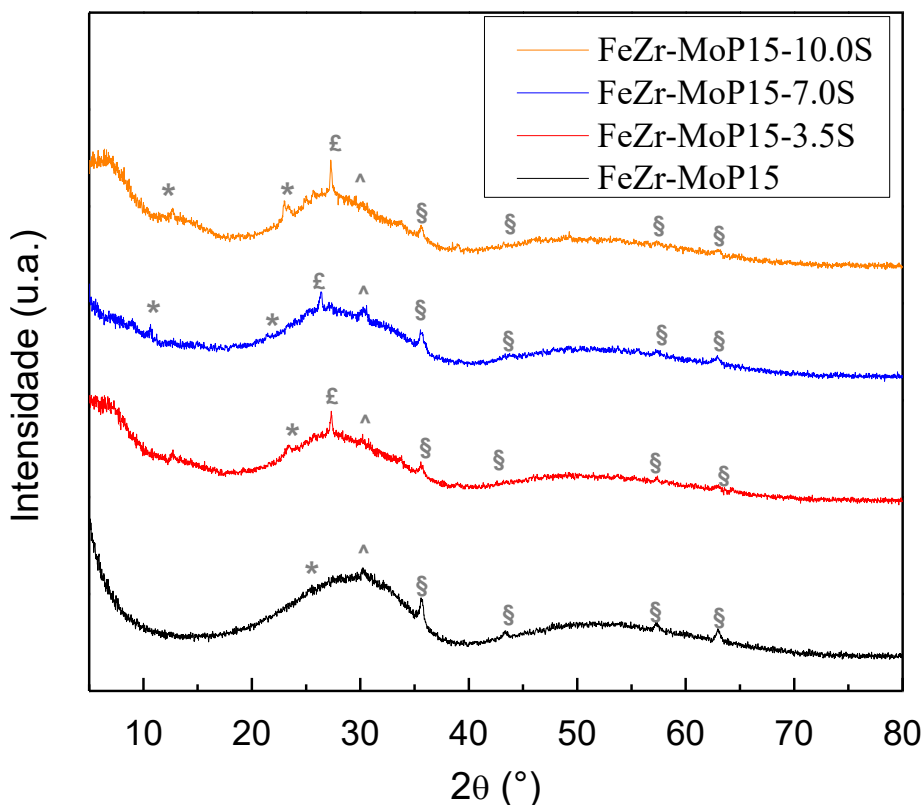


Figura 21: Difratogramas do catalisador não sulfatado e sulfatados com diferentes quantidades de sulfato. (§ = Fe_3O_4 ; ^ = $t\text{-ZrO}_2$; * = MoO_3 ; £ = MoO_2 ; + = MoP).

4.2.1.2 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A verificação da quantidade total de ferro, zircônio, molibdênio e sulfato nos materiais não sulfatados e sulfatados, foi determinada usando as técnicas de FRX (Fluorescência de raios X) e ICP-OES. Os valores correspondentes estão apresentados na Tabela 10. O método utilizado para imobilizar o ácido molibdofosfórico em fase ativa sobre a zircônia magneticamente recuperável, foi considerada eficiente, pois os valores experimentais do teor de molibdênio se aproximam significativamente dos valores nominais. Além disso, o processo de sulfatação também foi considerado eficiente para sulfatar a zircônia magneticamente recuperável, através da

comparação entre os valores experimentais e nominais do teor de sulfato nas amostras sulfatadas.

Tabela 10: Fração mássica nominal e experimental do ferro, zircônio, molibdênio, e sulfato nos catalisadores

Catalisador	Fe (m/m%)		Zr (m/m%)		Mo (m/m%)		SO ₄ ²⁻ (m/m%)	
	Nom.	Exp. ^A	Nom.	Exp. ^A	Nom.	Exp. ^A	Nom.	Exp. ^B
MoP3	13.0	11.6	57.0	56.1	3.0	2.9	---	---
MoP10	12.0	11.8	51.0	48.9	10.0	9.8	---	---
MoP15	8.5	8.2	35.5	34.8	15.0	14.7	---	---
MoP25	8.0	7.1	35.0	33.9	25.0	23.4	---	---
MoP30	6.9	7.3	30.0	29.5	30.0	34.4	---	---
MoP15-3.5S	8.5	8.2	35.5	34.7	15.0	14.1	3.5	4.0
MoP15-7.0S	8.5	8.0	35.5	34.8	15.0	14.6	7.0	7.2
MoP15-10.0S	8.5	8.8	35.5	36.2	15.0	14.9	10.0	9.6
MoP15-7.0S^C	8.5	8.2	35.5	35.2	15.0	14.8	7.0	6.5

^A Obtido por ICP-OES; ^B Obtido por XRF através dos valores do enxofre.

4.2.2 Caracterização das propriedades ácidas

4.2.2.1 Dessorção programada a temperatura usando amônia como molécula sonda (TPD-NH₃)

A fim de determinar as propriedades ácidas, presentes em cada um desses catalisadores, procedemos seguindo os estudos de Temperatura Programada de Dessorção de Amônia (TPD-NH₃). A dessorção de uma temperatura programada de uma base previamente adsorvida, é uma técnica usada para avaliar a densidade e força de sítios ácidos de um sólido. Esta técnica utiliza a capacidade de adsorção até a saturação de uma base (neste caso NH₃) pelo

sólido, que com um aumento progressivo e controlado da temperatura, é dessorvido. Durante este estágio, a quantidade de base dessorvida pelo sólido, arrastada por um gás inerte (He), foi determinada. A quantidade de amônia adsorvida pelas amostras foi estudada em função da temperatura e da integração da área sob a curva correspondente à quantidade de amônio adsorvida e, conseqüentemente, é igual a todos os sítios ácidos da amostra.²⁴⁷

A partir das curvas TPD-NH₃, figura 22, é possível verificar que o catalisador não sulfatado apresentou apenas um amplo pico de dessorção centrado em 208 °C, atribuído à presença de sítios ácidos fracos e moderados. Além disso os catalisadores sulfatados, contendo 3.5 % e 10 % em massa de sulfatados, também apresentaram apenas este pico de dessorção com o evento terminando em temperaturas mais elevadas. Isto sugere a presença de uma maior quantidade de sítios ácidos moderados. Por outro lado, a curva de dessorção do catalisador sulfatado contendo 7.0 % em peso, apresentou dois eventos de dessorção distintos, nos quais o primeiro é atribuído à presença de locais ácidos fracos e moderados, e o segundo, centrado em 424 °C, atribuído à presença de sítios ácidos fortes.

A integração destas curvas produziu a quantidade total de sítios ácidos, em que o catalisador não sulfatado possui 413 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e os catalisadores sulfatados, com uma quantidade sulfatada de 3.5, 7.0 e 10.0% em massa, apresentaram 831, 1210 e 667 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente.

²⁴⁷ JORGE, E.Y.C. Synthesis and Characterization of Micro-and Mesoporous Materials for Catalytic Biomass Upgrading. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar 2019. Tese de Doutorado, 161 p.

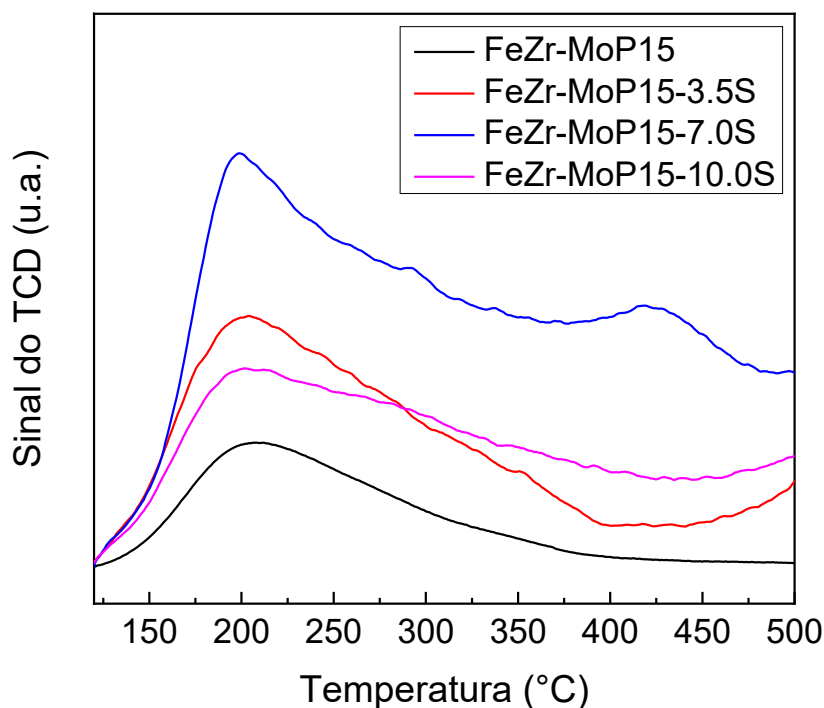


Figura 22: TPD-NH₃ para catalisador não sulfatado e sulfatados com diferentes quantidades de sulfato.

4.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-pyr)

Uma vez que os sítios ácidos foram quantificados, sua natureza foi determinada por FTIR com piridina. Esta técnica espectroscópica oferece uma maneira conveniente de distinguir os sítios do tipo Brønsted e Lewis. Quando uma molécula entra em contato com uma superfície sólida, a formação de complexos de adsorção permite com que algumas bandas específicas se desloquem, proporcionando vários tipos de informação. Entre estas moléculas, está a piridina, que é amplamente usada para determinar a natureza dos sítios ácidos de um sólido devido os modos de vibração do anel serem muito sensíveis ao meio ambiente, o que permite a diferenciação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Quando a piridina é absorvida sobre uma superfície sólida ácida, ela pode interagir de três maneiras diferentes: (1) se o sítio ácido for do tipo Lewis, um complexo de coordenação será formado, enquanto que se o local for do tipo Brønsted, (2) o íon piridínico é formado pela protonação da piridina por sítios ácidos fortes ou (3) a piridina interage com sítios ácidos fracos através da ligação de hidrogênio.¹⁷

A natureza dos sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted) presentes nas amostras não sulfatada e sulfatadas contendo 7.0% em massa, está representada na Figura 23. O espectro do catalisador não sulfatado é compreendido por uma banda larga na faixa de 1460 a 1610 cm^{-1} , resultado da sobreposição das bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, onde a baixa intensidade do tipo de acidez sugere sua presença em baixa quantidade.²⁴⁸

Conforme relatado na literatura sobre os catalisadores à base de ácido molibdofosfórico, apenas os sítios ácidos de Brønsted são esperados.^{249,250,251} Neste contexto, propõe-se que a presença do sítio ácido de Lewis no catalisador não sulfatado se deve à presença de zircônia hidratada. Por outro lado, o espectro do catalisador sulfatado é constituído por bandas bem definidas atribuídas à presença de sítio ácido de Lewis em 1465 cm^{-1} , além de apresentar bandas características dos locais de ácido de Brønsted localizados na faixa de 1503 e 1571 cm^{-1} .²⁵²

²⁴⁸ FERENC, L.; VALYON, J.; J.ENGELHARDT; MIZUKAMI, F. “Characterization and catalytic properties of sulfated $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ” *Journal of Catalysis*, 160, 279-289, 1996.

²⁴⁹ KOZHEVNIKOV, I. V. “Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids” *Applied Catalysis A: General* 256, 3-18, 2003.

²⁵⁰ JANIK, M. J., BARDIN, B. B., DAVIS, R. J., NEUROCK, M. “A Quantum Chemical Study of the Decomposition of Keggin-Structured Heteropolyacids” *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4170-4178, 2006.

²⁵¹ ZHENG, A., HUANG, S. J., LIU, S. B., DENG, F. “Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state ^{31}P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules” *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 14889-14901, 2011.

²⁵² SONG, S., WU, G., DAI, W., GUAN, N., LI, L. “Al-free Fe-beta as a robust catalyst for the selective reduction of nitric oxide by ammonia” *Catalysis Science & Technology* 6, 8325-8335, 2016.

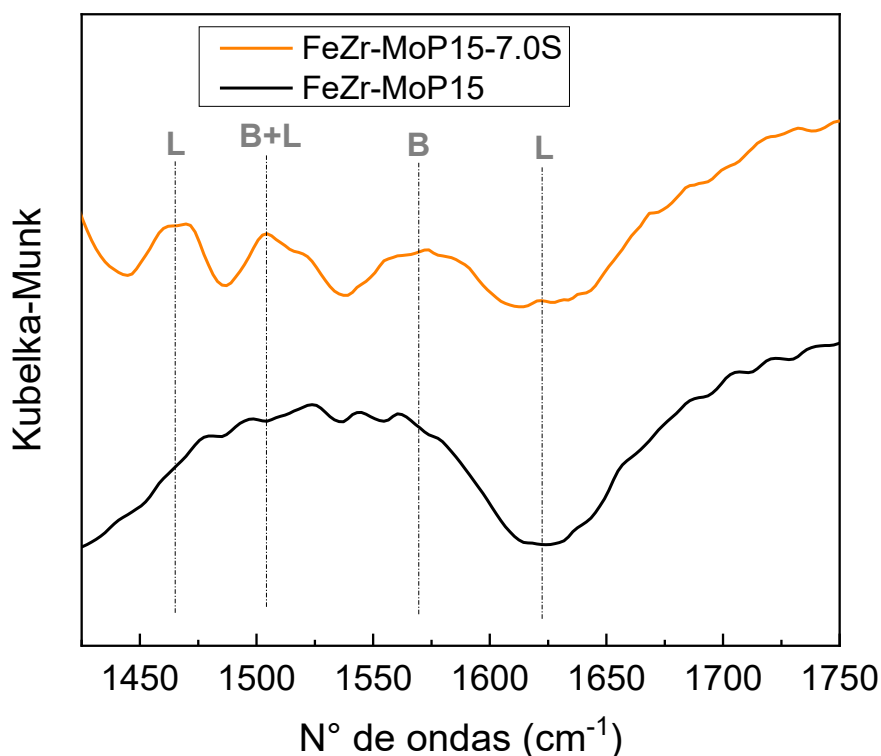


Figura 23: FTIR-pyr do catalisador não sulfatado e sulfatado com 7.0% em massa de sulfato.

4.2.3 Caracterização morfológica

4.2.3.1 Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P

Considerando as mudanças substanciais que o processo de sulfatação causou à acidez do catalisador, é importante confirmar que não houve alterações na estrutura de Keggin do ácido molibdofosfórico empregando-se a ressonância magnética nuclear do ^{31}P . Os espectros do ácido 12-molibdofosfórico e do catalisador sulfatado preparados sem suporte magnético, são apresentados na figura 24. É de conhecimento geral que o desvio químico no RMN ^{31}P depende de vários fatores, como o número de hidratação, interações com o suporte,

presença de metais e entre outros.^{253,254} O espectro de MoP mostra um sinal característico bem definido em -3,69 ppm.⁸⁸ Porém, o espectro do catalisador sulfatado aponta o mesmo sinal agudo em -3,69 ppm, indicando a presença de MoP com estrutura não alterada e sem interação com o suporte, além de sinais amplos adicionais centrados em -8,4 ppm e -23,7 ppm; o primeiro sinal, figura 24a, foi atribuído à presença do fósforo na estrutura de Keggin de MoP, que interage fortemente com a zircônia, enquanto que o sinal amplo centrado em -23,7 ppm, foi anteriormente atribuído ao fósforo (P-OH) na unidade de Keggin, figura 24b.^{255,256} A ausência de sinais agudos em torno de -30 ppm, atribuídos ao fósforo em óxidos de fósforo, é outro indicativo da integridade da estrutura de Keggin após a sulfatação.

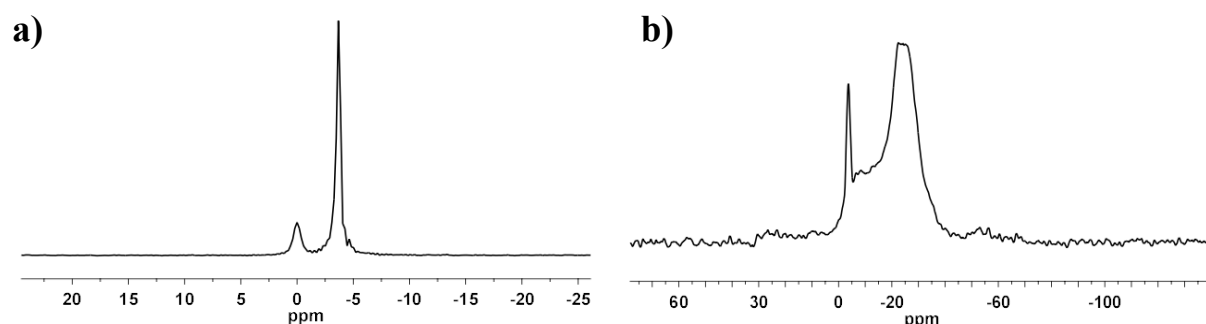


Figura 24: Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P de a) ácido molibdofosfórico e b) catalisador sulfatado utilizando ácido fosfórico como padrão interno.

²⁵³ KRAWIETZ, T. R., LIN, P., LOTTERHOS, K. E., TORRES, P. D., BARICH, D. H., CLEARFIELD, A., HAW J. F. “Solid phosphoric acid catalyst: A multinuclear NMR and theoretical study” *Journal of the American Chemical Society*, 120, 8502-8511, 1998.

²⁵⁴ PASCUAL-BORRÁS, M., LÓPEZ, X., POBLET, J.M. “Accurate calculation of ^{31}P NMR Chemical shifts in polyoxometalates” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 8723-8731, 2015.

²⁵⁵ DEVASSY, B.M., LEFEBVRE, F., HALLIGUDI, S.B. “Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes” *Journal of Catalysis*, 231(1), 1-10, 2005.

²⁵⁶ DEVASSY, B.M., LEFEBVRE, F., BÖHRINGER, W., FLETCHER, J., HALLIGUDI, S.B. “Synthesis of linear alkyl benzenes over zirconia-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236(1-2), 162-167, 2005.

4.2.3.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).

Pela análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), foi possível determinar as diferentes espécies de íons metálicos presentes nos catalisadores. O XPS é o método de caracterização de superfície mais utilizado na determinação qualitativa e quantitativa de todos os elementos presentes na amostra. Especificamente, fornece informações sobre a composição atômica da amostra, e permite conhecer a estrutura e o grau de oxidação dos compostos examinados. A base teórica da técnica se fundamenta no efeito fotoelétrico, segundo o qual, quando uma amostra é irradiada com fótons de maior energia que a ligação dos elétrons dos átomos, os elétrons deixam a amostra com uma energia cinética igual ao excesso de energia do fóton em relação à energia de ligação supracitada. Cada elemento dá origem a um único espectro, de modo que os picos espectrais de uma mistura correspondam aproximadamente à soma dos picos individuais de cada um dos componentes.²⁴⁷

Os catalisadores não-sulfatado e sulfatados foram caracterizados utilizando-se a técnica de XPS para avaliar as diferentes espécies de molibdênio e zircônio formadas em função do processo de sulfatação.

O espectro de XPS, figura 25, no nível do núcleo do Zr3d do catalisador não sulfatado, mostra a presença de dois picos nas energias de ligação 182.1 e 184.4 eV, que podem ser atribuídos ao acoplamento spin-órbita $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente, do Zr(IV) espécies em ZrO_2 .²⁵⁷ Como esperado, os picos $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ foram perceptivelmente deslocados após a sulfatação do catalisador (182,9 e 185,1 eV, respectivamente), sugerindo que os íons Zr(IV) são ligados a espécies mais atraentes por elétrons, e evidencia que o processo de sulfatação do suporte de zircônia foi bem sucedido; os valores de energia de ligação dos picos

²⁵⁷ ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L. "XPS characterization of sulphated zirconia catalysts: The role of iron" *Surface and Interface Analysis*, 30, 77-80, 2000.

$3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ estão em concordância com os relatos para a zircônia sulfatada.^{257,258,259,260}

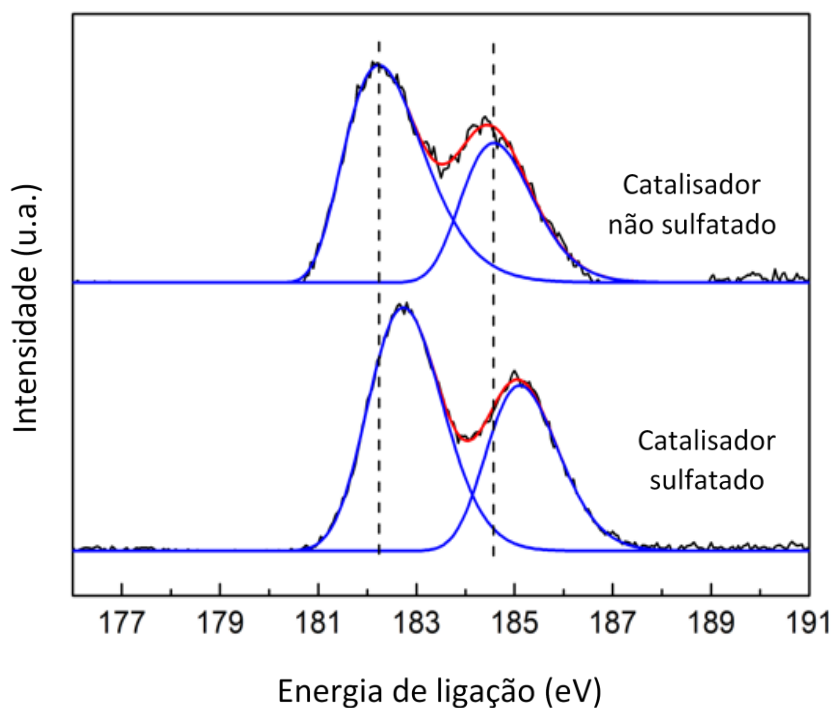


Figura 25: Espectros XPS do Zr3d do catalisador não sulfatado e sulfatado.

Quanto ao espectro de XPS do nível do núcleo Mo3d para o catalisador não sulfatado (figura 26), dois picos característicos de Mo^{6+} podem ser observados e relacionados ao acoplamento spin-órbita $3d_{5/2}$ (232,0 eV) e $3d_{3/2}$

²⁵⁸ HINO, M., KURASHIGE, M., MATSUHASHI, H., ARATA, K. "The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis" *Thermochimica*, 441, 35-41, 2006.

²⁵⁹ ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L., SIGNORETTO, M. "Zr(IV) surface chemical state and acid features of sulphated-zirconia samples" *Applied Surface Science*, 136, 213-220, 1998.

²⁶⁰ LIU, N., WANG, X., SHI, L., MENG, X. "Metallic oxide modified sulfated zirconia: An environment friendly solid acid catalyst" *New Journal of Chemistry*, 43, 3625-3632, 2019.

(235.2 eV).^{261,262,263,264} Após o processo de sulfatação, é possível notar que o espectro global de Mo3d apresenta um perfil perceptivelmente diferente quando comparado ao do catalisador não sulfatado: apesar de dois picos ainda estarem claramente presentes, sua simetria mudou consideravelmente, provavelmente devido à presença de componentes adicionais. De fato, a deconvolução dos picos do referido espectro mostra que os Mo(VI) 3d_{5/2} e 3d_{3/2} foram ligeiramente deslocados para 232,5 e 235,3 eV (respectivamente) como o esperado, devido às interações com o grupo de sulfato altamente eletronegativo. Por outro lado, dois picos adicionais a 231,5 e 234,8 eV também estão presentes, e estes foram observados por outro grupo de pesquisa durante o estudo de espécies reduzidas de molibdênio, sendo atribuídas aos componentes Mo 3d_{5/2} e 3d_{3/2}, respectivamente, em estado de valência 5+.

Damyanova *et al.*, por exemplo, observou o pico de Mo(V) 3d_{5/2} a 231,0 eV em catalisadores de MoP suportados por titânia após a redução com hidrogênio, e a mesma espécie também estava presente após reações de oxidação de metanol na energia de ligação 231,1 eV.²⁶¹ O grupo de Ueda também relatou a formação de Mo(V) após o tratamento do ácido molibdofosfórico com piridina, como confirmado pelo pico em 230,3 eV.²⁶² A formação de Mo(V) também foi detectada durante o uso do ácido molibdofosfórico como catalisador de polimerização por Su e colaboradores.²⁶³ Embora a formação de Mo(V) a partir de MoP seja relativamente bem documentada, nenhum dos métodos relatados até agora foram capazes de reduzir o MoP via sulfatação. O grupo de Zhong, no

²⁶¹ DAMYANOVA, S., CUBEIRO, M.L., FIERRO, J.L.G. “Acid-redox properties of titania-supported 12-molybdophosphates for methanol oxidation” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 142(1), 85-100, 1999.

²⁶² LI, W., OSHIHARA, K., UEDA, W. “Catalytic performance for propane selective oxidation and surface properties of 12-molybdophosphoric acid treated with pyridine” *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 357-363, 1999.

²⁶³ CHEN, D., XUE, Z., SU, Z. “A new catalyst of 12-molybdophosphoric acid for cationic polymerization of styrene: activity and mechanism studies” *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 203(1-2), 307-312, 2003.

²⁶⁴ ZHANG, C., CHEN, F., DAI, H., YANG, J., ZHONG, M. “Photocatalytic activity of sulfated Mo-doped TiO₂@fumed SiO₂ composite: A mesoporous structure for methyl orange degradation” *Chemical Engineering Journal*, 225, 695-703, 2013.

entanto, conduziu a síntese de um fotocatalisador mesoporoso Mo dopado com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ usando persulfato de amônio como agente de sulfatação, e notou a formação de espécies Mo(V) pelo aparecimento de picos de Mo $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ a 231.2 e 234.3eV, respectivamente.²⁵⁸

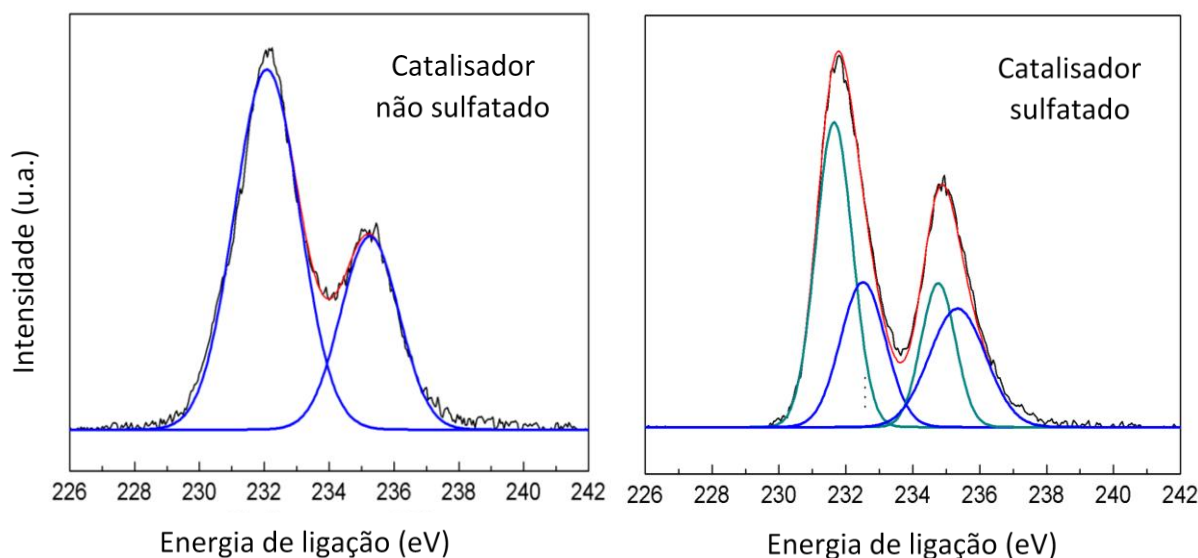


Figura 26: Espectros XPS do Mo3d dos catalisadores não sulfatado e sulfatado.

4.2.3.3 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID).

O comportamento magnético da amostra foi investigado utilizando um sistema de medição de propriedade física (PPMS) equipado com uma unidade magnetométrica.

A fim de monitorar as características magnéticas do suporte e dos catalisadores intermediários, histereses foram registradas a uma temperatura de 5 e 300 K usando a técnica de medição de magnetização. Como mostrado na Figura 27, em 5 K, as curvas de magnetização isotérmica apresentam um comportamento histerético para todas as amostras estudadas, implicando que as nanopartículas magnéticas no sistema estão em um estado magneticamente bloqueado quando

seus superspins são fixados em uma direção favorecida pela partícula de anisotropia magnética. Para as nanopartículas de Fe_3O_4 puro, a magnetização alcança prontamente uma saturação com um valor de aproximadamente $86 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, que está entre os valores para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sim 83 \text{ emu g}^{-1}$) e Fe_3O_4 ($\sim 90 \text{ emug}^{-1}$).²⁶⁵ O tamanho e os efeitos de superfície não desempenham um papel significativo nas propriedades magnéticas do sistema de nanopartículas, pois muitas vezes se manifestam por uma diminuição na magnetização de saturação.^{265,266} Uma tendência semelhante foi observada para o precursor catalítico constituído por hidróxido de zircônio suportado em magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zr}(\text{OH})_4$), e a redução nos valores de magnetização pode ser atribuída à presença da camada de hidróxido de zircônio não magnético/diamagnético, como observado nas imagens TEM.

Para o catalisador MoP15-7.0S, a magnetização é ainda mais reduzida e não satura mesmo quando aplicados campos muito elevados. Isto pode ser explicado por uma diminuição na fração magnética da amostra ou por uma resposta paramagnética do composto adicionado ao sistema de nanopartículas. A 300 K, a histerese é significativamente reduzida, apontando que a maioria das nanopartículas magnéticas entraram (as menores) ou estão prestes a passar para o

²⁶⁵ O’Handley, R.C. “Modern Magnetic Materials, Principles and Applications”, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).

²⁶⁶ PANKHURST, Q.A., POLLARD, R.J. “Fine-particle magnetic oxides” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(45), 8487-8508, 1993.

estado superparamagnético. Em 300 K, todos os sistemas estudados saturam prontamente em campos magnéticos aplicados mais baixos (abaixo de 10 kOe).

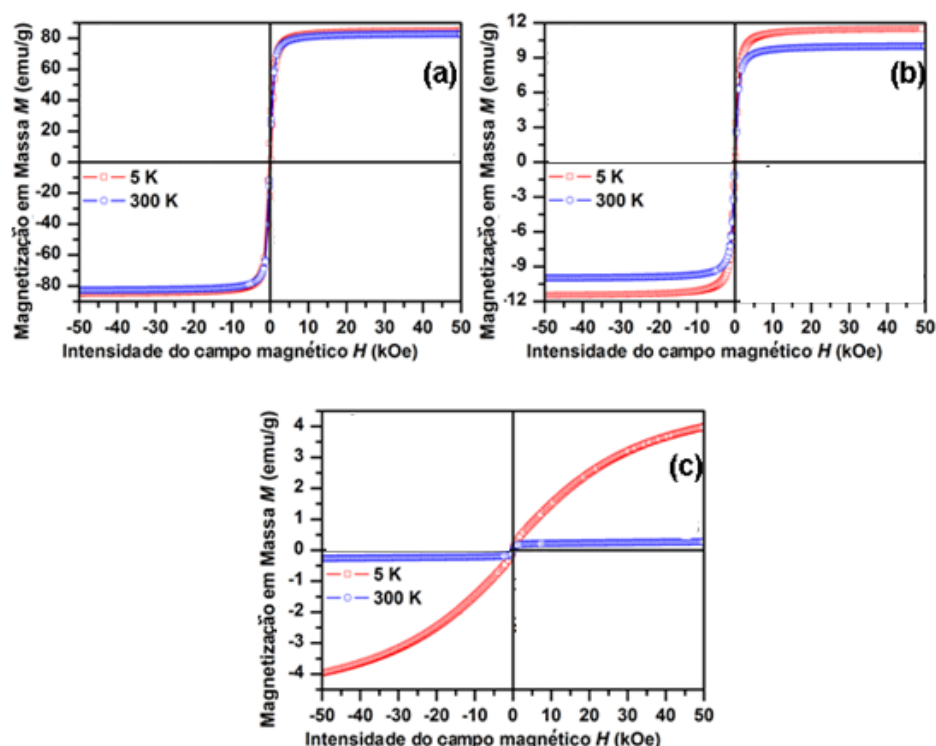


Figura 27: Histerese de (a) Nanopartícula de óxido de ferro, (b) Óxido de ferro@Zr(OH)₄, e (c) catalisador MoP15-7.0S, à temperatura de 5 e 300K.

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

A figura 28a apresenta as análises de microscopia eletrônica de transmissão do suporte de Fe₃O₄ e revela sua constituição por nanopartículas com formato octaédrico e tamanhos variando de 15 a 50 nm, enquanto que nas imagens das nanopartículas magnéticas com hidróxido de zircônio (Fe₃O₄@Zr(OH)₄), figura 28b, mostram aglomerados compostos por nanopartículas de óxido de ferro no núcleo, circundados por pequenas nanopartículas associadas de hidróxido de zircônio com formato quase esférico, formando uma casca observável. Nas imagens do catalisador MoP15 não sulfatado, figura 28c, essa distinção entre nanopartículas de magnetita e zircônia é menos evidente, sendo esta amostra

composta por partículas mais densas no núcleo dos aglomerados circundados por uma camada mais clara, sugerindo um encapsulamento das nanopartículas magnéticas pela fase do ácido zircônia-12-molibdofosfórico. A mesma tendência é observada nas imagens de microscopia do catalisador final MoP15-7.0S, figura 28d, embora alguma porosidade adicional pareça ser perceptível, levando a considerar que o processo de sulfatação não gerou nenhuma mudança significativa na morfologia do sistema catalítico.

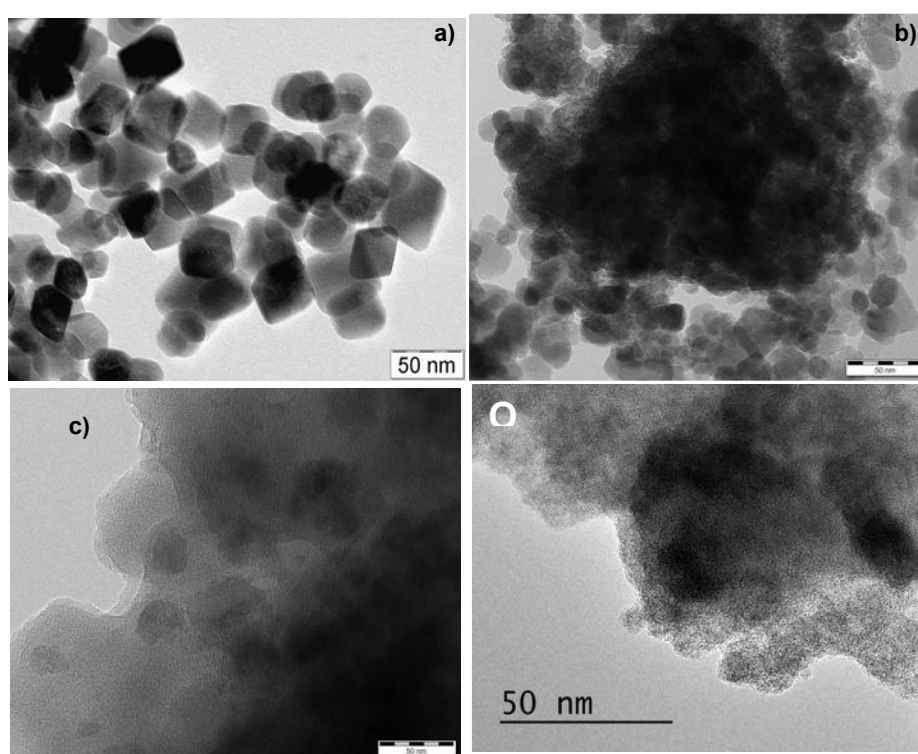


Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do (a) suporte Fe_3O_4 , (b) intermediário $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zr}(\text{OH})_4$, catalisador (c) não sulfatado e (d) sulfatado.

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).

O mapeamento elementar HR-TEM de Fe, Zr, S, Mo e O no catalisador sulfatado MoP15-7.0S, figura 29, mostrou uma boa dispersão dos átomos de zircônio e molibdênio em toda a amostra, indicando que as

nanopartículas de óxido de ferro foram bem incorporadas na camada zircônia-MoP. Além disso, uma boa dispersão do enxofre em todo o aglomerado confirma que o processo de sulfatação foi homogêneo.

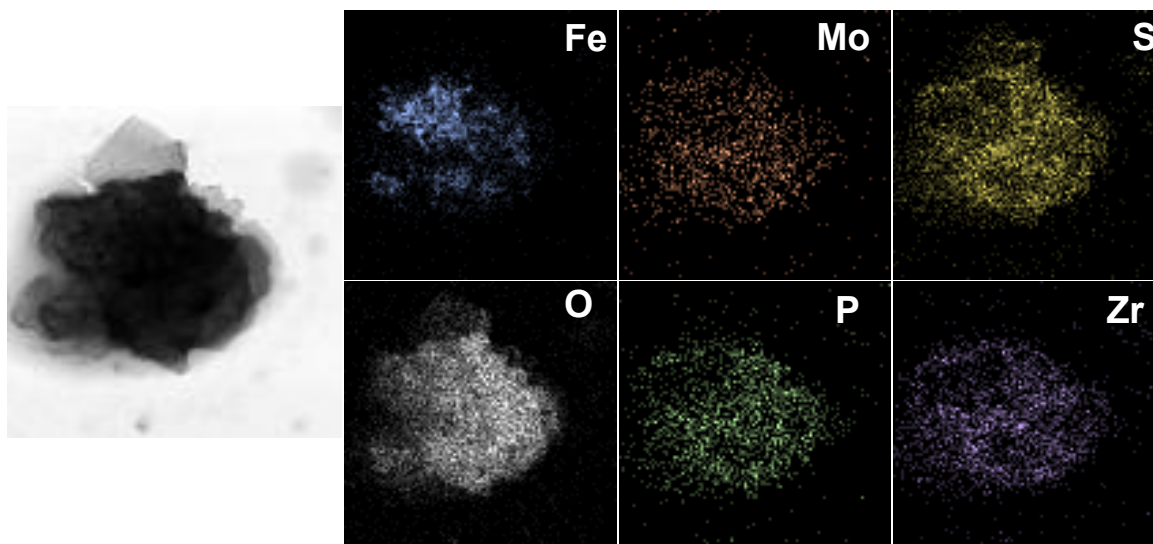


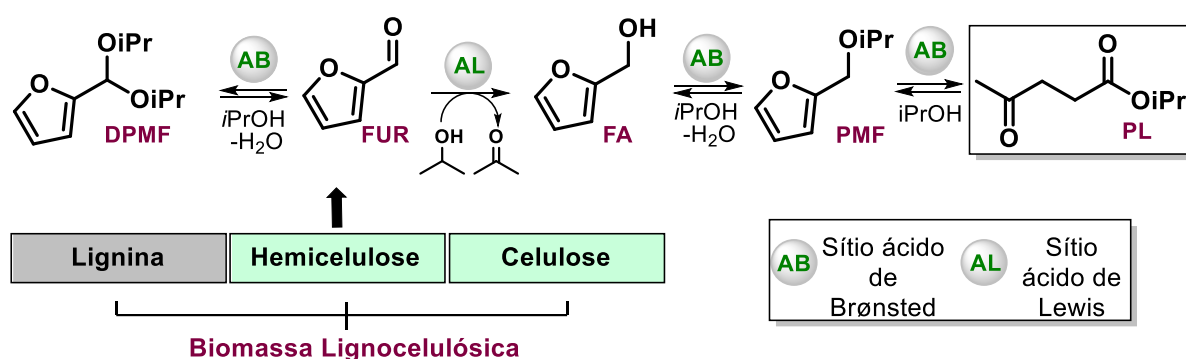
Figura 29: Mapeamento elemental do Fe, Mo, O, S e Zr do catalisador sulfatado MoP15-7.0S.

4.3 Avaliação catalítica

O aprimoramento de compostos derivados da lignocelulose em levulinato de alquila em meio alcoólico, consiste numa série de reações em dominó promovidas pelo efeito cooperativo dos catalisadores de ácido de Lewis e Brønsted. A conversão de furfural (FUR), um derivado da hemicelulose, em levulinato isopropílico (PL) na presença de álcool isopropílico (Esquema 19), é iniciada pela hidrogenação de FUR em álcool furfurílico (FA). Esta transformação requer um ácido de Lewis. O álcool secundário funciona como doador de hidrogênio em um processo conhecido como redução de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV).²⁶⁷

²⁶⁷ WANG, D., ASTRUC, D. “The Golden Age of Transfer Hydrogenation” *Chemical Reviews* 115, 6621-6686, 2015.

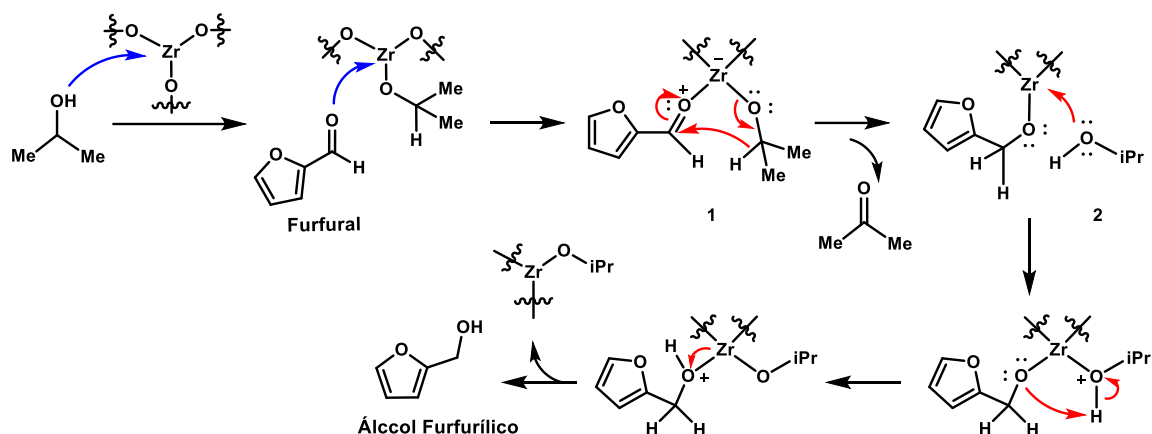
Em seguida, as moléculas de FA passam por uma reação de eterificação, catalisada por um ácido de Brønsted, produzindo 2-(isopropóximetil) furano (PMF) e uma molécula de água. Após a formação da molécula de PMF, a reação prossegue através da abertura do anel, catalisada por um ácido de Brønsted, levando a formação do levulinato de isopropila (PL), o produto final desejado, esquema 19.



Esquema 19: Conversão de compostos derivados da biomassa em levulinato de isopropila e possíveis outros produtos.

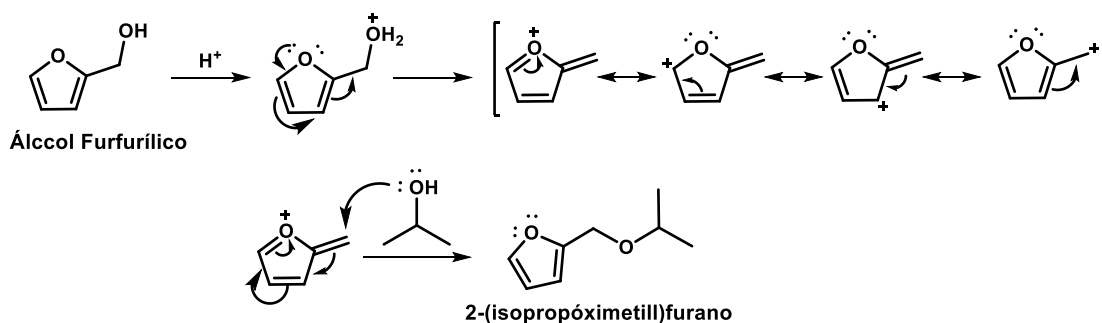
Notavelmente, outras moléculas podem estar presentes na mistura da reação, como por exemplo, o acetal 2-(diisopropoximetil) furano (DPMF), resultado da reação de FA com duas moléculas de álcool isopropila catalisada por ácidos fracos.

A proposta mecanística para esta reação se inicia com o álcool isopropílico coordenado com um sítio de ácido Lewis (zircônia) do catalisador. Então o oxigênio do grupo carbonila do furfural é coordenado para o mesmo sítio ácido, formando o intermediário 1. Subsequentemente, há uma transferência de hidrogênio do álcool isopropílico para o furfural, liberando uma molécula de propanona e formando o intermediário 2. Em seguida, outra molécula de álcool isopropílico é novamente coordenada com o intermediário 3. O oxigênio fora do anel de furano captura um próton do álcool isopropílico, produzindo o álcool furfurílico e regenerando o catalisador novamente, esquema 20.



Esquema 20: Reação de redução do furfural a álcool furfurílico, via Meerwein-Ponndorf-Verley

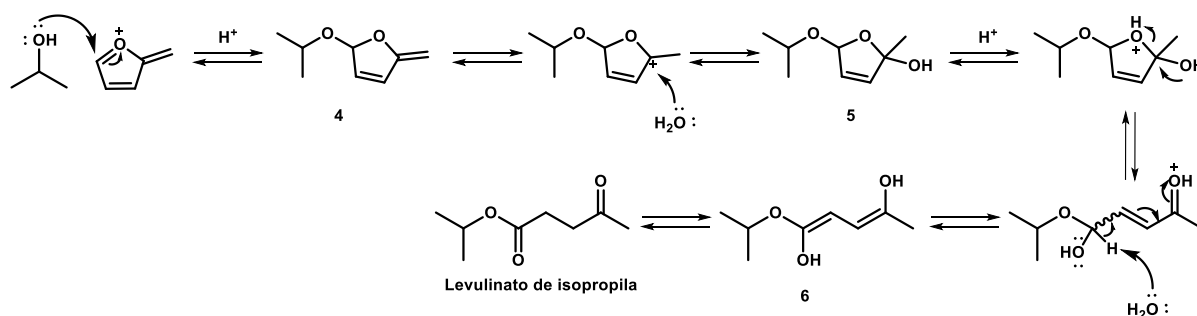
Posteriormente, o álcool furfurílico na presença de um ácido de Brønsted, é protonado liberando uma molécula de água e formando um carbocátion, que é estabilizado por ressonância. Dependendo da estrutura ressonante afetada pelo ataque nucleofílico do álcool isopropílico, o produto será obtido. Se o ataque for à ligação dupla que está fora do anel, então a 2-(isopropóximetil)furano será produzida, esquema 21.



Esquema 21: Formação do éter 2-(isopropóxidometil) furano.

Por outro lado, se o ataque ocorre no carbono 4 do anel furano, então o intermediário 4 é produzido, o qual na presença de ácido de Brønsted sofre uma protonação da ligação dupla e forma um carbocátion terciário, que sofre um ataque nucleofílico da água, gerando o intermediário 5. Este intermediário sofre a protonação do oxigênio do anel, produzindo sua ruptura, levando a formação de um carbocátion acíclico. Subsequentemente, ocorre um ataque nucleofílico de

uma molécula de água e um rearranjo de elétrons dá origem ao intermediário 6 que, através de um balanço ceto-enólico, produz o levulinato de isopropila, esquema 22.



Esquema 22: Formação do levulinato de isopropila.

Antes de iniciar a otimização das reações de conversão do furfural ao levulinato de isopropila (PL), foi realizada uma triagem catalítica utilizando um conjunto catalítico com o objetivo de avaliar a influência de cada componente do catalisador, conforme demonstrado na Tabela 11. Quando a reação foi conduzida na ausência de catalisador (entrada 1), o único produto detectado foi o acetal DPMF. Na presença do suporte magnético (entrada 2), foi detectada uma mistura de PMF e DPMF. Baixas conversões de furfural também foram observadas para as reações realizadas na presença de zircônia hidratada magneticamente recuperável e zircônia (entradas 3 e 4, respectivamente). Entretanto, a reação conduzida com zircônia hidratada levou à formação de uma mistura de PMF e DPMF, enquanto uma baixa seletividade para o produto desejado PL (23%) foi observada na reação realizada na presença de zircônia. A sulfatação da zircônia magneticamente recuperável (entrada 5) resultou em um aumento da seletividade para PL (42%), embora PMF permanecesse como o produto majoritário e a conversão de furfural ainda fosse baixa.

Tabela 11: Triagem Catalítica para a Conversão de Furfural em Levulinato de Isopropila

Entrada ^a	Catalisador	Furfural Conversão ^b (%)	Seletividade (%)		
			PMF	PL	DPMF
1	-	<15	0	0	traços
2	Fe ₃ O ₄	<15	67	0	33
3	Fe ₃ O ₄ @Zr(OH)	24	77	0	23
4	Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂	34	77	23	0
5	Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	45	58	42	0
6	MoP3	94	69	31	0
7	MoP10	88	62	34	4
8	MoP15	75	44	49	7
9	MoP25	66	52	43	5
10	MoP30	56	50	46	4
11	MoP15-3.5S	44	0	84	16
12	MoP15-7.0S	80	14	86	0
13	MoP15-10.0S	81	19	81	0
14 ^c	MoP	26	0	0	100

[a] as reações foram realizadas com 0,34 mmol de furfural em 750 μ L de iPrOH, utilizando 75 mg de catalisador, a 130 °C por 24 h; [b] A conversão e a seletividade foram determinadas por GC-MS; [c] Condições homogêneas utilizando 21,5 mg de ácido 12-molibdofosfórico. PMF = 2-(isopropoximetil)furano; PL = levulinato de isopropila; DPMF = 2-(diisopropoximetil)furano.

Em seguida, a influência da quantidade de MoP foi avaliada nas entradas 6 a 10. Quando a menor quantidade de MoP foi empregada, ou seja, 3% em massa, observou-se uma ótima conversão de furfural (entrada 6, 94%), acompanhada de uma baixa seletividade para PL (31%). Por outro lado, o aumento da quantidade de MoP para 10% em massa levou a uma leve diminuição da conversão de furfural (88%), embora apenas um pequeno aumento na seletividade para PL (34%) tenha sido observado. Surpreendentemente, quando a quantidade de MoP foi aumentada para 15% em massa, observou-se uma redução da conversão de furfural para 75%, acompanhada de um aumento significativo da

seletividade para PL (49%). Com o aumento adicional da quantidade de MoP para 25 e 30% em massa (entradas 11 e 12), verificou-se uma queda acentuada na conversão de furfural (66 e 56%, respectivamente), enquanto a seletividade para PL permaneceu praticamente inalterada (43 e 46%, respectivamente). Essa diminuição na conversão de furfural observada para elevadas quantidades de MoP (25 e 30% em massa) foi atribuída à formação de óxidos de molibdênio, conforme evidenciado pelo difratograma de raio-X desses materiais (Figura 20). Esses óxidos foram formados devido à destruição parcial da estrutura do MoP, reduzindo, conseqüentemente, o número de sítios catalíticos ativos.

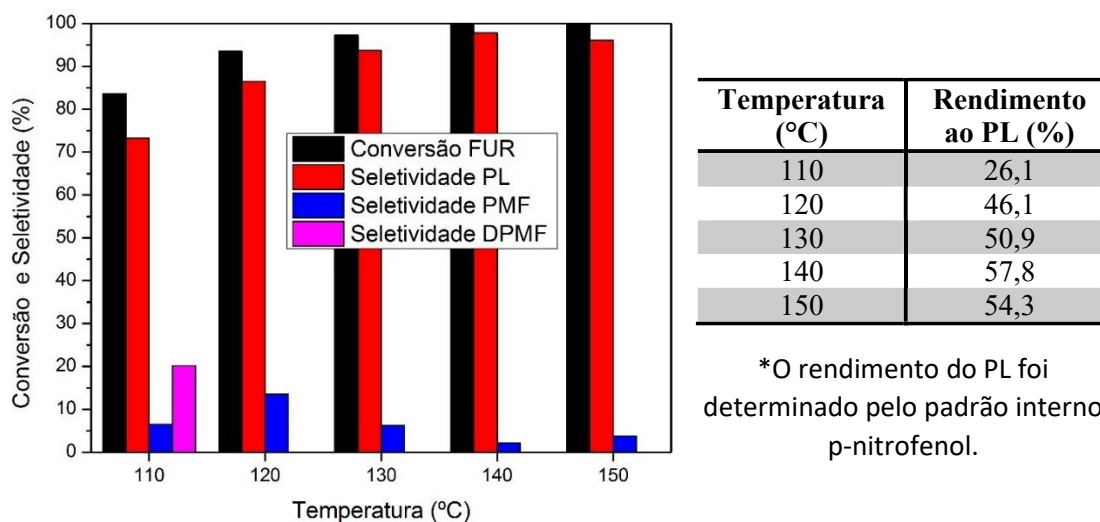
Como esperado, os catalisadores sulfatados apresentaram maiores seletividades para PL em consequência da maior acidez desses materiais, de acordo com as medidas de TPD-NH₃ (Figura 22). Nesse contexto, em concordância com esses resultados, o catalisador mais ativo, considerando tanto a conversão de furfural (80%) quanto a seletividade para PL (86%), foi aquele contendo 7,0% em massa de sulfato (entrada 12).

A reação homogênea utilizando MoP como catalisador (entrada 14) apresentou baixa conversão de furfural e, como esperado, DPMF foi o único produto detectado, uma vez que o catalisador possui apenas sítios ácidos de Brønsted.

Esses resultados obtidos na triagem catalítica foram importantes e permitiram inferir a existência de um efeito cooperativo entre a zircônia sulfatada e o ácido molibdofosfórico suportado, uma vez que as reações realizadas empregando esses componentes separadamente não conduziram a uma condição que combinasse simultaneamente elevada conversão de furfural e alta seletividade para o produto desejado, PL.

Com esses resultados em mente, os parâmetros reacionais para a conversão do furfural, incluindo temperatura, relação molar FUR:IPA, massa do catalisador e atuação da água, foram então investigados e o rendimento de PL foi quantificado por GC-MS utilizando *p*-nitrofenol como padrão interno.

Inicialmente foram estabelecidas reações usando 150 mg do catalisador MoP15-7.0S, 0,34 mmol de furfural e 2,25 mL de IPA por 36 h em diferentes temperaturas (figura 30).



Temperatura (°C)	Rendimento ao PL (%)
110	26,1
120	46,1
130	50,9
140	57,8
150	54,3

*O rendimento do PL foi determinado pelo padrão interno p-nitrofenol.

Figura 30: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência de diferentes temperaturas.

Quando a reação foi realizada a 110 °C, uma boa conversão do furfural foi observada (84 %) tendo uma boa seletividade ao PL (89 %), porém um baixo rendimento (26 %) devido a formação de outros produtos como o éter (PMF) e o acetal (DPMF), com seletividades de 6 e 20 %, respectivamente; o aumento da temperatura para 120 °C fez com que a conversão aumentasse (93 %), mas uma pequena diminuição na seletividade foi perceptível ao PL (83 %) com um aumento gradual do rendimento (46 %). O aquecimento adicional do sistema de reação para 130 °C foi suficiente para alcançar uma conversão ligeiramente maior do furfural (97 %) com 89 % de seletividade e 51 % de rendimento ao PL. Na temperatura de 140 °C foi obtido a melhor conversão do furfural (100 %), melhor seletividade e rendimento ao PL de 94 % e 58 %, respectivamente, além do acompanhamento de menor seletividade ao éter. Por fim um aumento na temperatura para 150 °C, levou a uma diminuição na seletividade (96 %) e rendimento (54 %) ao PL, mantendo a conversão de furfural (100 %). Portanto, a

temperatura escolhida foi de 140 °C. Determinada a temperatura, a concentração do meio reacional foi avaliada.

É importante destacar que a diferença entre a seletividade e o rendimento ao PL está associada a formação de subprodutos como polimerização do furfural ou compostos carbonáceos sólidos, que frequentemente ocorre em ambientes ácidos, não sendo detectados por GC-MS.

A próxima avaliação, a quantidade do furfural foi mantida a 0,34 mmol e o volume de 2-propanol (IPA) foi variado na reação a 140 °C com 150 mg de catalisador, figura 31. A utilização de um meio reacional com uma razão molar FUR:IPA de 1:30 (isto é 750 µL de IPA) conduziu a uma elevada conversão ao furfural (99 %) e seletividade a PL (99 %), porém rendimento moderado (46 %). A seletividade, assim como ocorreu em toda otimização, ao PMF foi baixa (1 %). A relação molar FUR:IPA para 1:60 (isto é 1,5 ml de IPA) elevou a conversão do furfural a 100 %, mantendo a seletividade ao PL (99 %), e um crescimento significativo do rendimento (69 %). As próximas razões molares, 1:90 (2,25 ml), 1:120 (3,0 ml), 1:150 (3,75 ml) e 1:180 (4,5 ml) praticamente mantiveram-se com conversão do furfural em aproximadamente 100 %, com pequena queda de seletividade ao PL a partir da razão 1:90. Porém, ocorreu um aumento do rendimento ao PL ao máximo na razão 1:150, com 74 %. Portanto, a escolha da concentração do meio foi de 1:150, ou seja, 3,75 ml. A seletividade ao PMF foi baixa em praticamente todas as otimizações, sendo obtido a melhor na concentração 1:180 com 3 %.

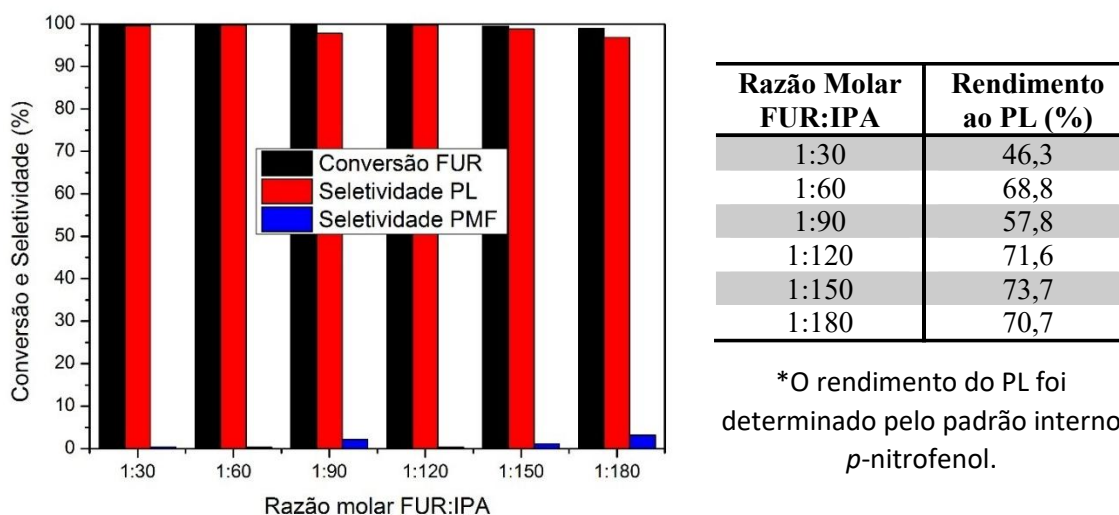


Figura 31: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência de diferentes razões molares FUR:IPA.

Determinada a temperatura e a razão molar, a influência da massa do catalisador foi avaliada, figura 32. Quando a reação foi realizada na presença de 75 mg do catalisador, observou-se uma ótima conversão do furfural (93 %), com seletividade de 96 % e rendimento de 66 % ao PL com PMF em baixa seletividade (4 %). O aumento da carga do catalisador para 100, 125, 150 e 175 mg proporcionou uma pequena variação na conversão do furfural, de 96 a 99 %. Quanto ao rendimento, obteve-se o melhor resultado utilizando 150 mg do catalisador, com 74 %, porém com 100 mg obteve-se 71%, considerado pouca diferença de rendimento para 50 mg de catalisador. A seletividade ao PMF foi diminuindo gradualmente até em 1,8 % com 175 mg de catalisador. A massa escolhida nesta otimização foi de 100 mg. Realizado estas otimizações, ficou definido que a escala da reação é 100 mg do catalisador MoP15-7.0S, 0,34 mmol de furfural e 3,75 mL de IPA por 36 h à 140 °C.

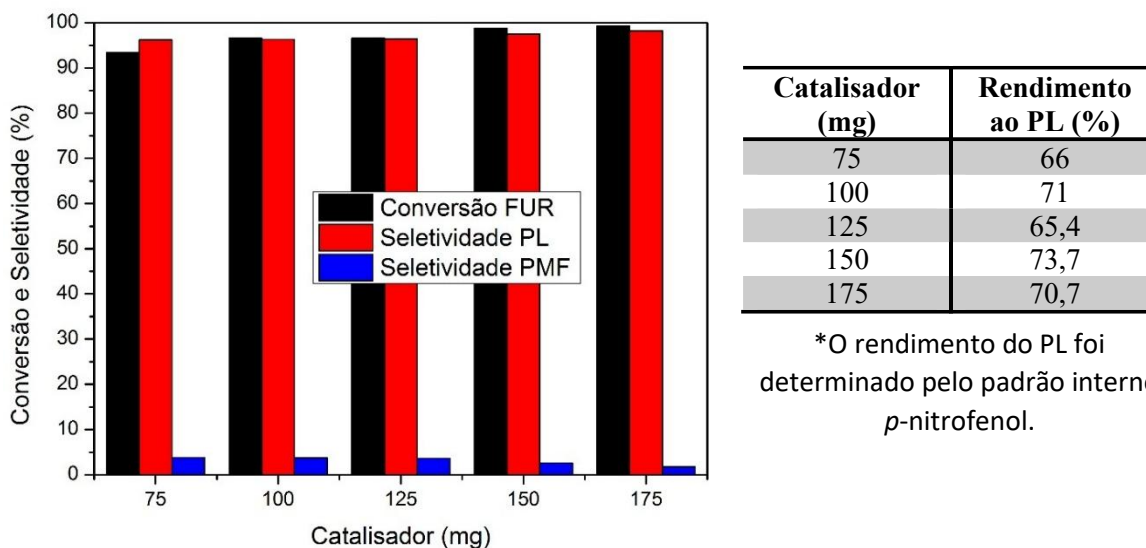


Figura 32: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência de diferentes massas do catalisador.

Terminado a otimização reacional, segue-se a análise da influência da água na reação, figura 33. Discutido anteriormente, a água influencia de forma negativa na reação com furfural devido a reações secundárias como resinificação, condensação e fragmentação.

De fato, com a adição de 1% (V/V), ou seja, 37,5 μ L, houve um efeito deletério para a reação de valorização do furfural com uma diminuição da conversão do furfural em 89 % e menor rendimento ao PL (50 %). A seletividade ao PMF acontece em torno de 10 %, aumentando para 5 % (V/V), isto é, em 187,5 μ L a água influencia mais negativamente na conversão para 69 %, e o rendimento tem uma queda brusca para 13 %, sem a formação do PMF. Por fim, com a adição de 10 e 15 %, a conversão ocorre em torno de 62 e 56 %, respectivamente. O rendimento ao PL acontece em torno de 1,5 e 1,1% respectivamente. Apesar da seletividade ao PL ser em 100%, através do rendimento é possível verificar que reações secundárias estão ocorrendo, mais precisamente a formação de huminas, depositadas nas paredes do tubo reacional.

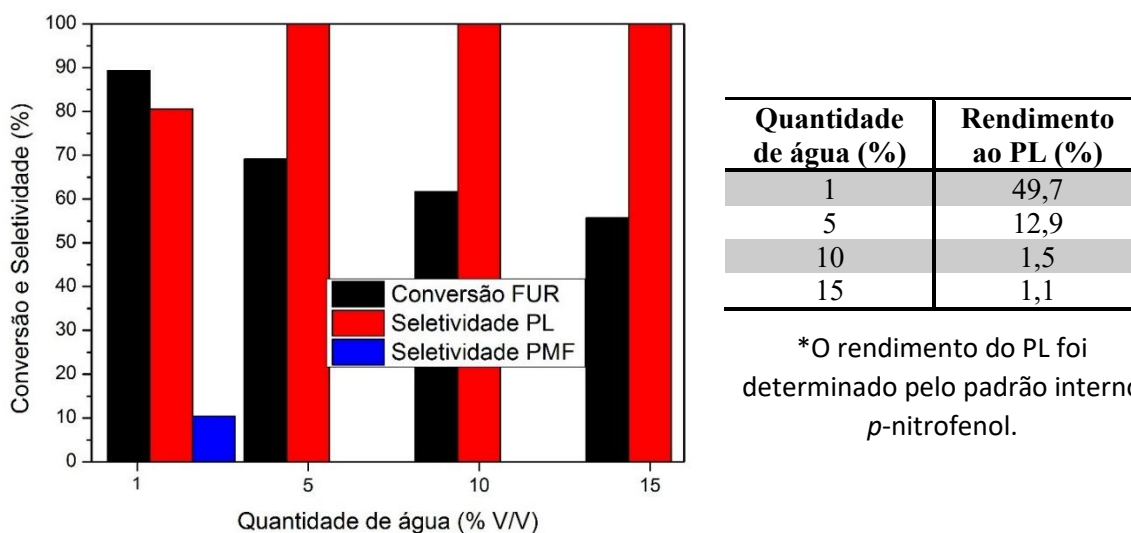


Figura 33: Avaliação reacional na conversão do furfural sobre influência da água.

A conversão de furfural e seletividades ao PL, PMF e PDMF foram avaliados em função do tempo de reação, figura 34. Na primeira hora de reação, observou-se uma conversão de 61 % de furfural, sendo o acetal DPMF o único produto formado. À medida que o tempo de reação prosseguiu (3 horas), houve um pouco aumento de conversão do furfural (63 %) com uma queda de seletividade ao acetal (75 %), porém formando o PL e PMF com seletividade 39,9 e 20,3 %. O rendimento ao PL foi de 2 %. A partir das 15 horas, não há formação do acetal DPMF e a seletividade ao PMF decai gradualmente até atingir uma menor seletividade (2 %) em 30 horas. A conversão do furfural aumenta para 81 % com seletividade ao PL de 93 %. Porém, o rendimento alcança um pouco mais de 32 %. Para outros valores de tempo, a conversão do furfural aumenta até atingir 97 % em 30 horas com seletividade (93 %) e rendimento de 66 %.

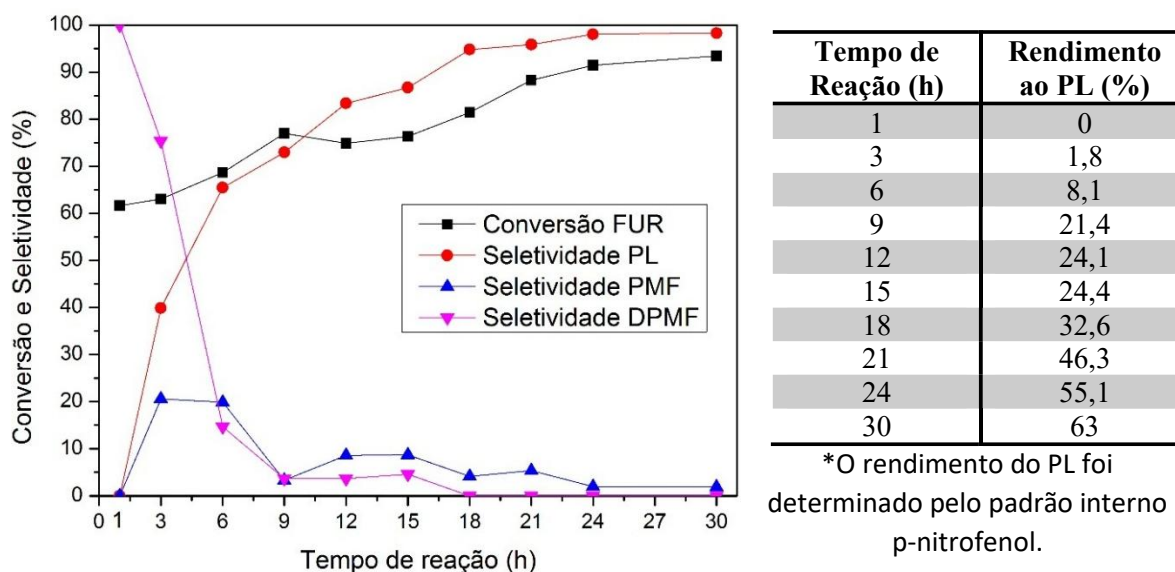


Figura 34: Avaliação da conversão do furfural e seletividade, rendimento ao PL com o tempo.

A estabilidade do catalisador foi investigada por meio de experimentos de reutilização conduzidos sob as condições otimizadas de reação. Após cada ciclo, o material foi recuperado por um imã, lavado com etanol, seco a 100 °C por 12 horas e empregado diretamente em uma nova reação. Na conversão de furfural, o catalisador manteve atividade significativa ao longo de cinco ciclos consecutivos, apresentando uma diminuição gradual do rendimento de PL de 71% para 54%. Esses resultados evidenciam a boa estabilidade operacional do sistema MoP15-7.0S e sua capacidade de preservar parte expressiva dos sítios ativos após sucessivas reutilizações. A perda moderada de desempenho observada após o quinto ciclo pode estar associada ao acúmulo de huminas e outras espécies oligoméricas sobre a superfície do catalisador, reduzindo a acessibilidade aos sítios catalíticos.

Para avaliar a possibilidade de regeneração do catalisador após o quinto ciclo, o material utilizado foi submetido a tratamento térmico em atmosfera de ar a 300 °C por 3 h. Após esse procedimento, observou-se recuperação substancial da atividade catalítica, alcançando rendimentos de PL de 65 e 62%, respectivamente, no sexto e sétimo ciclo reacional. Esses resultados indicam que

a desativação é predominantemente causada pela deposição superficial de espécies carbonáceas, podendo ser parcialmente revertida por tratamento térmico.

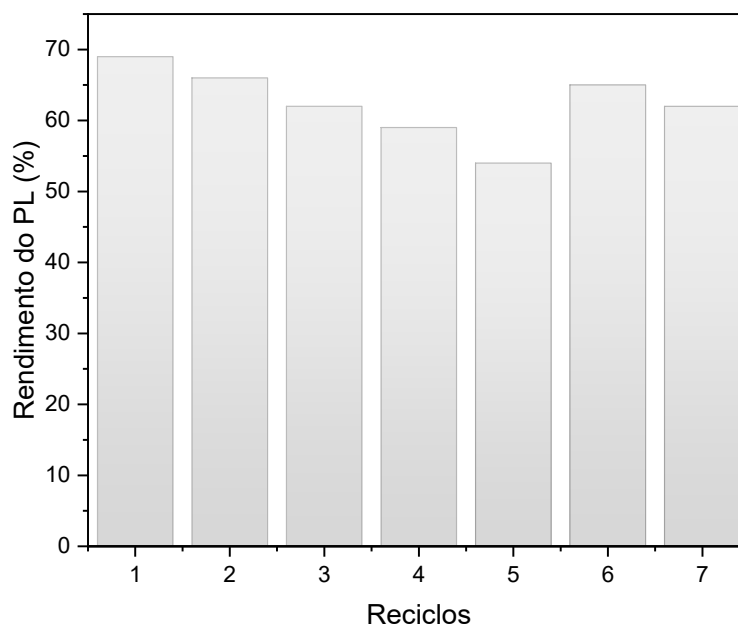


Figura 35: Reciclabilidade do catalisador na conversão do furfural a levulinato de isopropila.

5. Procedimento Experimental

5.1 Síntese do catalisador

Todos os solventes foram secos antes do uso e os reagentes foram adquiridos com a mais alta qualidade comercial. As vidrarias e as barras magnéticas utilizadas nas reações foram tratadas e lavadas com água régia.

5.1.1 Síntese das nanopartículas magnéticas Fe₃O₄ octaédricas.

A síntese das nanopartículas octaédricas de magnetita (Fe₃O₄) foi realizada utilizando a adaptação do procedimento solvotérmico descrito por Liu et al.²⁶⁸ Quatro gramas de carbonato de sódio e 2,7 gramas de cloreto de ferro (III) hexahidratado foram dissolvidos em 50 mL de etilenoglicol sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL e tratada hidrotérmicamente a 200 °C durante 8 h. O precipitado preto foi separado magneticamente, lavado e depois armazenado em água destilada, figura 36.

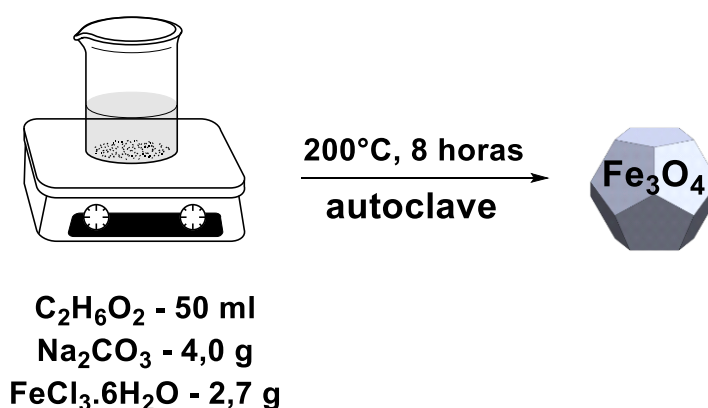


Figura 36: Síntese das nanopartículas magnéticas.

5.1.2 Síntese do suporte magneticamente recuperável.

O hidróxido de zircônio suportado na magnetita, Fe₃O₄@Zr(OH)₄, foi preparado seguindo o procedimento descrito por Hernández-Cortez et al.²⁴⁶ Para isso, as nanopartículas octaédricas Fe₃O₄ (1,0 grama) foram suspensas em 200 mL de água destilada e 11,6 gramas de oxicloreto de zircônio (IV) octahidratado foi adicionado a esta suspensão sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, 22 mL de solução de hidróxido de amônio (28 %) sobre suspensão de

²⁶⁸ LIU, J., SUN, Z., DENG, Y., ZOU, Y., LI, C., GUO, X., XIONG, L., GAO, Y., LI, F., ZHAO, D. "Highly Water-Dispersible Biocompatible Magnetite Particles with Low Cytotoxicity Stabilized by Citrate Groups" *Angewandte Chemie* 48, 5875-5879, 2009.

magnetita e mantendo-se sob agitação durante 1 h. O sólido cinzento foi isolado magneticamente, lavado com água destilada e seco a 70 °C durante 12 h. Após esta etapa, foi macerado por um pistilo posicionado na estufa em 130 °C por 12 horas, figura 37.

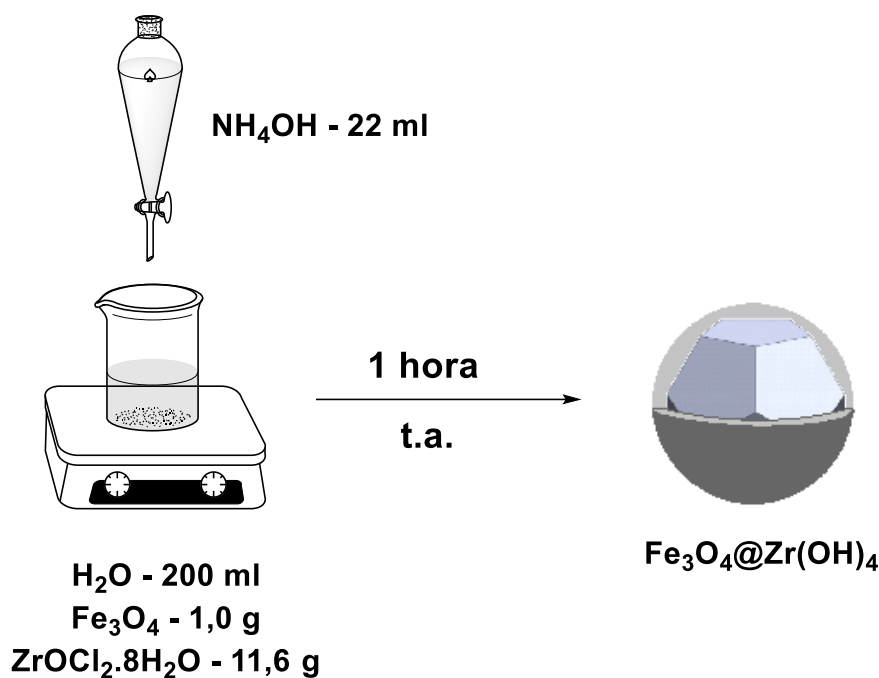


Figura 37: Síntese do suporte magneticamente recuperável.

5.1.3 Síntese do Ácido Molibdofosfórico suportado em Fe₃O₄@Zr(OH)₄.

Continuando o procedimento por Hernández-Cortez et al.²⁴⁶, a amostra de Fe₃O₄@Zr(OH)₄ foi adicionada a uma solução de etanol de 2,5 x 10⁻³ mol.L⁻¹ contendo ácido molibdofosfórico (H₃PMo₁₂O₄₀), seguida de agitação magnética à temperatura ambiente durante 1 h. Em seguida, o etanol foi evaporado a 50 °C utilizando um rotaevaporador, sendo seco em uma estufa à 100 °C por 12 horas. O pó obtido foi calcinado a 400 °C durante 4 h. Estes sólidos serão referidos a MoPx, onde x é a fração mássica entre MoP e Fe₃O₄@Zr(OH)₄ (x = 3, 10, 15, 25 e 30), figura 38.

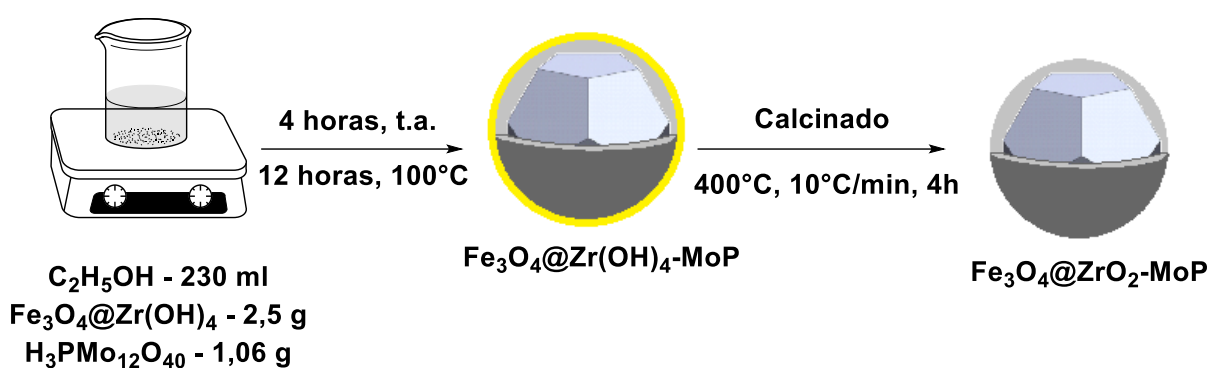


Figura 38: Síntese do Ácido Molibdofosfórico suportado em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zr}(\text{OH})_4$.

5.1.4 Sulfatação do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2\text{-MoP}$

Para fins comparativos, as amostras sulfatadas foram preparadas usando amostras de MoPx calcinadas como precursores. A sulfatação foi conduzida pela adição de uma solução de ácido sulfúrico (50 % V/V) ao pó de MoPx e o sólido úmido foi transferido para um almofariz de ágata e triturado, seguido por secagem a 100 °C durante 12 h e calcinação a 400 °C durante 4 h. Estes sólidos serão referidos em MoPx-yS, onde y é a fração mássica entre SO_4^{2-} e MoPx (y = 3.5, 7.0 e 10.0% em massa de sulfato), figura 39.

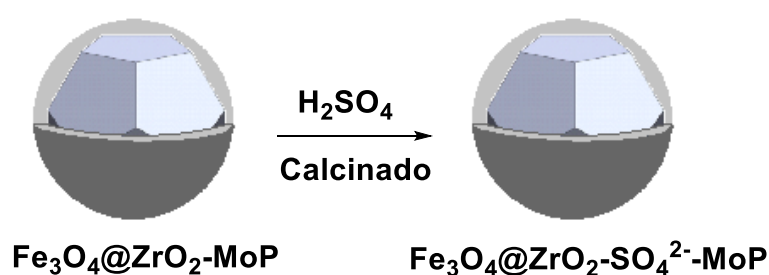


Figura 39: Sulfatação do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2\text{-MoP}$

5.2 Caracterização

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex usando a radiação $K\alpha$ de uma fonte de Cu ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$), 40 kV, 30 mA e 2θ na faixa de 5° a 80° e uma taxa de $2^\circ/\text{min}$.

As medições de ICP-OES foram conduzidas em um Thermo Fisher Scientific, iCAP 6300 Duo, com um detector CID (Charge Injection Device). O conteúdo experimental de sulfato foi determinado por análises de fluorescência de raios X (XRF) em um espectrômetro PANalytical MiniPal 4 equipado com um tubo de raios X Rh operando a 4 kW.

As medidas de TPD- NH_3 foram conduzidas num equipamento Micromeritics Autochem II 2920 Chemisorption Analyzer com um detector TCD (Thermal Conductivity Detector). Para isso, 50 mg da amostra foram pré-tratadas termicamente sob um fluxo de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio, uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C e mantidos a esta temperatura por 30 min. Após este período, o reator foi resfriado a 120°C e o fluxo de He foi mantido por 60 min. Em seguida, a adsorção de amônia foi realizada através da passagem de uma mistura de 15 % de NH_3 em He por 30 min sobre a amostra. Após a saturação, a amostra foi purgada com He por 1 hora para remover o excesso de amônia. Finalmente, a dessorção de temperatura foi iniciada sob fluxo de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ He, a uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até 600°C . Para quantificar os sítios ácidos, calculou-se a área sob a curva do gráfico do sinal TCD x temperatura.

O espectro infravermelho da piridina absorvida foi registrada num espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Prestigi-21 no intervalo de $1800\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$. Para a determinação da acidez qualitativa, 50 mg de amostra foram submetidas a um tratamento térmico em forno tubular a 300°C e fluxo de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 por 1 h. A piridina gasosa foi então adsorvida nas amostras por 1 hora a 150°C com fluxo de gás N_2 a

100 ml.min⁻¹. Após esta etapa, o fluxo de N₂ foi mantido constante por 1 h a 150 °C para a remoção da piridina fisicamente adsorvida.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ³¹P foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz. Na obtenção dos espectros, utilizou-se diclorometano como solvente na presença de um tubo capilar com água deuterada (D₂O), e os deslocamentos químicos referentes ao ácido fosfórico 85 %.

As análises de XPS foram conduzidas em um espectrômetro UNH-SPECS UHV com uma pressão base abaixo de 5x10⁻⁷ Pa. A linha Al Kα (hν = 1486.6 eV) foi usada como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. Os espectros foram deconvoluídos usando uma função do tipo Voight, combinada com Gauss e Lorentz.

Um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS), equipado com uma unidade magnetométrica de amostra vibrante, foi usado para monitorar as propriedades magnéticas das amostras estudadas. Loops de histerese foram registrados a uma temperatura de 5 e 300 K e nos campos magnéticos externos variando de - 50 a + 50 kOe. Os dados de magnetização medidos foram corrigidos considerando-se a resposta magnética do porta-amostras, o material para envoltório da amostra e respectivas constantes Pascal.

Os estudos morfológicos das nanopartículas de Fe₃O₄ utilizados como suporte magnético e os catalisadores, foram realizados utilizando um microscópio FEI TECNAI G2 F20. As amostras de pó foram dispersas em etanol absoluto e sonicadas durante 5 min. Em seguida, uma gota desta suspensão foi colocada numa gradinha de cobre de 400 mesh com filme de carbono e o solvente foi evaporado a temperatura ambiente durante 24 h.

Imagens microscópicas foram obtidas por HRTEM TITAN 60-300 com emissão do tipo X-FEG, operando a 80 kV. Este microscópio é equipado com o corretor de imagem Cs e um detector de campo escuro anular de alto ângulo STEM (HAADF). A resolução do ponto é de 0,06 nm no modo HRTEM. Os mapeamentos elementares foram obtidos por Espectroscopia de Raios-X por

Dispersão de Energia (EDS) com tempo de aquisição de 20 min. Para as análises de HRTEM, as amostras de pó foram dispersas em etanol e dispostas por 5 min em ultrassom. Uma gota desta solução foi colocada em uma grade de cobre com filme de carbono.

5.3 Avaliação catalítica

Num teste catalítico típico, 0,34 mmol do material de partida derivado da biomassa lignocelulósica (furfural), 3,75 ml de 2-propanol (IPA) e 100 mg do catalisador foram adicionados a um tubo selado contendo uma barra de agitação magnética. O tubo foi selado e imerso num banho de óleo pré-aquecido à temperatura desejada e agitado a 300 rpm. Após a conclusão da reação, o frasco foi resfriado até a temperatura ambiente, foi adicionado padrão interno *p*-nitrofenol e o catalisador foi magneticamente isolado. 100 µL do meio reacional foram removidos e diluídos em 2-propanol, e os produtos foram analisados utilizando um GC-MS (os tempos de retenção). Os produtos e reagentes foram comparados com os padrões comerciais.

5.3.1 Análise dos produtos da reação

As amostras foram analisadas utilizando um Cromatógrafo Gasoso Shimadzu GCMS-QP2010S acoplado a um detector MS equipado com uma coluna capilar Zebron ZB5-MS (30 m x 0,32 mm, 0,25 µm) sob os parâmetros de operação. A temperatura de entrada foi de 250 °C, com temperatura da interface de 300 °C, e rampa de temperatura da estufa de 50 a 250 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹.

A figura 40 demonstra a curva de calibração realizada para calcular o rendimento do PL, utilizando *p*-nitrofenol como padrão interno.

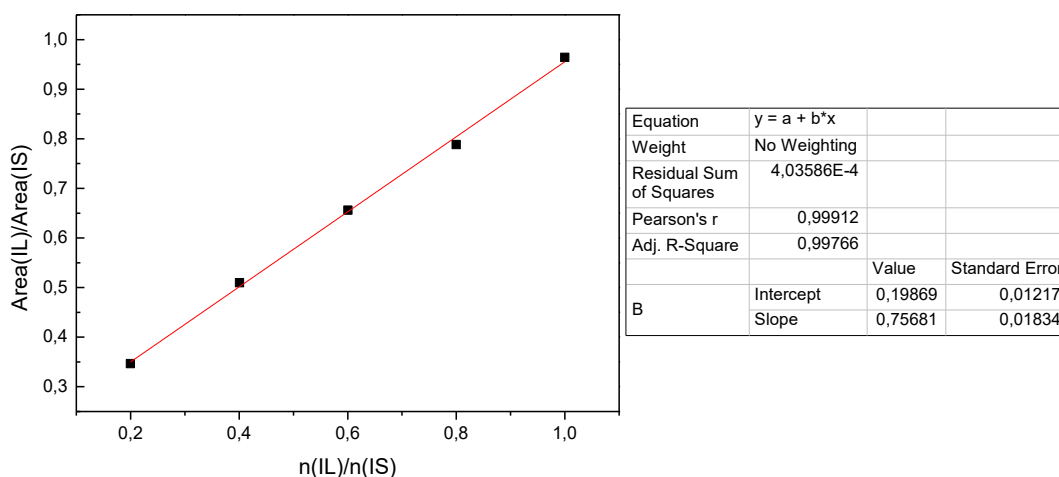


Figura 40: Curva de calibração para o levulinato de isopropila. IL = levulinato de isopropila; IS = padrão interno.

6. Conclusão

Em resumo, divulgamos aqui a preparação de um novo catalisador constituído por um sistema de ácido zircônico-molibdofosfórico sulfatado e recuperável magneticamente. A sulfatação do catalisador mostrou-se essencial para sua atividade, levando à formação de sítios ácidos Mo(V) na superfície do catalisador, comprovados por dados de caracterização. Até onde sabemos, este é o primeiro relatório sobre a sulfatação do material do ácido zircônio-molibdofosfórico, e a formação de espécies de Mo(V) neste sistema foi sem precedentes.

O catalisador mostrou excelente atividade a molécula de plataforma derivada da biomassa lignocelulósica. É importante ressaltar que o papel de cada componente do catalisador foi levado em avaliação, e nossos dados sugerem que a presença de cada um deles é crucial para a atividade final do material. Além disso, o reuso do catalisador em até sete ciclos reacionais demonstra a robustez da metodologia.

Uma série de otimizações foram realizadas a fim de encontrar a melhor atividade. Ficou definido que a escala da reação é de 100 mg do catalisador MoP15-7.0S, 0,34 mmol de furfural e 3,75 mL de IPA por 36 h à 140 °C. Essa

condição reacional levou a uma conversão do furfural em 97% cuja seletividade e o rendimento ao levulinato de isopropila é de 96% e 71%.

Embora pesquisas muito frutíferas tenham sido publicadas nos últimos anos sobre o desenvolvimento de catalisadores para a atualização de biomassa, uma enorme janela está agora aberta no que diz respeito ao design racional de materiais para aplicações catalíticas neste tipo de reações, que continuará a ser um campo de rápido crescimento nos próximos anos.

7. Referência bibliográfica

- [1] ESPRO, C., GUMINA, B., SZUMELDA, T., PAONE, E., MAURIELLO, F. “Catalytic transfer hydrogenolysis as an effective tool for the reductive upgrading of cellulose, hemicellulose, lignin, and their derived molecules” *Catalysts*, 8, 313-330, 2018.
- [2] DORNBURG, V., HERMANN, B.G., PATEL, M.K., “Scenario projections for future market potentials of biobased bulk chemicals” *Environmental & Science Technology*, 42, 2261-2267, 2008.
- [3] Previsão do Mercado químico global de 2018-2026. Disponível: <https://www.reportlinker.com/p05001382/Global-Bio-Based-Chemicals-Market-Forecast.html>
- [4] WERTZ, J.L., BÉDUÉ, O., “Lignocellulosic Biorefineries”, 1st ed, Lausanne, EPFL Press, 2013
- [5] WERTZ, J.L., DELEU, M., COPPÉE, S., RICHEL, A. “Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries”, 1st ed, Boca Raton, CRC Press, 2018.
- [6] VAZ JR., S. “Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway”, 1st ed, Springer international, 2018.
- [7] SAXENA, R.C., ADHIKARI, D.K., GOYAL, H.B. “Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review” *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 13(1), 167-178, 2009.
- [8] VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G. “An overview of the chemical composition of biomass” *Fuel* 89, 913-933, 2010.
- [9] ALONSO, D. M., BOND, J. Q., DUMESIC, J. A. “Catalytic conversion of biomass to biofuels” *Green Chemistry* 12, 1493-1513, 2010.
- [10] ISIKGOR, F. H., BECER, C. R. “Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers” *Polymer Chemistry* 6, 4497-4559, 2015.
- [11] SCHUTYSER, W., RENDERS, T., VAN DEN BOSCH, S., KOELEWIJN, S.-F., BECKHAM G.T., SELS, B.F. “Chemicals from lignina: an interplay of

lignocellulose fraction, depolymerisation, and upgrading” *Chemical Society Reviews*, 47, 852-908, 2018.

[12] BRUN, N., HESEMAN, P., ESPOSITO, D. “Expanding the biomass derived chemical space” *Chemical Science*, 8, 4724-4738, 2017.

[13] AWAN, I.Z., TANCHOUX, N., QUIGNARD, F., ALBONETTI, S., CAVANI, F., DI RENZO, F. "Heterogeneous catalysis as a tool for production of aromatic compounds from lignin". IN: *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 178. ALBONETTI, S., PERATHONER, S., QUADRELLI, E.A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2019. p. 257-275.

[14] ABDEL-HAMID, A.M., SOLBIATI, J.O., CANN, I.K.O. "Insights into lignina degradation and its potential industrial applications". IN: *Advanced in Applied Microbiology*, volume 82. GADD, G., SARIASLANI, S. (Eds.). Oxford, Academic Press, 2013. p. 1-28.

[15] SHROTRI, A., KOBAYASHI, H., FUKUOKA, A. "Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals". IN: *Advances in Catalysis*, volume 60. SONG, C. (Ed.). Oxford, Academic Press, 2017. p. 59-123.

[16] SILVEIRA, R.L., STOYANOV, S.R., GUSAROV, S., SKAF, M.S., KAVALENKO, A. “Plant biomass recalcitrance: Effect of hemicellulose composition on nanoscale forces that control cell wall strength” *Journal of the American Chemical Society*, 135, 19048-19051, 2013.

[17] LIMA, C.G.d.S. *Nanostructured Catalyst for Organic Reactions: Design, Synthesis and Application*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar 2016. Tese de Doutorado, 204 p.

[18] ARANCON, R.A.D., LIN, C.S.K., CHAN, K.M., KWAN, T.H., LUQUE, R. “Advances on waste valorization: new horizons for a more sustainable society” *Energy Science & Engineering*, 1(2), 53-71, 2013.

[19] TUCK, O.C., PÉREZ, E., HORVÁTH, I.T., SHELDON, R.A., POLIAKOFF, M. “Valorization of biomass: deriving more value from waste” *Science*, 337, 695-699, 2012.

[20] SHELDON, R.A. “Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 442, 3-12, 2016.

[21] SHELDON, R.A. “The road to biorenewables: carbohydrates to commodity chemicals” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 4464-4480, 2018

[22] DENEYER, A., ENNAERT, T., SELS, B.F. “Straightforward sustainability assessment of sugar-derived molecules from first-generation biomass” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 10, 11-20, 2018.

[23] KUMAR, A.K., SHARMA, S. “Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review” *Bioresources and Bioprocessing*, 4:7, 1-19, 2017.

[24] CHEN, H.C., LIU, J., CHANG, X., CHEN, D., XUE, Y., LIU, P., LIN, H., HAN, S. “A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals” *Fuel Processing Technology*, 160, 196-206, 2017.

- [25] BADIEI, M., ASSIM, N., JAHIM, J.M., SOPIAN, K. "Comparison of chemical pretreatment methods for cellulosic biomass" *APCBRR Procedia*, 9, 170-174, 2014.
- [26] ZUBIRI, I.S. *Catalizadores para Biorrefinería: Obtención de Furfural y su Transformación a Productos de Condensación Aldólica*. Madrid, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) – UAM 2012. Tese de Doutorado, p. 257.
- [27] DENG, W., ZHANG, H., XUE, L., ZHANG, Q., WANG, Y. "Selective activation of the C-O bonds in lignocellulosic biomass for the eficiente production of chemicals" *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 1440-1460, 2015.
- [28] METZGER, J.O. "Production of Liquid hydrocarbons from biomass" *Angewandte Chemie International Edition*, 45(5), 696-698, 2006.
- [29] HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A. "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering" *Chemical Reviews*, 106(9), 4044-4098, 2006.
- [30] KHARE, S.K., PANDEY, A., LARROCHE, C. "Current perspectives in enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass" *Biochemical Engineering Journal*, 102, 38-44, 2015.
- [31] AGIRREZABAL-TELLERIA, I., ARIAS, G.P.L. "Heterogeneous acid-catalysis for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review" *Catalysis Today*, 234, 42-58, 2014.
- [32] ALONSO, D.M., WETTSTEIN, S.G., DUMESIC, J.A. "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass" *Green Chemistry*, 15, 4497-4559, 2015.
- [33] PARK, J., RIAZ, A., VERMA, D., LEE, H.J., WOO, H.M., KIM, J. "Fractionation of lignocellulosic biomass over core-shell Ni@Al₂O₃ catalysts with formic acid as a cocatalysts and hydrogen source" *Chemsuschem*, 12, 1743-1762, 2019.
- [34] HU, J., SHEN, D., WU, S., ZHANG, H. "Free-radical analysis on thermochemical transformation of lignina to phenolic compounds" *Energy & Fuels*, 27, 285-293, 2013.
- [35] HU, J., SHEN, D., WU, S., ZHANG, H., XIAO, R. "Catalytic cleavage of C-O linkages in benzyl phenyl ether assisted by microwave heating" *RSC Advances*, 5, 43972-43977, 2015.
- [36] GALKIN, M.V., SAMEC, J.S.M. "Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: A fundamental platform for the future biorefinery" *Chemsuschem*, 9, 1-16, 2016.
- [37] KÄRKÄS, M.D., MATSUURA, B.S., MONOS, T.M., MAGALLANES, G., STEPHENSON, c.r.j. "Transition-metal catalyzed valorization of lignina: the key to a sustainable carbono-neutral future" *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14, 1853-1914, 2016.
- [38] JIANG, G., NOWAKOWSKI, D.J., BRIDGWATER, A.V. "Effect of the temperature on the composition of lignina pyrolysis products" *Energy & Fuels*, 24, 4470-4475, 2010.

- [39] ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P.C.A., JONGERIUS, A.L., WECKHUYSEN, B.M. "The catalytic valorization of lignina for the production of renewable chemicals" *Chemical Reviews*, 110, 3552-3599, 2010.
- [40] RINALDI, R., SCHÜTH, F. "Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes" *Chemsuschem*, 2, 1096-1107, 2009.
- [41] MÄKI-ARVELA, P., SALMI, T., HOLMBOM, B., WILLFOR, S., MURZIN, D. "Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses – A review" *Chemical Reviews*, 111, 5638-5666, 2011.
- [42] RAFIQUIL L.S.M., SAKINAH, A.M.M., ZULARISAM, A.W. "Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Recovering Hemicellulose: State of the Art". IN: *Waste Biomass Management – A Holistic Approach*. SINGH, L., KALIA, V.C. (Eds.) Cham, Springer, 017, p. 91-92.
- [43] HAUSOUL, P.J.C., OLTMANN, J.U., PALKOVITS, R. "Hydrogenolysis of Cellulose and Sugars". IN: *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*. RINALDI, R. (Ed.) Cambridge, Royal Society of Chemistry (RSC), 2014, p. 103-107.
- [44] SILVA, A.S'A., TEIXEIRA, R.S.S., MOUTTA, R.O., FERREIRA-LEITÃO, V.S., BARROS, R.R.O., FERRARA, M.A., BON, E.P.S. "Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production". IN: *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass – Techniques, Applications and Commercialization*. CHANDEL, A. (Ed.) IntechOpen, 2013. p. 49-52.
- [45] LOERBROKS, C., RINALDI, R., THIEL, W. "The electronic nature of the 1,4- β -glycosidic bond and its chemical environment: DFT insights into cellulose chemistry" *Chemistry – A European Journal*, 19(8), 16282-16294, 2013.
- [46] KOHLI, K., PRAJAPATI, R., SHARMA, B.K. "Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries" *Energies*, 12(2), 233-273, 2019.
- [47] SMITH, M.B.J. *March's Advanced Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 6a ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2007, p. 1497
- [48] ANTAL, M.J.JR., LEESOMBOON, T. MOK, W.S., RICHARDS, G.N. "Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose" *Carbohydrate Research*, 217, 71-85, 1991.
- [49] ZEITSCH, K.J. *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*. Sugar series 13, Amsterdam, Elsevier, 2000. p.5-7.
- [50] YAN, K., WU, G., LAFLEUR, T., JARVIS, C. "Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 663-676, 2014.
- [51] VILLAMIL, M.N.V. *Deshidratación Catalítica de D-xilosa con Sólidos Ácidos para la Producción de Furfural*. Santa Fé, Grupo de Investigación em Ciências e Engenharia Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigações em Catálises e Petroquímica (INCAPE) – UNL– CONICET 2014. Tese de Doutorado, 312 p.
- [52] NIMLOS, M.R., QIAN, X., DAVIS, M., HIMMEL, M.E., JOHNSON, D.K. "Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling" *Journal Physical Chemistry A*, 110, 11824-11838, 2006.

- [53] CABALLERO, J.M.R. Valorización de Biomasa Mediante Catálisis Heterogénea: Producción de Biodiésel y Furfural. Málaga, Faculdade de Ciências, Departamento de Química Inorgânica, Cristalografia e Mineralogia – Universidade de Málaga 2014. Tese de Doutorado, 326 p.
- [54] MAMMAN, A.S., LEE, J.-M., KIM, Y.-C., HWANG, I.T., PARK, N.-J., HWANG, Y.K., CHANG, J.-S., HWANG, J.-S. “Furfural: Hemicellose/xylose-derived biochemical” *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2, 438-454, 2008.
- [52] INCH, T.D., RICH, P. “Ring size and conformation of some (5R)-5C-Alkyl-5-C-phenyl-D-xylose derivatives” *Journal of the Chemical Society C: Organic*, 1784-1790, 1968.
- [56] ASSARY, R.S., KIM, T., LOW, J.J., GREELEY, J., CURTISS, L.A. “Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level *ab initio* methods” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(48), 16603-16611, 2012.
- [57] DELIDOVICH, I., PALKOVITS, R. “Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A review” *Chemsuschem*, 9, 547-561, 2016.
- [58] SINNOTT, M. *Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Structure and Mechanism*. 1^a ed. London, Royal Society of Chemistry, 2007. p. 60-61.
- [59] PIGMAN, W., ISBELL, H.S. “Mutarotation of Sugars in Solution: Part I”. IN: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, volume 23. WOLFROM, M.L., TIPSON, R.S. (Eds.) London, Academic Press, 1968, p. 28-29.
- [60] CHOUDHARY, V., PINAR, A.B., SANDLER, S.I., VLACHOS, D.G., LOBO, R.F. “Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media” *ACS Catalysis*, 1, 1724-1728, 2011.
- [61] CHOUDHARY, V., SANDLER, S.I., VLACHOS, D.G. “conversion of xylose to furfural using lewis and brønsted acid catalysts in aqueous media” *ACS Catalysis*, 2, 2022-2018, 2012.
- [62] BHAUMIK, P. DHEPE, P.L. “Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates” *Catalysis Reviews*, 58(1), 36-112, 2016.
- [63] BINDER, J.B., BLANK, J.J., CEFALI, A.V., RAINES, R.T. “Synthesis of furfural from xylose and xylan” *Chemsuschem*, 3, 1268-1272, 2010.
- [64] KESKIVÄLI, J. *Catalytic Valorization of Biomass: Dehydration, Hydrogenation and Hydrodeoxygenation*. Helsinki, Faculdade de Ciências, Departamento de Química – Universidade de Helsinki. Tese de Doutorado, 74 p.
- [65] KARINEN, R., VILONEN, K., NIEMELÄ, M. “Biorefining: Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydromethylfurfural” *Chemsuschem*, 4, 1002-1016, 2011.
- [66] ESTEBAN, J., YUSTOS, P., LADERO, M. “Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview” *Catalysts*, 8, 637, 2018.
- [67] MOLINA, M.J.C. *Nuevos Procesos Catalíticos Para La Obtención de Furfural*. Madrid, Facultad de Ciencias – Departamento de Química Física Aplicada – UAM 2015. Tese de Doutorado, 293 p.

- [68] OEFNER, P.J., LANZINER, A.H., BONN, G., BOBLETER, O. "Quantitative studies on furfural and organic acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline degradation of D-xylose" *Monatshefte für Chemie*, 123, 547-556, 1992.
- [69] LEE, Y., KWON, E.E., LEE, J. "Polymers derived from hemicellulosic parts of lignocellulosic biomass" *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18, 317-334, 2019.
- [70] VAN ZANDVOORT, I., WANG, Y., RASREND, C.B., VAN ECK, E.R.H., BRUIJNINCX, P.C.A., HEERES, H.J., WECKHUYSSEN, B.M. "Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions" *Chemsuschem*, 6(9), 1745-1758, 2013.
- [71] FORZATTI, P., LIETTI, L. "Catalyst deactivation" *Catalysis Today*, 52, 165-181, 1999.
- [72] WANG, C., ZHANG, L., ZHOU, T., CHEN, J., XU, F. "Synergy of Lewis and Brønsted acids on catalytic hydrothermal decomposition of carbohydrates and corncob acid hydrolysis residues to 5-hydroxymethylfurfural" *Scientific Reports*, 7(1), 40908, 2017.
- [73] HIDALGO-CARRILLO, J., MARINAS, A., URBANO, F.J. "Chemistry of Furfural and Furanic Derivates". IN: *Sustainable Chemistry Series: Volume 2. Furfural – An Entry Point of Lignocellulose in Biorefineries to Produce Renewable Chemicals, polymers, and Biofuels*. GRANADOS, M.L., ALONSO, D.M. (Eds.) London, World Scientific Europe, 2018, p. 1-30.
- [74] CHEN, S., WOJCIESZAK, R., DUMEIGNIL, F., MARCEAU, E., ROYER, S. "How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural" *Chemical Reviews*, 118(22), 11023-11117, 2018.
- [75] HOYDONCKX, H.E., VAN RHIJN, W.M., VAN RHIJN W., DE VOS, D.E., JACOBS, P.A. "Furfural and Derivatives" IN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volume 16. ELVERS, B. (Ed.) Weinheim, Wiley-VCH, 2007, p. 285-313.
- [76] LIANG, X., HAYNES, B.S., MONTOYA, A. "Acid-catalyzed ring opening of furan in aqueous solution" *Energy & Fuels*, 32, 4139-4148, 2018.
- [77] CHEN, X., ZHANG, L., ZHANG, B., GUO, X., UM, X. "Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C₃N₄ nanosheets catalysts in water" *Scientific Reports*, 6, 28558, 2016.
- [78] VILLAVERDE, M.M. *Desarrollo de Catalizadores Metálicos Eco-Compatibles para La Hidrogenación Selectiva de Furfural Obtenido de Biomasa*. Santa Fé, Grupo de Investigación em Ciências e Engenharia Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigações em Catálises e Petroquímica (INCAPE) – UNL–CONICET 2015. Tese de Doutorado, 382 p.
- [79] ZHANG, Y., GYNGAZOVA, M.S., LOLLI, A., GRAZIA, L., TABANELLI, T., CAVANI, F., ALBONETTI, S. "Hydrogen transfer reaction as an alternative reductive process for the valorization of biomass-derived building

- blocks". IN: *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 178. ALBONETTI, S., PERATHONER, S., QUADRELLI, E.A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2019. p. 195-214.
- [80] GILKEY, M.J., XU, B. "Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading" *ACS Catalysis*, 6, 1420-1436, 2016.
- [81] JIN, X., YIN, B., XIA, Q., FANG, T., SHEN, J., KUANG, L., YANG, C. "Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function catalysis: Opportunities and challenges" *Chemsuschem*, 12, 71-92, 2019.
- [82] ZAERA, F. "Key unanswered questions about the mechanism of olefin hydrogenation catalysis by transition-metal surfaces: a surface-science perspective" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 11988-12003, 2013.
- [83] MATTSON, B., FOSTER, W., GREIMANN, J., HOETTE, T., LE, N., MIRICH, A., WANKUM, S., CABRI, A., REICHENBACHER, C., SCHWANKE, E. "Heterogeneous Catalysis: The Horiuti-Polanyi Mechanism and Alkene Hydrogenation" *Journal of Chemical Education*, 90(5), 613-619, 2013.
- [84] YANG, B., GONG, X.Q., WANG, H.F., CAO, X.M., ROONEY, J.J., HU, P. "Evidence To Challenge the Universality of the Horiuti-Polanyi Mechanism for Hydrogenation in Heterogeneous Catalysis: Origin and Trend of the Preference of a Non-Horiuti-Polanyi Mechanism" *Journal of the American Chemical Society*, 135(40), 15244-14250, 2013.
- [85] CHIA, M., DUMESIC, J.A. "Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts" *Chemical Communications*, 47(44), 12233-12235, 2011.
- [86] JOHNSTONE, R.A.W., WILBY, A.H. "Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds" *Chemical Reviews*, 85, 129-170, 1985.
- [87] ASSARY, R.S., CURTISS, L.A., DUMESIC, J.A. "Exploring Meerwein-Ponndorf-Verley reduction chemistry for biomass catalysis using a first-principles approach" *ACS Catalysis*, 3, 2694-2704, 2013.
- [88] CHUAH, G.K., JAENICKE, S., ZHU, Y.Z., LIU, S.H. "Meerwein-Ponndorf-Verley reduction over heterogeneous catalysts" *Current Organic Chemistry*, 1639-1654, 2006.
- [89] CORMA, A., DOMINE, M.E., VALENCIA, S. "Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite" *Journal of Catalysis*, 215, 294-304, 2003.
- [90] FARMER, T.J., MASCAL, M. "Platform Molecules". IN: *Introduction to Chemicals from Biomass*. CLARK, J., DESWARTE, F. (Eds.). Chichester, John Wiley & Sons, 2015. p. 89-155.
- [91] GALAVERNA, R., PASTRE, J.C. "Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de biomassa: Desafios sintéticos e aplicações como bloco de construção na produção de polímeros e combustíveis líquidos" *Revista Virtual de Química*, 9(1), 248-273, 2017.

- [92] LI, X., JIA, P., WANG, T. "Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 hemicals" *ACS Catalysis*, 6, 7621-7640, 2016.
- [93] WERPY, T., PETERSEN, G., ADEN, A., BOZELL, J., HOLLADAY, J., WHITE, J., MANHEIM, A., ELIOT, D., LASURE, L., JONES, S. "Top value added chemicals from biomass, Vol. 1: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas" U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2004.
- [94] DÉMOLIS, A., ESSAYEM, N., RATABOUL, F. "Synthesis and applications of alkyl levulinates" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 1338-1352, 2014.
- [95] YAN, L., YAO, Q., FU, Y. "Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates to biofuels and high-valued chemicals" *Green Chemistry*, 19(23), 5527-5547, 2017.
- [96] CHRISTENSEN, E., WILLIAMS, A., PAUL, S., BURTON, S., McCORMINCK r.l. "Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components" *Energy & Fuels*, 25(11), 5422-5428, 2011.
- [97] CHEN, S.S., MANEERUNG, T., TSANG, D.C.W., OK, Y.S., WANG, C.-H. "Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts" *Chemical Engineering Journal*, 328, 246-273, 2017.
- [98] PILEIDIS, F.D., TITIRICI, M.-M. "Levulinic acid biorefineries: New challenges for efficient utilization of biomass" *CHEMSUSCHEM*, 9(6), 562-582, 2016.
- [99] BERNAL, H.G., BENITO, P., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., GALLETI, A.M.R., FUNAIOLI, T. "Synthesis of Isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective" *Applied Catalysis A, General*, 575, 111-119, 2019.
- [100] JIANG, L., ZHOU, L., CHAO, J., ZHAO, H., LU, T., SU, Y., YANG, X., XU, J. "Direct catalytic conversion of carbohydrate to methyl levulinate: Synergy of solid Brønsted acid and lewis acid" *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 589-596, 2018.
- [101] TANG, K., XIE, S., COFIELD, G.R., YANG, X., TIAN, E., LIN, H. "Catalytic transfer hydrogenation of furfural for the production of ethyl levulinate: Interplay of Lewis and Brønsted acidities" *Energy Technology*, 6(9), 1826-1831, 2018.
- [102] KREMER, F., PISCHINGER, S. "Butyl Ethers and Levulinates" IN: *Biofuels from Lignocellulosic Biomass*. BOOT, M. (Ed.). Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. p. 92-102.
- [103] PENG, L., LIN, L., LI, H., YANG, Q. "Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts" *Applied Energy*, 88, 4590-4596, 2011.

- [104] FARNETTI, E., DI MONTE, R., KASPAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry-Volume II*, 6, 2009.
- [105] VAN LEEUWEN, P.W.N.M. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. New York, Springer-Verlag, 2004.
- [106] NØRSKOV, J. K., STUDDT, F., ABILD-PEDERSEN, F., BLIGAARD, T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2014
- [107] KAMM, B., GERHARDT, M., DAUTZENBERG, G. "Catalytic processes of lignocellulosic feedstock conversion for production of furfural, levulinic acid, and formic acid-base fuel components". IN: *New and Future Developments in Catalysis*. SUIB, S., (Ed.). Amsterdam, Elsevier, 2013. p. 97-98.
- [108] MANSILLA, H.D., BAEZA, J., URZÚA, S., MATURANA, G., VILLASEÑOR, J., DURÁN, N. "Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production" *Biosource Technology*, 66(33), 189-193, 1998.
- [109] RIANCA-NGAWONG, W., PRASERTSAN, P., "Optimization of furfural production from hemicellulose extracted from delignified palm pressed fiber using a two-stage process" *Carbohydrate Research*, 346(1), 103-110, 2011.
- [110] GÁMEZ, S., GONZÁLES-CABRIALES, J.J., RAMÍREZ, J.A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. "Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid" *Journal of Food Engineering*, 74(1), 78-88, 2006.
- [111] LIU, X., LU, M., AI, N., YU, F., JI, J. "Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production" *Industrial Crops and Products*, 38, 81-86, 2012.
- [112] BAMUFLEH, H.S., ALHAMED, Y.A., DAOUS, M.A. "Furfural from midribs of date-palm trees by sulfuric acid hydrolysis" *Industrial Crops and Products*, 42, 421-428, 2013.
- [113] YEMIS, O., MAZZA, G. "Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction" *bioresource Technology*, 102(15), 7371-7378, 2011.
- [114] CAI, C.M., ZHANG, T. KUMAR, R., WYMAN, C.E. "THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass" *Green Chemistry*, 15(11), 3140-3145, 2013.
- [115] KUPIAINEN, L., AHOLA, J., TANSKANEN, J. "Comparison of formic and sulfuric acids as a glucose decomposition catalyst" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(18), 8444-8449, 2010.
- [116] LAMMINPÄÄ, A. *Formic Acid Catalysed Xylose Dehydration into Furfural*. Oulu, University of Oulu – Faculty of Technology 2015. *Dissertação de Mestrado*, 76 p.
- [117] MARCOTULLIO, G., DE JONG, W. "Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions" *Green Chemistry*, 12(10), 1739-1746, 2010.

- [118] MARCOTULLIO, G., DE JONG, W. "Furfural formation from D-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields" *Carbohydrate Research*, 346(11), 1291-1293.
- [119] DANON, B., MARCOTULLIO, G., DE JONG, W. "Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis" *Green Chemistry*, 16(1), 39-54, 2014.
- [120] GRAVITIS, J., VEDERNIKOV, N., ZANDERSONS, J. ACS Symposium Series United Nations University Institute of Advanced Studies, 9, 110-122, 2011.
- [121] ZHOU, P., ZHANG, Z. "One-pot catalytic conversion of carbohydrates into furfural and 5-hydroxymethylfurfural" *Catalysis Science & Technology*, 6(11), 3694-3712, 2016.
- [122] RINALDI, R., SCHÜTH, F. "Design of solid catalysts for the conversion of biomass" *Energy & Environmental Science*, 2(6), 610-626, 2009.
- [123] WEINGASTEN, R. TOMPSETT, G.A., CONNER JR., W.C., HUBER, G.W. "Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites" *Journal of Catalysis*, 279(1), 174-182, 2011.
- [124] KRUGER, J.S., NIKOLAKIS, V., VLACHOS, D.G. "Carbohydrate dehydration using porous catalysts" *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3), 312-320, 2012.
- [125] TAKAGAKI, A., OHARA, M., NISHIMURA, S., EBITANI, K. "One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts" *Chemistry Letters*, 39(8), 838-840, 2010.
- [126] AGIRREZABAL-TELLERIA, I., GARCÍA-SANCHO, C., MAIRELES-TORRES, P., ARIAS, P.L. "Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping" *Chinese Journal of Catalysis*, 34(7), 1402-1406, 2013.
- [127] JI, J., ZHANG, G., CHEN, H., WANG, S., ZHANG, G., ZHANG, F., FAN, X. "Sulfonated graphente as water-tolerant solid acid catalyst" *Chemical Science*, 2, 484-487, 2011.
- [128] LAM, E., CHONG, J.H., MAJID, E., LIU, Y., HRAPOVIC, S., LEUNG, A.C.W., LUONG, J.H.T. "Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water" *Carbon*, 50(3), 1033-1043, 2012.
- [129] DIAS, A.S., PILINGER, M., VALENTE, A.A. "Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts" *Journal of Catalysis*, 229(2), 414-423, 2005.
- [130] SHI, X., WU, Y., YI, H., RUI, G., LI, P., YANG, M., WANG, G. "Selective preparation of furfural from xylose over sulfonic acid functionalized mesoporous Sba-15 materials" *Energies*, 4, 669-684, 2011.
- [131] LAM, E., MAJID, E. LEUNG, A.C.W., CHONG, J.H., MAHMOUD, K.A., LUONG, J.H.T. "Synthesis of furfural from xylose by heterogeneous and reusable Nafion catalysts" *ChemSusChem*, 4(4), 535-541, 2011.

- [132] MAURITZ, K.A., MOORE, R.B. "State of understanding of Nafion" *Chemical Reviews*, 104(10), 4535-4586, 2004.
- [133] ZHANG, J., LIN, L., LIU, S. "Efficient production of furan derivatives from a sugar mixture by catalytic process" *Energy & Fuels*, 26(7), 4560-4567, 2012.
- [134] GÜRBÜZ, E.I., GALLO, J.M.R., ALONSO, D.M., WETTSTEIN, S.G., LIM, W.Y., DUMESIC, J.A. "Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -Valerolactone" *Angewandte Chemie International Edition*, 52(4), 1270-1274, 2012.
- [135] FERREIRA, L.R., LIMA, S., NEVES, P., ANTUNES, M.M., ROCHA, S.M., PILLINGER, M., PORTUGAL, I., VALENTE, A.A. "Aqueous phase reactions of pentoses in the presence of nanocrystalline zeolite beta: Identification of by-products and kinetic modelling" *Chemical Engineering Journal*, 215-2166, 772-783, 2013.
- [136] REYES, P., SALINAS, D., CAMPOS, C., OPORTUS, M. "Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts" *Química Nova*, 33(4), 777-780, 2010.
- [137] ROJAS, H., BORDA, G., ROSAS, D., MARTÍNEZ, J.J., REYES, P. "Hydrogenation of furfural on Ir/Nb₂O₅ catalyst. Study kinetic" *Dyna*, 155, 115-122, 2008.
- [138] YUAN, ZHANG, D., HAANDEL, L.V., YE, F., XUE, HENSEN, E.J.M., GUAN, Y. "Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 58-64, 2015.
- [139] FULAJTÁROVA, K., SOTÁK, T., HRONEC, M., VÁVRA, I., DOBROCKA, E., OMASTOVÁ, M. "Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts" *Applied Catalysis A: General*, 502, 78-85, 2015.
- [140] VAIDYA, P.D., MAHAJANI, V.V. "Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol over a Pt/C catalyst" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(17), 3881-3885, 2003.
- [141] BAIJUN, L., LIANHAI, L., BINGCHUN, W., TIANXI, C., IWATANI, K. "Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids" *Applied Catalysis A: General*, 171(1), 117-122, 1998.
- [142] XU, C., ZHENG, L., DENG, D., LIU, J., LIU, S. "Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu-Ni-Mg-Al oxides from hydrotalcite-like precursors" *Catalysis Communications*, 12(11) 996-999, 2011.
- [143] GAO, Z., YANG, L., FAN, G., LI, F. "Promotional role of surface defects on carbon-supported Ru-based catalysts in transfer hydrogenation of furfural" *ChemCatChem*, 8(24), 3769-3779, 2016.
- [144] SCHOLZ, D., AELLIG, C., HERMANS, I. "Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural" *ChemSusChem*, 7(1), 268-275, 2013.

- [145] GONG, W., CHEN, C., ZHANG, Y., ZHOU, H., WANG, H., ZHANG, H., ZHANG, Y., WANG, G., ZHAO, H. "Efficient synthesis of furfuryl alcohol from H₂-hydrogenation/transfer hydrogenation of furfural using sulfonate group modified Cu catalyst" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2172-2180, 2017.
- [146] SONG, S., YAO, S., CAO, J., DI, L., WU, G., GUAN, N., LI, L. "Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone" *Applied Catalysis Environmental*, 217, 115-124, 2017.
- [147] HE, J., SCHILL, L., YANG, S., RIISAGER, A. "Catalytic transfer hydrogenation of biobased furfural with NiO nanoparticles" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 17220-17229, 2018.
- [148] CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. 1^a ed. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1981, p.16.
- [149] POLSHETTIWAR, V., LUQUE, R., FIHRI, A., ZHU, H., BOUHRARA, M., BASSET, J.-M. "Magnetically recoverable nanocatalysts" *Chemical Reviews*, 111(5), 3036-3075, 2011.
- [150] ROSSI, L.M., COSTA, N.J.S., SILVA, F.P., WOJCIESZAK, R. "Magnetic nanomaterials in catalysis: Advanced catalysts for magnetic separation and beyond" *Green Chemistry*, 16(6), 2906-2933, 2014.
- [151] SHYLES, S., SCHÜNEMANN, V., THIEL, W.R. "Magnetically separable nanocatalysts: Bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis" *Angewandte Chemie International Edition*, 49(20), 3428-3459, 2010.
- [152] LU, A.-H., SALABAS, E.L., SCHÜTH, F. "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application" *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244, 2007.
- [153] GAWANDE, M.B., BRANCO, P.S., VARMA, R.S. "Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies" *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3371-3393, 2013.
- [154] LI, W., ZHANG, B., LI, X., ZHANG, H., ZHANG, Q. "Preparation and characterization of novel immobilized Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂-Pd(0) catalyst with large pore-size mesoporous for Suzuki coupling reaction" *Applied Catalysis A: General*, 459, 65-72, 2013.
- [155] ZAMANI, F., HOSSEINI, S.M. "Palladium nanoparticles supported on Fe₃O₄/amino acid nanocomposite: Highly active magnetic catalyst for solvent-free aerobic oxidation of alcohols" *Catalysis Communications*, 43, 164-168, 2014.
- [156] BAIG, R.B.N., VARMA, R.S. "A highly active and magnetically retrievable nanoferrite-DOPA-copper catalyst for the coupling of thiophenols with aryl halides" *Chemical Communications*, 48(20), 2582-2584, 2012.
- [157] GUERRERO, M., COSTA, N.J.S., VONO, L.L.R., ROSSI, L.M., GUSEVSKAYA, E.V., PHILIPPOT, K. "Taking advantage of a terpyridine ligand for the deposition of Pd nanoparticles onto a magnetic material for selective hydrogenation reactions" *Journal Materials Chemistry A*, 1(4), 1441-1449, 2013.

- [158] LIU, B., Zhang, Z. Catalytic Conversion of Biomass into Chemicals and Fuels over Magnetic Catalysts. *ACS Catalysis*, 6(1), 326-338, 2016.
- [159] WANG, D., ASTRUC, D. “Fast-growing field of magnetically recyclable nanocatalysts” *Chemical Reviews*, 114(14), 6949-6985, 2014.
- [160] OLIVEIRA, L.C.A., FABRIS, J.D., PEREIRA, M.C. “Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão”, *Química Nova*, 36(1), 123-130, 2013.
- [161] PARKINSON, G.S. “Iron oxide surfaces” *Surface Science Reports*, 71(1), 272-365, 2016.
- [162] SANTOS, N.A.V. Catalisadores Sólidos Funcionalizados com Núcleo Magnético de Magnetita: Síntese, Caracterização e Aplicação na Produção de Biodiesel. Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica – UFLA 2016. Tese de Doutorado, 160 p.
- [163] ZHANG, X., WANG, M., WANG, Y., ZHANG, C., ZHANG, Z., WANG, F., XU, J., “Nanocoating of magnetic cores with sulfonic acid functionalized shells for the catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural” *Chinese Journal Catalysis*, 35(5), 703-708, 2014.
- [164] MARTÍNEZ, J.J., NOPE, E., ROJAS, H., CUBILLOS, J., SATHICQ, Á.G., ROMANELLI, G.P. “Dehydration of xylose to furfural and its valorization via different multicomponent reactions using sulfonated silica with magnetic properties as recyclable catalyst” *Catalysis Letters*, 144(7), 1322–1331, 2014.
- [165] ZHANG, C., WANG, H., LIU, F., WANG, L., HE, H. “Magnetic core–shell Fe₃O₄@C-SO₃H nanoparticle catalyst for hydrolysis of cellulose” *Cellulose*, 20, 127-134, 2013.
- [166] LAI, D.-M., DENG, L., LI, J., LIAO, B., GUO, Q.-X., FU, Y. “Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid” *ChemSusChem*. 4(1), 55-58, 2010.
- [167] LAI, D.-M., DENG, L., GUO, Q.-X., FU, Y. “Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid” *Energy & Environmental Science* 4(9), 3552-3557, 2011.
- [168] LIMA, T.M., LIMA, C.G.S., RATHI, A.K., GAWANDE, M.B., TUCEK, J., URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., ZBORIL, R., PAIXÃO, M.W., VARMA, R.S. “Magnetic ZSM-5 zeolite: A selective catalyst for the valorization on furfuryl alcohol to γ -valerolactone, alkyl levulinates ou levulinic acid” *Green Chemistry*, 18, 5586-5593, 2016.
- [169] JORGE, E.Y.C., LIMA, T.M., LIMA, C.G.S., MARCHINI, L., CASTELBLANCO, W.N., RIVERA, D.G., URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., VARMA, R.S., PAIXÃO, M.W. “Metal-exchanged magnetic β -zeolites: Valorization of lignocellulosic biomass-derived compounds to platform chemicals” *Green chemistry*, 19, 3856-3868, 2017.
- [170] TIWARI, M.S., GAWADE, A.B., YADAV, G.D. “Magnetically separable sulfated zirconia as highly active acidic catalyst for selective synthesis of ethyl levulinate from furfuryl alcohol” *Green Chemistry*, 19(4), 963-976, 2017.
- [171] ESCOBAR, A.M., BLANCO, M.N., MARTÍNEZ, J.J., CUBILLOS, J.A., ROMANELLI, G.P., PIZZIO, L.R. “Biomass derivative valorization using nano

core-shell magnetic materials based on keggin-heteropolyacids: Levulinic acid esterification kinetic study with n-butanol” *Journal of Nanomaterials*, 2019, 14 pages, 2019.

[172] BAILAR, J. C., EMELEÚS, H. J., NYHOLM, R., TROTMAN-DICKENSON, A. F. *Comprehensive inorganic chemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1973. p. 425-427.

[173] SILVA, F.N., MOURA, T.F.B., SILVA, A.S., PALLONE, E.M.J.A., COSTA, A.C.F.M. “Preparation and characterization of sulfated zirconia acid catalysts for application in the esterification of cottonseed oil” *Cerâmica*, 63, 402-412, 2017.

[174] HESHMATPOUR, F., AGHAKHANPOUR, R.B. “Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives” *Power Technology*, 205, 193-200, 2011.

[175] DESHMANE, V.G., ADEWUYI, Y.G. “Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters” *Microporous and Mesoporous Materials*, 148, 88-100, 2012.

[176] THOMPSON, J.Y., STONER, B.R., PIASCIK, J.R., SMITH, R. “Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now?” *Dental Materials*, 27, 71-82, 2011.

[177] TANABE, K., YAMAGUCHI, T. “Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides” *Catalysis Today*, 20(2), 185-197, 1994.

[178] YAMAGUCHI, T. “Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support” *Catalysis Today*, 20(2), 199-218, 1994.

[179] TANABE, K. “Surface and catalytic properties of ZrO₂” *Materials Chemistry and Physics*, 13, 347-364, 1985.

[180] REDONDO, J.F.M. *Estudio de la Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de Crotonaldehído Sobre Óxidos de Zirconio Modificados: Actividad Catalítica y desactivación*. Córdoba, Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias – Departamento de Química Orgánica 2013. Tese de Doutorado, 289 p.

[181] JAENICKE, S., CHUAH, G.K., RAJU, V., NIE, Y.T. “Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia” *Catalysis Surveys from Asia*, 12, 153-169, 2008.

[182] SATO, A.G. *Propriedades Eletrônicas e Estruturais do Cu/ZrO₂ Aplicadas à Reação do Etanol*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar 2012. Tese de Doutorado, 218 p.

[183] MUÑOZ, M.C., GALLEGO, S., BENTRÁN, J.I., CERDÁ, J. “Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces” *Surface Science Reports*, 61(7), 303-344, 2006.

[184] JACOB, K.-H., KNÖZINGER, E., BENIER, S. “Adsorption sites on polymorphic zirconia” *Journal Materials Chemistry*, 3, 651-657, 1993.

[185] SCHIAVON, J.V. *Catalisadores de Cobre Suportados em Óxidos de Zircônio Hierarquicamente Estruturados para a Reação de Desidrogenação do*

Etanol. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – IQ - UNESP 2014. Dissertação de Mestrado, 82 p.

[186] KOMANOYA, T., NAKAJIMA, K., KITANO, M., HARA, M. “Synergistic catalysis by Lewis acid and base sites on ZrO₂ for Meerwein–Ponndorf–Verley reduction” *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (47), 26540-26546, 2015.

[187] CHIA, M., DUMESIC, J.A. “Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts” *Chemical Communications*, 47(44), 12233-12235, 2011.

[188] KUWAHARA, Y., KABURAGI, W., OSADA, Y., FUJITANI, T., YAMASHITA, H. “Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over ZrO₂ catalyst supported on SBA-15 silica” *Catalysis Today*, 281, 418–428, 2017.

[189] QUERESHI, S., AHMAD, E., PANT, K.K., DUTTA, S. “Synthesis and Characterization of Zirconia Supported Silicotungstic Acid for Ethyl Levulinate Production” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019.

[190] ARATA, K. “Solid superacids” *Advances in Catalysis*, 37, 165-211, 1990.

[191] WANG, L., XIAO, F.-S. “Nanoporous catalysts for biomass conversion” *Green Chemistry*, 17(1), 24-39, 2015.

[192] SOHN, J.R., KIM, H.W. “Catalytic and surface properties of ZrO₂ modified with sulfur compounds” *Journal of Molecular Catalysis*, 52, 361-374, 1989.

[193] CLEARFIELD, A. SERRETTE, G.P.D., KHAZI-SYE, A.H. “Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia” *Catalysis Today*, 20(2), 295-312, 1994.

[194] BROWN, A.S.C., HARGREAVES, S.J. “Sulfated metal oxide catalysts. Superactivity through superacidity?” *Green Chemistry*, 1, 17-20, 1999.

[195] YAN, G.X., WANG, A., WACHS, I.E., BALTRUSAITIS, J. “Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production” *Applied Catalysis A: General*, 572, 210-225, 2019.

[196] DAVIS, B.H.D., KEOGH, R.A., SRINIVASAN, R., “Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst” *Catalysis Today*, 20(2), 219-256, 1994.

[197] MARAKATTI, V.S., MARAPPA, S., GAIGNEAUX, E.M. “Sulfated zirconia an efficient catalyst for the Friedel-Crafts monoalkylation of resorcinol with methyl tertiary butyl ether to 4-tertiary butylresorcinol” *New Journal of Chemistry*, 43, 7733-7742, 2019.

[198] NORMAN, C.J., GOULDING, P.A., MOLES, P.J. “The role of sulphate in the stabilisation of zirconia” *Studies in Surface Science and Catalysis*, 90, 269-272, 1994.

[199] MIRANDA M., C.D., RAMÍREZ S., A.E., JURADO, S.G., VERA, C.R. “Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂–SO₄²⁻ as a function of the crystal structure” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 325-335, 2015.

[200] PARERA, J.M. “Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion” *Catalysis Today*, 15, 481-490, 1992.

- [201] OSATIASHTIANI, A. Clean Catalytic Technologies for Converting Renewable Feedstocks to Chemicals and Fuels. Cardiff, School of Chemistry – Cardiff University 2014. Tese de Doutorado, 224 p.
- [202] BOLIS, V., MAGNACCA, G., CERRATO, G., MORTERRA, C. “Microcalorimetric Characterization of Structural and Chemical Heterogeneity of Superacid SO_4/ZrO_2 Systems” *Langmuir*, 13, 888-894, 1997.
- [203] CORMA, A., FORNÉS, V., JUAN-RAJADELL, M.I., LÓPEZ NIETO, J.M. “Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts” *Applied Catalysis A: General*, 116, 151-163, 1994.
- [204] WARD, D.A., KO, E.I. “Sol-Gel synthesis of zirconia supports: Important properties for generating *n*-butane isomerization activity upon sulfate promotion” *Journal of Catalysis*, 157, 321-333, 1995.
- [205] LI, W., MA, F., SU, F., MA, L., ZHANG, S., GUO, Y. “One-Step preparation of efficient and reusable $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -based hybrid solid catalysts functionalized by alkyl-bridged organosilica moieties for biodiesel production” *ChemSusChem*, 4(6), 744-756, 2011.
- [206] OSATIASHTIANI, A., LEE, A.F., BROWN, D.R., MELERO, J.A., MORALES, G., WILSON, K. “Bifunctional SO_4/ZrO_2 catalysts for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose” *Catalysis Science & Technology*, 4(2), 333-342, 2014.
- [207] DIAS, A.S., LIMA, S., PILLINGER, M., VALENTE, A.A. “Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural” *Catalysis Letters*, 114, 151-160, 2007.
- [208] QI, X., WATANABE, M., AINDA, T.M., SMITH JR., R.L. “Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural” *Catalysis Communications*, 10(3), 1771-1775, 2009.
- [209] BREI, V.V. “SUPERACIDS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE” *Theoretical and Experimental Chemistry*, 41(3), 165-175, 2005.
- [210] MORALES, G., OSATIASHTIANI, A., HERNÁNDEZ, B., IGLESIAS, J., MELERO, J.A., PANIAGUA, M., BROWN, D.R., GRANOLLERS, M., LEE, A.F., WILSON, K. “Conformal sulfated zirconia monolayer catalysts for the one-pot synthesis of ethyl levulinate from glucose” *Chemical Communications*, 50, 11742-11745, 2014.
- [211] DEGIRMENCI, V., UNER, D., CINLAR, B., SHANKS, B.H., YILMAZ, A., VAN SANTEN, A., HENSEN, E.J.M. “Sulfated zirconia modified SBA-15 catalysts for cellobiose hydrolysis” *Catalysis Letters*, 141(1), 33-42, 2011.
- [212] ZHOU, Y., GUO, Z., HOU, W., WANG, Q., WANG, J. “Polyoxometalate-based phase transfer catalysis for liquid-solid organic reactions: a review” *Catalysis Science & Technology*, 5(9), 4324-4335, 2015.
- [213] KATSOULIS, D.E. “A survey of applications of polyoxometalates” *Chemical Reviews*, 98(1), 359-388, 1998.

- [214] PÜTT, R., KONDINSKI, A., MONAKHOV, K.Y. “Die „klassischen“ Polyoxometallate” *Chemie in Unser Zeit*, 52(6), 384-389, 2018.
- [215] HERAVI, M.M., BAKHTIARI, K., BAMOHARRAM, F.F. “12-Molybdophosphoric acid: A recyclable catalyst for the synthesis of Biginelli-type 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones” *Catalysis Communications*, 7(6), 373-376, 2006.
- [216] KUMAR, V.B., PULIDINDI, I.N., MISHRA, R.K., GEDANKEN, A. “Development of Ga salt of molybdophosphoric acid for biomass conversion to levulinic acid” *Energy & Fuels*, 30(12), 10583-10591, 2016.
- [217] PÁEZ, A., ROJAS, H.A., PORTILLA, O., SATHICQ, G., AFONSO, C.A.M. ROMANELLI, G.P. MARTÍNEZ, J.J. “Preyssler heteropolyacids in the self-etherification of 5- hydroxymethylfurfural to 5,5’(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) under mild reaction conditions” *ChemCatChem*, 9(17), 3322-3329, 2017.
- [218] ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C., AOUISSI, A., LAUNAY, S., FOURNIER, M. “Silica-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts: Influence of the thermal treatments and of the MO contents on their behavior, from IR, Raman, X-ray diffraction studies, and catalytic reactivity in the methanol oxidation” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114(1-3), 331-342, 1996.
- [219] DHARNE, S., BOKADE, V.V. “Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay” *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(1), 18-24, 2011.
- [220] MIZUNO, N., MISONO, M. “Heterogeneous catalysis” *Chemical Reviews*, 98, 199-217, 1998.
- [221] MIZUNO, N., MISONO, M. “Heteropolyanions in catalysis” *Journal of Molecular Catalysis*, 86, 319-342, 1994.
- [222] POPE, M.T., MÜLLER, A. “Polyoxometalate chemistry : An old field with new dimensions in several disciplines” *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(1), 34-48, 1991.
- [223] POPE, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. 1^a ed. Berlin, Springer, 1983, p.180
- [224] KPZHEVNIKOV, I.V. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates*. Vol 2. Wiley, Chichester-England, 2002.
- [225] STANZANI, B.M. *Síntese e Estudo Estrutural de Polioxometalatos: Propriedades e Aplicações*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – Unesp 2009. Tese de Doutorado, 106 p.
- [226] DA SILVA, M.J., OLIVEIRA, C.M. “Catalysis by Keggin heteropolyacid salts” *Current Catalysis*, 7(1), 26-34, 2018.
- [227] WANG, S.-S., YANG, G.-Y. “Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions” *Chemical Reviews*, 115(11), 4893-4962, 2015.
- [228] BAKER, L.C.W., GLICK, D.C. “Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation” *Chemical Reviews*, 98(1), 3-50, 1998.

- [229] JÚNIOR, W.A.G. Aplicações dos Heteropoliácidos do tipo Keggin à Acilação Friedel-Crafts e à Síntese de Chalconas. Salvador, Programa de Pós-Graduação em Química – UFBA 2008. Tese de Doutorado, 160 p.
- [230] KAMIYA, Y., OKUHARA, T., MISONO, M., MIYAJI, A., TSUJI, K., NAKAJO, T. “Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes” *Catalysis Surveys from Asia*, 12(2), 101-113, 2008.
- [231] MATIAS, A.E.B. Síntese de Materiais Híbridos Baseados em Polioxometalatos: Estudo das Propriedades Estruturais e Catalíticas. Brasília, Programa de Pós-Graduação em Química – UnB 2008. Tese de Doutorado, 155 p.
- [232] TIMOFEEVA, M.N. “Acid catalysis by heteropoly acids” *Applied Catalysis A: General*, 256(1-2), 2003.
- [233] BARDIN, B.B., BORDAWEKAR, V., NEUROCK, M., DAVIS, R.J. “Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations” *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10817-10825.
- [234] CAICEDO, A.M.E., RENGIFO-HERRERA, J.A., FLORIAN, P., BLANCO, M.N., ROMANELLI, G.P., PIZZIO, L.R. “Valorization of biomass derivatives: Keggin heteropolyacids supported on titânia as catalysts in the suitable synthesis of 2-phenoxyethyl-2-furoate” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 266-274, 2016.
- [235] ZHANG, X., LI, Y., XUE, L., WANG, S., WANG, X., JIANG, Z. “Catalyzing cascade production of methyl levulinate from polysaccharides using heteropoliácidos $H_nPW_{11}MO_{39}$ with Brønsted/Lewis acidic sites” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 165-176, 2018.
- [236] ZHANG, Y., CHEN, X., LYU, X., ZHAO, G., ZHAO, T., HAN, L., XIAO, W. “Aluminum phosphotungstate as a promising bifunctional catalyst for biomass carbohydrate transformation to methyl levulinate under mild conditions” *Journal of Cleaner Production*, 215, 712-720, 2019.
- [237] DENG, W., ZHANG, Q., WANG, Y. “Polyoxometalates as efficient catalysts for transformations of cellulose into platform chemicals” *Dalton Transactions*, 41, 9817-9831, 2012.
- [238] CHIDAMBARAM, M., BELL, A.T. “A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids” *Green Chemistry*, 12(7), 1253-1262, 2010.
- [239] LÓPEZ-SALINAS, E., HERNANDÉZ-CORTÉZ, J.G., CORTÉS-JÁCOME, M.A., NAVARRESTE, J., LIANOS, M.E., VÁZQUEZ, A., ARMENDÁRIZ, H., LÓPEZ, T. “Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zircônia” *Applied Catalysis*, 175, 43-53, 1998.
- [240] CHU, W.-L., YANG, X.-G., YE, X.-K., WU, Y. “Adsorption of PMo12 and SiMo12 on activated carbon in aqueous and acidic media” *Langmuir*, 12, 4185-4189, 1996

- [241] EDWARDS, J.C., THIEL, C.Y., BENAC, B., KNIFTON, J.F. “Solid-state NMR and FTIR investigation of 12-tungstophosphoric acid on TiO₂” *Catalysis Letters*, 51, 77-83, 1998.
- [242] DETHLEFSEN, J.R., LUPP, D., TESHOME, A., NIELSEN, L.B., FRISTRUP, P. “Molybdenum-catalyzed conversion of diols and biomass-derived polyols to alkenes using isopropyl alcohol as reductant and solvent” *ACS Catalysis*, 5(6), 3638-3647, 2015.
- [243] MURUGAPPAN, K., MUKARAKATE, C., BUDHI, S., SHETTY, M., NIMLOS, M.R., ROMÁN-LESHKOV, Y. “Supported molybdenum oxides as effective catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass” *Green Chemistry*, 18(20), 5548-5557, 2016.
- [244] ZHAO, J., JAYAKUMAR, A., LEE, J.-M. “Bifunctional sulfonated MoO₃-ZrO₂ binary oxide catalysts for the one-step synthesis of 2,5-Diformylfuran from fructose” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 2976-2982, 2018.
- [245] SHEN, W., CHEN, X., SHI, Y., SHI, M., CHEN, H. “Synthesis of monodisperse and single-crystal Fe₃O₄ hollow spheres by a solvothermal approach” *Materials Chemistry and Physics*, 132, 987-992, 2012.
- [246] HERNÁNDEZ-CORTEZ, J. G., LÓPEZ-SALINAS, E., MANRÍQUEZ, M., TOLEDO, J. A., CORTES-JACOME, M.A. “Acid and base properties of molybdophosphoric acid supported on zirconia: Characterized by IR spectroscopy, TPD and catalytic activity” *Fuel* 100, 144-151, 2012.
- [247] JORGE, E.Y.C. *Synthesis and Characterization of Micro-and Mesoporous Materials for Catalytic Biomass Upgrading*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar 2019. Tese de Doutorado, 161 p.
- [248] FERENC, L.; VALYON, J.; JENGEHARDT; MIZUKAMI, F. “Characterization and catalytic properties of sulfated ZrO₂-TiO₂” *Journal of Catalysis*, 160, 279-289, 1996.
- [249] KOZHEVNIKOV, I. V. “Friedel-Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids” *Applied Catalysis A: General* 256, 3-18, 2003.
- [250] JANIK, M. J., BARDIN, B. B., DAVIS, R. J., NEUROCK, M. “A Quantum Chemical Study of the Decomposition of Keggin-Structured Heteropolyacids” *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4170-4178, 2006.
- [251] ZHENG, A., HUANG, S. J., LIU, S. B., DENG, F. “Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state ³¹P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules” *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 14889-14901, 2011.
- [252] SONG, S., WU, G., DAI, W., GUAN, N., LI, L. “Al-free Fe-beta as a robust catalyst for the selective reduction of nitric oxide by ammonia” *Catalysis Science & Technology* 6, 8325-8335, 2016.
- [253] KRAWIETZ, T. R., LIN, P., LOTTERHOS, K. E., TORRES, P. D., BARICH, D. H., CLEARFIELD, A., HAW J. F. “Solid phosphoric acid catalyst: A multinuclear NMR and theoretical study” *Journal of the American Chemical Society*, 120, 8502-8511, 1998.

- [254] PASCUAL-BORRÀS, M., LÓPEZ, X., POBLET, J.M. "Accurate calculation of ^{31}P NMR Chemical shifts in polyoxometalates" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 8723-8731, 2015.
- [255] DEVASSY, B.M., LEFEBVRE, F., HALLIGUDI, S.B. "Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes" *Journal of Catalysis*, 231(1), 1-10, 2005.
- [256] DEVASSY, B.M., LEFEBVRE, F., BÖHRINGER, W., FLETCHER, J., HALLIGUDI, S.B. "Synthesis of linear alkyl benzenes over zirconia-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236(1-2), 162-167, 2005.
- [257] ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L. "XPS characterization of sulphated zirconia catalysts: The role of iron" *Surface and Interface Analysis*, 30, 77-80, 2000.
- [258] HINO, M., KURASHIGE, M., MATSUHASHI, H., ARATA, K. "The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis" *Thermochimica*, 441, 35-41, 2006.
- [259] ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L., SIGNORETTO, M. "Zr(IV) surface chemical state and acid features of sulphated-zirconia samples" *Applied Surface Science*, 136, 213-220, 1998.
- [260] LIU, N., WANG, X., SHI, L., MENG, X. "Metallic oxide modified sulfated zirconia: An environment friendly solid acid catalyst" *New Journal of Chemistry*, 43, 3625-3632, 2019.
- [261] DAMYANOVA, S., CUBEIRO, M.L., FIERRO, J.L.G. "Acid-redox properties of titania-supported 12-molybdophosphates for methanol oxidation" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 142(1), 85-100, 1999.
- [262] LI, W., OSHIHARA, K., UEDA, W. "Catalytic performance for propane selective oxidation and surface properties of 12-molybdophosphoric acid treated with pyridine" *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 357-363, 1999.
- [263] CHEN, D., XUE, Z., SU, Z. "A new catalyst of 12-molybdophosphoric acid for cationic polymerization of styrene: activity and mechanism studies" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 203(1-2), 307-312, 2003.
- [264] ZHANG, C., CHEN, F., DAI, H., YANG, J., ZHONG, M. "Photocatalytic activity of sulfated Mo-doped TiO_2 @fumed SiO_2 composite: A mesoporous structure for methyl orange degradation" *Chemical Engineering Journal*, 225, 695-703, 2013.
- [265] O'HANDLEY, R.C. "Modern Magnetic Materials, Principles and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).
- [266] PANKHURST, Q.A., POLLARD, R.J. "Fine-particle magnetic oxides" *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(45), 8487-8508, 1993.
- [267] WANG, D., ASTRUC, D. "The Golden Age of Transfer Hydrogenation" *Chemical Reviews* 115, 6621-6686, 2015.
- [268] LIU, J., SUN, Z., DENG, Y., ZOU, Y., LI, C., GUO, X., XIONG, L., GAO, Y., LI, F., ZHAO, D. "Highly Water-Dispersible Biocompatible Magnetite

Particles with Low Cytotoxicity Stabilized by Citrate Groups” *Angewandte Chemie* 48, 5875-5879, 2009.

8. Anexos

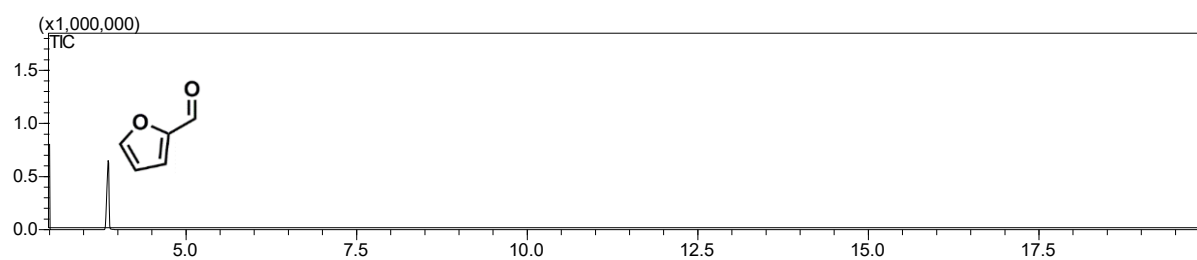


Figura A1: Cromatograma de GC-MS do padrão de furfural.

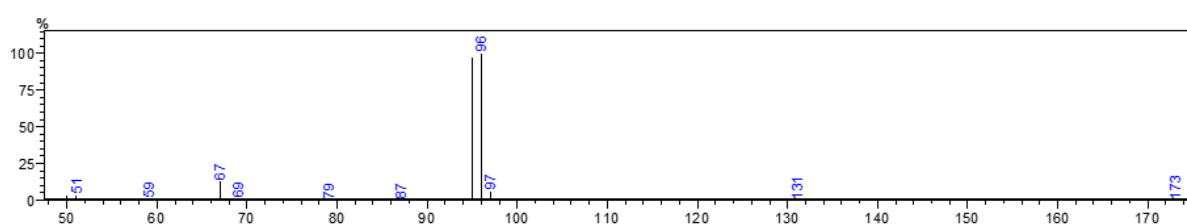


Figura A2: Pico do padrão de furfural no GC-MS.

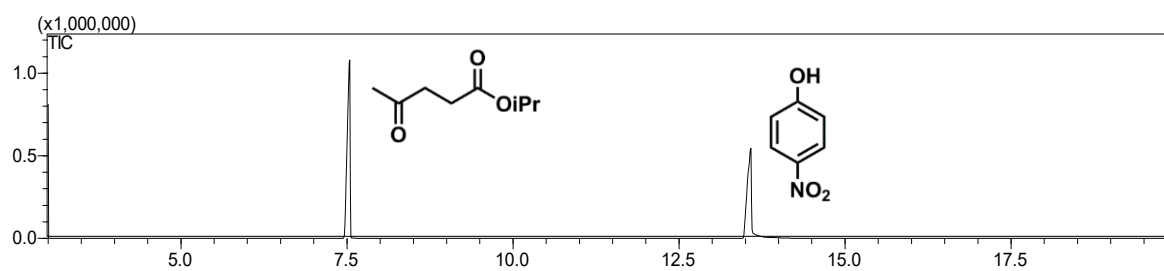


Figura A3: Cromatograma de GC-MS do Levulinato de Isopropila com padrão interno *p*-nitrofenol.

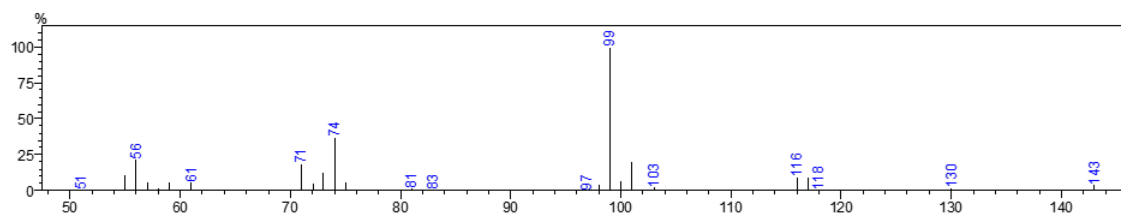


Figura A4: Pico do padrão de Levulinato de isopropila no GC-MS.

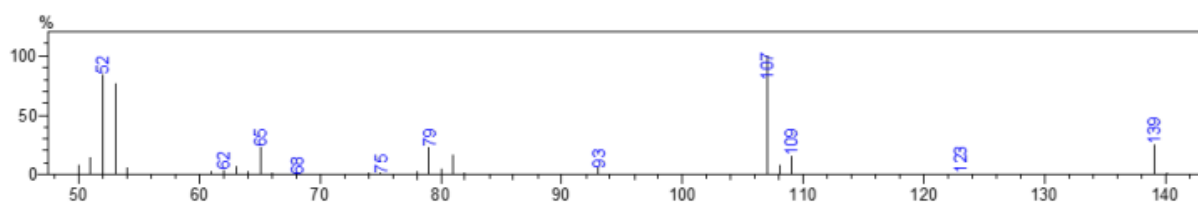


Figura A5: Pico do padrão interno *p*-nitrofenol no GC-MS.

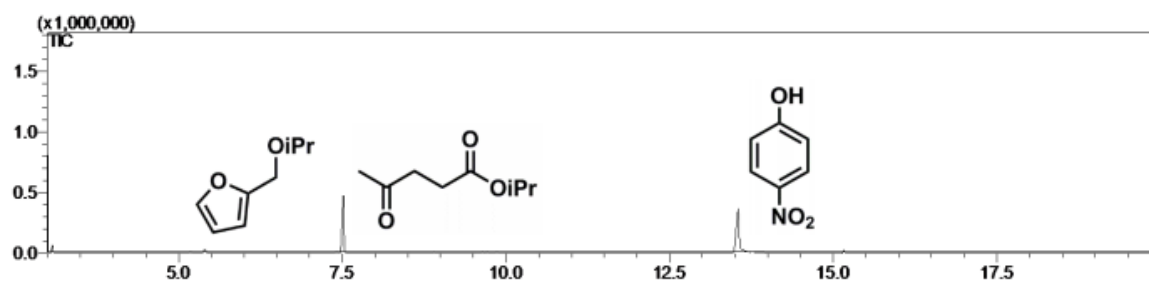


Figura A6: Otimização da temperatura em 110 °C.

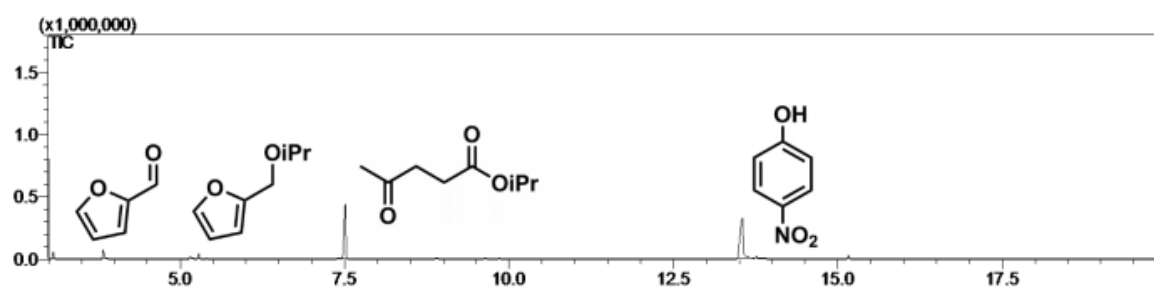


Figura A7: Otimização da temperatura em 120 °C.

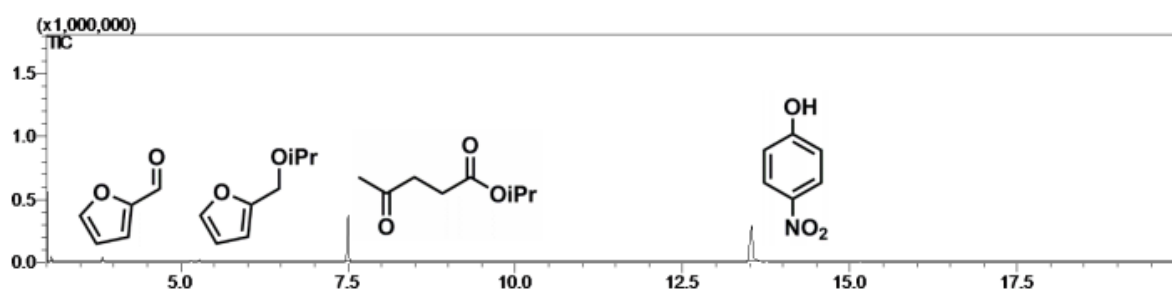


Figura A8: Otimização da temperatura em 130 °C.

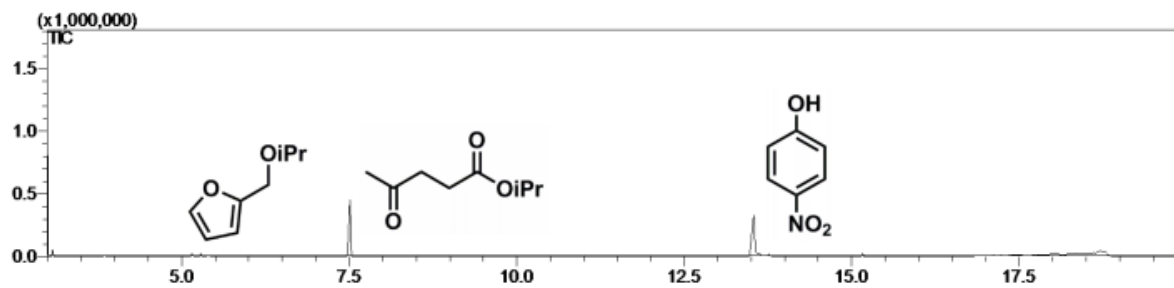


Figura A9: Otimização da temperatura em 140 °C.

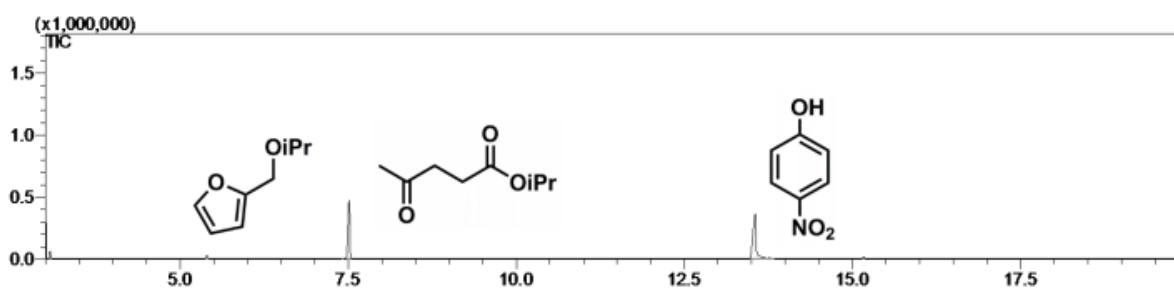


Figura A10: Otimização da temperatura em 150 °C.

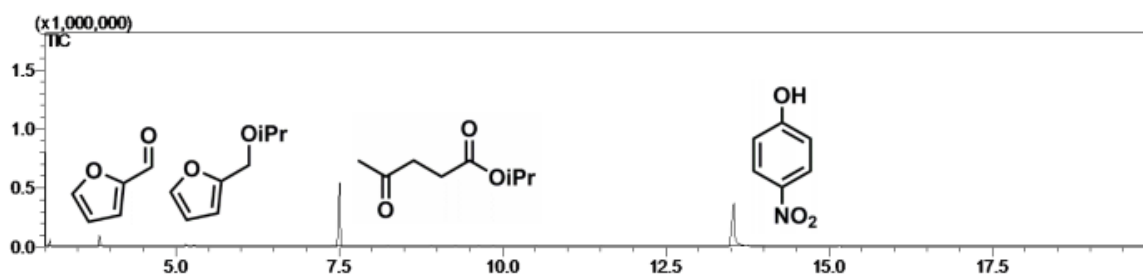


Figura A11: Otimização com a massa do catalisador em 75 mg.

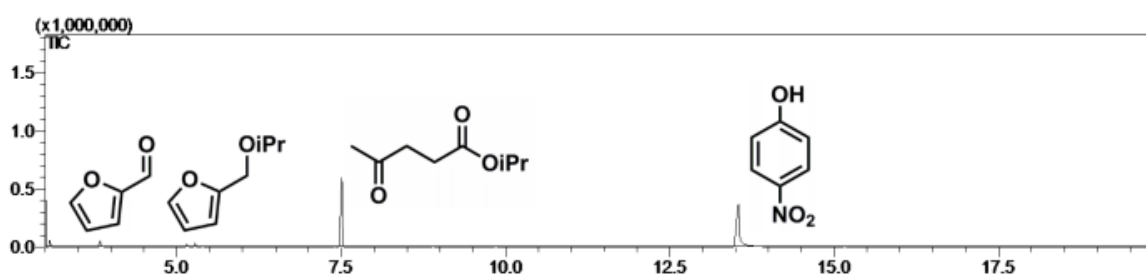


Figura A12: Otimização com a massa do catalisador em 100 mg.

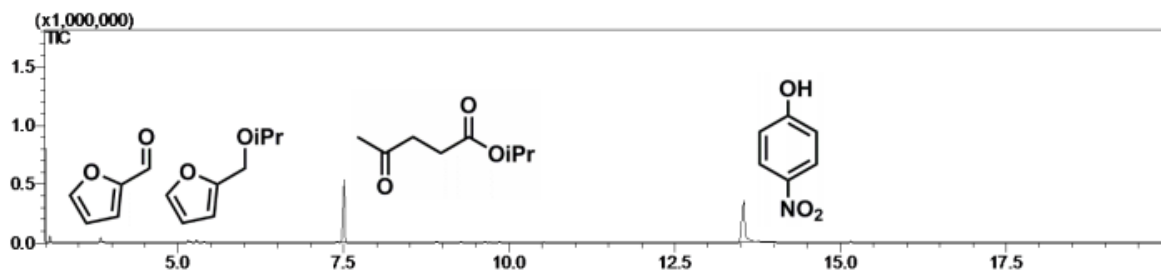


Figura A13: Otimização com a massa do catalisador em 125 mg.

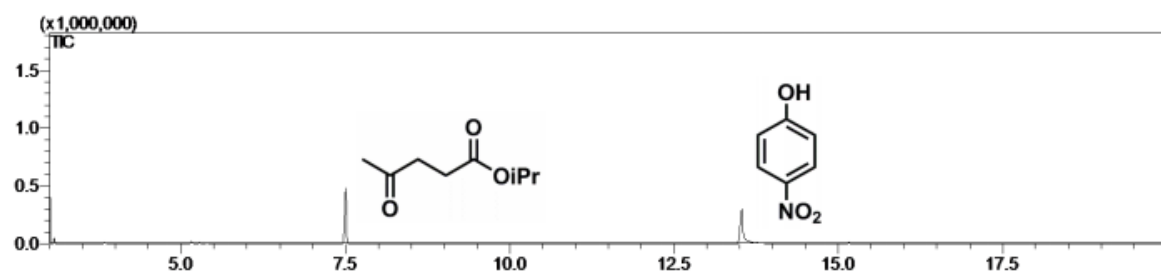


Figura A14: Otimização com a massa do catalisador em 150 mg.

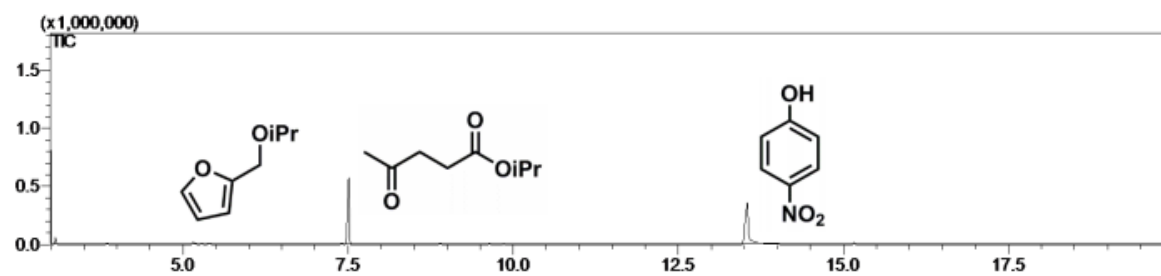


Figura A15: Otimização com a massa do catalisador em 175 mg.

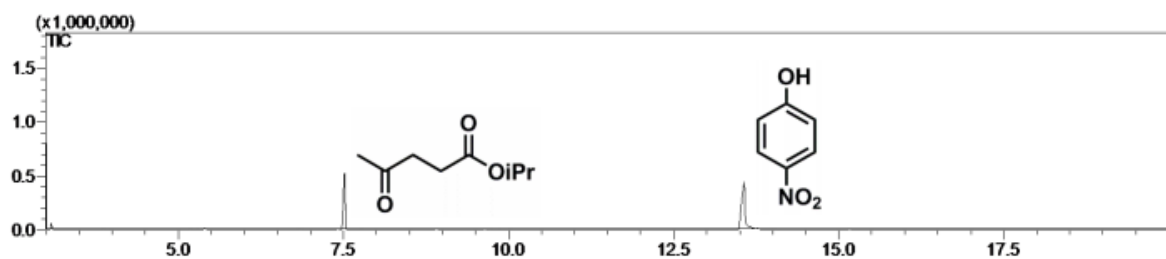


Figura A16: Otimização com a razão molar FUR:IPA em 1:30.

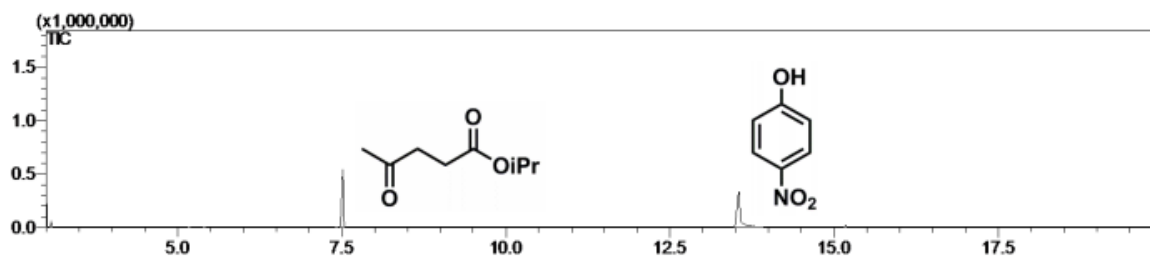


Figura A17: Otimização com a razão molar FUR:IPA em 1:60.

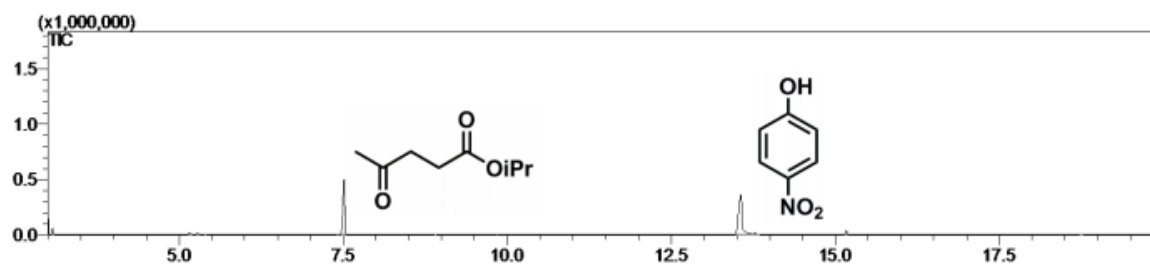


Figura A18: Otimização com a razão molar FUR:IPA em 1:90.

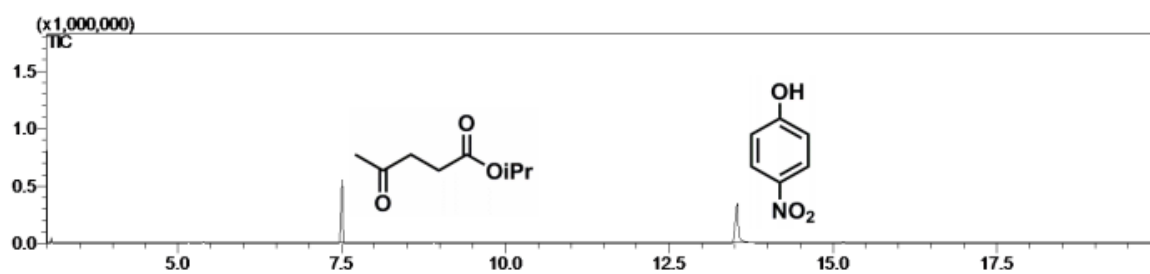


Figura A19: Otimização com a razão molar FUR:IPA em 1:120.

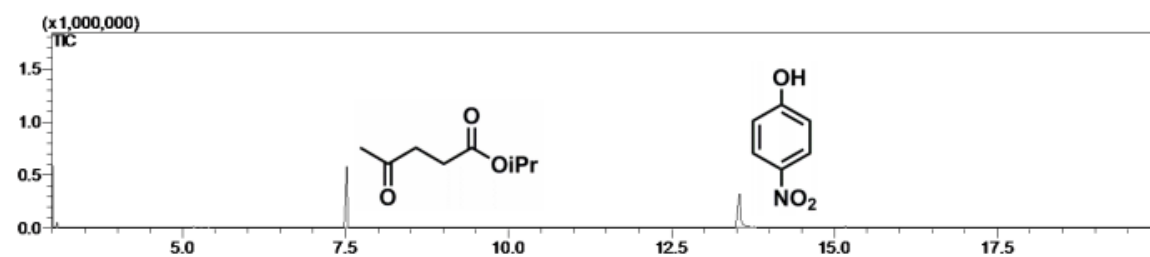


Figura A20: Otimização com a razão molar FUR:IPA em 1:150.

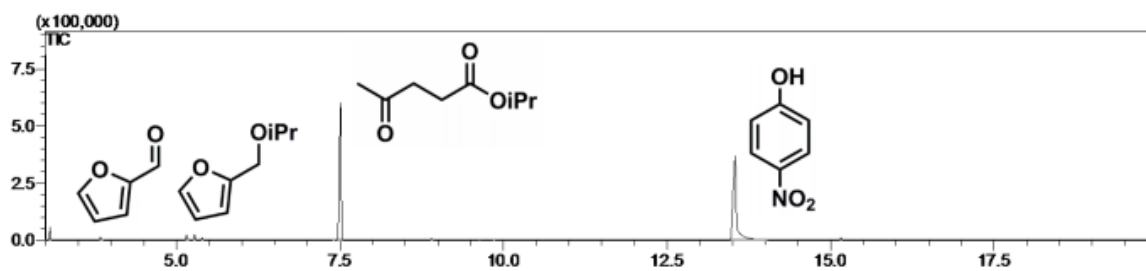


Figura A21: Otimização com a razão molar FUR:IPA em 1:180.

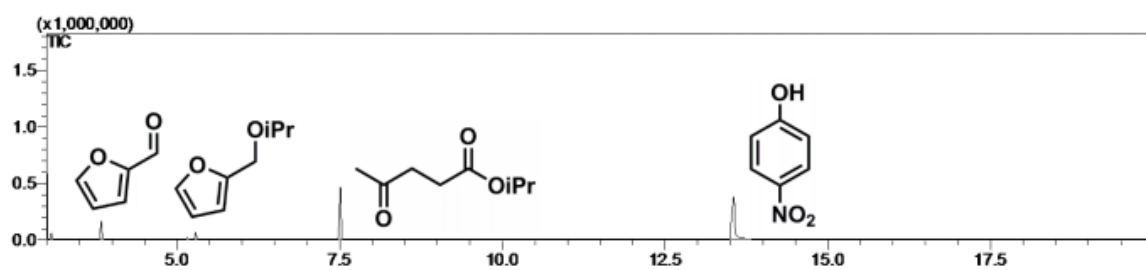


Figura A22: Otimização sob influência de 1 % de água.

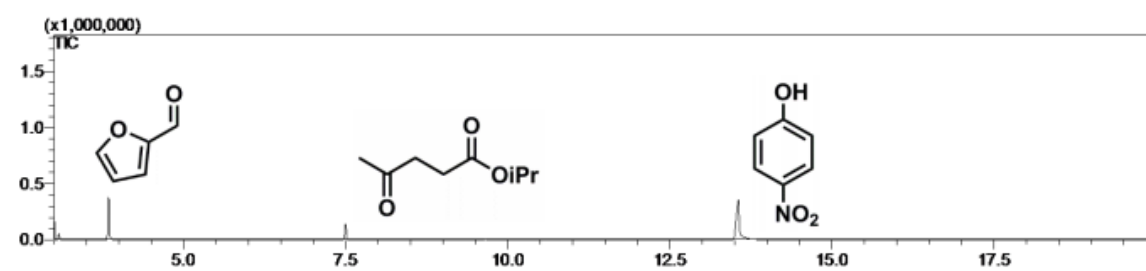


Figura A23: Otimização sob influência de 5 % de água.

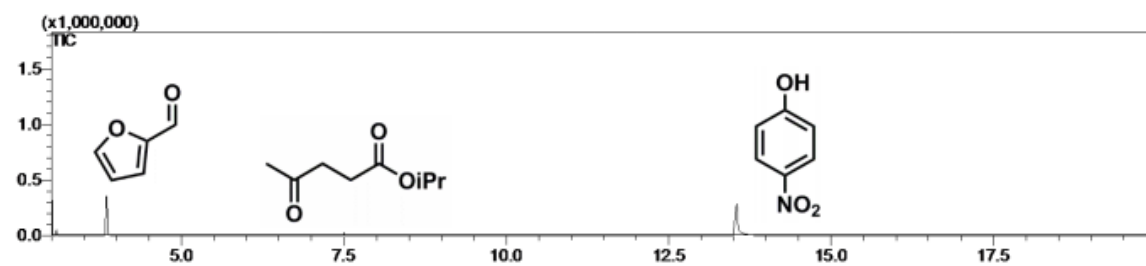


Figura A24: Otimização sob influência de 10 % de água.

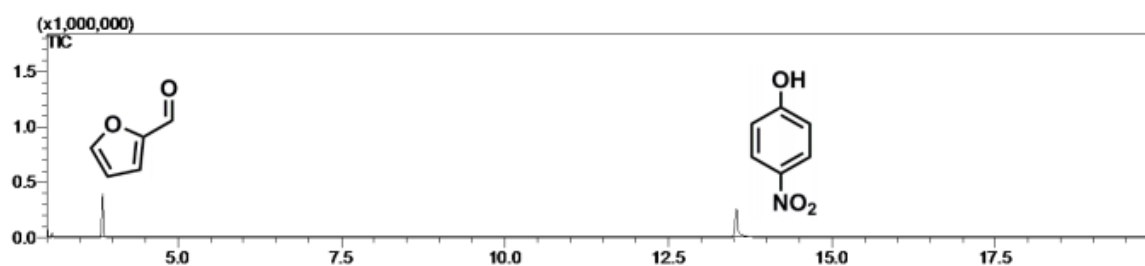


Figura A25: Otimização sob influência de 15 % de água.

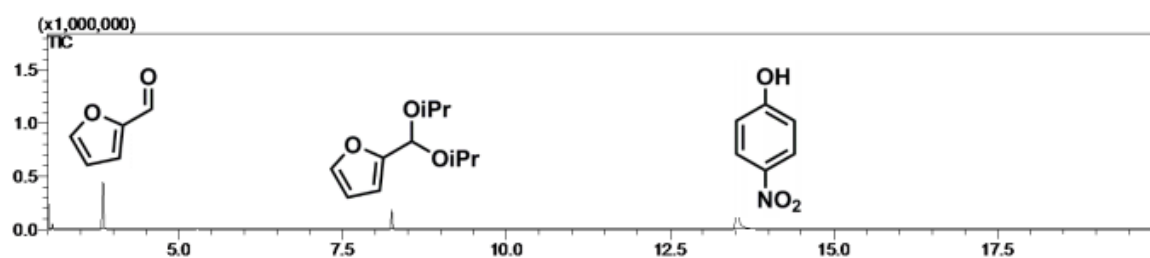


Figura A26: Cinética da reação de conversão e seletividade em 1 hora.

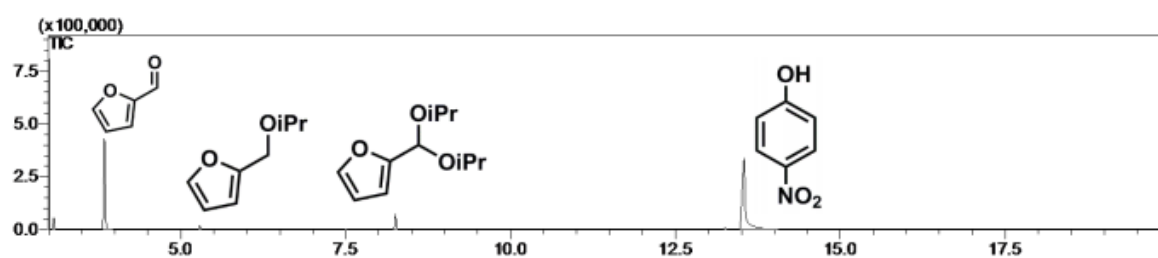


Figura A27: Cinética da reação de conversão e seletividade em 3 horas.

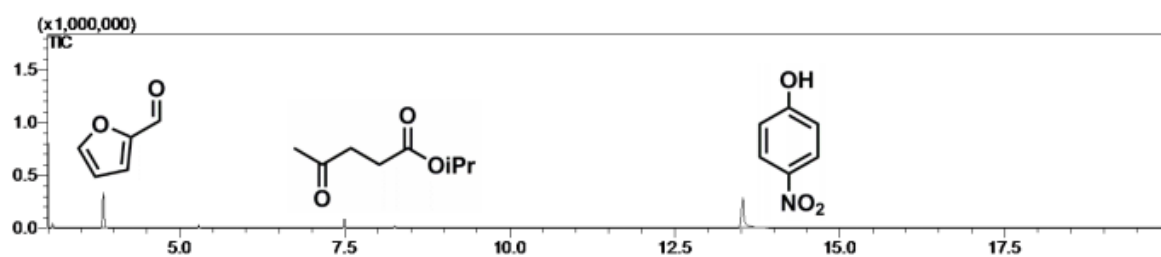


Figura A28: Cinética da reação de conversão e seletividade em 6 horas.

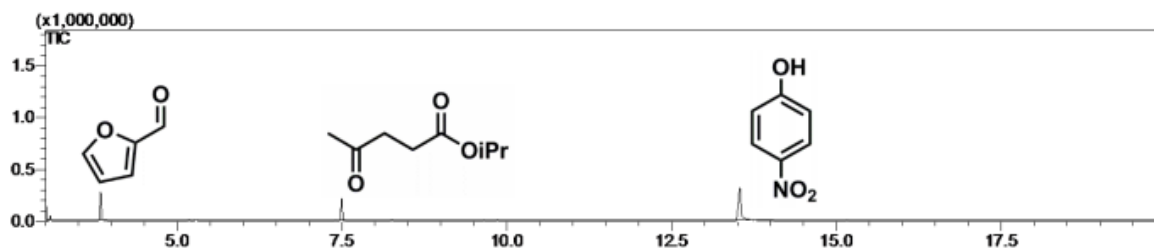


Figura A29: Cinética da reação de conversão e seletividade em 9 horas.

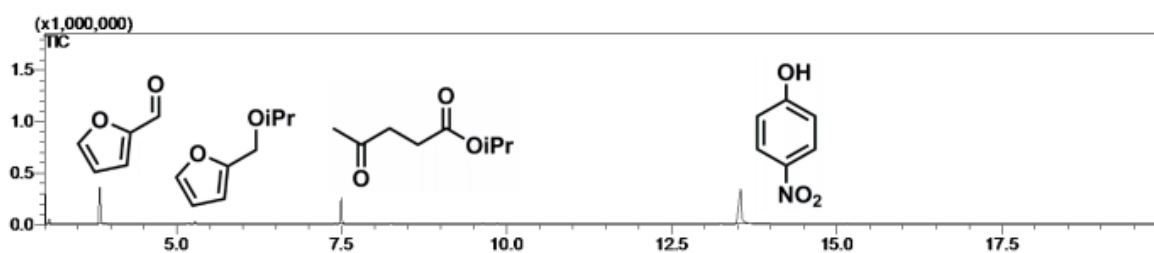


Figura A30: Cinética da reação de conversão e seletividade em 12 horas.

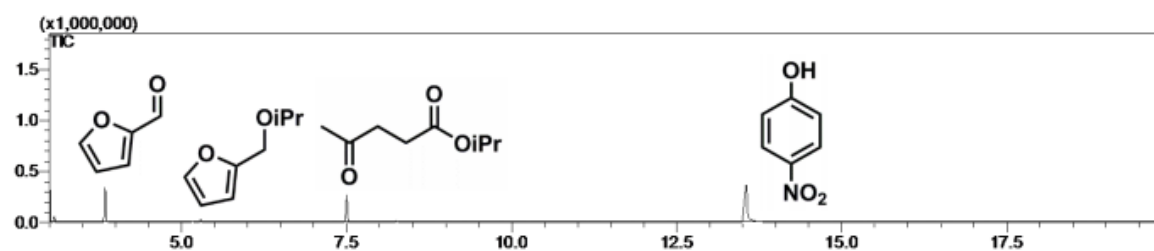


Figura A31: Cinética da reação de conversão e seletividade em 15 horas.

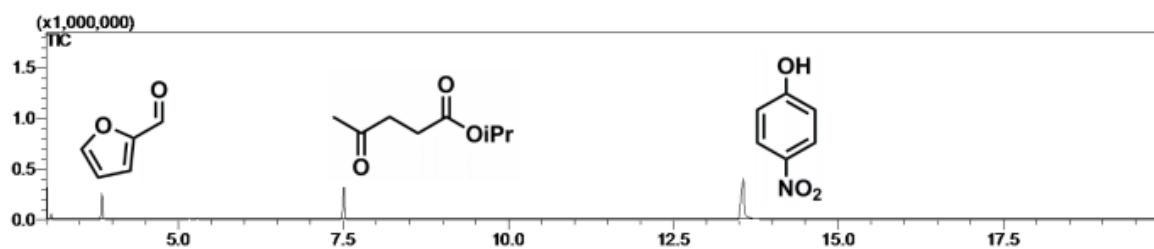


Figura A32: Cinética da reação de conversão e seletividade em 18 horas.

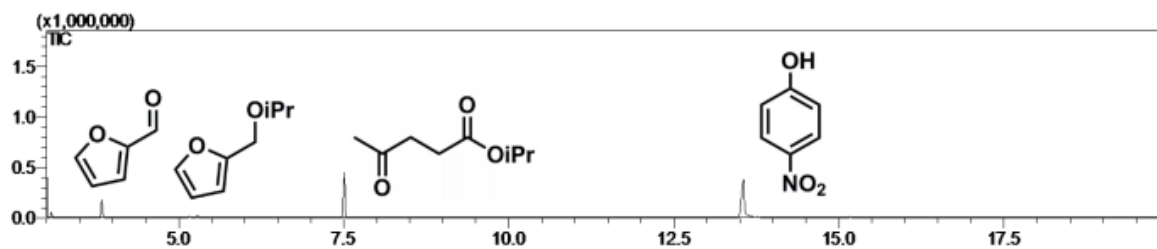


Figura A33: Cinética da reação de conversão e seletividade em 21 horas.

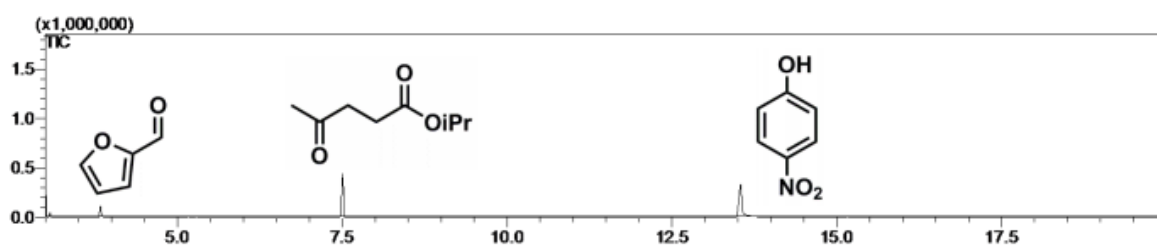


Figura A34: Cinética da reação de conversão e seletividade em 24 horas.

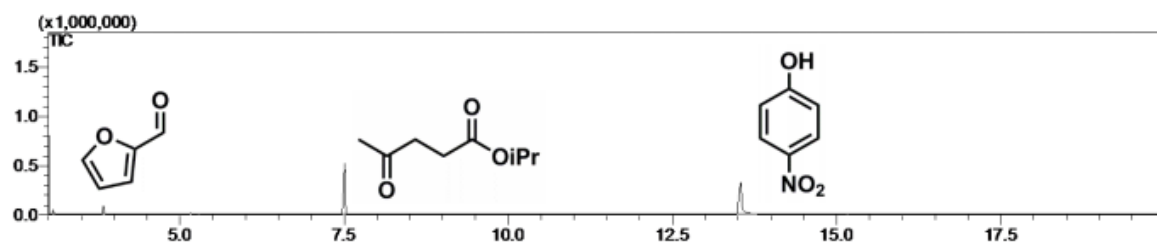


Figura A35: Cinética da reação de conversão e seletividade em 30 horas.