



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS
ÁCIDOS NA CONVERSÃO DE XILOSE A
FURFURAL EM MEIO AQUOSO**

DISCENTE: MARIA CLARA HORTENCIO CLEMENTE

ORIENTADORA: PROF.^a DR.^a SÍLVIA CLÁUDIA LOUREIRO DIAS

Brasília, DF
2022



APLICAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS NA CONVERSÃO DE XILOSE A FURFURAL EM MEIO AQUOSO

Maria Clara Hortencio Clemente

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília, DF
2022

Dedico esta tese ao meu esposo Gesley Martins, por todo apoio, consideração e dedicação e a minha mãe, Thelma Clemente, por todo amor e carinho.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre presente na minha vida me proporcionando alegria e força para trilhar o meu caminho. A minha orientadora Profa. Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias pela confiança e ensinamentos da química e da vida e ao professor Dr. José Alves Dias pelas discussões científicas e amizade construída. Aos professores que participaram da banca de qualificação e de defesa da minha tese e também a todos aqueles que contribuíram para minha formação desde a graduação até o doutorado. Reitero expressamente os meus agradecimentos a Universidade de Brasília (UnB) e ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) e a todos os funcionários desta instituição que auxiliaram direta ou indiretamente na minha formação acadêmica. Aos diversos laboratórios (CAIQ, LMM, LabMic, LDPQ) e aos seus coordenadores e funcionários que permitiram e auxiliaram as análises dispostas neste trabalho. Gratulo também à família LabCat (Laboratório de Catálise) por todo apoio recebido, momentos de descontração e de discussões da química, especialmente aos membros Pablo e a M.a Deborah pela contribuição para esta tese.

Deixo os meus sinceros agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro e bolsa concedida que incentivaram e possibilitaram a pesquisa.

Por fim, agradeço a minha família, que sempre me incentiva a realizar os meus sonhos, provendo amor, carinho e dedicação para comigo, especialmente a minha mãe, que tanto passou para que eu tivesse essa oportunidade e ao meu esposo por todo o companheirismo e por sempre acreditar que sou capaz de realizar algo que a primeiro momento parece inalcançável.



Índice

Lista de Tabelas	vi
Lista de Esquemas e Figuras	vii
Lista de abreviaturas e acrônimos (ordem alfabética)	x
Resumo	xiii
Palavras-chave	xiii
Abstract	xiv
Keyword	xiv
1. Introdução e objetivos	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	4
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Química Verde: contexto histórico	4
2.2 Princípios da Química Verde	6
2.3 Catálise	12
2.4 Biomassa	16
2.5 Zeólitas	20
2.6 Desaluminização	24
2.7 Zeólita * BEA	24
2.8 Pentóxido de nióbio	26
2.9 Catalisador de Nb ₂ O ₅ em zeólita * BEA	28
2.10 Conversão de biomassa utilizando zeólitas como catalisador	30
2.11 Óxido de cério (CeO ₂)	33
2.12 Conversão de biomassa utilizando céria ou céria-zircônia como catalisador	34
2.13 Bloco de construção: furfural	36
2.14 Patentes registradas: transformação de biomassa em furfural	41
3. Materiais e métodos	45
3.1 Principais reagentes	45
3.2 Preparação dos catalisadores	46
3.2.1 Protonação da zeólita * BEA	46
3.2.2 Desaluminização da zeólita * BEA	46
3.2.3 Cálculos para desaluminização da zeólita * BEA	47
3.2.4 Impregnação com Nb ₂ O ₅ da zeólita * BEA desaluminizada	49
3.2.5 Nb ₂ O ₅ comercial	49
3.2.6 CeO ₂ comercial	49
3.2.7 Síntese dos catalisadores de CeO ₂ e Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ nanobastões	49



3.2.8	Síntese dos catalisadores de CeO_2 e $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ nanopartículas-----	50
3.2.9	Síntese sol-gel do catalisador $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ -----	50
3.2.10	Identificação das amostras-----	51
3.3	Caracterização dos catalisadores-----	52
3.3.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)-----	52
3.3.2	Difração de Raios X (DRX)-----	53
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (H-TEM)-----	54
3.3.4	Análise textural e avaliação da cristalinidade-----	54
3.3.5	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com rotação de ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e ^{29}Si -----	55
3.3.6	Adsorção gasosa de piridina (py) analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria-----	56
3.4	Conversão de xilose a furfural-----	57
3.4.1	Reação de conversão da xilose a furfural-----	57
3.4.2	Análise da conversão catalítica da xilose a furfural por HPLC – RID/PDA-----	58
4.	Resultados e discussão-----	60
4.1	Caracterização dos catalisadores-----	60
4.1.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)-----	60
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)-----	62
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (H-TEM)-----	67
4.1.4	Análise textural e avaliação da cristalinidade-----	70
4.1.5	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com rotação de ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e ^{29}Si -----	75
4.1.6	Adsorção gasosa de piridina (py) analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria-----	79
4.2	Conversão de xilose a furfural-----	83
4.2.1	Análise da conversão catalítica da xilose a furfural por HPLC – RID/PDA-----	83
5.	Conclusões e perspectivas-----	93
5.1	Conclusões-----	93
5.2	Perspectivas-----	94
6.	Referências-----	95
	Apêndice A-----	112

Lista de Tabelas

Tabela 1. 12 Princípios da Química Verde.....	7
Tabela 2. Comparação entre as propriedades físico-químicas e de combustão da biomassa e do carvão.....	18
Tabela 3. Definições dos componentes majoritários da biomassa lenhosa	19
Tabela 4. Classificação do tamanho de poros de uma zeólita segundo o número de oxigênios que formam a cavidade de acesso ao espaço intracristalino.	22
Tabela 5. Comparação entre processos de produção de furfural	40
Tabela 6. Listagem dos códigos e especificações dos catalisadores preparados.....	51
Tabela 7. Número de onda (cm^{-1}) das bandas principais de absorbância no infravermelho (a-g) dos catalisadores derivados da zeólita * BEA	62
Tabela 8. Diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) de zeólita * BEA nos catalisadores e de pentóxido de nióbio tetragonal ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) no catalisador 25% Nb/BD.	65
Tabela 9. Diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia.	66
Tabela 10. Propriedades texturais dos catalisadores derivados da zeólita * BEA obtidas pelos métodos BET (área superficial específica S_{BET}), t-plot (área superficial externa S_{ext} ; área microporosa S_{micro} e volume de microporo V_{μ}) e método BJH (área mesoporosa S_{meso} e diâmetro do mesoporo D_{meso}).....	72
Tabela 11. Cristalinidade (%) dos catalisadores derivados da zeólita * BEA calculada segundo o volume total de nitrogênio gasoso adsorvido.	73
Tabela 12. Propriedades texturais dos catalisadores de céria-zircônia sintetizados pelo método sol-gel (CZ(10)), hidrotérmico (CZ-NBS-x2) e solvotérmico (CZ-NPs) obtidas pelos métodos BET (área superficial específica S_{BET}) e t-plot (volume de microporo V_{μ})	75
Tabela 13. Distribuição relativa da % de alumínio tetraédrico (Al T_d) e octaédrico (Al O_h) nos catalisadores derivados da zeólita * BEA	76
Tabela 14. Distribuição relativa da % dos ambientes de silício Q^3 e Q^4 nos catalisadores derivados da zeólita * BEA	78
Tabela 15. Resultados de microcalorimetria de adsorção de piridina com modelo de dois sítios para os catalisadores derivados da zeólita * BEA . Número de sítios ácidos (n_i , mmol g^{-1}) e entalpias ($-\Delta H_i$, kJ mol^{-1}).	82
Tabela 16. Conversão de xilose, $\text{TON}_{\text{conv.xilose}}$, rendimento para furfural e $\text{TON}_{\text{furfural}}$ das reações nas temperaturas de 160 e 180 °C utilizando Nb_2O_5 comercial e derivados da zeólita * BEA como catalisadores.....	89

Lista de Esquemas e Figuras

Esquema 1. Plataformas químicas principais da biomassa.	2
Esquema 2. Reação de xilose a furfural	2
Esquema 3. Ciclo global do carbono	16
Esquema 4. Principais transformações químicas da biomassa lignocelulósica.....	32
Esquema 5. Intermediários e produtos derivados do furfural.....	37
Esquema 6. Metodologia de obtenção do furfural a partir de sabugo de milho.....	38
Esquema 7. Proposta de mecanismo para a formação do furfural	38
Esquema 8. Reação de desidratação da xilose e de formação de huminas.....	87
Figura 1. Unidade Periódica de Construção (PBU) da zeólita *BEA, sendo (a) unidade de construção secundária, (b) PBU paralela ao eixo c [001] e (c) PBU perpendicular ao eixo c [010] (c, superior) e [100] (c, inferior). Representação da estrutura da zeólita *BEA ao longo do eixo [100] (d), anel de 12 membros visualizado ao longo do eixo [100] (e), anel de 12 membros visualizado ao longo do eixo [001] (f).....	26
Figura 2. Vista superior e lateral dos planos cristalinos (100), (110) e (111) do CeO ₂ . Esferas vermelhas representam os oxigênio e esferas brancas os átomos de cério.....	34
Figura 3. Reator para produção combinada de ácido levulínico e furfural	43
Figura 4. Gráfico de patentes publicadas desde 1980 e as principais empresas cessionárias.....	44
Figura 5. Curva analítica dos padrões de xilose analisados por HPLC – RID.....	59
Figura 6. Curva analítica dos padrões de furfural analisados por HPLC – RID.	59
Figura 7. Espectros de FT-IR (1400-430 cm ⁻¹) dos catalisadores derivados da zeólita *BEA com as principais bandas marcadas de a-g.	61
Figura 8. Difratoograma de raios X do pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅) comercial.....	62
Figura 9. Difratoogramas de raios X dos catalisadores. O sinal * representa os planos cristalográficos da zeólita *BEA, enquanto o sinal #, os planos cristalográficos de pentóxido de nióbio tetragonal (T-Nb ₂ O ₅).	63
Figura 10. Fase tetragonal da estrutura ortorrômbica de pentóxido de nióbio (T-Nb ₂ O ₅).	64

Figura 11. Difractogramas de raios X dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia.	66
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pentóxido de nióbio comercial e dos catalisadores derivados da zeólita *BEA (coluna a esquerda) e razão Si/Al e percentual mássico de Nb ₂ O ₅ impregnado calculados por análises elementares EDXS (coluna a direita).	68
Figura 13. Microscopias Eletrônicas de Transmissão de alta resolução dos nanocatalisadores de céria-zircônia nanobastões duas vezes, (a e b): CZ-NBs-2x e céria-zircônia nanopartículas duas vezes, (c e d): CZ-NPs-2x.....	69
Figura 14. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (g) dos catalisadores de zeólita *BEA e Nb ₂ O ₅ amorfo.	71
Figura 15. Distribuição das áreas superficiais externa, microporosa e mesoporosa dos catalisadores derivados da zeólita *BEA.	73
Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso dos catalisadores de céria-zircônia sintetizados pelo método sol-gel (CZ(10)), hidrotérmico (CZ-NBs-x2) e solvotérmico (CZ-NPs).	74
Figura 17. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ²⁷ Al dos catalisadores derivados da zeólita *BEA.	75
Figura 18. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ²⁹ Si dos catalisadores derivados da zeólita *BEA.	76
Figura 19. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ²⁹ Si dos catalisadores derivados da zeólita *BEA deconvoluídos segundo a forma fixa de 50% Lorentz-Gauss.....	77
Figura 20. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ²⁹ Si dos catalisadores BD e 25% Nb/BD.	79
Figura 21. Espectros de FT-IR dos catalisadores derivados da zeólita *BEA com piridina adsorvida.	80
Figura 22. Variação de entalpia (ΔH) versus número de mmols de piridina adicionados nos catalisadores derivados da zeólita *BEA.....	81
Figura 23. Cromatogramas obtidos por HPLC-RID dos produtos gerados nas reações com os catalisadores de Nb ₂ O ₅ comercial e com os derivados da zeólita *BEA. Os asteriscos (*) são referentes a picos de possíveis subprodutos da conversão da xilose. 84	

- Figura 24.** Gráfico de colunas da conversão de xilose e rendimento para furfural (%) construído através dos resultados de HPLC-RID após as reações a 160 °C e 180 °C utilizando os catalisadores de Nb₂O₅ comercial e os derivados da zeólita*BEA. 85
- Figura 25.** Porcentagem de furfural produzida nas reações (160 e 180 °C) para o catalisador de Nb₂O₅ comercial e para os diferentes catalisadores derivados de zeólita *BEA. % máxima de furfural (-) que pode ser produzida nas reações. 86
- Figura 26.** Gráfico de contorno do padrão de furfural (a) e da análise do produto obtido após a reação com catalisador 18% Nb/BD 180 °C 2h (b). O eixo x representa o espectro de absorbância UV-vis e o eixo y o tempo cromatográfico 90
- Figura 27.** Cromatogramas obtidos por HPLC-RID dos produtos gerados nas reações com os nanocatalisadores de céria e céria-zircônia na temperatura de 180 °C. 91
- Figura 28.** Gráfico de colunas da conversão de xilose e rendimento para furfural (%) construído através dos resultados de HPLC-RID após as reações a 180 °C com os nanocatalisadores de céria e céria-zircônia. 92
- Figura A-1.** Cromatogramas (HPLC-RID) dos padrões de xilose e furfural.....113



Lista de abreviaturas e acrônimos (ordem alfabética)

ACS, Sociedade Americana de Química (<i>American Chemical Society</i>).....	5
ASAP, (<i>Accelerated Surface Area and Porosimetry System</i>).....	55
APR, Reforma em fase aquosa.....	20
* BEA , zeólita beta.....	24
BD, * BEA desaluminizada.....	46
BECCS, Bioenergia com captura e armazenamento de carbono.....	17
BET, (<i>Brunauer-Emmett-Taller</i>).....	54
BJH, (<i>Barrett, Joyner, Halenda</i>).....	55
BHC, (<i>Bausch Health Companies Inc.</i>).....	8
C %, cristalinidade.....	55
CAIQ, Central Analítica do Instituto de Química.....	53
CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.....	6
CBMM, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.....	45
ccc, estrutura cúbica de corpo centrado.....	26
CCS, captura e armazenamento de carbono (<i>carbon capture and storage</i>).....	17
CHN, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.....	58
CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.....	15
CNTP, Condições Normais de Temperatura e Pressão.....	26
d_{302} , espaçamento interplanar (d) do plano cristalográfico (302).....	53
D_{hkl} , diâmetro médio dos cristalitos.....	53
D_{meso} , diâmetro do mesoporo.....	72
DMSO, dimetil sulfoxido.....	3
DRX, difração de raios X.....	4
EFAL, (<i>extraframeworks</i>).....	23
EDXS, Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>).....	54
EPA, Agência Ambiental Norte-americana (<i>Environmental Protection Agency</i>).....	5
ETE's, Estações de Tratamento de Efluentes.....	10
FCC, craqueamento catalítico em leito fluidizado (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>).....	34



FDCA, ácido 2,5-furanodicarboxílico.....	29
FISOCAT, Federação Ibero-americana de Catálise.....	15
FT-IR, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	4
GCI, Instituto de Química Verde (<i>Green Chemistry Institute</i>).....	5
GEE, gás de efeito estufa.....	11
GVL, γ -valerolactona.....	88
HFSA, hexafluorsilicato de amônio.....	46
HHV, (<i>High Heating Value</i>).....	31
HMF, 5-(hidroximetil)furfural.....	1
H-MOR, mordenita protonada.....	31
HPLC, cromatografia líquida de alta eficiência.....	4
H-TEM, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	54
IACS, (<i>International Association of Catalysis Societies</i>).....	15
IBP, Instituto Brasileiro do Petróleo.....	15
INCA, Consórcio Universitário Química para o Ambiente (<i>Interuniversity Consortium, Chemistry for the Environment</i>).....	5
ISC, (<i>Isoperibol solution calorimeter</i>).....	56
IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i>).....	6
IZA, Comissão da Associação Internacional de Zeólitas (<i>International Zeolite Association</i>).....	25
LA, ácido levulínico.....	33
LabCat, Laboratório de Catálise.....	49
LabMIC, Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução.....	54
LDPQ, Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos.....	58
LMM, Laboratório de Microscopia e Microanálise.....	54
MAS, rotação no ângulo mágico (<i>magic angle spinning</i>).....	55
MIBK, solvente bifásico água/metilbutilcetona.....	29
MEV, Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
MPV, redução (<i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i>).....	29



NO _x (óxidos de nitrogênio).....	9
OSC, capacidade de armazenagem de oxigênio (<i>oxygen storage capacity</i>).....	4
PBU, Unidade Periódica de Construção (<i>Periodic Building Unit</i>).....	25
PDA, matriz de fotodiodos.....	58
PGCC, (<i>The Presidential Green Chemistry Challenge</i>).....	5
PLA, ácido poli láctico.....	10
PRONAC, Programa Nacional de Catálise.....	15
RID, índice de refração.....	58
RMN, ressonância magnética nuclear.....	4
RSU, Resíduos Sólidos Urbanos.....	11
SAPO's, silicoaluminofosfatos.....	3
SBCat, Sociedade Brasileira de Catálise.....	15
S _{BET} , área superficial específica.....	70
SBQ, Sociedade Brasileira de Química.....	15
S _{ext} , área superficial externa.....	72
S _{meso} , área mesoporosa.....	71
S _{micro} , área superficial micro.....	71
SO _x , óxidos de enxofre.....	9
TBAOH, hidróxido de tetrabutylamônio.....	29
TEA, cátion tetraetilamônio.....	25
TEOS, tetraetilortosilicato.....	29
TG, análise de termogravimetria.....	48
THF, tetrahydrofurano.....	33
TON, número de turnover (<i>turnover number</i>)	60
TPD, dessorção térmica em temperatura programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>).....	56
TWC, catalisadores de três vias (<i>Three-Way Catalysis</i>).....	34
V _μ , volume de microporo.....	72
WGS, reação de deslocamento água-gás.....	36

Resumo

Furfural é considerado bloco de construção derivado de biomassa e apresenta ampla plataforma química industrial. Sua produção atual utiliza catalisadores ácidos homogêneos como H_2SO_4 e HNO_3 , prejudiciais do ponto de vista da Química Verde. Objetivando processos reacionais mais limpos, catalisadores ácidos heterogêneos foram aplicados na conversão de xilose a furfural utilizando somente água como meio reacional. A síntese dos catalisadores baseou-se em modificações da zeólita ***BEA** e do óxido de céria (céria). Inicialmente, a zeólita passou por desaluminização em estado sólido através do agente desaluminizante $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (remoção de 25% de Al e inserção de 13% de Si), para então ser impregnada com nióbio nas proporções de 10, 18 e 25% em massa. Os catalisadores de céria e de céria-zircônia foram sintetizados por metodologia sol-gel, hidrotérmica e solvotérmica para obtenção de nanoestruturas. Os catalisadores de céria-zircônia foram sintetizados na estequiometria $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$. Para formação dos nanobastões (síntese hidrotérmica) utilizou-se o citrato de diamônio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ como direcionador da estrutura e para as nanopartículas (síntese solvotérmica) o ácido oxálico $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$. Os catalisadores foram caracterizados por FT-IR, RMN com rotação no ângulo mágico de ^{27}Al e ^{29}Si e DRX e tiveram suas propriedades texturais e de acidez determinadas por técnicas de adsorção/dessorção de N_2 (g) em baixa temperatura e adsorção de piridina, respectivamente. Os resultados de FT-IR e DRX indicaram que a impregnação ocorreu na forma de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na superfície da zeólita ***BEA** desaluminizada (BD). Nióbio também foi incorporado na estrutura zeolítica comprovado por RMN de ^{29}Si e EDXS. As isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de zeólita ***BEA** são do tipo I e IV com histerese H4, enquanto dos catalisadores de óxido misto de céria-zircônia (CZ) nanoparticulados sintetizados pela metodologia sol-gel em pH 10 (CZ(10)), e pela síntese solvotérmica (CZ-NPs), são do tipo V com histerese H1 e H3, respectivamente. As isotermas do óxido misto de céria-zircônia nanobastão, sintetizado com o dobro de citrato de diamônio, de código CZ-NBs-x2, são do tipo II e III. A desaluminização não afetou a cristalinidade da zeólita ***BEA**, mas o aumento na proporção de Nb_2O_5 impregnado diminuiu-a consideravelmente. Entre os catalisadores impregnados com pentóxido de nióbio, o 18% Nb/BD apresentou maior área superficial externa, S_{EXT} ($156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), melhorando a dispersão de Nb_2O_5 impregnado. A quantidade de sítios ácidos de Brønsted (n_1) e Lewis (n_2) nesse catalisador ($n_1 = 0,24 \text{ mmol g}^{-1}$ e $n_2 = 0,20 \text{ mmol g}^{-1}$) foi semelhante, influenciando positivamente a atividade catalítica. O mesmo catalisador foi ativo e seletivo para a transformação de xilose a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, mostrando conversão de 64% e rendimento de 33% para furfural ($\text{TON}_{\text{furfural}} = 25$) usando água como solvente verde.

Palavras-chave: ***BEA** desaluminizada, pentóxido de nióbio, céria-zircônia, xilose, furfural.

Abstract

Furfural is considered a building block derived from biomass and has a wide industrial chemical platform. Its current production uses homogeneous catalysts such as H_2SO_4 and HNO_3 , which are harmful from the point of view of Green Chemistry. Aiming at more difficult reactive processes, heterogeneous acid catalysts were applied in the conversion of xylose to furfural, using only water as a reactive medium. The synthesis of the catalysts was based on changes in the zeolite ***BEA** and cerium oxide (ceria). Initially, a zeolite was dealuminated under solid state process by using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (removal of 25% Al and insertion of 13% Si) as dealumination agent, and then it was impregnated with niobium in the proportions of 10, 18 and 25 % w/w. Ceria and ceria-zirconia catalysts were synthesized by sol-gel, hydrothermal and solvothermal methods to obtain nanostructures. Ceria-zirconia catalysts were synthesized using the $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ stoichiometry. For the formation of the nanorods (hydrothermal synthesis), diammonium citrate $((\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ was used as an organic template reagent to build the inorganic structure and oxalic acid $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ for the nanoparticles (solvothermal synthesis). The catalysts were characterized by FT-IR, NMR with magic angle spinning of ^{27}Al and ^{29}Si and XDR and had their textural and acidity characteristics applied by low temperature nitrogen gas adsorption/desorption techniques and pyridine adsorption, respectively. The FT-IR and XDR results indicate that the impregnation occurred in the form of niobium pentoxide (Nb_2O_5) on the surface of the dealuminated ***BEA** (DB). Niobium was also incorporated into the zeolitic structure proven by ^{29}Si NMR and EDXS. The adsorption/desorption isotherms of ***BEA** zeolite catalysts are I and IV types with H4 hysteresis, while the nanoparticles ceria-zirconia (CZ) mixed oxide catalysts synthesized by the sol-gel methodology at pH 10 (CZ(10)), and by solvothermal synthesis (CZ-NPs), are of type V with hysteresis H1 and H3, respectively. The isotherms of the mixed oxide of ceria-zirconia nanorod, synthesized with twice the amount of template (diammonium citrate), code CZ-NBs-x2, are type II and III. Dealumination did not affect the crystallinity of ***BEA** zeolite, but the increase in the proportion of Nb_2O_5 impregnated decreased it considerably. Among the catalysts impregnated with niobium pentoxide, 18% Nb/DB showed the highest external surface area, S_{EXT} ($156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), improving the dispersion of impregnated Nb_2O_5 . The number of Brønsted (n_1) and Lewis (n_2) acid sites in this catalyst ($n_1 = 0.24 \text{ mmol g}^{-1}$ and $n_2 = 0.20 \text{ mmol g}^{-1}$) was similar, positively influencing a catalytic activity. The same catalyst was active and selected to transform xylose at $180 \text{ }^\circ\text{C}$, showing 64% conversion and 33% furfural yield ($\text{TON}_{\text{furfural}} = 25$) using water as a green solvent.

Keyword: ***BEA** dealuminated, niobium pentoxide, ceria-zirconia, xylose, furfural.

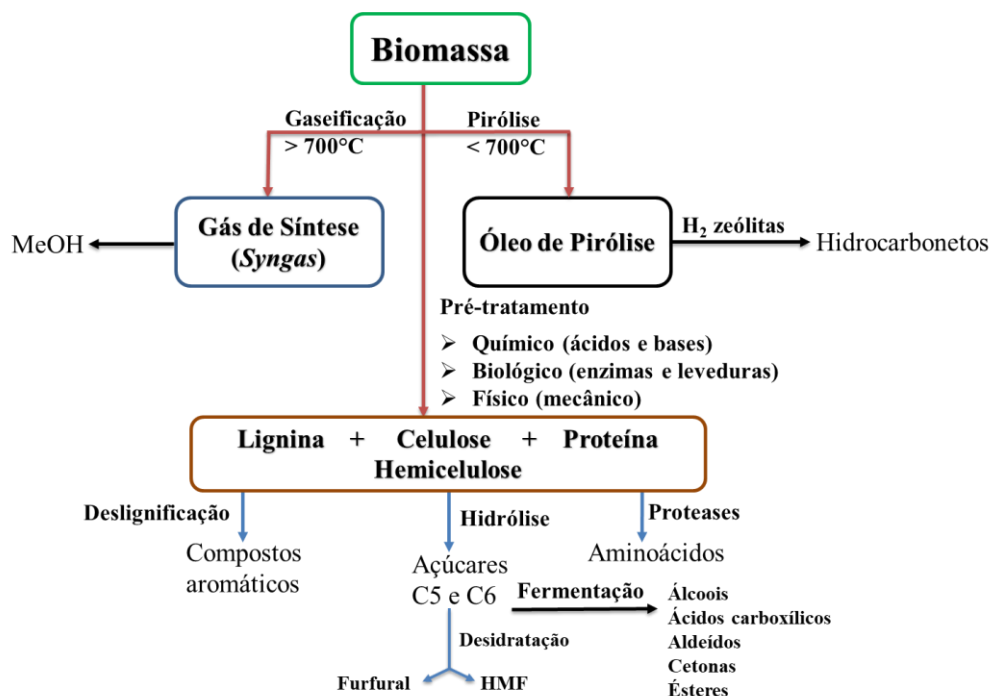
1. Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Desde o início do século XX o petróleo é a principal fonte de energia do planeta e apesar da sua descoberta proporcionar avanços consideráveis na sociedade moderna, o seu uso durante décadas ocasionou problemas ambientais severos no mundo, além da diminuição do petróleo disponível no planeta, o que conseqüentemente aumentou o preço de seus derivados. Nesse cenário, discussões acerca de fontes renováveis de energia e processos enquadrados nos princípios da Química Verde passaram a ser prioridade dos governos e das indústrias de diversos países. Dentre as fontes de energia renovável se encontram a energia eólica, solar, hídrica, geotérmica e várias formas de bioenergia como, por exemplo, a biomassa.¹ Biomassa é composta principalmente de celulose (30-50%), hemicelulose (15-30%), lignina e pequenas concentrações de outros compostos (proteínas, ácidos e sais) tornando-a, atualmente, a única fonte sustentável de carbono orgânico para a produção de insumos químicos e uma alternativa a utilização do petróleo como matéria-prima na indústria em vista da sua alta disponibilidade e biodegradabilidade.^{1,2}

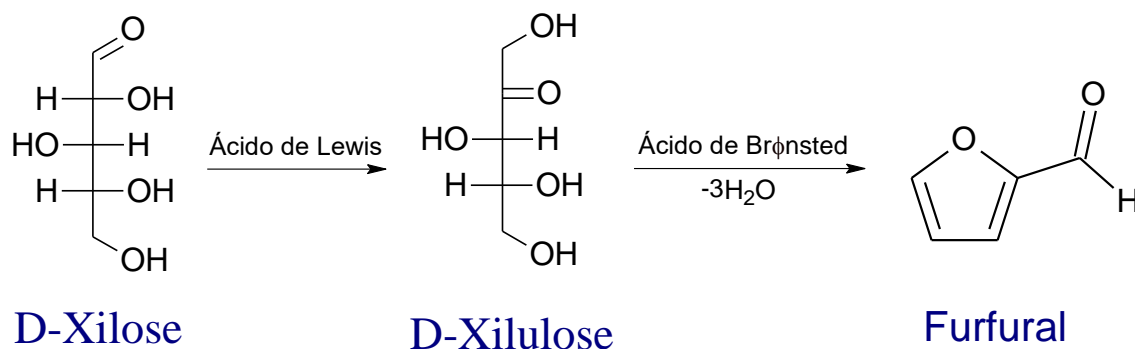
Nas biorefinarias ocorrem os processos de fracionamento da biomassa em diferentes produtos e dependendo de seus constituintes a biomassa pode ser dividida em três plataformas químicas principais: i) gás de síntese, ii) óleo de pirólise e iii) carboidratos, lignina e proteínas. A proposta dessas plataformas (Esquema 1) é similar a das refinarias de petróleo, pois o objetivo é produzir compostos tanto para a indústria química quanto para o mercado de combustíveis. Essa série de compostos é produzida através de inúmeras transformações químicas ou biológicas.^{1,3}

A plataforma química dos carboidratos se destaca devido a gama de produtos obtidos da fermentação de açúcares C5 (pentoses) e C6 (hexoses) produzidos da hidrólise de moléculas como a hemicelulose e a celulose (Esquema 1), respectivamente. Esses produtos químicos obtidos a partir da biomassa e que correspondem a substâncias químicas básicas necessárias na indústria atual são chamados de blocos de construção. Furfural é um proeminente candidato a bloco de construção derivado de biomassa e sua plataforma química possui ampla aplicação na indústria.^{1,3} A sua produção dá-se através da desidratação do açúcar de cadeia carbônica C5 (xilose) gerado através da hidrólise ácida de hemicelulose. Caso a hidrólise ácida seja realizada com a celulose, o açúcar formado será de cadeia C6 (ex. glicose) e após a sua desidratação o produto final 5-(hidroximetil)furfural (HMF) será formado.⁴



Esquema 1. Plataformas químicas principais da biomassa. Fonte: adaptado de Galaverna, R. e Pastre, J.C.¹

Furfural é um óleo límpido de fórmula molecular $C_5H_4O_2$ cuja estrutura é apresentada no Esquema 2, sendo um aldeído heterocíclico aromático com diversas denominações: furfural, 2-furanocarboxialdeído, furaldeído, 2-furanaldeído, fural e furfuraldeído.⁴



Esquema 2. Reação de xilose a furfural. Fonte: adaptado de Lin e colaboradores.⁵

A produção de furfural a partir de xilose foi proposta em duas etapas por Lin e colaboradores (Esquema 2).⁵ A primeira corresponde à isomerização da xilose em xilulose através de um ácido de Lewis e a segunda, a desidratação da xilulose em furfural por meio de ácido de Brønsted.⁵

No Brasil, são gerados resíduos agrícolas em grande quantidade, tais como sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e farelo de trigo. Todos são passíveis de serem

utilizados como matéria-prima na produção de furfural, uma vez que são ricos em hemicelulose. Entretanto, bagaço de cana-de-açúcar e sabugo de milho são responsáveis por 98% do furfural produzido no mundo devido ao alto teor de pentosanas nesses materiais, 25 e 35%, respectivamente.⁴

O furfural pode ser obtido por uma ou duas reações de hidrólise, mas também através da pirólise da biomassa. Para que o equilíbrio das reações de hidrólise seja atingido de forma mais rápida utiliza-se, normalmente, catalisadores ácidos. Essa é até agora a forma mais eficaz e barata de se obter furfural a partir da biomassa.⁶

A China possui a maior plataforma de produção de furfural do mundo e muitos dos fabricantes ainda utilizam os métodos tradicionais baseados em catalisadores ácidos homogêneos, como ácido sulfúrico e ácido nítrico. Entretanto, o uso desses catalisadores propicia a formação de subprodutos da reação, diminuem o rendimento do produto desejado, leva a corrosões nas instalações industriais e são ambientalmente perigosos devido aos resíduos sólidos e líquidos gerados, portanto o método perde sua eficiência e fazem-se necessárias modificações na produção e nos catalisadores aplicados nas reações.^{7,8}

As atividades de pesquisa atuais enfocam o uso de duas estratégias principais: (a) a utilização de catalisadores ácidos heterogêneos seletivos e (b) a melhoria dos sistemas reacionais. Os catalisadores devem proporcionar um elevado rendimento, seletividade para o produto desejado e baixa temperatura de reação ideal, além de possuir elevada vida útil e não sofrer lixiviação com o tempo ou temperatura. Enquanto o sistema reacional deve ser o mais brando possível, como reações em água ou com misturas de pequenas quantidades de solventes como tolueno e dimetil sulfóxido (DMSO), além de baixas temperaturas de reação, entre 100 a 200 °C para possibilitar e facilitar a reprodução na indústria. O uso de catalisadores heterogêneos chama a atenção principalmente devido à fácil separação do catalisador em relação ao meio reacional.⁸ Os ácidos sólidos mais estudados para produção de furfural são zeólitas, óxidos dopados com metais e silicoaluminofosfatos (SAPO's).⁸⁻¹¹

Na desidratação de xilose a furfural as zeólitas ZSM-5, *BEA e Y são as mais estudadas, tanto em suas formas protônicas quanto com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esses catalisadores sólidos zeolíticos apresentam características favoráveis nas reações, como: elevadas áreas superficiais, permitem modular a acidez e possuem seletividade de forma.¹² Outros catalisadores sólidos ácidos aplicados na desidratação de açúcares são os óxidos metálicos. Um dos óxidos que tem ganhado destaque devido a sua capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC, *oxygen storage capacity*) é o óxido de cério (CeO_2 , *céria*). Essa propriedade permite o seu uso em diversas reações redox e pode ser uma vantagem na oxidação do coque formado após as

reações.¹³ Tal característica do óxido pode ser favorecida com a inserção de cátions de Zr^{+4} na estrutura cristalina da céria, mais propriamente com uma estequiometria de $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$.¹⁴ Diante disso, esse trabalho teve como intuito principal sintetizar catalisadores sólidos ácidos e aplicá-los na desidratação da xilose a furfural. Esses catalisadores consistiram na zeólita ***BEA** modificada por desaluminização e impregnação com pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) visando modular a acidez e em nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia com estequiometria $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$.

1.2 Objetivos

Realizar modificações na zeólita ***BEA** por desaluminização e/ou impregnação com pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e sintetizar nanocatalisadores de céria (CeO_2) e céria-zircônia na estequiometria $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ com morfologias de nanopartículas e nanobastões. Caracterizar a estrutura dos catalisadores obtidos através de diversas técnicas espectroscópicas (FT-IR, RMN de ^{27}Al e ^{29}Si) e difração de raios-X (DRX). Determinar propriedades texturais e de acidez utilizando as técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso em baixa temperatura e adsorção de piridina, respectivamente. Aplicar os catalisadores sintetizados em reações de batelada na conversão da xilose a furfural, tendo como meio reacional a água. Analisar os produtos das reações por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Correlacionar os resultados para determinar a melhor modificação na zeólita e o melhor nanocatalisador para obtenção de furfural a partir da xilose.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Química Verde: contexto histórico

O mundo avançou tecnologicamente com o decorrer dos anos graças ao desenvolvimento e aprimoramento das ciências. As novas tecnologias proporcionaram melhores qualidades de vida e conseqüentemente o aumento da população mundial. Para suprir o crescimento populacional foi necessário investir cada vez mais no desenvolvimento das indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis e de combustíveis. Tais investimentos preocuparam-se em sua grande parte com o produto final, abstendo-se das responsabilidades ambientais. Com o passar do tempo as conseqüências entraram em evidência e diversos países sofreram com problemas relacionados à poluição. Como resultado, a indústria passou a ser pressionada para minimizar o prejuízo causado ao meio ambiente e novos conceitos e valores foram introduzidos nas atividades fundamentais da química e da indústria.¹⁵

No ano de 1987, a Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento elaborou o documento *Our Common Future* ou, como é mais conhecido, Relatório *Brundtland* e inseriu o

conceito “desenvolvimento sustentável” no cenário mundial.^{15,16} Durante a última década do século XX outras questões começaram a ser debatidas, como a preocupação com a poluição causada por resíduos químicos advindos de diversos processos. Em 1991, Paul T. Anastas e John C. Warner da Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (*Environmental Protection Agency*, EPA) viram a necessidade de um movimento que conscientizasse a indústria e os pesquisadores acerca dos resíduos e substâncias nocivas geradas nos processos químicos. Sendo assim, criaram o programa Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção da Poluição que propunha o financiamento de pesquisas com objetivo de desenvolver rotas sintéticas não poluidoras.^{15,17-20} O programa deu início ao movimento intitulado “Química Verde”, cujo objetivo era criar e utilizar de forma eficiente os recursos e processos químicos de modo a reduzir ou impedir a formação de resíduos ou substâncias nocivas ao homem e ao ambiente. Em adição, buscar resolver as questões mundiais relacionadas à mudança climática, produção de energia, disponibilidade de recursos hídricos e produção de alimentos.^{15-18,21} O movimento se espalhou principalmente nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália.^{15,17-20}

Em outubro de 1993, um grupo de trinta universidades italianas e químicos de diversas especialidades se reuniram em Veneza para a criação do Consórcio Universitário Química para o Ambiente (*Interuniversity Consortium, Chemistry for the Environment*, INCA). O objetivo do consórcio entre as universidades era ampliar as iniciativas já em andamento em nível nacional e internacional e ampliar a rede científica e tecnológica nos setores de: estimulação de pesquisas fundamentais em Química Ambiental; desenvolvimento de atividades voltadas para inovações tecnológicas com abordagem e aplicação de tecnologia limpa; atividades de treinamento e na contribuição para empregos e desenvolvimento econômico. O Consórcio é, portanto, o instrumento flexível que pode organizar rapidamente direções de pesquisa em relação à realidade científica internacional e aos objetivos indicados por instituições públicas na Itália e internacionalmente.²² O INCA foi responsável pela criação da Escola Internacional de Verão em Química Verde, que anualmente recebe a participação de jovens químicos de diversos países. Nos anos que se seguiram, os países pioneiros no movimento Química Verde continuaram a incentivá-lo e em 1995 o governo dos Estados Unidos idealizou o prêmio *The Presidential Green Chemistry Challenge* ou PGCC, destinado às inovações tecnológicas que reduzissem as produções de resíduos em setores da indústria.^{15,18}

Uma corporação sem fins lucrativos foi criada em 1997 objetivando a promoção e o desenvolvimento da Química Verde. Desde janeiro de 2001, o chamado Instituto de Química Verde (*Green Chemistry Institute*, GCI) atua em conjunto com a Sociedade Americana de Química (*American Chemical Society*, ACS) para discutir questões globais relacionadas a

química e ao meio ambiente. O ano de 1997 também marcou a realização da Primeira Conferência Internacional em Química Verde organizada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC*). Essa organização internacional não governamental foi responsável por criar, em 2001, o Sub-Comitê Interdivisional de Química Verde e realizar um *Workshop* de educação no assunto. Com o interesse e a demanda crescente em tecnologias mais limpas, vários países passaram a incentivar as pesquisas na área de Química Verde. Inglaterra, Itália, Austrália e Alemanha criaram prêmios destinados as inovações e investiram na conscientização dos jovens através da organização de eventos, minicursos e escolas de verão.^{15,18} Ademais, entre os anos de 1990 e 2013 o número de publicações no tema cresceu quase exponencialmente.^{15,16} Esse número cresce consideravelmente a cada ano. Através de uma breve busca no site da *Science Direct* utilizando a palavra-chave *Green Chemistry*, nota-se que fevereiro de 2022 já possui 20.280 artigos publicados ou aceitos para publicação com essa palavra-chave no título, o que corresponde a mais de 45% de todas as publicações do ano de 2020 e cerca de 37,7% dos artigos publicados em 2021 nesse tema.²³ Ressaltando a importância da área, há um periódico de origem britânica denominado *Green Chemistry*. Esse periódico é um dos que mais publicam artigos sobre Química Verde e possui considerável índice de impacto e classificação A1 de acordo com a Qualis da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).^{15,16}

2.2 Princípios da Química Verde

O destaque atual na Química Verde reflete uma mudança de abordagem em relação aos problemas ambientais. Antes do movimento ser instaurado no início do século XX, a geração, tratamento e descarte de resíduos eram considerados como inevitáveis pela indústria. Com a criação da Química Verde, surgiu a proposta de que os resíduos, ao invés de serem tratados, deveriam ter suas formações evitadas. Adotando essa e várias outras metodologias da Química Verde, a indústria melhorou seus resultados ao reduzir amplamente os custos operacionais. Quando não há geração de resíduos, o tratamento e o descarte tornam-se desnecessários, diminuindo os custos de conformidade ambiental. A utilização de menores quantidades de solventes e processos com número de etapas reduzido também diminuem os custos industriais, como os de material e de energia. A indústria está sendo incentivada a adotar tecnologias mais verdes por meio das vantagens ambientais, de saúde humana e econômicas que a Química Verde oferece. A prevenção da poluição através de princípios implementados pela Química Verde

demonstra o poder e a beleza da química, pois mesmo beneficiando o meio ambiente é possível desfrutar de produtos dos quais a sociedade necessita.²⁴

Os mesmos idealizadores da Química Verde, Paul T. Anastas e John C. Warner criaram, em 1998, os 12 Princípios da Química Verde (Tabela 1), que atuam como a base do conhecimento e as ferramentas para transformar o ofício da química.^{19,25}

Tabela 1. 12 Princípios da Química Verde.^{18,25–27}

1. Prevenir é melhor do que remediar: Ao invés de tratar os resíduos é preferível evitar suas formações.
2. Economizar átomos: Elaborar metodologias de síntese que incorporem todos os reagentes no produto final.
3. Síntese química de menor toxicidade: Na medida do possível, realizar sínteses que utilizem e/ou gerem substâncias com baixa ou nenhuma toxicidade ao homem e ao ambiente.
4. Projetar produtos químicos atóxicos: Diminuir consideravelmente a toxicidade de produtos químicos, mas mantendo suas funções.
5. Escolher solventes e auxiliares mais seguros: Sempre que possível, se abster do uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.). Na impossibilidade, elas devem ser inócuas.
6. Eficiência energética: Reconhecer e minimizar o impacto ambiental e econômico causado pela energia necessária em processos químicos. Quando possível, buscar reações energeticamente ideais realizando as sínteses em pressão e temperatura ambiente.
7. Uso de matérias-primas renováveis: Aproveitar a matéria-prima renovável quando for técnica e economicamente viável.
8. Reduzir a formação de derivados: A derivatização desnecessária (uso de grupos de bloqueio, proteção/desproteção, modificações temporárias por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou evitada se possível, devido à necessidade de reagentes adicionais e possibilidade de gerar resíduos.
9. Catálise: Superioridade dos reagentes catalíticos (os mais seletivos possíveis) aos estequiométricos.
10. Modelo para a degradação: Planejar produtos químicos de tal modo que, ao final de suas funções, se degradem em produtos inócuos e não persistentes no ambiente.
11. Análise em tempo real de prevenção da poluição: Desenvolver metodologias analíticas futuras que permitam a monitorização e controle de um processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: Escolher substâncias e processos químicos pensando em minimizar os riscos de acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Algumas das pesquisas ganhadoras do prêmio *The Presidential Green Chemistry Challenge* ou PGCC respeitavam um ou mais princípios da Química Verde. O Princípio 1 torna mais favorável investir em tecnologias de produção ambientalmente amigáveis do que em tecnologias de tratamento de resíduos. Na indústria química, seja ela química fina ou farmacêutica, costumasse ter maiores proporções de resíduos gerados ao invés dos produtos. Portanto, a adequação da indústria ao primeiro Princípio é uma oportunidade de prevenir o desperdício e consequentemente aumentar a margem de lucro. A ganhadora do Prêmio em 2002 foi a empresa farmacêutica *Pfizer* por reformular o processo de fabricação da Sertralina, ingrediente ativo do medicamento antidepressivo *Zoloft*. A nova metodologia possibilitou projetar reações mais eficientes e evitar, aproximadamente, a formação de 700 toneladas de resíduos por ano.²⁵

Nas diversas reações químicas busca-se rendimentos elevados, mas raramente se considera a incorporação de todos ou quase todos os átomos no produto final. Quando comparada uma síntese que fornece 75% de rendimento e forma pequenas quantidades de subprodutos com uma síntese alternativa, que alcança maior rendimento, mas que incorpora menos átomos no produto final, é dito que a primeira é ambientalmente mais responsável do que a segunda. No ano de 1997, a empresa BHC (*Bausch Health Companies Inc.*) foi agraciada com o prêmio *The Presidential Green Chemistry Challenge* ao desenvolver uma metodologia mais eficiente e ecológica de produção do ibuprofeno. Além de economizar átomos no processo (99% com a recuperação de um subproduto de ácido acético), menos materiais foram aplicados e menores quantidades de resíduos foram geradas.²⁵

Os princípios 3 e 4 podem ser julgados como complementares, pois ambos dizem respeito a toxicidade das substâncias envolvidas nos processos, sejam elas reagentes ou produtos.¹⁸ *Lilly Research Laboratories* foi agraciada com o PGCC, em 1999, por redesenhar a síntese do agente farmacêutico anticonvulsante LY300164, desenvolvido para o tratamento da epilepsia e de distúrbios neurodegenerativos. A nova síntese permitiu a remoção de componentes orgânicos da reação, que contribuía para a geração de resíduos de cromo, e também eliminou o uso do óxido de cromo, um possível carcinogênico. Assim, ao implementar uma estratégia de síntese com menor periculosidade, melhorias ambientais significativas foram obtidas. Ademais, o rendimento aumentou de 16 para 55% e os custos de processamento diminuíram com o novo esquema sintético.²⁵ A multifuncional *Rohm and Haas* ganhou dois prêmios PGCC pelo desenvolvimento de produtos que respeitam o quarto princípio da Química Verde. O primeiro deles foi o inseticida *CONFIRM*, da família das diacil-hidrazinas, menos tóxico que seus análogos no mercado, mas com mesma eficácia. A empresa também desenvolveu um agente anti-incrustante não tóxico para ser utilizado nos cascos de navios. O produto foi denominado de *Sea-Nine* e substituiu

compostos organoestânicos (COEs) até então utilizados, como o óxido de tributilestanho ou TBT, considerado mutagênico e persistente no ambiente por apresentar meia-vida superior a 6 meses na água do mar. A inovação tecnológica do *Sea-Nine* deve-se a manutenção da eficácia e função de impedir o acúmulos de crustáceos e algas marinhas nos navios, ao mesmo tempo que não apresenta toxicidade crônica a vida marinha circundante e degradasse rapidamente no meio ambiente (meia-vida inferior a 1 h na água do mar).^{18,25}

O princípio de número 5 diz respeito, não só aos diversos solventes orgânicos tóxicos e geradores de resíduos que são empregados na maioria das preparações industriais ou a nível acadêmico, mas também as substâncias auxiliares como os agentes de extração, secantes etc. Uma separação cromatográfica, por exemplo, realizada com grandes quantidades de solvente de eluição pode ser responsável pelo maior impacto ambiental de um processo.^{18,25} Em 1996, o prêmio *Green Chemistry Challenge Award* foi concedido a empresa *Dow Chemical* pela fabricação de poliestireno (isopor) através de um método alternativo sem o emprego de clorofluorcarbonetos (CFCs). Em substituição aos haletos orgânicos, o dióxido de carbono (CO₂) obtido como subproduto de processos comerciais e naturais foi aplicado na fabricação do isopor. A metodologia totalmente atóxica permitiu a produção de bandejas termo formadas de carnes, aves, legumes e hortaliças, recipientes de *fast food*, caixas de ovos e utensílios de serviço.²⁵

A energia necessária para a realização de uma reação deve ser considerada segundo o sexto princípio da Química Verde. Gastos energéticos são reconhecidos como causadores de impactos ambientais e econômicos e por isso precisam ser minimizados. Em termos de eficiência de energia, uma reação ideal deve ocorrer em temperatura e pressão ambiente.¹⁸ Sabe-se que as reações químicas são governadas pelas leis da termodinâmica e da cinética e que necessitam de uma energia mínima (energia de ativação) para que possam ocorrer. O uso de catalisadores nas reações diminui essa energia e na maioria das vezes aumenta a conversão dos reagentes, mesmo que nem sempre esse resultado se estenda para a seletividade do produto desejado. Em alguns casos, embora a utilização de catalisadores torne os processos ambientalmente amigáveis por respeitar princípios da Química Verde, a preparação desses catalisadores pode contribuir para poluições através da geração de quantidades exorbitantes de águas residuais, emissão de nitratos e sulfatos, e ainda necessitar de demasiada energia. No ano de 2003, a empresa química alemã *Süd-Chemie* desenvolveu um método de fabricação de catalisadores que diminuiu drasticamente a quantidade de água e energia necessária no processo. As emissões dos poluentes atmosféricos que contribuem para chuva ácida, SO_x e NO_x (óxidos de enxofre e de nitrogênio, respectivamente), foram evitados no processo de fabricação, e apenas vapor de água puro e uma

pequena parcela de CO₂ foram gerados. Com o desenvolvimento desta tecnologia, a empresa química foi condecorada com o *Green Chemistry Challenge Award* no PGCC.²⁵

A importância do uso de matéria-prima renovável, como a biomassa, quando for técnica e economicamente viável é abordada no sétimo princípio da Química Verde. Essa discussão deve-se ao inevitável esgotamento do petróleo e a poluição causada pela utilização de seus derivados.²⁵ Dessa forma, o princípio prioriza tecnologias como o biodiesel, um biocombustível obtido através da alcoólise de óleos vegetais. Os óleos de fritura, por exemplo, ao invés de serem descartados e eventualmente destinados as ETE's (Estações de Tratamento de Efluentes), podem servir de matéria-prima para a produção de biodiesel. Muitos geradores de energia, antes movidos a óleo derivado do petróleo, atualmente tem sua força motriz retirada desse combustível "verde".¹⁸ A empresa *Cargill Dow LLC*, fundada em 1997, afirma ter sido a primeira a criar polímeros e seus intermediários inteiramente a partir de fontes renováveis com custo e desempenho competitivos com materiais derivados do petróleo. Em 2002, a empresa ganhou o prêmio *The Presidential Green Chemistry Challenge* pela produção do polímero PLA (ácido poli láctico), a partir de biomassa.²⁵ Por ser um termoplástico biodegradável e produzido a partir de carbono renovável, o PLA tem se destacado ao longo dos anos como um possível substituto de plásticos como polietileno e polipropileno.²⁸

A química orgânica sintética alcançou grande sucesso na metade do século XX. O emprego de "grupos de proteção", que bloqueavam temporariamente a reatividade de um determinado grupo funcional, se tornou um marco na história da síntese orgânica. Contudo, é impossível ignorar os impactos ambientais causados pela utilização desses grupos de bloqueio. Etapas de adição desses materiais, assim como a derivatização excessiva, devem ser evitados segundo o oitavo princípio da Química Verde. A chamada derivatização consiste em manipular uma molécula de interesse mudando sua estrutura e transformando-a em um derivado com propriedades físicas diferentes. Normalmente, reagentes tóxicos são envolvidos e há formação de resíduos e subprodutos indesejados. Vencedor do Prêmio de Química Verde no ano de 2003, Richard Gross da *Polytechnic University*, através do estudo de enzimas em organismos vivos, desenvolveu catalisadores de lipase para polimerizações que eliminam do processo a necessidade de grupos de proteção/desproteção e de solventes, além de permitir condições reacionais mais brandas.²⁵

O princípio de número 9 é a catálise, considerada pelo idealizador Paul T. Anastas o pilar fundamental da Química Verde, uma vez que o uso de sistemas catalíticos atinge os objetivos fundamentais da área ao respeitar vários dos outros princípios.^{15,24} A aplicação de catalisadores torna as energias dos estados de transição mais acessíveis em uma transformação química e desde que esses catalisadores não apresentem toxicidade muito maior do que os reagentes que

substituem, a catálise será benéfica. O grupo *Collin* projetou um catalisador não tóxico à base de ferro para oxidação de substâncias nas águas residuais da indústria de papel e celulose. O catalisador TAML2 possibilitou diversos benefícios ambientais, entre eles o aumento na eficiência energética, eliminação de compostos orgânicos clorados do fluxo de resíduos e diminuição no uso de água. Graças a esse projeto, em 1999 o Grupo foi agraciado com o prêmio *Academic Award in the Green Chemistry Challenge*.²⁵

Conforme a humanidade se desenvolve, mais resíduos sólidos são gerados. A maior parte é destinada aos aterros sanitários, sendo que mais de 50% do total de resíduos são de matéria orgânica.²⁹ O manejo inadequado do lixo nos aterros oferece riscos graves a saúde humana e ao meio ambiente devido a emissão de gases tóxicos oriundos da degradação da matéria orgânica.²⁹ As emissões do gás metano (CH_4) são as mais preocupantes. Isso porque o metano, embora possua baixo tempo de residência na atmosfera (cerca de 10 anos), é um gás de efeito estufa (GEE) com potencial de aquecimento global de 28 a 34 vezes maior que o dióxido de carbono (CO_2) devido ao seu elevado potencial de absorção da radiação infravermelha e reatividade com radicais hidroxilas presentes na troposfera.³⁰⁻³⁴ Nos países com elevada densidade populacional, como Estados Unidos e China, os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são formados majoritariamente de matéria orgânica oriunda do desperdício de alimentos. Para mudar esse cenário, a população deve ser conscientizada a não desperdiçar comida, seja nas residências ou em restaurantes, para assim diminuir a quantidade de matéria orgânica que colabora para a liberação de CH_4 e CO_2 na atmosfera.^{32,35-37} Estendendo o décimo princípio aos alimentos, infere-se que eles precisam ser consumidos e não desperdiçados, pois embora não persistentes, os produtos de suas degradações não são inócuos. Para respeitar o princípio de número 10, as pesquisas industriais e acadêmicas devem fabricar produtos químicos estáveis que estejam disponíveis enquanto forem necessários e não mais.¹⁸ Um exemplo desse tipo de produto foi desenvolvido pela empresa *Pyrocool*, concedendo-lhe em 1998, o prêmio *Green Chemistry Award*. Um agente extintor e refrigerante atóxico e completamente degradável foi criado em substituição aos halogênios antes utilizados, que destruíam a camada de ozônio e prejudicavam os sistemas aquáticos. Os extintores *Pyrocool* realizavam a função dos extintores tradicionais com eficácia.²⁵

Técnicas analíticas permitiram monitorar em tempo real várias reações e identificar e caracterizar compostos isolados. O Dr. Albert Robbat Jr. da *Tufts University* criou sistemas analíticos móveis para determinação quantitativa de contaminantes e poluentes em variados locais. Essa tecnologia facilitou o cumprimento do décimo primeiro princípio da Química Verde.²⁵

Quase inexistente nas discussões de Química Verde, o último princípio é muitas vezes suprimido pelas preocupações com questões de impacto ambiental e toxicidade de substâncias para o ser humano e para a biota marinha e terrestre. Riscos químicos e físicos devem ser sempre minimizados com intuito de evitar acidentes. Esse é o princípio de número 12 e sua aplicação é geralmente algo intrínseco na química e em várias outras ciências, por isso, talvez os cientistas não considerem ou pelo menos esquecem que essa temática também faz parte da Química Verde. A substituição de solventes orgânicos inflamáveis e potencialmente explosivos por líquidos iônicos reduz drasticamente a chance de acidentes durante sínteses orgânicas e outros processos químicos. Tal aplicabilidade é bastante estudada por vários grupos de pesquisa, tanto de Química Verde quanto de química como um todo.²⁵

2.3 Catálise

Considerada o pilar fundamental da Química Verde pelo idealizador Paul Anastas, a química da catálise é praticada desde os primórdios da civilização.^{24,38} Há cerca de 5.000 anos atrás, os egípcios utilizaram a levedura para converter o açúcar presente nos sucos de frutas em álcool. Nesse caso, a fermentação alcóolica é provavelmente um dos primeiros processos catalíticos que a humanidade fez uso.³⁸ No entanto, mesmo no tempo em que os químicos eram conhecidos como alquimistas, o conhecimento e a experimentação ainda eram muito limitados e não se conseguia explicar o comportamento de diversas reações químicas e o porquê da presença de determinadas substâncias alterá-lo.^{15,39}

As reações catalíticas foram reconhecidas no século XVI quando o ácido sulfúrico foi utilizado como o primeiro catalisador inorgânico na conversão de álcool em éter. Com o passar dos anos, várias reações de fermentação foram descobertas e aplicadas na prática.³⁹ O termo catálise apareceu pela primeira vez, nesse mesmo século, no livro “Alchemia” do médico e químico alemão Andreas Libavius, porém o sentido empregado da palavra foi referente a sua definição no grego original (*kata* = baixo, *lyein* = afrouxar), cuja expressão significa dissolução. Quase dois séculos mais tarde, o médico e físico holandês Martinus von Marum deu início ao estudo científico do fenômeno conhecido hoje como “catálise” ao comprovar a possibilidade de realizar a desidrogenação de álcoois usando metais.³⁸ A partir do século XIX as reações catalíticas ganharam grande destaque dentro da comunidade científica.³⁹ A reação de “quebra” do amido em outras substâncias foi uma das mais estudadas. Em 1811, Gottlieb Sigismund C. Kirchhoff (1764-1833) aqueceu uma solução aquosa de amido de batata na presença de ácido sulfúrico, transformando-o em goma, dextrina e D-glicose. Além da transformação do amido em

diferentes substâncias, o químico alemão percebeu que o ácido não havia sido modificado pela reação e conseguiu recuperá-lo com a adição de uma base. Ademais, não ocorreu liberação de gases comuns nas fermentações durante ou após a reação.^{39,40} No ano de 1833, Anselme Payen (1795-1871) e Jean-François Persoz (1805-1868) atribuíram ao fenômeno da “quebra” do amido à presença da substância denominada diastase (amilase). Payen estabeleceu a teoria da fabricação de cerveja e estudou detalhadamente a dextrina, sendo capaz de determinar a composição, o real processo de obtenção e comprová-la como um isômero do amido. Os catalisadores biológicos ficaram conhecidos como enzimas em 1878, nome sugerido pelo fisiologista alemão Willy Kühne (1837-1900).^{15,39}

Com o passar dos anos e o avançar dos estudos, os químicos desvendavam, aos poucos, os mistérios envoltos em diversas reações catalíticas, como por exemplo o de que a presença de sólidos metálicos previamente aquecidos aumentava a atividade catalítica nas reações. Um dos sólidos metálicos que revolucionou a catálise foi a platina, estudada em 1828 pelo químico alemão Johann W. Döbereiner (1780-1849). Ele demonstrou que, mesmo a temperatura ambiente, a platina esponjosa, preparada pela queima do hexacloroplatinato de amônio (V), inflamava uma mistura de hidrogênio e oxigênio. Antes do experimento, a reação dos gases com a platina sólida só havia ocorrido na temperatura de 50 °C. Durante o experimento, para permitir a mistura com o ar, uma corrente de gás hidrogênio foi direcionada à platina esponjosa através de um capilar mantido a uma distância de 4 cm da esponja. O metal tornou-se vermelho quase imediatamente inflamando o hidrogênio.¹⁵ A chamada lâmpada hidroplatínica, também denominada de *briquet à hydrogène* (isqueiro de hidrogênio) ou *Döbereiner Feuerzeug* (lâmpada *Döbereiner*) consistiu na primeira aplicação tecnológica da catálise heterogênea e foi desenvolvida utilizando o fenômeno descoberto no experimento de Johann W. Döbereiner. Durante 100 anos a lâmpada *Döbereiner* serviu para fins de iluminação até ser substituída pelo fósforo.^{15,39,41} Essa descoberta foi o estopim para o estudo da platina como catalisador em diversas reações.

Desenvolvedor da chamada Lei de Henry, o químico britânico William Henry (1774-1836) foi o primeiro a estudar a desativação de catalisadores a base de platina. Ele utilizou a platina esponjosa de *Döbereiner* como uma ferramenta analítica para classificar a mistura de gases no gás de carvão, que estava sendo desenvolvido para a iluminação urbana. Neste trabalho, Henry descobriu que os catalisadores de platina eram menos ativos para a combustão de metano e etileno do que para hidrogênio e monóxido de carbono e que algumas substâncias, como sulfeto de hidrogênio e dissulfeto de carbono inibiam a combustão de hidrogênio.^{39,42,43} Com esta nova descoberta, Henry desenvolveu procedimentos para separar e analisar gases combustíveis com

base em sua reatividade na presença de catalisadores à base de platina.²⁴ Em 1831, uma patente para a oxidação do dióxido de enxofre pela platina foi dada a P. Phillips Jr., porém, naquela época, o conceito de catálise ainda não era unívoco.³⁸

Há mais de cento e oitenta anos atrás era possível que uma única pessoa fosse responsável por preparar, para a Academia de Ciências de Estocolmo, relatórios anuais do progresso de toda a química. Essa tarefa foi por muitos anos realizada pelo notável químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848). Tal responsabilidade possibilitou a Berzelius revisar uma série de achados sobre os sistemas homogêneos e heterogêneos que o fizeram perceber que eles poderiam ser racionalmente agrupados em um único conceito, a catálise. Assim, Berzelius publicou um curto trabalho acerca de suas ideias sobre catálise, dizendo que “os corpos exercem uma força diferente da afinidade química em outros corpos e por meio dessa ação produzem, nesses corpos, decomposições de seus elementos e diferentes recombinações desses mesmos elementos aos quais permanecem indiferentes”. Essa área foi denominada por ele de catálise (*catalysis*) e os agentes dessa decomposição de catalisadores.^{39,41-44} Nos anos seguintes, vários pesquisadores devotaram seu tempo a descobrir a natureza da “força catalítica”.¹⁵

A termodinâmica química desenvolvida por Josiah Willard Gibbs (1839-1903) e Hermann Von Helmholtz (1821-1894), em 1870, permitiu esclarecer as limitações dos catalisadores nas reações químicas e atualizar a definição de catalisador segundo o princípio do equilíbrio químico. Na contemporaneidade, a IUPAC definiu catalisador como "uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a mudança de energia global de Gibbs padrão na reação" e nomeou o processo químico de aumentar essa velocidade de catálise. O catalisador é, portanto, um reagente e um produto da reação, isto é, o catalisador é restaurado após a ação catalítica e não influencia a composição do equilíbrio termodinâmico pós-reação.^{15,45,46}

A catálise pode ser classificada como homogênea, em que apenas uma fase está envolvida, e catálise heterogênea, na qual os reagentes e catalisadores encontram-se em fases distintas e a reação ocorre na interface entre elas ou em sua proximidade. Entre esses dois tipos, há variações da catálise dependendo do catalisador, como a autocatálise, provocada por um dos produtos da reação; biocatálise que ocorre através de modificações específicas da estrutura molecular de uma substância catalisada por meios biológicos, como células íntegras ou imobilizadas, enzimas ou seus extratos e micro-organismos; catálise intramolecular provocada por um grupo funcional sobre uma molécula reagente em si; organocatálise que lança mão de compostos orgânicos como catalisadores com a finalidade de acelerar uma reação orgânica, entre outras variações.^{15,46-48}

No ano de 1970, as pesquisas em nível acadêmico e industrial na área de catálise foram iniciadas no Brasil e predominantemente na região sudeste por situar o polo industrial do país (Rio de Janeiro e São Paulo). Essas pesquisas foram voltadas essencialmente para a catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos, característica que concentrou as pesquisas em uma só região do território nacional.⁴⁹ O interesse predominante nos dias atuais continua sendo os combustíveis fósseis e seus derivados, contudo, diante de diversos desafios ambientais, a comunidade científica de todo o mundo vê a necessidade de mudar a matriz energética global e pesquisa cada vez mais formas alternativas de combustíveis e de processos industriais aceitáveis na Química Verde.

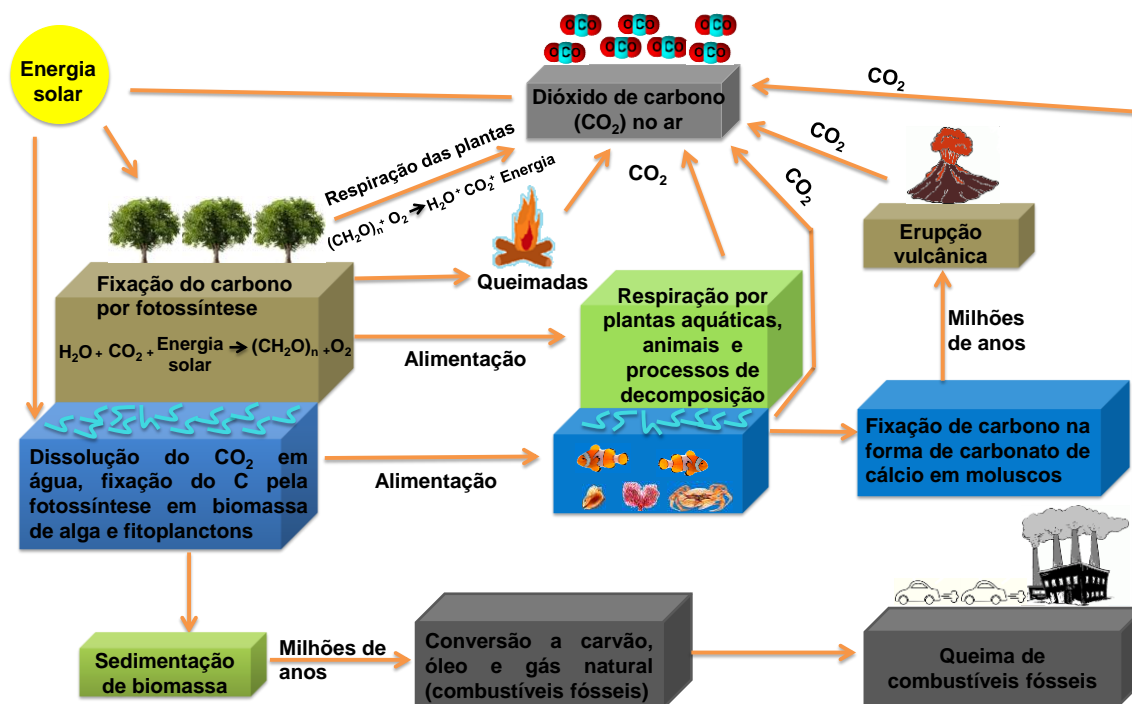
A primeira reunião de catálise no Brasil foi realizada no Rio de Janeiro no ano de 1978 durante o VI Simpósio Ibero-Americano de Catálise. O encontro obteve êxito ao reunir vários participantes e despertou na comunidade científica o desejo e a necessidade de sediar e organizar reuniões na área de catálise. Dito isso, três anos depois, a Comissão de Catálise do Instituto Brasileiro do Petróleo (IBP) organizou o primeiro Seminário Brasileiro de Catálise, também na cidade do Rio de Janeiro. Desde então, os encontros acontecem a cada dois anos em diferentes Estados. Visando garantir o futuro da catálise no Brasil e permitir a organização de novos encontros, o IBP criou o Comitê de Catálise. Paralelamente a este esforço organizacional, em 1983 foi formado o Programa Nacional de Catálise (PRONAC) com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). O programa perdurou por 4 anos e foi muito importante para o desenvolvimento da catálise heterogênea junto às universidades de outras regiões do país.⁴⁸⁻⁵⁰ No ano de 1990 as pesquisas estiveram voltadas principalmente para a catálise homogênea aplicada a materiais poliméricos (Catálise *Ziegler-Natta*).^{15,49,50} Apesar dos esforços e das atividades desenvolvidas na área pela Comissão de Catálise do IBP e das várias edições do Seminário Brasileiro de Catálise, ainda não havia uma sociedade científica brasileira dedicada ao tema. Com a importância da catálise em todas as áreas da química e sua valorização no meio acadêmico e industrial, a Sociedade Brasileira de Química (SBQ) propôs, em 1995, a criação da Divisão de Catálise. Entretanto, a Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat) só foi criada em setembro de 1997 por meio de assembleia de fundação. À vista disso, ambas as sociedades, SBQ e SBCat, se uniram para promover a catálise no Brasil. A integração dessas duas entidades se deu pela concessão da SBCat de um assento ao diretor da Divisão de Catálise da SBQ ao seu conselho consultivo.⁴⁸ No ano de 1999, a SBCat filiou-se à Federação Ibero-americana de Catálise (FISOCAT) e em 2000 foi admitida na *International Association of Catalysis Societies* (IACS), reunindo no ano seguinte Brasil, Argentina, Uruguai,

Chile e Paraguai no 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul.^{15,49,50}

A importância científica e tecnológica da catálise é notável através de sua presença em pesquisas universitárias e sua aplicação nas indústrias. A importância da área é também refletida no número e na qualidade de periódicos científicos dedicados ao tema. Algumas das revistas que apresentam o maior fator de impacto segundo a Qualis da CAPES são a *ACS Catalysis*, *Journal of Catalysis*, *Catalysis Today*, *Catalysis Science & Technology*, *Advanced Synthesis & Catalysis* e *ChemCatChem*. Na primeira década do século XXI o crescimento e a notabilidade da catálise foram evidenciados por quatro prêmios Nobel em química com a temática catalítica, nos quais três deles envolveram a catálise por complexos de metais de transição.⁴⁸

2.4 Biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica existente na biosfera de origem animal ou vegetal, bem como os materiais obtidos de sua transformação natural ou artificial. O ciclo do carbono (Esquema 3) rege a renovação dessa matéria orgânica e prediz a elevada energia presente na biomassa.⁵¹⁻⁵³ Portanto, embora a queima de biomassa gere dióxido de carbono (CO₂), a sua formação necessita de energia solar, de água e também de CO₂ no meio. As trocas de CO₂ entre a atmosfera e a biosfera terrestre ocorrem principalmente através da fotossíntese e da respiração de plantas. Estes dois processos estão resumidos em suas respectivas equações no Esquema 3.



Esquema 3. Ciclo global do carbono. Fonte: adaptado de Martins e colaboradores.⁵⁴

O dióxido de carbono é fixado segundo a equação da fotossíntese, parte dele é reemitido para o meio através da respiração das plantas e a outra parte continua armazenada, na forma de biomassa, pelas folhas, caules, raízes etc. Essa biomassa, ao ser consumida como alimento por organismos heterotróficos, é parcialmente reconvertida de forma imediata a CO₂ pela respiração e, posteriormente, por processos de decomposição da matéria orgânica, através da morte de animais e plantas e pelo ataque de microrganismos. A manutenção desse ciclo permite que o volume líquido de dióxido de carbono na Terra se mantenha inalterado. A esse respeito, a biomassa é considerada uma fonte de “carbono neutro”.^{51,54} No entanto, a quantidade de CO₂ presente na atmosfera, resultante do uso de combustíveis fósseis ao longo dos anos, é tão alta que não pode ser absorvida por sumidouros convencionais como árvores e solos. Logo, existe uma necessidade extrema de reduzir as emissões globais de CO₂ por tecnologias de geração de energia de natureza negativa em carbono. Espera-se que essas tecnologias, comumente denominadas "Bioenergia com captura e armazenamento de carbono" (BECCS), atinjam o objetivo de criar um sistema global de emissões líquidas negativas de carbono. Essa tecnologia de captura e armazenamento de carbono (*carbon capture and storage*, CCS) serve para interceptar a liberação de CO₂ na atmosfera e redirecioná-lo para locais de armazenamento geológico.⁵⁵

Há vários tipos de fontes de biomassa como madeira de culturas lenhosas e seus resíduos, resíduos agrícolas, espécies herbáceas, bagaço, resíduos industriais, de papel, de sólidos em geral, grama, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas e resíduos de algas, animais e outros materiais.⁵⁶ Os produtos finais podem incluir calor ou gases de combustão gerados durante a queima de biomassa. Esse calor pode ser usado na geração de vapor com a finalidade para aquecimento ou conversão em eletricidade através de turbinas a vapor. Também há a possibilidade de conversão da biomassa em energia e/ou em biocombustíveis (líquido, sólido ou gasoso) para uso posterior. Formas comuns de energia de biomassa incluem *pellets*, lascas de madeira e etanol celulósico.^{51,55,57}

A utilização de biomassa em detrimento de fontes fósseis de energia para produção de biocombustíveis possui vantagens e desvantagens segundo a Tabela 2. Uma característica importante da biomassa é sua alta volatilidade em comparação as fontes fósseis de energia devido aos altos níveis de constituintes voláteis presentes em sua composição. Esse fator reduz a temperatura de ignição da biomassa em comparação com as fontes de energia não-renováveis, como o carvão. No entanto, a biomassa contém muito menos carbono e mais oxigênio. A presença de oxigênio reduz o conteúdo de calor das moléculas e fornece alta polaridade,

culminando em uma eficiência energética da biomassa menor que a do carvão e a maior polaridade dos biocombustíveis torna-os de baixa miscibilidade em combustíveis fósseis.⁵⁶

Baixo teor de carbono na biomassa também pode ser benéfico, principalmente do ponto de vista ambiental. Assim como os baixos teores de nitrogênio e enxofre na biomassa. A presença em menor quantidade desses três elementos permitirá menores quantidades de emissão de CO₂, NO_x (óxidos de nitrogênio) e SO_x (óxidos de enxofre) para o ambiente em relação ao carvão. Tal característica diminuirá a incidência de chuvas ácidas pelo mundo.⁵⁶

Tabela 2. Comparação entre as propriedades físico-químicas e de combustão da biomassa e do carvão. Fonte: adaptado de Demirbas.⁵⁶

Propriedades	Biomassa	Carvão
Densidade do combustível (kg/m ³)	~500	~1300
Carbono (% massa) ^a	42-54	65-85
Nitrogênio (% massa) ^a	0.1-0.2	1.5-2.0
Oxigênio (% massa) ^a	35-45	2-15
Enxofre (% massa) ^a	≤ 0.5	0.5-7.5
K ₂ O (% massa) ^b	4-48	2-6
SiO ₂ (% massa) ^b	23-49	40-60
Fe ₂ O ₃ (% massa) ^b	1.5-8.5	8-18
Al ₂ O ₃ (% massa) ^b	2.4-9.5	15-25
Temperatura de ignição (K)	418-426	490-595
Friabilidade	Baixa	Alta
Valor de aquecimento a seco(MJ/Kg)	14-21	23-28
Tamanho de partícula	~3mm	~100µm

^acombustível seco ^bcinza seca

As etapas de produção da biomassa incluem: preparação do campo, cultivo, colheita, armazenamento, transporte de campo/floresta, transporte rodoviário e finalmente a utilização da biomassa em estações de produção. A colheita de biomassa pode ser “primária” ou ainda “secundária”, quando se tratar dos resíduos da biomassa. Geralmente as colheitas são realizadas em florestas, campos agrícolas ou em centros de processamento industrial, como serrarias e

indústrias de móveis. A biomassa lenhosa é coletada na forma de toras, feixes ou lascas. A sazonalidade caracteriza a maioria dos tipos de biomassa (agricultura e floresta). A disponibilidade dessas biomassas é muito limitada e é determinada pelo período da colheita, pelas condições climáticas e pela necessidade de replantio dos campos e florestas. A limitação da colheita leva a uma necessidade sazonal significativa de recursos, equipamentos e força de trabalho. Essa demanda sazonal pode aumentar o custo de obtenção desses recursos.⁵⁷

A composição química da biomassa compreende componentes como celulose, hemicelulose, lignina, carboidratos e proteínas. Biomassa lenhosa (lignocelulose) é composta principalmente dos três primeiros componentes.⁵⁸ A Tabela 3 apresenta as definições desses três principais constituintes da biomassa lignocelulósica.

Tabela 3. Definições dos componentes majoritários da biomassa lenhosa. Fonte: adaptado de Parmar.⁵⁸

Componentes da biomassa	Definição
Celulose	Polissacarídeo no qual a D-glicose é ligada uniformemente por ligações β -glicosídicas. Suas fórmulas moleculares são $(C_6H_{12}O_6)_n$. O grau de polimerização, indicado por n, é amplo e pode variar na ordem dos milhares.
Hemicelulose	Polissacarídeo cujas unidades são monossacarídeos de 5 carbonos, como por exemplo D-xilose e D-arabinose. Também pode ser formada por monossacarídeos de 6 carbonos, incluindo D-manose, D-galactose e D-glicose.
Lignina	Polímero amorfo de natureza aromática com alto peso molecular cujas unidades constituintes, fenil propano e seus derivados, estão ligados tridimensionalmente.

Celulose, hemicelulose e lignina são universalmente encontradas em muitos tipos de biomassa e são os mais abundantes recursos naturais de carbono da Terra. A porcentagem desses constituintes varia de acordo com a espécie de biomassa. As plantas geralmente apresentam 75% de carboidratos e açúcares e 25% de lignina em suas composições.⁵⁸ A natureza química da biomassa também influenciará em suas rotas de conversão e valorização. Rotas de

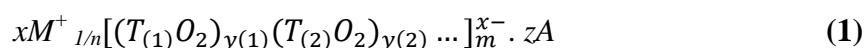
transesterificação, craqueamento catalítico e hidrotreamento de lipídeos (biomassa oleaginosa) permitem a produção de diferentes tipos de biocombustíveis com características entre gasolina e diesel. A combinação de tratamentos de sacarificação e fermentação é a principal via na conversão de amido e açúcar em álcoois. Para valorização de matéria-prima lignocelulósica há várias alternativas possíveis como: gaseificação (usualmente combinada com *Fischer-Tropsch*), pirólise, liquefação, hidrólise, e reforma em fase aquosa (APR). Os açúcares também podem passar por transformações químicas de forma a produzir moléculas para plataformas industriais e produtos químicos de base biológica.⁵⁹

A utilização de matéria-prima renovável quando for técnica e economicamente viável é considerado o 7º princípio da Química Verde.²⁶ Inúmeras pesquisas combinam-no a catálise, 9º princípio da Química Verde, através da aplicação de catalisadores na conversão de biomassa. O uso, principalmente de catalisadores heterogêneos, e em particular das zeólitas, somados a grande variedade das fontes de biomassa, das rotas de conversão e dos produtos, é de especial relevância por possibilitar o desenvolvimento de processos limpos e sustentáveis com alta eficiência e economia de átomos.⁵⁹

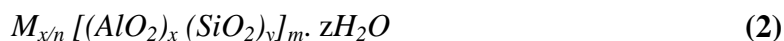
2.5 Zeólitas

Zeólitas ou zeólitos são uma classe única de materiais sólidos que apresentam diversas aplicações em processos industriais e no controle da poluição ambiental.⁶⁰ O termo “zeólito” advém do grego *zeo* (fervura) e *lito* (pedra). Em 1756, o mineralogista sueco Axel F. Cronstedt (1722-1765) introduziu o termo ao descrever as propriedades particulares de minerais encontrados em uma mina de cobre na Suécia e em uma localidade não identificada na Islândia. A denominação fez alusão ao comportamento de fervura desses minerais ao serem aquecidos, propriedade até então não observada nos minerais descobertos da época.^{59,61} Durante o século XIX, vários autores relataram o descobrimento de novos minerais classificados como zeólitos, bem como a descrição de algumas de suas propriedades básicas. O grande avanço nos estudos dessa classe de materiais ocorreu em 1930, através da primeira resolução da estrutura cristalina de um zeólito por W. H. Taylor. Logo em seguida, Linus Pauling solucionou a estrutura zeolítica da natrolita, da vynita-cancrinita e sodalita.⁵⁹ A elucidação das estruturas desses zeólitos permitiu determinar as características principais dessa classe de materiais. Atualmente, os zeólitos ou zeólitas fazem parte de um grupo de materiais naturais e sintéticos cujas características gerais são apresentadas abaixo.^{59,62-64}

- ❖ Estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , sendo $T = Al, Si, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \text{ etc.}$. Os tetraedros são interligados entre si pelo compartilhamento de átomos de oxigênio.
- ❖ Presença de canais e cavidades moleculares (microporos) que variam de tamanho de uma zeólita para outra, geralmente na faixa de 3 a 12 Å.
- ❖ Carga estrutural negativa, devido à presença de tetraedros $[AlO_4]$. Essa carga é compensada por cátions do grupo dos metais alcalinos (Na, K,...) e/ou alcalinos terrosos (Mg, Ca,...) existentes nos microporos das zeólitas. Esses cátions estão fracamente ligados à estrutura e por isso, são facilmente trocáveis por outros cátions.
- ❖ Moléculas de água presentes nos microporos que podem ser desorvidas com tratamento térmico brando.
- ❖ Densidade da estrutura de 12,1 a 20,6 átomos coordenados tetraedricamente por 1000 Å³.
- ❖ Apresenta a seguinte fórmula química geral de cela unitária (Equação 1):



sendo, M um cátion de valência n ($x > 0$), $T_{(1)}, T_{(2)}, \dots$, elementos da estrutura cristalina e A ($z > 0$) representa a água e outras moléculas, além de pares iônicos. Nas zeólitas mais comuns, a fórmula química da cela unitária pode ser simplificada segundo a Equação 2:



$T_{(1)}$ e $T_{(2)}$ são representados por átomos de silício e alumínio na Equação 2. Os cátions de compensação, juntamente com a água ocupam o espaço intracristalino do aluminossilicato. A soma de x e y indica o número de tetraedros na cela unitária.⁶³

- ❖ Os poros de uma zeólita podem ser classificados por tamanho ao se considerar o número de átomos de oxigênio que formam os anéis e poros pelos quais se acessa o espaço intracristalino. A classificação das zeólitas segundo o tamanho de poros é apresentada na Tabela 4.⁶³

Tabela 4. Classificação do tamanho de poros de uma zeólita segundo o número de oxigênios que formam a cavidade de acesso ao espaço intracristalino. Fonte: adaptado de Jayamala e colaboradores.⁶³

Zeólita	Diâmetro do poro (Å)	Número de átomos de oxigênios
Poros pequenos	$3 < \theta < 5$	8
Poros médios	$5 < \theta < 6$	10
Poros grandes	$6 < \theta < 9$	12
Poros extragrandes	$9 < \theta$	18

Até a década de 1940, não havia interesse prático nas zeólitas, elas eram estudadas exclusivamente por mineralogistas determinados a entender o ambiente e as suas condições de cristalização. Durante esse período, vários minerais com origem hidrotérmica foram descobertos. Esse tipo de mineral consiste em grandes cristais (centímetros) alojados em fissuras ou cavidades basálticas e vulcânicas. Normalmente, eles apresentam diferentes morfologias e cores, o que está associado às várias fases da zeólita e outros minerais. Atualmente, há mais de 60 espécies de zeólitas hidrotérmicas naturais. A falta de interesse econômico e prático nas zeólitas hidrotérmicas está relacionado à baixa pureza com que são encontradas na natureza. A partir de 1950, depósitos de zeólitas sedimentares foram descobertos. A ocorrência desses minerais se deu em rochas vulcânicas clásticas formadas a baixa temperatura e pressão. Os depósitos culminaram em pequenos cristais (nanômetros) de pureza mais elevada, podendo chegar até 70% em massa do cristal. Apenas algumas espécies de zeólitas naturais (analcime, chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, laumontita, mordenita e phillipsita) são capazes de formar esses depósitos. Muitas das quais serviram como unidades secundárias de construção na classificação estrutural das zeólitas.^{59,63}

A busca por zeólitas com mais alto grau de pureza também impulsionou a realização de sínteses. A tentativa de se obter uma zeólita sintética iniciou em 1862, quando H. Saint-Claire-Deville publicou uma nota intitulada “Reprodução de *la Levyne*”. Esse foi o primeiro relatório sobre a síntese hidrotérmica de uma zeólita. Tal síntese consistiu no aquecimento a 170 °C de uma mistura aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio. Até 1930, várias outras zeólitas sintéticas foram criadas, porém não se dispunha, ainda, de técnicas de caracterização, como difração de raios X de policristais, para correta identificação das fases cristalinas da zeólita. Foi a partir de 1940, considerado a era moderna das zeólitas sintéticas, que vários pesquisadores

conseguiram sintetizar e caracterizar com sucesso zeólitas nunca encontradas na natureza e outras com contrapartidas naturais de elevado grau de pureza.⁵⁹

No ano de 1963, a primeira definição de zeólita foi proposta. J. V. Smith definiu uma zeólita como “um aluminosilicato com uma estrutura envolvendo cavidades ocupadas por íons grandes e moléculas de água, ambas com considerável liberdade de movimento, permitindo troca de íons e desidratação reversível”. No entanto, a partir de 1983 outros tipos de zeólitas foram descobertas, e essas não apresentavam as características primordiais de uma zeólita, segundo Smith. Os novos minerais zeolíticos descobertos não eram aluminosilicatos, pois muitos apresentavam Be ou Zn, ao invés do Al, ou eram berilofosfatos. Ademais, alguns possuíam estrutura interrompida e um deles era anidro. Em 1997, um subcomitê, da Comissão de Novos Minerais e Nomes Minerais da Associação Mineralógica Internacional, definiu um mineral zeolítico como: “uma substância cristalina com uma estrutura caracterizada por uma rede de tetraedros ligados, cada um constituído por quatro átomos de oxigênio ao redor de um cátion. Essa estrutura contém cavidades abertas na forma de canais e gaiolas. Estes são geralmente ocupados por moléculas de H₂O e cátions fora da rede (*extraframeworks*, EFAL) que são geralmente trocáveis. Os canais são grandes o suficiente para permitir a passagem de espécies convidadas. Nas fases hidratadas, a desidratação ocorre principalmente na temperatura abaixo de 400 °C e é facilmente reversível. A rede estrutural pode ser interrompida por grupos (OH, F); estes ocupam um ápice do tetraedro que não é compartilhado com os tetraedros adjacentes”. Essa é até agora a definição mais completa acerca de zeólitas, aplicada tanto para as naturais quanto para as sintéticas.⁵⁹

Conforme se aprimoravam os estudos das zeólitas, novas propriedades e aplicações foram sendo descobertas. Vários processos industriais, de refino, petroquímica e química fina passaram a utilizar zeólitas como catalisadores. A substituição de catalisadores convencionais pelos zeolíticos se deu pela melhora nas atividades catalíticas e na seletividade do produto. Tais melhorias estão relacionadas a maior acidez e ao tamanho dos poros da estrutura cristalina de uma zeólita. O tamanho dos poros prediz a seletividade da zeólita tanto para os reagentes, quanto para os estados de transição e os produtos da reação (seletividade de forma).⁶³

Zeólitas com sistemas de poros extragrandes permitem a seletividade de forma para grandes substratos orgânicos. Contudo, a presença desse tipo de poros diminui a estabilidade térmica/hidrotérmica da zeólita, além da sua densidade estrutural. Apesar do tamanho de poros ser considerado extragrande, ele ainda continua no domínio dos microporos. A descoberta de materiais mesoporosos, com o tamanho de poros ajustável na faixa de 2 a 10 nm, solucionou os problemas relacionados aos poros extragrandes de uma zeólita. A presença de mesoporos poderia aumentar a resistência ácida, a estabilidade térmica/hidrotérmica e a eficiência de difusão

molecular. Para superar as limitações de uma zeólita totalmente microporosa, rotas de síntese de zeólitas com arquitetura hierárquica de poros, onde micro e mesoporos estão presentes simultaneamente, foram desenvolvidas. Para maximizar os benefícios de uma zeólita hierárquica, é necessário que os dois sistemas de poros estejam estritamente conectados de tal maneira que todos os cristais microporosos fiquem disponíveis para a reação catalítica. O conceito de organizar hierarquicamente a porosidade de zeólitas é relativamente novo, mesmo que catalisadores com essas características sejam empregados em nível industrial desde os anos 80.^{62,65}

2.6 Desaluminização

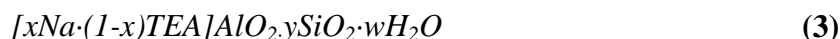
As propriedades físico-química de uma zeólita podem ser moduladas através de diversos tratamentos (troca catiônica, desaluminização, realuminização, tratamentos hidrotérmicos, etc.). A estabilidade química é a propriedade mais desejada em uma zeólita para suportar condições extremas de reação. A desaluminização tem a função de aumentar a resistência térmica e hidrotérmica da zeólita e conseqüentemente sua vida útil.⁶³

Desaluminizar significa diminuir a quantidade de alumínio intrareteicular, ou seja, aumentar a razão Si/Al estrutural na zeólita. A remoção de alumínio pode ser total ou parcial e não deve afetar a cristalinidade da zeólita.⁶³

A desaluminização pode ser dividida em duas categorias: desaluminização por troca, quando o alumínio removido da estrutura cristalina é substituído por um átomo de Si proveniente de um agente externo (SiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, etc), não modificando a porosidade e nem a cristalinidade da zeólita; e desaluminização por remoção, em que são criadas vacâncias com a remoção de alumínio, preenchidas por átomos de silício da própria zeólita, muitas vezes através de processos de recristalização simultânea a desaluminização. Neste processo, há mudanças na porosidade e cristalinidade da zeólita, manifestadas pela formação de meso e macroporos no interior da estrutura cristalina, além do alumínio extraído muitas vezes se depositar em forma de *cluster* de alumina no interior dos poros, bloqueando os canais da zeólita.⁶³

2.7 Zeólita *BEA

Zeólita beta (*BEA) foi descrita pela primeira vez em 1967 por meio de uma patente americana emitida pela *Mobil Oil Corporation*. A síntese consistiu em uma reação em meio básico contendo íons tetraetilamônio.^{66,67} Na época, a fórmula geral da zeólita foi apresentada seguindo a Equação 3 abaixo.



Com $x \leq 1,0$, usualmente 0,4; $5 < y < 100$, usualmente 10; $w \leq 4$; e TEA = cátion tetraetilamônio.⁶⁶

Seguindo as regras estabelecidas em 1979 pela Comissão da Associação Internacional de Zeólitas (IZA – *International Zeolite Association*), a designação da zeólita beta é dada por três letras maiúsculas em negrito antecedidas de um asterisco, ***BEA**. Este prefixo (*) indica que a estrutura da zeólita é desordenada.^{59,66} Os dados de sorção e catalíticos indicavam que a estrutura da zeólita beta apresentava uma característica tridimensional (3D) de anéis de 12 membros. A desordem na estrutura foi descoberta através da difração de raios X (DRX). Pela complexidade da estrutura, ela só foi determinada em 1988.⁶⁷ Na zeólita beta uma estrutura ordenada e outra desordenada coexistem e há três canais que se cruzam mutuamente.⁶⁸

Zeólita ***BEA** pode ser classificada como uma zeólita de poros grandes com dois tipos de anéis (polimorfismo) de 12 membros (oxigênio nas janelas) e canais de poros que se cruzam com aproximadamente 6,6 Å de diâmetro, o que a coloca entre as zeólitas ZSM-5 (5,6 Å poros) e faujasita (7,4 Å poros).⁶⁸⁻⁷⁰ A sua estrutura é descrita em termos de unidades *mor* ($[5^4]$), que são ligadas por meio de 4 anéis para formar uma camada centrossimétrica com 12 anéis em forma de cela. As camadas são consistentes entre os diferentes polimorfos da zeólita beta. A desordem surge da maneira como essas camadas são empilhadas. A Unidade Periódica de Construção (PBU - *Periodic Building Unit*) da zeólita beta é mostrada na Figura 1. A camada centrossimétrica é formada pela expansão de uma unidade de construção secundária (Figura 1, a) que consiste em 16 átomos tetraédricos (Figura 1, negrito) no plano ao longo de duas direções. A vista superior e lateral da camada de construção centrossimétrica bidimensional (2D) que consiste em uma estrutura de anel de 12 membros é mostrada na Figura 1 (b, c), respectivamente. Estruturalmente, a camada de construção adjacente (Figura 1, c) pode ser obtida por uma rotação de 90° da camada topologicamente idêntica ao redor do eixo c perpendicular à direção do plano. Como a camada é tetragonal, a vista ao longo do eixo a é semelhante àquela ao longo do eixo b.^{59,66,67,71}

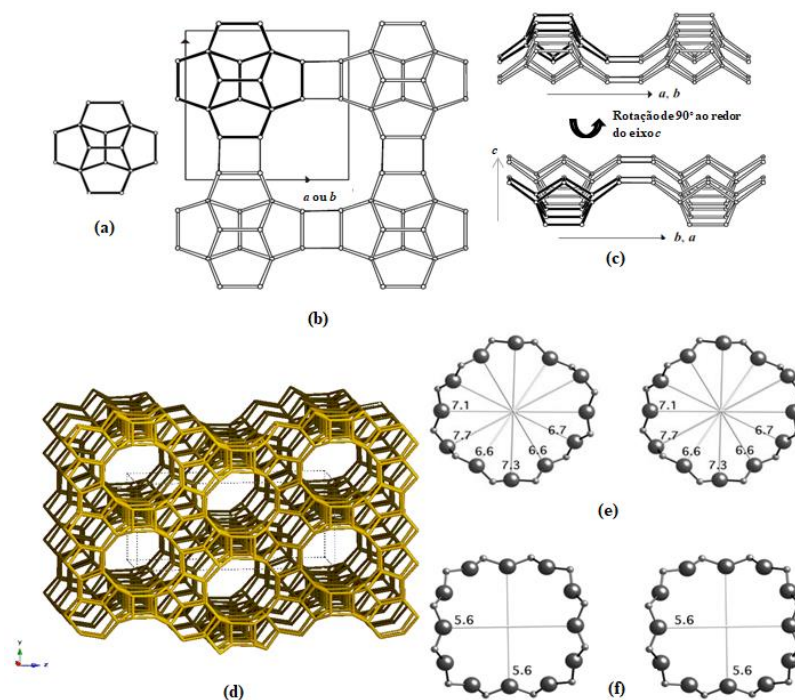


Figura 1. Unidade Periódica de Construção (PBU) da zeólita ***BEA**, sendo (a) unidade de construção secundária, (b) PBU paralela ao eixo c [001] e (c) PBU perpendicular ao eixo c [010] (c, superior) e [100] (c, inferior). Representação da estrutura da zeólita ***BEA** ao longo do eixo [100] (d), anel de 12 membros visualizado ao longo do eixo [100] (e), anel de 12 membros visualizado ao longo do eixo [001] (f).^{67,71}

A representação da estrutura da zeólita ***BEA** ao longo do eixo [100] pode ser visualizada na Figura 1, d. Os dois tipos de anéis de ingresso de 12 membros são apresentados na Figura 1 (e, f). O primeiro tipo são anéis retos com abertura livre, existentes ao longo do eixo [100] e de dimensões $6,6 \times 6,7 \text{ \AA}$ (Figura 1, e). Já o segundo, consiste em anéis em ziguezague, ao longo do eixo [001] e com dimensões $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ (Figura 1, f).⁵⁶

2.8 Pentóxido de nióbio

Nióbio (Nb) é um metal de transição do bloco d que compõe o Grupo 5 da tabela periódica e que cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), cujo grupo espacial é O_h^9 . É um metal refratário, bom condutor térmico, com pontos de fusão e ebulição a $2477 \text{ }^\circ\text{C}$ e $4744 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.^{72,73} Nióbio é o trigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e estima-se que o Brasil possua aproximadamente 10 milhões de toneladas de reservas lavráveis (98% da quantidade mundial).⁷³

Nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP: $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm), o nióbio é um sólido metálico de cor acinzentada e um dos materiais mais resistentes à corrosão. A formação

de um filme fino em sua superfície, composto por óxidos em diversos estados de oxidação (NbO , NbO_2 , Nb_2O_5), é responsável por esta resistência. Esses óxidos também existem como ânions em óxidos ternários, como o niobato de sódio (NaNbO_3), o niobato de potássio (KNbO_3) e o niobato de lítio (LiNbO_3).⁷³

A aplicabilidade do nióbio (Nb) na catálise se estende para aplicações heterogêneas e homogêneas. Ele pode ser usado como componente principal de formulações catalíticas, na forma de seus óxidos ou ainda em pequenas quantidades, como aditivo aos catalisadores. A capacidade do nióbio adentrar na estrutura cristalina criando vacâncias e aumentar a acidez superficial, melhorando os sítios ácidos para adsorção, torna-o excelente aditivo de catalisadores a base de óxidos mistos para reações redox.⁷⁴

O estado mais estável do sistema nióbio-oxigênio, do ponto de vista termodinâmico, é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Com carga +5, o Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. A elevada acidez (de Brønsted e de Lewis) deste óxido é ideal para reações catalíticas de hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação, oxidação e até para aplicação em fotoquímica e eletroquímica, além de ser utilizado como catalisador em reações de esterificação para produção de biodiesel.^{72,75}

Pentóxido de nióbio pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos de Nb_2O_5 têm uma cor branca (na forma de pós) ou transparente (em cristais únicos). Entretanto, a maioria das suas propriedades físicas depende do polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e as variáveis sintéticas, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento.^{72,73}

A estrutura cristalina do Nb_2O_5 é formada por octaedros de NbO_6 que compartilham vértices ou arestas e distorcem a estrutura (polimorfismo) dependendo do tipo de ligação entre eles. Existem várias combinações possíveis de ligações entre octaedros que podem produzir uma relação Nb:O de 2:5. Até o momento, foram identificados vários polimorfos de Nb_2O_5 , os nove mais estudados são: T (D_{2h}^9 , ortorrômbica), B (C_{2h}^6 , monoclinico), H (C_{2h}^1 , monoclinico), N (C_{2h}^3 , monoclinico), Z (C_2^1 , monoclinico), R (C_{2h}^3 , monoclinico), M (D_{4h}^{17} , tetragonal), P (D_4^{10} , tetragonal) e TT (pseudohexagonal ou monoclinico). O polimorfo TT- Nb_2O_5 representa uma fase menos desenvolvida do polimorfo T, pois é estabilizado por impurezas (OH^- ou Cl^-) ou vacâncias. O polimorfo H é o mais estável termodinamicamente e portanto, um dos mais comuns e estudados entre os polimorfos do óxido Nb_2O_5 e seus derivados.⁷²

A temperatura de calcinação do precursor do pentóxido de nióbio é uma das propriedades que mais influenciam as características físico-químicas do óxido. Temperaturas elevadas geralmente resultam em baixos valores de área superficial e volume de poros. O contrário acontece para o

diâmetro dos poros, que aumenta com a temperatura de calcinação de 9,6 nm (500 °C) para 27,2 nm (600 °C), por exemplo. A quantidade de sítios ácidos e suas intensidades também dependem da temperatura. Normalmente essa dependência é inversamente proporcional. A diminuição de sítios ácidos resulta principalmente da transformação de sítios de Brønsted em sítios de Lewis através da remoção da água. Todas as características físico-químicas citadas, tanto de acidez quanto texturais, são essenciais na atividade do catalisador e por isso, a temperatura de calcinação durante a síntese do Nb₂O₅ deve ser otimizada. Ademais, a eficiência catalítica do óxido depende conjuntamente de sua microestrutura. Pentóxido de nióbio amorfo, por exemplo, tem maior quantidade de sítios ácidos em comparação com a estrutura cristalina. Isso ocorre porque o Nb₂O₅ amorfo possui estruturas básicas de nióbia tetraédrica altamente ácidas com ligação dupla entre o nióbio e o oxigênio, enquanto a estrutura cristalina, como já relatado, é formada por octaedros de NbO₆ que contribuem para baixa acidez.^{75,76} A estrutura amorfa do pentóxido de nióbio pode se tornar cristalina se o óxido for aquecido em temperatura superior a 500 °C. Dependendo da síntese, pode-se obter Nb₂O₅ mesoporoso ou nanoestruturado. Modelando a estrutura com um direcionador é possível formar os mesoporos, já a nanoestrutura é formada por precipitação e síntese sol-gel seguida de calcinação.⁷⁵

Na última década, catalisadores ácidos sólidos a base de nióbio tem sido amplamente empregados em reações de conversão de biomassa e seus derivados, objetivando a produção de biocombustíveis ou produtos de elevado valor agregado. Nas biorrefinarias muitos processos reacionais são fundamentais, como a hidrólise, desidratação, esterificação, isomerização e eterificação. Na maioria deles, a água estará presente como solvente ou produto secundário. O pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅·nH₂O, ácido nióbico) poderá ser utilizado como catalisador por promover facilmente essas reações mesmo na presença de água. Busca-se atualmente, melhorar o desempenho dos catalisadores Nb₂O₅ de modo a torná-los competitivos com aqueles aplicados nas indústrias.⁷⁵

2.9 Catalisador de Nb₂O₅ em zeólita *BEA

Catalisadores sólidos de zeólita *BEA são amplamente utilizados na indústria petroquímica, de química fina e na síntese de *commodities*. Suas propriedades texturais, como elevada área superficial e canais de interseção tridimensionais com tamanho de 6,6 x 6,7 Å facilitam a difusão de moléculas orgânicas grandes.⁷⁷ A substituição de átomos de Si por metais de transição do grupo V (V, Nb, e Ta) na zeólita beta permite modificar ou ajustar suas propriedades catalíticas.⁷⁸ A inserção de nióbio na zeólita pode ocorrer por síntese direta ou por impregnação

de espécies de Nb pós-síntese. Cristalização hidrotermal convencional, conversão de gel seco, modificação de fluoreto e métodos assistidos por micro-ondas são algumas das estratégias de síntese direta. A metodologia de inserção pós-síntese é preferível por ser menos complicada e demorada, além da síntese direta muitas vezes ser pouco reprodutível e inviável em larga escala.⁷⁹

O desempenho do catalisador Nb/***BEA** dependerá da rota de preparação e dos precursores da nióbia, bem como da metodologia de inserção, direta ou pós-síntese.⁸⁰ A atividade dos sítios que contém nióbio também é influenciada pelo estado de coordenação do metal na matriz zeolítica.⁸¹ Uma estratégia pós-síntese, para produção de espécies Nb altamente dispersas na zeólita ***BEA** desaluminizada, proporcionou alta eficiência catalítica na oxidação da glicose ao ácido succínico com 100% de conversão e 84% de seletividade. A presença de espécies de Nb(V)O-H isoladas fora da rede (*extraframeworks*), aglomerados encapsulados em poros de Nb₂O₅ e sítios residuais de Al-ácido contribuíram para a excelente performance catalítica. O precursor de nióbio aplicado na síntese foi o etóxido de nióbio (V). Também foi testado o método de síntese direta, onde basicamente misturou-se um direcionador de estrutura micro-mesoporosa (hidróxido de tetrabutilamônio, TBAOH), uma fonte de silício (tetraetilortosilicato, TEOS) e o precursor de Nb(V) usado na metodologia anterior. O procedimento levou a um material micro-mesoestruturado com espécies de nióbio tetraédrico contendo o grupo –Nb=O. Os catalisadores sintetizados pelas duas metodologias apresentaram resultados consideráveis na reação de oxidação úmida de HMF (5-hidroximetil furfural) para ácido succínico e na oxidação de HMF com peróxidos orgânicos para ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA). A conversão e a seletividade dependeram da razão base/ácido dos sítios. Os catalisadores sintetizados diretamente apresentaram conversão do HMF de 96,7% e 99% com seletividade para FDCA de 61,3% e 63,8%, respectivamente.⁸⁰ Os mesmos autores aplicaram a zeólita mesoporosa Nb-***BEA** obtida através da metodologia pós-síntese na produção de HMF a partir de glicose empregando água quente e solvente bifásico água/metilbutilcetona (MIBK) como meio reacional.⁷⁹ A estabilidade de compostos de nióbio em água se estende para a zeólita quando esses compostos são inseridos em sua matriz. Essa propriedade é importante nas biorrefinarias, uma vez que a maioria dos processos de conversão da biomassa envolvem reações de hidrólise.⁸⁰

Corma e colaboradores aplicaram um catalisador Nb-***BEA** sintetizado em meio fluoretado de forma direta na redução MPV (*Meerwein-Ponndorf-Verley*) de ciclohexanona com 2-butanol e na eterificação de 2-butanol com álcool 4-metoxibenzóico. O catalisador apresentou acidez de Lewis e espécies Nb⁺⁵ tetracoordenadas com três pontes de siloxano e uma ligação Nb=O. Ademais, os autores comprovaram que a atividade catalítica do Nb-***BEA** é superior ao

catalisador homogêneo NbCl_5 na reação de carbonileno intramolecular (citronelal a isopulegol).⁸²

Métodos pós-síntese de incorporação de nióbio na zeólita ***BEA** têm sido aprimorados nos últimos 12 anos. Técnicas bem consolidadas e resultados esperados que comprovam a inserção de espécies mononucleares isoladas de Nb(V) na estrutura da zeólita beta existem e facilitam as pesquisas.⁸³ No entanto, a aplicação de catalisadores Nb-***BEA** na transformação da biomassa é um estudo que recentemente se encontra em ascensão.

2.10 Conversão de biomassa utilizando zeólitas como catalisador

Zeólitas exibem diversas propriedades importantes para as reações catalíticas. Algumas dessas propriedades são: elevada área superficial, estruturas cristalinas, microporosidade bem definida, hidrofobicidade modulada, seletividade de forma, propriedades ácido-base, e considerável resistência à desativação por deposição de materiais a base de carbono, como por exemplo, o coque. Essas características tornam as zeólitas os catalisadores preferenciais no refino de petróleo e na indústria petroquímica no geral, além de proporcionarem resultados promissores nas transformações da biomassa. Entretanto, a utilização de uma matéria-prima complexa e com características distintas como é a biomassa, pode tornar difícil o desenvolvimento de processos viáveis para sua valorização.⁵⁹

A quantidade de moléculas existentes na biomassa e suas múltiplas funcionalidades, a presença de heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e fósforo), reações de conversão em meio aquoso e a formação de depósitos de carbono são características que dificultam a conversão da biomassa por zeólitas. A complexidade dos constituintes torna necessária a realização de pré-tratamentos da biomassa bruta para facilitar o contato e a interação com o catalisador sólido. Os heteroátomos precisam ser parcialmente ou totalmente removidos durante os processos de conversão da biomassa para aplicação comercial dos produtos. As reações em meio aquoso podem danificar os suportes sólidos e fases ativas dos catalisadores heterogêneos, tornando a estrutura zeolítica amorfa. A deposição de carbono no catalisador é gerada pelas espécies altamente reativas derivadas da biomassa, que devido aos grupos funcionais presentes, durante a conversão, várias transformações não desejadas ocorrem e espécies volumosas permanecem presas na porosidade do catalisador ou fortemente absorvidas quimicamente nos sítios ativos, culminando na desativação catalítica. Diante desses desafios, catalisadores multifuncionais e novas classes de zeólitas foram desenvolvidos adequando suas propriedades nos processos de valorização da biomassa. As estratégias incluíram o uso de zeólitas hierárquicas, de

acessibilidade aprimorada, controle de acidez, geração de sítios básicos, adaptação da polaridade da superfície, e preparação de materiais zeolíticos multifuncionais através da incorporação de fases metálicas.⁵⁹

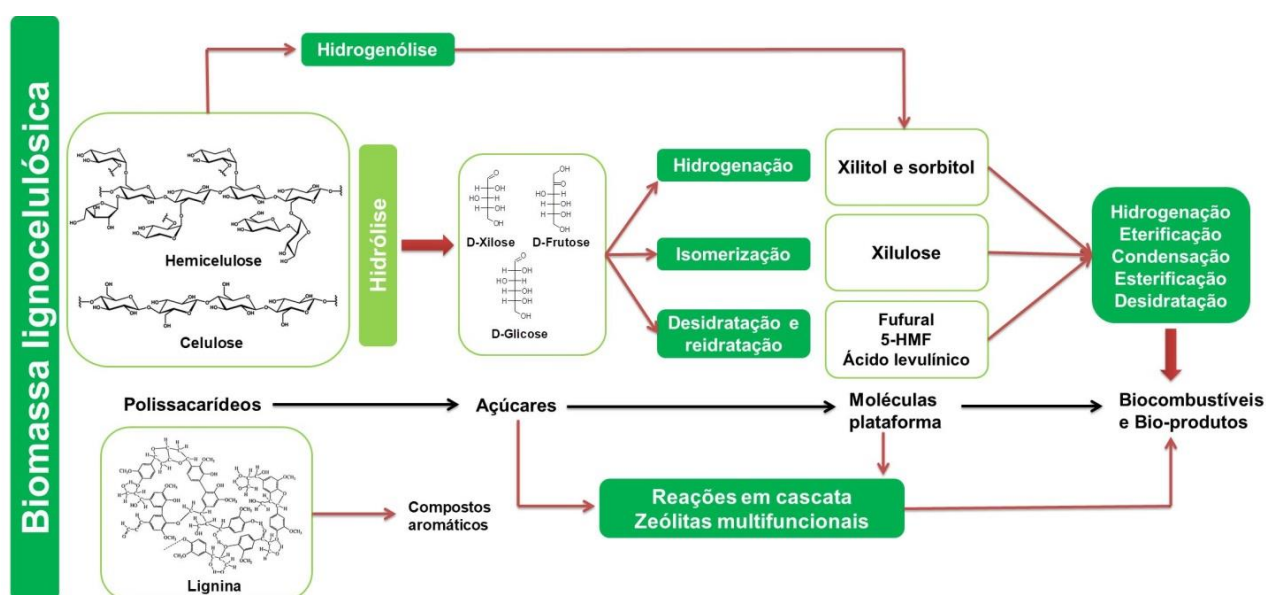
Os processos mais estudados de valorização da biomassa são o termoquímico (gaseificação, pirólise e liquefação) e a conversão químico catalítica. A pirólise é considerada a mais simples das transformações termoquímicas e por isso tem sido empregada na produção de biocombustíveis para transporte. Na pirólise catalítica, a conversão da biomassa ocorre por um mecanismo que inclui uma variedade de transformações: craqueamento, desoxigenação, oligomerização, ciclização, aromatização, etc. Para a produção de biocombustíveis é necessário diminuir a quantidade de oxigênio presente na biomassa lignocelulósica, a fim de aumentar o alto valor de aquecimento (*High Heating Value* – HHV) e aproximá-lo dos valores dos combustíveis fósseis. Assim, a desoxigenação é um dos efeitos catalíticos mais desejáveis. O oxigênio pode ser removido na forma de H₂O (desidratação), CO₂ (descarboxilação) e CO (descarbonilação). As duas últimas rotas são preferíveis, pois permitem minimizar as perdas de energia no balanço geral da reação.⁵⁹

A pirólise catalítica da biomassa pode ser realizada *in situ* ou *ex situ*. No primeiro caso, o catalisador sólido entra em contato direto com a biomassa bruta, enquanto no segundo, os vapores de pirólise passam através do leito catalítico acoplado ao sistema de pirólise.⁵⁹

A maioria das transformações envolvidas na pirólise catalítica são promovidas por catalisadores ácidos. A acidez é um requisito dos catalisadores para direcionar a seletividade para produtos não oxigenados. Se a força dos sítios ácidos for muito elevada haverá a formação de reações indesejáveis, incluindo a produção de hidrocarbonetos leves por extensa formação de craqueamento e coque. Como resultado, o rendimento de energia no processo diminuirá e ocorrerá a desativação do catalisador. Por esse motivo, a densidade e a força dos sítios ácidos do catalisador devem ser cuidadosamente adaptadas. O uso das zeólitas como catalisador na pirólise da biomassa é uma excelente alternativa, pois suas propriedades ácidas podem ser moduladas através da seleção da estrutura cristalina e da razão Si/Al. Há uma grande variedade de estudos de diferentes zeólitas aplicadas na pirólise catalítica de matérias-primas lignocelulósicas, incluindo as zeólitas H-Y, H-MOR (mordenita protonada), H-*BEA e H-ZSM-5.⁵⁹

Diferentemente da pirólise, a conversão químico catalítica da biomassa oferece uma gama estreita de produtos. As transformações desse processo são realizadas principalmente na fase líquida (meio aquoso) e por isso, o uso de zeólitas torna-se desafiador, principalmente no que diz respeito aos aspectos relacionados à estabilidade e a desativação dos sítios ativos. O Esquema 4 resume as principais rotas químico catalíticas para a valorização da biomassa lignocelulósica na

qual as zeólitas podem desempenhar um papel significativo como catalisador das reações. A hidrólise de polissacarídeos, como celulose e hemicelulose, produz os açúcares monoméricos correspondentes, hexoses (glicose, frutose, etc.) e pentoses (xilose, arabinose, etc.). Através de inúmeras reações catalíticas (hidrogenação, isomerização, desidratação e reidratação), os açúcares podem ser convertidos em várias “moléculas plataforma”. Por meio de outras reações catalíticas (hidrogenação, condensação, esterificação, eterificação, desidratação, etc.), essas moléculas se transformam em uma grande variedade de biocombustíveis e produtos químicos valiosos.⁵⁹



Esquema 4. Principais transformações químicas da biomassa lignocelulósica. Fonte: adaptado de Cejka e colaboradores.⁵⁹

As moléculas plataforma principais geradas a partir da desidratação de pentoses e hexoses são: furfural, 5-hidroximetil furfural (HMF) e ácido levulínico (LA). Atualmente, essas reações continuam sendo realizadas por catalisadores homogêneos como H_2SO_4 , mas devido aos problemas intrínsecos a esse catalisador e as propriedades promissoras das zeólitas, as pesquisas têm sido voltadas para as reações de desidratação utilizando catalisadores heterogêneos. Tanto para desidratação de frutose a HMF, quanto para desidratação de xilose a furfural, as zeólitas H-MOR, H-ZSM-5, H-*BEA e H-Y obtiveram excelentes resultados de conversão e rendimento em meios reacionais variados. O meio reacional contendo apenas água é o mais desafiador, já que pode haver a promoção de reações secundárias, como polimerização e acetalização, diminuindo, assim, o rendimento para o produto desejado. Para evitar essas reações secundárias, outros meios reacionais são comumente empregados. Adiciona-se à água vários tipos de

solventes, os mais comuns são n-butanol, tolueno, tetrahidrofurano (THF) e dimetilsulfóxido (DMSO), além da γ -valerolactona.^{5,12,59,84-86}

A glicose também é matéria-prima do ácido levulínico. Após a hidrólise ácida de celulose à glicose através do ácido sulfúrico, o ácido levulínico é gerado. Contudo, a formação de tal ácido também pode partir do furfural. Essa rota de produção requer a hidrogenação prévia do furfural em álcool furfurílico, a hidratação subsequente do álcool e a abertura do anel sobre fortes sítios ácidos, para então, ocorrer a formação do ácido levulínico. Zeólitas também foram reportadas como catalisadores heterogêneos eficientes para essa reação.⁵⁹

2.11 Óxido de cério (CeO_2)

A calcinação do oxalato ou do hidróxido de cério resulta em um pó amarelo denominado céria ou óxido de cério, que se cristaliza na forma de fluorita (CaF_2) e apresenta cela unitária cúbica de face centrada (f.c.c.) e grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Na estrutura, cada cátion Ce^{+4} coordena-se a oito ânions de oxigênio e estes por sua vez coordenam-se a quatro cátions de cério cada, formando ao todo um empacotamento cúbico. A cor amarela do pó de CeO_2 ocorre devido a transferência de carga do ânion O^{-2} para o cátion Ce^{+4} . A propriedade de estocagem de oxigênio OSC do óxido de cério é a mais explorada na catálise. Geralmente, formam-se estruturas não estequiométricas de CeO_{2-x} ($0 < x < 0,5$) devido a redução de Ce^{+4} para Ce^{+3} e consequente liberação de oxigênio. A formação destas estruturas originam vacâncias de oxigênio que podem ser formadas e desfeitas rapidamente, ocasionando uma mobilidade de oxigênio na estrutura e tornando este tipo de catalisador tão importante em aplicações de oxidação de CO e fuligem.¹⁵ A propriedade OSC é fortemente influenciada pela morfologia e tamanho das partículas de céria, pois os arranjos atômicos da superfície do óxido podem modificar a reatividade dos íons $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$. Normalmente, as técnicas comuns de síntese do CeO_2 não garantem uma morfologia homogênea e o controle da forma do cristal é praticamente impossível. Por esse motivo, sínteses que possibilitam a obtenção de nanocristais de forma controlada têm sido estudadas. Algumas das nanoformas mais exploradas dos cristais de céria são bastões, cubos, tubos e esferas. A atividade catalítica dos nanocristais será diferente pois cada uma dessas formas expõem na superfície um plano cristalino preferencial.⁸⁷

A superfície com o plano (111) exposto é a mais estável, porém é menos propensa a acomodar um defeito de vacância e por isso apresentará menor atividade redox. Esse plano cristalino está exposto principalmente na céria sintetizada de forma padrão por metodologias de precipitação/coprecipitação. As várias nanoformas da céria são obtidas por uma metodologia de síntese hidrotérmica. Nanopartículas, nanobastões e nanotubos apresentam os planos (100) e

(110) expostos, favorecendo maior atividade catalítica.^{87,88} Na Figura 2 pode-se visualizar os planos cristalinos (100), (110) e (111) por diferentes perspectivas.⁸⁷

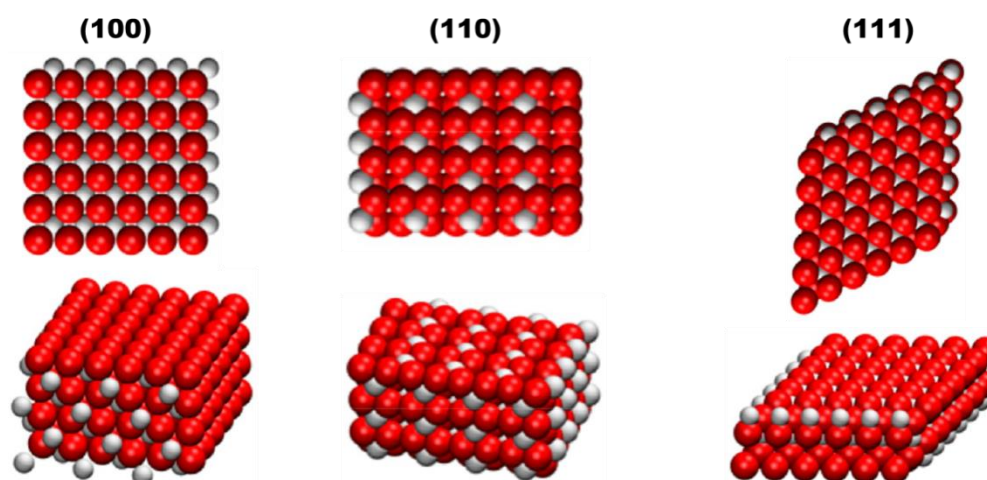


Figura 2. Vista superior e lateral dos planos cristalinos (100), (110) e (111) do CeO₂. Esferas vermelhas representam o ânion O⁻² e esferas brancas os cátions Ce⁺⁴/Ce⁺³. Fonte: adaptado de Trovarelli e colaboradores.⁸⁷

2.12 Conversão de biomassa utilizando céria ou céria-zircônia como catalisador

A aplicação de óxido de cério, bem como de céria-zircônia na catálise heterogênea deve-se principalmente a elevada capacidade que CeO₂ possui de armazenar oxigênio (*Oxygen Storage Capacity*, OSC). Essa propriedade permite a utilização da céria em diversas reações de oxidação. O óxido é muito usado para oxidar fuligem e monóxido de carbono por exemplo, especialmente em temperaturas médias, e por isso é incorporado em catalisadores de três vias (*Three-Way Catalysis*, TWC).⁸⁹ Outras aplicações recorrentes desse catalisador são referentes a: remoção de compostos orgânicos dos efluentes (oxidação úmida catalítica), craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC), tecnologia de células a combustível, desidrogenação de etilbenzeno e como aditivo para catalisadores e processos de combustão.⁹⁰ Também há pesquisas acerca do emprego de óxido de cério (CeO₂) na desidratação do açúcar C6 (frutose) para obtenção do análogo ao furfural, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Nesse trabalho, após 6h de reação a 130 °C, a conversão de frutose aproximou-se de 40%, enquanto a seletividade para 5-HMF de 25%.¹³ Embora essas porcentagens sejam baixas, considerando a temperatura de reação e o meio aquoso em que ela ocorreu, estão satisfatórias.

Na maioria das aplicações, a céria é usada em combinação com outros óxidos ou em conjunto com metais ativos (geralmente metais nobres) e suportes termicamente estáveis. Isso ocorre

porque a estabilidade textural do CeO_2 não é suficiente para atender requisitos necessários para sua aplicação catalítica em fase gasosa. A baixa estabilidade térmica do óxido faz com que a área superficial diminua alguns metros quadrados por grama em processos realizados em temperaturas acima de $727\text{ }^\circ\text{C}$. Muitos pesquisadores têm se dedicado ao longo dos anos ao preparo de catalisadores que aumentem a estabilidade térmica da céria sem diminuir suas características especiais, como propriedades redox e sua alta mobilidade de oxigênio.⁹⁰ Uma alternativa é a preparação do óxido sólido misto de céria-zircônia. Nesse caso, a substituição de cátions Ce^{+4} (0,097 nm) por cátions menores, Zr^{+4} (0,084 nm), favorece a contração da estrutura cristalina levando a promoções na capacidade de armazenamento de oxigênio, nas propriedades redox, em resistência térmica do óxido misto e conseqüentemente melhora o desempenho catalítico na oxidação de CO e também na combustão do metano.^{91,92} Essas características são ainda mais favorecidas para a estequiometria de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$.¹⁴

Sabe-se que diferentes estruturas de céria, como nanobastões e nanopartículas, geram defeitos cristalinos que implicam em atividades catalíticas distintas.⁹³ Os nanocatalisadores apresentam vantagens como elevada razão área superficial/volume, modificação nos parâmetros de rede, efeito de confinamento e simetria, além de características magnéticas, ópticas e elétricas.^{94,95} Ainda existem poucas pesquisas que utilizam catalisadores, nanoestruturados ou não, de céria ou céria-zircônia na conversão de biomassa. Um exemplo foi dado acima para a conversão de frutose (componente da biomassa) para 5-HMF. Em outro trabalho, esse aldeído foi transformado em um produto com maior valor agregado (2,5-diformilfurano) através de uma oxidação seletiva com óxido metálico de cobalto e cério como catalisador.⁹⁶ Outra aplicação consistiu na utilização da zeólita HZSM-5 impregnada com cério (Ce) na pirólise catalítica do bagaço de cana-de-açúcar. O uso do elemento Ce como agente impregnante objetivou a inibição do acúmulo de coque no catalisador.⁹⁷

Cloreto de cério (III) heptahidratado foi utilizado como catalisador na decomposição de biomassa lignocelulósica em água e etanol objetivando a produção de bio-óleo. Os experimentos de liquefação foram conduzidos em autoclaves (500 ml) de aço inoxidável no reator *Parr* (Reator *Parr* 4848 de alta pressão e alta temperatura, *Parr Instrument Co.*, EUA). Para a reação, 15 g de madeira de Faia na forma de serragem (tamanhos de partículas variando de 125 a 355 μm), 150 ml de solvente (água destilada ou etanol) e 5 mmol de catalisador $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram colocados no reator. Uma vez fechado, purgou-se nitrogênio três vezes no reator para remover o ar interno. Testes sem catalisador também foram realizados, mas o maior rendimento de bio-óleo bruto (48,2%) foi obtido para a reação a $300\text{ }^\circ\text{C}$ com o catalisador de cloreto de cério (III) no meio reacional etanol em um tempo de residência de 90 min.⁹⁸

Embora poucas reações de conversão de biomassa tenham sido relatadas com os óxidos de cério, a grande maioria de suas aplicações catalíticas são ambientalmente nobres. Stekrovaý e colaboradores aplicaram um catalisador de níquel suportado em óxido misto de céria-zircônia na reforma em fase aquosa (APR) de metanol. Essa tecnologia permite converter compostos orgânicos em soluções aquosas de hidrogênio e dióxido de carbono. Assim, o APR funciona como uma potencial rota de transformação de compostos orgânicos em produtos de valor agregado. Nas biorrefinarias, onde ocorrem processos de pirólise de biomassa e síntese *Fischer-Tropsch*, o APR pode ser empregado para diminuir a quantidade dos compostos orgânicos encontrados nos efluentes. Os autores atingiram o objetivo de obter um catalisador que mostrasse alta atividade na reação de reforma e na reação de deslocamento água-gás (WGS) e que mantivesse a estabilidade sob as exigentes condições de reação APR. O melhor catalisador possibilitou mais de 50% de conversão de metanol e 40% de eficiência na produção de hidrogênio.⁹⁹

Outros trabalhos focam na capacidade OSC dos óxidos de cério, pois esta permite a oxidação de monóxido de carbono e hidrocarbonetos que envenenam os catalisadores.^{93,94,100} Nosso grupo de pesquisa desenvolveu um método de desidratação *in situ* do etanol a etileno em cromatógrafo gasoso empregando como catalisador o óxido misto de céria-zircônia impregnado com heteropoliácido 12-tungstosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$). O objetivo do suporte, além de diminuir a lixiviação do heteropoliácido na reação, foi justamente impedir ou diminuir a formação de coque por meio da oxidação proporcionada pelas vacâncias de oxigênio.¹⁰¹

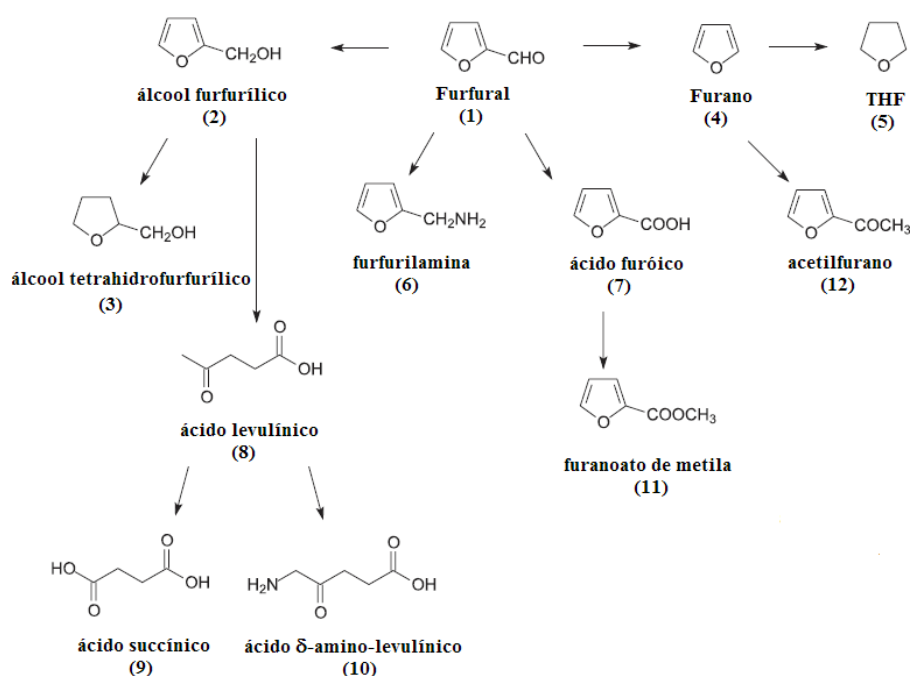
Estudos acerca das propriedades dos óxidos de cério, do elemento cério e de seus catalisadores derivados possuem grande relevância em diversas indústrias e crescem a cada ano.^{90,93,102} A pequena quantidade de pesquisas em conversão da biomassa torna-a uma área a ser explorada. Muitos trabalhos voltam-se para a valorização dos produtos da conversão e não propriamente da conversão da biomassa ou de seus açúcares.¹⁰³

2.13 Bloco de construção: furfural

A denominação como bloco de construção se dá pela vasta aplicação industrial do furfural. Devido a sua notória aplicação, a produção mundial de furfural aumentou de 250.000 t/ano em 2012 para 370.000 t/ano em 2018, ou seja, em 6 anos houve um aumento de quase 50% na produção.^{4,104}

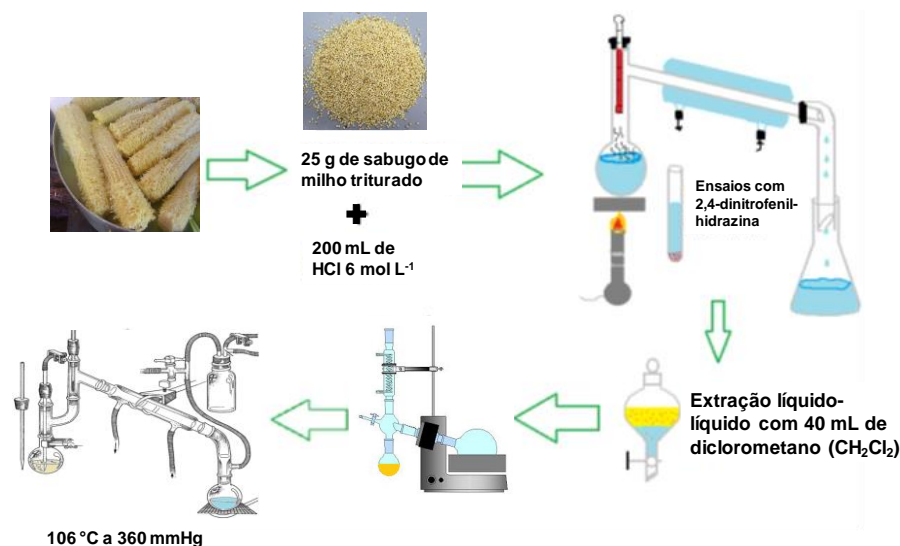
Furfural pode ser utilizado como solvente na produção de óleos lubrificantes ou como precursor na preparação de inúmeros solventes orgânicos (Esquema 5), como o álcool furfúrico (2), preparado pela hidrogenação catalítica do furfural e aplicado na indústria química para

produção do álcool tetrahydrofurfurílico (usado na formulação de herbicidas) (3), além de ser matéria-prima na fabricação de resinas, fragrâncias e vitamina C. Através da descarbonilação catalítica do furfural obtém-se o furano (4), que por sua vez, ao ser hidrogenado, gera um dos solventes orgânicos principais para a indústria química, o tetrahydrofurano (THF) (5). Furfurilamina (6), preparada via aminação reductiva do furfural e utilizada na produção de fármacos e pesticidas, bem como no processo de produção de fibras; ácido furóico (7) utilizado na síntese de medicamentos e de perfumes por possuir ação bactericida e fungicida; ácido levulínico (8) (ácido 4-oxo-pentanoico), importante intermediário para a síntese de ácido succínico (9) usado como aditivo alimentar e na síntese de produtos farmacêuticos; ácido δ -amino-levulínico (10), excelente herbicida, inseticida e regulador do crescimento de plantas, são alguns dos outros derivados do furfural.^{1,3,4,6,104}



Esquema 5. Intermediários e produtos derivados do furfural. Fonte: retirado de Ribeiro e colaboradores.⁴

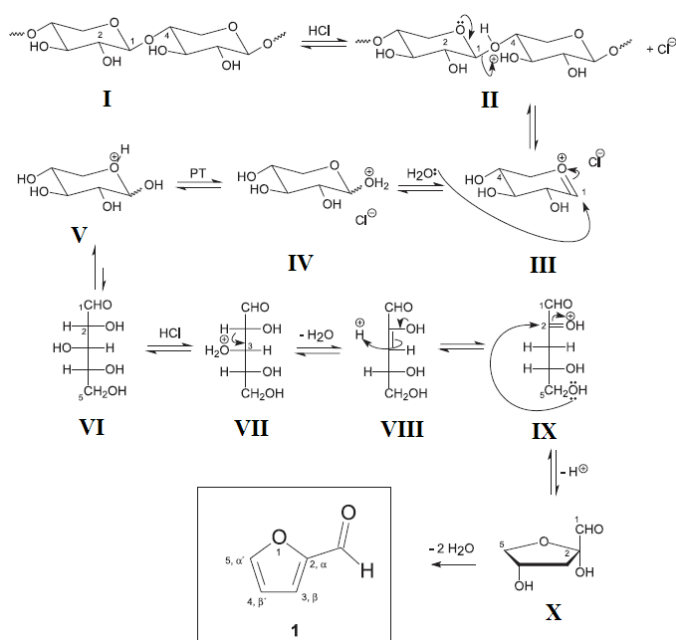
Ribeiro e colaboradores desenvolveram um experimento laboratorial de produção de furfural a partir de sabugos de milho com abordagem didática em disciplinas de Química Orgânica experimental. O catalisador ácido empregado foi ácido clorídrico. A metodologia utilizada se encontra no Esquema 6.⁴



Esquema 6. Metodologia de obtenção do furfural a partir de sabugo de milho.⁴

A metodologia do Esquema 6 baseou-se em técnicas de destilação e extração. Os autores, através de diversas técnicas de caracterização e analíticas, identificaram o produto final como um aldeído, especificamente o furfural. O rendimento de furfural foi de 6 a 7% (6 a 7 g de furfural por 100 g sabugo de milho fresco) com alto grau de pureza.⁴

A proposta de um mecanismo de reação para a formação de furfural a partir da hidrólise ácida de pentosanas, como a xilose, se encontra no Esquema 7. Essa proposta reacional serve também para outros catalisadores ácidos de Brønsted.⁴



Esquema 7. Proposta de mecanismo para a formação do furfural. Fonte: retirado de Ribeiro e colaboradores.⁴

Segundo Ribeiro e colaboradores, a hidrólise de pentosanas (I) catalisada por ácido para a obtenção do furfural (1) inicia-se com a protonação do oxigênio glicosídico (II). A ligação C-O do ácido conjugado protonado rompe-se formando o íon oxônio (III). Uma rápida adição de água (IV) acontece seguida de transferência de hidrogênio para a obtenção do monômero livre, que se encontra em equilíbrio entre a forma hemiacetálica cíclica (V) e a forma em cadeia aberta (VI), esta última em menor proporção. A protonação do grupo hidroxílico em C-3 (VII) leva à formação do intermediário enólico (VIII), que por sua vez é convertido no intermediário 4,5-dihidroxi-2-oxo-pentanal protonado (IX). A adição nucleofílica intramolecular do grupo hidroxílico em C-5 no carbono C-2 leva à formação do hemiacetal (X). O furfural (1) é formado após a perda de duas moléculas de água, conforme mostra o Esquema 7.⁴

O rendimento e pureza do furfural encontrados tornam o procedimento experimental apto a bancadas laboratoriais e principalmente ao ensino em laboratório de Química Orgânica. O experimento relaciona temas da atualidade com ferramentas e técnicas usadas em pesquisas acadêmicas e constata a possibilidade de transformação de resíduos em insumos de alto valor agregado. No entanto, o procedimento experimental descrito não é adequado para a área industrial, uma vez que é demorado, pois foram necessárias 12 horas (2 aulas de 6 h de duração) de experimento para se obter apenas 7% de furfural, além de utilizar como catalisador grande quantidade de ácido mineral concentrado ($\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$), o que leva a geração de resíduos. Dentro da metodologia, ainda está presente uma extração líquido-líquido que utiliza como solvente orgânico 120 ml de diclorometano (organoclorado) ao todo. Tal solvente é nocivo ao homem e ao ambiente por ser cancerígeno e bioacumulativo. Visando maiores rendimentos, menores quantidades de resíduos, possibilidade de reciclo do catalisador e, conseqüentemente, utilização a nível industrial, catalisadores sólidos (catálise heterogênea) têm sido empregados em reações de produção de furfural a partir de biomassa.⁷

Zeólitas, principalmente protonadas (ácidos de Brønsted), como H-ZSM-5, e os materiais mesoporosos, MCM-41 e SBA-15 são catalisadores ácidos sólidos muito utilizados na produção de furfural. H-ZSM-5 apresentou rendimento de 46% na produção de furfural em temperatura de reação abaixo de 200 °C, em ambiente aquoso puro. Também há relatos que a mordenita protonada pode catalisar a conversão de pentose em furfural em temperatura elevada (260 °C) e 55 atm, tendo como rendimento molar, assim como de seletividade de furfural, 98%. Para os catalisadores ácidos zeolíticos, a razão entre os sítios ácidos de Lewis e os sítios ácidos de Brønsted afeta significativamente a conversão do açúcar e o rendimento do furfural. Já os materiais mesoporosos, que possuem tamanho de poros entre 20 a 500 Å, devem sofrer adição de uma função ácida como HSO_3 que proporcione prótons ao catalisador e conseqüentemente sítios

ácidos de Brønsted.⁷ MCM-41 com a função (-HSO₃)- apresentou seletividade de 76% para o furfural na temperatura de 140 °C em um sistema bifásico água/tolueno. Utilizando SBA-15-HSO₃ como catalisador, obteve-se seletividade de 70% para o furfural em temperatura de reação de 160 °C.⁷

A reação de produção de furfural proposta em duas etapas por Lin e colaboradores, apresentada no Esquema 2 da Introdução (Seção 1.1), utilizou o catalisador sólido heterogêneo SO₄²⁻/Sn-MMT.⁵ O cátion Sn⁺⁴ foi escolhido, em detrimento de outros cátions (Cr⁺³ e Al⁺³), devido a maior efetividade catalítica na produção de furfural quando aplicado na forma de cloreto (SnCl₄). Entretanto, esse tipo de catalisador (sistema homogêneo) não permite o reciclo, por isso o cátion foi incorporado ao aluminossilicato montmorilonita (MMT) que possui estrutura lamelar e de fácil substituição de seus cátions (Na, Mg, Ca) por outros de interesse em catálise. Verificou-se que a acidez de um catalisador sólido pode ser modificada pelo tratamento com ácido sulfúrico, já que os íons SO₄²⁻ podem ser incorporados na estrutura do suporte e serem contrabalanceados com prótons ácidos de Brønsted. O catalisador SO₄²⁻/Sn-MMT foi submetido a 5 ciclos e teve seu desempenho catalítico diminuído em pequena escala (79 a 71% de furfural produzido), exibindo excelente capacidade de reutilização, eficiência e aplicação promissora na conversão de biomassa a furfural.⁵

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre diferentes catalisadores e processos para produção de furfural. O catalisador SO₄²⁻/Sn-MMT apresentou melhores resultados no rendimento de furfural devido a baixa temperatura e menor tempo de reação.⁵

Tabela 5. Comparação entre processos de produção de furfural.^{5,105}

Subtrato	Catalisador	Solvente	T (°C)	t (h)	Furfural (%)
Xilose	MCM-41-SO ₃ H	tolueno/água	140	24	76
Xilose	Zircônia sulfatada-MCM-41	tolueno/água	160	4	43
Xilose	CrCl ₂ , LiBr	N,N-dimetilacetamida	100	4	56
Xilose	SO ₄ ²⁻ /Sn-MMT	2-MTHF/ água	160	2	67
Xilose	SO ₄ ²⁻ /Sn-MMT	2-MTHF/ água/NaCl	160	2	80

Ao utilizar solução saturada de NaCl como fase aquosa na mistura de solventes, o rendimento de furfural aumentou 13% a partir da xilose usando o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-MMT}$. Os íons cloreto agiram como catalisadores na reação de enolização da xilose, formando xilulose, e assim, favoreceram as reações subsequentes de desidratação da xilose em furfural.⁵

Lin e colaboradores também aplicaram o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-MMT}$ no tratamento hidrotermal de bagaço de cana de açúcar. Foram realizados dois tratamentos, um para produção de furfural e outro utilizando os resíduos de bagaço e da fase aquosa gerados para produção do ácido levulínico (LA). As condições de temperatura, mistura de solventes e o tempo de reação foram otimizados.¹⁰⁶ Conforme o bagaço era submetido aos hidrotreatamentos, sua estrutura lisa e compacta tornava-se cada vez mais desorganizada, áspera e com presença de detritos e rachaduras.¹⁰⁶ As condições ótimas de pré-tratamento foram a 170 °C, 2,4 h, 0,2 g de bagaço e 0,15 g de catalisador. O rendimento máximo correspondente de furfural foi alcançado em 88,1%. Na segunda etapa, o rendimento de 62,1% de LA foi obtido a 180 °C por 3 h. Este trabalho evidencia que no primeiro tratamento do bagaço forma preferencialmente furfural a partir de hemicelulose, que é quase totalmente consumida. No segundo tratamento, ao utilizar o bagaço residual do primeiro tratamento, praticamente formado por celulose e lignina, o produto da reação é o ácido levulínico. Os autores deixaram explícito que um terceiro tratamento também pode ser elaborado para obtenção de outros produtos a partir da lignina proveniente do resíduo sólido do segundo tratamento.¹⁰⁶

Diante desses trabalhos, conclui-se que a produção de furfural a partir de biomassa ainda é uma tecnologia em desenvolvimento, onde cada vez mais se pesquisa catalisadores, principalmente os heterogêneos devido a maior facilidade na separação do catalisador dos reagentes e produtos, menor toxicidade e maior vida útil do catalisador, em adição, menor impacto ambiental. Além do desenvolvimento de catalisadores, a escolha da biomassa e as estratégias de catálise também se fazem necessárias para a otimização dos processos em nível industrial.

2.14 Patentes registradas: transformação de biomassa em furfural

O desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a produção do furfural utilizando uma fonte de bioenergia, como a biomassa, data do final do século XIX. Entretanto, naquela época, a tecnologia disponível e a necessidade de resultados imediatos e em grande proporção favoreceram o uso da catálise homogênea, por isso, os primeiros processos patenteados acerca da produção de furfural utilizaram catalisadores ácidos minerais como H_2SO_4 (ácido sulfúrico).

Em 1922 a patente US 1.735.084 descrevia a digestão de cascas de aveia com ácido sulfúrico a 150 °C em digestores esféricos rotativos, produzindo furfural. Com o passar dos anos outros substratos passaram a ser explorados, como casca de arroz, sabugo de milho, bagaço de cana de açúcar, etc. No Brasil, os processos de valorização da biomassa objetivando um produto industrial são majoritariamente realizados com o bagaço de cana de açúcar. Isso ocorre devido ao bagaço ser um subproduto abundante e barato. Essas características tornam o processo rentável industrialmente, mesmo que o rendimento de furfural obtido do bagaço seja de 14%.¹⁰⁷

Os avanços tecnológicos nos processos de obtenção do furfural a partir de resíduos agrícolas consistem em aperfeiçoamentos no sistema catalítico, nas condições do processo, na recuperação e/ou purificação do furfural e ainda nos equipamentos utilizados em tais processos.¹⁰⁷ Ademais, o processo proposto deve ser economicamente viável. Nesse ponto de vista, algumas patentes propostas falham ao utilizar catalisadores de custo de produção elevado e que necessitam de grandes volumes de solução para serem eficazes. A patente brasileira PI 60371 expedida em 1962 é um exemplo de patente inviável industrialmente.¹⁰⁷

Uma patente requerida pelo grupo Rhodia Brasil em 1986 e publicada em 1988 com PI 8605561 consistiu em misturar o ácido sulfúrico ao ácido fosfórico para formar um catalisador homogêneo. O processo desenvolvido nessa patente obteve rendimentos de furfural (> 60%) consideráveis para baixa proporção de ácido sulfúrico (31%) após 3 horas de reação.¹⁰⁷ Embora alguns problemas encontrados na catálise homogênea tenham sido minimizados nesse processo, como a toxicidade e corrosividade por parte do H₂SO₄, a dificuldade em separar o catalisador e a impossibilidade de sua reutilização permanecem. Por isso, essa patente pode ter sido importante para sua época, mas no século XXI catalisadores favoráveis do ponto de vista ambiental, que permitam o seu reciclo, separação dos reagentes e produtos não tóxicos e que reduzam riscos de acidentes, são preferíveis. Tais catalisadores constituem a chamada catálise heterogênea.¹⁰⁷

Atualmente, os catalisadores usados em processos de obtenção de furfural a partir de biomassa ficam cada vez mais complexos, assim como os processos em si. A incorporação de catalisadores de halogenetos metálicos (US 8524925 B2),¹⁰⁸ óxidos metálicos, líquidos iônicos (BR 10 2013 011897-4 A2),¹⁰⁹ zeólitas, entre outros materiais, têm sido explorados em reações de desidratação de açúcares para produção de furfural ou 5-hidroximetil-furfural (HMF).

Em 2014 foi publicada uma patente da Universidade Federal do Rio Grande do Norte devido ao caráter inovador do catalisador utilizado na conversão de frutose a HMF. O catalisador consistia em uma combinação de nanopartículas de zircônia com líquidos iônicos ancorados em sua superfície. Os líquidos iônicos tinham como objetivo modificar e tornar as nanopartículas catalisadores mais eficientes na desidratação do açúcar para obtenção do biocombustível

HMF.¹⁰⁹ Os resultados experimentais mostraram que o melhor resultado foi obtido para a temperatura de 110 °C (tempo de 10 minutos), tendo sido atingido um rendimento de HMF de 49%. Para temperaturas mais baixas e tempos maiores o rendimento de HMF diminuiu. Assim, não se consegue aumentar o rendimento através dos parâmetros de temperatura e tempo. Isso se deve a incompleta desidratação do açúcar e à presença de reações laterais. Além dos problemas de conversão encontrados, a rota de síntese do catalisador ocorre em 5 etapas. A última etapa consiste na sintetização dos líquidos iônicos funcionalizados. Essa etapa necessita de solventes orgânicos nocivos ao homem e ao ambiente, como o tolueno (carcinogênico) e diclorometano (organoclorado bioacumulativo).¹⁰⁹

Várias outras patentes abordam processos complexos de reação e de síntese de catalisadores, e na maioria das vezes não seguem princípios da Química Verde, como de diminuir o uso de reagentes e conseqüentemente de resíduos. O fato desses processos serem complexos e utilizarem grandes quantidades de reagentes e de catalisadores está ligado à necessidade de adequação a nível industrial das patentes. Caso contrário, artigos aqui citados para obtenção de furfural a partir de biomassa se tornariam facilmente uma patente por explorarem processos e catalisadores mais simples e economicamente viáveis, além de permitirem elevada seletividade para o furfural.

A complexidade do processo e dos catalisadores e os grandes volumes de reagentes necessários para o processo não justificam a utilização de reagentes nocivos ao homem e/ou ao ambiente na síntese do catalisador. A Figura 3 apresenta uma montagem de um reator industrial para conversão de biomassa lignocelulósica em ácido levulínico e furfural. Essa figura pertence a uma patente publicada em 2017 (US 9884834 B2) que, novamente, utilizou-se do H₂SO₄ como forma de disponibilizar sítios ácidos de Brønsted. Essa patente também encontra-se no Brasil com PI BR 102016030324-9 A2.¹¹⁰

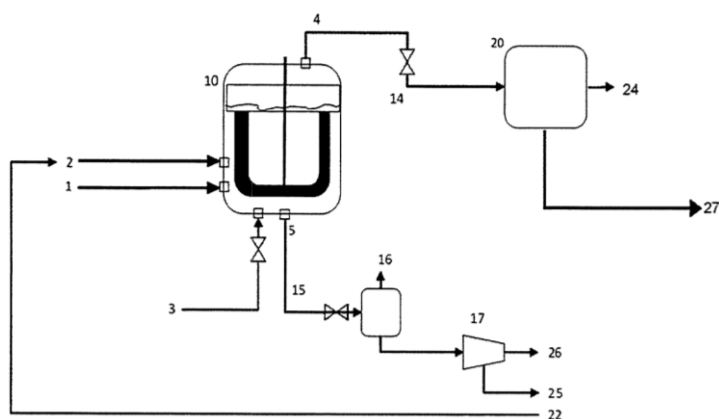


Figura 3. Reator para produção combinada de ácido levulínico e furfural. Fonte: retirado da patente PI BR 102016030324-9 A2.¹¹⁰

Na Figura 3, a entrada 1 corresponde a alimentação de biomassa e água e a 2 do catalisador (H_2SO_4). O vapor, chamado de vapor de separação entra no reator pela entrada 3. O fluxo mássico do vapor dependerá das temperaturas da biomassa, do catalisador e do reator tubular. Nesse processo, o furfural é recuperado principalmente na forma de vapor pela saída 4 e o ácido levulínico e o HMF permanecem em fase aquosa e saem pela porta de saída 5 em forma de pasta. Ácido fórmico e sulfúrico também são recuperados no processo.¹¹⁰

Outra patente, agora de uma das empresas mais renomadas na área de combustíveis, *Shell Oil Company*, descreve a utilização de ácidos minerais (HCl e H_2SO_4) e ácido α -hidroxissulfônico como catalisador para obtenção do furfural. O ácido α -hidroxissulfônico foi empregado na hidrólise da biomassa, formando açúcares posteriormente desidratados a furfural.¹¹¹ *Shell Oil Company* possui várias patentes acerca de produção de furfural.

Fazendo uma busca patentária avançada no banco de dados do *Google* utilizando a palavra-chave furfural ou as palavras-chave furfural e biomassa interligadas pelo operador “AND” é possível encontrar mais de 150.000 resultados. O gráfico da Figura 4 relaciona as patentes encontradas com os anos das publicações e com as empresas assinantes das patentes.¹¹²

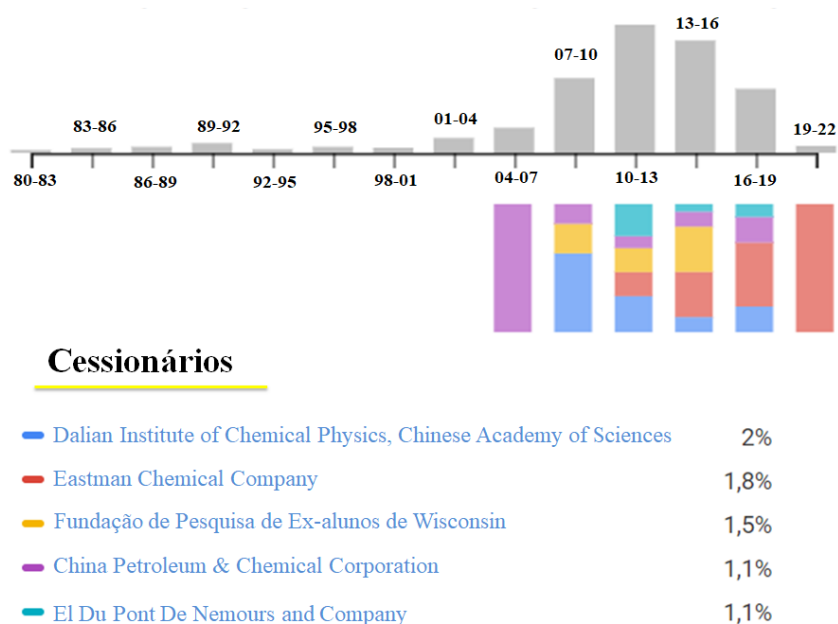


Figura 4. Gráfico de patentes publicadas desde 1980 e as principais empresas cessionárias.¹¹²

Realizando essa mesma pesquisa selecionando o intervalo de 1980 a 2000 a empresa que aparece em primeiro lugar no ranking é a *Mobil Oil Corporation*, seguida por corporações russas, em segundo e terceiro lugar no ranking. Atualmente, empresas chinesas lideram e aparecem em peso entre as 10 cessionárias com maior número de publicações de patentes na área

de produção de furfural. Nota-se na Figura 4 um grande aumento no número de publicações de patentes entre os anos 2007 a 2013. Nos anos seguintes esse número diminuiu, mas não significa que houve escassez da tecnologia, já que o desafio de processos catalíticos viáveis economicamente e ambientalmente continua.¹¹²

Os dados dessa revisão bibliográfica evidenciam a relevância da conversão de xilose a furfural e a necessidade do uso de catalisadores ácidos heterogêneos nessas reações, além de demonstrarem que catalisadores pouco explorados, como a zeólita ***BEA** impregnada com Nb_2O_5 e os óxidos de cério e também os mistos de céria-zircônia com morfologias variadas apresentam propriedades texturais e de acidez interessantes para a reação de conversão da xilose.

3. Materiais e métodos

Abaixo estão descritos os materiais, os reagentes, os métodos de preparação dos catalisadores e as descrições dos instrumentos utilizados em suas caracterizações e as reações as quais foram submetidos.

3.1 Principais reagentes

- Zeólita ***BEA** (CP814E) lote n° 2423-65 com cátion de compensação NH_4^+ e razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25, da *Zeolyst International*.
- Hexafluorsilicato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$, lote n° 07323AO, pureza 98%, *Sigma-Aldrich*.
- Cloreto de amônio (NH_4Cl) , lote n° SZBD1910V, pureza $\geq 99,5\%$, *Sigma-Aldrich*.
- Piridina $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$, lote n° SHBD4760V, pureza 99,8%, *Sigma-Aldrich*.
- Ciclohexano anidro, destilado em P_2O_5 , pureza $> 99\%$, Vetec.
- Oxalato amoniacal de nióbio $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O})$, da Companhia Brasileira de Minério e Metalurgia (CBMM).
- Pentóxido de nióbio comercial (Nb_2O_5) com 20% de hidratação, Companhia Brasileira de Minério e Metalurgia (CBMM).
- Dióxido de cério (CeO_2) comercial, *Sigma-Aldrich*.
- Hidrogenocitrato de diamônio $((\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, pureza 98%, Vetec.
- Cloreto de cério (III) heptahidratado $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pureza 99,9%, *Sigma-Aldrich*.

- Oxidocloreto de zircônio (IV) octa-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), pureza 98%, *Sigma-Aldrich*;
- Ureia ($(NH_2)_2CO$), pureza 99%, Vetec.
- Etanol (C_2H_6O), pureza 99,5%, Vetec.
- Ácido oxálico (HO_2CCO_2H), Vetec.
- Hidróxido de amônio (NH_4OH), concentração 37%, Vetec.
- Nitrato de prata ($AgNO_3$), pureza 99%, *Synth*.
- D-xilose ($C_5H_{10}O_5$), pureza > 99%, *Sigma-Aldrich*.
- Furfural ($C_5H_4O_2$), pureza 99%, *Sigma-Aldrich*.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), pureza 95%, *Synth*.

3.2 Preparação dos catalisadores

3.2.1 Protonação da zeólita *BEA

Zeólita *BEA amoniacal (NH_4 -*BEA) foi calcinada a 550 °C por 8 h em forno mufla simples para obtenção da zeólita protônica H-*BEA.

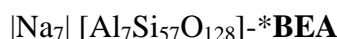
3.2.2 Desaluminização da zeólita *BEA

A desaluminização ocorreu por meio de uma reação em estado sólido da zeólita *BEA amoniacal previamente seca com o agente desaluminizante hexafluorsilicato de amônio (HFSA) para obtenção da zeólita *BEA desaluminizada (BD). Utilizou-se uma quantidade de HFSA necessária para remover 70% em mol de alumínio. Os sólidos (zeólita *BEA e HFSA) foram pesados (de acordo com os cálculos mostrados na sessão 3.2.3) e macerados por 10 minutos em gral e pistilo de porcelana. Após esta etapa, a mistura foi inserida em um dessecador sob pressão atmosférica contendo solução saturada de cloreto de amônio (NH_4Cl). A mistura foi deixada no dessecador por um período de 24 h. Para retirada da umidade absorvida, secou-se a mistura em mufla simples por 3 h a 190 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . O material então, foi submetido a um procedimento de lavagem por filtração à vácuo, no qual 5 alíquotas de 50 ml de solução tampão de acetato de amônio (0,5 mol L^{-1}) e 1 alíquota de 100 ml de água destilada, todas em temperatura ambiente, foram utilizadas. Após cada uma das lavagens, o filtrado foi submetido a testes de pH e de precipitação de hidróxido de sódio, NaOH (1 mol L^{-1}). Era

esperada, com a lavagem, uma pequena diminuição no pH, devido a retirada de alumínio da rede estrutural da zeólita. A ausência de precipitado (hidróxido de alumínio) com NaOH no filtrado indica que provavelmente todo o alumínio fora da rede (*extraframeworks*– EFAL) foi removido com sucesso. Isso só foi observado após o final do procedimento de lavagem. Por fim, o material resultante foi seco em estufa sob pressão atmosférica a 120 °C, por 24 h e após completa secagem, foi transferido para um cadinho de platina e calcinado em mufla simples por 8 h, a 550 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A calcinação foi realizada para retirada de modeladores orgânicos (*templates*) residuais e liberação da amônia.

3.2.3 Cálculos para desaluminização da zeólita *BEA

Segundo o site *Database of Zeolite Structures*, a fórmula química referente à zeólita *BEA na sua forma sódica é:¹¹³

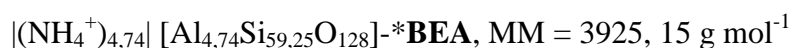


Para os catalisadores desenvolvidos e aplicados nas reações de desidratação da xilose, a zeólita *BEA foi utilizada na forma amoniacal (cátion de compensação NH₄⁺) ao invés da forma sódica. A razão molar SiO₂/Al₂O₃ informada no frasco dessa zeólita é 25. Assim, pôde-se determinar a razão molar Si/Al para a zeólita, que nesse caso seria de 12,5.

Segundo a fórmula química da zeólita *BEA, o número de oxigênios é igual a 128. Para determinar o número de tetraedros na estrutura deve-se considerar que cada um dos tetraedros compartilha dois oxigênios com outro tetraedro, portanto, a metade do número de oxigênios resulta no número de tetraedros, logo, existem 64 tetraedros na estrutura da zeólita *BEA. Através do sistema abaixo é possível determinar o valor de alumínio e silício e a massa molar da zeólita.

$$\begin{cases} Si = 12,5 Al \\ Al + Si = 64 \end{cases}$$

Portanto, a fórmula química final da zeólita *BEA amoniacal com razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 25 é:



A partir da massa molar da zeólita e do número total de mols de Al presentes, foi possível determinar a quantidade de Al em mols a ser removida para desaluminizar 70% da zeólita e a massa em gramas do agente desaluminizante HFSA que seria utilizado na reação em fase sólida. O cálculo da quantidade total de mols de alumínio em 1 g de zeólita é demonstrado a seguir.

$$1g \text{ de zeólita} \times \frac{1 \text{ mol de zeólita}}{3925,15 \text{ g de zeólita}} \times \frac{4,74 \text{ mols de Al}}{1 \text{ mol de zeólita}}$$

$$= 1,2 \times 10^{-3} \text{ mols de Al em 1g de zeólita}$$

Logo, para desaluminizar 70% da zeólita ***BEA** amoniacal, seria necessário remover $8,4 \times 10^{-4}$ mols de Al. Considerando que para 1 mol de Al removido utiliza-se 1 mol de agente desaluminizante HFSA e que a massa molar desse agente é $178,14 \text{ g mol}^{-1}$, é possível calcular a massa de hexafluorsilicato de amônio necessária na desaluminização. Deve-se considerar também a pureza do complexo $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, que é de 98%.

$$8,4 \times 10^{-4} \times \frac{1 \text{ mol de Si}}{1 \text{ mol de Al}} \times \frac{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol de Si}} \times \frac{178,14 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}$$

$$= 1,5 \times 10^{-1} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

$$1,5 \times 10^{-1} \text{ g} \times \frac{100\%}{98\%} = 1,53 \times 10^{-1} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

Os cálculos acima foram realizados para desaluminizar 1 g de zeólita ***BEA**. No entanto, a massa a ser pesada dessa zeólita deve levar em consideração o percentual de água presente ou pode-se simplesmente realizar um procedimento de secagem prévia na zeólita. Por análise de termogravimetria (TG), sabe-se que o percentual de água nessa zeólita é de cerca de 17%. Assim, uma quantidade maior de zeólita deve ser pesada. Segundo o cálculo abaixo, essa quantidade equivale a 1,2 g.

$$1 \text{ g de zeólita} \times \frac{100\%}{83\%} = 1,2 \text{ g de zeólita}$$

No entanto, como a zeólita é higroscópica, o melhor procedimento seria a prévia secagem da mesma e a massa a ser considerada nos cálculos seria a massa da zeólita seca. O procedimento consiste em pesar uma massa de zeólita próxima da que se deseja desaluminizar e colocá-la em um balão de fundo redondo junto a um sistema a vácuo por 4 h a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. A pesagem da massa final é realizada dentro da câmara seca (*glove box*) com atmosfera de nitrogênio.

Apesar dos cuidados durante a desaluminização, resultados prévios do nosso grupo apontam que apenas 25% do Al foi removido da zeólita ***BEA** e 13% de Si foi adicionado.¹¹⁴ A reação em fase sólida entre a zeólita e o agente desaluminizante provavelmente ocorreu na interface entre os sólidos, mantendo o *bulk* da zeólita preservado e diminuindo a quantidade de alumínio removido.

3.2.4 Impregnação com Nb_2O_5 da zeólita *BEA desaluminizada

A zeólita *BEA desaluminizada foi impregnada com oxalato amoniacal de nióbio nas proporções necessárias para se obter 10, 18 e 25% de Nb_2O_5 impregnado. Tais proporções foram escolhidas por serem suficientes para proporcionar o acesso do reagente xilose aos sítios ativos tanto do Nb_2O_5 quanto da zeólita *BEA.¹¹⁴ Catalisadores de zeólita *BEA desaluminizada e impregnada com 10, 18 e 25% de pentóxido de nióbio já haviam sido testados em reações de desidratação de etanol a etileno e dietil éter, mostrando resultados promissores na conversão e seletividade para ambos os produtos.⁶⁰

Soluções contendo as proporções mencionadas, em massa do oxalato, foram preparadas em água destilada e misturadas à zeólita em balão de fundo redondo. A mistura foi submetida a agitação magnética em banho de óleo a 80 °C e permaneceu nesse sistema até completa evaporação do solvente. Após esta etapa, o sólido final foi macerado e depositado em cadinho de platina para realização da calcinação em mufla simples a 550 °C (rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1}) por 8 h.

3.2.5 Nb_2O_5 comercial

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) comercial, na sua forma hidratada (20% m/m), obtido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi calcinado a 100 °C por 1 h.

3.2.6 CeO_2 comercial

Dióxido de cério (CeO_2) foi obtido da *Sigma-Aldrich* e calcinado a 500 °C por 4 h.

3.2.7 Síntese dos catalisadores de CeO_2 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nanobastões

O procedimento para formação dos nanobastões seguiu uma síntese hidrotérmica publicada por Teles Aragão e colaboradores do Laboratório de Catálise da UnB (grupo LabCat, UnB) na *RSC Advances* da *Royal Society of Chemistry*.⁹⁴

Para a síntese de céria-zircônia nanobastão (CZ-NBs) com estequiometria $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ foram preparadas duas soluções. A primeira consistiu em uma diluição completa de 0,96 g de citrato de diamônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$) em 20 ml de água deionizada sob agitação magnética. Na segunda solução, 0,92 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,17 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foram diluídos em 10 ml de água deionizada sob agitação magnética por 10 min. Na solução de citrato, foram adicionados 1,20 g de uréia sob agitação até a solubilização total. Ambas as soluções foram misturadas. A solução final foi colocada sob agitação magnética por 30 min, antes de sua transferência para autoclave

de Teflon (75 ml). A solução seguiu para o envelhecimento (120 °C /24 h) sem agitação em estufa a vácuo com microprocessador (Quimis, modelo Q819V2, Brasil). O sólido foi lavado com água destilada e posteriormente calcinado a 500 °C por 4 h. A síntese foi repetida usando a mesma proporção de reagentes, mas com o dobro da quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ para obtenção do catalisador de céria-zircônia nanobastão duas vezes (CZ-NBs-x2).

Céria nanobastão duas vezes (C-NBs-x2) também foi sintetizada pela metodologia hidrotérmica utilizada para a síntese do óxido misto de céria-zircônia com o dobro de citrato de diamônio, porém a segunda solução foi preparada apenas com cloreto de cério (III) heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).⁹⁴

3.2.8 Síntese dos catalisadores de CeO_2 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nanopartículas

A metodologia para formação das nanopartículas seguiu uma síntese solvotérmica publicada por Teles Aragão e colaboradores (grupo LabCat, UnB) na *RSC Advances da Royal Society of Chemistry*.⁹⁴

Preparou-se uma solução contendo 0,86 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,18 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ em 30 ml de etanol. Essa solução foi deixada sob agitação magnética e a ela foram adicionados 1,0 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) até completa dissolução. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma autoclave de teflon (75 ml) e envelhecida em estufa a vácuo por 24 h na temperatura de 160 °C. O sólido foi lavado com água destilada e posteriormente calcinado a 500 °C por 4h. Assim, obteve-se o óxido misto de céria-zircônia nanoparticulado (CZ-NPs). A síntese também foi repetida com o dobro de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ para obtenção do nanocatalisador CZ-NPs-x2.

Céria nanopartícula (C-NPs) foi sintetizada pela mesma metodologia anterior mas com a solução de etanol contendo apenas cloreto de cério (III) heptahidratado.⁹⁴

3.2.9 Síntese sol-gel do catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$

O óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ foi sintetizado pelo método sol-gel descrito no artigo publicado por nosso grupo (LabCat, UnB) na revista *Fuel*.¹⁰¹ A síntese foi realizada com controle de pH (10,0) a partir de soluções aquosas 0,3 mol L⁻¹ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (80 ml) e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (20 ml). A esta mistura, uma solução aquosa de NH_4OH (3,0 mol L⁻¹) foi adicionada gota a gota sob agitação magnética a 350 rpm para atingir o pH desejado. O gel formado foi envelhecido por 24 h sob agitação magnética a 380 rpm à temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão do pó amarelo resultante foi centrifugada e lavada com água deionizada até o pH neutro ser obtido. Além disso, testou-se o sobrenadante com solução 0,1 mol L⁻¹ de AgNO_3 para garantir que não havia presença de cloretos. O sólido foi seco e calcinado sob ar estático a 650 °C por 4 h. A

amostra foi denotada por CZ (pH), onde CZ é o $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ e o pH no qual foi sintetizado é dado entre parênteses.¹⁰¹

As sínteses dos óxidos mistos de céria-zircônia, tanto hidrotérmica, solvotérmica e sol-gel, foram realizadas objetivando a estequiometria $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$. Isso porque trabalhos do nosso grupo de pesquisa mostraram que o óxido misto nessa estequiometria apresenta maior área superficial específica e acidez de Lewis, além de melhorar a oxidação de particulados de diesel em relação a outras proporções estequiométricas.¹⁴

3.2.10 Identificação das amostras

A zeólita ***BEA** na forma protônica foi denominada de H-***BEA** para destacar o cátion de compensação H^+ e diferenciar da zeólita na sua forma amoniacal (NH_4 -***BEA**). Outros códigos foram criados para a zeólita desaluminizada e impregnada com Nb_2O_5 . Os catalisadores de óxidos também tiveram seus códigos designados. A Tabela 6 apresenta os códigos e especificações dos catalisadores preparados.

Tabela 6. Listagem dos códigos e especificações dos catalisadores preparados.

Catalisador	Especificações
NH_4 - *BEA	*BEA amoniacal obtida do frasco da <i>Zeolyst International</i>
H- *BEA	*BEA protônica obtida da calcinação a 550 °C por 8 h da NH_4 - *BEA
BD	*BEA desaluminizada a partir da NH_4 - *BEA
10%Nb/BD	Impregnação da *BEA desaluminizada (BD) com 10% de Nb_2O_5
18%Nb/BD	Impregnação da *BEA desaluminizada (BD) com 18% de Nb_2O_5
25%Nb/BD	Impregnação da *BEA desaluminizada (BD) com 25% de Nb_2O_5
Nb_2O_5	Pentóxido de nióbio comercial
CC	Dióxido de cério (CeO_2) comercial
C-NPs	Nanopartículas de céria
CZ-NPs	Nanopartículas de $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$
CZ(10)	$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ sintetizado em pH 10
C-NBs-x2	Nanobastões de céria sintetizados com dobro de $(NH_4)_2C_6H_6O_7$
CZ-NBs-x2	$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ nanobastões sintetizados com o dobro de $(NH_4)_2C_6H_6O_7$

3.3 Caracterização dos catalisadores

A hierarquia das zeólitas e a utilização dessa propriedade em diferentes aplicações depende da capacidade de entendimento de suas propriedades físico-químicas e estruturais e da relação que elas apresentam no desempenho da zeólita. Para identificar e entender o papel da hierarquia em aplicações como catálise e adsorção, assim como garantir a presença das propriedades desejadas na zeólita após alguma modificação (p. ex. desaluminização), são realizadas técnicas de caracterização estruturais e físico-químicas.^{59,63} Tais técnicas permitem determinar a resistência química e térmica dos catalisadores e a manutenção da estrutura zeolítica após os processos de protonação, desaluminização e impregnação. Parâmetros de cristalinidade (Difração de Raios X – DRX), porosidade (adsorção/dessorção de gases), presença de bandas no infravermelho características da estrutura cristalina (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FT-IR) e análise de ressonância magnética nuclear (RMN) dos átomos de ²⁹Si e ²⁷Al podem confirmar a integridade da estrutura.⁶³

A caracterização por Difração de raio-X dos nanocatalisadores de céria e do pentóxido de nióbio também permite determinar as diferentes organizações das estruturas, identificar contrações na estrutura cristalina e tamanho de cristalitos. Análises texturais permitem a obtenção da área superficial e volume de poros. Técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão possibilitam visualizar a morfologia dos cristalitos e a dispersão dos materiais. A seguir, estão descritas detalhadamente cada umas das técnicas, os procedimentos e equipamentos utilizados para caracterização de todos os catalisadores.

3.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho na região de vibração estrutural (300-1300 cm⁻¹) permite obter informações sobre modificações estruturais através da análise da variação de intensidade das bandas vibracionais, determinar se há mudanças na razão Si/Al intrareteicular por meio da observância de deslocamentos das frequências de vibração estrutural e se a cristalinidade da amostra está sendo mantida, mesmo após alguma modificação, como por exemplo a desaluminização.⁶³

Os espectros de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos no espectrômetro *Nicolet* da *Thermo Scientific*, modelo 6700, equipado com detector DTGS, com 128 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução presente no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

O preparo de amostra consistiu em diluir o catalisador em 1% em massa de brometo de potássio (KBr) por meio de maceração em gral e pistilo. Em seguida, a mistura foi prensada para obtenção da pastilha. A região de varredura foi de 430 a 1400 cm^{-1} .

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) em pó é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar a estrutura de zeólitas hierárquicas. Informações estruturais como identificação das fases cristalinas e o diâmetro médio de um cristalito podem ser determinadas por DRX. Esta técnica também permite confirmar a presença e estimar o tamanho médio dos poros, bem como a ordem e orientação deles em uma zeólita hierárquica.⁵⁹

Para a caracterização estrutural por DRX deve-se comparar o padrão de difração da zeólita hierárquica com o do seu material original perfeitamente puro e cristalino.^{59,63}

Os difratogramas foram adquiridos em um difratômetro de raios X de pó da marca *Bruker* (modelo D8 *Focus*, θ - 2θ), contendo fonte de raios X proveniente de um tubo de cobre ($K\alpha$ 1.5406 Å) e monocromador de grafite. O difratômetro operou a 40 kV e 30 mA e com temperatura de trabalho de 20 °C. A varredura dos planos cristalográficos dos catalisadores de zeólita ***BEA** foi realizada com incremento (*step*) de 0,02°, coletada na faixa de 2 a 50° (2θ) com velocidade de 2 graus min^{-1} . Os difratogramas dos catalisadores de céria e céria-zircônia e do catalisador de pentóxido de nióbio puro foram obtidos entre $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (*step* de 0,02° e tempo de integração de 10 s). O empacotamento das amostras em estado sólido foi realizado em porta amostras de mesma profundidade e diâmetro com auxílio de uma lâmina de vidro. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ/IQ/UnB).

O diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) dos catalisadores derivados da zeólita ***BEA** e dos nanocatalisadores de céria e céria-zircônia foi calculado através da equação de *Scherrer* abaixo (Equação 4).

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

Sendo, K a constante que depende da forma da partícula, com valor de 0,94 para uma partícula esférica; λ comprimento de onda da radiação eletromagnética característica do cobre (0,154 nm); θ o ângulo de difração ($2\theta \approx 22,6^\circ$ para catalisadores zeolíticos e $2\theta \approx 28,7^\circ$ para óxidos de céria e céria-zircônia) e β a largura do pico a meia altura mensurada em radianos na escala 2θ .¹¹⁵

O espaçamento interplanar (d) do plano cristalográfico (302) dos catalisadores de zeólita ***BEA** foi calculado pela Lei de *Bragg* (Equação 5) abaixo. Esse plano relaciona-se com o pico

de difração por volta de $22,6^\circ$ (2θ) e possibilita identificar uma contração/expansão da estrutura zeolítica.^{83,116}

$$d_{(302)} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

Na Equação 5, λ também está relacionado ao comprimento de onda da radiação eletromagnética característica do cobre e θ ao ângulo de difração, nesse caso correspondente ao plano cristalográfico (302). A letra n representa a ordem de difração.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (H-TEM)

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no equipamento JEOL modelo JHS 7001F presente no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília. Através dessa técnica foi possível determinar a morfologia do pentóxido de nióbio comercial e dos catalisadores zeolíticos. A análise elementar dos catalisadores foi realizada utilizando a sonda EDXS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (H-TEM) possibilitou determinar a morfologia dos cristalitos e identificar o tipo de nanoestrutura que esses cristalitos formam nos catalisadores de céria e céria-zircônia. As imagens das nanoestruturas foram adquiridas por um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM 2100) operando a 200 kV que encontrasse no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG). O pó foi disperso em álcool etílico usando um banho ultrassônico, colocado em uma grade de cobre de malha 400, coberta com carbono e seca à temperatura ambiente.

3.3.4 Análise textural e avaliação da cristalinidade

Na catálise heterogênea, a determinação da área superficial específica de um catalisador é uma das análises texturais mais importantes, pois permite compreender a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador. A análise consiste em submeter o catalisador (adsorvente) a uma quantidade específica de um gás (adsorvato) e calcular a quantidade em volume do adsorvato necessária para recobrir uma monocamada do adsorvente. Esse método é denominado BET (*Brunauer-Emmett-Taller*). Os dados qualitativos podem ser expressos por meio de gráficos denominados isotermas de adsorção. O formato da isoterma indica a porosidade do material.^{117,118}

Através da adsorção física de gases, também pode-se obter o grau de cristalinidade de uma zeólita.⁶³

As isotermas de adsorção de todas as amostras foram obtidas em um equipamento de adsorção de gases da *Micromeritics*, modelo ASAP 2020C (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) disponível no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da Universidade de Brasília. A análise é baseada na fisissorção do gás nitrogênio ao entrar em contato com o catalisador (adsorvente) resfriado na temperatura do nitrogênio líquido 77 K (-196 °C). Antes da análise, as amostras foram pré-tratadas (*degas*) com aquecimento sob vácuo, até que se atingisse a temperatura de 300 °C e pressão de 10 µmHg, por um período de 4 h. Além do método BET, os métodos *t-plot* e BJH (*Barrett, Joyner, Halenda*) também foram usados para descrever as isotermas experimentais.

A cristalinidade (C %) dos catalisadores zeolíticos foi calculada pela Equação 6 abaixo seguindo a metodologia proposta por Gianneto.¹¹⁹ No cálculo, a zeólita protônica H-*BEA foi considerada como uma amostra padrão com 100% de cristalinidade. Os percentuais de impregnação no suporte foram desconsiderados.

$$C(\%) = \frac{[V_{N_2}A_{ads}]}{[V_{N_2}P_{ads}]} \times 100 \quad (6)$$

Na Equação 6, $V_{N_2}A_{ads}$ representa o volume de N_2 adsorvido pelo catalisador estudado e $V_{N_2}P_{ads}$ o volume de N_2 adsorvido pela amostra padrão.

3.3.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com rotação de ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e ^{29}Si

A técnica de espectroscopia de RMN de ^{27}Al permite distinguir quantitativamente os átomos de alumínio coordenados tetraedricamente daqueles coordenados octaedricamente. Assim, é possível acompanhar as mudanças que ocorrem na zeólita após modificações como a desaluminização e calcular a razão Si/Al intrareteicular. Essa razão também pode ser quantificada através da técnica de RMN de ^{29}Si , mas nesse caso a técnica irá comprovar a substituição das ligações (O-Al-O) por ligações (O-Si-O), permitindo determinar a distribuição das diferentes unidades de construção $\text{Si}(\text{OSi})_{4n}(\text{OAl})_n$.⁶³

Os espectros de RMN no estado sólido com rotação no ângulo mágico (*magic angle spinning*, MAS) foram obtidos em uma frequência de 156,4 MHz por meio de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear da marca *Bruker*, modelo *Magneto Ascend 600* e console *Avance*

III HD. O espectrômetro operou em campo magnético de aproximadamente 14 T, com sonda 4.0 mm CP MAS H/X calibrada para detecção de ^{27}Al e ^{29}Si , com taxa de giro de 10 kHz, pulso com duração de 0,4 μs e intervalo do pulso de 1 s. O sólido $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (δ 0 ppm) foi utilizado como referência externa. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ/IQ/UnB).

Para determinar a forma de coordenação do alumínio utiliza-se faixas distintas de desvio químico: Al tetraédrico (Al T_d), de 40 a 80 ppm e Al octaédrico (Al O_h , na forma de cátion octaédrico $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$), de -22 a 22 ppm.^{63,120}

3.3.6 Adsorção gasosa de piridina (py) analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria

Piridina (py) é uma molécula altamente estável que permite inúmeros experimentos de caracterização, inclusive em elevadas temperaturas, como dessorção térmica em temperatura programada (*Temperature Programmed Desorption* – TPD). Nas zeólitas, piridina e seus derivados são muito utilizados como moléculas prova para caracterizar os sítios ácidos. Nos espectros de FT-IR de catalisadores adsorvidos com piridina pode-se diferenciar os sítios ácidos de Brønsted dos sítios ácidos de Lewis.¹²¹

Para diferenciar os sítios ácidos foi necessário adsorver a molécula prova piridina. Para a adsorção gasosa de piridina, 15 mg do catalisador foram depositadas em cadinho de alumínio e inseridas em tubo de vidro acoplado a um forno tubular (*Thermolyne*, modelo F21100). Inicialmente, o catalisador foi desidratado sob fluxo de nitrogênio gasoso (100 ml min^{-1} , por 1 h a 300 °C). Em seguida, resfriou-se o sistema a 150 °C e foi iniciada a passagem de piridina gasosa por 1 h. Então, mantendo a temperatura, os catalisadores foram novamente submetidos ao fluxo de gás nitrogênio, por 1 h, para remoção de piridina fisissorvida. Após o resfriamento do sistema, os catalisadores foram analisados por FT-IR.

Os espectros de FT-IR foram obtidos seguindo o procedimento da sessão 3.3.1 descrito anteriormente.

Para determinar quantitativamente a acidez dos catalisadores, foram realizadas titulações microcalorimétricas em um calorímetro modificado com agitação magnética (ISC - *Isoperibol solution calorimeter*, Modelo 4300, *Calorimetry Sciences Corporation*, Linden, UT, EUA). A metodologia seguida foi proposta por Drago e colaboradores.¹²² Antes das medições, cada um dos catalisadores foi seco a 300 °C por 2 h em reator de vidro sob vácuo. A pesagem do catalisador (0,5 g) ocorreu em *glove box* sob atmosfera de N_2 (g). O catalisador foi transferido para a célula calorimétrica (25 ml) e sofreu adição de 25 ml de ciclohexano anidro. A célula

calorimétrica, juntamente com uma seringa preenchida com solução padronizada de piridina em ciclohexano ($0,1002 \text{ mol L}^{-1}$), foi inserida no suporte do calorímetro, imerso em banho térmico regulado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes de iniciar as medições, esperou-se 1 h para o equilíbrio do sistema. A piridina foi adicionada em pequenos volumes através do sistema de injeção do calorímetro. Após cada injeção, o calor liberado da adsorção da piridina no sólido em suspensão foi medido, considerando a linha base inicial e final observada no software. As adições foram realizadas a cada 4 minutos, permitindo que o sistema entrasse em equilíbrio novamente. Para calcular o calor de cada injeção, a energia equivalente do sistema foi obtida usando uma curva de calibração, realizada antes e depois de cada titulação. O calor da piridina diluída adicionada ao ciclohexano foi medido separadamente e considerado desprezível. Cada titulação foi repetida duas vezes para cada catalisador.¹²⁰

Através dos resultados da microcalorimetria (calor liberado $-\Delta H$ e mmols de piridina adicionados), foi possível calcular o número de sítios (n_i) e as entalpias (ΔH_i) dos catalisadores. Um modelo para representação de dois sítios ácidos (n_1 e n_2) foi escolhido. A curva de calor liberado versus piridina adicionada foi obtida em duas porções lineares, as quais foram ajustadas por regressão linear. As entalpias (ΔH_1 e ΔH_2) foram obtidas a partir da inclinação de cada regressão. O número de sítios ácidos (n_1 e n_2) foi calculado a partir dos intervalos de entalpia selecionados. A decisão de onde uma curva termina (n_1) e outra começa (n_2) é tomada por regressão linear dos pontos. Ao adicionar um ponto à curva, se for observado um desvio da linearidade (R^2 se afasta de 1), esse ponto é considerado como pertencendo a outra curva (o outro sítio ácido, n_2).¹²⁰

Tanto a adsorção gasosa de piridina analisada por FT-IR, quanto as titulações microcalorimétricas foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

3.4 Conversão de xilose a furfural

3.4.1 Reação de conversão da xilose a furfural

As reações foram realizadas em autoclaves de teflon com camisa externa de aço inox sob agitação magnética e banho de areia. A proporção de catalisador:xilose utilizada na reação foi de 1:5 e a reação ocorreu em fase aquosa (12,44 ml de água deionizada) com 46,5% da autoclave preenchida. A massa de xilose foi de 0,31 g e a massa de catalisador foi de 0,0621 g. As temperaturas de reação testadas foram 160 e $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 h e de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4 e 6 h para o pentóxido de nióbio amorfo.

Os produtos da reação foram centrifugados a 4000 rpm, o sobrenadante foi filtrado em filtro de seringa com membrana de poliamida da *CHROMAFIL*® PA com 25 mm de diâmetro e tamanho de poro 0,20 µm. O precipitado (catalisador) foi separado para posterior análise de coque por CHN (análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio). As amostras foram acondicionadas em *vials* de 2 ml sob refrigeração.

3.4.2 Análise da conversão catalítica da xilose a furfural por HPLC – RID/PDA

Os produtos foram analisados no mesmo dia ou um dia após as reações, para evitar a análise do produto já degradado. Os produtos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração (RID) e matriz de fotodiodos (PDA) tendo como fonte lâmpadas de tungstênio e deutério. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ) do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Uma solução de 25 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ foi utilizada como fase móvel na proporção de 50% de fase móvel para 50% de água deionizada. Para a separação dos produtos, utilizou-se uma coluna cromatográfica de exclusão iônica *Shim-pack SCR – 102 H*, cuja fase estacionária consiste em um polímero de estireno sulfonado do tipo H. As dimensões da coluna são: diâmetro interno de 8 mm, comprimento de 30 cm e tamanho de partícula de 7µm. As análises foram realizadas sob um fluxo da fase móvel de 1 ml min⁻¹ e volume de injeção das amostras de 1 µL. Cada corrida durou 25 min com a temperatura da coluna (forno) em 80 °C.

As curvas analíticas foram construídas utilizando a área integrada do pico dos cromatogramas padrão (xilose e furfural, Figura A-1). A curva analítica da xilose e sua equação da reta (Figura 5) permitiram determinar a conversão da xilose. A produção de furfural (%m/v) foi obtida através da equação da reta da curva analítica de suas concentrações padrão (Figura 6).

A seletividade para furfural não foi calculada, uma vez que ainda não se conhece os subprodutos da reação. Por isso, calculou-se o rendimento em furfural.

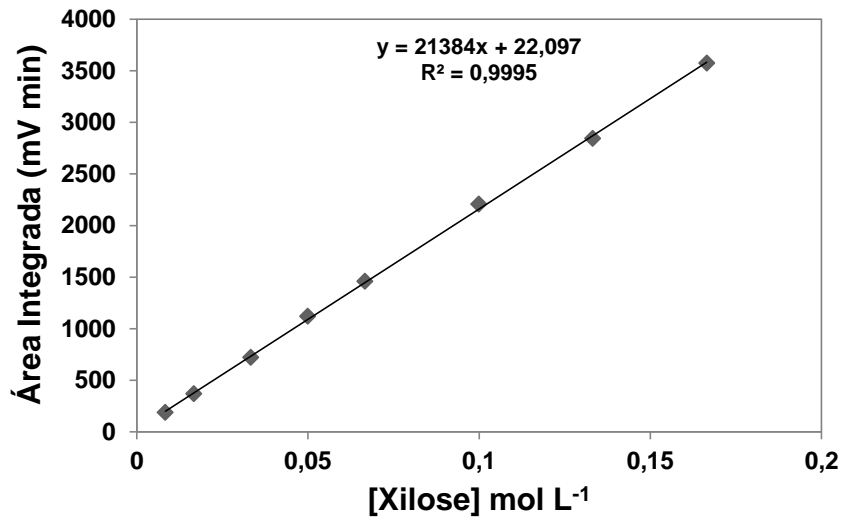


Figura 5. Curva analítica dos padrões de xilose analisados por HPLC – RID.

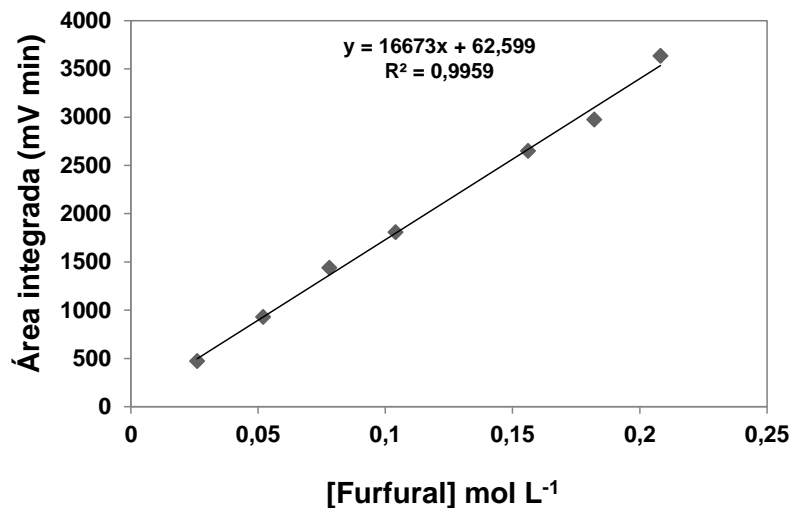


Figura 6. Curva analítica dos padrões de furfural analisados por HPLC – RID.

O cálculo de conversão da xilose foi realizado segundo a Equação 7 abaixo, considerando n como número de mols inicial ou final.

$$\text{Conversão de xilose (\%)} = \frac{n_{xilose\text{inicial}} - n_{xilose\text{final}}}{n_{xilose\text{inicial}}} \times 100 \quad (7)$$

O rendimento para furfural foi calculado pela Equação 8 abaixo considerando $n_{furfural}$ como sendo o número de mols de furfural produzidos e $n_{furfural\text{máximo}}$ o número de mols do máximo de furfural que poderia ser formado, que é igual ao número de mols de xilose inicial.

$$\text{Rendimento para furfural (\%)} = \frac{n_{furfural}}{n_{furfural\text{máximo}}} \times 100 \quad (8)$$

A atividade catalítica pode ser mensurada pelo número de *turnover* (*turnover number* – TON). O TON foi calculado para analisar a atividade dos catalisadores tanto para a conversão de xilose ($\text{TON}_{\text{conv.xilose}}$), quanto para o rendimento em furfural ($\text{TON}_{\text{furfural}}$). As Equações 9 e 10 abaixo relacionam-se com o cálculo de $\text{TON}_{\text{conv.xilose}}$ e $\text{TON}_{\text{furfural}}$, respectivamente. Nas equações, n representa o número de mols.

$$\text{TON}_{\text{conv.xilose}} = \frac{n_{\text{xilose convertida}}}{n_{\text{sítios ácidos}}} \quad (9)$$

$$\text{TON}_{\text{furfural}} = \frac{n_{\text{furfural}}}{n_{\text{sítios ácidos}}} \quad (10)$$

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho dos catalisadores são apresentados na Figura 7. A região de análise utilizada nos espectros variou de 1400 a 430 cm^{-1} . As principais bandas de absorção dos catalisadores no infravermelho estão sinalizadas por letras (a-g). É possível notar um aumento na intensidade do sinal na banda b após a desaluminização da zeólita ***BEA** (comparação entre H-***BEA** e BD). No entanto, não há diferenças significativas nos espectros, mesmo após a impregnação de Nb_2O_5 na zeólita desaluminizada. Esse fator confirma a manutenção da estrutura zeolítica mesmo após a desaluminização e impregnação. Os números de onda (cm^{-1}) correspondentes a cada uma das bandas encontram-se na Tabela 7.

As bandas sinalizadas (linha pontilhada) nos espectros de infravermelho (Figura 7) correspondem a zeólita ***BEA** com uma estrutura predominante de anéis de 5 membros.⁶⁶ Os espectros de FT-IR da estrutura da zeólita ***BEA** e dos catalisadores que a tem como suporte, apresentaram bandas em aproximadamente 1220 cm^{-1} (Tabela 7, linha a), 1095 cm^{-1} (Tabela 7, linha b) e 940 cm^{-1} (Tabela 7, linha c) relacionadas a vibração de estiramento assimétrico do tetraedro interno (T-O-T). A banda em torno de 800 cm^{-1} (Tabela 7, linha d) representa a vibração de estiramento simétrico Si-O, já as bandas em aproximadamente 622 cm^{-1} , 570 cm^{-1} e 520 cm^{-1} (Tabela 7, linhas e-g) indicam a presença de uma estrutura em forma de anel de cinco membros conectados T-O-T (T = Si, Al). Essas bandas refletem o grau de cristalinidade e ordenação da estrutura.^{123–125}

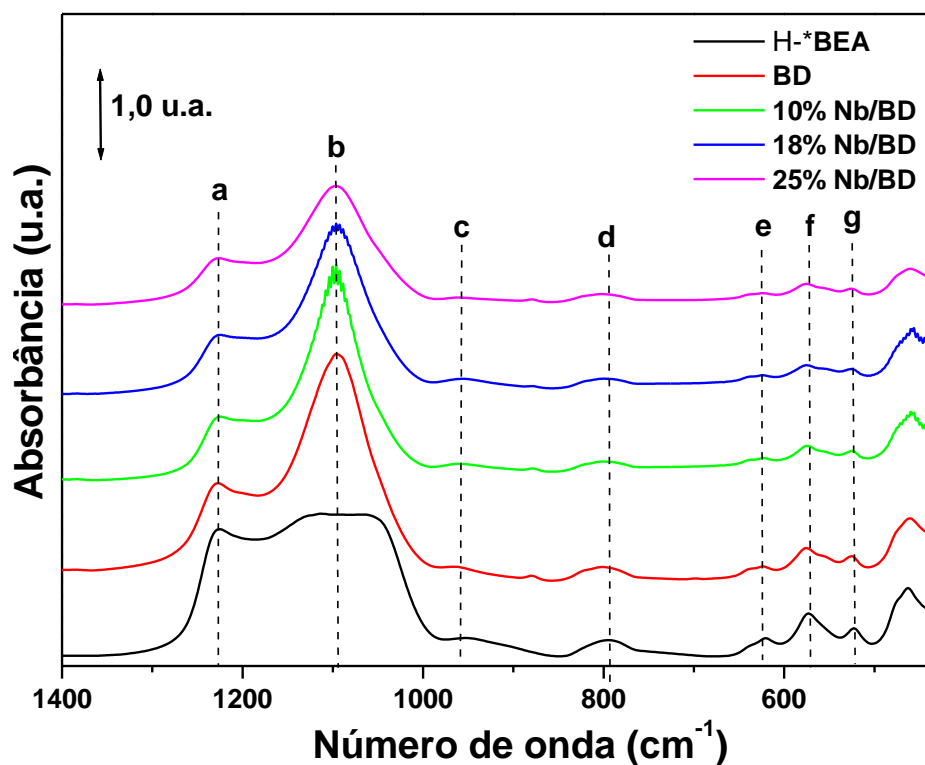


Figura 7. Espectros de FT-IR ($1400\text{-}430\text{ cm}^{-1}$) dos catalisadores derivados da zeólita *BEA com as principais bandas marcadas de a-g.

Na Tabela 7 é possível notar um deslocamento das bandas de absorção no infravermelho após a desaluminização da zeólita *BEA, principalmente na linha c, onde o número de onda deslocou de 940 cm^{-1} para 960 cm^{-1} após a desaluminização. Esses deslocamentos ocorreram devido ao aumento da razão Si/Al.^{66,126} Após a desaluminização, geram-se locais com átomos T vagos associados a grupos silanóis. A incorporação de íons de Nb nesses locais modifica a vibração de estiramento Si-O para número de onda mais alto ($960\text{-}970\text{ cm}^{-1}$). No entanto, segundo a Tabela 7, não houve deslocamento significativo nas bandas de infravermelho após a impregnação da zeólita com Nb. Caso a maior parte de Nb tivesse sido incorporada na rede zeolítica, o ambiente dos átomos de silício teriam sido modificados, resultando no deslocamento da banda de vibração de estiramento assimétrico do Si-O com pelo menos 5 unidades de diferença.⁸³ O não deslocamento das bandas após a impregnação indica que a grande maioria do Nb foi incorporada na forma de Nb_2O_5 , fora da rede zeolítica, em todos os catalisadores.¹²⁰

Tabela 7. Número de onda (cm^{-1}) das bandas principais de absorvância no infravermelho (a-g) dos catalisadores derivados da zeólita *BEA.

	H-*BEA	BD	10%Nb/BD	18%Nb/BD	25%Nb/BD
a	1221	1227	1224	1224	1227
b	1089	1097	1096	1096	1097
c	940	960	961	958	961
d	799	802	799	799	802
e	628	623	622	623	623
f	572	575	576	576	575
g	526	525	526	526	527

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

O padrão de DRX do pentóxido de nióbio comercial encontra-se na Figura 8. A baixa intensidade e a largura dos sinais indicam a presença de material amorfo. A temperatura de calcinação ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) não foi suficiente para obter as possíveis fases cristalinas (polimorfos) do pentóxido de nióbio.^{72,127}

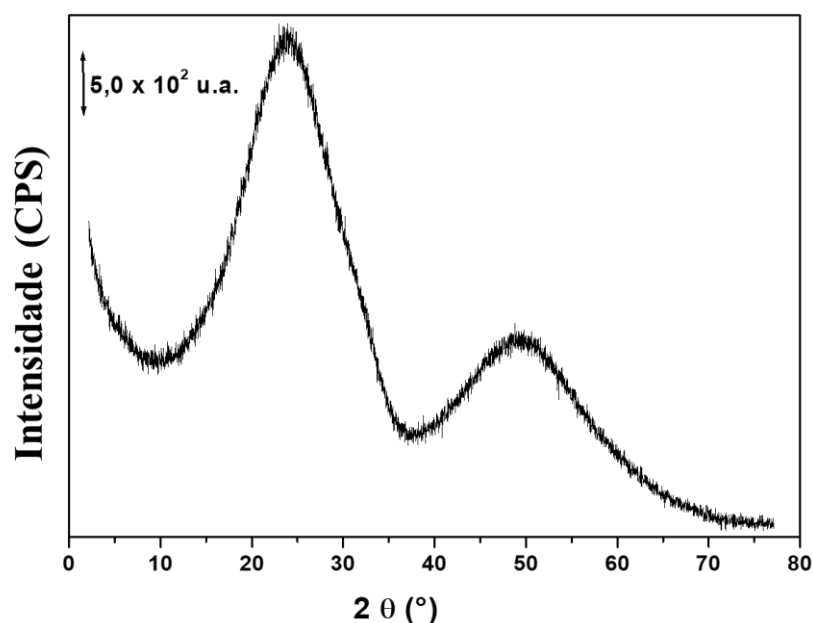


Figura 8. Difratoograma de raios X do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) comercial.

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores com zeólita *BEA. Os picos marcados com sinal * (asterisco) representam os planos cristalográficos

da zeólita ***BEA**, enquanto aqueles com o sinal # (cerquilha), os planos cristalográficos de Nb₂O₅ tetragonal. Todos os difratogramas apresentam os dois picos característicos do polimorfo A da zeólita ***BEA**, um em aproximadamente 7,7° (2θ) e outro em 22,6° (2θ). Os picos correspondem aos planos cristalográficos (101) e (302), respectivamente. Infere-se, assim, que não houve mudanças significativas na estrutura da zeólita, mesmo após a desaluminização e impregnação com Nb₂O₅.^{83,120,128}

O pico de difração estreito em 22,6° (2θ) pode ser usado para detectar contração/expansão da estrutura zeolítica. O aumento no espaçamento d₍₃₀₂₎ relacionado a esse pico de 3,938 Å (H-***BEA**; 2θ = 22,58°) para 3,955 Å (BD; 2θ = 22,48°) indicou uma expansão da matriz após a desaluminização. O espaçamento interplanar d₍₃₀₂₎ dos catalisadores impregnados com Nb₂O₅ não diferiram entre si, todos ficaram em torno de 3,936 Å (2θ = 22,59°). Com a incorporação de nióbio na zeólita desaluminizada, deveria ocorrer um aumento no espaçamento d₍₃₀₂₎, indicando expansão da matriz zeolítica devido ao maior comprimento da ligação Nb-O (1,89 Å para espécies de Nb (V) tetracoordenadas na zeólita ***BEA**) em relação a Si-O (tipicamente 1,60-1,65 Å em zeólitas). No entanto, o espaçamento interplanar d₍₃₀₂₎ para esses catalisadores foi menor comparado a zeólita desaluminizada, confirmando que a maior parte da impregnação aconteceu na forma de Nb₂O₅ fora da rede zeolítica.⁸³

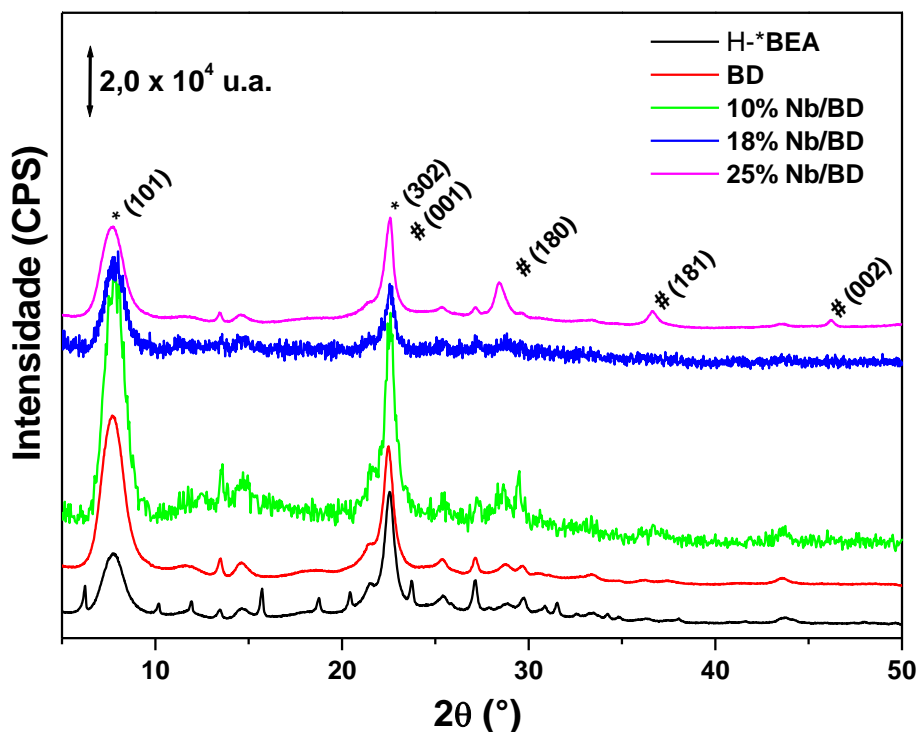


Figura 9. Difratogramas de raios X dos catalisadores. O sinal * representa os planos cristalográficos da zeólita ***BEA**, enquanto o sinal #, os planos cristalográficos de pentóxido de nióbio tetragonal (T-Nb₂O₅).

Mesmo com a dispersão de Nb_2O_5 na parte externa da estrutura da zeólita ***BEA**, apenas a proporção mais elevada de impregnação (25% Nb/BD) foi detectada no difratograma (Figura 9). O DRX do catalisador 25% Nb/BD apresentou picos atribuídos à fase tetragonal da estrutura ortorrômbica de pentóxido de nióbio (T- Nb_2O_5) (Figura 10). Esses picos são identificados em $2\theta = 22,6^\circ$ (001), $28,8^\circ$ (180), $37,1^\circ$ (181) e $46,0^\circ$ (002).¹²⁹ O não aparecimento dos picos de Nb_2O_5 nos catalisadores com proporções menores de impregnação sugere boa dispersão de Nb_2O_5 na zeólita ***BEA**.

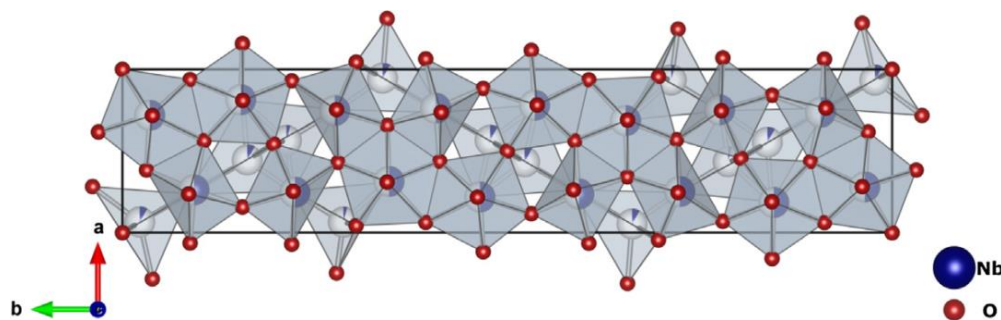


Figura 10. Fase tetragonal da estrutura ortorrômbica de pentóxido de nióbio (T- Nb_2O_5).
Fonte: retirado de Nico e colaboradores.⁷²

O diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) da zeólita ***BEA**, o ângulo 2θ e a largura a meia altura do pico em graus (β) utilizado nos cálculos encontram-se na Tabela 8. Também foi possível calcular o diâmetro médio dos cristalitos de pentóxido de nióbio (T- Nb_2O_5) do catalisador 25% Nb/BD, uma vez que os picos característicos são visíveis e significativos no difratograma desse catalisador (Figura 9). Os ângulos 2θ utilizados no cálculo do diâmetro de cristalito para a zeólita ***BEA** estão relacionados ao plano cristalográfico (302), enquanto o de Nb_2O_5 , ao plano (180).

A zeólita ***BEA** pode apresentar diâmetros de cristalitos variados, dependendo de sua síntese, porém, a zeólita comercial na sua forma amoniacal (NH_4 -***BEA**) e razão Si/Al igual a 12,5 possui um diâmetro médio de cristalito entre, aproximadamente, 20 e 30 nm. Esse tamanho de cristalito é característico de zeólita ***BEA** nanocristalina. A zeólita ***BEA** amoniacal ou protonada (H-***BEA**) pode também apresentar morfologia de agregados nanocristalinos com diâmetros entre 50 e 200 nm.¹³⁰ Embora a razão Si/Al seja diferente, os valores encontrados de diâmetro médio dos cristalitos encontram-se próximos aos da zeólita amoniacal, indicando que os processos de calcinação e desaluminização não influenciaram consideravelmente no tamanho do cristalito.

Tabela 8. Diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) de zeólita *BEA nos catalisadores e de pentóxido de nióbio tetragonal (T-Nb₂O₅) no catalisador 25% Nb/BD.

Catalisador	2 θ (°)	β (°)	D_{hkl} (nm)
H-*BEA	22,55	0,47	18*
BD	22,49	0,49	17*
10% Nb/BD	22,59	0,47	18*
18% Nb/BD	22,59	0,40	21*
25% Nb/BD	22,52	0,46	19*
	28,47	0,53	16 [#]

* $D_{(302)}$ da zeólita *BEA

[#] $D_{(180)}$ de T-Nb₂O₅ no catalisador 25% Nb/BD

O diâmetro dos cristalitos de Nb₂O₅ também variam com a síntese empregada,¹²⁹ mas o valor de 16 nm encontrado para a T-Nb₂O₅ está dentro do esperado, segundo a literatura.¹¹⁵ A impregnação com pentóxido de nióbio aumentou o diâmetro dos cristalitos da zeólita *BEA, todavia, a similaridade nos resultados entre a zeólita desaluminizada (BD) e T-Nb₂O₅, dificultou a entrada do óxido na rede zeolítica, privilegiando a impregnação superficial.

Os padrões de DRX das amostras de CeO₂ e Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ sintetizadas a partir das metodologias hidrotérmica, solvotérmica e sol-gel estão mostrados na Figura 11. Os picos de difração podem ser atribuídos ao perfil cúbico do CeO₂ do tipo fluorita (CaF₂). Todos os picos nos valores de 2 θ foram bem identificados e indexados como os planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222) e (400). Nenhuma fase do tipo zirconila tetragonal foi encontrada, confirmando a formação de um sólido sem segregação de fases. A incorporação de cátions Zr⁺⁴ na rede da céria é identificado pelo deslocamento do sinal em 2 θ = 28,6° da céria comercial (Figura 11) para 28,8° nos catalisadores CZ's.^{15,94}

Tanto na síntese hidrotérmica quanto na síntese sol gel, o precursor empregado como fonte de cério foi o cloreto de cério heptahidratado (CeCl₃·7H₂O), que fornece cátions de Ce⁺³. Contudo, no óxido misto de céria zircônia, os cátions de Zr⁺⁴ substituem cátions de Ce⁺⁴, ocasionando o pequeno deslocamento (28,6° para 28,8°) e também um alargamento nos sinais. Zhong e colaboradores comprovaram que o Ce⁺⁴ forma-se, durante a síntese, com o envelhecimento, por isso a inserção de Zr⁺⁴ depende desse período, bem como de outros parâmetros (área superficial, morfologia, tamanho do cristalito, etc.).^{15,131}

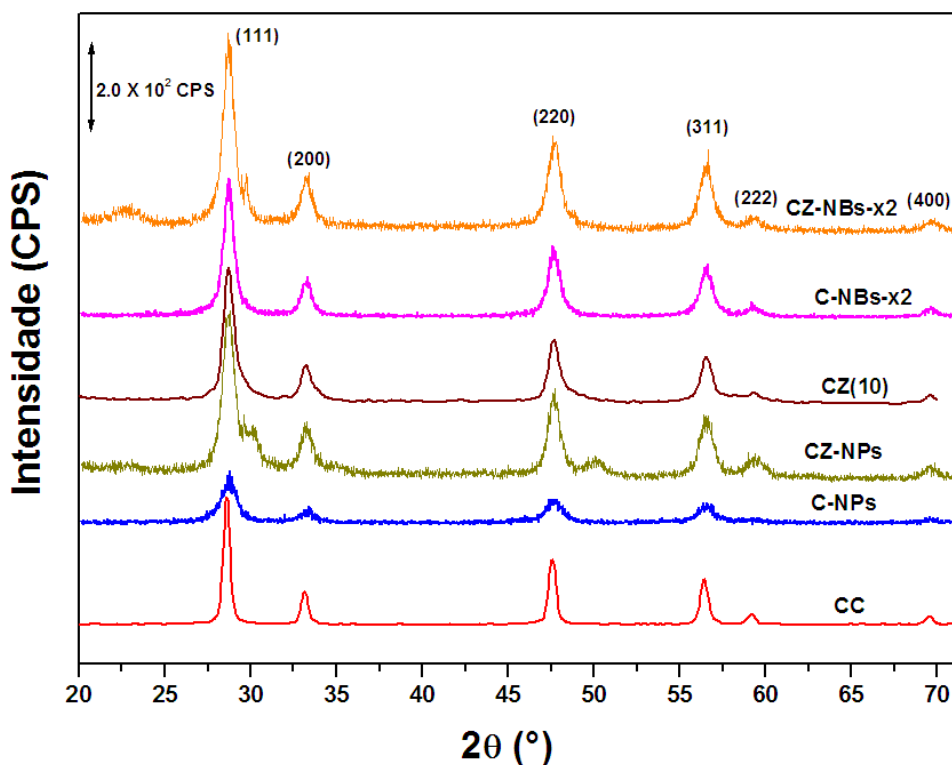


Figura 11. Difratogramas de raios X dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia.

A partir da equação de *Scherrer* foi possível calcular o diâmetro médio de cristalito e o resultado está apresentado na Tabela 9. Para os cálculos foi utilizado o pico principal $2\theta = 28,6^\circ$, correspondente ao plano cristalino (111).

Tabela 9. Diâmetro médio dos cristalitos (D_{hkl}) dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia.

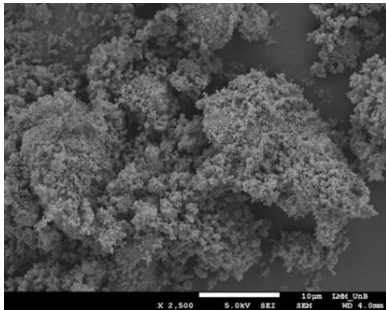
Catalisador	2θ (°)	β (°)	D_{hkl} (nm)
CZ-NBs-x2	28,7	0,82	10
C-NBs-x2	28,8	0,73	12
CZ(10)	28,7	0,70	12
CZ-NPs	28,7	0,75	11
C-NPs	28,8	1,03	8
CC	28,6	0,46	19

O tamanho dos cristallitos dos nanocatalisadores sintetizados apresentaram a mesma ordem de diâmetro, apesar de possuírem morfologias diferentes. Já o catalisador de céria comercial (CC) apresentou um valor de D_{hkl} um pouco maior.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (H-TEM)

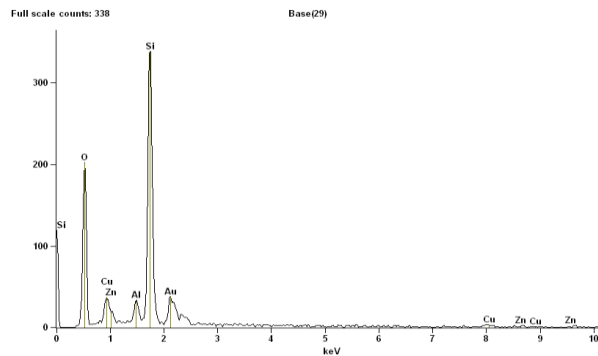
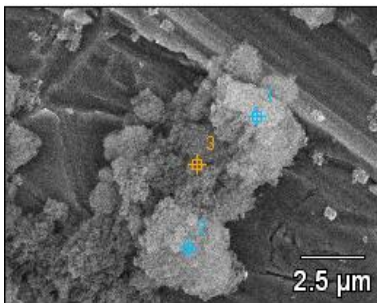
A morfologia do Nb_2O_5 e dos catalisadores zeolíticos foi avaliada a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 12). Nota-se que a morfologia do material de Nb_2O_5 puro é formada de agregados de partículas amorfas.

Nb_2O_5



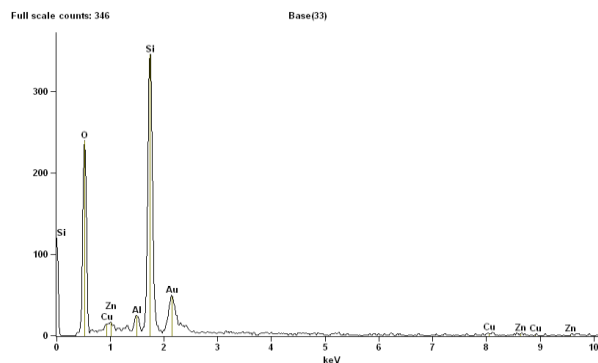
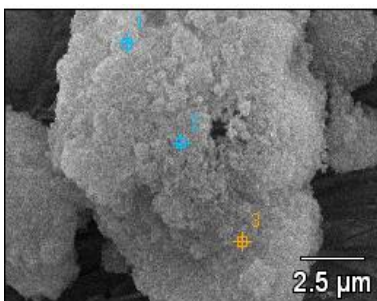
$Si/Al = -$
 $\%Nb_2O_5 = 100$

H-*BEA



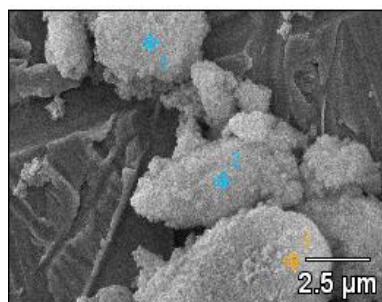
$Si/Al = 12,08$
 $\%Nb_2O_5 = -$

BD



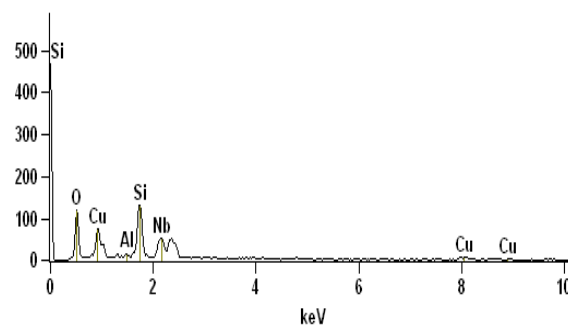
$Si/Al = 25,17$
 $\%Nb_2O_5 = -$

10%Nb/BD



Full scale counts: 467

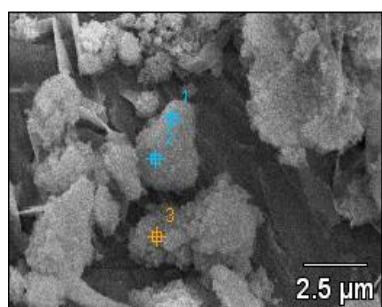
Base(24)_pt1



$$\text{Si/Al} = 23,11$$

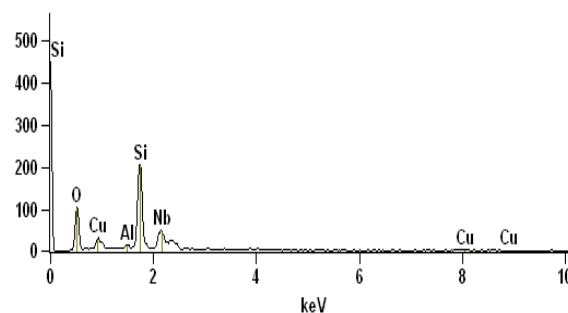
$$\% \text{Nb}_2\text{O}_5 = 12,2$$

18%Nb/BD



Full scale counts: 447

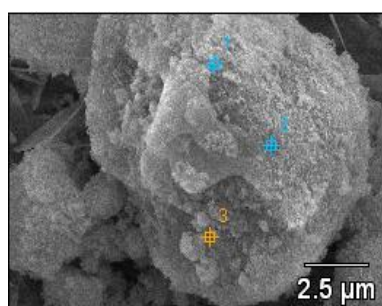
Base(21)_pt1



$$\text{Si/Al} = 22,68$$

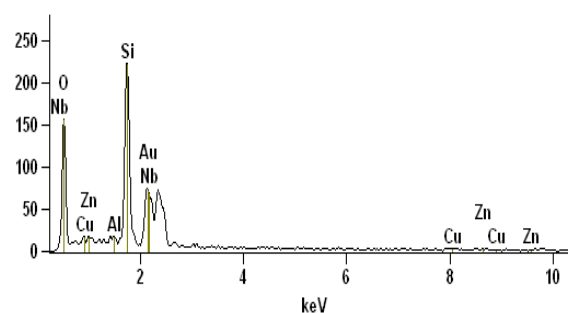
$$\% \text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,4$$

25%Nb/BD



Full scale counts: 223

Base(39)_pt1



$$\text{Si/Al} = 18,70$$

$$\% \text{Nb}_2\text{O}_5 = 28,8$$

Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pentóxido de nióbio comercial e dos catalisadores derivados da zeólita *BEA (coluna a esquerda) e razão Si/Al e percentual mássico de Nb_2O_5 impregnado calculados por análises elementares EDXS (coluna a direita).

Nas imagens de MEV foram considerados três pontos para as análises de EDXS. Os gráficos ao lado de cada microscopia representam a distribuição dos elementos presentes em um dos pontos (Figura 12). As imagens de MEV dos catalisadores zeolíticos mostram aglomerados de cristalitos da zeólita *BEA da ordem de aproximadamente 18 nm, resultado calculado segundo a equação de *Scherrer* (Tabela 9). A morfologia dos aglomerados não é bem definida. Observa-se um aumento na razão Si/Al da zeólita desaluminizada BD para a zeólita protônica H-*BEA, conforme esperado.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDXS) indica que os cristalitos de pentóxido de nióbio estão bem dispersos no aglomerado zeolítico. As porcentagens reais de Nb_2O_5

impregnadas estão próximas aquelas estimadas nas sínteses. Conforme aumenta a porcentagem de impregnação do óxido, a razão Si/Al diminui, indicando que parte do óxido pode ter sido incorporada a estrutura da zeólita desaluminizada e não apenas se depositado na superfície. Esse dado é ainda mais visível quando se analisa a diminuição na razão Si/Al para o catalisador com a maior porcentagem (25%) de Nb₂O₅ impregnada. Essa conclusão será mais bem embasada na discussão dos resultados de RMN de ²⁹Si (Figura 20).

A evolução morfológica das nanoestruturas dos catalisadores a base de céria foi avaliada a partir da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (H-TEM). As nanoestruturas dos catalisadores CZ-NBs-x2 e CZ-NPs-x2 foram sintetizadas com sucesso podendo ser observadas na Figura 13. A utilização de citrato de diamônio levou a obtenção de uma estrutura de nanobastões, enquanto a síntese com ácido oxálico proporcionou estruturas nanoparticuladas. Isso demonstra o fato de o modelador afetar diretamente a formação de nanoestrutura.

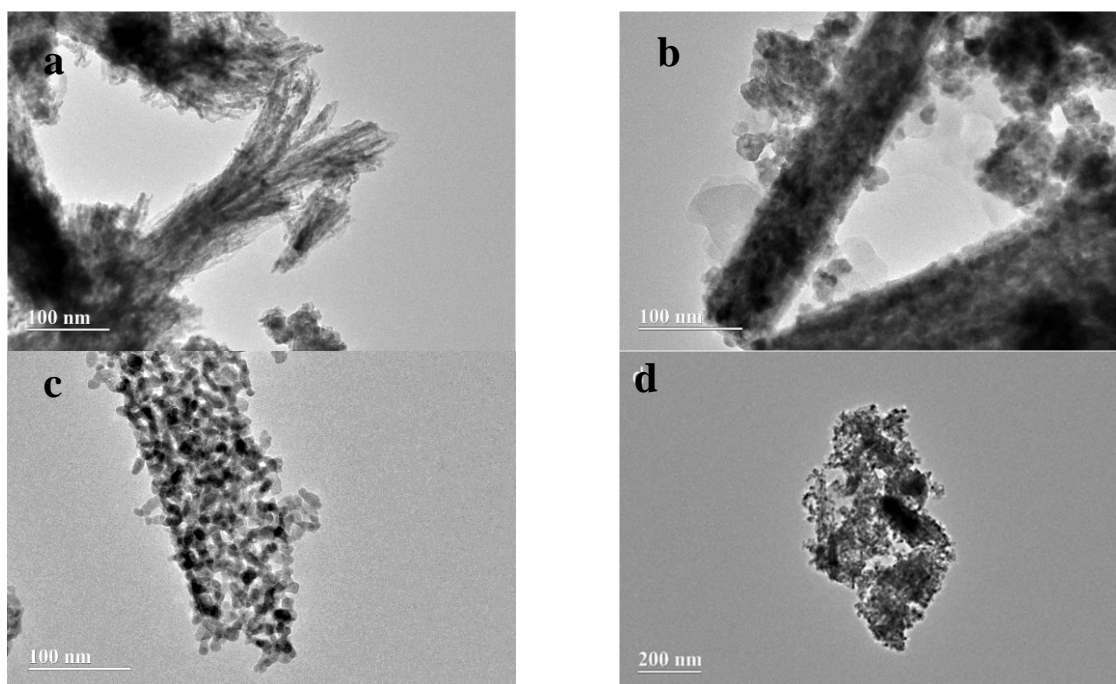


Figura 13. Microscopias Eletrônicas de Transmissão de alta resolução dos nanocatalisadores de céria-zircônia nanobastões duas vezes, (a e b): CZ-NBs-2x e céria-zircônia nanopartículas duas vezes, (c e d): CZ-NPs-2x.⁹⁴

Os tamanhos dessas partículas corroboram com os cálculos realizados através da equação de Scherrer segundo os dados cristalográficos (Tabela 9).

4.1.4 Análise textural e avaliação da cristalinidade

As propriedades texturais dos catalisadores derivados da zeólita ***BEA** (Tabela 10) foram obtidas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, conforme Figura 14.

As isotermas de adsorção e dessorção (Figura 14) dos catalisadores ***BEA** indicam a presença de microporos devido a adsorção significativa de N₂ em baixos valores de pressão relativa (P/P₀). Segundo a classificação da IUPAC, materiais adsorventes microporosos são responsáveis por gerar isotermas de adsorção/dessorção do tipo I. O perfil da isoterma do tipo Ia corresponde a zeólita ***BEA** microcristalina.⁷⁶ Contudo, as isotermas obtidas também apresentam um perfil de adsorção característico de mesoporos, indicando a presença de espaços intersticiais nessa faixa de tamanho. Nas isotermas de adsorção/dessorção das amostras estudadas estão presentes os tipos Ib e IV, correspondente a zeólita ***BEA** nanocristalina.¹³²⁻¹³⁵ Cada uma das isotermas apresenta histerese na faixa de pressão relativa (P/P₀) de aproximadamente 0,7 a 1,0. O tipo de histerese pode ser classificado como H4 e deve-se a mesoporosidade interparticular.^{76,77}

Para isotermas do tipo IV e V há uma correlação entre a forma da histerese e a textura (por exemplo, distribuição do tamanho dos poros, geometria dos poros e conectividade) de um material mesoporoso. Uma histerese do tipo H4 é característica de materiais com poros estreitos. A isoterma de adsorção não apresenta um platô limitante em elevados valores de P/P₀ e a isoterma de dessorção contém uma inclinação (ciclo de histerese) em valores intermediários de (P/P₀).¹³⁵ O formato da histerese das isotermas da Figura 14 se assemelha ao tipo H4 e inicia-se em pressão relativa 0,6-0,7 (P/P₀).

Através das isotermas de adsorção e dessorção (Figura 14) foi possível identificar a presença tanto de microporos quanto de mesoporos nos catalisadores da zeólita ***BEA**. A isoterma de adsorção/dessorção do Nb₂O₅ também é mostrada na Figura 14. A área superficial específica (S_{BET}) foi de 127 m² g⁻¹ e o volume de poro de 0,16 cm³ g⁻¹. Segundo a classificação da IUPAC, a isoterma de adsorção/dessorção (Figura 14) é do tipo IVa com histerese H3, característica de material com espaços intersticiais entre as partículas amorfas. Há presença de mesoporos devido a histerese e grande contribuição da adsorção de nitrogênio em ambiente macroporoso conforme a tendência de aumento da adsorção em maiores valores de P/P₀.^{135,136}

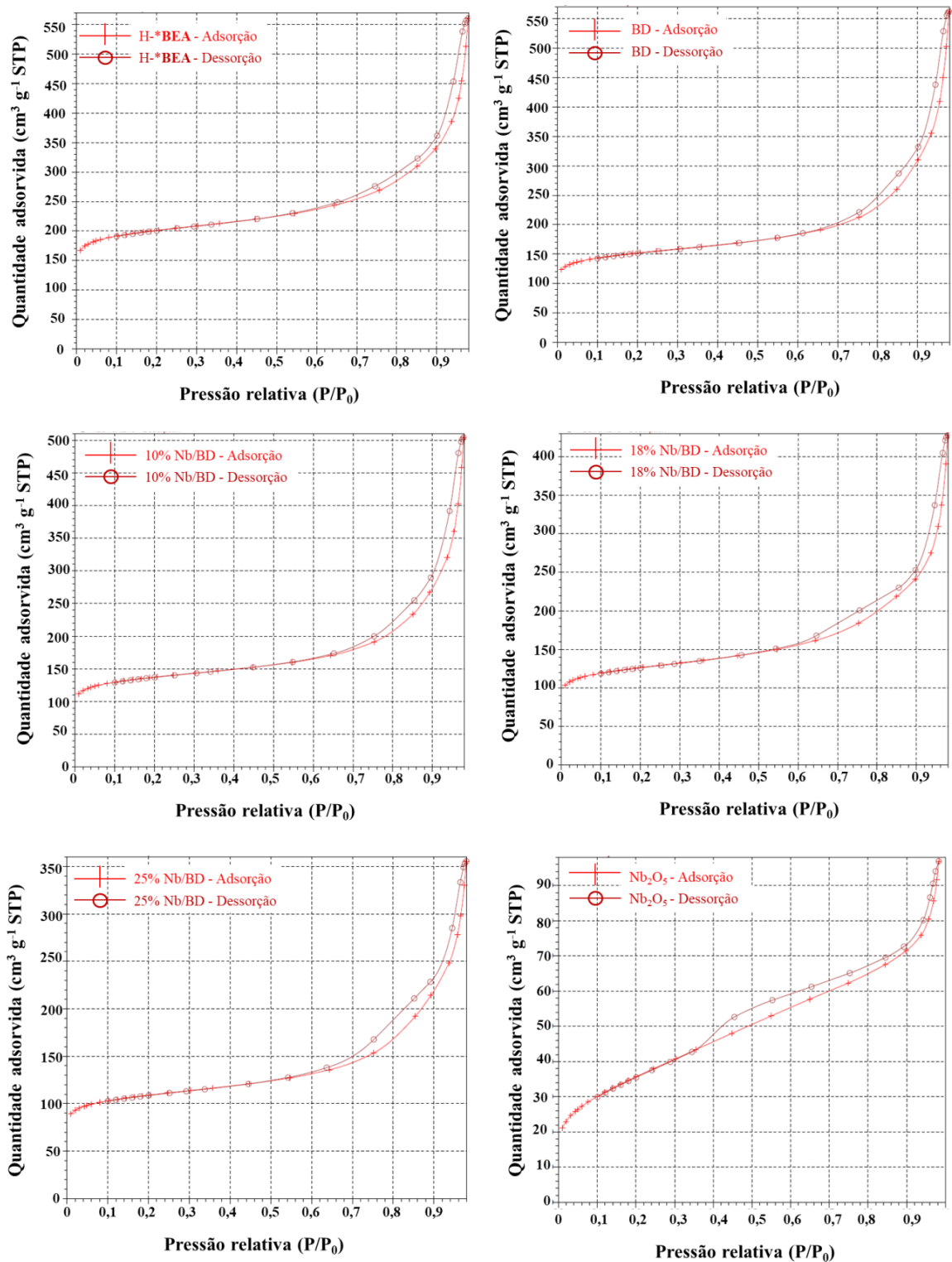


Figura 14. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ (g) dos catalisadores de zeólita *BEA e Nb₂O₅ amorfo.

A Tabela 10 elenca as propriedades texturais dos catalisadores zeolíticos possibilitando comparar a área superficial micro (S_{micro}) e mesoporosa (S_{meso}), entre outras propriedades.

Nota-se, na Tabela 10, uma diminuição considerável na área superficial específica (S_{BET}) após a desaluminização da zeólita *BEA, o que sugere inacessibilidade do nitrogênio em partes dos poros do catalisador devido à alguma obstrução. Possivelmente, alumínio fora da rede (*extraframeworks* – EFAL) não foram completamente removidos após as etapas de lavagem durante a desaluminização e estão obstruindo os poros dos catalisadores BD. A impregnação de Nb_2O_5 superficialmente também ocasionou diminuição na S_{BET} ao impedir o total acesso do nitrogênio aos poros. Essa mesma tendência foi observada para as áreas micro (S_{micro}) e mesoporosas (S_{meso}).

Tabela 10. Propriedades texturais dos catalisadores derivados da zeólita *BEA obtidas pelos métodos BET (área superficial específica S_{BET}), t-plot (área superficial externa S_{ext} ; área microporosa S_{micro} e volume de microporo V_{μ}) e método BJH (área mesoporosa S_{meso} e diâmetro do mesoporo D_{meso}).

	H-*BEA	BD	10% Nb/BD	18% Nb/BD	25% Nb/BD
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	705	533	481	443	383
S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	187	153	144	156	118
S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	518	379	337	287	265
S_{meso} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	222	201	181	178	144
V_{μ} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,23	0,17	0,15	0,13	0,12
D_{meso} (nm)	11,9	14,5	14,5	12,4	12,5

Os valores de área superficial externa (S_{ext}) também diminuíram com as modificações da zeólita *BEA, com exceção do catalisador 18% Nb/BD, que apresentou o maior valor entre os catalisadores BD. O volume de microporos (V_{μ}) caiu gradativamente após as modificações na zeólita, enquanto o diâmetro de mesoporos (D_{meso}) aumentou após a desaluminização e decresceu com a impregnação de Nb_2O_5 .

Na Figura 15, encontra-se um comparativo da distribuição das áreas superficiais externa, microporosa e mesoporosa. A diminuição nas áreas dos catalisadores depois das modificações na zeólita *BEA é nítida, assim como a preponderância da área microporosa em relação as outras.

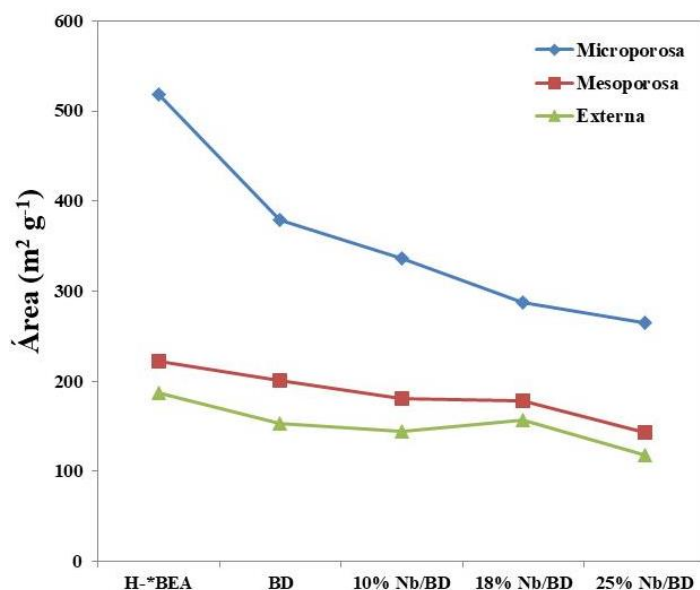


Figura 15. Distribuição das áreas superficiais externa, microporosa e mesoporosa dos catalisadores derivados da zeólita ***BEA**.

Os teores de cristalinidade dos catalisadores preparados, calculados segundo a Equação 6, estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11. Cristalinidade (%) dos catalisadores derivados da zeólita ***BEA** calculada segundo o volume total de nitrogênio gasoso adsorvido.

Catalisador	Volume total de N ₂ (g) adsorvido (cm ³ g ⁻¹)	Cristalinidade (%)
H-* BEA	560	100
BD	560	100
10% Nb/BD	505	99
18% Nb/BD	430	93
25% Nb/BD	357	85

A cristalinidade da zeólita ***BEA** não foi influenciada pela desaluminização, mas a impregnação com Nb₂O₅ diminuiu-a consideravelmente. Os resultados de FT-IR (Figura 7) e DRX (Figura 9) dos catalisadores comprovam que a estrutura zeolítica não foi comprometida, embora essa diminuição na cristalinidade tenha ocorrido. Possivelmente, os cristalitos de Nb₂O₅ impregnados na superfície diminuíram a acessibilidade do nitrogênio gasoso a estrutura interna do catalisador.

As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores CZ(10), CZ-NPs e CZ-NBs-x2 forneceram informações texturais (Figura 16) e foram classificadas de acordo com a IUPAC. As

isotermas das amostras CZ(10) e CZ-NPs são do tipo V com histerese H1 e H3, respectivamente. A isoterma apresentada pela amostra CZ(10) é característica de material com canais de poço cilíndrico ou aglomerados de esferas uniformes. Enquanto a isoterma da amostra CZ-NPs apresenta histerese associada a dessorção forçada devido a tensões originadas de interações intermoleculares do nitrogênio líquido a 77 K. O catalisador CZ-NBs-x2 apresentou uma combinação das isotermas de adsorção/dessorção do tipo II e III, praticamente sem histerese. Isso indica ausência de poros confinantes para o nitrogênio líquido, o que não exclui a presença de macroporos.

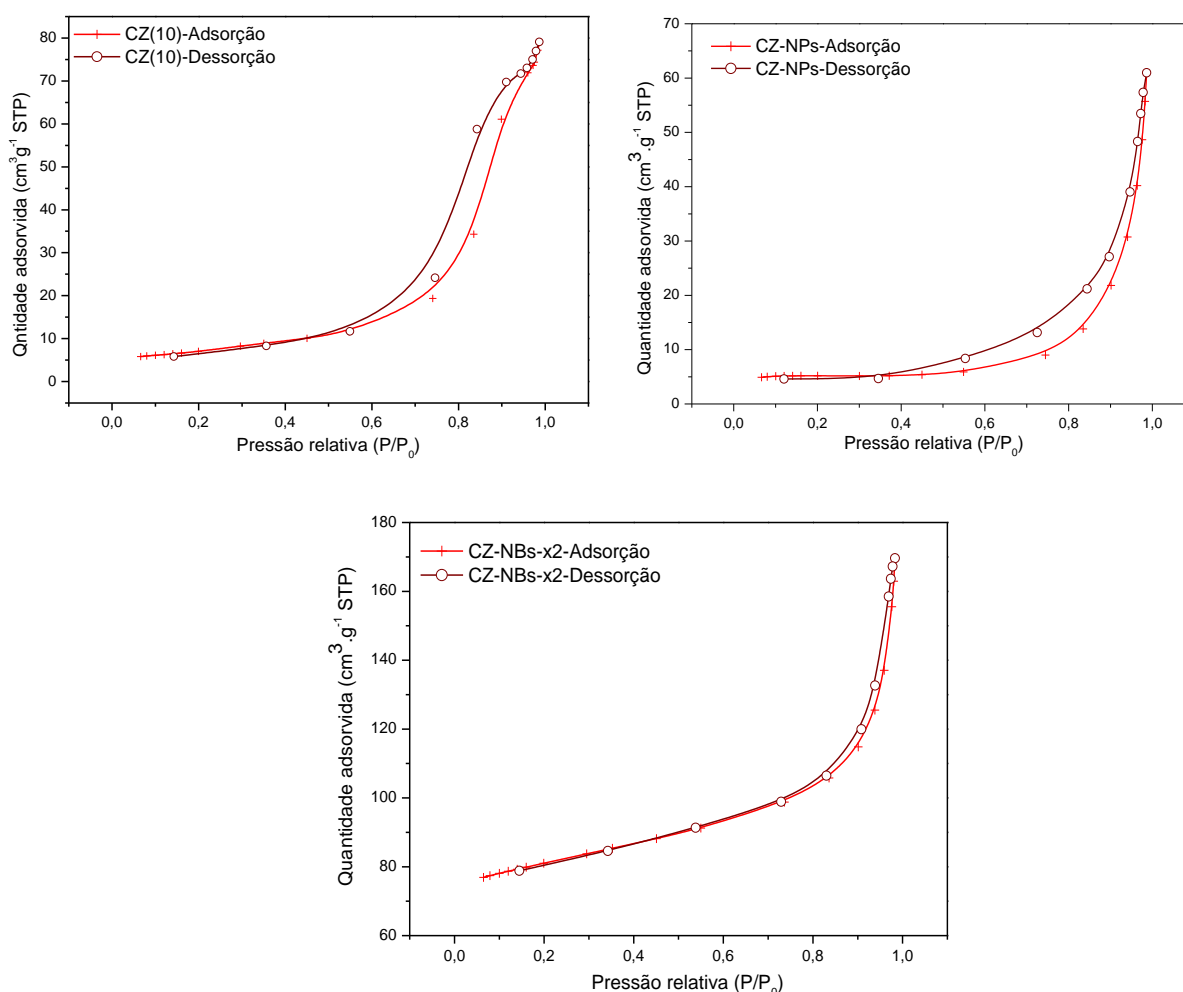


Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso dos catalisadores de céria-zircônia sintetizados pelo método sol-gel (CZ(10)), hidrotérmico (CZ-NBs-x2) e solvotérmico (CZ-NPs).

Os resultados de área superficial específica BET e volume de poro dos catalisadores CZ(10), CZ-NPs e CZ-NBs-x2 encontram-se na Tabela 12. Observa-se que o catalisador CZ-NBs-x2 que possui morfologia de partículas alongadas como bastões apresentou volume de poros e área

superficial maiores do que os outros dois catalisadores, cuja morfologia de partícula é mais arredondada.

Tabela 12. Propriedades texturais dos catalisadores de céria-zircônia sintetizados pelo método sol-gel (CZ(10)), hidrotérmico (CZ-NBs-x2) e solvotérmico (CZ-NPs) obtidas pelos métodos BET (área superficial específica S_{BET}) e t-plot (volume de microporo V_{μ}).^{15,94}

Catalisador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{μ} ($cm^3 g^{-1}$)
CZ(10)	43	0,14
CZ-NPs	21	0,09
CZ-NBs-x2	70	0,17

4.1.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com rotação de ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e ^{29}Si

A espectroscopia de RMN no estado sólido foi aplicada para a investigação da estrutura local e acidez dos catalisadores zeolíticos, uma vez que essas propriedades influenciam fortemente o desempenho catalítico.¹³⁷

Os sinais dos espectros de RMN de ^{27}Al (Figura 17) foram integrados em faixas distintas (sessão 3.3.5) para determinar a forma de coordenação do alumínio ($Al T_d$ ou $Al O_h$). Atribuiu-se, aos sinais menos intensos (“ombros”), de 60 e 0 ppm, a Al tetraédrico ($Al T_d$) e Al octaédrico ($Al O_h$), respectivamente, presentes nos polimorfos A e B da zeólita *BEA.¹²⁰

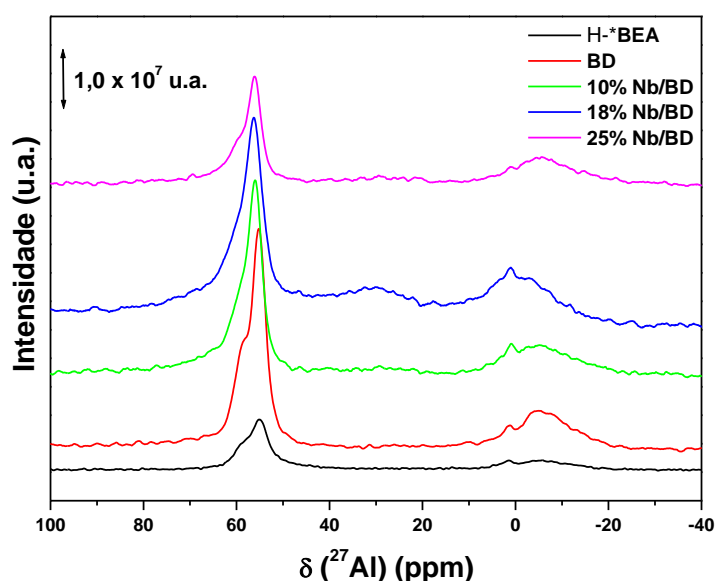


Figura 17. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al dos catalisadores derivados da zeólita *BEA.

A distribuição relativa das espécies de alumínio presentes nos catalisadores, encontra-se na Tabela 13. A zeólita *BEA desaluminizada (BD) apresentou maior quantidade em % de alumínio tetraédrico, sugerindo um rearranjo de alumínio octaédrico em tetraédrico após a desaluminização.

Na zeólita *BEA, sítios ácidos de Brønsted cataliticamente ativos são acompanhados de átomos de Al coordenados tetraedricamente e incorporados na estrutura de sílica, enquanto os átomos de alumínio coordenados de forma octaédrica, relacionados à espécie de Al fora da rede (*extraframework*-EFAL), são considerados como sítios ácidos de Lewis.¹³⁷ Essa informação permite compreender o aumento na porcentagem de alumínio octaédrico com a impregnação de pentóxido de nióbio na zeólita desaluminizada (Tabela 13) e sugere que a presença de Nb₂O₅ contribuiu com a acidez de Lewis.

Tabela 13. Distribuição relativa da % de alumínio tetraédrico (Al T_d) e octaédrico (Al O_h) nos catalisadores derivados da zeólita *BEA.

	H-*BEA	BD	10% Nb/BD	18% Nb/BD	25% Nb/BD
Al T _d (%)	64	76	66	64	57
Al O _h (%)	36	24	34	36	43

Os espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ²⁹Si (Figura 18) apresentaram três sinais em aproximadamente -104, -111 e -115 ppm.

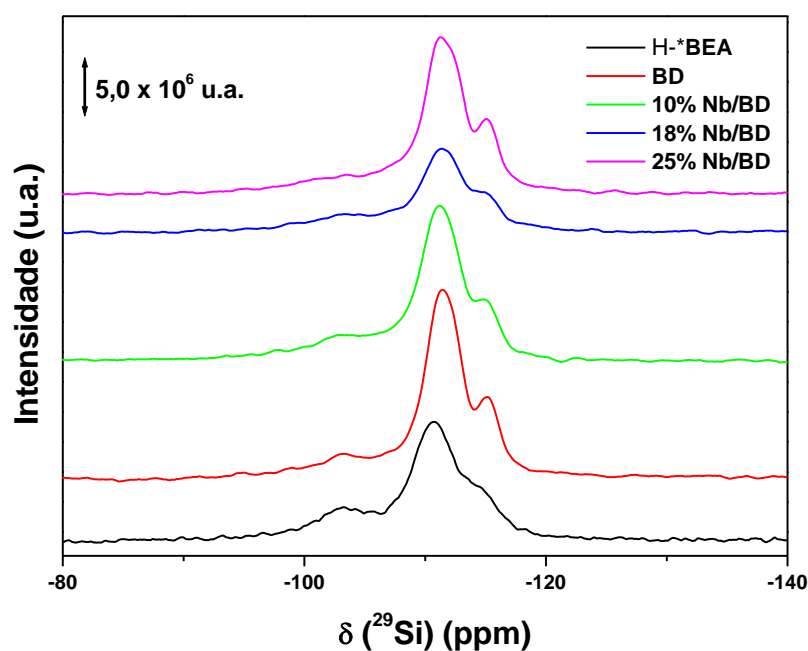


Figura 18. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ²⁹Si dos catalisadores derivados da zeólita *BEA.

Os principais sinais dos espectros de RMN de ^{29}Si foram deconvoluídos (Figura 19), possibilitando identificar os diferentes ambientes do silício (Q^3 e Q^4) e calcular a sua distribuição relativa em porcentagem para cada um dos catalisadores derivados da zeólita *BEA (Tabela 14).

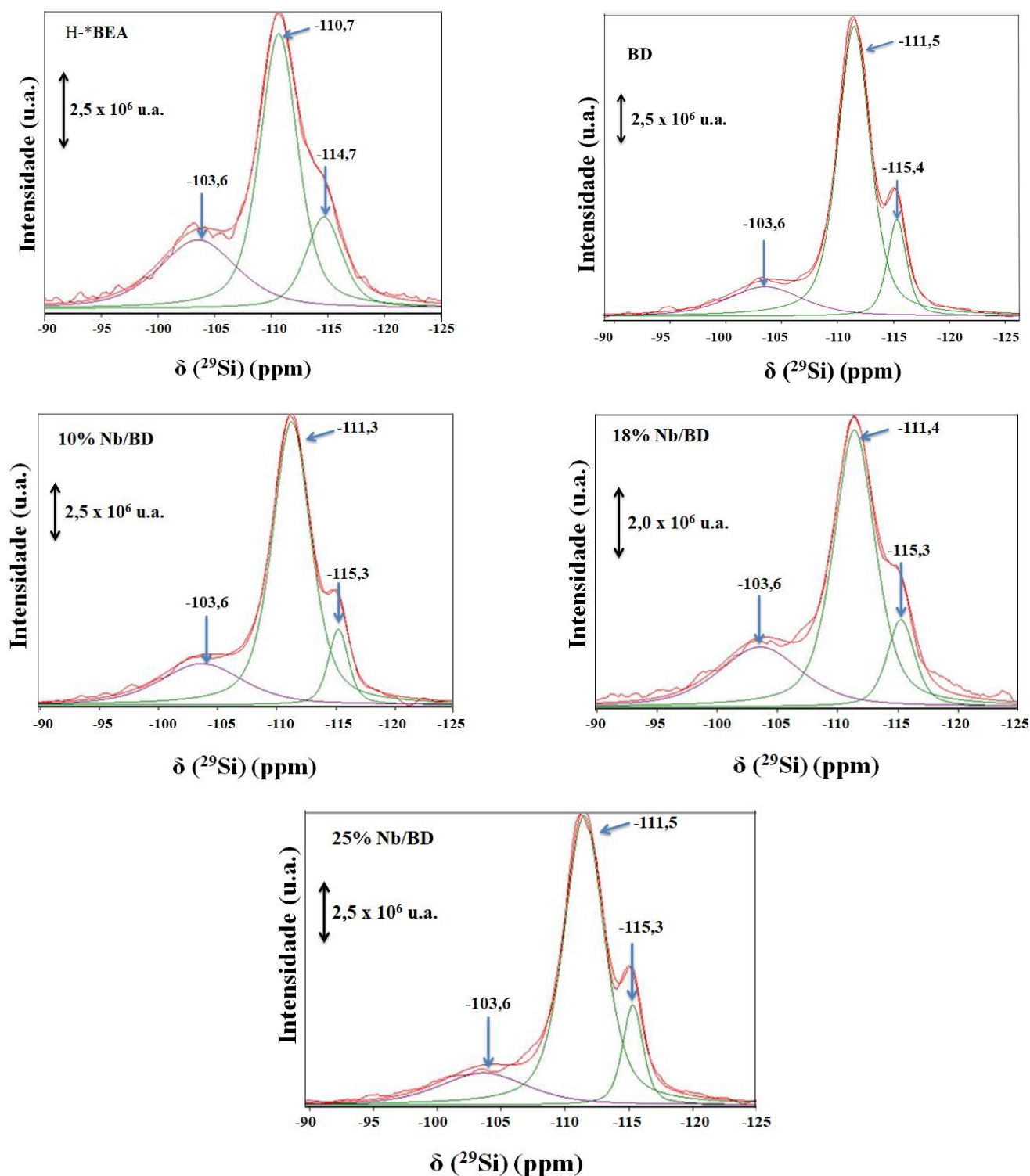


Figura 19. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{29}Si dos catalisadores derivados da zeólita *BEA deconvoluídos segundo a forma fixa de 50% Lorentz-Gauss.

O ambiente Q^3 é atribuído a grupos hidroxila terminais ligados a átomos de Si como em espécies $Si(OSi)_3OH$ ou a 1 átomo de Al localizado na primeira esfera de coordenação das posições T, por exemplo, $Si(OSi)_3OAl$.^{83,137} O pico em aproximadamente -104 ppm é característico do ambiente Q^3 . Os picos em -111 e -115 ppm são atribuídos aos átomos de Si da estrutura em ambiente $Si(OSi)_4$ (Q^4) localizados em sítios cristalográficos diferentes.⁸³

A zeólita ***BEA** apresenta nove sítios cristalográficos distintos, referidos como sítios “T”.¹³⁸ A presença desses sítios pode levar a desvios químicos para um mesmo ambiente Si(nAl). A desaluminização da zeólita ***BEA** interferiu na distribuição relativa nos ambientes de silício, levando a diminuição de Q^3 (Tabela 14) e pequenos deslocamentos nos picos de Q^4 (Figura 19). É possível que, o agente desaluminizante $(NH_4)_2SiF_6$ tenha sofrido decomposição e gerado espécies SiF_4 , cuja hidrólise resultaria em depósitos de sílica na superfície da zeólita, gerando a interferência.¹³⁹

A impregnação de Nb_2O_5 na zeólita desaluminizada não gerou mudanças significativas na estrutura devido a manutenção na localidade dos picos (Figura 19) e na distribuição relativa de Q^3 e Q^4 (Tabela 14). Apenas uma pequena diminuição no valor de Q^3 foi observada para o catalisador 25% Nb/BD.

Tabela 14. Distribuição relativa da % dos ambientes de silício Q^3 e Q^4 nos catalisadores derivados da zeólita ***BEA**.

	H-* BEA	BD	10% Nb/BD	18% Nb/BD	25% Nb/BD
Si- Q^3 (%)	23	11	23	27	19
Si- Q^4 (%)	77	89	77	73	81

Os espectros de RMN de ^{29}Si dos catalisadores BD e 25% Nb/BD (Figura 20) podem ser comparados para elucidar a diminuição de Q^3 no catalisador com maior porcentagem de Nb_2O_5 . É comum, em altos valores de impregnação do óxido na zeólita ***BEA**, o desdobramento do sinal -111,5 ppm e o desaparecimento do pico -103,6 ppm.⁸³ No espectro de RMN do catalisador 25% Nb/BD houve uma assimetria no sinal -111,5 ppm e diminuição do pico -103,6 ppm (Q^3), em relação a zeólita desaluminizada. Quando o desdobramento é bem definido e o pico em aproximadamente -103,6 ppm desaparece completamente, conclui-se que houve incorporação do íon Nb (IV) nas vacâncias dos sítios “T” da zeólita.⁸³ A incorporação pode ocorrer de forma fechada $[(SiO)_4Nb]$ ou aberta $[(SiO)_3Nb(OH)]$.¹³⁸ Portanto, mesmo que a impregnação tenha ocorrido superficialmente e em forma de Nb_2O_5 , interações em nível molecular do óxido com a estrutura zeolítica podem ter ocorrido, levando ao desdobramento do pico de -111,5 ppm para

-111,3 ppm e -112,1 ppm, além da diminuição de Q^3 (-103,6 ppm) visualizada na Figura 19 e Tabela 14. Corroborando com esta conclusão acima, foi verificado a diminuição da razão Si/Al com aumento da porcentagem de Nb_2O_5 determinado por EDXS (Figura 12).

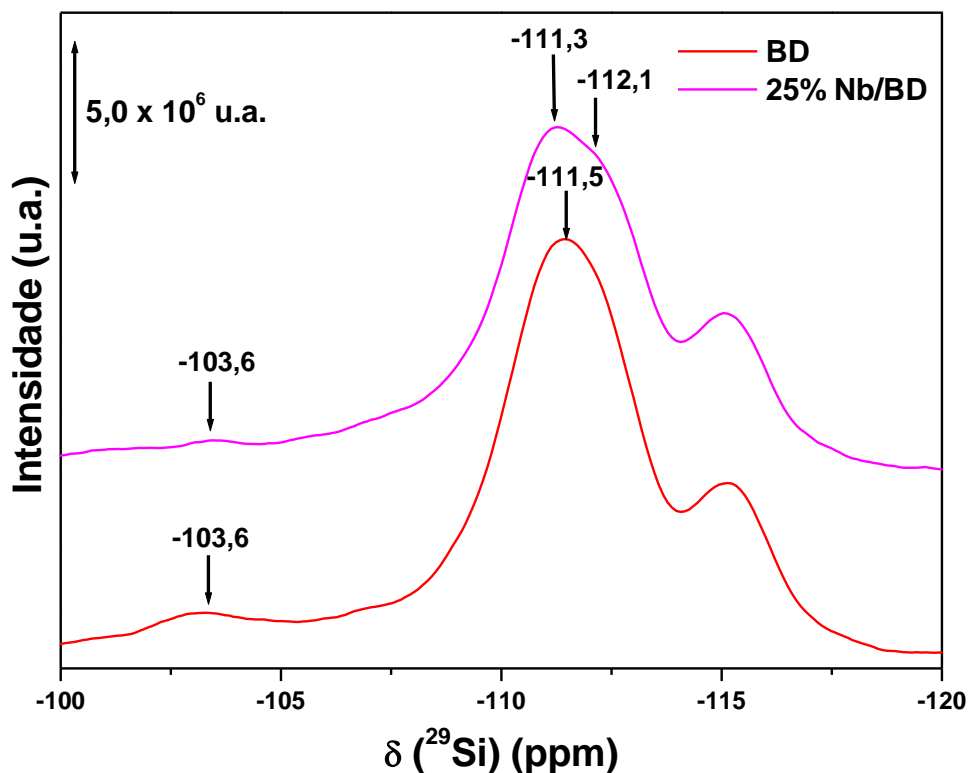


Figura 20. Espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{29}Si dos catalisadores BD e 25% Nb/BD.

4.1.6 Adsorção gasosa de piridina (py) analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria

Nos espectros de FT-IR dos catalisadores adsorvidos com piridina na fase gasosa (Figura 21) são identificadas bandas das espécies de piridina adsorvida. Nas bandas em aproximadamente 1545 cm^{-1} , a piridina encontra-se na forma de íons piridínio, característica de sítios ácidos de Brønsted. Em 1490 cm^{-1} , há uma mistura de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis devido à presença tanto dos íons piridínio quanto da piridina. Já a banda em aproximadamente 1448 cm^{-1} relaciona-se à piridina ligada a sítios ácidos de Lewis.¹⁴⁰

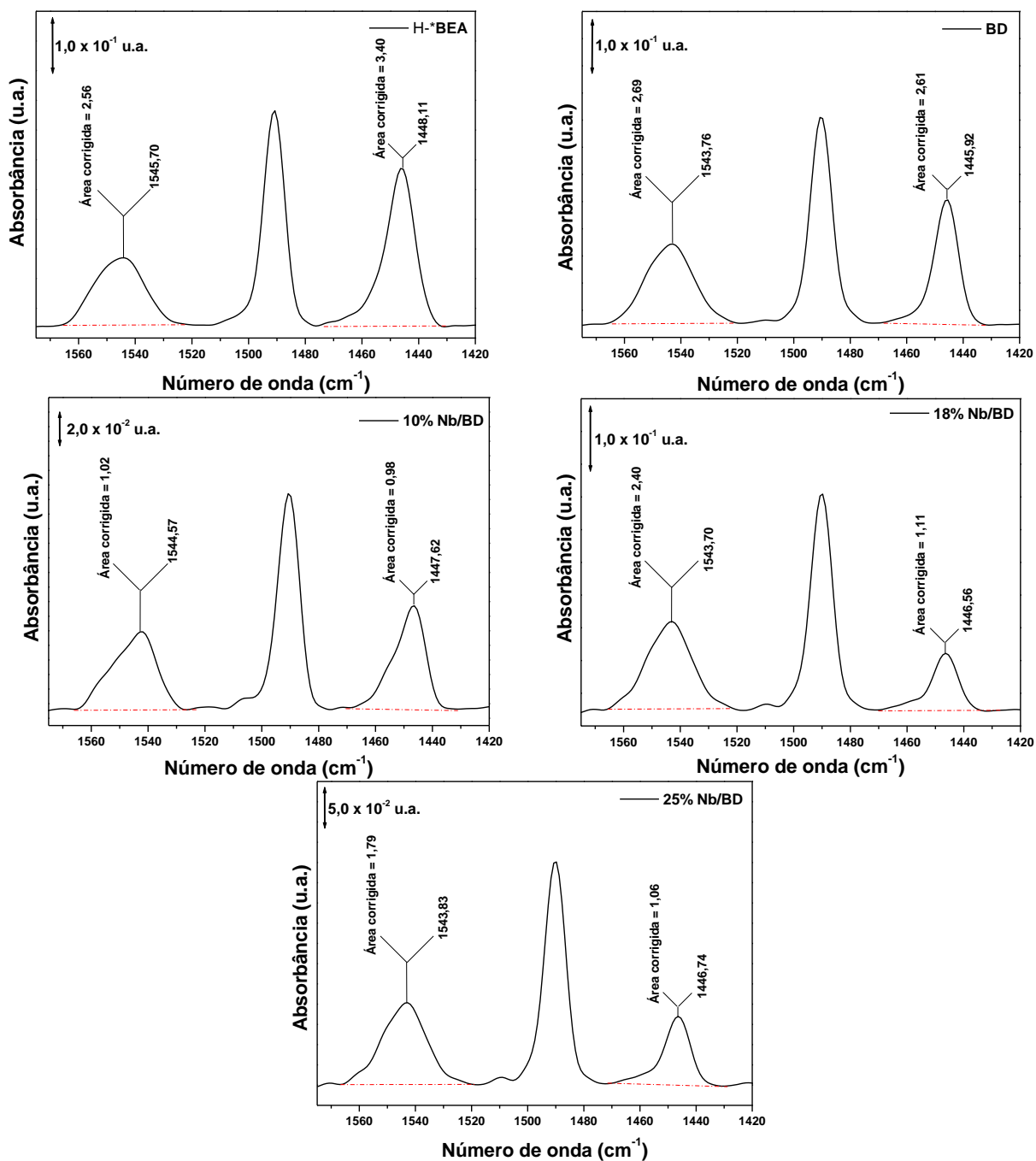


Figura 21. Espectros de FT-IR dos catalisadores derivados da zeólita *BEA com piridina adsorvida.

O calor liberado ($-\Delta H$) após adicionar a molécula sonda piridina aos catalisadores foi medido por titulação calorimétrica. Na Figura 22 encontra-se o gráfico das curvas de variação de entalpia (ΔH) versus o número de mmols de piridina adicionados.

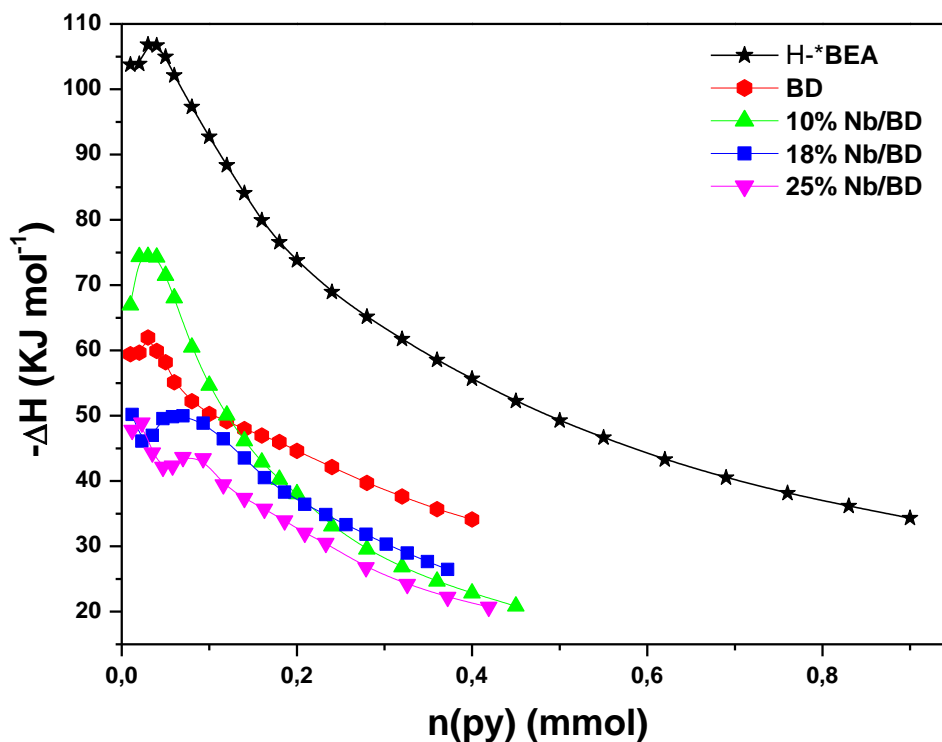


Figura 22. Variação de entalpia (ΔH) versus número de mmols de piridina adicionados nos catalisadores derivados da zeólita *BEA.

O início das curvas (Figura 22) a partir de valores absolutos elevados indica que a reação da piridina ocorreu, inicialmente, com os sítios ácidos de Brønsted (sinal em 1545 cm^{-1} , Figura 21). Esses sítios possuem variação de energia associada mais negativa. Durante a titulação, o número de mmols de piridina adicionados aumenta e nota-se um decréscimo das curvas, em valores absolutos, sugerindo interação da molécula piridina tanto com os sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. Ao final da titulação, há a interação da piridina principalmente com os sítios ácidos de Lewis, no entanto, a molécula sonda também interage com ligações de hidrogênio, contribuindo para diminuir a força média dos sítios que aparecem em 1448 cm^{-1} (Figura 21).¹²⁰

Na curva relacionada a H-*BEA (Figura 22), nota-se maior força dos sítios ácidos (maior liberação de calor) e melhor acessibilidade da molécula piridina (maior quantidade de piridina adsorvida) dentre os catalisadores analisados.

Para medir de forma quantitativa a força dos sítios ácidos, a variação de entalpia pode ser dividida em duas faixas distintas (ΔH_1 e ΔH_2) relacionadas com o número de sítios ácidos (n_1 e n_2). No cálculo, utiliza-se a contribuição de sítios ácidos de Lewis isolada da de Brønsted e o sinal em 1490 cm^{-1} (Figura 21) é descartado, uma vez que não se consegue mensurar as contribuições individuais de cada sítio. Considera-se o sítio ácido n_1 como ácido de Brønsted (1545 cm^{-1} , Figura 21) e n_2 como região do sítio ácido de Lewis (1448 cm^{-1} , Figura 21). Os

maiores valores absolutos de entalpia (ΔH_1) se estendem até 0,15 mmols de piridina adsorvida e as entalpias inferiores (ΔH_2) variam de 0,15 a 0,41 mmols de piridina. Para o catalisador H-*BEA, a faixa ΔH_2 se estende até 0,70 mmols de piridina e por ser uma extensão maior, haverá a presença não apenas de sítios ácidos de Lewis, mas também de Brønsted. Na Tabela 15 são apresentados os resultados da microcalorimetria.¹²⁰

Tabela 15. Resultados de microcalorimetria de adsorção de piridina com modelo de dois sítios para os catalisadores derivados da zeólita *BEA e para o Nb₂O₅ puro. Número de sítios ácidos (n_i , mmol g⁻¹) e entalpias ($-\Delta H_i$, kJ mol⁻¹).

	H-*BEA	BD	10%Nb/BD	18%Nb/BD	25%Nb/BD	Nb ₂ O ₅
n_1 (mmol g ⁻¹)	0,21	0,16	0,21	0,24	0,23	0,06
$-\Delta H_1$ (KJ mol ⁻¹)	105	60	71	49	42	88
n_2 (mmol g ⁻¹)	0,41	0,24	0,18	0,20	0,17	0,15
$-\Delta H_2$ (KJ mol ⁻¹)	62	49	51	42	40	50

O calor liberado ($-\Delta H_1$) quando a piridina acessa os sítios ácidos de Brønsted é visivelmente maior do que ao acessar os sítios ácidos de Lewis ($-\Delta H_2$). Isso ocorre para todos os catalisadores (Tabela 15) e deve-se a maior força ácida dos sítios ácidos de Brønsted em relação aos de Lewis.

Para os catalisadores desaluminizados e com Nb₂O₅ impregnado, além da diferença de energia durante o processo de adsorção de piridina, entre os sítios ácidos de Brønsted ($-\Delta H_1$) e de Lewis ($-\Delta H_2$), ser relativamente pequena, a energia é relativamente baixa, indicando diminuição na força ácida para os dois tipos de sítios.

A desaluminização da zeólita *BEA proporcionou modular a acidez, diminuindo a quantidade e a intensidade ácida dos sítios, principalmente do sítio ácido de Brønsted. Essa informação é visualizada através da comparação dos dados da Tabela 15 entre a zeólita protônica H-*BEA e a desaluminizada BD. Essa modulação da acidez é importante na conversão da xilose para evitar reações laterais e formações de subprodutos que ocasionam menor rendimento para furfural.

Caliman e colaboradores (LabCat, UnB) analisaram o pentóxido de nióbio amorfo por microcalorimetria (Tabela 15).¹³⁶ Apesar da maior quantidade de sítios ácidos de Lewis (n_2) presente no Nb₂O₅, a força ácida de Brønsted é maior, uma vez que o calor liberado ($-\Delta H_1$) quando a piridina acessa esses sítios ácidos é superior à quando ela acessa os sítios ácidos de Lewis ($-\Delta H_2$).¹³⁶

4.2 Conversão de xilose a furfural

4.2.1 Análise da conversão catalítica da xilose a furfural por HPLC – RID/PDA

Os cromatogramas dos produtos da conversão da xilose a 180 °C utilizando o catalisador Nb₂O₅ encontram-se na Figura 23. O tempo de retenção do pico da xilose está por volta de 7,5 min e o do furfural 20,1 min. Outros sinais presentes podem ser atribuídos a possíveis subprodutos, como ácido levulínico e/ou ácido láctico. Para determiná-los, serão realizados estudos futuros comparando com os padrões desses ácidos.

Uma diminuição no pico da xilose é observada quando se aumenta o tempo de reação de duas em duas horas para o catalisador Nb₂O₅, significando aumento na conversão com o tempo de reação.

Os cromatogramas dos produtos das reações de xilose, a 160 °C e 180 °C, realizadas com e sem catalisador, encontram-se na Figura 23. O tempo de retenção do pico da xilose também se encontra por volta de 7,5 min e o do furfural 20,1 min.

Nos cromatogramas da reação de xilose sem catalisador (xilose, Figura 23) não há picos aparentes de subprodutos. A conversão de xilose e o rendimento em furfural da reação a 160 °C sem catalisador foi de apenas 3%. No entanto, para a temperatura de 180 °C, a conversão foi de aproximadamente 21% com o rendimento acima de 10%, demonstrando a influência da temperatura na conversão da xilose em furfural.

De modo geral, o aumento na temperatura de reação proporcionou maiores conversões da xilose e maiores rendimentos em furfural. Na Figura 23, pode-se notar o aumento no sinal de furfural nos cromatogramas dos produtos das reações a 180 °C, em relação as reações em 160 °C, para quase todos os catalisadores. Esse comportamento pode ser mais bem visualizado na Figura 24 através de um gráfico de colunas da conversão de xilose e do rendimento em furfural.

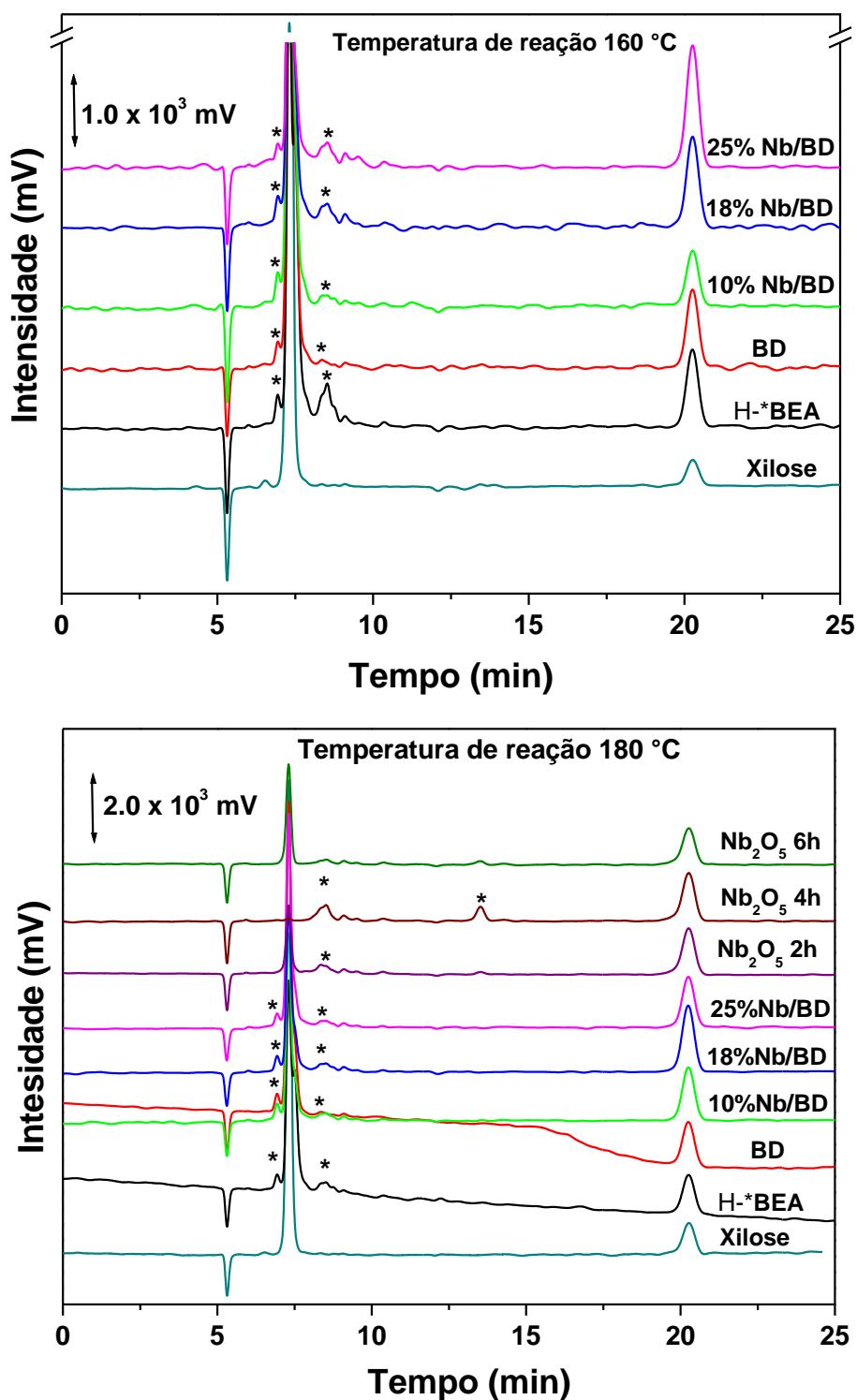


Figura 23. Cromatogramas obtidos por HPLC-RID dos produtos gerados nas reações com os catalisadores de Nb₂O₅ comercial e com os derivados da zeólita *BEA. Os asteriscos (*) são referentes a picos de possíveis subprodutos da conversão da xilose.

No gráfico da Figura 24 os resultados das reações com catalisador foram comparados com as reações com xilose pura diluída em água. A conversão de xilose é mostrada como sendo a coluna azul e o rendimento em furfural a coluna laranja. Embora a conversão de xilose utilizando Nb₂O₅

como catalisador tenha sofrido um aumento pronunciável após 6 h de reação, o rendimento para furfural se manteve quase inalterado, ocorrendo apenas um pequeno aumento no rendimento de furfural da reação de 2 h (17%) para a de 4 h (23%). Os rendimentos para furfural nas reações sem catalisador estão próximos aos rendimentos das reações catalíticas na temperatura de 180 °C. No entanto, a conversão da xilose decaiu de quase 100% para reação de 6 h com Nb₂O₅, para aproximadamente 20% na ausência do catalisador. Conclui-se que o pentóxido de nióbio amorfo contribui para a conversão da xilose devido a sua acidez de Brønsted/Lewis, mas não pode ser aplicado sozinho pois devido a intensidade ácida do catalisador, outras reações podem ser favorecidas. Dessa forma, ele deve ser aproveitado incorporando-o em um suporte, como a zeólita ***BEA**, por exemplo.

A temperatura de 160 °C é baixa para se obter elevados valores de conversão da xilose. Nessa temperatura, o catalisador 25%Nb/BD foi o que apresentou maior rendimento para o produto desejado (≈ 25%) e também maior conversão da xilose (≈ 54%). O catalisador 18%Nb/BD também apresentou excelentes resultados (Figura 24), principalmente na temperatura de reação de 180 °C, em que a conversão foi de 64% e o rendimento de 33%, sendo o maior entre os catalisadores derivados da zeólita ***BEA**.

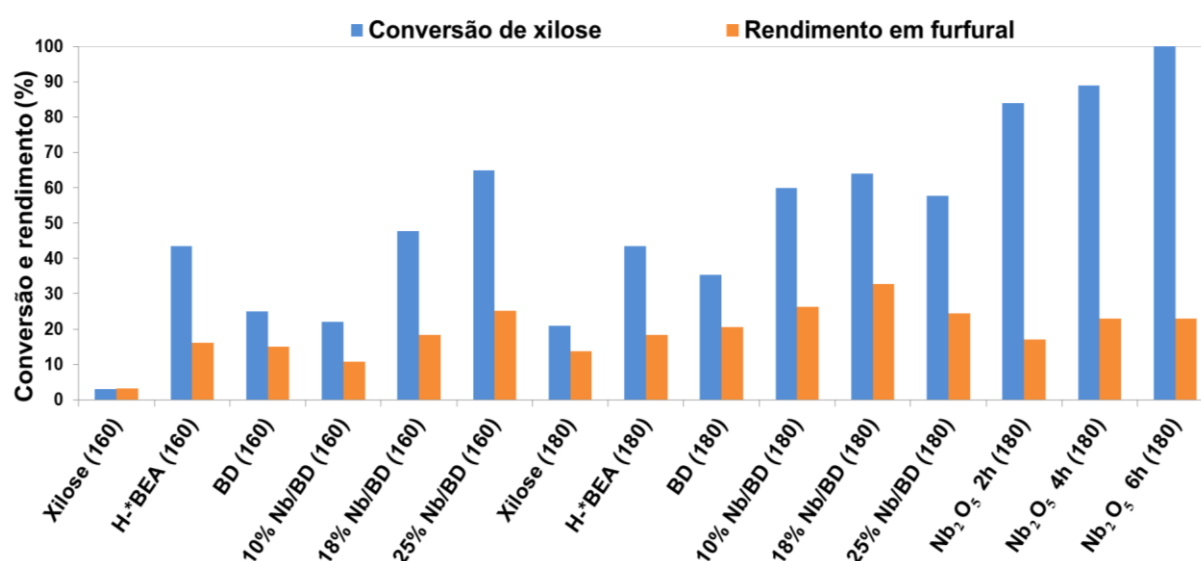


Figura 24. Gráfico de colunas da conversão de xilose e rendimento para furfural (%) construído através dos resultados de HPLC-RID após as reações a 160 °C e 180 °C utilizando os catalisadores de Nb₂O₅ comercial e os derivados da zeólita***BEA**.

O aumento da temperatura influenciou principalmente nos resultados de conversão da xilose. É possível notar a importância da temperatura reacional na considerável mudança dos resultados de conversão e rendimento para os catalisadores derivados de zeólita ***BEA** (BD, 10% Nb/BD e 18% Nb/BD) que apresentaram menor diferença entre a intensidade ácida dos sítios de Brønsted

e de Lewis (Tabela 15). Considerando a conversão e rendimento em furfural, a temperatura de 180 °C é preferível na reação.

A produção de furfural m/v (%) pode ser analisada para cada catalisador na Figura 25. A porcentagem máxima possível de produção do furfural, considerando a massa do reagente xilose (0,31 g no volume de 12,44 ml de água), se encontra em torno de 1,59% m/v. Segundo a Figura 25, a maior produção de furfural ocorreu para o catalisador 18% Nb/BD(180) ($\approx 0,5\%$ m/v).

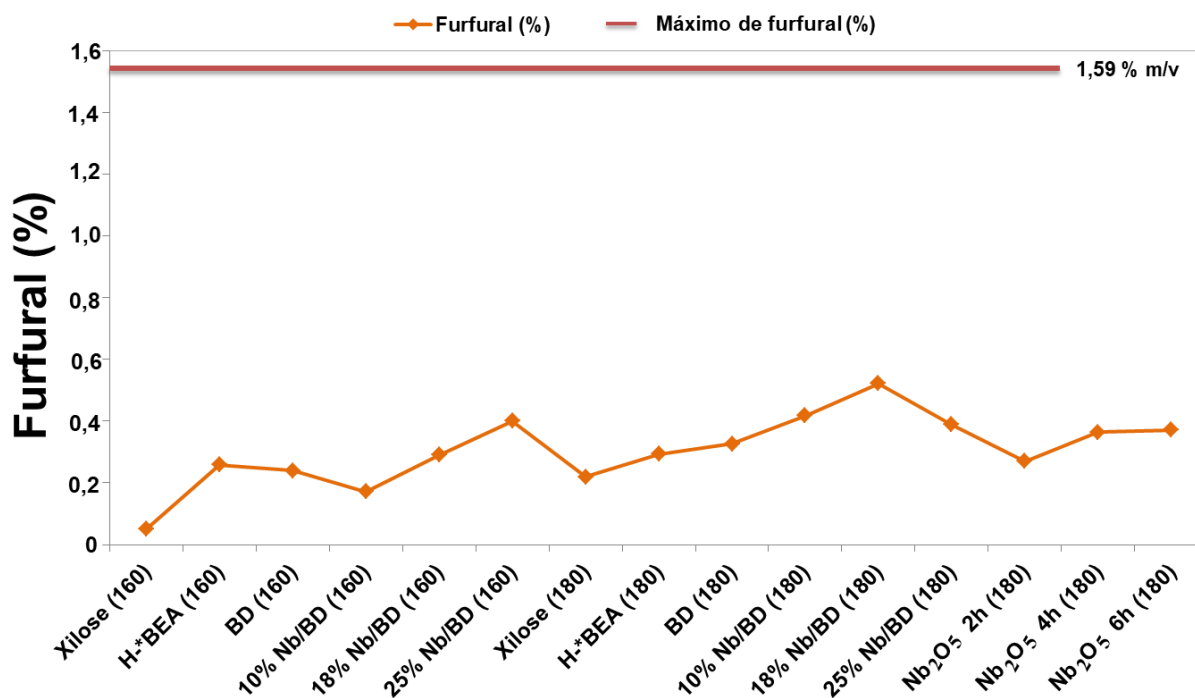


Figura 25. Porcentagem de furfural produzida nas reações (160 e 180 °C) para o catalisador de Nb₂O₅ comercial e para os diferentes catalisadores derivados de zeólita *BEA. % máxima de furfural (-) que pode ser produzida nas reações.

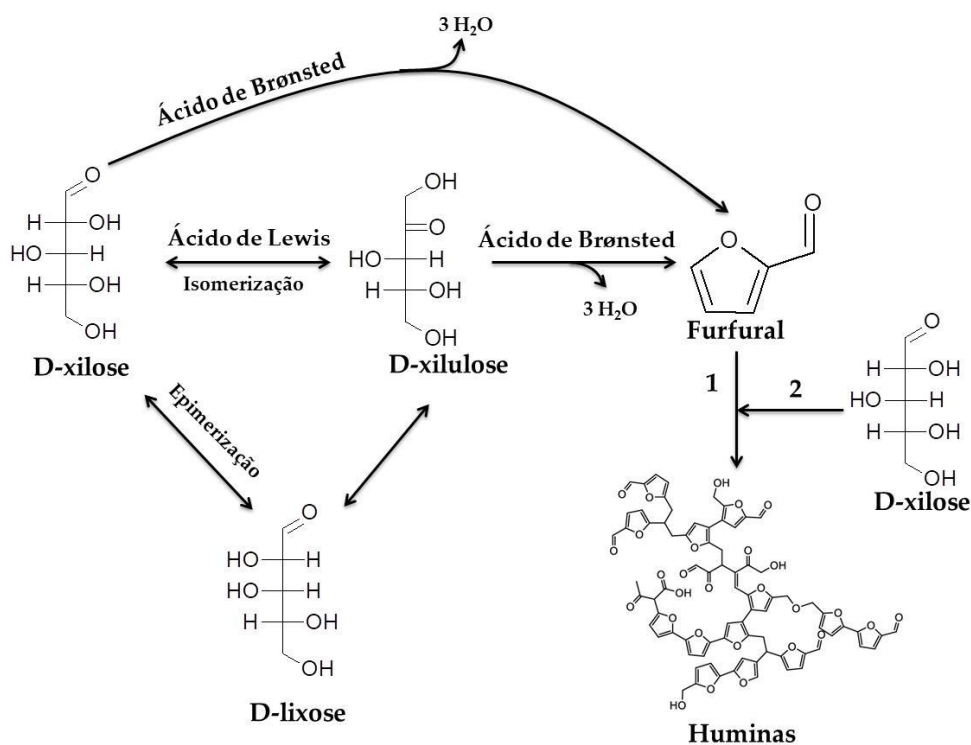
Estudos mostram que catalisadores ácidos de Brønsted, como H-*BEA, convertem a xilose diretamente a furfural.^{141–143} Portanto, bons resultados são esperados para conversão e rendimento utilizando esse catalisador.

Comparada com a reação sem catalisador, a H-*BEA converteu consideravelmente a xilose ($\approx 44\%$), tanto a 160 °C quanto a 180 °C (Figura 24). Pela semelhança nos resultados da H-*BEA em ambas as temperaturas, conclui-se que a temperatura da reação não foi o fator determinante, mas sim a quantidade de sítios ácidos (Tabela 15). Apesar de demonstrar bons resultados de conversão, a elevada acidez de Brønsted (Tabela 15) do catalisador H-*BEA propiciou baixo rendimento em furfural mesmo na temperatura de reação de 180 °C (18%). Nos cromatogramas da Figura 23, os picos dos subprodutos (*) são significativamente maiores para o catalisador

H-***BEA**, em ambas as temperaturas. A modulação da acidez (Tabela 15) através da desaluminização da zeólita ***BEA** ocasionou diminuição na conversão da xilose mas mantendo quase o mesmo rendimento para furfural, ou até mesmo maior, em relação a zeólita protônica H-***BEA**, o que indica maior seletividade para o furfural na reação com o catalisador BD.

A presença de sítios ácidos de Lewis, altera o caminho para a conversão de xilose a furfural em relação a reação com apenas sítios ácidos de Brønsted (Esquema 10). Antes da xilose converter a furfural, ela é isomerizada a xilulose e/ou xilulose.⁸⁵ É sabido que a desidratação da xilulose resulta em um rendimento de furfural maior do que a desidratação da xilose sob condições de reação semelhantes.¹⁴³ Portanto, a combinação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis é fundamental para se obter melhores resultados de conversão e rendimento. Os dois tipos de sítios ácidos estão presentes em todos os catalisadores (Tabela 15) e por isso, a conversão de xilose foi fortemente influenciada pela temperatura da reação, com exceção do catalisador H-***BEA** e 25% Nb/BD.

Alguns subprodutos (*) podem ser os intermediários, xilulose e xilulose mencionados acima, devido à proximidade no tempo de retenção em relação ao pico de xilose obtido por HPLC-RID (Figura 23). Além desses subprodutos, as huminas também podem ser geradas quando o furfural reage com ele mesmo (Reação 1, Esquema 10) ou com a xilose (Reação 2, Esquema 10). Não é possível detectar as huminas por HPLC-RID.^{141,144}



Esquema 8. Reação de desidratação da xilose e de formação de huminas. Fonte: retirado de Valadares e colaboradores.¹²⁰

Na Tabela 16 são apresentados os números de *turnover* (*turnover number* – TON) para os catalisadores nas duas temperaturas de reação (160 e 180 °C). O cálculo foi baseado na conversão de xilose e na formação de furfural, bem como na respectiva acidez dos catalisadores (número total de sítios ácidos, $n_1 + n_2$). Pode-se observar que o TON aumentou com a temperatura e com a proporção de Nb₂O₅ impregnado. O catalisador 18% Nb/BD possui o TON mais alto para produção de furfural a 180 °C para os catalisadores derivados da zeólita *BEA. Já o catalisador Nb₂O₅ apresentou TON maior entre todas as amostras nos três tempos de reação testados. Isso deve-se ao fato de que o número de sítios ácidos ativos determinados por calorimetria neste catalisador é menor em relação as outras amostras (Tabela 15).

É importante salientar que todas as reações foram realizadas em água. Esse tipo de reação tende a diminuir o rendimento para furfural por promover reações secundárias. Para evitar essas reações, na literatura são propostas misturas água-solvente orgânico. Alguns solventes orgânicos, como DMSO (dimetilsulfóxido) e álcoois de cadeia curta, exercem influência significativa e impedem as reações secundárias. Além do DMSO, solventes como tetraidrofurano (THF), tolueno e γ -valerolactona (GVL) proporcionam elevados valores de conversão e rendimento.^{5,12,84–86} Portanto, torna-se um desafio reações realizadas em meio reacional cujo único solvente é a água. Esse tipo de reação é desejada do ponto de vista da Química Verde, assim como a necessidade de se evitar catalisadores ácidos homogêneos como o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido clorídrico (HCl). Segundo os resultados apresentados neste trabalho, as reações em água competem facilmente com catalisadores da literatura cujas reações ocorreram em meios reacionais diferentes, muitas vezes com solventes orgânicos.^{12,85,86}

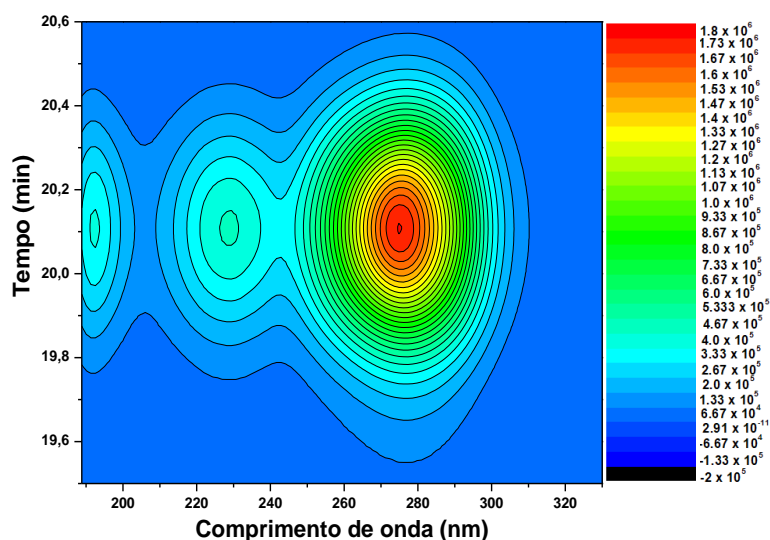
Tabela 16. Conversão de xilose, $TON_{conv.xilose}$, rendimento para furfural e $TON_{furfural}$ das reações nas temperaturas de 160 e 180 °C utilizando Nb_2O_5 comercial e derivados da zeólita *BEA como catalisadores.

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	Conversão (%)	$TON_{conv.xilose}$	Rendimento (%)	$TON_{furfural}$
Nb_2O_5 2h	180	84	133	17	27
Nb_2O_5 4h	180	89	141	23	36
Nb_2O_5 6h	180	99	159	23	37
H-*BEA	160	44	23	16	9
	180	44	23	18	10
BD	160	25	21	15	13
	180	35	30	21	17
10% Nb/BD	160	22	19	11	9
	180	60	51	26	22
18% Nb/BD	160	48	36	18	14
	180	64	49	33	25
25% Nb/BD	160	65	54	25	21
	180	58	48	24	20

Na Figura 26 são comparados os gráficos de contorno do padrão furfural (0,5% m/v) e do produto majoritário obtido através da reação de conversão da xilose a 180 °C utilizando o catalisador 18% Nb/BD. Esses gráficos foram construídos com os dados 3D da análise por HPLC – PDA. É possível notar, em ambos os gráficos (a e b), que o tempo de retenção do furfural encontra-se por volta de 20,1 min. Ademais, o comprimento de onda que apresenta maior intensidade de absorbância para o furfural (região em vermelho nos gráficos) está em torno de 275 nm. Sabe-se, que este comprimento de onda é comumente utilizado para quantificar

o furfural.^{145,146} As informações do gráfico permitem concluir que o produto obtido da reação é o furfural e que a concentração de furfural produzida para a reação a 180 °C tendo como catalisador 18% Nb/BD está em torno de 0,5% (m/v), confirmando os dados da Figura 25.

(a)



(b)

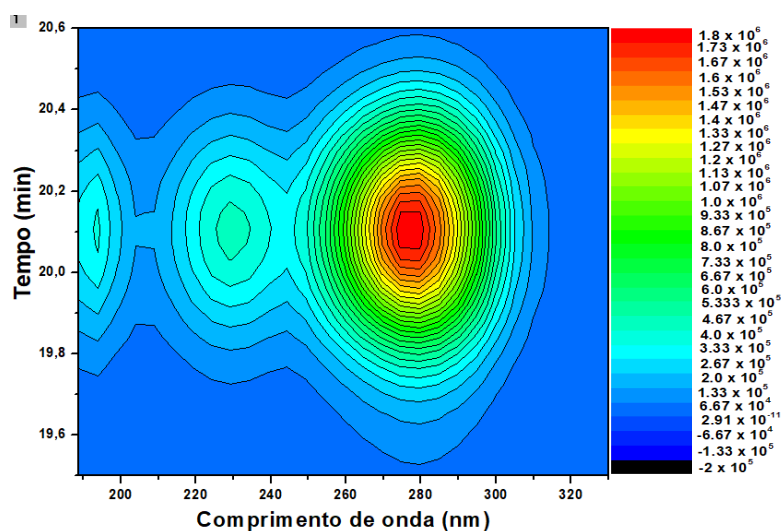


Figura 26. Gráfico de contorno do padrão de furfural (a) e da análise do produto obtido após a reação com catalisador 18% Nb/BD 180 °C 2h (b). O eixo x representa o espectro de absorvância UV-vis e o eixo y o tempo cromatográfico. Fonte: retirado de Valadares e colaboradores.¹²⁰

Os cromatogramas dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia encontram-se na Figura 27. O emprego desses catalisadores na reação aumentou a conversão da xilose, sendo visualizado pela diminuição no pico (7,5 min) característico deste açúcar no gráfico da Figura 27. De forma geral, maiores tempos de reação mostraram-se favorável a conversão de xilose e ao rendimento

para furfural. Os sinais em aproximadamente 8,5 minutos são referentes a algum subproduto da reação similar a xilose, podendo ser xilulose ou lixose, intermediários da reação de conversão da xilose a furfural.^{141,144}

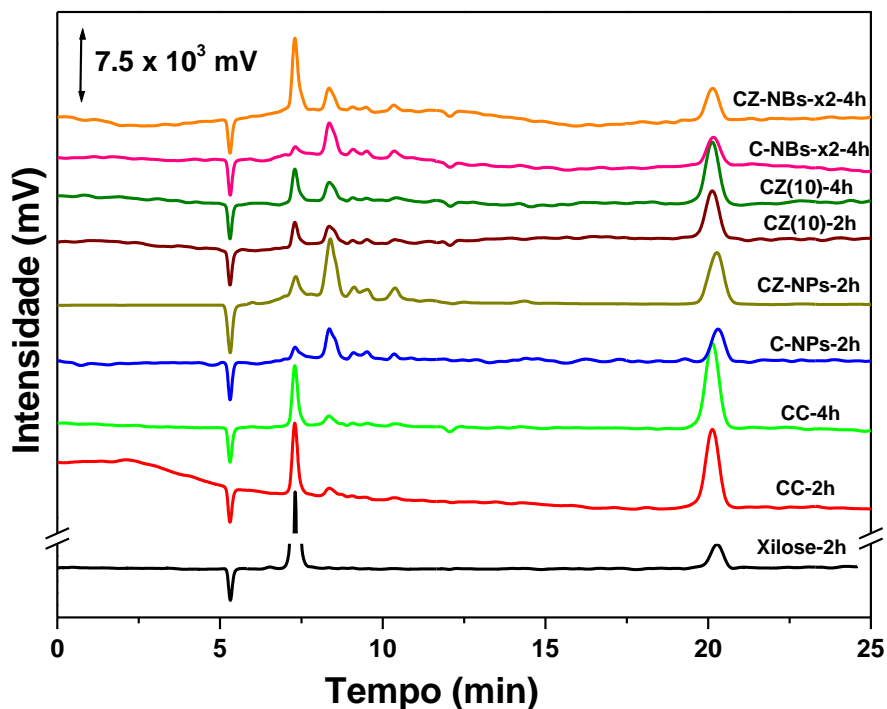


Figura 27. Cromatogramas obtidos por HPLC-RID dos produtos gerados nas reações com os nanocatalisadores de céria e céria-zircônia na temperatura de 180 °C.

O gráfico dos valores em porcentagem de conversão da xilose e rendimento para furfural dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia são apresentados na Figura 28.

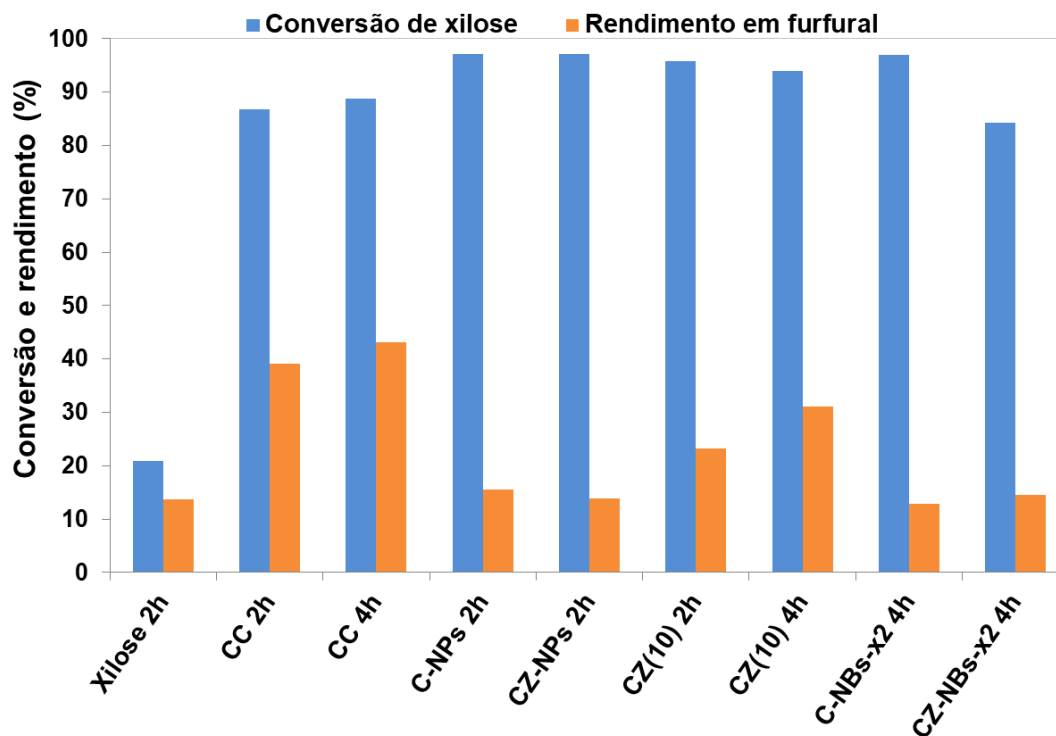


Figura 28. Gráfico de colunas da conversão de xilose e rendimento para furfural (%) construído através dos resultados de HPLC-RID após as reações a 180 °C com os nanocatalisadores de céria e céria-zircônia.

De forma geral, o tempo de reação aumenta a conversão da xilose e o rendimento para furfural. Os nanocatalisadores possibilitaram maiores valores de conversão, porém aquele que apresentou maior rendimento foi o catalisador de céria comercial seguido pelo catalisador de céria-zircônia sintetizado por metodologia sol-gel (CZ(10)). Novos estudos e modificações na síntese devem ser realizados para melhorar os resultados nessa reação. Parâmetros como tempo de síntese e temperatura da reação podem ser modificados visando obter nanoestruturas mais bem definidas e possibilitando a modulação da capacidade de armazenagem de oxigênio OSC. A propriedade OSC está relacionada a capacidade de oxidação de moléculas pelo catalisador, embora isso promova a oxidação do coque eventualmente depositado também pode resultar na oxidação da xilose e até mesmo do furfural, prejudicando o rendimento ao produto desejado.

De forma geral, os gráficos de curvas de nível dos produtos das reações com os outros catalisadores derivados da zeólita *BEA e dos nanocatalisadores de céria e céria-zircônia foram similares em formato e tempo de retenção do furfural aos gráficos já apresentados na Figura 26 e, por isso, não foram reproduzidos na Tese.

5. Conclusão e perspectivas

5.1 Conclusão

A estrutura da zeólita ***BEA** foi preservada após a desaluminização e/ou impregnação com Nb₂O₅ (DRX e FT-IR), mesmo que com a diminuição da cristalinidade. Essas modificações na zeólita melhoraram a atividade catalítica, estabilidade do catalisador e rendimento para o furfural nas reações de desidratação da xilose.

A maior área superficial externa (S_{ext}) no catalisador 18% Nb/BD (156 m² g⁻¹) facilitou a dispersão de Nb₂O₅ impregnado. Segundo os dados de RMN de ²⁹Si corroborados com a diminuição da razão Si/Al observada por EDXS, é possível afirmar que para o catalisador 25%Nb/BD, o pentóxido de nióbio, além de impregnado na superfície da zeólita, foi incorporado na matriz zeolítica.

A distribuição, quase igual, dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted no catalisador 18%Nb/BD ($n_1 = 0,24 \text{ mmol g}^{-1}$, $-\Delta H_1 = 49 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $n_2 = 0,20 \text{ mmol g}^{-1}$, $-\Delta H_2 = 42 \text{ KJ mol}^{-1}$), forneceu caminhos para o maior rendimento de furfural (33%) dentre os catalisadores estudados. Apesar da conversão e do TON_{furfural} serem maiores para o Nb₂O₅ comercial, a maior quantidade de furfural produzida ocorreu utilizando o catalisador 18% Nb/BD ($\approx 0,5\% \text{ m/v}$). O valor de TON_{furfural} para esse catalisador na reação a 180 °C, foi o maior entre os catalisadores derivados da zeólita ***BEA**, indicando que mais furfural foi produzido por sítio ácido.

Os nanocatalisadores de céria e céria-zircônia sintetizados apresentaram valores similares de diâmetro de cristalito ($\approx 11 \text{ nm}$) mesmo com morfologias diferentes, enquanto o catalisador de céria comercial apresentou quase o dobro do tamanho. Os nanocatalisadores sintetizados possibilitaram maiores valores de conversão da xilose ($> 90\%$) e a céria comercial maior rendimento para furfural ($\approx 40\%$). Dessa forma, conclui-se que modificações na síntese (tempo e temperatura) podem ser realizadas para melhorar os resultados nessa reação.

O objetivo principal do trabalho foi alcançado. Os catalisadores aplicados nas reações de conversão de xilose possibilitaram conversões e rendimento para furfural consideráveis e dentro do esperado segundo a literatura. O ponto positivo do estudo foram os bons resultados das reações catalíticas em água, tornando o processo inicialmente aceitável dentro da Química Verde.

Os resultados descritos neste trabalho para os catalisadores derivados da zeólita ***BEA** foram publicados com sucesso no periódico *Nanomaterials*.¹²⁰

5.2 Perspectivas

Investigar a influência do tempo de reação, utilizando os mesmos catalisadores e temperaturas estudados. Avaliar a atividade catalítica de óxidos puros, como T-Nb₂O₅ e realizar modificações em sua síntese, permitindo diferentes morfologias (nanopartículas ou nanobastões). Otimizar a síntese dos nanocatalisadores de céria e de céria-zircônia a fim de obter e testar novas morfologias, como nanocubos e nanotubos, objetivando aumentar o rendimento para furfural. Testar diferentes proporções xilose/catalisador nas reações. Realizar análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) nos catalisadores pós-reação. Estudar outras moléculas produto como ácidos succínico, levulínico e furóico.

6. Referências

- (1) 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. *Rev. Virtual Quim.* **2017**, *9* (1), 248–273. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170017>.
- (2) Halilu, A.; Ali, T. H.; Atta, A. Y.; Sudarsanam, P.; Bhargava, S. K.; Abd Hamid, S. B. Highly Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural into Furfuryl Alcohol Using a Novel Magnetic Nanoparticles Catalyst. *Energy & Fuels* **2016**, *30* (3), 2216–2226. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02826>.
- (3) Silva, J. F. L.; Selicani, M. A.; Junqueira, T. L.; Klein, B. C.; Vaz, S.; Bonomi, A. Integrated Furfural and First Generation Bioethanol Production: Process Simulation and Technoeconomic Analysis. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2017**, *34* (3), 623–634. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150643>.
- (4) Ribeiro, P. R.; Carvalho, J. R. M.; Geris, R.; Queiroz, V.; Fascio, M. Furfural-Da Biomassa Ao Laboratório de Química Orgânica. *Quim. Nova* **2012**, *35* (5), 1046–1051. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500033>.
- (5) Lin, Q.; Li, H.; Wang, X.; Jian, L.; Ren, J.; Liu, C.; Sun, R. SO₄²⁻/Sn-MMT Solid Acid Catalyst for Xylose and Xylan Conversion into Furfural in the Biphasic System. *Catalysts* **2017**, *7* (4), 118. <https://doi.org/10.3390/catal7040118>.
- (6) Gomes, G. R.; Rampon, D. S.; Ramos, L. P. Production of 5-(Hydroxymethyl)-Furfural from Water-Soluble Carbohydrates and Sugarcane Molasses. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *545*, 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.049>.
- (7) Liu, L.; Chang, H. min; Jameel, H.; Park, S. Furfural Production from Biomass Pretreatment Hydrolysate Using Vapor-Releasing Reactor System. *Bioresour. Technol.* **2018**, *252* (November 2017), 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.006>.
- (8) Mishra, R. K.; Kumar, V. B.; Victor, A.; Pulidindi, I. N.; Gedanken, A. Selective Production of Furfural from the Dehydration of Xylose Using Zn Doped CuO Catalyst. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *56* (July 2018), 55–62.

- <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.03.015>.
- (9) Zhang, L.; Xi, G.; Yu, K.; Yu, H.; Wang, X. Furfural Production from Biomass-Derived Carbohydrates and Lignocellulosic Residues via Heterogeneous Acid Catalysts. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *98*, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.014>.
- (10) Liu, Q.; Liu, Q.; Hu, X. Selective Conversion of Furfural into Value-Added Chemical Commodity in Successive Fixed-Bed Reactors. *Catal. Commun.* **2020**, *135* (September 2018), 105836. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105836>.
- (11) Li, X.; Xu, R.; Liu, Q.; Liang, M.; Yang, J.; Lu, S.; Li, G.; Lu, L.; Si, C. Valorization of Corn Stover into Furfural and Levulinic Acid over SAPO-18 Zeolites: Effect of Brønsted to Lewis Acid Sites Ratios. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *141* (29), 111759. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111759>.
- (12) Kim, S. B.; You, S. J.; Kim, Y. T.; Lee, S. M.; Lee, H.; Park, K.; Park, E. D. Dehydration of D-Xylose into Furfural over H-Zeolites. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (3), 710–716. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0417-y>.
- (13) Stošić, D.; Bennici, S.; Rakić, V.; Auroux, A. CeO₂-Nb₂O₅ Mixed Oxide Catalysts: Preparation, Characterization and Catalytic Activity in Fructose Dehydration Reaction. *Catal. Today* **2012**, *192* (1), 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.040>.
- (14) Oliveira, C. F.; Garcia, F. A. C.; Araújo, D. R.; MacEdo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Effects of Preparation and Structure of Cerium-Zirconium Mixed Oxides on Diesel Soot Catalytic Combustion. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *413–414*, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.020>.
- (15) CLEMENTE, Maria Clara Hortencio. Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12-tungstosfórico suportado em óxido misto de céria-zircônia na conversão de etanol em etileno. 2018. xiv, 82 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, **2018**.
- (16) Sousa-Aguiar, E. F.; De Almeida, J. M. A. R.; Romano, P. N.; Fernandes, R. P.; Carvalho, Y. Química Verde: A Evolução de Um Conceito. *Quim. Nova* **2014**, *37* (7), 1257–1261. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140212>.

- (17) Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Química Verde no Brasil: 2010-2030 - Ed. rev. e atual - Brasília, DF, **2010**.
- (18) Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Ferreira Batista, A. C.; Da Cruz Silveira, C. “Green Chemistry” - Os 12 Princípios Da Química Verde e Sua Inserção Nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Quim. Nova* **2003**, 26 (1), 123–129. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>.
- (19) Renan, C.; Serrão, G.; Maria, I. C.; Brito, D. De; Pq, S. A Química Verde Presente Nos Artigos Da Revista Química Nova : A Divulgação Científica Dos Últimos 10 Anos . **2010**, No. 2000.
- (20) Çelik, D.; Yıldız, M. Investigation of Hydrogen Production Methods in Accordance with Green Chemistry Principles. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.104>.
- (21) Sheldon, R. A. Green Chemistry, Catalysis and Valorization of Waste Biomass. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 422, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>.
- (22) Tundo, P. The Interuniversity Consortium, Chemistry for the Environment (INCA). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2000**, 7 (2), 71–74. <https://doi.org/10.1065/espr2000.04.024>.
- (23) ScienceDirect Search Results - Keywords (Green Chemistry) Disponível em: <[https://www.sciencedirect.com/search?q=Green Chemistry](https://www.sciencedirect.com/search?q=Green+Chemistry)>. Acesso em: 21 de jan. de 2022.
- (24) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 221 (1–2), 3–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1).
- (25) Warner, J. C.; Cannon, A. S.; Dye, K. M. Green Chemistry. *Environ. Impact Assess. Rev.* **2004**, 24 (7–8), 775–799. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.006>.
- (26) Anastas, P. T.; Bartlett, L. B.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. The Role of Catalysis in the Design, Development, and Implementation of Green Chemistry. *Catal. Today* **2000**, 55 (1–2), 11–22. <https://doi.org/10.1016/S0920->

5861(99)00222-9.

- (27) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39* (1), 301. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- (28) Bhagia, S.; Bornani, K.; Agarwal, R.; Satlewal, A.; Đurković, J.; Lagaña, R.; Bhagia, M.; Yoo, C. G.; Zhao, X.; Kunc, V.; Pu, Y.; Ozcan, S.; Ragauskas, A. J. Critical Review of FDM 3D Printing of PLA Biocomposites Filled with Biomass Resources, Characterization, Biodegradability, Upcycling and Opportunities for Biorefineries. *Appl. Mater. Today* **2021**, *24*. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101078>.
- (29) Qasim, M.; Xiao, H.; He, K.; Noman, A.; Liu, F.; Chen, M. Y.; Hussain, D.; Jamal, Z. A.; Li, F. Impact of Landfill Garbage on Insect Ecology and Human Health. *Acta Trop.* **2020**, *211*, 105630. <https://doi.org/10.1016/j.actatropica.2020.105630>.
- (30) Le Mer, J.; Roger, P. Production, Oxidation, Emission and Consumption of Methane by Soils: A Review. *Eur. J. Soil Biol.* **2001**, *37* (1), 25–50. [https://doi.org/10.1016/S1164-5563\(01\)01067-6](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(01)01067-6).
- (31) Niemczyk, M.; Berenjkar, P.; Wilkinson, N.; Lozecznik, S.; Sparling, R.; Yuan, Q. Enhancement of CH₄ Oxidation Potential in Bio-Based Landfill Cover Materials. *Process Saf. Environ. Prot.* **2021**, *146*, 943–951. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.035>.
- (32) Kunz, A.; Steinmetz, R. L. R.; Amaral, A. C. *O Processo de Biodigestão*; **2019**.
- (33) Cavaleiro, A.; Alves, M. Digestão Anaeróbia. *Rev. Ciência Elem.* **2020**, *8* (1), 1–6. <https://doi.org/10.24927/rce2020.009>.
- (34) SOARES, C. M. T.; FEIDEN, A.; TAVARES, S. G. Fatores Que Influenciam o Processo de Digestão Anaeróbia Na Produção de Biogás. *Nativa* **2017**, *5*, 509–514. <https://doi.org/10.5935/2318-7670.v05nespa10>.
- (35) Municipal Solid Waste | Wastes | US EPA Disponível em: <<https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/web/html/>>. Acesso em: 5 de fev. de 2022.

- (36) Jiang, M.; Qiao, W.; Wang, Y.; Zou, T.; Lin, M.; Dong, R. Balancing Acidogenesis and Methanogenesis Metabolism in Thermophilic Anaerobic Digestion of Food Waste under a High Loading Rate. *Sci. Total Environ.* **2022**, *824*, 153867. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153867>.
- (37) Bakkaloglu, S.; Lowry, D.; Fisher, R. E.; France, J. L.; Nisbet, E. G. Carbon Isotopic Characterisation and Oxidation of UK Landfill Methane Emissions by Atmospheric Measurements. *Waste Manag.* **2021**, *132* (June), 162–175. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.012>.
- (38) Becker, C. *From Langmuir to Ertl: The “Nobel” History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis*; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13527-9>.
- (39) Wisniak, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educ. quim.* **2010**, *21* (1), 60–69.
- (40) Silva, R. O.; Freitas Filho, J. R.; Freitas, J. C. R. D-Glucose, a Fascinating Biomolecule: History, Properties, Production and Application. *Rev. Virtual Quim.* **2018**, *10* (4), 875–891. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180064>.
- (41) Smith, J. K. History of Catalysis. *Encycl. Catal.* **2002**. <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc098.pub2>.
- (42) Robertson, a J. B. The Early History of Catalysis. *Platin. Met. Rev.* **1975**, *19* (2), 64–69. <https://doi.org/10.1007/BF03214875>.
- (43) Lindström, B.; Pettersson, L. J. A Brief History of Catalysis. *Cattech* **2003**, *7* (4), 130–138. <https://doi.org/10.1023/A:1025001809516>.
- (44) Armor, J. N. A History of Industrial Catalysis. *Catal. Today* **2011**, *163* (1), 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>.
- (45) Fechete, I.; Wang, Y.; V??drine, J. C. The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catal. Today* **2012**, *189* (1), 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.
- (46) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. Also Contains Definitions of: Heterogeneous Catalysis , Homogeneous. **2014**, *2291* (Recommendations 1990), 2293.

- <https://doi.org/10.1351/goldbook.C00876>.
- (47) Dias, F. R. F.; Ferreira, V. F.; Cunha, A. C. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. *Rev. Virtual Quim.* **2012**, *4* (6), 840–871. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120060>.
- (48) Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; Dos Santos, E. N. Um Panorama Da Catálise No Brasil Nos Últimos 40 Anos. *Quim. Nova* **2017**, *40* (6), 650–655. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>.
- (49) Dupont, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 12–13.
- (50) Schmal, M.; Cardoso, D. Catalysis Update from Brazil. *Cattech* **2003**, *7* (1), 6–9. <https://doi.org/10.1023/A:1021276124855>.
- (51) Kamimoto, M. The Significance of Liquid Fuel Production from Woody Biomass. *AIST Today (International Ed.)* **2006**, No. 21, 2–3.
- (52) Perea-Moreno, M. A.; Samerón-Manzano, E.; Perea-Moreno, A. J. Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends. *Sustain.* **2019**, *11* (3). <https://doi.org/10.3390/su11030863>.
- (53) Bakshi, B. R.; Balasubramanian, S.; Banerji, S. K. *Bioenergy and Biofuel From*; **2010**.
- (54) Martins, C. R.; Pereira, P. A. de P.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B. de. Ciclos Globais de Carbono , Nitrogênio e Enxofre : A Importância Na Química Da Atmosfera. *Cad. Temáticos Química Nov. na Esc.* **2003**, *5*, 28–41.
- (55) Li, M. F.; Sun, S. N.; Xu, F.; Sun, R. C. *Organosolv Fractionation of Lignocelluloses for Fuels, Chemicals and Materials: A Biorefinery Processing Perspective*; 2012; Vol. 9783642284. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28418-2_11.
- (56) Demirbas, A. Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2004**, *30* (2), 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>.

- (57) Nunes, L. J. R.; Causer, T. P.; Ciolkosz, D. Biomass for Energy: A Review on Supply Chain Management Models. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *120* (December 2019), 109658. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109658>.
- (58) Parmar, K. Biomass- An Overview on Composition Characteristics and Properties. *IRA-International J. Appl. Sci. (ISSN 2455-4499)* **2017**, *7* (1), 42. <https://doi.org/10.21013/jas.v7.n1.p4>.
- (59) Gebbink, B. K. *Front Matter*; **2017**. <https://doi.org/10.1039/9781788010610-fp001>.
- (60) Rhodes, C. J. Properties and Applications of Zeolites. *Sci. Prog.* **2010**, *93* (3), 223–284. <https://doi.org/10.3184/003685010X12800828155007>.
- (61) Coombs, D. S. Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Bull. Mineral. Petrol. Geochemistry* **2001**, *20* (3), 149–155.
- (62) Čejka, J.; Corma, A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*; **2010**; Vol. 1–2. <https://doi.org/10.1002/9783527630295>.
- (63) Jayamala, A. K., R Latha, B. L. Preethi, Nirmala N, K Tamilselvan, K. P. *Int. J. Physiol.* **2018**, *6* (1).
- (64) McCusker, L. B.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. *Atlas of Zeolite Framework Types*; **2007**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X>.
- (65) Na, K.; Somorjai, G. A. Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives. *Catal. Letters* **2015**, *145* (1), 193–213. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1411-5>.
- (66) Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; De Gruyter, C. B. Structural Characterization of Zeolite Beta. *Proc. R. Soc. London, Ser. A Math. Phys. Sci.* **1988**, *420* (1859), 375–405. <https://doi.org/10.1098/rspa.1988.0131>.
- (67) Lu, T.; Yan, W.; Xu, R. Chiral Zeolite Beta: Structure, Synthesis, and Application. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6* (8), 1938–1951. <https://doi.org/10.1039/c9qi00574a>.

- (68) Bárcia, P. S.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Branched Hexane Isomers in Pellets of BETA Zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79* (1–3), 145–163. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.10.037>.
- (69) Liu, S. bin; Wu, J. F.; Ma, L. J.; Tsai, T. C.; Wang, I. On the Thermal Stability of Zeolite Beta. *J. Catal.* **1991**, *132* (2), 432–439. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90160-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90160-6).
- (70) Petushkov, A.; Merilis, G.; Larsen, S. C. From Nanoparticles to Hierarchical Structures: Controlling the Morphology of Zeolite Beta. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143* (1), 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.012>.
- (71) Periodic, T.; Unit, B.; Pbu, T. The Beta Family 1. *Building 1* (c), 3–8.
- (72) Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M. P. F. Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *80*, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- (73) Almeida, G. C.; Monteiro, R. D. S. *Coleção Química No Cotidiano Nióbio : O Elemento Do Século XXI* Guilherme Camelier Almeida; **2019**; Vol. 14.
- (74) Guerrero-Pérez, M. O. The Fascinating Effect of Niobium as Catalytic Promoting Agent. *Catal. Today* **2019**, No. March, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.008>.
- (75) Kang, S.; Miao, R.; Guo, J.; Fu, J. Sustainable Production of Fuels and Chemicals from Biomass over Niobium Based Catalysts: A Review. *Catal. Today* **2021**, *374* (October 2020), 61–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.029>.
- (76) Skrodczky, K.; Antunes, M. M.; Han, X.; Santangelo, S.; Scholz, G.; Valente, A. A.; Pinna, N. Nanomateriais de Pentóxido de Nióbio Com Estruturas Distorcidas Como Catalisadores Ácidos Eficientes. No. **2019**, 1–11.
- (77) Sazama, P.; Tabor, E.; Klein, P.; Wichterlova, B.; Sklenak, S.; Mokrzycki, L.; Pashkkova, V.; Ogura, M.; Dedecek, J. Al-Rich Beta Zeolites. Distribution of Al

- Atoms in the Framework and Related Protonic and Metal-Ion Species. *J. Catal.* **2016**, *333*, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.010>.
- (78) Wojtaszek, A.; Ziolek, M.; Dzwigaj, S.; Tielens, F. Comparison of Competition between T = O and T-OH Groups in Vanadium, Niobium, Tantalum BEA Zeolite and SOD Based Zeolites. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514* (1–3), 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.08.005>.
- (79) Candu, N.; El Fergani, M.; Verziu, M.; Cojocar, B.; Jurca, B.; Apostol, N.; Teodorescu, C.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M. Efficient Glucose Dehydration to HMF onto Nb-BEA Catalysts. *Catal. Today* **2019**, *325* (July 2018), 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.004>.
- (80) El Fergani, M.; Candu, N.; Tudorache, M.; Granger, P.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M. Optimized Nb-Based Zeolites as Catalysts for the Synthesis of Succinic Acid and FDCA. *Molecules* **2020**, *25* (21), 1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules25214885>.
- (81) Kyriienko, P. I.; Larina, O. V.; Popovych, N. O.; Soloviev, S. O.; Millot, Y.; Dzwigaj, S. Effect of the Niobium State on the Properties of NbSiBEA as Bifunctional Catalysts for Gas- and Liquid-Phase Tandem Processes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *424*, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.024>.
- (82) Corma, A.; Llabrés I Xamena, F. X.; Prestipino, C.; Renz, M.; Valencia, S. Water Resistant, Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (26), 11306–11315. <https://doi.org/10.1021/jp902375n>.
- (83) Dzwigaj, S.; Millot, Y.; Méthivier, C.; Che, M. Incorporation of Nb(V) into BEA Zeolite Investigated by XRD, NMR, IR, DR UV-Vis, and XPS. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130* (1–3), 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.10.027>.
- (84) Zhang, L.; Xi, G.; Zhang, J.; Yu, H.; Wang, X. Efficient Catalytic System for the Direct Transformation of Lignocellulosic Biomass to Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Bioresour. Technol.* **2017**, *224*, 656–661. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.097>.

- (85) Vieira, J. L.; Almeida-Trapp, M.; Mithöfer, A.; Plass, W.; Gallo, J. M. R. Rationalizing the Conversion of Glucose and Xylose Catalyzed by a Combination of Lewis and Brønsted Acids. *Catal. Today* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>.
- (86) Deng, T.; Xu, G.; Fu, Y. One-Pot Cascade Conversion of Xylose to Furfuryl Alcohol over a Bifunctional Cu/SBA-15-SO₃H Catalyst. *Chinese J. Catal.* **2020**, *41* (3), 404–414. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63505-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63505-9).
- (87) Trovarelli, A.; Llorca, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catal.* **2017**, *7* (7), 4716–4735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
- (88) Pan, C.; Zhang, D.; Shi, L. CTAB Assisted Hydrothermal Synthesis, Controlled Conversion and CO Oxidation Properties of CeO₂ Nanoplates, Nanotubes, and Nanorods. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (6), 1298–1306. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.011>.
- (89) Capdevila-Cortada, M.; Vilé, G.; Teschner, D.; Pérez-Ramírez, J.; López, N. Reactivity Descriptors for Ceria in Catalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *197*, 299–312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.035>.
- (90) Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G. The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis. *Catal. Today* **1999**, *50* (2), 353–367. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00515-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00515-X).
- (91) Neto, R. C. R.; Schmal, M. Synthesis of CeO₂ and CeZrO₂ Mixed Oxide Nanostructured Catalysts for the Iso-Syntheses Reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *450*, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.002>.
- (92) Wang, J.; Deng, L.; He, D.; Lu, J.; He, S.; He, S.; Luo, Y. A Facile and Rapid Route to Synthesize CuO_x/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts with High Performance for CO Preferential Oxidation (CO-PROX). *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (36), 12478–12488. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.063>.
- (93) Aneggi, E.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Fornasiero, P.; Trovarelli, A. *Catalytic Applications of Cerium Dioxide*; Elsevier Inc., **2020**. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00003-7>.

- (94) Teles Aragão Campos, P.; Vieira Lima, J. P.; De Queiroz Silva, D. R.; Oliveira, C. F.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Cerium-Zirconium Mixed Oxide Nanostructures for Diesel Soot Oxidation: Synthesis and Effect of Structure. *RSC Adv.* **2020**, *10* (46), 27428–27438. <https://doi.org/10.1039/d0ra05130f>.
- (95) Nguyen, D.; Visvanathan, C.; Jacob, P.; Jegatheesan, V. Effects of Nano Cerium (IV) Oxide and Zinc Oxide Particles on Biogas Production. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2015**, *102*, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.014>.
- (96) Le, T. H. H.; Vo, T. G.; Chiang, C. Y. Highly Efficient Amorphous Binary Cobalt-Cerium Metal Oxides for Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran. *J. Catal.* **2021**, *404*, 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.032>.
- (97) Balasundram, V.; Ibrahim, N.; Kasmani, R. M.; Kamaruddin Abd Hamid, M.; Isha, R.; Hasbullah, H.; Ali, R. R. Catalytic Pyrolysis of Sugarcane Bagasse over Cerium (Rare Earth) Loaded HZSM-5 Zeolite. *Energy Procedia* **2017**, *142*, 801–808. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.129>.
- (98) Akalin, M. K.; Das, P.; Alper, K.; Tekin, K.; Ragauskas, A. J.; Karagöz, S. Deconstruction of Lignocellulosic Biomass with Hydrated Cerium (III) Chloride in Water and Ethanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *546* (June), 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.010>.
- (99) Stekrova, M.; Rinta-Paavola, A.; Karinen, R. Hydrogen Production via Aqueous-Phase Reforming of Methanol over Nickel Modified Ce, Zr and La Oxide Supports. *Catal. Today* **2018**, *304* (June 2017), 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.030>.
- (100) Sajeevan, A. C.; Sajith, V. Synthesis of Stable Cerium Zirconium Oxide Nanoparticle - Diesel Suspension and Investigation of Its Effects on Diesel Properties and Smoke. *Fuel* **2016**, *183*, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.048>.
- (101) Clemente, M. C. H.; Martins, G. A. V.; de Freitas, E. F.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Ethylene Production via Catalytic Ethanol Dehydration by 12-Tungstophosphoric Acid@ceria-Zirconia. *Fuel* **2019**, *239* (June 2018), 491–501.

- <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.026>.
- (102) Shcherbakov, A. B.; Zholobak, N. M.; Ivanov, V. K. *Biological, Biomedical and Pharmaceutical Applications of Cerium Oxide*; Elsevier Inc., **2020**.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00008-6>.
- (103) Huang, H. B.; Aisyah, L.; Ashman, P. J.; Leung, Y. C.; Kwong, C. W. Chemical Looping Combustion of Biomass-Derived Syngas Using Ceria-Supported Oxygen Carriers. *Bioresour. Technol.* **2013**, *140*, 385–391.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.070>.
- (104) Dalvand, K.; Rubin, J.; Gunukula, S.; Clayton Wheeler, M.; Hunt, G. Economics of Biofuels: Market Potential of Furfural and Its Derivatives. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *115* (August 2017), 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.005>.
- (105) Dias, A. S.; Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Modified Versions of Sulfated Zirconia as Catalysts for the Conversion of Xylose to Furfural. *Catal. Letters* **2007**, *114* (3–4), 151–160. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9052-6>.
- (106) Wang, X.; Zhang, C.; Lin, Q.; Cheng, B.; Kong, F.; Li, H.; Ren, J. Solid Acid-Induced Hydrothermal Treatment of Bagasse for Production of Furfural and Levulinic Acid by a Two-Step Process. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *123* (May), 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.064>.
- (107) Barbé, C. E. et. al., PROCESSO APERFEIÇOADO PARA OBTENÇÃO DE FURFURAL A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA E SISTEMA PARA DIFUSÃO DE VAPOR ATRAVÉS DE GRANDES VOLUMES DE BIOMASSA DENSA. Titular: Rhodia S/A.(BR/SP) Procurador: Bel de Paula. BR n. PI 8605561. Depósito: 31 out. 1986. Concessão: 31 maio **1988**.
- (108) Cohen, J. D. PROCESSO PARA O TRATAMENTO DA BIOMASSA PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DA BIOMASSA PRÉ TRATADA. Titular: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. BR 112013007632-1 A2. Depósito: 21 nov. 2011. Concessão: 02 maio **2018**.
- (109) Paskocimas, C. A., et. al. O. C. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDRÓ- XI-METIL-FURFURAL (HMF) POR MEIO DE ROTA QUÍMICA A PARTIR DA

- DESIDRATAÇÃO DE AÇUCARES UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS SUPORTADOS EM NANOPARTÍCULAS DE ZIRCÔNIA. Titular: : Universidade Federal do Rio Grande do Norte. BR 10 2013 011897-4 A2. Depósito: 07 fev. 2013. Concessão: 23 set. **2014**.
- (110) Pasanen, A. PRODUÇÃO COMBINADA DE ACIDO LEVULINICO E FURFURAL A PARTIR ÁCIDO LEVULÍNICO E FURFURAL A PARTIR DE BIOMASSA. Titular: NESTE OYJ. Procuradores: DANNEMANN, SIEMSEN, BIGLER & IPANEMA MOREIRA. BR 102016030324-9 A2. Depósito : 22 dez. 2016. Concessão: 11 jul. **2017**.
- (111) Chheda, J. N, et. al. PROCESSO PARA CONVERTER BIOMASSA EM FURFURAL. Titular: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V BR 112016030803-4 A2. Depósito: 13 ago 2015. Concessão: 22 ago **2017**.
- (112) Pesquisa avançada de patentes do Google. Disponível em: <<https://patents.google.com/advanced>> Acesso em: 19 fev 2022.
- (113) Comissão de Estrutura da International Zeolite Association , Banco de dados de estruturas de zeólitos, ***BEA**: Framework Type. Disponível em: <<https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA>> Acesso em: 14 mar 2021.
- (114) Clemente, M. C. H.; Valadares, D. S.; Lacava, A. B.; Barbosa, L. S.; Martins, G. A. V.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Catalytic Transformation Conditions of Ethanol on Dealuminated BEA Zeolites. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30* (10), 2182–2190. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190109>.
- (115) Raba, A. M.; Bautista-Ruíz, J.; Joya, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. *Mater. Res.* **2016**, *19* (6), 1381–1387. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0733>.
- (116) Dzwigaj, S.; Peltre, M. J.; Massiani, P.; Davidson, A.; Che, M.; Sen, T.; Sivasanker, S. Incorporation of Vanadium Species in a Dealuminated β Zeolite. *Chem. Commun.* **1998**, No. 1, 87–88. <https://doi.org/10.1039/a704556e>.
- (117) Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. The Most Important Methods

- for the Characterization of Porosity of Styrene-Divinylbenzene Based Resins. *Quim. Nova* **2001**, *24* (6), 808. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>.
- (118) Aranovich, G.; Donohue, M. Determining Surface Areas from Linear Adsorption Isotherms at Supercritical Conditions. **1997**, *397* (194), 392–397.
- (119) Giannetto G.; Montes, A.; Rodríguez, G. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial *Innovación Tecnológica*: Caracas, **1990**.
- (120) Valadares, D. S.; Clemente, M. C. H.; de Freitas, E. F.; Martins, G. A. V.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Niobium on Beal Dealuminated Zeolite for High Selectivity Dehydration Reactions of Ethanol and Xylose into Diethyl Ether and Furfural. *Nanomaterials* **2020**, *10* (7), 1–21. <https://doi.org/10.3390/nano10071269>.
- (121) Zholobenko, V.; Freitas, C.; Jendrlin, M.; Bazin, P.; Travert, A.; Thibault-Starzyk, F. Probing the Acid Sites of Zeolites with Pyridine: Quantitative AGIR Measurements of the Molar Absorption Coefficients. *J. Catal.* **2020**, *385*, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>.
- (122) Drago, R. S.; Dias, S. C.; Torrealba, M.; De Lima, L. Calorimetric and Spectroscopic Investigation of the Acidity of HZSM-5. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (19), 4444–4452. <https://doi.org/10.1021/ja9633530>.
- (123) Hodala, J. L.; Halgeri, A. B.; Shanbhag, G. V. Enhancement in Activity and Shape Selectivity of Zeolite BEA by Phosphate Treatment for 2-Methoxynaphthalene Acylation. *RSC Adv.* **2016**, *6* (93), 90579–90586. <https://doi.org/10.1039/c6ra16093j>.
- (124) Jovic, A.; Bajuk-Bogdanovic, D.; Nedic Vasiljevic, B.; Milojevic-Rakic, M.; Krajisnik, D.; Dondur, V.; Popa, A.; Uskokovic-Markovic, S.; Holclajtner-Antunovic, I. Synthesis and Characterization of 12-Phosphotungstic Acid Supported on BEA Zeolite. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *186*, 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.015>.
- (125) Do Nascimento, A. R.; De Figueredo, G. P.; Silva, E. M. F.; Melo, M. A. F.; Melo, D. M. A.; De Souza, M. J. B. Synthesis, Optimization and Characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSiO₄ as Secondary

- Phases. *Rev. Virtual Quim.* **2017**, *9* (4), 1570–1582.
<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170092>.
- (126) Hadjiivanov, K.; Ivanova, E.; Kefirov, R.; Janas, J.; Plesniar, A.; Dzwigaj, S.; Che, M. Adsorption Properties of Fe-Containing Dealuminated BEA Zeolites as Revealed by FTIR Spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *131* (1–3), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.034>.
- (127) Lopes, O. F.; De Mendonça, V. R.; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre a Síntese Do Nb₂O₅ e Sua Aplicação Em Fotocatálise Heterogênea. *Quim. Nova* **2015**, *38* (1), 106–117. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>.
- (128) Essid, S.; Ayari, F.; Bulánek, R.; Vaculík, J.; Mhamdi, M.; Delahay, G.; Ghorbel, A. Over- and Low-Exchanged Co/BEA Catalysts: General Characterization and Catalytic Behaviour in Ethane Ammoxidation. *Catal. Today* **2018**, *304* (August), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.027>.
- (129) Kumari, N.; Gaurav, K.; Samdarshi, S. K.; Bhattacharyya, A. S.; Paul, S.; Rajbongshi, B. M.; Mohanty, K. Dependence of Photoactivity of Niobium Pentoxide (Nb₂O₅) on Crystalline Phase and Electrokinetic Potential of the Hydrocolloid. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *208* (January), 110408. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110408>.
- (130) Silva, A. F.; Fernandes, A.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Rocha, S. M.; Ribeiro, M. F.; Silva, C. M.; Valente, A. A. Mesostructured Catalysts Based on the BEA Topology for Olefin Oligomerisation. *ChemCatChem* **2018**, *10* (13), 2741–2754. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701597>.
- (131) Zhong, Q.; Cui, M.; Yue, M.; Wang, Q.; Wang, L.; Guo, R.; Long, Z.; Huang, X. Effects of Precipitate Aging Time on the Cerium-Zirconium Composite Oxides. *J. Rare Earths* **2014**, *32* (11), 1010–1015. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60175-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60175-7).
- (132) Bordoloi, A.; Devassy, B. M.; Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N.; Halligudi, S. B. Shape Selective Synthesis of Long-Chain Linear Alkyl Benzene (LAB) with AlMCM-41/Beta Zeolite Composite Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *253*

- (1–2), 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.045>.
- (133) El Hanache, L.; Lebeau, B.; Nouali, H.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Daou, T. J. Performance of Surfactant-Modified *BEA-Type Zeolite Nanosponges for the Removal of Nitrate in Contaminated Water: Effect of the External Surface. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *364*, 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.015>.
- (134) Wang, Y. Y.; Chen, B. H. High-Silica Zeolite Beta as a Heterogeneous Catalyst in Transesterification of Triolein for Biodiesel Production. *Catal. Today* **2016**, *278*, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.012>.
- (135) Alothman, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)*. **2012**, *5* (12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- (136) Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; de Macedo, J. L.; Almeida, L. S. Preparation and Characterization of H3PW12O40 Supported on Niobia. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (1–2), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.02.004>.
- (137) Zeng, X.; Wang, Z.; Ding, J.; Wang, L.; Jiang, Y.; Stampfl, C.; Hunger, M.; Huang, J. Catalytic Arene Alkylation over H-Beta Zeolite: Influence of Zeolite Shape Selectivity and Reactant Nucleophilicity. *J. Catal.* **2019**, *380*, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.035>.
- (138) Wolf, P.; Valla, M.; Núñez-Zarur, F.; Comas-Vives, A.; Rossini, A. J.; Firth, C.; Kallas, H.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Hermans, I. Correlating Synthetic Methods, Morphology, Atomic-Level Structure, and Catalytic Activity of Sn- β Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (7), 4047–4063. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00114>.
- (139) Wang, Q. L.; Torrealba, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M.; Perot, G.; Cahoreau, M.; Caisso, J. Dealumination of Y Zeolite with Ammonium Hexafluorosilicate: A SIMS-XPS Study of the Aluminum Distribution. *Zeolites* **1990**, *10* (7), 703–706. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90084-5](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90084-5).
- (140) Trombetta, M.; Busca, G.; Storaro, L.; Lenarda, M.; Casagrande, M.; Zambon, A.

- Surface Acidity Modifications Induced by Thermal Treatments and Acid Leaching on Microcrystalline H-BEA Zeolite. A FTIR, XRD and MAS-NMR Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2 (15), 3529–3537. <https://doi.org/10.1039/b001916j>.
- (141) Li, X.; Liu, Q.; Si, C.; Lu, L.; Luo, C.; Gu, X.; Liu, W.; Lu, X. Green and Efficient Production of Furfural from Corn Cob over H-ZSM-5 Using γ -Valerolactone as Solvent. *Ind. Crops Prod.* **2018**, 120 (April), 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.065>.
- (142) 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 Catal.* **2011**, 1 (12), 1724–1728. <https://doi.org/10.1021/cs200461t>.
- (143) Choudhary, V.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *ACS Catal.* **2012**, 2 (9), 2022–2028. <https://doi.org/10.1021/cs300265d>.
- (144) Weingarten, R.; Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Huber, G. W. Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites. *J. Catal.* **2011**, 279 (1), 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.013>.
- (145) Zhang, H.; Ping, Q.; Zhang, J.; Li, N. Determination of Furfural and Hydroxymethyl Furfural by UV Spectroscopy in Ethanol-Water Hydrolysate of Reed. *J. Bioresour. Bioprod.* **2017**, 2 (4), 170–174. <https://doi.org/10.21967/jbb.v2i4.84>.
- (146) Beisl, S.; Binder, M.; Varmuza, K.; Miltner, A.; Friedl, A. UV-Vis Spectroscopy and Chemometrics for the Monitoring of Organosolv Pretreatments. *ChemEngineering* **2018**, 2 (4), 45. <https://doi.org/10.3390/chemengineering2040045>.

Apêndice A

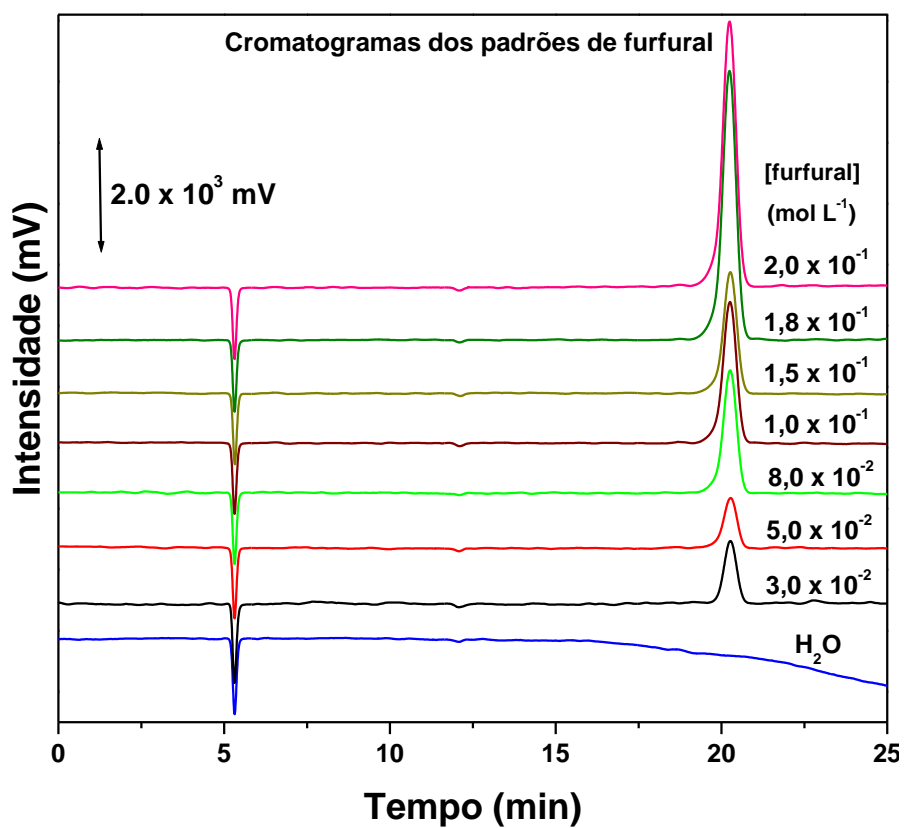
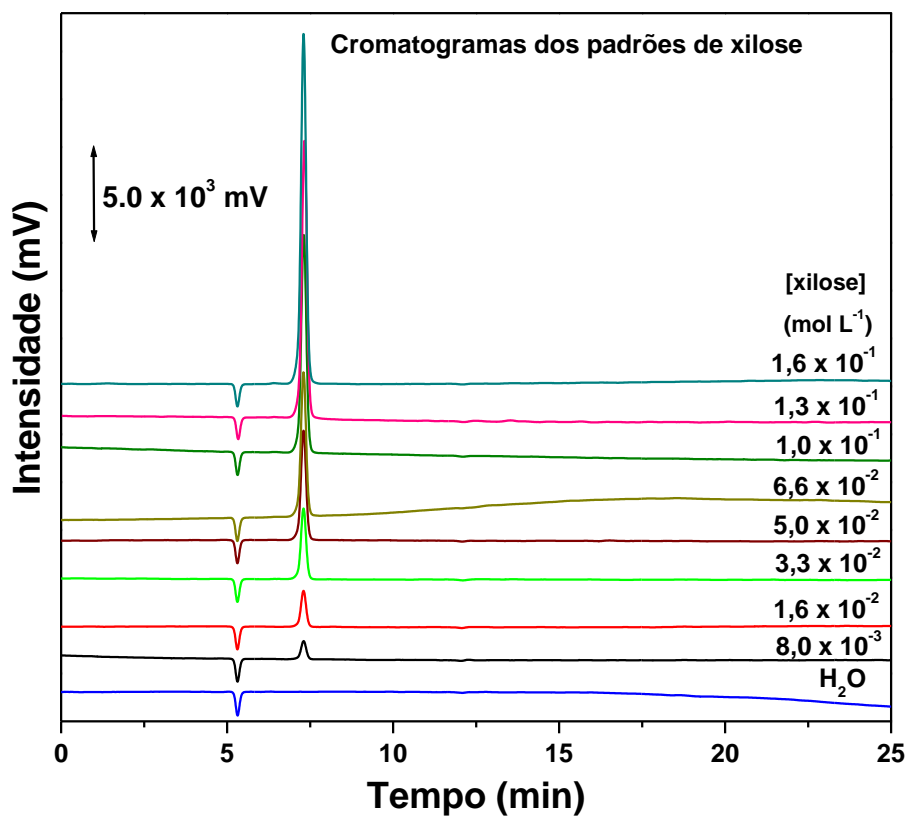


Figura A-1. Cromatogramas (HPLC-RID) dos padrões de xilose e furfural.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

06 abril 2022
Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: Maria Clara Hortêncio Clemente

Programa: Pós Graduação em Química PPGQ

Nome completo: Maria Clara Hortêncio Clemente

Título do Trabalho: Aplicação de Catalisadores Sólidos

Ácidos na Conversão de Xilose a Furfural em meios aquosos

Nível: () Mestrado Doutorado

Orientador/a: Sílvia Cláudia Loureiro Dias