



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

# Desidratação da Frutose para 5-hidroximetilfurfural: Catalisadores e Desafios

**João Pedro Vieira Lima**

**Orientador:** Prof. Dr. José Alves Dias

**Coorientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvia Cláudia Loureiro Dias

Dissertação de Mestrado

Brasília

Maio de 2021

João Pedro Vieira Lima

Desidratação da Frutose para  
5-hidroximetilfurfural: Catalisadores e  
Desafios

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. José Alves Dias

**Coorientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvia Cláudia Loureiro Dias

**Brasília**

**2021**

*Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.*

- ISAAC NEWTON

# Agradecimentos

Primeiramente, à Deus, que me guiou por cada passo da minha vida até aqui.

Aos meus pais, por nunca, nem sequer por um momento, terem medido esforços para que eu sempre tivesse acesso à melhor educação possível; por todo o amor e base que me forneceram, sem os quais eu não estaria aqui. Uma ressalva especial à minha mãe, que corajosamente enfrentou (*e venceu!*) um câncer durante meu curso de mestrado e, mais uma vez, apresentou-se como um exemplo de força e resiliência para mim.

A todos os professores que me acompanharam nesta jornada. Dentre eles, destacam-se os professores Zeca e Sílvia, que carinhosamente me aceitaram no laboratório sem nunca terem me visto na vida; ao professor Daví, com o qual eu fiz quase dois anos de pesquisa, que foram essenciais para que eu me descobrisse academicamente; ao professor Joaquín, por toda a ajuda durante a graduação e o curso de mestrado. Aprendi muito com cada um de vocês!

À minha namorada, Juliana, e aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado durante esta batalha, mesmo nos momentos mais difíceis.

À toda a equipe do Laboratório de Catálise, que com o tempo passei a considerar uma família.

Ao professor Valdeilson, que gentilmente aceitou o convite para participar da banca como membro externo.

À todos que contribuíram de alguma forma ao trabalho.

Ao querido (*e eterno!*) Argus.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq).

## Resumo

**Palavras-chave:** Catálise; 5-hidroxiacetilfurfural; frutose.

Nos últimos anos, a dependência energética e química da sociedade de fontes não renováveis, especialmente o petróleo, tem crescido cada vez mais. Isto gera uma infinidade de consequências negativas em nossa vida e no mundo, como a poluição e mudanças climáticas, além do inevitável esgotamento futuro das reservas de tais recursos. Diante deste cenário, é essencial a busca e manutenção de fontes de energia sustentáveis e amigáveis com o meio ambiente. No presente trabalho, foi desenvolvido um sistema capaz de gerar 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), ou seja, uma molécula que serve de intermediário para combustíveis e diversos outros produtos interessantes, partindo-se de um açúcar natural encontrado em abundância na natureza e biomassa, a frutose. O foco deste estudo está na catálise da reação, sendo apresentada uma varredura de vários catalisadores (aluminossilicatos, ácido nióbio, ácido fosfotúngstico - HPW, além de óxido de Cobre e HPW suportados em ácido nióbio) ativos na produção de HMF *em meio aquoso*, o que representa um protocolo verde e sustentável. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho, adsorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e adsorção de piridina, enquanto as reações foram realizadas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante duas horas em sistema fechado e analisadas via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os resultados mostraram-se promissores, e os catalisadores melhoraram consideravelmente os rendimentos quando comparados com a reação feita sem catalisador, com destaque para o ácido nióbio, que produziu em torno de 15 vezes mais HMF do que o teste reacional sem emprego de nenhum material catalítico. Diante do conteúdo relatado, a dissertação aqui apresentada qualifica-se como um estudo sistemático de uma importante reação com altas aplicabilidades energéticas e industriais.

## Abstract

**Keywords:** Catalysis; 5-hydroxymethylfurfural; fructose.

In recent years, society's energy and chemical dependence on non-renewable sources, especially oil, has grown more and more. This generates a multitude of negative consequences in our lives and in the world, such as pollution and climate change, in addition to the inevitable future depletion of the reserves of such resources. Given this scenario, it is essential to search for and maintain sustainable and environmentally friendly energy sources. In the present work, a system capable of generating 5-hydroxymethylfurfural (HMF), that is, a molecule that serves as an intermediary for fuels and several other interesting products, was developed, starting from a natural sugar found in abundance in nature and biomass, fructose. The focus of this study is on catalysis of the reaction, being presented a scan of several catalysts (aluminosilicates, niobic acid, phosphotungstic acid - HPW, in addition to copper oxide and HPW supported in niobic acid) active in the production of HMF *in aqueous medium*, which represents a green and sustainable protocol. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy,  $N_2$  adsorption at  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  and pyridine adsorption, while the reactions were carried out at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  for two hours in a closed system and analyzed by High Performance Liquid Chromatography. The results proved to be promising, and the catalysts considerably improved the yields when compared to the reaction made without catalyst, with emphasis on niobic acid, which produced around 15 times more HMF than the reaction test without using any catalytic material. In view of the content reported, the dissertation presented here qualifies as a systematic study of an important reaction with high energetic and industrial applicability.

# Lista de Figuras

1	Emissão mundial de gases de efeito estufa. . . . .	4
2	Emissão nacional de gases de efeito estufa. . . . .	4
3	Ciclo da Biomassa e do carbono. . . . .	9
4	Formas isoméricas da frutose em meio aquoso. . . . .	11
5	Estrutura química da molécula 5-hidroximetilfurfural (HMF). . . . .	12
6	Visão geral do HMF como molécula plataforma. . . . .	13
7	Representação esquemática da desidratação de hexoses para HMF. . . . .	15
8	Esquema de caminhos reacionais que levam a produtos indesejados durante a desidratação da frutose. . . . .	16
9	Esquema reacional relacionado com as atividades de sítios de Lewis e Brønsted. . . . .	16
10	Representação do mecanismo de desidratação da frutose para HMF. . . . .	17
11	Estrutura molecular dos solventes orgânicos dimetilsulfóxido (DMSO) e metilisobutilcetona (MIBK). . . . .	18
12	Esquema de reação consecutiva que diminui a concentração final de HMF. . . . .	19
13	Estrutura tridimensional da zeólita mordenita. . . . .	21
14	Vista tridimensional de canal da zeólita mordenita. . . . .	21
15	Estrutura tridimensional da zeólita Y. . . . .	24
16	Estrutura da zeólita Y vista ao longo do eixo 110. . . . .	24
17	Estrutura tridimensional da zeólita *BEA vista ao longo do eixo 100. . . . .	25
18	Zeólita *BEA vista perpendicularmente à cavidade de 12 átomos. . . . .	25
19	Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 vista ao longo do eixo 100. . . . .	26
20	Zeólita ZSM-5 vista ao longo do eixo 010. . . . .	26
21	Diferentes formas do Nióbio e seus óxidos. . . . .	27

---

22	Diagrama de fases do pentóxido de Nióbio. . . . .	28
23	Representação da conversão entre formas polimórficas conforme eleva-se a temperatura. . . . .	30
24	Representação da tríade e da estrutura de Keggin. . . . .	32
25	Representação de prótons ionizáveis entre os ânions de Keggin. . . . .	32
26	Esquema do procedimento geral das modificações propostas no pentóxido de Nióbio comercial. . . . .	37
27	Esquema de um típico experimento reacional. . . . .	42
28	Pico correspondente à frutose em diferentes concentrações (em mg do açúcar por mL de solução) reconhecido pelo detector por índice de refração (RID), de acordo com o primeiro método analítico testado. . . . .	45
29	Cromatogramas de soluções de frutose padrão com o método analítico consolidado. . . . .	47
30	Curva analítica da frutose. . . . .	48
31	Cromatogramas das análises de soluções de HMF com diferentes concentrações. . . . .	49
32	Curva analítica do HMF. . . . .	50
33	Histograma com os valores de conversão e seletividade dos catalisadores testados. . . . .	51
34	Mapa de contorno segundo absorção de luz de análise cromatográfica de uma solução de concentração conhecida de HMF. . . . .	52
35	Mapa de contorno segundo absorção de luz de análise cromatográfica de uma alíquota procedente de experimento reacional. . . . .	52
36	Representação de como a razão Sílica/Alumina influencia nas propriedades ácidas de um aluminossilicato. . . . .	55
37	Difratograma dos aluminossilicatos utilizados como catalisadores. . . . .	58
38	Distribuição das áreas específicas dos poros dos aluminossilicatos utilizados. . . . .	59
39	Espectro de FT-IR da Sílica-Alumina adsorvida com piridina. . . . .	60
40	Espectros de FT-IR das zeólitas HBEA, HY e Sílica-Alumina. . . . .	61
41	Difratograma do ácido nióbico. . . . .	64
42	Volume de poro cumulativo do ácido nióbico em função do tamanho de poro. . . . .	65

---

43	Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio molecular do ácido nióbio. . . . .	67
44	Histograma com os valores de conversão e seletividade da reação sem catalisador (Branco) e com catalisador, particularmente o ácido nióbio, bem como o mesmo impregnado com óxido de Cobre e HPW. . . . .	71
45	Cromatograma total de soluções de frutose, com uso de ácido fosfórico 0,1 M como fase móvel e fluxo 1,2 mL/min. . . . .	86
46	Cromatograma de solução de frutose com concentração 19,63 mg/mL, com uso de ácido fosfórico 0,01 M como fase móvel e fluxo 1,0 mL/min. . . . .	87
47	Cromatogramas individuais da curva analítica da frutose. . . . .	87
48	Cromatogramas totais de amostras com concentrações conhecidas de HMF, com utilização do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	88
49	Pico do HMF na análise cromatográfica, com utilização do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	88
50	Cromatogramas individuais da curva analítica do HMF. . . . .	88
51	Cromatograma da reação sem catalisador, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	89
52	Cromatograma da reação sem catalisador, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	89
53	Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HBEA, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	90
54	Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HBEA, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	90
55	Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HY, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	91
56	Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HY, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	91
57	Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HZSM-5, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	92
58	Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HZSM-5, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	92

59	Cromatograma da reação catalisada pela Sílica-Alumina, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	93
60	Cromatograma da reação catalisada pela Sílica-Alumina, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	93
61	Cromatograma da reação catalisada pelo ácido fosfotúngstico, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	94
62	Cromatograma da reação catalisada pelo ácido fosfotúngstico, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	94
63	Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	95
64	Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	95
65	Cromatograma da reação catalisada pela ácido nióbico impregnado com ácido fosfotúngstico, com uso do detector por índice de refração (RID). . .	96
66	Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico impregnado com ácido fosfotúngstico, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm. . . . .	96
67	Cromatograma da reação catalisada pela ácido nióbico impregnado com Cobre, com uso do detector por índice de refração (RID). . . . .	97
68	Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico impregnado com Cobre, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.	97

# Lista de Tabelas

1	Classificação dos poros das zeólitas de acordo com seu respectivo diâmetro.	23
2	Características gerais das zeólitas. . . . .	23
3	Fases do pentóxido de Nióbio, além de seus respectivos sistemas cristalinos e grupos pontuais. . . . .	29
4	Condições de operação das análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. . . . .	40
5	Condições reacionais dos testes catalíticos. . . . .	43
6	Valores de conversão, seletividade e rendimento para os catalisadores testados.	53
7	Dados da análise de acidez das zeólitas utilizadas. . . . .	56
8	Dados texturais dos aluminossilicatos. . . . .	58
9	Dados de microcalorimetria para diferentes aluminossilicatos. . . . .	62
10	Propriedades texturais do ácido nióbico. . . . .	64
11	Resultados de rendimento do melhor catalisador obtido (ácido nióbico), juntamente com demais valores da literatura. . . . .	69
12	Valores de conversão, seletividade e rendimento dos experimentos reacionais conduzidos com os catalisadores constituídos de ácido nióbico impregnado com óxido de Cobre e com ácido fosfotúngstico. . . . .	70

# Lista de Abreviaturas

<i>ASAP</i>	Sistema de porosimetria e superfície acelerada (do inglês, <i>Accelerated surface and porosimetry system</i> )
<i>BEA</i>	Zeólita BEA, <i>Zeolyst</i> , CP814E
<i>BET</i>	Brunauer, Emmet e Teller
<i>BJH</i>	Barret, Joymer e Halenda
<i>CBMM</i>	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
<i>CLAE</i>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<i>DAD</i>	Detector por arranjo de diodos (do inglês, <i>diode array detector</i> )
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfóxido (do inglês, <i>dimethyl sulfoxide</i> )
<i>DRX</i>	Difração de raios X
<i>FAU</i>	Zeólita X ou Y
<i>FCC</i>	Craqueamento catalítico fluidizado (do inglês, <i>fluid catalytic cracking</i> )
<i>FDCA</i>	Ácido 2,5-furanodicarboxílico
<i>LD<sub>50</sub></i>	Dose letal (do inglês, <i>lethal dose</i> )
<i>MFI</i>	Zeólita ZSM-5
<i>MIBK</i>	Metilisobutilcetona (do inglês, <i>methyl isobutyl ketone</i> )
<i>RID</i>	Detector por índice de refração (do inglês, <i>refraction index detector</i> )

---

<i>FT – IR</i>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
<i>GEE</i>	Gases de efeito estufa
<i>HBEA</i>	Zeólita BEA com $H^+$ como cátion de compensação
<i>HY</i>	Zeólita Y com $H^+$ como cátion de compensação
<i>HZSM – 5</i>	Zeólita ZSM-5 com $H^+$ como cátion de compensação
<i>HMF</i>	5-hidroximetilfurfural
<i>HPW</i>	Ácido fosfotúngstico
<i>IZA – SC</i>	Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (do inglês, <i>Structure Commission International Zeolite Association</i> )
<i>MOR</i>	Zeólita Mordenita
<i>Py</i>	Piridina
<i>PEF</i>	Polietileno furanoato
<i>PET</i>	Politereftalato de etileno
<i>RMN</i>	Ressonância Magnética Nuclear
<i>S<sub>BET</sub></i>	Área superficial obtida pelo método BET
<i>S<sub>Ext</sub></i>	Área superficial externa
<i>S<sub>Meso</sub></i>	Área da superfície mesoporosa
<i>S<sub>Micro</sub></i>	Área da superfície microporosa
<i>TPD</i>	Dessorção a temperatura programada (do inglês, <i>Temperature programmed desorption</i> )
<i>V<sub>poro</sub></i>	Volume de poro
<i>Y</i>	Zeólita Y, <i>Zeolyst</i> , CBV 300

---

$ZSM - 5$       Zeólita ZSM-5, *Zeolyst*, CBV 2314

$2D$             2 dimensões

# Sumário

<b>Introdução e Objetivos</b>	<b>2</b>
Introdução . . . . .	2
Objetivo Geral . . . . .	6
Objetivos específicos . . . . .	6
<b>1 Revisão da Literatura</b>	<b>7</b>
1.1 Biomassa . . . . .	7
1.2 Frutose . . . . .	10
1.3 5-hidroximetilfurfural (HMF) . . . . .	12
1.4 Desidratação catalítica da frutose para HMF . . . . .	15
1.5 Zeólitas . . . . .	20
1.5.1 Zeólita Y . . . . .	24
1.5.2 Zeólita BEA . . . . .	24
1.5.3 Zeólita ZSM-5 . . . . .	25
1.6 Óxidos de Nióbio . . . . .	26
1.7 Ácido fosfotúngstico (HPW) . . . . .	31
<b>2 Materiais e Metodologia</b>	<b>34</b>
2.1 Principais materiais utilizados . . . . .	34
2.2 Preparo dos catalisadores . . . . .	35
2.2.1 Modificações no pentóxido de nióbio . . . . .	35
2.3 Caracterização dos catalisadores . . . . .	37
2.3.1 Difractometria de Raios X (DRX) . . . . .	38
2.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .	38
2.3.3 Análises texturais . . . . .	38
2.3.4 Adsorção gasosa de piridina . . . . .	39
2.3.5 Microcalorimetria de adsorção de piridina . . . . .	39
2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) . . . . .	40
2.5 Testes catalíticos . . . . .	41
<b>3 Resultados e Discussão</b>	<b>44</b>
3.1 Desenvolvimento do método analítico . . . . .	44
3.2 Conversão catalítica da frutose para HMF . . . . .	51
3.2.1 Atividade catalítica dos Aluminossilicatos . . . . .	54
3.2.2 Atividade catalítica do ácido nióbico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) . . . . .	63
3.2.3 Atividade catalítica dos ácidos nióbicos modificados . . . . .	69
<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>73</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>76</b>



# Introdução e Objetivos

## Introdução

Atualmente, a energia é tipicamente classificada em renovável e não renovável. A diferença entre elas está basicamente na taxa de reposição ou regeneração de tal recurso. Fontes de energia consideradas renováveis são inesgotáveis, como é o caso da energia eólica ou solar, ou ao menos possuem uma taxa de reposição muito alta, como é o caso da biomassa. Por outro lado, fontes de energia não renovável são esgotáveis, uma vez que é necessário muito tempo para a produção e regeneração das mesmas (muitas vezes da ordem de milhões de anos). Dentre os exemplos, destacam-se os combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural.

Durante praticamente toda a história da vida na Terra, fontes de energia renováveis eram as únicas opções. Destaca-se, por exemplo, a luz solar que sempre permitiu a manutenção de todos os ecossistemas. Há relatos do uso de energia eólica em navios a vela há aproximadamente 5500 anos na região do Mediterrâneo. Cassini obteve temperaturas acima dos 1000 °C utilizando fornos solares já no século XVIII, o que se tornou uma tecnologia prática para derreter metais e confeccionar diversos objetos.<sup>1</sup> Estes são pequenos exemplos de uma longa história. Porém, nos últimos séculos, a utilização de fontes não renováveis cresceu de modo avassalador.

Crescimento populacional, aumento das atividades econômicas, industrialização e urbanização são alguns dos fatores que explicam a demanda de energia cada vez maior no cenário mundial, especialmente nos últimos 50 anos. *British Petroleum* (BP 2016) e *World Bank* (2016) constataram que a demanda mundial de energia primária cresceu em 17,7% de 2005 a 2013. Além disso, um detalhe importante é que a contribuição de fontes de energia fósseis nesta parcela chega a mais de 80%.<sup>2</sup> Dados mais recentes, fornecidos

pela Agência Internacional de Energia (IEA), confirmam estas observações. No período de 2010 à 2019, a parcela representada por fontes renováveis no provimento da energia total primária não excedeu 14%.<sup>1</sup>

A dependência de fontes não renováveis, como o óleo, o gás natural e, principalmente, o petróleo, é evidente e inegável,<sup>1,2,3,4</sup> e a expectativa deste cenário é continuar por pelo menos algumas décadas.<sup>4</sup> É verdade que todos trouxeram avanços tecnológicos imensuráveis e progresso da qualidade de vida,<sup>5</sup> por dar condições às demandas energéticas mundiais cada vez mais elevadas (estima-se que o consumo mundial de energia irá crescer por volta de 56% entre 2010 e 2040, principalmente por causa de países emergentes),<sup>6</sup> porém, tais recursos acabam por trazer inúmeros problemas sociais, econômicos e ambientais.

No quesito ambiental, diversas complicações estão relacionadas ao uso desenfreado de recursos de origem fóssil e não renovável, como o aquecimento global, mudanças climáticas e poluição, principalmente do ar.<sup>2,7</sup> Dentre os principais agentes de tais implicações, estão os chamados gases de efeito estufa, que inevitavelmente são lançados no ar ao se utilizar combustíveis fósseis, são eles dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), óxido nitroso ( $N_2O$ ) e gases fluorados.<sup>2</sup> A figura 1 ilustra a crescente emissão de gases relacionados ao efeito estufa no mundo.

Como mencionado anteriormente, a tendência é o consumo mundial de energia crescer cada vez mais, principalmente em países emergentes. E quanto maior o consumo de energia, maior a emissão dos GEE, acentuada pelo grande emprego de fontes fósseis. O mesmo gráfico da Figura 1 pode ser traçado para o Brasil, país emergente que exemplifica tal tendência (figura 2).

---

<sup>1</sup>IEA (2020), *Global Energy Review 2019*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019>.

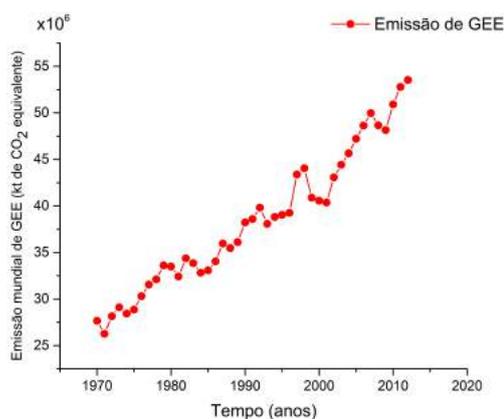


Figura 1: Emissão mundial de gases de efeito estufa (GEE). Foram incluídas emissões de  $CO_2$ ,  $CH_4$  proveniente de fontes antropogênicas,  $N_2O$  e gases fluorados.<sup>8</sup>

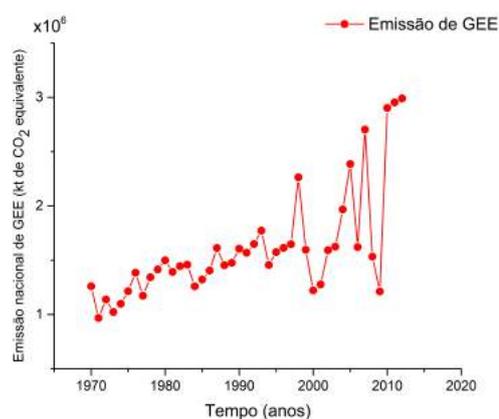


Figura 2: Emissão nacional de gases de efeito estufa (GEE). Foram incluídas emissões de  $CO_2$ ,  $CH_4$  proveniente de fontes antropogênicas,  $N_2O$  e gases fluorados.<sup>9</sup>

É importante destacar que, independentemente da fonte do combustível, o mesmo sempre irá liberar compostos relacionados ao efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono (produto natural da reação de combustão). Entretanto, quando se utiliza biocombustíveis por exemplo, que são combustíveis derivados da biomassa (que será abordada mais adiante), os índices de poluição durante sua queima e processamento são consideravelmente menores quando comparados a demais combustíveis fósseis,<sup>10,11</sup> além de terem sua origem ligada a uma fonte com capacidade de reposição infinitamente maior.

A exploração e extração de fontes fósseis de energia são inevitavelmente invasivas e afetam ecossistemas, culturas locais e a própria saúde humana. Além disso, é sabido que o óleo, petróleo e gás natural não estão distribuídos de forma igualitária no mundo, havendo concentração em algumas regiões, o que implica na disputa pelo controle de suas reservas e na instabilidade do preço, uma vez que este é dependente da situação socioeconômica do país/região onde a reserva está localizada.<sup>12</sup>

É evidente a necessidade de exploração de meios mais sustentáveis de produção de energia, que levariam a um perfil industrial responsável e preocupado ecologicamente, o que passa pela administração efetiva da emissão de gases do efeito estufa.<sup>13</sup> Outro ponto que merece muita preocupação é o inevitável esgotamento de fontes fósseis, principalmente o petróleo, o que tem motivado indústrias e governos a se interessarem cada vez mais em tecnologias sustentadas por fontes de energia não baseadas em recursos não renováveis.<sup>14,15</sup>

Das opções e alternativas energéticas disponíveis, destaca-se a biomassa. Esta repre-

senta uma abundante reserva energética capaz de produzir bioenergia e biomateriais,<sup>13</sup> e a mesma já é uma realidade em diversos países, suprindo uma parcela considerável da demanda de energia nacional. Dentre eles, pode-se destacar a Suécia (17,5%), a Finlândia (20,4%) e o próprio Brasil, onde tal fração equivale a 23,4%.<sup>5</sup>

A partir da biomassa, uma substância com alto potencial pode ser produzida: o 5-hidroxiacetilfurfural, ou simplesmente HMF. O mesmo é melhor explorado na seção 1.3. No entanto, de antemão, informa-se que esta substância se destaca pela sua altíssima polivalência, comportando-se como uma *molécula plataforma*, podendo dar origem à diferentes produtos extremamente proveitosos (precursores de polímeros, combustíveis, dentre outros), obtidos de modo muito mais sustentável em relação ao petróleo e gás natural, por exemplo. Inclusive, alguns destes produtos derivados do HMF, como o dimetilfurano, possuem excelentes propriedades para substituir a gasolina.<sup>16</sup> O trabalho aqui apresentado envolve a produção do HMF com utilização de diversos tipos de catalisadores, em sua maioria sólidos.

A presente obra apresenta-se dividida em quatro partes fundamentais. Inicialmente, é feita uma revisão bibliográfica sobre a reação desenvolvida, seus componentes e os catalisadores, fornecendo informações importantes dos desafios e particularidades do trabalho. Em segundo lugar, apresenta-se os materiais e procedimentos utilizados no decorrer do projeto. Em terceiro, são expostos os resultados dos experimentos reacionais e caracterizações dos catalisadores (através de diferentes técnicas), bem como a discussão e elucidação dos mesmos. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas, além de informações adicionais e complementares obtidas, na seção dos apêndices.

## Objetivo Geral

Um dos principais objetivos do presente trabalho é produzir uma substância de alto valor agregado (5-hidroximetilfurfural, ou simplesmente HMF) a partir de açúcar. A aplicabilidade em uma escala maior usaria a frutose presente *na biomassa* para transformá-la no produto de interesse. Basicamente, transformar frutose em HMF é, em sua essência, *transformar biomassa em HMF*. Desenvolvido o sistema e processo de produção do HMF, pretende-se estudá-lo sob a ótica da catálise, com o emprego de diversos catalisadores.

## Objetivos específicos

- ◇ Desenvolver um método analítico para quantificação da frutose e 5-hidroximetilfurfural (HMF) após a reação.
- ◇ Realizar testes reacionais com diferentes catalisadores, além do branco (sem catalisador).
- ◇ Quantificar a frutose consumida nos testes reacionais com diferentes catalisadores, além do branco.
- ◇ Identificar o produto desejado HMF e analisar a seletividade para o mesmo em cada experimento.
- ◇ Caracterizar os catalisadores através de diferentes técnicas.
- ◇ Identificar o melhor catalisador e realizar mudanças estruturais. Esta etapa, além de talvez possibilitar um desempenho catalítico ainda melhor, ajuda na elucidação de como o catalisador está funcionando.
- ◇ Testar os catalisadores modificados na reação e analisar se houve avanços no desempenho catalítico.

# Capítulo 1

## Revisão da Literatura

Para melhor compreensão da teoria e prática no trabalho aqui desenvolvido, é necessário um aprofundamento em alguns tópicos. Inicialmente, é realizada uma revisão de itens diretamente relacionados à reação, como a matéria-prima biomassa (seção 1.1); a substância de partida da reação explorada (frutose, seção 1.2); particularidades e importância do produto pretendido (5-hidroximetilfurfural, seção 1.3); e, por último, detalhes e informações a respeito da conversão *Frutose*  $\rightarrow$  *HMF* propriamente dita. Após isso, inicia-se o embasamento teórico de catalisadores utilizados, como as zeólitas (seção 1.5), o pentóxido de Nióbio (seção 1.6) e ácido fosfotúngstico (seção 1.7).

### 1.1 Biomassa

A biomassa é frequentemente considerada uma reserva de carbono renovável. Esta consideração está ligeiramente equivocada, uma vez que o carbono está em um constante e eterno fluxo através dos ciclos naturais. Basicamente, não existe carbono "consumido" que não pode ser repostado, e, obviamente, o mesmo se aplica à biomassa. A grande vantagem do uso da biomassa está na sua abundância e na sua capacidade de rápida reposição, o que a torna uma fonte de carbono disponível continuamente apesar das demandas cada vez mais altas.<sup>17</sup>

O processo de fotossíntese, resumido na equação (1.1), é o passo primordial para o crescimento da biomassa, onde o carbono do  $CO_2$  presente no ar é fixado em compostos orgânicos, denominados carboidratos, formados essencialmente por carbono, hidrogênio e

oxigênio.<sup>17</sup> Açúcares em geral, como glicose e frutose, são alguns tipos de carboidratos.



O oxigênio liberado vem exclusivamente da água, de acordo com experimentos com marcadores radioativos. É importante destacar que a molécula de  $CO_2$  envolve a forma mais oxidada do carbono, por isso energia química não pode ser retirada da mesma, sendo necessário um passo ou transformação oxidativa, como é o caso da fotossíntese. Quantidades avassaladoras de carbono são fixadas em forma de biomassa pelos ciclos naturais da Terra, explicando a abundância de tal recurso. Para se ter uma ideia, só as florestas tropicais (o que exclui outras categorias de florestas, além de outros biomas como desertos, savanas, oceanos, entre tantos outros) possuem uma produção líquida média de carbono de biomassa em torno de 16,83 gigatoneladas por ano.<sup>17</sup>

Na prática, biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica natural usada para produzir energia. A energia liberada no aquecimento da biomassa é em torno de 18,6 GigaJoules por tonelada seca, o que provê apenas uma ideia da quantidade colossal de energia que temos disponível através deste recurso,<sup>17</sup> que muitas vezes é desperdiçado como lixo sem a intenção de recuperar sequer uma parte da energia contida.

A figura 3 ilustra, de forma simplificada, o ciclo da biomassa e sua relação com combustíveis e, conseqüentemente, com a emissão de dióxido de carbono. Através da fotossíntese, a formação de matéria orgânica (biomassa) é permitida. A biomassa, de modo geral, será consumida principalmente na alimentação da humanidade. A biomassa não utilizada (suscetível ao processo de decomposição natural), bem como os restos do consumo, podem ser aproveitadas energeticamente através da sua conversão para combustíveis sintéticos, através de processos disponíveis.<sup>17</sup> Nesta categoria, pode-se destacar a conversão de biomassa em etanol através da fermentação, processo vastamente empregado no Brasil para a produção do chamado *bioetanol*.<sup>14</sup>

Outra forma de reaproveitamento da biomassa ocorre de forma natural, diferentemente da citada logo antes. A seringueira é um exemplo bem interessante deste processo: a árvore converte a biomassa em hidrocarbonetos de alto valor energético por mecanismos bioquímicos naturais.<sup>17</sup>

Por fim, tais produtos resultantes do processamento da biomassa, os hidrocarbonetos

naturais e combustíveis sintéticos, são aproveitados energeticamente através da combustão, reação muito exotérmica que tem como principais produtos água e dióxido de carbono (figura 3). O  $CO_2$  é incorporado novamente na matéria orgânica através da fotossíntese, fechando o ciclo.<sup>17</sup>

A biomassa disposta na natureza pode dar origem, em um tempo extremamente longo, à combustíveis fósseis. Estima-se que a natureza levou cerca de meio bilhão de anos para dar origem ao petróleo utilizado mundialmente hoje,<sup>15</sup> o que lhe confere a característica de ser um recurso não renovável. Este processo, denominado fossilização, está indicado como setas pontilhadas na figura 3.<sup>17</sup>

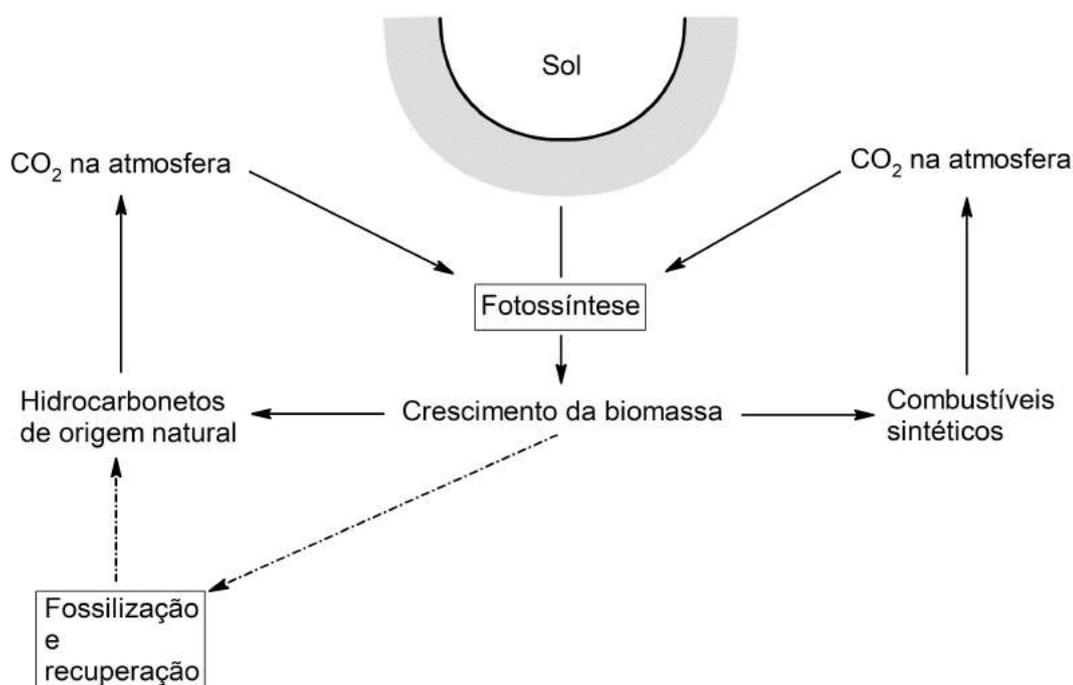


Figura 3: Ciclo da Biomassa e do carbono de forma simplificada. Adaptado de [17].

O presente trabalho está contido em uma das transformações da biomassa ilustradas na figura 3, especificamente, em:

$$\text{Crescimento da biomassa} \rightarrow \text{Combustíveis sintéticos}$$

Na prática, existem inúmeros processos que estão contidos nesta transformação, ou seja, que podem transformar biomassa em combustíveis. Afinal, pode-se partir de diversos tipos de biomassa ou compostos presentes nela, assim como os produtos desejados também podem ser vários. É importante destacar que tal produto não necessariamente já é o

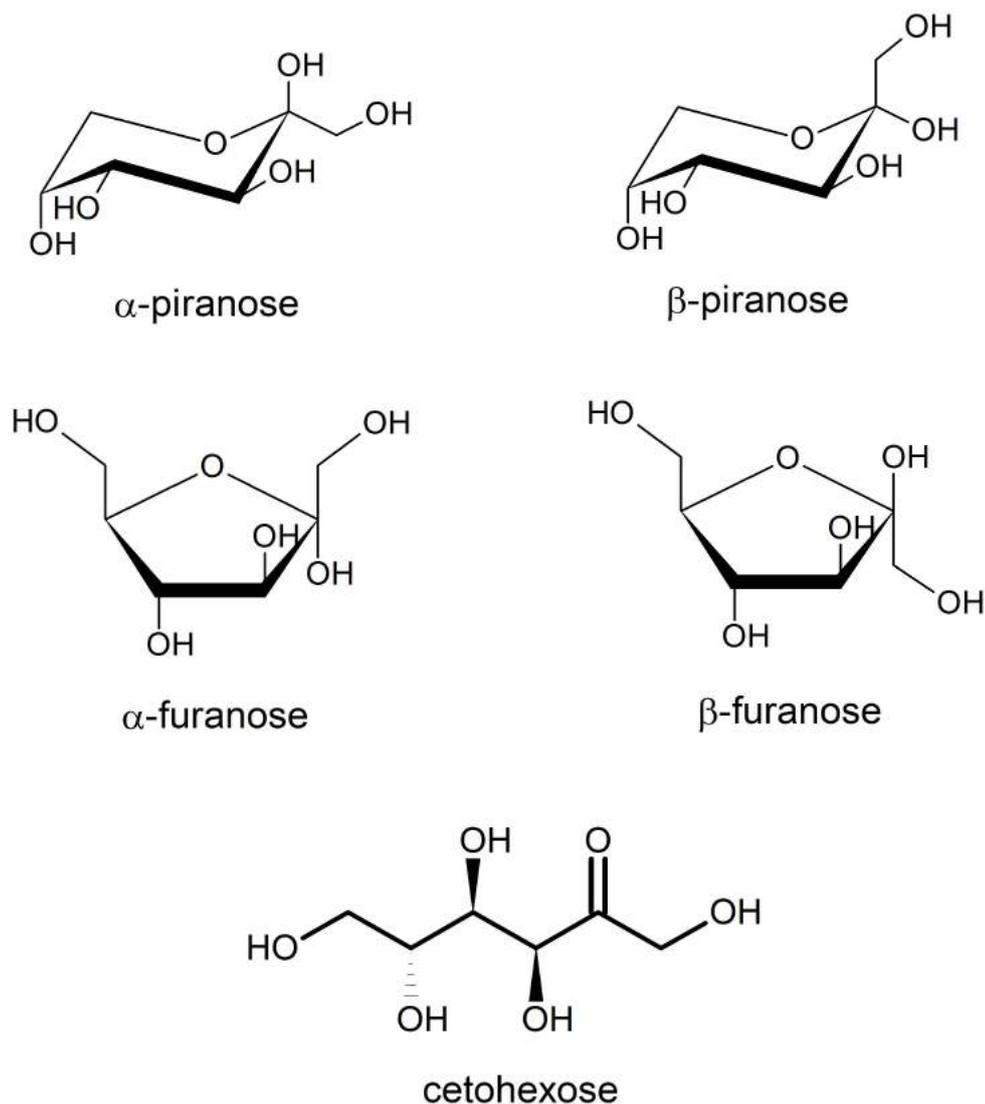
combustível propriamente dito, no caso do HMF, o mesmo é um intermediário. Como já explicitado na Introdução, nosso ponto de partida será a frutose, açúcar presente em quantidades consideráveis em alguns tipos de biomassa, e o produto desejado será o 5-hidroximetilfurfural (HMF), intermediário importante para diversos produtos de alto valor agregado, incluindo combustíveis.<sup>16</sup>

## 1.2 Frutose

O nome frutose provém da palavra latina *fructus*, uma vez que as frutas são uma das principais fontes desta substância. A mesma foi isolada pela primeira vez no ano 1847, através da cana-de-açúcar. É classificada como um carboidrato, presente em humanos e na maioria das plantas.<sup>18</sup>

A frutose se encaixa na categoria dos açúcares, que são carboidratos constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio na proporção 1:2:1. Por ser um monossacarídeo composto por 6 átomos de carbono, entra na classe denominada hexose. O consumo de frutose vem crescendo intensamente nos últimos anos, especialmente pelo fato de indústrias utilizarem em grandes quantidades tal açúcar como adoçante, uma vez que o mesmo é considerado o mais doce dentre os açúcares, cerca de 1,7 vez mais doce que a sacarose.<sup>18</sup>

A frutose apresenta várias formas isoméricas, que se apresentarão em uma proporção totalmente dependente do meio, o que inclui, por exemplo, a natureza do solvente e a temperatura. Os isômeros são passíveis de observação e quantificação através da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, ou simplesmente RMN, principalmente do núcleo  $^1\text{H}$ , uma vez que o  $^{13}\text{C}$  apresenta baixa sensibilidade neste caso. Quando dissolvida em água, a frutose se apresenta na forma de 5 isômeros, a saber,  $\alpha$ -piranose,  $\beta$ -piranose,  $\alpha$ -furanose,  $\beta$ -furanose e a ceto-hexose (figura 4), que diferem umas das outras nas propriedades químicas, físicas e biológicas. Em solução aquosa, a  $\beta$ -piranose é a mais predominante.<sup>19</sup>

Figura 4: Formas isoméricas da frutose em meio aquoso.<sup>19</sup>

Repare que coexistem estrutura abertas e cíclicas, com diferentes funções orgânicas em alguns casos. Obviamente, a forma mais predominante influencia diretamente nos resultados após a reação, uma vez que diferentes estruturas apresentarão reatividades e até mesmo caminhos reacionais distintos. Ou seja, aspectos como o solvente afetam diretamente a conversão e seletividade para o HMF.

É importante destacar que nem sempre a frutose está presente em sua forma livre, como um dos isômeros representados na figura 4. É muito comum a mesma apresentar-se sob a forma de dissacarídeos (como a sacarose, composta pela união de uma molécula de glicose e outra de frutose) ou polissacarídeos, como a inulina e outros frutanos (polímeros naturais que têm como base a frutose) em geral.<sup>18</sup>

### 1.3 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Como já destacado anteriormente neste capítulo, a sociedade e a indústria estão extremamente dependentes de fontes fósseis e não renováveis, sendo cada vez mais necessário o desenvolvimento de tecnologias relacionadas a fontes sustentáveis de combustíveis e produtos químicos. Dentre tais fontes alternativas, os compostos da classe furano, como o 5-hidroximetilfurfural (figura 5) e o furfural, têm se mostrado muito promissores.<sup>20</sup>

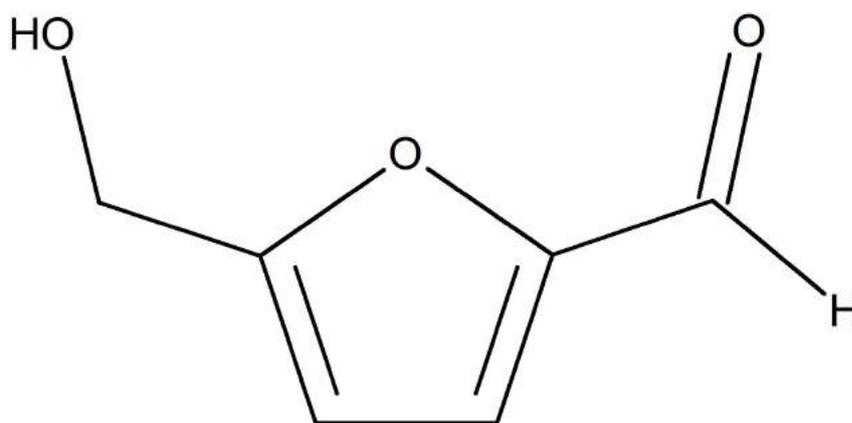


Figura 5: Estrutura química da molécula 5-hidroximetilfurfural (HMF).

O 5-hidroximetilfurfural, ou simplesmente HMF, é uma molécula de alto valor agregado, principalmente pelo fato da mesma ser considerada uma *molécula plataforma*.<sup>20,16,21</sup> Isto quer dizer que a partir do HMF podem ser gerados diversos produtos valiosos e importantíssimos a nível industrial.<sup>22</sup> A figura 6 traz apenas uma dimensão da versatilidade do HMF. As moléculas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (todos da classe de furanos e derivados) da imagem são substâncias químicas que tem alto potencial como combustíveis ou precursores de polímeros. Porém nem só compostos furanólicos se destacam, e outros exemplos também merecem ênfase (moléculas 7, 8, 9, 10 e 11), especialmente o ácido levulínico (7), importante fonte de biocombustível.<sup>20</sup>

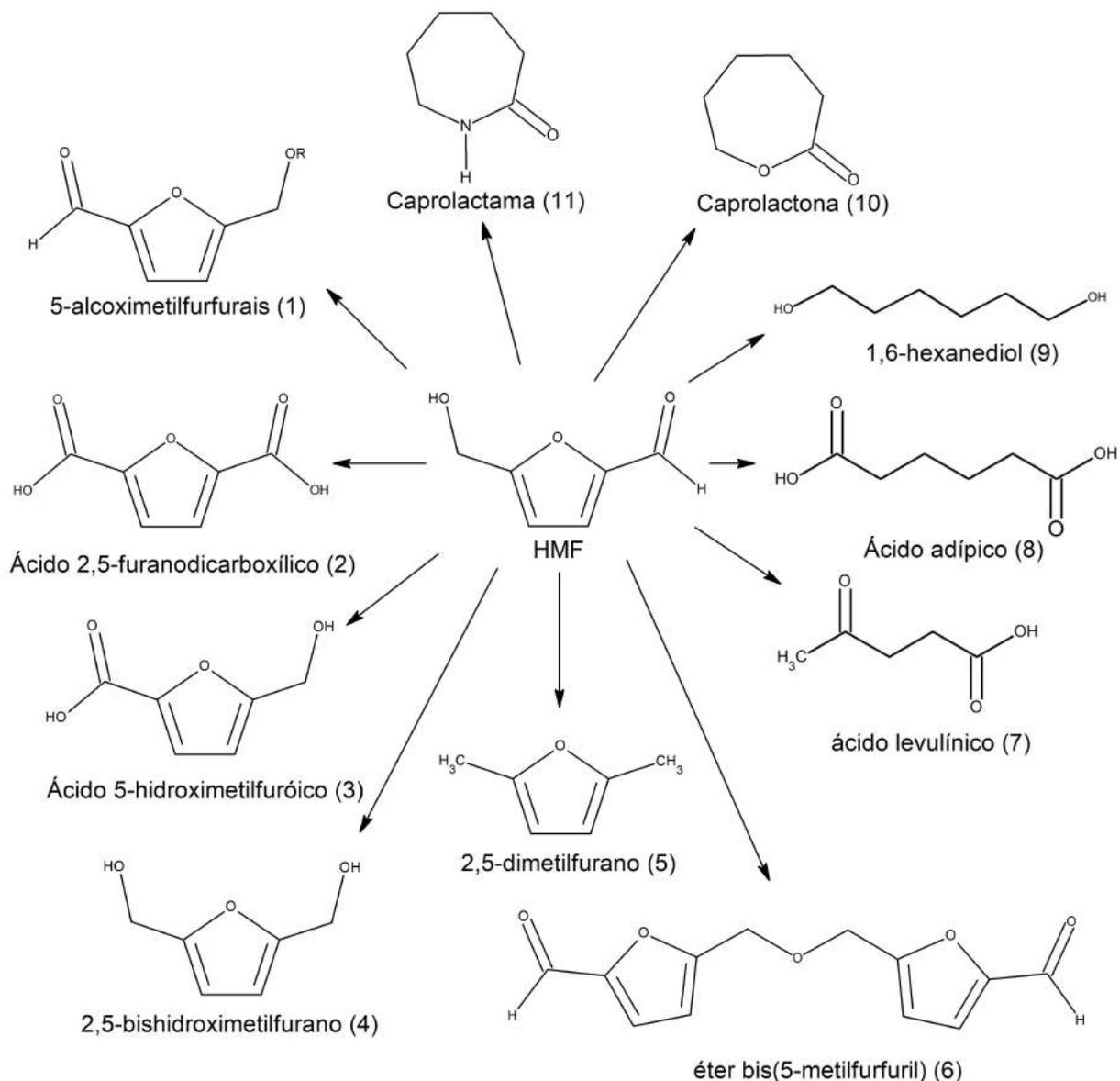


Figura 6: Visão geral do HMF como molécula plataforma, atuando como ponto de partida para diversos produtos de interesse industrial.<sup>20</sup>

O segredo da polivalência do 5-hidroximetilfurfural está em sua estrutura química (figura 5). Seu anel com substituições nos grupos 2 e 5 permite tanto a oxidação a um ácido dicarboxílico ou redução a um diol. Ambas as rotas podem ser usadas para a sínteses de polímeros. Os combustíveis que podem ser gerados a partir do HMF provém de reações de hidrogenação. Além disso, a estrutura heterocíclica de furanos em geral é muito presente em moléculas com aplicação farmacêutica.<sup>21</sup>

O politereftalato de etileno (PET) é um plástico extensamente utilizado na sociedade moderna, especialmente para armazenamento de bebidas, como água e refrigerantes.

Isto se deve às suas ótimas propriedades, o que levam a qualidades muito interessantes como o baixo peso (principalmente quando se compara com garrafas de vidro) e a resistência. Porém, este material apresenta a grande desvantagem de sua origem estar tipicamente ligada a recursos fósseis.<sup>23</sup> Um dos produtos de oxidação do HMF é o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), representado na imagem 6 (molécula 2), e o mesmo é utilizado como precursor, junto com o etileno glicol, do polietileno furanoato (PEF), polímero que apresenta propriedades físicas, químicas e mecânicas muito semelhantes com as do plástico PET. Portanto, apresenta-se como um promissor substituto, com a vantagem de não ser proveniente de fontes fósseis.<sup>21</sup>

Outro exemplo que se destaca é a síntese de moléculas que são ou podem ser utilizadas como combustíveis, especialmente de transporte. Dentre as substâncias químicas representadas na figura 6, exemplos de interesse são as moléculas dimetilfurano (5 na figura 6) e os 5-alcoximetilfurfurais (1 na figura 6). A primeira é resultado de uma reação de hidrogenólise do HMF, enquanto a última resulta de uma eterificação.<sup>21</sup>

O HMF se destaca em relação a outras moléculas plataforma por alguns motivos: primeiramente, na estrutura química do HMF são retidos todos os carbonos de hexoses (classe onde se encontra a frutose, como mencionado na seção 1.2), uma de suas principais fontes, o que leva a um maior aproveitamento energético e mássico; além disso, já foram obtidos e reportados processos com alta seletividade na literatura, o que é um desafio quando se trata de reações com substâncias da biomassa. Tais características pesam favoravelmente para o HMF em relação ao bioetanol e o ácido levulínico, por exemplo.<sup>20</sup>

Em questão de toxicidade, o HMF merece atenção porque ele é encontrado regularmente em alimentos e bebidas alcoólicas. Existem duas rotas principais que levam à formação de HMF em alimentos, são elas: a desidratação de açúcares em ambientes ácidos e a reação de Maillard, na qual o HMF aparece como intermediário. O 5-hidroximetilfurfural presente em alimentos está diretamente relacionado ao aquecimento dos mesmos, uma vez que o aumento da temperatura aumenta largamente a concentração de tal substância, apesar do HMF poder ser formado em ambientes ácidos mesmo a baixas temperaturas.<sup>24</sup> Estudos já estimaram quanto uma pessoa normalmente ingere de HMF ao se alimentar, e embora existam resultados consideravelmente divergentes, geralmente encontra-se entre 2 e 30 miligramas por dia. Baseado na literatura, ainda não está claro o quão danoso à saúde a exposição ao HMF em humanos realmente é ou pode ser, porém, já é conhecido

que em altas concentrações o HMF é citotóxico e irritante para os olhos, vias respiratórias, pele e mucosas. A dose letal para matar metade da população ( $LD_{50}$ ) em ratos está em torno de 3 g/kg wt%.<sup>24,25</sup>

Agora que já conhecemos mais sobre o reagente e o produto da reação que será desenvolvida no presente trabalho, está na hora de explorar mais a fundo a transformação em si.

## 1.4 Desidratação catalítica da frutose para HMF

Na seção anterior, relatou-se as impressionantes utilidades e versatilidades do 5-hidroxiacetilfurfural. Apesar disso, não existe uma produção comercial intensa de HMF, principalmente pelo fato de ainda não existir uma tecnologia eficiente e sustentável de produção do hidroxiacetilfurfural a partir de carboidratos baratos.<sup>26</sup> A reação é complexa, abrindo espaço para infinitos subprodutos; e quando a mesma é feita em meio aquoso, o desafio é ainda maior, uma vez que a reação em tais condições costuma ser não seletiva para o produto de interesse.<sup>27,28</sup>

A síntese do HMF resulta de uma tripla desidratação de uma hexose, podendo ser a frutose ou a glicose. Porém, quando toma-se como ponto de partida a glicose, a mesma tem de ser antes isomerizada à frutose para então ser desidratada e originar o 5-hidroxiacetilfurfural.<sup>26,27</sup> A reação de forma simplificada está representada logo a seguir, na figura 7.

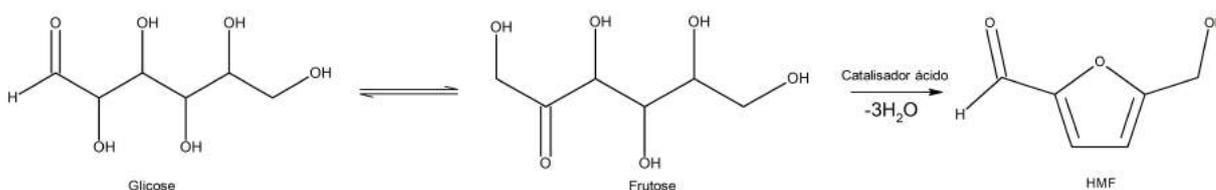


Figura 7: Representação esquemática da desidratação de hexoses para HMF.<sup>26</sup>

Repare que o presente trabalho concentra-se na última etapa da figura 7, uma vez que o ponto de partida já é a frutose propriamente dita. Portanto, os detalhes da isomerização não serão abordados aqui.

Ainda não há uma elucidação total do mecanismo de desidratação, devido à complexidade da reação. Inúmeras reações não desejadas e inevitáveis ocorrem, que irão levar

à geração de ácidos orgânicos e huminos (oligômeros resultantes de reações de polimerização no processo).<sup>21,26</sup> A figura 8 indica reações consecutivas e paralelas (identificadas pelas setas duplas) que geram produtos de diferentes naturezas, responsáveis por diminuir a seletividade do processo; estes produtos secundários podem ainda catalisar a reação de desidratação.<sup>21</sup> Tudo isso contribui para uma explicação teórica e reacional extremamente complicada, passível de total mudança variando-se simplesmente o solvente ou a temperatura.

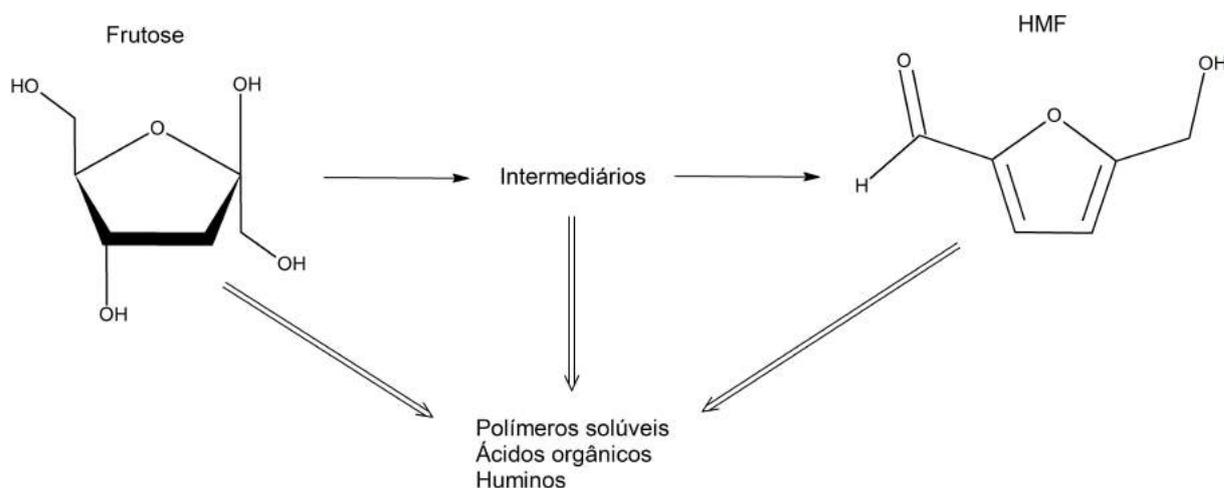


Figura 8: Esquema da reação e representação de caminhos reacionais diferentes que levam a diversos produtos indesejados.<sup>29</sup>

Estima-se que a energia de ativação da reação Frutose  $\rightarrow$  HMF, em condições neutras e temperatura ambiente, tenha seu valor global por volta de 74 kcal/mol (309,6 kJ/mol), tornando-a muito lenta sem o acréscimo da temperatura ou uso de catalisador. A reação ocorre mais facilmente (energia de ativação mais baixa) por meio de intermediários protonados, ou seja, um ácido de Brønsted aumenta muito o rendimento do processo.<sup>21</sup> A literatura aceita de forma geral que a isomerização da glicose para a frutose é catalisada por ácidos de Lewis, enquanto a desidratação, conforme já explicado, é tipicamente ativada por ácidos de Brønsted.<sup>30</sup> Entretanto, é importante destacar que sítios de Lewis também são ativos na etapa de desidratação.<sup>21</sup>



Figura 9: Esquema reacional relacionado com as atividades de sítios de Lewis e Brønsted.<sup>30</sup>

Diversos mecanismos foram propostos, em várias condições distintas, por exemplo,

usando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente, líquidos iônicos ou na presença de zeólitas, entre tantas outras possibilidades.<sup>31,32,33,34</sup> O mecanismo pode ser descrito conforme figura 10. É importante destacar que o mecanismo está descrito para apenas uma das formas isoméricas da frutose, porém como detalhar os caminhos reacionais não é o foco deste trabalho, este serve como modelo.

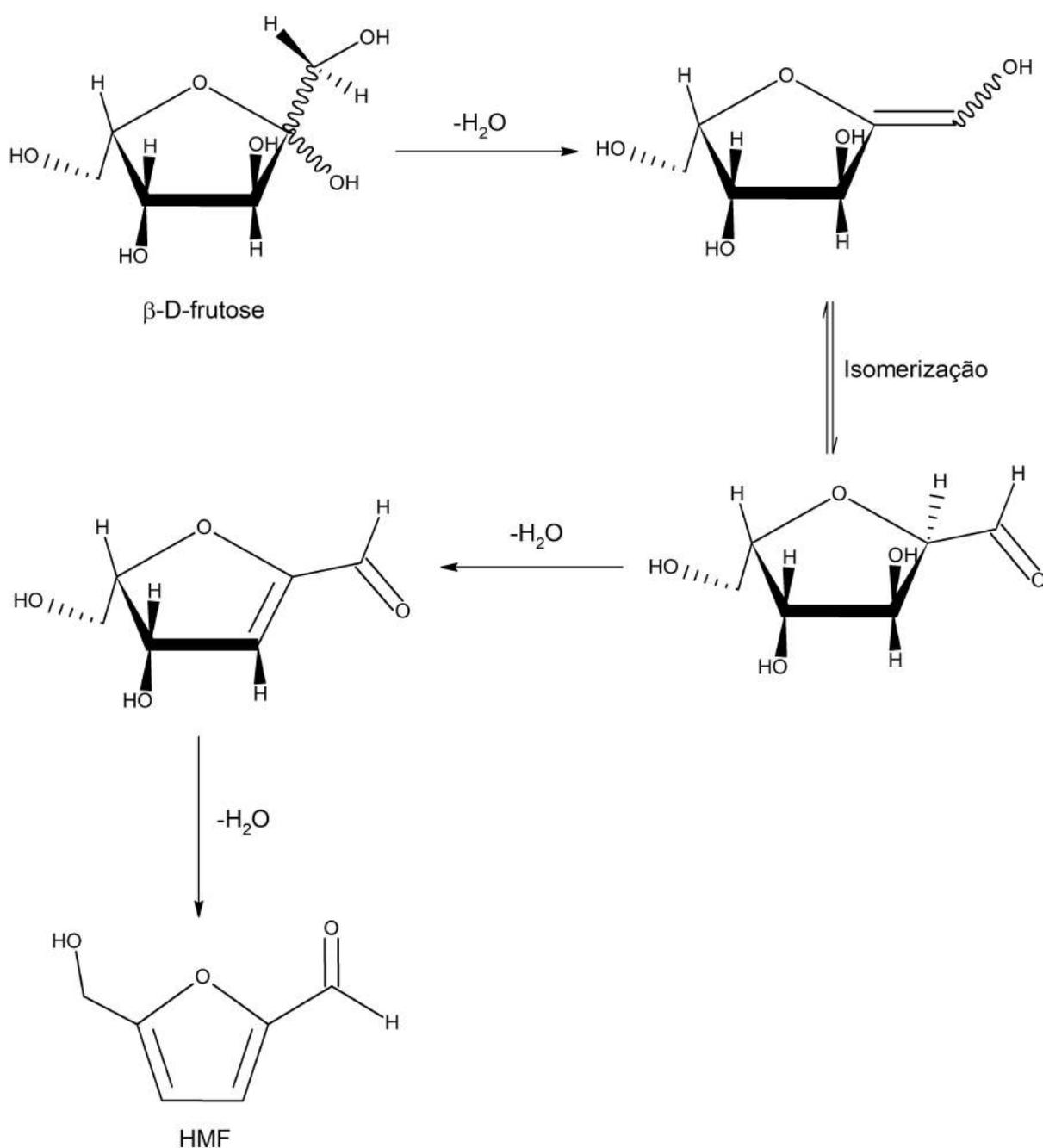


Figura 10: Representação do mecanismo de desidratação da frutose para HMF.<sup>34</sup>

Pelo fato da reação ser altamente catalisada por prótons  $H^+$ , teoricamente qualquer

ácido de Brønsted consegue acelerar a desidratação, em meio homogêneo (catalisador e meio reacional na mesma fase, geralmente líquida) ou heterogêneo (catalisador e meio reacional em fases diferentes, geralmente catalisador sólido e meio reacional líquido ou gasoso). Existem diversos estudos com ácidos minerais em um sistema homogêneo, como ácido clorídrico ( $HCl$ ),<sup>35,36,37</sup> ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )<sup>35,36</sup> e ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).<sup>35,36</sup> Porém, o uso de sistemas homogêneos implicam em uma série de problemas, como corrosão do reator, dificuldade de separação e reutilização,<sup>38</sup> além de serem pouco amigáveis com o meio ambiente. Por outro lado, reações que utilizam catalisadores heterogêneos, especialmente sólidos, costumam ter resultados bem melhores quando se trata dos problemas anteriores. Além disso, é comum apresentarem valores de seletividades maiores, porém com conversões menores, geralmente de 30 a 60%, além de necessitarem de tempos maiores de reação.<sup>38,39</sup>

O solvente é extremamente importante no processo reacional. Mais uma vez, é um desafio realizar a reação com rendimentos consideráveis em meio aquoso,<sup>16,39</sup> por isso a literatura está repleta de estudos que utilizam solventes orgânicos, como dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, ácido acético, metanol, entre vários outros.<sup>20</sup> O mais comum são processos com DMSO e metilisobutilcetona (MIBK):<sup>21,16,38,39,40</sup>

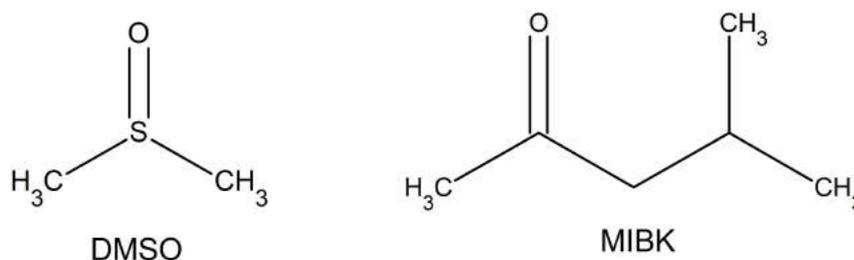


Figura 11: Estrutura molecular dos solventes orgânicos dimetilsulfóxido (DMSO) e metilisobutilcetona (MIBK).

Reações em meio aquoso possuem baixas seletividades e baixos rendimentos especialmente por causa da reidratação favorável do 5-hidroxi metilfurfural, levando ao ácido levulínico,<sup>16</sup> responsável pela redução da seletividade conforme representado na figura 12:

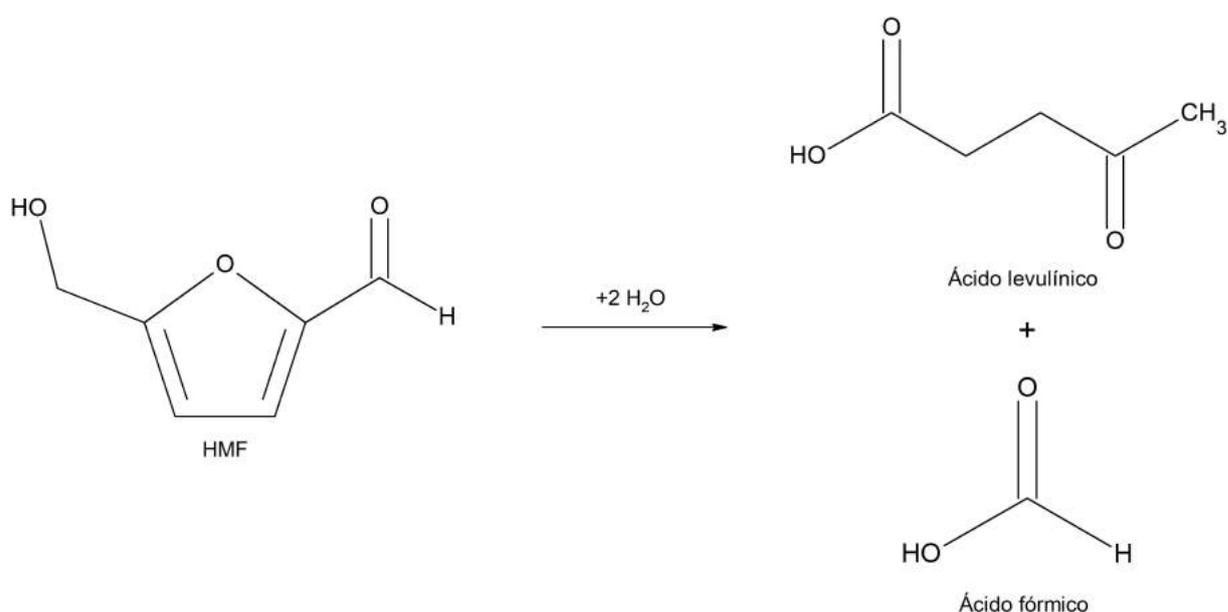


Figura 12: Reação consecutiva que diminui a concentração final de HMF.<sup>20,41</sup>

Apesar disso, não há dúvidas de que o processo mais sustentável e menos prejudicial ao meio ambiente é o que utiliza água como solvente.<sup>16</sup> Em um estudo sistemático de solventes clássicos e alguns não tão usuais feito por Denis Prat *et al.*, tanto o MIBK quanto o DMSO apresentaram problemas; o MIBK particularmente no quesito segurança, enquanto o DMSO no quesito ambiental. O primeiro foi encaixado em uma categoria intermediária entre o aceito (ou recomendável) e o problemático, enquanto o último na classe problemático.<sup>42</sup>

O uso do MIBK, apesar de um pouco mais aceitável, implica em um detalhe importante para o processo: sua estrutura predominantemente apolar (figura 11) faz com que o mesmo seja imiscível em outros solventes polares, como a água, e incapaz de solubilizar a frutose. Ou seja, seria necessário pelo menos um pequeno volume de água para solubilizar o reagente, e isso geraria um sistema bifásico (já que o MIBK é imiscível com a água). Isto costuma ser uma dificuldade a mais quando se pretende implementar o sistema em nível industrial, uma vez que seria necessário abastecer o processo com algumas separações físicas adicionais (como uma extração, comum em sistemas bifásicos). Entretanto, é necessário destacar que tais separações são praticamente inevitáveis face à complexidade da reação, sendo necessário um estudo detalhado da viabilidade econômica e ambiental das opções de processo para uma eventual aplicação industrial.

Uma vez elucidada as particularidades da reação e das substâncias envolvidas, será

introduzida neste momento a base teórica dos catalisadores utilizados no decorrer do trabalho.

## 1.5 Zeólitas

A descoberta das zeólitas foi feita em 1756 pelo mineralogista sueco Axel F. Cronstedt. O mesmo observou uma propriedade curiosa em um certo tipo de minerais naturais: os mesmos, quando aquecidos, saltitavam conforme a água evaporava. Tendo em vista tal característica única (não era observada em outros minerais), Cronstedt construiu o termo zeólita, que possui origem grega (*zein* = ferver + *lithos* = pedra), ou, de forma mais simples, "pedra que ferve".<sup>43, 44, 45</sup>

As zeólitas representam uma família de minerais naturais e sintéticos; exemplos de zeólitas comuns na literatura são a faujasita, mordenita, ferrierita, erionita, chabazita, entre tantas outras. Atualmente, as zeólitas são de grande interesse na área da catálise; apesar disso, as de origem natural têm aplicações bem limitadas, devido à razões relatadas por Weitkamp (2000):<sup>46, 44</sup>

*i*) Inevitavelmente conterão impurezas indesejadas, uma vez que foram desenvolvidas em meios naturais.

*ii*) Não apresentarão uniformidade, uma vez que suas propriedades e composição química irão variar de um depósito para outro e até de um nível para outro dentro do mesmo depósito.

*iii*) Não terão suas características e propriedades otimizadas para aplicações catalíticas.

Portanto, foi com o desenvolvimento de tecnologias para fabricar zeólitas sintéticas que as mesmas começaram a ter um importante papel na área da catálise, trabalho que foi impulsionado principalmente a partir da segunda metade do século XX. Um evento de muita relevância foi a incorporação, em 1962, de zeólitas faujasitas no processo industrial de craqueamento catalítico fluidizado (do inglês *fluid catalytic cracking*, ou simplesmente FCC) proveniente do petróleo, um dos procedimentos catalíticos mais importantes do mundo. Com isso, a gasolina, que é um dos produtos da FCC, passou a ser produzida com um rendimento muito maior.<sup>46</sup> Um exemplo de zeólita faujasita é a Y, que será utilizada como um dos catalisadores neste trabalho.

Apesar do termo "zeólita" englobar uma grande quantidade de materiais, os mesmos apresentam algumas características em comum. São minerais de estrutura extremamente ordenada, constituídos de esqueletos cristalinos formados pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , onde  $T$  quase sempre é Silício ( $Si$ ) ou Alumínio ( $Al$ ). Por isso, uma grande parte das zeólitas podem ser consideradas aluminossilicatos. Apesar disso, no lugar do  $Si$  ou  $Al$  podem estar átomos de Boro ( $B$ ), Gálio ( $Ga$ ), Ferro ( $Fe$ ), Fósforo ( $P$ ), entre vários outros. Os tetraedros estão unidos entre si através de átomos de Oxigênio em comum, e a estrutura apresenta um alto volume intracristalino (área superficial interna muito maior que a externa), constituída de canais e cavidades de dimensões moleculares. Isto significa que a transferência de massa através da zeólita é limitada ao diâmetro do poro, por tal motivo as zeólitas são chamadas muitas vezes de *peneiras moleculares*.<sup>44</sup> Para visualização, as figuras 13 e 14 mostram estruturas da Mordenita, repare na quantidade de "espaços vazios" por onde moléculas e átomos com tamanhos menores que o diâmetro de poro podem se deslocar.

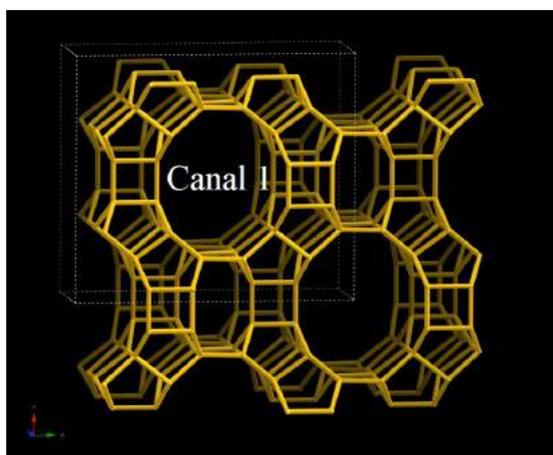


Figura 13: Estrutura tridimensional da zeólita mordenita. Adaptado de [47].

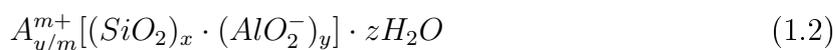


Figura 14: Canal 1 indicado na figura 13 visto ao longo do eixo z, mostrando a cavidade em sua extensão. Reproduzido de [47].

No espaço intracristalino da zeólita (figuras 13 e 14) estarão presentes moléculas de água, cátions de compensação (que serão explicados mais adiante) e demais adsorbatos, geralmente passíveis de troca ou retirada. A estrutura zeolítica pode ser interrompida por grupos  $-OH$  (oxigênio que não pode ser compartilhado com outro grupo tetraédrico) e átomos de Flúor ( $F$ , que faz apenas uma ligação).<sup>43</sup>

As zeólitas podem ser representadas por fórmulas que indicam a sua composição

química. No geral, segue o seguinte modelo:<sup>46</sup>



É importante destacar que o átomo de Oxigênio sempre terá número de oxidação (*nox*) -2 na estrutura zeolítica, enquanto o *Si* e o *Al* +4 e +3, respectivamente. Isto significa que a unidade *SiO*<sub>2</sub> terá carga nula (+4 + 2 × (-2) = 0), porém o *AlO*<sub>2</sub> terá carga -1 (+3 + 2 × (-2) = -1). Por isso, estarão presentes os chamados cátions de compensação, que são íons carregados positivamente que estarão juntos à rede tornando a estrutura com carga global nula; exemplos comuns de cátions de compensação são o *Na*<sup>+</sup>, *NH*<sub>4</sub><sup>+</sup> e *H*<sup>+</sup>. Como já explicado, o cátion de compensação pode ser liberado, então caso o mesmo seja um próton *H*<sup>+</sup> a zeólita apresentará uma maior acidez de Brønsted, uma vez que pode "doar" prótons ao meio.

Outro ponto importante da equação 1.2 é que as unidades foram representadas com *Si* e *Al*. Como já explicado, apesar destas serem as mais comuns, os tetraedros da rede podem ter como átomo na posição tetraédrica o Boro (*B*), Gálio (*Ga*), Ferro (*Fe*), Fósforo (*P*), entre vários outros, o que gerariam unidades *BO*<sub>2</sub>, *GaO*<sub>2</sub>, *FeO*<sub>2</sub>, *PO*<sub>2</sub>, respectivamente.

A razão *x/y* (fórmula 1.2) é um valor muito relevante quando se trata de zeólitas. Significa a razão Silício/Alumínio, que pode alterar totalmente as propriedades do material, especialmente a acidez e a resistência térmica. Segundo a regra de Lowenstein, dois tetraedros consecutivos com o Alumínio como átomo central não são permitidos, ou seja, a situação *Al – O – Al* é proibida. Tendo isso em vista, a razão Silício/Alumínio é sempre maior ou igual à unidade, isto é,  $n_{Si}/n_{Al} \geq 1$ .<sup>46</sup> Muitas vezes, o valor Silício/Alumínio é exprimido em termo da razão Sílica/Alumina, que é bem semelhante, porém representa a razão entre as unidades de óxidos de Silício (*SiO*<sub>2</sub>) e de Alumínio (*Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>). Pela estequiometria, a razão molar Silício/Alumínio é a metade da razão molar Sílica/Alumina (alumina possui 2 átomos de Alumínio em sua composição).

Atualmente, as zeólitas conhecidas são identificadas por códigos, especificamente três letras maiúsculas, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA-SC). Por exemplo, a zeólita mordenita (ilustrada nas figuras 13 e 14) possui identificação "MOR".<sup>43</sup>

Como já explicado, as zeólitas sempre conterão cátions juntos à superfície zeolítica.

Tais íons são perfeitamente passíveis de troca e isso ocorre livremente, sendo a única restrição o balanço de carga, isto é, um cátion  $Ca^{2+}$  pode ser trocado por dois cátions  $Na^+$  (e vice-versa), na mesma posição e diferindo apenas a natureza do cátion. Este processo pode ser feito com uma simples lavagem, inclusive, o perfil catiônico de uma zeólita natural é consequência direta do ambiente na qual esteve, tamanha a sua capacidade de troca iônica.<sup>43</sup>

As zeólitas também são classificadas de acordo com o tamanho de poro. O número de átomos de oxigênio que formam a cavidade é determinante para isso, conforme tabela 1:

Tabela 1: Classificação dos poros das zeólitas de acordo com seu respectivo diâmetro. Adaptado de [44].

Zeólita	Átomos de Oxigênio	Diâmetro de poro (Å)
Poro extragrande	18	$9 < \theta$
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$
Poro médio	10	$5 < \theta < 6$
Poro pequeno	8	$3 < \theta < 5$

As zeólitas Y e BEA, que serão testadas como catalisadores neste projeto, possuem poros considerados grandes. Enquanto a ZSM-5 possui poros menores, que se encaixam na categoria média da tabela 1.<sup>44</sup>

As zeólitas, apesar de apresentarem diversas composições e diferentes tipos de síntese, possuem características e propriedades gerais que geralmente estão contidas em um certo intervalo, como pode-se visualizar na tabela 2:

Tabela 2: Características gerais das zeólitas. Adaptado de [44].

Diâmetro de poro	2 a 12 Å
Diâmetro das cavidades	6 a 12 Å
Capacidade de troca catiônica	0 a 650 meq/100 g
Capacidade de adsorção	$< 0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$
Estabilidade térmica	Desde 200 °C até mais de 1000 °C

Dadas as características das zeólitas, especialmente sua acidez considerável, alta área superficial, diâmetro de poros regulares (o que ajuda a obter uma alta seletividade geométrica), além da estabilidade química e térmica, as mesmas são muito utilizadas na área da catálise, seja como o próprio catalisador ou como suporte para o mesmo.

### 1.5.1 Zeólita Y

A zeólita Y pode ser considerada irmã da zeólita X, já que ambas possuem a mesma estrutura zeolítica. A principal diferença está na razão Silício/Alumínio, uma vez que a X apresenta este parâmetro entre a unidade e 1,5, enquanto a Y possui valores superiores ( $n_{Si}/n_{Al} \geq 1,5$ ).<sup>44</sup> Pertence ao sistema cúbico, com parâmetros de cela equivalentes à 24,3450 Å.<sup>47</sup> Sua estrutura pode ser visualizada nas figuras 15 e 16, e a mesma é identificada por FAU no código da IZA-SC.

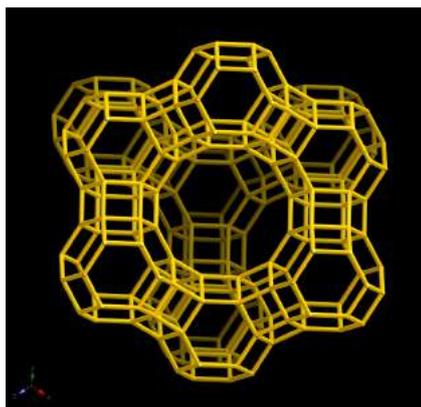


Figura 15: Estrutura tridimensional da zeólita Y. Esta conformação é idêntica à da zeólita X, como mencionado. Reproduzido de [47].

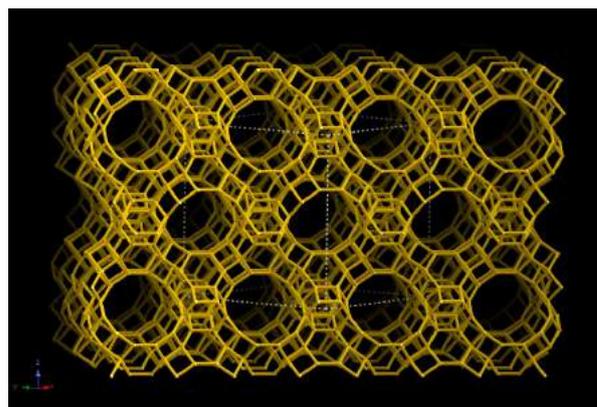


Figura 16: Estrutura da zeólita Y vista ao longo de [110], onde pode-se observar a configuração dos canais e cavidades. Reproduzido de [47].

### 1.5.2 Zeólita BEA

A zeólita BEA é identificada por \*BEA, o asterisco indica que existe uma desordem estrutural, ou seja, nenhum material ordenado jamais foi sintetizado com *exatamente* a estrutura da zeólita \*BEA, sempre existindo ao menos um "desarranjo parcial", neste caso manifestado por um rotação randômica durante a síntese de uma camada em relação à anterior.<sup>47,48</sup> A zeólita \*BEA pertence ao sistema tetragonal, sendo que os parâmetros de cela são de 90° para todos os ângulos, enquanto a dimensão dos lados a, b e c são de

12,6320 Å, 12,6320 Å e 26,1860 Å, respectivamente.<sup>47</sup> Sua estrutura está representada nas figuras 17 e 18.

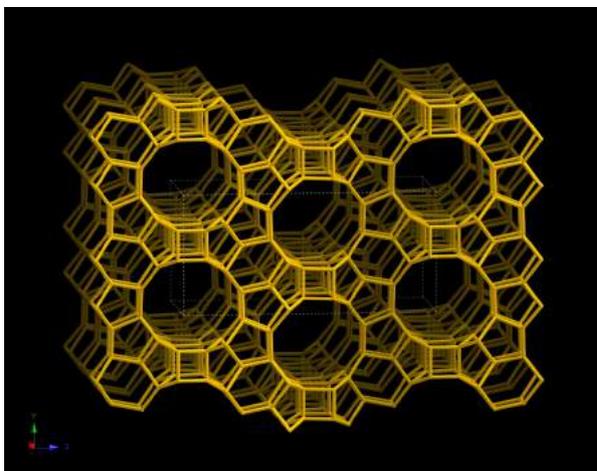


Figura 17: Estrutura tridimensional da zeólita \*BEA vista ao longo do eixo [100]. Reproduzido de [47].

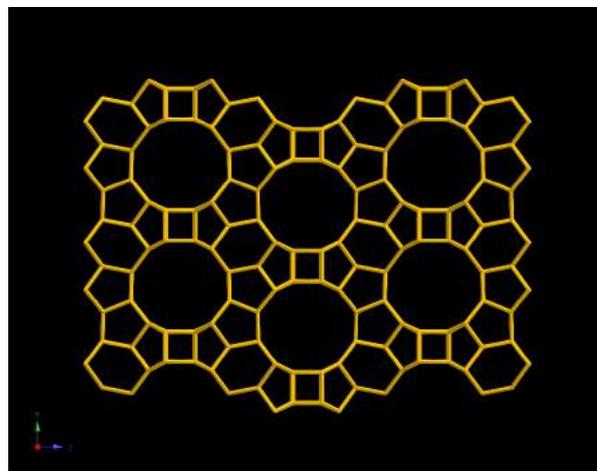


Figura 18: Zeólita \*BEA vista perpendicularmente à cavidade de 12 átomos. Reproduzido de [47].

### 1.5.3 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 possui alta razão Silício/Alumínio, que varia de 15 até infinito (caso em que o Alumínio não está presente). Identificada pelo código MFI, sua cela unitária possui simetria ortorrômbica, isto é, ângulos equivalentes e iguais a  $90^\circ$ , além de dimensões das arestas diferentes entre si, a saber, 20,0900 Å, 19,7380 Å e 13,1420 Å para as arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente.<sup>47</sup> Sua estrutura pode ser visualizada nas figuras 19 e 20.

Assim como existem os aluminossilicatos com estrutura ordenada, conforme foi até aqui discutido, encontram-se também sólidos constituídos de Silício, Alumínio e Oxigênio, assim como as zeólitas, porém na forma amorfa (ausência de ordem estrutural a longo alcance). No caso, trata-se da Sílica-Alumina, catalisador que também será utilizado no decorrer do trabalho, identificado por  $SiO_2 - Al_2O_3$ .

A Sílica-Alumina possui uma fase mista de Sílica e Alumina, além de *clusters* de Alumínio e zonas de Sílica puras. A distribuição das fases é totalmente dependente do método de preparação e da razão Sílica/Alumina. Pelo fato do material possuir um bom grau de homogeneidade, a Sílica-Alumina pode ser considerada um óxido misto. Neste caso, surgem sítios fortes, como na zeólita, que dependem muito da preparação,

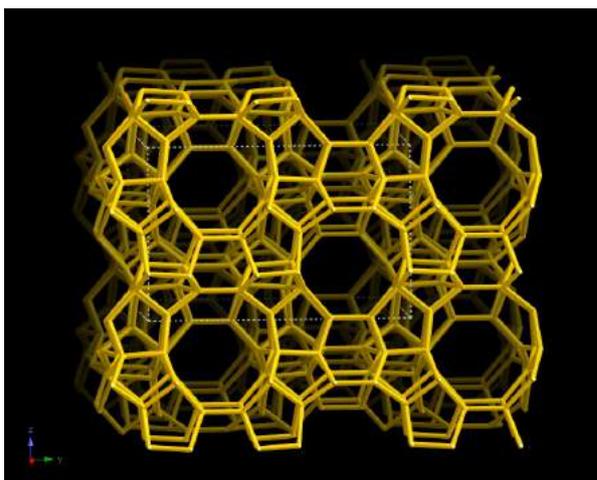


Figura 19: Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 vista ao longo do eixo [100]. Reproduzido de [47].

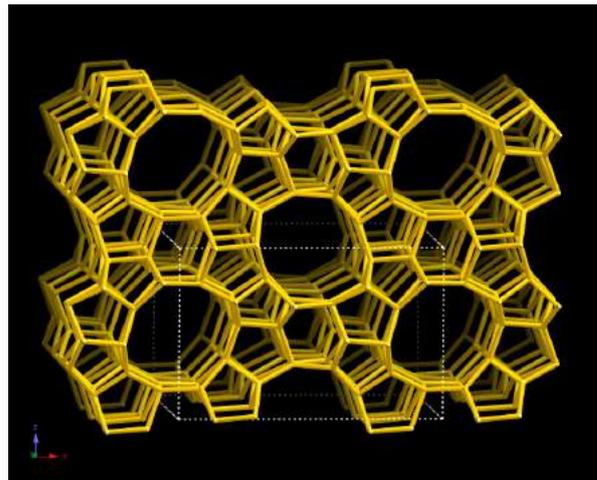


Figura 20: Zeólita ZSM-5 vista ao longo do eixo [010]. Sua maior cavidade observada acima é composta por 10 átomos. Reproduzido de [47].

especialmente do quão homogêneo foi a inserção do Alumínio na Sílica. A acidez da  $SiO_2 - Al_2O_3$  é associada aos grupos hidroxila ( $-OH$ ) presentes em sua superfície, que variam no quesito força ácida dependendo de sua natureza e ambiente químico.<sup>49</sup>

Apesar da Sílica-Alumina possuir alguns sítios ácidos bem fortes, estes não são muito favoráveis para a catálise de reações, uma vez que a baixa taxa de dessorção em tais pontos costumam retardar a liberação do produto desejado da superfície. Por isso, os sítios ácidos fracos são mais interessantes, uma vez que possuem a força suficiente para a catálise da reação e uma taxa de dessorção maior. É importante destacar que a atividade ácida da  $SiO_2 - Al_2O_3$  é associada tanto a sítios de Lewis quanto de Brønsted.<sup>50</sup>

## 1.6 Óxidos de Nióbio

Os materiais compostos de Nióbio têm atraído grande interesse, especialmente na área da catálise heterogênea, sendo utilizados como catalisadores propriamente dito, ou adicionado em pequenas quantidades aos mesmos. O elemento Nióbio (do inglês Niobium, Nb) tem seu nome relacionado à figura mitológica Niobe, filha de Tântalo, e foi descoberto no início do século XIX (precisamente no ano 1801) por Hatchett em um minério enviado da Inglaterra para *Massachusetts*.<sup>51</sup>

O principal produtor e exportador de Nióbio no mundo é o Brasil, de forma majori-

tária, possuindo mais de 90% das reservas mundiais exploráveis.<sup>52</sup> O nióbio é geralmente encontrado na natureza na forma de óxidos, e usualmente Tântalo também mostra-se presente no minério. Quando em estado muito puro, o Nióbio apresenta-se como um sólido macio e dúctil, porém impurezas vão tornando-o mais duro.<sup>51</sup>

Com número atômico e de massa equivalente a 41 e 92,9064, respectivamente, o Nióbio pode possuir estados de oxidação (*nox*) de +5 até -1, porém o mais estável é o +5.<sup>51</sup> No sistema Nióbio-Oxigênio, são encontrados quatro principais valores de *nox*: 0, +2, +4 e +5. Os mesmos estão associados à diferentes fases metálicas, a saber, *Nb*, *NbO*, *NbO<sub>2</sub>* e *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, respectivamente.<sup>53</sup> A figura 21 ilustra as principais formas do Nióbio metálico em função da concentração de oxigênio.

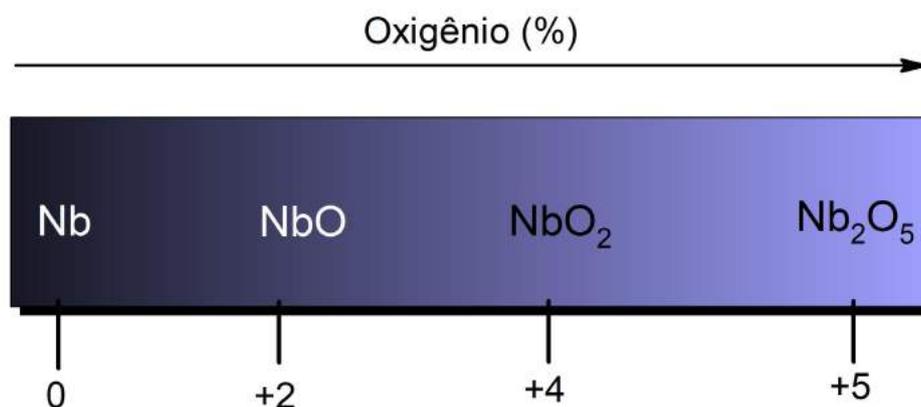


Figura 21: Diferentes formas do Nióbio e seus óxidos.<sup>53</sup>

Apesar de óxidos de Nióbio já serem vastamente utilizados, a compreensão e descrição destes sistemas ainda é insuficiente, inclusive diversos trabalhos apresentam informações discordantes ou incoerentes,<sup>53</sup> o que fornece apenas uma ideia do quão complexo são os óxidos de Nióbio. Grande parte desta complexidade provém do fato de tais materiais possuírem diversas fases, estequiométricas e não estequiométricas, com algumas delas se manifestando através de diferentes polimorfos. Além disso, muitas fases são muito similares, o que dificulta também a identificação e proporção de uma fase para outra. Por fim, é importante destacar que as propriedades físico-químicas do óxido de Nióbio são altamente dependentes da(s) fase(s) presente(s) e dos polimorfos.<sup>53</sup>

O trabalho aqui apresentado não lidou com todas as fases descritas na figura 21, apenas com uma forma do pentóxido de Nióbio (*Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*). Portanto, as informações daqui em diante neste tópico serão focadas no mesmo, que é o mais estudado devido às suas

muitas aplicações na área da catálise.<sup>48</sup> Em vista da já mencionada complexidade de elucidação cristalográfica dos óxidos de nióbio, a construção de um diagrama de fases é uma tarefa extremamente difícil, porém podem ser encontrados algumas tentativas na literatura, como a ilustrada a seguir, que trata apenas do pentóxido de Nióbio.

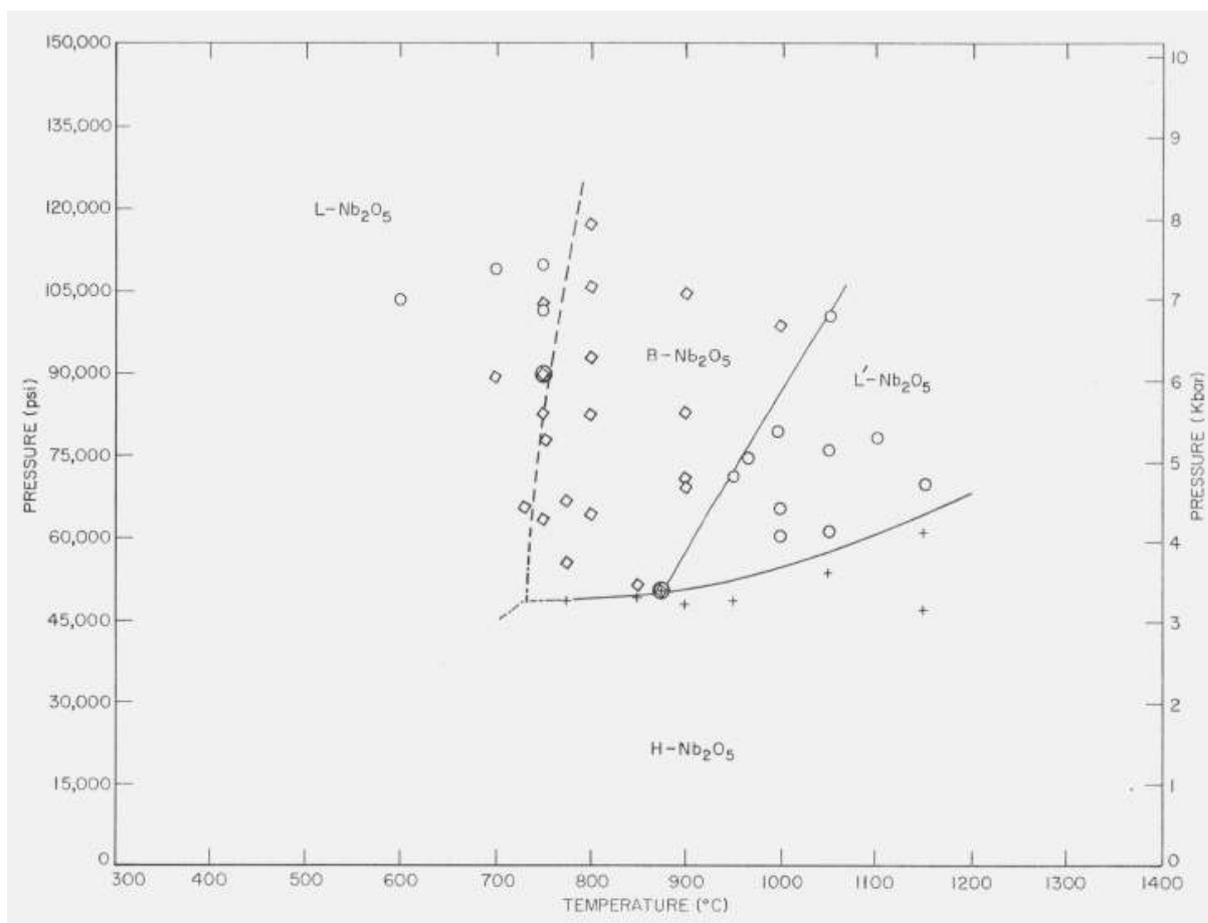


Figura 22: Diagrama de fases do pentóxido de Nióbio. No eixo das ordenadas, está descrita a pressão (em unidade de psi à esquerda e kbar à direita), enquanto no eixo das abscissas, encontra-se a temperatura, em °C. Reprodução: [54]

De modo geral, as estruturas do  $Nb_2O_5$  são constituídas de octaedros com o átomo de Nióbio na posição central ( $NbO_6$ ), podendo ser mais ou menos distorcidos de acordo com o tipo de ligação entre os octaedros. As unidades octaédricas então conectadas entre si através dos vértices ou arestas.<sup>53,48</sup> No entanto, espécies com número de coordenação diferente (como  $NbO_7$  e  $NbO_8$ ) também podem ser encontradas. Estas diferentes unidades podem ser distinguidas por meio de espectroscopia Raman, uma vez que apresentam bandas de absorção em números de onda diferenciados, a saber, as espécies  $NbO_7$  e  $NbO_8$  costumam manifestar-se na faixa de 500 a 700  $cm^{-1}$ , enquanto a forma octaédrica entre

850 e 1000  $cm^{-1}$ .<sup>51</sup>

O  $Nb_2O_5$  pode apresentar-se de diferentes formas e arranjos, que são identificadas por letras. Os mesmos são descritos na tabela 3.

Tabela 3: Fases do pentóxido de Nióbio, além de seus respectivos sistemas cristalinos e grupos pontuais.<sup>53</sup>

Fase	Sistema Cristalino	Grupo pontual
T- $Nb_2O_5$	Ortorrômbico	$D_{2h}^9$
B- $Nb_2O_5$	Monoclínico	$C_{2h}^6$
H- $Nb_2O_5$	Monoclínico	$C_{2h}^1$
N- $Nb_2O_5$	Monoclínico	$C_{2h}^3$
Z- $Nb_2O_5$	Monoclínico	$C_2^1$
R- $Nb_2O_5$	Monoclínico	$C_{2h}^3$
M- $Nb_2O_5$	Tetragonal	$D_{4h}^{17}$
P- $Nb_2O_5$	Tetragonal	$D_4^{10}$
TT- $Nb_2O_5$	Pseudo-hexagonal ou monoclínico	–

As formas polimórficas presentes no pentóxido de Nióbio são altamente dependentes da temperatura, podendo haver conversão entre as mesmas. A figura 23 ilustra este fenômeno partindo-se de uma amostra amorfa.

Destaca-se que a definição da forma cristalográfica do pentóxido de Nióbio não é o foco do trabalho, uma vez que o tratamento térmico utilizado no material não foi suficiente para conduzir a formação de estruturas ordenadas, predominando a forma amorfa.

O  $Nb_2O_5$  é um semicondutor com vastas aplicações tecnológicas. Suas propriedades permitem seu uso como adsorvente, sensor de gases, células solares e em componente eletrocromicos. Do ponto de vista da catálise, o mesmo é frequentemente utilizado como fase ativa ou como suporte, sendo muito empregado como catalisador em reações como esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação, mostrando-se extremamente versátil. O pentóxido de Nióbio pode ainda melhorar a atividade catalítica e prolongar o tempo de vida de um catalisador quando adicionado em pequenas quantidades.<sup>52</sup>

Quando o pentóxido de Nióbio encontra-se hidratado, o mesmo recebe o nome de ácido nióbico ( $Nb_2O_5.nH_2O$ ). Este, particularmente, foi o utilizado como catalisador neste

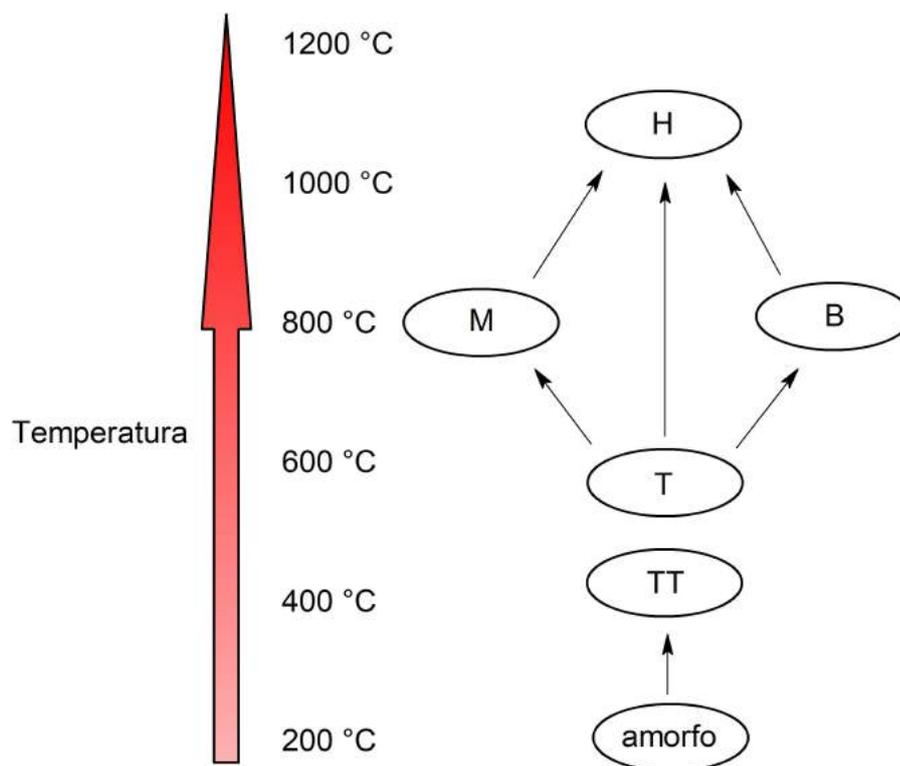


Figura 23: Representação da conversão entre formas polimórficas conforme eleva-se a temperatura.<sup>51</sup>

trabalho. O mesmo é obtido como um precipitado branco quando complexos solúveis de Nióbio são hidrolisados ou quando uma solução de niobato é acidificada.<sup>51</sup>

Após secagem do pentóxido de Nióbio hidratado ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), o mesmo possui estrutura muito similar ao  $Nb_2O_5$  amorfo, possuindo os sítios  $NbO_6$ ,  $NbO_7$  e  $NbO_8$  levemente distorcidos. O ácido nióbico possui força ácida muito elevada, constituída tanto de sítios de Brønsted como de Lewis,<sup>51</sup> estes últimos aumentam de concentração conforme eleva-se a temperatura de tratamento até 300 °C (após isso começa a haver redução da quantidade dos sítios de Lewis).<sup>55</sup> Por outro lado, os sítios de Brønsted costumam apresentar maior abundância por volta de 100 °C, e a partir daí observa-se significativa redução conforme eleva-se a temperatura.<sup>51,55</sup>

No caso de impregnação<sup>i</sup>, o  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  permanecerá ligado ao suporte e ativo na reação mesmo na presença de água (que muitas vezes lixivia a fase suportada), sendo uma opção interessante quando moléculas de água participam diretamente do processo, o que configura uma grande vantagem.<sup>51</sup>

<sup>i</sup>Processo no qual uma substância ou composto é dispersada sobre uma matriz (suporte), proporcionando uma maior eficiência catalítica.

## 1.7 Ácido fosfotúngstico (HPW)

O ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , HPW) faz parte da família dos polioxometalatos (POMs), que designam uma ampla e variada classe de compostos inorgânicos. Os POMs possuem uma elevada versatilidade eletrônica e estrutural, e seu estudo é abrangido nas mais diversas áreas, como a catálise, ciência dos materiais, biologia, medicina, dentre outros.<sup>56</sup> Os mesmos manifestam-se de diversos tamanhos, formas e composições, podendo ser desde pequenas espécies como  $Mo_6O_{19}^{2-}$  até outras como  $H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}^{48-}$ .<sup>57</sup>

Os polioxometalatos são combinações entre oxigênios e metais de transição localizados em períodos de menor número (5 e 6, principalmente, como Vanádio, Nióbio, Tântalo, Molibdênio, Tungstênio) em seus estados de oxidação mais altos, além de um heteroátomo, que pode ser Boro, Silício, Germânio, Fósforo, entre outros.<sup>56,57</sup> No caso específico do HPW, o mesmo é formado por Tungstênio como metal de transição e fósforo como heteroátomo, com fórmula química  $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ .

Existem duas estruturas básicas de polioxometalatos que são mais populares em seu estudo, sendo elas a estrutura de Keggin, onde a relação heteroátomo (X)/metal de transição (M) é 1/12, e a de Dawson, onde X/M equivale a 2/18. Em 1933, Keggin determinou a estrutura (que mais tarde recebeu seu nome) do ânion  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  através de difratogramas de raios X. Basicamente, têm-se três octaedros de Tungstênio formando uma tríade (ou grupo trimetálico)  $W_3O_{13}$ . Quatro destes grupos organizam-se gerando uma cavidade tetraédrica para entrada de um heteroátomo na posição central, como representado na figura 24 a seguir.<sup>57</sup>

O ânion  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  citado anteriormente e elucidado por Keggin é denominado heteropoliânion. Este, quando associado estequiometricamente à três prótons  $H^+$ , forma o que chamamos de ácido fosfotúngstico, considerado o heteropoliácido mais forte dentre aqueles que possuem estrutura de Keggin. Porém, o mesmo apresenta alguns problemas em relação à catálise heterogênea, dentre eles destacam-se sua alta solubilidade em meio aquoso e baixa área superficial. Em vista disso, o HPW e demais heteropoliácidos são muitas vezes impregnados em suportes, que impedem sua solubilização e o dispersam por uma área superficial maior, dispondo ainda de sua elevada força ácida.<sup>58</sup>

Os prótons  $H^+$  passíveis de liberação (ionizáveis) não pertencem à estrutura de Keggin propriamente dita, e encontram-se entre diferentes heteropoliânions, como pode ser

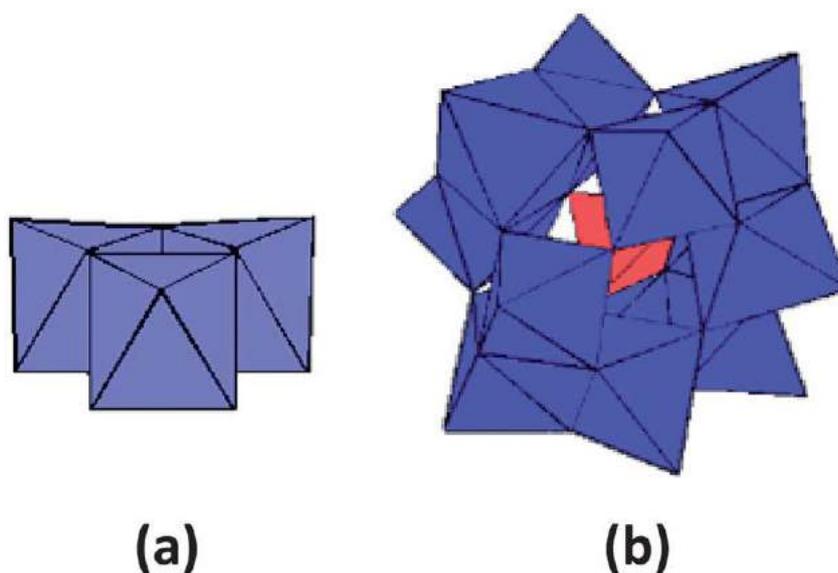


Figura 24: Representação da tríade (a) e da estrutura de Keggin (b). Reproduzido de [57].

observado na figura 25, que ilustra diferentes ambientes químicos que podem liberar prótons e acidificar o meio.<sup>59</sup>

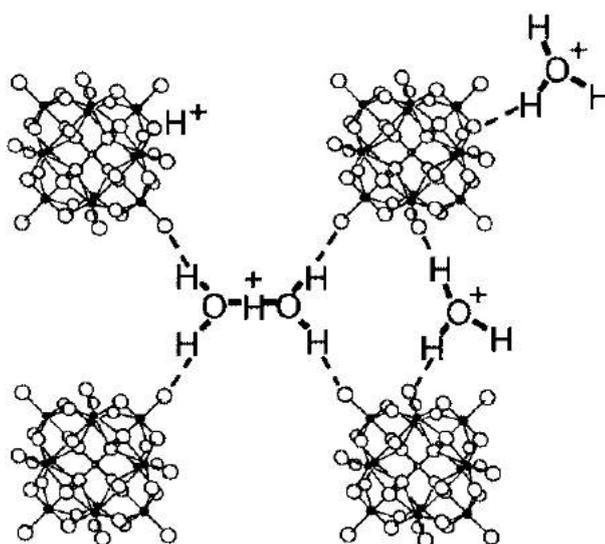


Figura 25: Representação de prótons ionizáveis entre os ânions de Keggin. Adaptado de [59].

Basicamente, os prótons ionizáveis apresentam-se de três formas distintas, conforme Misono (2001) descreve:<sup>59</sup>

- i)* Prótons ligados ao ânion de Keggin propriamente dito.
- ii)* Íon  $H_3O^+$  (hidrônio) ou moléculas de água interagindo fortemente com o  $H^+$

---

ligadas a um ou mais ânions de Keggin.

*iii)* Dímero do íon hidrônio ( $H_5O_2^+$ ) interagindo com ânions de Keggin.

# Capítulo 2

## Materiais e Metodologia

### 2.1 Principais materiais utilizados

Zeólita BEA (código CP814E) procedente da *Zeolyst International*; lote nº 2493-65; amônio ( $NH_4^+$ ) como cátion de compensação; razão molar Sílica/Alumina ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) 25, isto é, razão molar Silício/Alumínio 12,5.

Zeólita Y (código CBV 300) procedente da *Zeolyst International*; lote nº 300004000809; amônio ( $NH_4^+$ ) como cátion de compensação; razão molar Sílica/Alumina ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) 5,1, isto é, razão molar Silício/Alumínio 2,55.

Zeólita ZSM-5 (código CBV 2314) procedente da *Zeolyst International*; amônio ( $NH_4^+$ ) como cátion de compensação; razão molar Sílica/Alumina ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) 23, isto é, razão molar Silício/Alumínio 11,5; percentual mássico de  $Na_2O$  igual a 0,05%.

Sílica-alumina ( $SiO_2 - Al_2O_3$ ) amorfa procedente da *Sigma Aldrich*; grau 135; lote nº 08305MI; razão molar Sílica/Alumina 12,4, isto é, razão molar Silício/Alumínio 6,2.

Pentóxido de Nióbio hidratado ( $Nb_2O_5.nH_2O$ ) procedente da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração); 80,1% de pentóxido de Nióbio e o restante (19,9%) de água.

Ácido fosfotúngstico hidratado ( $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$ ) procedente da *Sigma Aldrich*; pureza 99,9%.

Nitrato de Cobre (II) hidratado ( $Cu(NO_3).xH_2O$ ) procedente da *Sigma Aldrich*; pureza 98%.

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) procedente da *Merck*; pureza 98%.

Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) procedente da *Vetec*; pureza 98%.

Frutose ( $C_6H_{12}O_6$ ) procedente da Neon Comercial; pureza 98%.

5-hidroxiacetilfurfural ( $C_6H_6O_3$ ) procedente da *Sigma Aldrich*; pureza 99%.

## 2.2 Preparo dos catalisadores

Repare que todas as zeólitas mencionadas no tópico 2.1 estão na forma amoniacal, ou seja, com o íon amônio como cátion de compensação. Para que as mesmas apresentem acidez se Brønsted significativa, é necessário convertê-las à forma protônica (com o íon  $H^+$  como cátion de compensação). Para isso, todas as zeólitas passaram por um processo de calcinação, isto é, um tratamento térmico que visa a eliminação de compostos indesejados e, principalmente, a decomposição térmica do íon amônio formando amônia ( $NH_3$ , liberada na forma de gás), restando apenas o próton  $H^+$  (forma protônica) na rede zeolítica, de acordo com a reação:



Este processo foi feito sob temperatura de 550 °C, durante 8 horas em forno Mufla (modelo EDG 3000) sob condições de ar ambiente. O mesmo foi feito com a Sílica-Alumina. O pentóxido de Nióbio hidratado foi submetido à um procedimento mais brando, uma vez que temperaturas excessivamente altas podem levar à formação de uma forma cristalina, o que não é o objetivo até o momento. No caso, o  $Nb_2O_5$  foi deixado à 100 °C por apenas 1 hora, também em um forno Mufla sob condições de ar ambiente, com o objetivo de secar o material e eliminar qualquer resíduo volátil.

Feito o pré-tratamento de tais catalisadores sólidos, os mesmos poderiam ser diretamente testados nas reações (o que será detalhado na seção 2.5) ou modificados com o objetivo de aprimorar sua atividade catalítica.

### 2.2.1 Modificações no pentóxido de nióbio

Duas modificações serão apresentadas no decorrer do trabalho, ambas no ácido nióbio comercial (CBMM). As duas tratam-se de impregnações, realizadas de modo incipiente, ou seja, com o menor volume de solvente possível.

Na síntese do pentóxido de Nióbio impregnado com óxido de Cobre, foi utilizado a síntese semelhante à descrita em [60], com algumas alterações. O método consiste basicamente em realizar as seguintes etapas:

*i)* Inicialmente, é necessário definir quanto de Cobre pretende-se impregnar. No caso, o valor escolhido é de 20% m/m, isto é, deseja-se obter um catalisador em que 20% da massa do mesmo consiste apenas de óxido de cobre ( $CuO$ ). O cálculo pode ser feito segundo a seguinte fórmula:

$$\frac{m_{CuO}}{m_{CuO} + m_{Nb_2O_5.nH_2O}} \times 100\% = 20\% \quad (2.1)$$

Onde  $m_{CuO}$  e  $m_{Nb_2O_5.nH_2O}$  são a massa do óxido de cobre e do ácido nióbio, respectivamente. Ou seja, partindo-se de 1 g do pentóxido de nióbio hidratado antes da impregnação, o catalisador final deve conter 0,25 g de  $CuO$ . Com base nisso, calcula-se a quantidade do precursor ( $Cu(NO_3).xH_2O$ ) que fornece a quantidade em mols de Cobre presentes na 0,25 g de  $CuO$  desejada, lembrando que a relação estequiométrica é de "1 para 1".

*ii)* Dissolver a quantidade calculada anteriormente do precursor Nitrato de Cobre(II) em uma certa quantidade de água deionizada, obtida através de um sistema milli-Q. Este volume de solvente é determinado a partir do volume de poro do ácido nióbio (informação fornecida pela análise textural, descrita no item 2.3.3, que representa o volume total interno de um material por grama do mesmo), que permite calcular o menor volume possível de solvente (água deionizada) para preencher os poros (ou simplesmente preencher todo o volume interno) do suporte para a impregnação, que no caso é o  $Nb_2O_5.nH_2O$ , conforme a seguinte fórmula:

$$V_{solvente}(cm^3 \text{ ou } mL) = m_{Nb_2O_5.nH_2O}(g) \times V_{poro}(cm^3/g) \quad (2.2)$$

Onde  $V_{poro}$  é o volume de poro e  $V_{solvente}$  é a quantidade de água deionizada (em mL) que será usada para dissolver o Nitrato de Cobre(II).

*iii)* Gotejar a solução com o precursor do Cobre sobre o ácido nióbio sob ação de ultrassom e mistura mecânica com auxílio de espátula, o que garante uma boa dispersão do Cobre sobre o suporte. O sólido foi então conduzido à estufa para secagem, onde permaneceu durante 12 horas a 110 °C aproximadamente.

*iv*) Calcinação do sólido à 400 °C por 5 horas em forno Mufla (EDG 3000), com o objetivo de consolidar e estabilizar o óxido de cobre na superfície, além de melhorar a dispersão do mesmo por difusão.

A impregnação com HPW no ácido nióbio seguiu um procedimento muito semelhante, porém, com algumas alterações pontuais, segundo o método descrito em [61] para impregnação de HPW nas zeólitas BEA e Y. O percentual mássico escolhido também foi de 20%, mas agora, obviamente, a massa medida não é mais de Nitrato de Cobre(II), e sim de HPW. O cálculo para a quantidade de solvente a ser utilizada foi idêntico ao da impregnação com Cobre, porém agora o solvente utilizado foi uma solução de ácido clorídrico com concentração 0,1 mol/L ao invés da água deionizada. O pH 1 é empregado para evitar a hidrólise do HPW.<sup>61</sup>

A solução de HPW também foi gotejada sob ação do ultrassom e movimentos da espátula. Porém, após isso, a realização da evaporação do solvente foi feita com auxílio de vácuo (Buchi Rotavapor RE120) à aproximadamente 80 °C, por 4 horas. Em seguida, a calcinação foi feita a 300 °C por mais 4 horas em forno Mufla, estabilizando o HPW na superfície. De forma simples, o processo pode ser resumido conforme a figura 26.

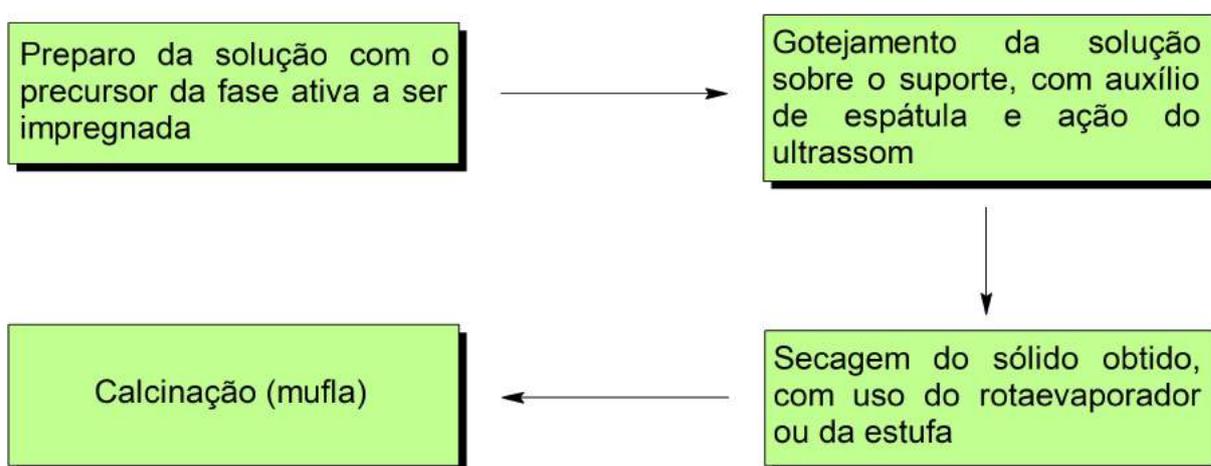


Figura 26: Procedimento geral das modificações propostas no pentóxido de Nióbio comercial.

## 2.3 Caracterização dos catalisadores

Diversas técnicas foram utilizadas para reunir informações acerca dos catalisadores e permitir uma melhor compreensão da estrutura e atuação catalítica dos mesmos. Neste

momento, relatar-se-á os detalhes dos equipamentos e preparo das amostras.

### 2.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os padrões de DRX (ou difratogramas) das amostras foram obtidos por meio de um difratômetro de pó *Bruker* (modelo D8 Focus,  $\theta$ - $2\theta$ ), com radiação proveniente de tubo de cobre ( $CuK\alpha = 0,15418\text{ nm}$ ), operando à tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de obtenção dos dados utilizada foi de 1 grau/minuto, com incremento de  $0,02^\circ$ . A faixa angular  $2\theta$  foi de  $5^\circ$  a  $50^\circ$  ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ).

As amostras foram maceradas e empacotadas sempre nos mesmos suportes (mesma profundidade e diâmetro), com uso de lâmina de vidro, tomando-se o cuidado de não girá-la a fim de não direcionar os grãos do material.

### 2.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Para obtenção dos espectros no infravermelho, foi-se utilizado o espectrômetro modelo *Nicolet 6700* da *Thermo Scientific* em modo Transmitância, com 256 varreduras e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução espectral. Para diluição das amostras, utilizou-se Brometo de Potássio (KBr, *Vetec*, pureza 99,9%) na proporção 1:100, ou seja, 1% de amostra, com posterior maceração e prensamento (prensa hidráulica Pike, 10 ton de pressão) à temperatura ambiente.

### 2.3.3 Análises texturais

A análise textural foi feita por meio da fisissorção de Nitrogênio molecular ( $N_2$ ) à temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , no equipamento ASAP (*Accelerated Surface and Porosimetry System*) 2020C da *Micromeritics*.

Antes da análise de adsorção propriamente dita, as amostras passaram por um processo de desgaseificação, para eliminação de qualquer substância volátil ou adsorvida no material. A desgaseificação ocorria sob vácuo e tomava de 6 a 24 horas para seu término. Utilizou-se entre 300 e 400 mg de material para obtenção dos dados.

### 2.3.4 Adsorção gasosa de piridina

A adsorção gasosa de piridina (molécula básica, com fórmula química  $C_5H_5N$ ) foi utilizada para revelar propriedades ácidas dos catalisadores. Cerca de 15 mg de amostra foram depositados em cada envoltório de alumínio (12 disponíveis) e inseridos em um tubo de vidro unido a um forno tubular da *Thermolyne*, modelo F21100. As amostras foram então aquecidas sob fluxo de Nitrogênio molecular a 300 °C durante uma hora, com o objetivo de eliminar qualquer molécula adsorvida, especialmente a água, uma vez que os sítios ácidos precisam estar livres para interagir com a piridina. Após isso, o sistema foi resfriado à 150 °C e as amostras foram colocadas em contato direto com fluxo de  $N_2$  gasoso que passou por piridina líquida, para que a mesma fosse adsorvida quimicamente aos sítios ácidos do catalisador, durante uma hora.

Por fim, o fluxo de piridina foi interrompido e, mais uma vez, passou-se Nitrogênio molecular por mais uma hora, com o objetivo de remover a piridina adsorvida fisicamente, ainda sob temperatura de 150 °C. Após o experimento de adsorção, a amostra foi submetida à espectroscopia no infravermelho (seção 2.3.2), porém agora na proporção de 10% em massa de Brometo de Potássio (KBr).

### 2.3.5 Microcalorimetria de adsorção de piridina

Outra forma de caracterização ácida do catalisador, esta técnica consiste em adsorver piridina na amostra e registrar o calor liberado, uma vez que a interação da molécula de piridina (base) com o sítio ácido do material é exotérmica.

A adsorção é feita em fase líquida, usando ciclo-hexano purificado por destilação. Em câmara de atmosfera inerte (preenchida com  $N_2$ ), 500 mg do catalisador foram suspensos em 25 mL de ciclo-hexano anidro em um frasco Dewar. Após isso, foram realizadas adições controladas de piridina à suspensão, com uso de uma bomba de seringa. Após cada adição, o calor liberado foi medido através de um calorímetro, modelo ISC 4300 da *Calorimetry Sciences Corporation*. Entre cada adição, esperou-se de quatro a cinco minutos, a fim do sistema atingir o equilíbrio.<sup>62</sup>

## 2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para identificar e quantificar o HMF e a frutose do meio utilizou-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, em equipamento da Shimadzu (*Prominence Modular HPLC*), provido dos detectores por arranjo de diodos (DAD, *Diode Array Detector*) SPD-M20A e por índice de refração (RID, *Refraction Index Detector*), além do amostrador automático SIL-20A e forno de coluna CTO-20A.

A coluna cromatográfica utilizada foi a Shim-Pack SCR-101H, da Shimadzu. É considerada uma coluna de exclusão iônica e emprega poliestireno sulfonado do tipo H como fase estacionária. Possui tamanho de partícula equivalente a 10  $\mu\text{m}$ , comprimento de 300 mm e diâmetro interno de 7,9 mm. Ela é ideal para análise de ácidos orgânicos usando uma solução aquosa ácida como fase móvel.<sup>63</sup> Apesar da frutose e HMF não serem ácidos orgânicos, a mesma apresentou resultados satisfatórios de detecção, com picos separados e bem resolvidos. Demais condições de operação estão listadas na tabela 4.

Tabela 4: Condições de operação das análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Coluna cromatográfica	Shim-Pack SCR-101H
Fase móvel	Solução de $H_2SO_4$ de 12,5 mmol/L
Fluxo	1,0 mL/min
Temperatura da coluna	80 °C
Tempo de análise	25 min
Detector utilizado	RID e DAD
Volume de injeção	1,0 $\mu\text{L}$

O método de análise fornecerá os cromatogramas das alíquotas do meio reacional. Para quantificação da frutose residual (após reação) e do produto formado (HMF), foram injetadas amostras de concentração conhecidas de ambas as substâncias, de modo a relacionar pico correspondente à mesma no cromatograma com a concentração. Assim, pode-se realizar um ajuste nos pontos e obter-se-á uma relação matemática entre área do pico e concentração, permitindo a quantificação de frutose e HMF pelos cromatogramas das alíquotas.

Conhecendo os valores de concentração da frutose e do 5-hidroximetilfurfural, pode-se calcular três parâmetros importantes que permitem comparar a atividade dos catalisadores, a saber, conversão (C), seletividade (S) e rendimento (R). A primeira foi calculada segundo a seguinte fórmula:

$$C = \frac{[Frutose]_0 \text{ (mg/mL)} - [Frutose] \text{ (mg/mL)}}{[Frutose]_0 \text{ (mg/mL)}} \times 100\% \quad (2.3)$$

Onde  $[Frutose]_0$  e  $[Frutose]$  são a concentração inicial (massa pesada de frutose sobre volume de água adicionado) e final de frutose, respectivamente. A conversão indica o quanto foi consumindo de reagente em escala percentual.

Em seguida, está a seletividade, o principal desafio ao realizar a reação em meio aquoso (vide seção 1.4). Ela indica o quanto de reagente consumido foi realmente aproveitado para gerar o produto de interesse. Como a seletividade relaciona substâncias de diferentes massas molares (frutose e HMF), deve-se tomar o cuidado de transformar as massas em quantidades químicas (mol).

$$S = \frac{[HMF] \text{ (mol/mL)}}{[Frutose]_0 \text{ (mol/mL)} - [Frutose] \text{ (mol/mL)}} \times 100\% \quad (2.4)$$

Onde  $[HMF]$  é a concentração de HMF calculada ao fim do experimento. Por fim, tem-se o rendimento, que indica o quanto de produto consegue-se formar a partir de uma determinada quantidade de reagente para um dado sistema.

$$R = \frac{[HMF] \text{ (mol/mL)}}{[Frutose]_0 \text{ (mol/mL)}} \times 100\% \text{ ou } \frac{S \times C}{100}\% \quad (2.5)$$

A conversão, seletividade e rendimento são dependentes de diversos fatores, como catalisador, temperatura, tempo de reação e sistema reacional (reator).

## 2.5 Testes catalíticos

As reações foram realizadas utilizando-se uma autoclave, isto é, um reservatório contido em um invólucro de aço inoxidável, para controle da pressão. O reservatório mencionado é constituído de Teflon, polímero interessante para reações devido à sua elevada resistência química (garantindo sua característica inerte), térmica e mecânica (o que per-

mite que o mesmo suporte pressões razoáveis).

Em um típico experimento reacional, foi introduzido no recipiente de Teflon 1 g de frutose, 100 mg de catalisador (foram testados vários) e 30 mL de água deionizada (milli-Q), medidos com pipeta graduada. A figura 27 ilustra o procedimento, bem como lista os catalisadores utilizados em um primeiro momento. Apesar de definido 1 grama de frutose para cada experimento, valores ligeiramente diferentes podem ser medidos (em um intervalo de 0,99 à 1,01), porém tal massa foi anotada em todos os experimentos, uma vez que influencia na concentração inicial de frutose, importante para cálculo de conversão, seletividade e rendimento (seção 2.4). O mesmo procedimento foi adotado para a massa de catalisador.

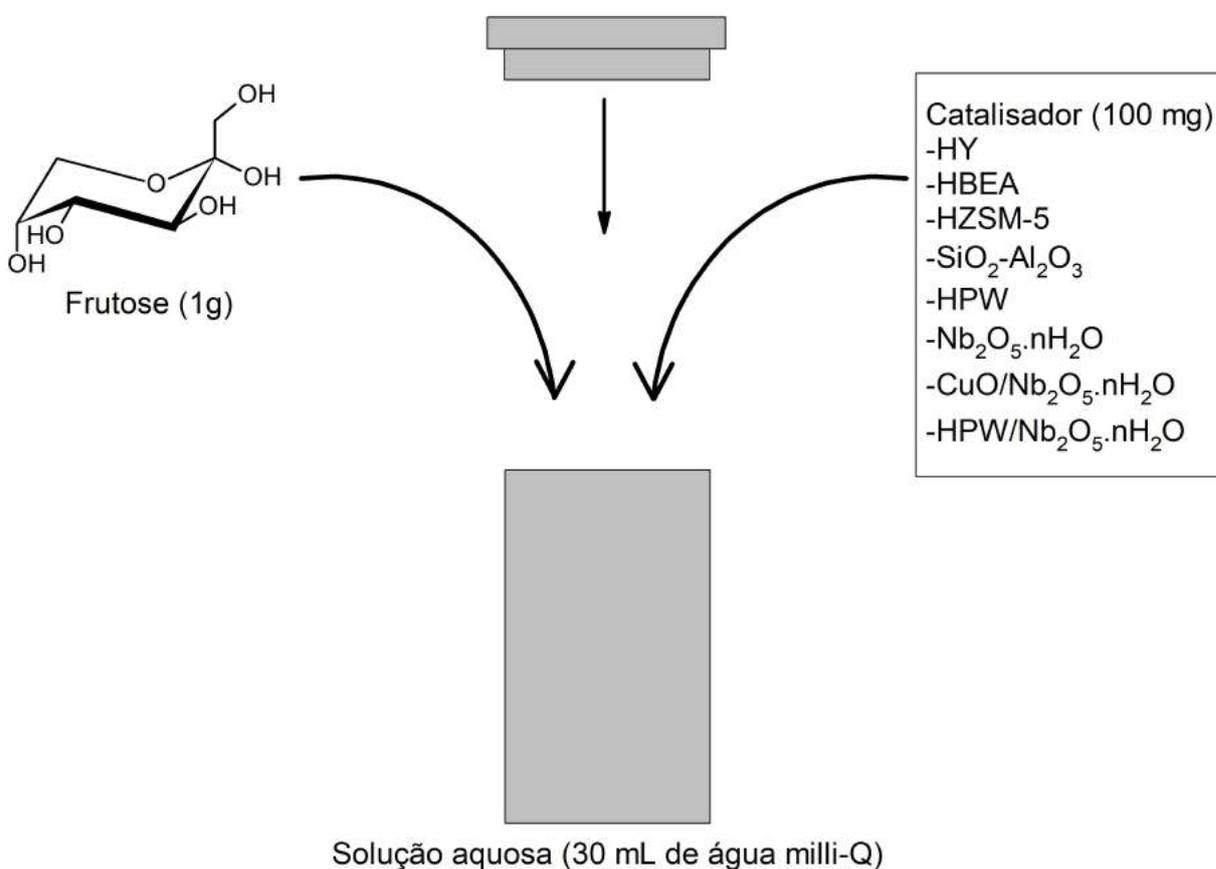


Figura 27: Ilustração de um típico experimento reacional.

O controle de temperatura foi feito utilizando-se banho de óleo sobre chapa de aquecimento com medidor digital de temperatura. A princípio, os experimentos foram feitos a 120 °C durante 2 horas. A razão catalisador:frutose foi de 10% (0,1 g para 1 grama). É importante destacar que o tempo deve ser contado a partir do momento no qual a tempe-

ratura dentro da autoclave atinge os 120 °C estabelecidos. Embora seja possível realizar um controle preciso da temperatura do óleo, não sabe-se o instante exato em que o meio reacional atinge 120 °C. Testes realizados em sistemas semelhantes revelaram um tempo aproximado de 1 hora para o conteúdo da autoclave atingir a temperatura desejada (em torno de 55 minutos). Por isso, a autoclave permanecia em banho estático no óleo por 3 horas (uma para atingir os 120 °C e duas horas propriamente ditas de reação). A tabela 5 resume as condições utilizadas nos experimentos.

Tabela 5: Condições reacionais dos testes catalíticos.

Massa de reagente (frutose)	1,0 g
Concentração inicial de frutose	33,33 mg/mL
Massa de catalisador	0,1 g
Razão Catalisador:Frutose	10%
Temperatura	120 °C
Tempo reacional	2 h

Repare que é de suma importância manter, na medida do possível, as mesmas condições para todos os experimentos, como tempo, temperatura, quantidade de catalisador e frutose, dentre outros, uma vez que só desta forma pode-se comparar os diferentes resultados dos catalisadores.

Após o término da reação, a autoclave era retirada do banho de óleo e deixada por alguns poucos minutos sendo resfriada pelo próprio ar ambiente. Em seguida, colocava-se a mesma em contato com fluxo intenso de água corrente, por 10 a 15 minutos aproximadamente. Então, a autoclave era aberta e retirava-se uma alíquota do meio reacional, que era estocado pelo menor tempo possível na geladeira. Apesar do armazenamento à baixa temperatura (abaixo de 10 °C), a alíquota não pode permanecer muito tempo antes da análise porque o produto desejado HMF não é muito estável (especialmente em água), podendo sofrer reações consecutivas (vide seção 1.3), o que iria subestimar o rendimento e seletividade de um determinado catalisador. Portanto, a reação era feita no máximo 72 horas antes da cromatografia. Antes da análise por CLAE (vide seção 2.4), a amostra era centrifugada com rotação de 3400 rpm por 30 min, e então filtrada com filtro de seringa de poro 0,22  $\mu\text{m}$ .

# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

Conforme procedimento de reação descrito em 2.5 e método de análise especificado em 2.4, diversos catalisadores foram testados na reação de desidratação da frutose para HMF.

Apesar dos valores de seletividade e rendimento do processo serem maiores utilizando-se solventes orgânicos, os problemas relacionados aos mesmos (seção 1.4) conduziram o presente trabalho a aceitar o desafio de realizar a reação em meio aquoso, principalmente com o objetivo de se obter um processo totalmente de acordo com a Química Verde. Além disso, a utilização de água como solvente representa um processo muito mais econômico e aplicável.

Antes de iniciar o estudo das atividades reacionais dos catalisadores, é importante descrever o processo de desenvolvimento de uma parte essencial do trabalho, que consiste em definir o método analítico, ou seja, como serão quantificadas as concentrações de frutose residual e do produto 5-hidroximetilfurfural. A seção 2.4 apresenta apenas as condições que apresentaram os melhores resultados depois de diversos testes analíticos.

### 3.1 Desenvolvimento do método analítico

A princípio, os testes analíticos eram feitos com a frutose, pelo fato do padrão da mesma ser bem mais barato que o do HMF, e então observava-se se as condições cromatográficas permitiam uma quantificação confiável da frutose a partir da injeção de soluções de concentração conhecida (água deionizada utilizada como solvente). Inicialmente, foi

usada uma fase móvel constituída de ácido fosfórico com concentração 0,1 mol/L, à um fluxo de 1,2 mL/min, com temperatura de coluna 60 °C e um volume de injeção de 5  $\mu$ L. Com tal método, foi possível observar um pico proporcional à concentração de frutose, com valor máximo localizado entre 6,4 e 6,7 minutos, aproximadamente (figura 28).

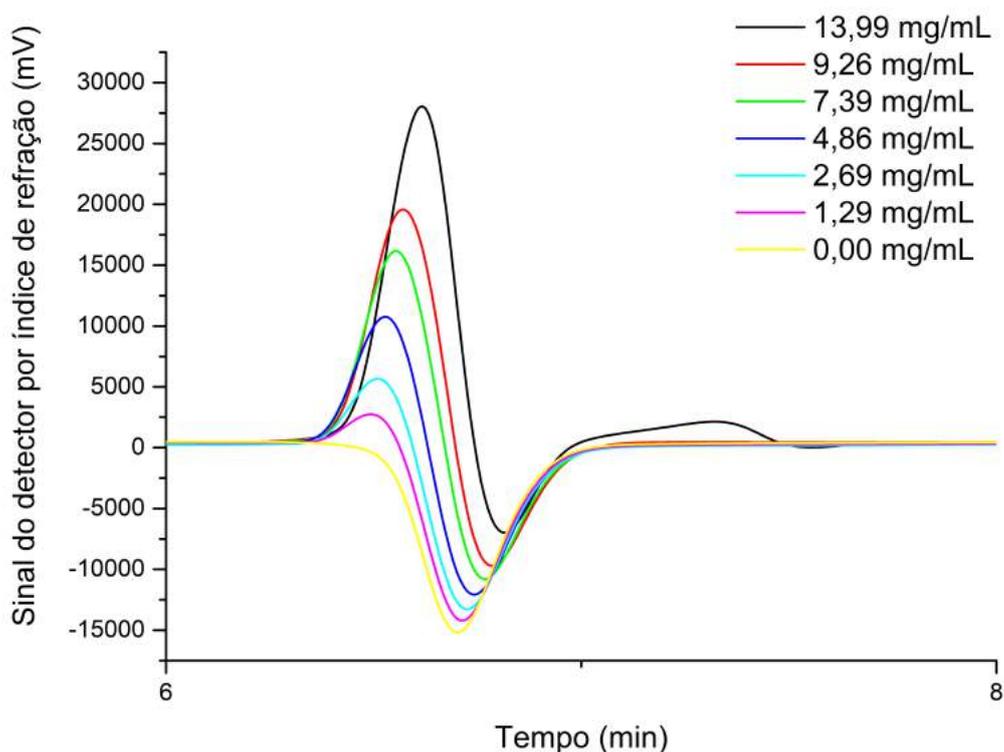


Figura 28: Pico correspondente à frutose em diferentes concentrações (em mg do açúcar por mL de solução) reconhecido pelo detector por índice de refração (RID). É importante destacar que o tempo total de análise foi de 15 minutos, porém, para facilitar a visualização, o gráfico é apresentado apenas dentro da escala de 6 a 8 minutos, faixa onde o pico de interesse manifesta-se. O cromatograma completo está disponível nos apêndices (figura 45).

O pico observado na figura 28 pode ser relacionado à frutose, uma vez que nenhum outro pico foi observado no sinal do detector por índice de refração (figura 45) e o mesmo apresentou valores de intensidade claramente proporcionais à concentração. Isto foi especialmente importante para comprovar que o sistema de cromatografia disponível (vide seção 2.4), principalmente no que se refere à coluna e detector, é capaz de detectar e quantificar a frutose. Apesar disso, os resultados indicam um problema considerável, observando-se a curva amarela (sem frutose, apenas o solvente) é notável a presença de

um "vale", que também é observado em todos os sinais logo após o pico da frutose. Sendo comum a todos os cromatogramas feitos, contendo o analito ou não, assume-se que é algo relacionado ao equipamento e/ou sistema.

Por questões analíticas, não é interessante que o pico correspondente a um composto de interesse esteja muito próximo ou até sobreposto a esse vale, uma vez que trata-se de uma interferência no sinal que será usado para quantificação. Para solucionar isto, algumas mudanças no método analítico foram propostas com o objetivo de deslocar o pico da frutose, dentre elas, destaca-se a alteração da polaridade da fase móvel (diluição da solução de ácido fosfórico, como tentativa de fazer com que a frutose interaja menos com a fase móvel e, conseqüentemente, demore mais para ser eluída) e redução do fluxo utilizado, todas sem sucesso, pois os cromatogramas ficaram muito ruidosos e o tempo de retenção da frutose não foi significativamente alterado (um exemplo pode ser visualizado nos apêndices, figura 46).

Diante deste cenário, optou-se por substituir a fase móvel por uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), inicialmente com concentração de 0,025 mol/L, podendo ser diluída. O resultado com diluição de 50% foi satisfatório, conforme pode ser visualizado na figura 29. Além disso, outros parâmetros foram alterados, como a temperatura da coluna (80 °C), o fluxo da fase móvel (1,0 mL/min, com concentração 0,0125 mol/L) e o volume de injeção (1  $\mu$ L). Repare que a frutose foi deslocada para a direita no eixo x (tempo), o que permitiu a separação entre o vale descrito anteriormente e o pico da frutose, ou seja, a mesma passou a ser detectada longe de possíveis interferências. Caso o leitor tenha interesse nos cromatogramas individuais, os mesmos podem ser encontrados nos apêndices (figura 47).

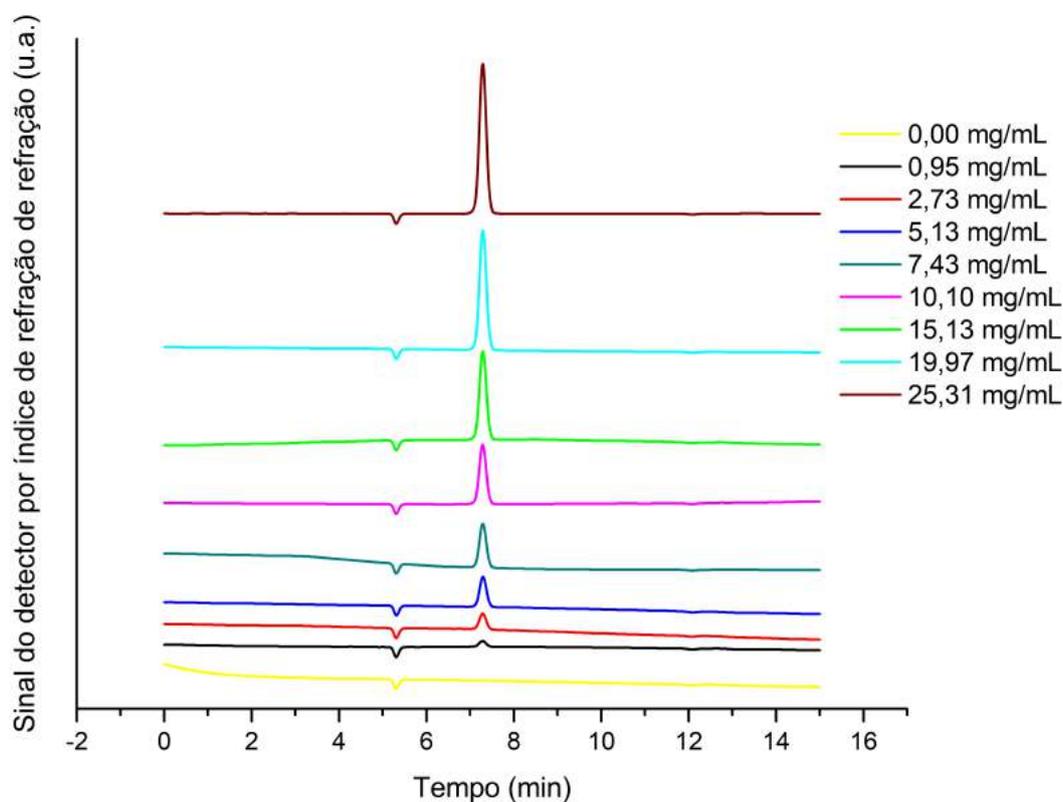


Figura 29: Cromatogramas de soluções de frutose com diferentes concentrações. O tempo de retenção da frutose é de, aproximadamente, 7,29 minutos.

A base de quantificação via qualquer técnica cromatográfica (Cromatografia Gasosa ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) está baseada no princípio de que a concentração de uma substância é função direta da área do pico relacionado à mesma.<sup>64</sup> Portanto, pode-se calcular as áreas dos picos visualizados na figura 29 e representá-las no eixo das ordenadas (eixo "y") de um gráfico com o valor das concentrações correspondentes no eixo das abscissas (eixo "x"). Seguindo este procedimento, montar-se-á uma curva analítica (figura 30), que permite construir uma relação matemática entre uma determinada área de pico e sua respectiva concentração. Destaca-se que é interessante que o gráfico siga um modelo linear para a relação ser utilizada com maior simplicidade.

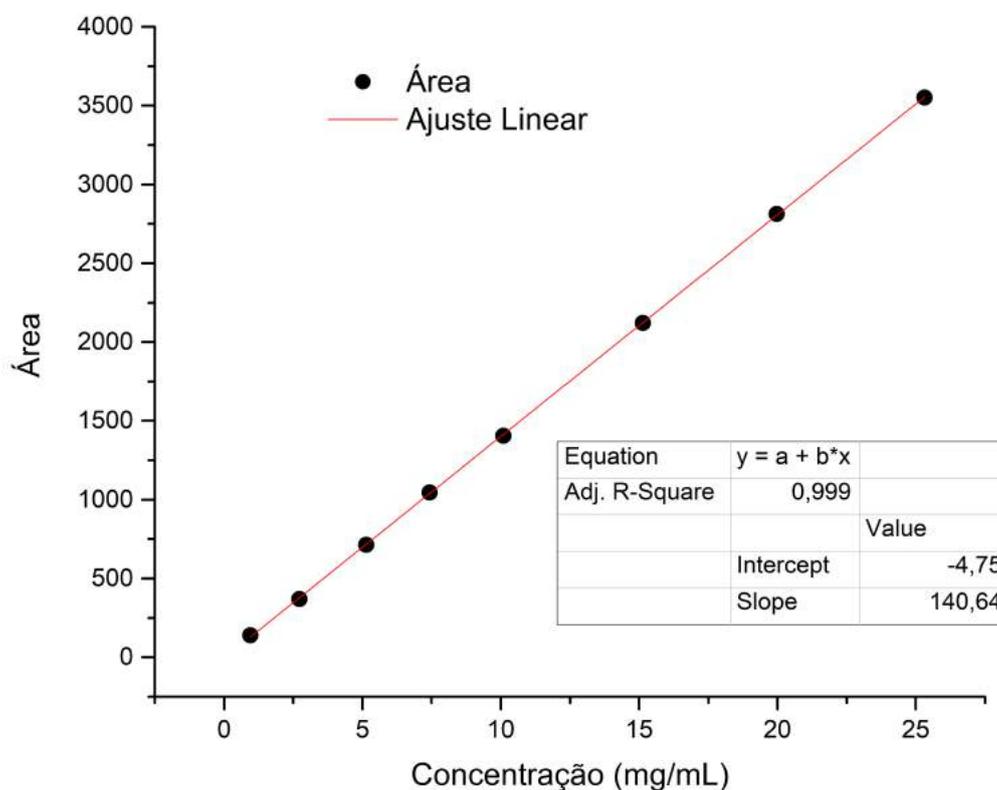


Figura 30: Curva analítica da frutose, bem como a relação matemática linear ajustada para o gráfico.

O valor de  $R^2$  (indicado como "*Adj. R-Square*" na figura 30) tem uma relevância que merece destaque. Ele indica o quão próximo de uma reta estão os pontos do gráfico, quanto mais próximo da unidade, maior a correlação linear. O  $R^2$  apresentou um valor extremamente satisfatório (0,99995), o que indica uma alta confiabilidade do método de quantificação. Portanto, a partir de um cromatograma resultante da análise de uma alíquota de reação, basta calcular a área do pico correspondente à frutose e encaixá-la na relação linear obtida do ajuste (figura 30) para obter a concentração de frutose residual ( $[Frutose]$ ), conforme equação 3.1.

$$[Frutose](mg/mL) = \frac{Area + 4,75012}{140,64025} \quad (3.1)$$

Definida a concentração de frutose pós reação, pode-se calcular a conversão conforme fórmula 2.3.

A presença do HMF pode ser comprovada com o espectrofotômetro UV (DAD) fixado em 283 nm, uma vez que ele se mostra muito sensível, mesmo a baixas concentrações de HMF. Porém, a curva analítica por este detector apresentou tendência a saturação em concentrações mais altas (figuras 48 e 49), fazendo com que a curva analítica fuja de um comportamento linear (assemelhando-se mais a uma curva exponencial). Portanto, foi utilizado novamente o detector por índice de refração (RID) para calcular a concentração de HMF. O procedimento foi análogo àquele realizado para a frutose, consistindo em injetar soluções de concentração conhecida de HMF. Destaca-se que as condições de operação do equipamento de cromatografia líquida foram as mesmas descritas para a frutose.

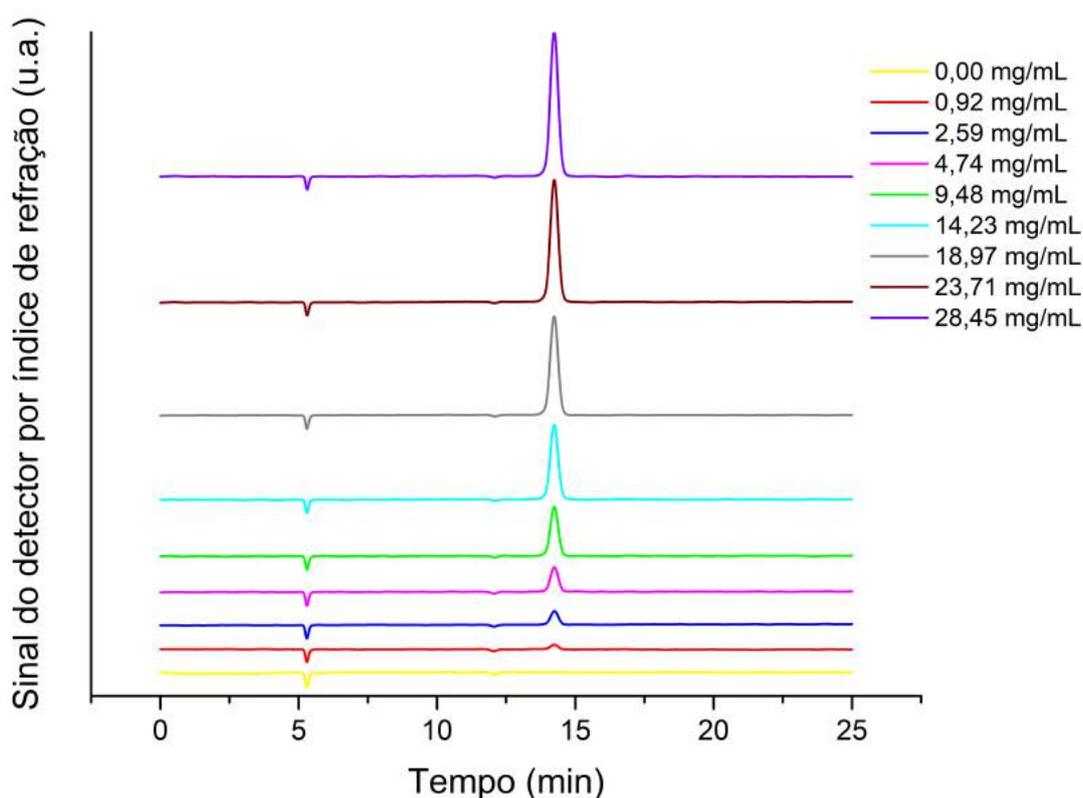


Figura 31: Cromatogramas das análises de soluções de HMF com diferentes concentrações. O tempo de retenção do HMF é de, aproximadamente, 14,25 minutos. Os cromatogramas individuais podem ser encontrados nos apêndices (figura 50).

Uma vez obtido os sinais correspondentes às soluções com concentração conhecida, pode-se traçar o mesmo gráfico feito para a frutose, relacionando a área dos picos de HMF (localizados por volta dos 14,25 minutos de cada cromatograma) com as respectivas

concentrações (figura 32).

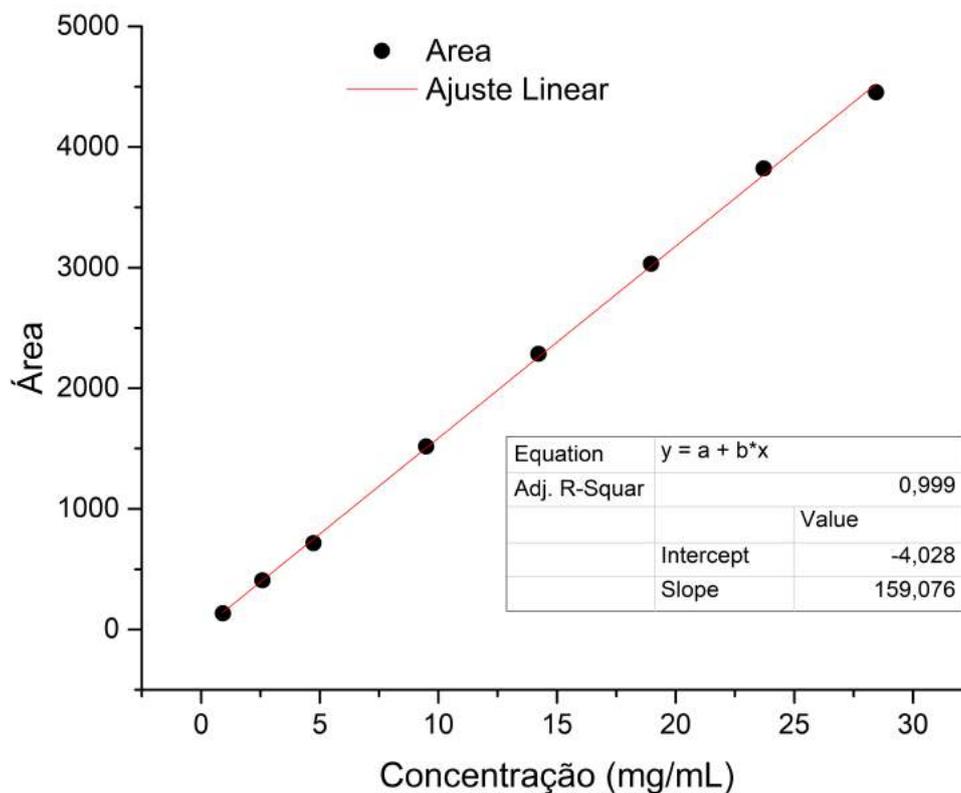


Figura 32: Curva analítica do HMF, bem como a relação matemática linear ajustada para o gráfico.

Mais uma vez, a tendência do gráfico é altamente linear ( $R^2 = 0,99936$ ), trazendo respaldo ao método. O ajuste linear da figura 32 fornece que:

$$[HMF] = \frac{Area + 4,02825}{159,07612} \quad (3.2)$$

A equação 3.2 permite calcular a concentração de HMF ( $[HMF]$ ) a partir da área do pico correspondente observado no cromatograma. Conhecendo este valor, pode-se calcular a seletividade e rendimento conforme equações 2.4 e 2.5, respectivamente. Uma vez definido os métodos de quantificação das substâncias mais importantes para a reação escolhida, pode-se avaliar o desempenho dos catalisadores mediante os valores de conversão, seletividade e rendimento, o que será discutido na seção 3.2 a seguir.

## 3.2 Conversão catalítica da frutose para HMF

Foram testados uma variedade de catalisadores conforme procedimento descrito na seção 2.5, quase todos heterogêneos, com exceção do ácido fosfotúngstico (HPW) e do branco (sem catalisador). Estes últimos foram realizados para efeito de comparação. A preferência pelos sistemas heterogêneos é justificada pelas vantagens apresentadas na seção 1.4, como a facilidade de separação do catalisador e diminuição da corrosão do reator. Os resultados de conversão e seletividade estão apresentados a seguir na figura 33:

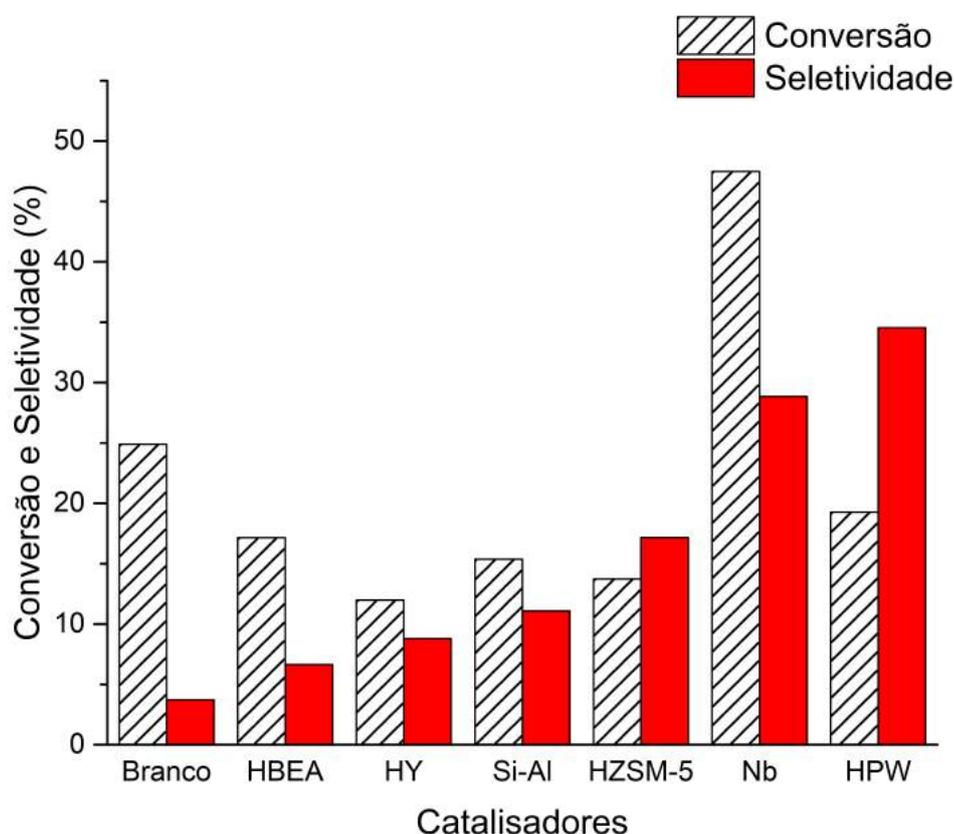


Figura 33: Histograma com os valores de conversão e seletividade dos catalisadores testados, organizados em ordem crescente de seletividade. Condições reacionais: 120 °C, 2 horas, 1,0 g de frutose, 0,1 g de catalisador.

Onde HBEA, HY e HZSM-5 são as zeólitas testadas e detalhadas na seção 1.5, Si-Al é a Sílica-Alumina amorfa ( $SiO_2 - Al_2O_3$ ) e Nb faz referência ao ácido nióbio ( $Nb_2O_5.nH_2O$ ), além do branco e do ácido fosfotúngstico (HPW).

A confirmação de que HMF foi formado é fornecida pela presença do mesmo compor-

tamento observado nas soluções padrão de 5-hidroxi metilfurfural (seção 3.1), isto é, um pico no sinal do detector RID por volta de 14,25 minutos, acompanhado de um sinal de absorção em 283 nm. Pequenas flutuações no tempo de retenção do HMF de um cromatograma para outro são esperadas, uma vez que, mesmo com lavagem, a coluna pode ainda conter resquícios de substâncias utilizadas por outro operador e estranhas ao método, o que pode alterar levemente a interação de um determinado composto com a fase estacionária ou móvel. Portanto, foram aceitas variações de no máximo 7,5 segundos (0,125 minuto) em relação ao tempo de retenção característico do HMF. Apesar disso, praticamente todos os experimentos estavam na faixa de  $14,25 \text{ min} \pm 0,04 \text{ min}$  (2,4 segundos).

Para deixar ainda mais evidente a formação do produto 5-hidroxi metilfurfural, são apresentados os mapas de contorno (figuras 34 e 35), isto é, uma distribuição 2D da absorção da corrente eluída na análise cromatográfica em função do comprimento de onda (eixo das ordenadas) e tempo de retenção (eixo das abscissas). Isto só é possível graças à varredura de amplo espectro realizada pelo detector por arranjo de diodos (DAD), especificamente de 190 à 800 nm. Regiões onde ocorrem absorções sobressalentes são manifestadas por cores quentes no gráfico (amarelo e vermelho), assemelhando-se muito a um mapa de calor.

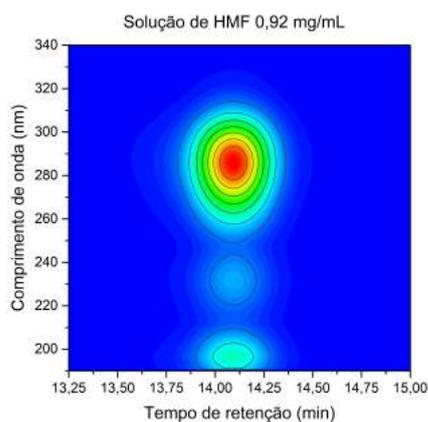


Figura 34: Mapa de contorno segundo absorção de luz, referente à análise cromatográfica de uma solução de concentração conhecida de HMF.

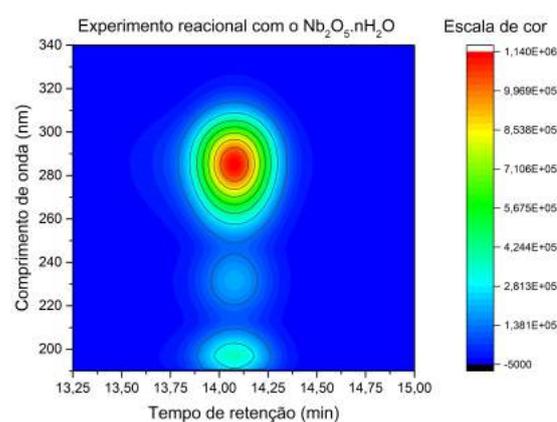


Figura 35: Mapa de contorno segundo absorção de luz, referente à análise cromatográfica de uma alíquota procedente de experimento reacional utilizando o ácido nióbio como catalisador.

Como descrito, o HMF apresenta uma capacidade de absorção significativa por volta de 283 nm. Portanto, assim que tal substância é eluída na análise cromatográfica observa-

se o pico de absorção que lhe é característica, evidenciada pela região apresentada nas figuras 34 e 35. Repare como o perfil de absorção e o tempo onde este ocorre são praticamente idênticos quando se compara uma alíquota reacional com uma solução padrão de HMF, confirmando a formação do produto de interesse nos experimentos.

A comparação com o branco é uma etapa muito importante da avaliação do desempenho de um catalisador. No caso particular desta reação, fica claro como o emprego de um catalisador mostra-se indispensável. Sem uso do mesmo, obtém-se até valores interessantes de conversão, porém com seletividade baixíssima (tabela 6 e figura 33). Para se ter uma ideia, a zeólita HY, que apresentou-se como um dos catalisadores menos ativos, converte menos da metade do que o Branco, porém forma quase 15% a mais do produto desejado, ou seja, ela precisou consumir muito menos frutose para gerar a mesma quantidade de HMF. Isto nos mostra o quão importante é a seletividade; basicamente, a frutose é consumida sem catalisador, porém sem direcionamento algum.

Tabela 6: Valores de conversão, seletividade e rendimento para os catalisadores testados (figura 33).<sup>1</sup>

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
Sem catalisador	24,9	3,7	0,9
HBEA	17,2	6,6	1,1
HY	12,0	8,8	1,1
$SiO_2 - Al_2O_3$	15,4	11,1	1,7
HZSM-5	13,7	17,2	2,4
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	47,5	28,9	13,7
HPW	19,3	34,6	6,7

É notável que todos os catalisadores testados superaram consideravelmente a reação feita apenas com a frutose e o solvente (branco), especialmente no quesito seletividade, que é um dos focos deste trabalho, justamente por ser o maior desafio em meio aquoso (seção 1.4). Uma vez atingido um alto valor de seletividade, diversas técnicas podem ser utilizadas para aumentar a conversão e o rendimento (caso a seletividade não seja

<sup>1</sup>Os cromatogramas de cada experimento reacional podem ser visualizado na seção Apêndices, tanto os obtidos pelo detector por índice de refração (RID) como pelo detector por arranjo de diodos (DAD).

consideravelmente alterada), como por exemplo utilizar um sistema de fluxo contínuo ou implementar um refluxo no processo; tratando-se mais de um problema de otimização.

### 3.2.1 Atividade catalítica dos Aluminossilicatos

Os aluminossilicatos (zeólitas HBEA, HY, HZSM-5 e a sílica-alumina amorfa) apresentaram resultados bem diferentes entre si. A HBEA mostrou-se muito ativa, o que proporcionou o maior valor de conversão entre estas, porém a pior seletividade (6,6%). Kruger *et. al* elucidou a ação da zeólita HBEA (com razão  $SiO_2/Al_2O_3 = 18$ ) e demonstra como a forte adsorção em sítios desta zeólita induzem reações consecutivas do produto desejado. No caso do HMF, sem a presença de catalisador, o mesmo mostrou-se razoavelmente estável a 130 °C em solução aquosa, havendo apenas cerca de 10% de conversão em 5 horas. Porém, na presença da zeólita HBEA, este valor chegou a praticamente 70%, muito devido ao processo adsorção  $\rightarrow$  reação.<sup>65</sup>

Os resultados de seletividade das zeólitas HZSM-5 e HBEA estão compatíveis com os descritos na literatura em [66], com a HZSM-5 mostrando-se consideravelmente melhor no sistema aqui desenvolvido (seletividade descrita no artigo está por volta de 10% contra os 17,2% obtidos). Quanto à conversão, as que estão aqui apresentadas são bem menores em relação ao trabalho citado, uma vez que os autores utilizam 4 h ou mais em seus experimentos.<sup>66</sup> Em concordância, a ZSM-5 mostrou-se também muito melhor do que a HBEA, muito provavelmente devido às suas características ácidas.

A zeólita HY mostrou-se pouco ativa, apresentando o menor rendimento dentre todos os catalisadores (acima apenas do branco). A estrutura de seus poros exercem papel fundamental na explicação deste resultado. A zeólita HY possui poros de 0,74 nm e cavidades de 1,3 nm, e eles dificultam a difusão do HMF (diâmetro cinético em torno de 0,62 nm)<sup>67</sup> formado internamente para fora dos poros, favorecendo por exemplo sua reidratação ao ácidos fórmico e levulínico, que podem movimentar-se com muito mais facilidade na região porosa. Como resultado, o rendimento decai consideravelmente.<sup>68</sup> O desempenho da zeólita HY está condizente com os valores registrados em [69], onde os rendimentos da reação de desidratação da glicose para o HMF não ultrapassam os 3% em 5 horas de reação. Apesar desta ser uma reação mais complexa (envolve a isomerização da glicose antes da desidratação), já serve como um indicador da possível baixa eficiência

da HY neste processo.

Tendo isso em mente, a HZSM-5, apesar de figurar entre os melhores catalisadores aqui testados, também teve seu desempenho prejudicado pela dificuldade de difusão do HMF na sua região porosa, ou simplesmente no espaço intracristalino, uma vez que seus poros são ainda menores (em torno de 0,45 nm, de acordo com a IZA-SC<sup>47</sup>). É plausível que parte do HMF formado tenha ficado preso em seus poros, e outra parte reagiu formando subprodutos. É importante destacar que, apesar de poros pequenos muitas vezes representarem uma adversidade para o processo difusional, os mesmos dificultam reações de polimerização (devido ao maior confinamento espacial) que podem diminuir a seletividade.

Por fim, é também razoável afirmar que a própria frutose tenha encontrado dificuldades para adentrar na estrutura interna das zeólitas, devido às limitações espaciais; uma das consequências disto é que a mesma tende a reagir na superfície externa, onde os sítios ácidos catalisam a reação de forma não seletiva.<sup>68,65,39</sup>

Outra característica de extrema importância é a razão Sílica/Alumina ( $SiO_2/Al_2O_3$ ). Moreau *et al.*<sup>70</sup> realizou um estudo sistemático da atividade catalítica de mordenitas na desidratação da frutose para HMF; e demonstra que a conversão e seletividade estão intrinsecamente ligadas às características ácidas, especialmente o número de sítios ácidos e a força ácida do catalisador. Tais medidas dependem fortemente da razão  $SiO_2/Al_2O_3$ ; basicamente, o comportamento representado na figura 36 a seguir é observado:

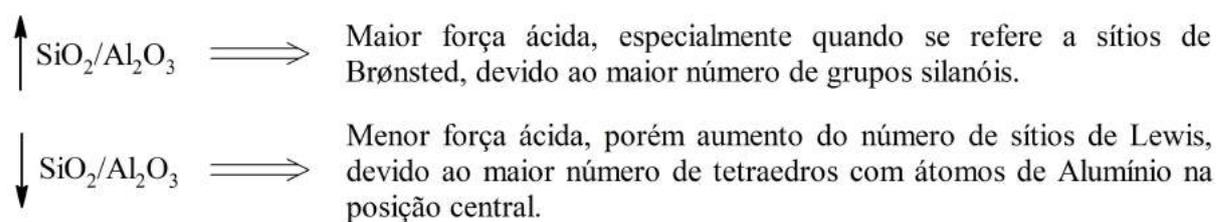


Figura 36: Representação de como a razão Sílica/Alumina influencia nas propriedades ácidas de um aluminossilicato.

Ou seja, existe um valor de  $SiO_2/Al_2O_3$  que representa o equilíbrio entre a força e a quantidade de sítios ácidos do catalisador para a reação.<sup>68</sup> Moreau *et al.* identificou que a razão ideal de  $SiO_2/Al_2O_3$  para a desidratação da frutose está em torno de 22 para as mordenitas.<sup>70</sup> Tal valor é muito próximo da razão Sílica/Alumina da HZSM-5 aqui utilizada (23); porém, a relação entre Silício e Alumínio do material não deve ser

o único parâmetro aplicado para análise da atividade catalítica, uma vez que diversos outros fatores são relevantes, como o tamanho de poro visto anteriormente. É notório que o valor  $SiO_2/Al_2O_3$  da HY encontra-se bem abaixo das demais (5,1 contra 25 da HBEA e 23 da ZSM-5, seção 2.1), o que ocasiona uma força ácida bem menor e contribui para uma baixa atividade na reação (pior conversão e rendimento dentre os catalisadores). Valores exageradamente altos da razão Sílica/Alumina provocam reações indesejadas (catalisadas por sítios de Brønsted), como a formação de compostos poliméricos;<sup>68</sup> outro fato que talvez esteja influenciando na baixa seletividade da HBEA (tabela 6).

Na comparação entre os aluminossilicatos estruturados (ordenação estrutural é comprovada pelas análises de DRX na figura 37), é fundamental a discussão quanto à caracterização ácida. Kalpana *et al.* realizou uma análise de acidez de diversas zeólitas (os valores de interesse estão expostos na tabela 7) com uso de dessorção a temperatura programada (TPD) de amônia ( $NH_3$ ).<sup>71</sup> Esta técnica consiste em adsorver amônia (base) nos sítios ácidos das zeólitas, em seguida, eleva-se a temperatura do catalisador e observa-se a dessorção de  $NH_3$ . A quantidade de amônia dessorvida e a temperatura onde ocorreu tal dessorção revelam a quantidade e força dos sítios ácidos do catalisador, respectivamente. Moléculas de amônia que estão ligadas à sítios de maior força ácida serão dessorvidas apenas à temperaturas mais altas. Os resultados estão expostos na tabela 7.<sup>71</sup>

Tabela 7: Dados da análise de acidez das zeólitas utilizadas.<sup>71</sup>

Catalisadores	$SiO_2/Al_2O_3$	Dessorção de $NH_3$ (mmol/g)		
		Fraco	Forte <sup>i</sup>	Total
HY	5,1	2,30	–	2,30
HBEA	25	0,89	0,70	1,60
HZSM-5	30	1,95	1,40	3,35

Como já foi discutido, as razões Sílica/Alumina afetam diretamente nas propriedades ácidas das zeólitas. Por isso, tomou-se o cuidado de buscar dados com a mesma razão ou com um valor bem próximo (conforme apresentado na tabela 7) das zeólitas aqui utilizadas.

<sup>i</sup>A predominância de sítios ácidos fortes está diretamente relacionada à energia de adsorção de moléculas básicas; tais informações são apresentadas posteriormente (tabela 9).

A zeólita HY apresenta um maior número de sítios ácidos quando comparada à HBEA. Porém, a ausência de sítios ácidos fortes contribuem grandemente para a baixa atividade catalítica observada da HY, enquanto a HBEA apresentou valores de conversão e rendimento maiores (tabela 6). Dentre os aluminossilicatos, a que atingiu os melhores resultados foi a HZSM-5, e é notório como sua quantidade de fortes sítios ácidos destoa das demais (dobro da HBEA). Ou seja, este cenário indica que estes sítios participam intensamente da reação de desidratação da frutose. Curiosamente, os rendimentos destas três zeólitas seguiu a mesma ordem crescente de abundância de sítios ácidos fortes, isto é:

$$\text{HZSM-5 (R} = 2,4\%) > \text{HBEA (R} = 1,14\%) > \text{HY (R} = 1,05\%)$$

Por fim, o desempenho catalítico da Sílica-Alumina ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) chama a atenção. A mesma apresentou-se como o terceiro melhor catalisador sólido utilizado (perdendo apenas para a HZSM-5 e o ácido nióbio, no quesito rendimento). A grande vantagem da utilização da Sílica-Alumina está em seu baixo preço, especialmente se comparada à qualquer uma das zeólitas (*inclusive* a ZSM-5), pelo fato da mesma ser amorfa.

A figura 37 comprova a característica amorfa da Sílica-Alumina em relação às demais estruturas ordenadas. Isto é uma das propriedades fundamentais para explicar seu bom desempenho catalítico. Foi esclarecido como as zeólitas aqui mencionadas são passíveis de problemas espaciais, no que diz respeito à difusão do HMF para fora da estrutura interna e até mesmo da frutose para dentro, especialmente devido aos tamanhos pequenos e uniformes dos poros. No caso da Sílica-Alumina, haverão poros dos mais diversos diâmetros, uma vez que ela não apresenta uma estrutura definida (amorfa), o que muito provavelmente facilita o processo de difusão e transferência de massa, tanto do HMF quanto da frutose.

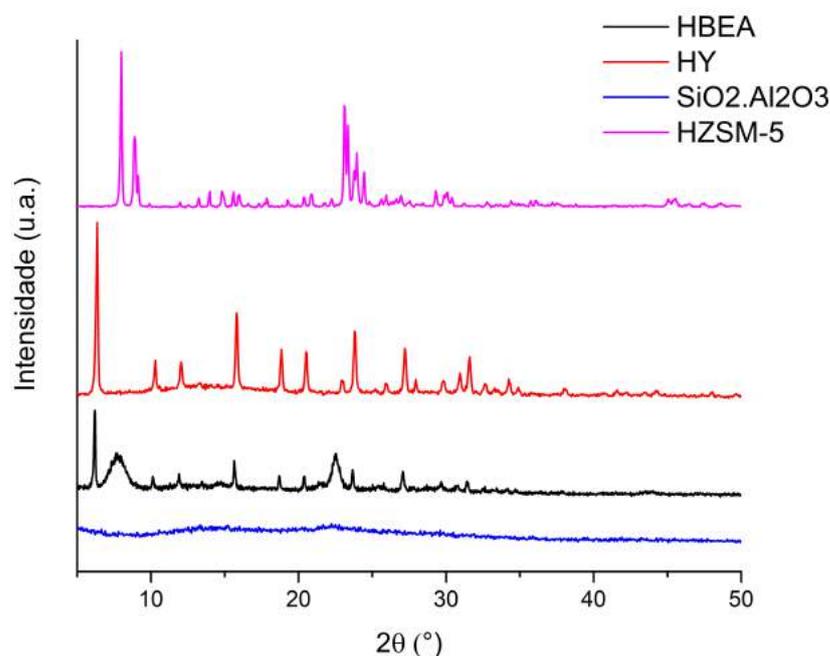


Figura 37: Difratoograma dos aluminossilicatos utilizados como catalisadores.

A análise textural permite a obtenção de diversas propriedades do material, como as isotermas de adsorção, área superficial total, área de micro, meso e macroporos, volume de poro, dentre tantas outras, por meio dos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller), *t-plot* e BJH (Barrett-Joyner-Halenda). As propriedades texturais e porosas dos aluminossilicatos estão listadas na tabela 8.

Tabela 8: Dados texturais dos aluminossilicatos, onde  $S_{BET}$  é a área superficial específica;  $S_{Ext}$  é a área superficial externa;  $S_{Micro}$  é a área da superfície microporosa;  $S_{Meso}$  é a área da superfície mesoporosa, e, por fim,  $V_{poro}$  é o volume total de poros.

Catalisadores	$S_{BET}(m^2/g)^i$	$S_{Ext}(m^2/g)^{ii}$	$S_{Micro}(m^2/g)^{ii}$	$S_{Meso}(m^2/g)^{iii}$	$V_{poro}(cm^3/g)^{iii}$
HY	713	11	702	38	0,05
HBEA	705	187	518	222	0,68
HZSM-5	412	139	273	94	0,13
$SiO_2 - Al_2O_3$	489	505	–	669	0,71

<sup>i</sup>Calculado pelo método BET.

<sup>ii</sup>Calculado pelo método *t-plot*.

<sup>iii</sup>Calculado pelo método BJH.

A partir dos valores da tabela 8, observa-se a ausência de microporos ( $< 2$  nm) e abundância de mesoporos (entre 2 e 50 nm) na Sílica-Alumina (figura 38), comportamento totalmente oposto ao das zeólitas, que possuem valores altíssimos de  $S_{Micro}$ , porém números bem menores de  $S_{Meso}$ , principalmente se comparados ao da  $SiO_2 - Al_2O_3$ . Isto diminui drasticamente os problemas de restrição espacial das moléculas de interesse, conforme proposto anteriormente, além de tornar os sítios ácidos internos mais acessíveis.

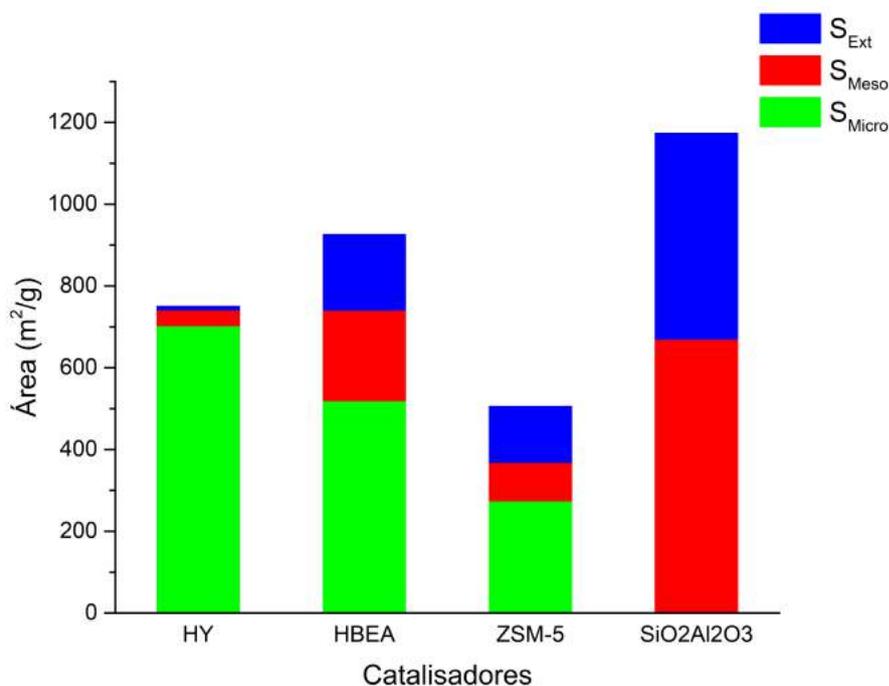


Figura 38: Distribuição das áreas específicas dos poros dos aluminossilicatos. Observe a similaridade entre os padrões das zeólitas, enquanto a Sílica-Alumina é composta totalmente por situações espaciais com pouca ou nenhuma capacidade de confinamento.

A figura 38 chama a atenção para outro fato: a alta área superficial total da Sílica-Alumina (em torno de  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), maior que a de qualquer uma das zeólitas, o que favorece ainda mais a atividade catalítica, por proporcionar uma maior área de contato.

Quanto às propriedades ácidas, a Sílica-Alumina apresenta tanto sítios de Lewis como de Brønsted.<sup>72,58</sup> Isto é comprovado por uma espectroscopia no infravermelho (FT-IR) do sólido após adsorção de piridina, que é uma substância básica. A piridina (*py*), uma vez adsorvida, manifesta-se no infravermelho por meio de algumas bandas específicas. Duas delas encontram-se em  $1545$  e  $1636 \text{ cm}^{-1}$ , associadas ao íon piridínio ( $PyH^+$ ), e correlacionam-se à molécula de piridina interagindo com sítios de Brønsted. Enquanto

isso, sítios ácidos de Lewis podem ser observados através de duas bandas, uma em  $1454\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1622\text{ cm}^{-1}$ , ambas associadas à piridina adsorvida via ligação coordenada.<sup>72</sup> Geralmente, utiliza-se as bandas de  $1545$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$  para análises qualitativas e quantitativas dos sítios de Brønsted e Lewis, respectivamente.

O espectro obtido da Sílica-Alumina adsorvida com piridina está exposto na figura 39 a seguir. Observe que a faixa abrange as bandas de absorção características da piridina ( $1454$  e  $1545\text{ cm}^{-1}$ , conforme explicado anteriormente).

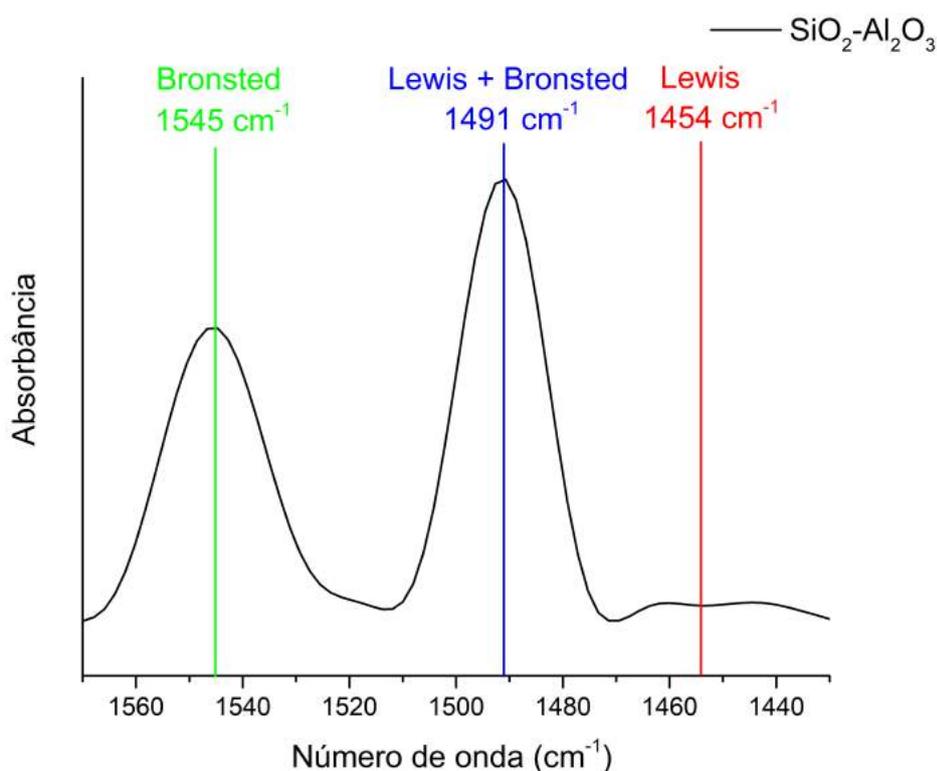


Figura 39: Espectro de FT-IR da Sílica-Alumina adsorvida com piridina.<sup>73</sup>

A banda de absorção central da figura 39, demarcado em azul e com valor máximo em torno de  $1491\text{ cm}^{-1}$ , é resultado de uma superposição de sinais das espécies adsorvidas em sítios de Lewis e de Brønsted.<sup>72</sup> Porém, estes últimos são muito mais significativos na composição desta banda.<sup>73</sup> Outra informação importante fornecida pelo espectro no infravermelho após adsorção de piridina é que a Sílica-Alumina utilizada, calcinada a  $550\text{ °C}$  por 8 horas, possui uma presença muito discreta de sítios de Lewis, uma vez que a absorção em  $1454\text{ cm}^{-1}$  é muito baixa, sendo majoritariamente dominada por sítios de Brønsted. Isto pode ser associado à sua razão Sílica/Alumina razoavelmente alta,

equivalente à 12,4, e indica uma alta atividade de sítios de Brønsted na desidratação da frutose, uma vez que a  $SiO_2 - Al_2O_3$  apresentou bons valores de conversão e seletividade, o que está concordante com a literatura.<sup>30</sup>

A Sílica-Alumina costuma ter uma quantidade bem consistente de sítios ácidos, mesmo em comparação com as zeólitas, devido à sua alta área superficial e poros grandes que facilitam o acesso aos sítios. Isto é confirmado quando se compara os espectros no infravermelho após adsorção de piridina das zeólitas com o da Sílica-Alumina (figura 40). Repare como as bandas de absorção correspondentes à piridina adsorvida em diferentes sítios ácidos da Sílica-Alumina possuem áreas e intensidades semelhantes às das zeólitas. Como o objetivo é apenas comparar a  $SiO_2 - Al_2O_3$  com as zeólitas, são apresentados apenas os espectros da HBEA e da HY, que ainda estão abaixo da HZSM-5 em questão de acidez. Além da análise por infravermelho, os resultados de microcalorimetria, que serão discutidos em breve, também confirmam um alto número de sítios ácidos da Sílica-Alumina (tabela 9).

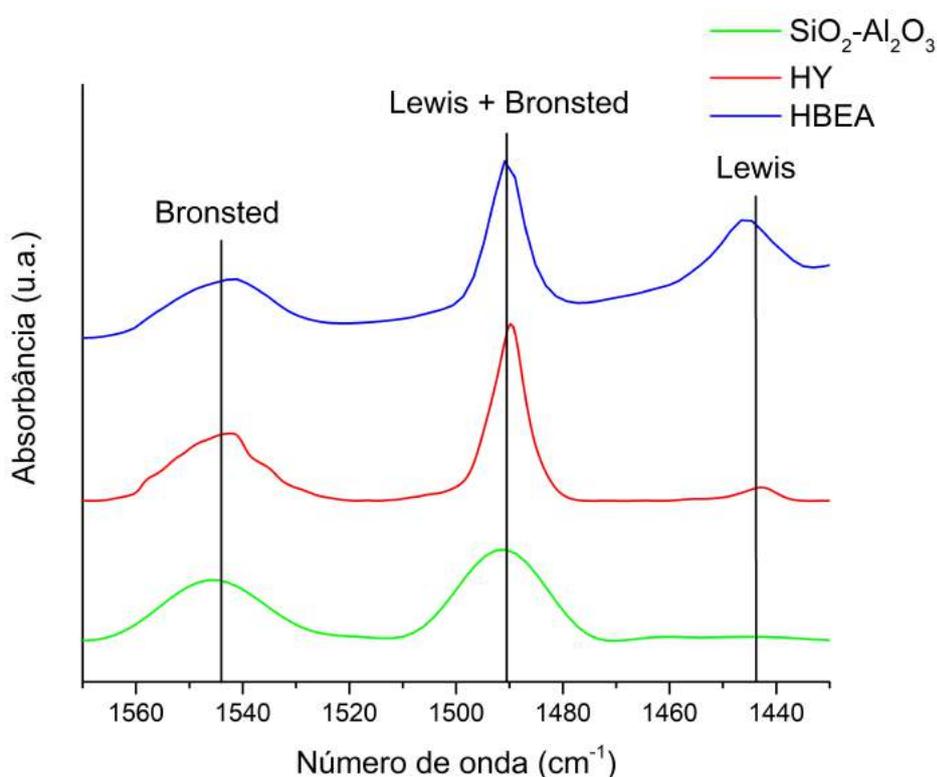


Figura 40: Espectros de FT-IR das zeólitas HBEA e HY, juntamente com o da  $SiO_2 - Al_2O_3$ , após adsorção de piridina.<sup>74</sup>

É notável como a HY e a HBEA apresentam uma parcela mais significativa de sítios de Lewis, diferentemente da  $SiO_2 - Al_2O_3$  (repare que a banda correspondente aos sítios de Lewis sequer aparece na figura 40). O comportamento da HZSM-5 é semelhante ao das demais zeólitas listadas, conforme estudo realizado em [75].

Os resultados de microcalorimetria indicam que, apesar da Sílica-Alumina possuir um número razoável de sítios ácidos, os mesmos são bem mais fracos se comparados aos aluminossilicatos ordenados. A tabela 9 apresenta resultados de microcalorimetrias realizadas sobre as zeólitas HY, HBEA e HZSM-5, além da  $SiO_2 - Al_2O_3$ , que expressam a diferença que a ordenação estrutural proporciona nas propriedades ácidas. O valor  $-\Delta H_1$  significa a entalpia de adsorção da molécula básica (piridina) em sítios ácidos fortes. Quanto maior este valor, mais exotérmico é a interação ácido-base, e, conseqüentemente, mais ácido é o sítio. Enquanto isso,  $n_1$  representa a quantidade de sítios ácidos mais fortes.

Tabela 9: Dados de microcalorimetria para diferentes aluminossilicatos.

Catalisador	$-\Delta H_1(kJmol^{-1})$	$n_1(mmolg^{-1})$
$SiO_2 - Al_2O_3$	81	0,20
HY <sup>i</sup>	143	0,11
HBEA <sup>i</sup>	152	0,15
HZSM-5 <sup>ii</sup>	176	0,04

Na tabela apresentada, fica evidente a menor força dos sítios ácidos da Sílica-Alumina em relação às zeólitas, uma vez que seu valor de  $-\Delta H_1$  é muito menor (o valor mais próximo é 76,5% maior). O alto valor de  $n_1$  da  $SiO_2 - Al_2O_3$  sugere uma grande quantidade de sítios ácidos de Brønsted, uma vez que estes são predominantes (figura 39). Por outro lado, o baixo valor de  $n_1$  da HZSM-5 foi associado à dificuldade de acesso a tais sítios (difusão mais problemática).

Por fim, conhecidas as propriedades da Sílica-Alumina, seu ótimo desempenho catalítico em relação à determinadas zeólitas (HY e HBEA) foi associado a dois principais fatores:

<sup>i</sup>Dados retirados de trabalho previamente publicado por nosso grupo.<sup>74</sup>

<sup>ii</sup>Dados retirados da literatura.<sup>76</sup>

*i)* Maior heterogeneidade dos poros, o que reduziu problemas de transferência de massa e difusão, tanto do produto HMF quanto do reagente frutose.

*ii)* Quantidade elevada de sítios ácidos, possibilitando a conversão de um grande número de moléculas de frutose para HMF.

*iii)* A menor força ácida dos sítios catalíticos reduziu a conversão do HMF formado, por suprimir reações consecutivas indesejadas (o consumo de HMF aumenta drasticamente após inserção de compostos muito ácidos, sejam líquidos ou sólidos<sup>65</sup>).

Saindo do campo dos aluminossilicatos, o maior valor de seletividade foi obtida com o uso do ácido fosfotúngstico (34,6%). Por se tratar de uma catálise homogênea (maior contato entre reagente e catalisador) e uso de uma substância catalítica muito ácida (HPW se ioniza totalmente em água com pH neutro), é esperado que seus valores estejam entre os melhores. Porém, o ácido nióbbico é o grande destaque: apresentou uma excelente atividade catalítica e, apesar de uma seletividade ligeiramente menor do que quando comparado ao HPW (tabela 6), sua alta conversão proporcionou rendimentos bem maiores, além de não apresentar os problemas inerentes à catálise homogênea (seção 1.4). Diante disso, sua ação catalítica será discutida a seguir.

### 3.2.2 Atividade catalítica do ácido nióbbico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ )

O ácido nióbbico, como já explicado, foi submetido apenas a um tratamento térmico muito brando (100 °C por uma hora). Este procedimento não é suficiente para possibilitar a geração de planos cristalinos, o que começa a ser observado só a partir de 400 °C pelo menos.<sup>55</sup> Ou seja, espera-se que o responsável pela ótima atividade catalítica consista em uma estrutura amorfa. Isto é comprovado pela análise de DRX feita, conforme figura 41.

Observa-se na figura 41 a ausência de picos com alta intensidade e curto intervalo angular, indicando a inexistência de ordem estrutural a longo alcance. No entanto, o ácido nióbbico apresentou um padrão de difração halo comum em materiais amorfos, manifestado pelos desvios muito largos em relação à linha base em  $9 \leq 2\theta \leq 20$  e  $21 \leq 2\theta \leq 37$ .

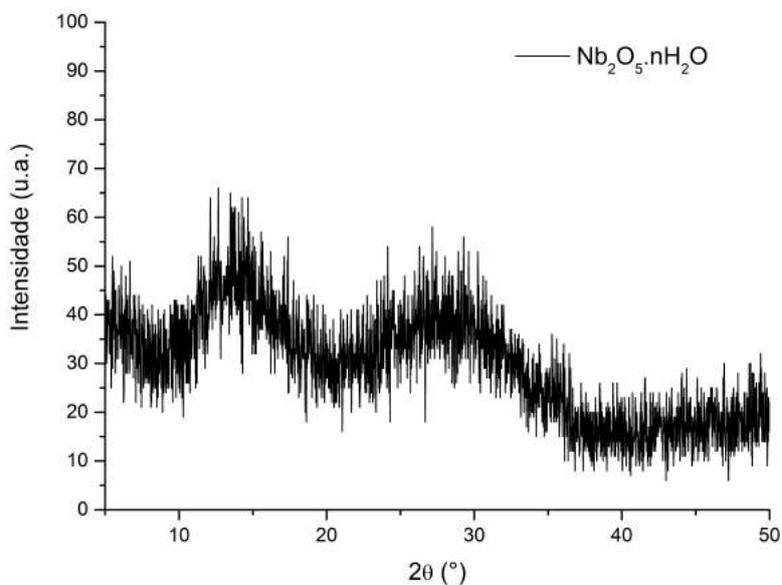


Figura 41: Difratograma do ácido nióbico ( $Nb_2O_5.nH_2O$ , CBMM), calcinado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora.

A característica majoritariamente amorfa do  $Nb_2O_5$  reflete-se na maior facilidade de difusão da frutose e do HMF, uma vez que seus poros não apresentam tamanhos diminutos e regulares, processo semelhante ao que foi debatido para a Sílica-Alumina anteriormente na seção 3.2.1.

A análise textural também foi realizada para o ácido nióbico, e os valores encontrados são listados logo abaixo na tabela 10.

Tabela 10: Propriedades texturais do ácido nióbico ( $Nb_2O_5.nH_2O$ ).

Área superficial específica $S_{BET}^i$	$127\text{ m}^2/g$
Área superficial externa $S_{Ext}^{ii}$	$90\text{ m}^2/g$
Área superficial microporosa $S_{Micro}^{ii}$	$37\text{ m}^2/g$
Área superficial mesoporosa $S_{Meso}^{iii}$	$137\text{ m}^2/g$
Volume total de poros $V_{poro}^{iii}$	$0,16\text{ cm}^3/g$

A característica do  $Nb_2O_5$  citada logo antes sobre a irregularidade da estrutura e,

<sup>i</sup>Calculado pelo método BET.

<sup>ii</sup>Calculado pelo método *t-plot*.

<sup>iii</sup>Calculado pelo método BJH.

consequentemente, dos poros, é confirmada pela seguinte figura 42, proveniente da análise textural. É importante destacar que, enquanto no eixo das ordenadas apresenta-se o valor de volume de poro cumulativo, no eixo das abscissas observa-se o tamanho de poro *médio* dentro de um certo intervalo. Isto significa que cada valor apresentado no eixo  $x$  não representa apenas um ponto, e sim o ponto médio de uma faixa, e diferentes poros são encaixados nesta faixa caso seu diâmetro esteja dentro do intervalo. O valor  $V_{poro}$  (eixo  $y$ ) sempre aumenta, uma vez que se trata de uma medida cumulativa, totalizando ao final a quantidade descrita na tabela 10.

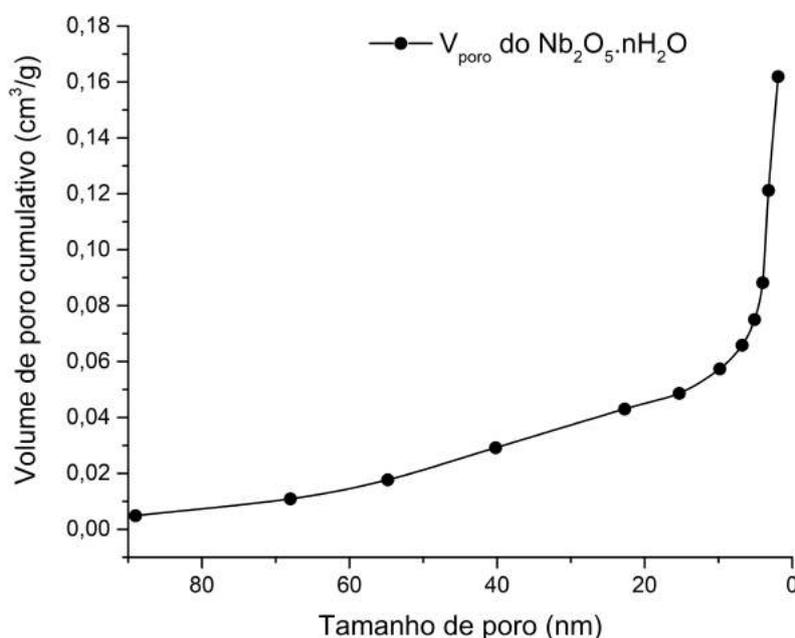


Figura 42: Volume de poro cumulativo do ácido nióbio em função do tamanho (ou diâmetro) de poro. Repare que este gráfico é expresso em ordem decrescente de tamanho de poro.

O gráfico (figura 42) representa uma distribuição dos poros de acordo com o tamanho dos mesmos. Isto significa que, por exemplo, se uma grande fração de poros do ácido nióbio encontra-se em um determinado intervalo de tamanho, será observado um crescimento acentuado na curva. Tendo isso em mente, fica claro que a grande maioria dos poros possuem diâmetro menor que 10 nanômetros, o que se manifesta pela progressão abrupta do gráfico nesta região. Apesar disso, em todas as outras faixas observa-se crescimento, mesmo que mais suave, o que indica que o material possui poros dos mais variados

tamanhos, embora a maioria encontre-se em intervalos menores. Em números, mais da metade (53,7%) dos poros são menores do que 4,6 nanômetros; enquanto isso, um pouco mais de 10% dos poros enquadram-se na categoria macroporos ( $\geq 50$  nm). Com certeza, esses poros maiores foram importantes na difusão do HMF para fora da região porosa interna, o que evitou reações secundárias, além de facilitar o acesso da frutose aos sítios ácidos internos, que costumam ser mais seletivos.<sup>39,68</sup>

A isoterma obtida do ácido nióbio (figura 43) é condizente com as observações feitas até aqui. A isoterma é um gráfico da quantidade adsorvida de uma substância inerte (no caso Nitrogênio molecular,  $N_2$ ) em função da pressão. Por se tratar de uma adsorção física, a isoterma é extremamente influenciada pela temperatura na qual é realizada, por isso fixa-se a mesma em  $-196$  °C, que é a temperatura do Nitrogênio líquido, e pela porosidade do material, que altera especialmente o seu formato. Quanto mais à direita no gráfico, maior a pressão aplicada ao sistema, o que favorece o processo de adsorção, por isso observa-se o aumento da quantidade adsorvida. O equipamento registra os dados tanto durante o aumento de pressão (injeção de  $N_2$ ) como durante a diminuição (retirada de  $N_2$ ), para desta forma obter as isotermas de adsorção e dessorção, respectivamente. Observe que estas curvas não coincidem em algumas regiões, indicando que o processo de dessorção é diferente do de adsorção; este fenômeno é denominado histerese.

Inicialmente, a isoterma deixa claro que não se trata de um material puramente microporoso, uma vez que estes costumam apresentar um crescimento muito acentuado à pressões relativas baixas; isto condiz com a distribuição bem heterogênea dos tamanhos de poros já prevista. Existem inúmeras isotermas, porém todas elas são variações de seis tipos principais. A isoterma observada assemelha-se majoritariamente à do tipo IV, característica de materiais com poros razoavelmente grandes (meso e macroporosos).<sup>77</sup>

Como já dito, foi observada a presença de histerese. Este fenômeno é comum em sólidos meso e macroporosos, dependendo da geometria dos poros. A histerese foi associada ao fato da evaporação (ocorre durante a diminuição da pressão) ser diferente do processo de condensação (relacionado ao aumento da pressão) no interior do sólido. Conforme o Nitrogênio molecular preenche cada vez mais a região porosa (o que inclui os espaços vazios entre as partículas do sólido), as interações entre suas moléculas aumentam, o que permite a condensação, muitas vezes denominada *condensação capilar*. A evaporação, no entanto, é dificultada pelo formato do poro, estabelecendo caminhos diferentes (adsorção

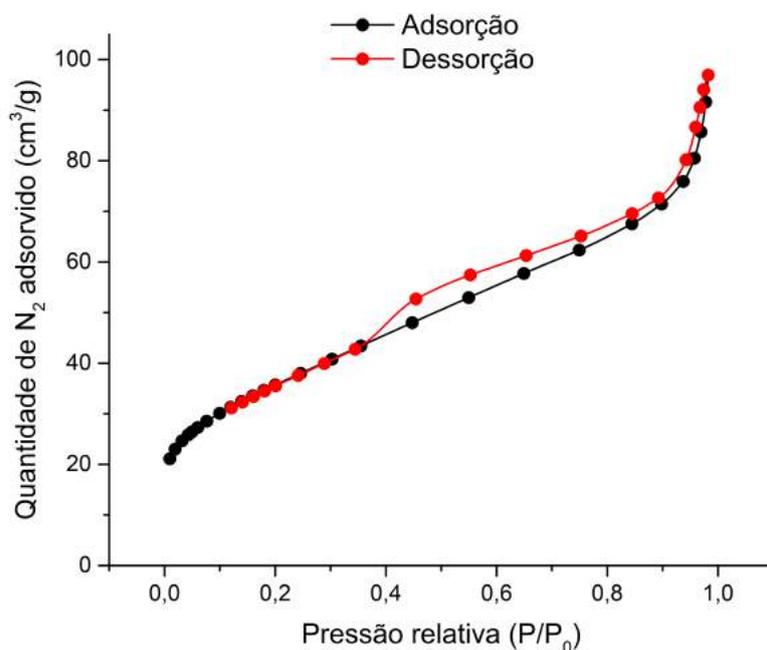


Figura 43: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do ácido nióbio.

≠ dessorção) e fazendo com que as curvas não coincidam.<sup>77</sup>

Outra informação importante que a análise textural forneceu foi que a área superficial não é um fator prevalectante na atividade catalítica, uma vez que a área superficial do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  é consideravelmente menor que a dos aluminossilicatos. O excelente desempenho do ácido nióbio foi associado, principalmente, às suas características ácidas.

É importante lembrar que o pentóxido de Nióbio utilizado encontra-se na forma hidratada, portanto o mesmo comporta-se como ácido (*ácido nióbio*,  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ). Isto significa que o catalisador utilizado possui uma quantidade muito maior de sítios de Brønsted em relação à forma não hidratada, ou anidra. Conforme aumenta-se a temperatura de calcinação, o grau de hidratação é reduzido, amentando a proporção de sítios de Lewis em comparação aos de Brønsted. Com isso em mente, a excepcional atividade do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  foi atribuída a três principais fatores:

*i)* Força ácida dos sítios consistente, porém não exagerada, semelhante ao que ocorreu com a Sílica-Alumina e diminuiu o consumo do produto de interesse HMF. O valor  $-\Delta H_1$  encontrado para o ácido nióbio foi de 88 kJ/mol (medida que pode ser comparada diretamente com as apresentados na tabela 9).<sup>78</sup>

*ii)* Alta estabilidade e atividade em reações catalisadas por ácidos, *mesmo em meio*

*aquoso*.<sup>79,80</sup>

*iii*) Acessibilidade dos sítios ácidos, em razão da presença de poros maiores (meso e macro) comuns em materiais porosos amorfos.

A propriedade *ii* diz respeito a um fenômeno que com certeza prejudicou abundantemente os aluminossilicatos e demais catalisadores. Em meio aquoso, moléculas de água se coordenam aos sítios ácidos, especialmente os de Lewis, inativando-os durante a reação. No caso do ácido nióbico, seus sítios ácidos possuem uma maior tolerância às moléculas de água, sendo capazes de atuar mesmo coordenados às mesmas.<sup>81</sup>

Uma vez discutido as particularidades do catalisador, é razoável compará-lo com demais catalisadores da literatura. Obviamente, comparar-se-á apenas com experimentos realizados em meio aquoso, uma vez que a utilização de solventes orgânicos aumenta drasticamente os resultados de rendimento, conforme já discutido na seção 1.4. Junto com o metilisobutilcetona (MIBK), o dimetilsulfóxido (DMSO) está abundantemente presente como solvente utilizado na literatura. Porém, Musau *et al.* relata em seu trabalho que *o DMSO sozinho é capaz de catalisar a reação Frutose → HMF a ponto de obter um rendimento de 92% em 2 horas a 150 °C!* Ainda assim, a literatura está repleta de publicações com o DMSO em associação com outro catalisador ácido sólido.<sup>82,83</sup>

Foram reunidos resultados de experimentos reacionais de diversos estudos que tratam da mesma reação, com variados catalisadores e em condições razoavelmente semelhantes ao deste trabalho, sendo apresentados na tabela 11 a seguir, além do valor obtido no presente trabalho com o ácido nióbico (primeira linha).

A tabela 11 deixa claro como o sistema aqui desenvolvido, quando trata-se do ácido nióbico, apresentou um desempenho catalítico excepcional. Além disso, fica evidente o tamanho do desafio que é realizar a conversão da frutose para HMF em meio aquoso, uma vez que os rendimentos são considerados baixos à primeira vista (nenhum ultrapassa os 15%).

Tabela 11: Resultados de rendimento do melhor catalisador obtido (ácido nióbio), juntamente com demais valores da literatura.

Catalisador	Rendimento (%)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Razão Cat.:Frut. (%)	Ref.
$Nb_2O_5.nH_2O$	13,7	2,0	120	10,0	–
$ZrO_2$ <sup>84</sup>	8,0	4,0	130	13,3	[84]
<i>WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> com fração</i>					
mássica de $WO_3$ 16,8%	12,0	4,0	130	13,3	[84]
Carbono poroso sulfatado	2,5	4,0	110	50	[85]
$Nb_2O_5$ <sup>i</sup>	7,3	2,0	120	10,0	[55]
<i>Fosfotungstato de Nióbio</i>					
com razão molar 0,6 Nb/P	7,8	3,0	80	–	[86]
HBEA	3,23	5,0	130	33,3	[65]
ZSM-5 hierárquica	9,8	4,0	130	13,3	[66]
BEA hierárquica	7,15	4,0	130	13,3	[66]
USY hierárquica	8,25	4,0	130	13,3	[66]
$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	4,00	2,0	150	5,0	[26]
<i>WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> com fração</i>					
mássica de W 12,0%	7,0	2,0	150	5,0	[26]
$NbO(OH)_3$	10,0	2,0	150	5,0	[26]

Uma vez elucidada a caracterização e atividade catalítica do  $Nb_2O_5.nH_2O$ , apresentam-se tentativas de mudanças na estrutura e composição do mesmo, com o objetivo de otimizar o melhor catalisador obtido.

### 3.2.3 Atividade catalítica dos ácidos nióbio modificados

Como já informado na seção 2.2.1, foram propostas duas alterações estruturais do ácido nióbio, e ambas tratam-se de impregnações, isto é, incorporação de uma nova substância ou fase sobre a superfície do catalisador. Em seguida, as mesmas foram testadas

<sup>i</sup>Ácido nióbio comercial calcinado a 400 °C por 4 horas, procedente da *Tianjin Chemical Reagents Company*.

na reação.

A primeira mudança foi a impregnação de óxido de Cobre sobre o  $Nb_2O_5.nH_2O$ . Sem uso de processo de redução, geralmente feito colocando-se a amostra em contato com corrente de ar rica em hidrogênio molecular ( $H_2$ ), o cobre impregnado estará na forma de óxido de cobre (CuO), e o mesmo atua como sítio de Lewis.<sup>87,60</sup> Quanto à segunda alteração, trata-se de uma impregnação de ácido fosfotúngstico (HPW), e o mesmo, conforme discutido na seção 1.7, atua como forte sítio de Brønsted. Ou seja, as mudanças estruturais tomam caminhos opostos em termos de acidez: a primeira propicia a formação de novos sítios de Lewis, enquanto a segunda de novos sítios de Brønsted. É importante lembrar que ambos são capazes de catalisar a reação.<sup>88</sup>

Os valores de conversão, seletividade e rendimento para os novos catalisadores estão listados a seguir, e podem ser comparados com os resultados já fornecidos na tabela 6.

Tabela 12: Valores de conversão, seletividade e rendimento dos experimentos reacionais conduzidos com os catalisadores constituídos de ácido nióbbico impregnado com óxido de Cobre ( $CuO/Nb_2O_5.nH_2O$ ) e com ácido fosfotúngstico ( $HPW/Nb_2O_5.nH_2O$ ).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
20% $CuO/Nb_2O_5.nH_2O$	28,7	21,9	6,3
20% $HPW/Nb_2O_5.nH_2O$	53,9	13,4	7,2

Os resultados reacionais dos novos catalisadores podem ser comparados na figura 44, onde estão representadas também a conversão e seletividade do ácido nióbbico original e da reação sem catalisador para efeito de comparação.

Analisando puramente os valores, ambas as modificações trouxeram bons resultados, o que é confirmado pela comparação com o branco (sem catalisador), superando-o significativamente tanto em conversão como em seletividade. Porém, as duas modificações propostas diminuíram a seletividade quando comparadas ao ácido nióbbico original, oferecendo, como consequência, rendimentos inferiores. Apesar de terem piorado o desempenho catalítico do ácido nióbbico, os experimentos ainda fornecem informações interessantes.

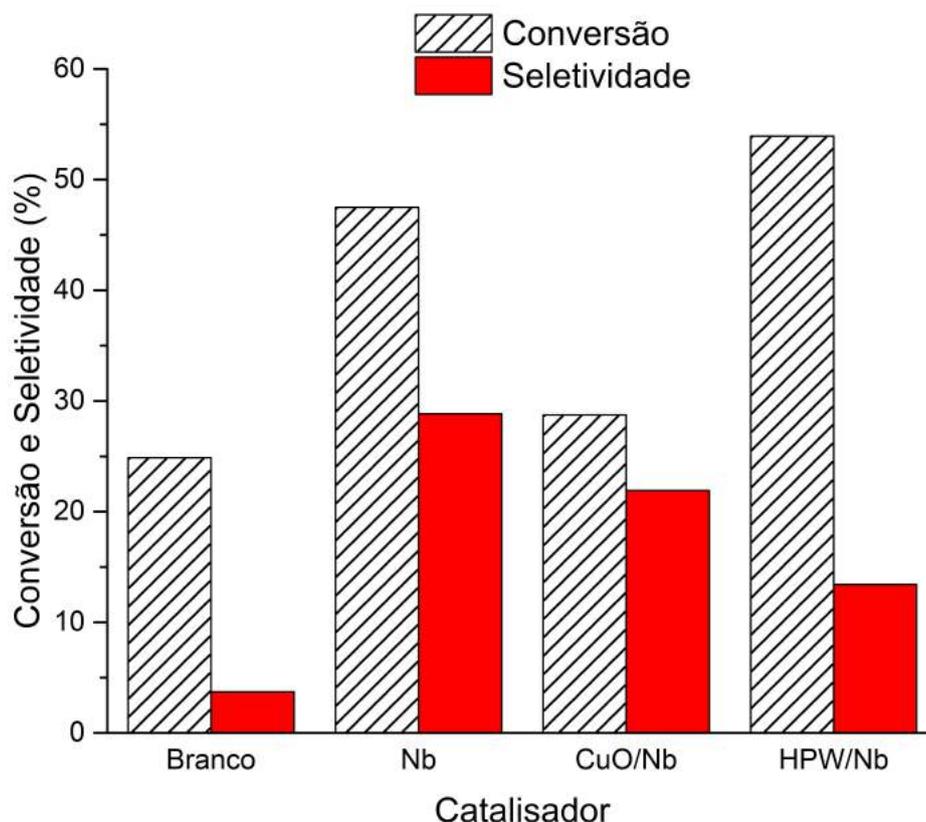


Figura 44: Histograma com os valores de conversão e seletividade da reação sem catalisador (Branco), e com emprego do ácido nióbbico (Nb), bem como o mesmo impregnado com óxido de Cobre (CuO/Nb) e HPW (HPW/Nb).

A figura 44 indica como a maior conversão obtida até aqui, superando inclusive a do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ , foi atingida através da impregnação do mesmo com ácido fosfotúngstico (HPW). Este resultado já era esperado, uma vez que foram adicionados ao catalisador um número considerável de sítios ácidos fortes de Brønsted, tornando-o mais ativo. Porém, a seletividade caiu drasticamente (reduzida a menos da metade); isto foi associado a um número exagerado de sítios de Brønsted, que conduziram a molécula de HMF uma vez formada a continuar reagindo, formando produtos indesejados.

Por outro lado, o ácido nióbbico impregnado com óxido de Cobre, apesar de não ter reduzido tanto a seletividade como o HPW/Nb, diminuiu muito a conversão e atividade do catalisador. J. Wei *et al.* fez um estudo de impregnação de Cobre sobre zeólitas USY e constatou que, em baixas proporções mássicas das partículas de Cobre (como 2 e 5%), os sítios de Brønsted sofrem certa redução, porém, os sítios de Lewis crescem drasticamente

(resultando em um total de sítios ácidos maior). Entretanto, quando aumenta-se essa proporção, o catalisador sofre uma queda abrupta em termos de acidez; isto se deve ao fato de parte considerável das espécies  $Al - OH$  presentes na superfície da zeólita, associadas à acidez de Brønsted, serem substituídas por grupos  $Al - O - Cu^{2+}$ , gerando sítios de Lewis ao custo de sítios de Brønsted.<sup>60</sup> Acredita-se que fenômeno semelhante tenha ocorrido com o CuO/Nb, uma vez que a proporção mássica utilizada foi de 20% (valor foi escolhido para ser passível de comparação com o HPW/Nb, impregnado no mesmo percentual). Portanto, foi-se extinto um número exagerado de sítios de Brønsted bem mais fortes em troca de uma pequena parcela de sítios de Lewis, e como consequência a atividade do catalisador foi reduzida.

# Conclusões e Perspectivas

Ao fim do trabalho experimental e da discussão dos resultados obtidos durante o mesmo, fica claro como todos os objetivos inicialmente traçados (seções *Objetivo Geral* e *Objetivos específicos*) foram alcançados. O método analítico foi desenvolvido e, depois de diversas adaptações, o mesmo mostrou-se eficaz para as análises cromatográficas, permitindo identificar e determinar as concentrações de 5-hidroximetilfurfural e da frutose residual, sem resultados incoerentes ou absurdos.

Foram realizados diversos testes reacionais, com diferentes catalisadores, em um sistema simples e acessível desenvolvido no laboratório, constituído basicamente do meio reacional com quantidades devidamente controladas de frutose, catalisador e solvente restrito a um reator imerso em banho de óleo, tomando-se o cuidado de estabilizar a temperatura com o maior rigor possível. Como resultado, construiu-se uma varredura completa de possíveis catalisadores ativos na reação, indicando quais funcionam melhor na conversão da frutose para o produto desejado (HMF). Este estudo é particularmente útil a estudantes que desejam desenvolver projetos ou estudos na mesma reação, uma vez que pode fornecer uma referência de quais catalisadores são mais eficientes e de como o sistema é construído.

Tão importante quanto saber quais catalisadores funcionam melhor, é saber o motivo disso. Tendo isso em vista, foi-se elucidada a ação catalítica deles, fornecendo indícios e explicações das eficiências superiores ou inferiores de cada sólido catalítico, com base em dados da literatura e técnicas de caracterização utilizadas.

Todos os catalisadores testados mostraram-se ativos e úteis na reação, o que é percebido pela maior quantidade produzida de 5-hidroximetilfurfural em relação ao experimento que dispensou uso de catalisador (branco), produzindo valores superiores de seletividade e rendimento quando comparados ao mesmo. Dentre os catalisadores heterogêneos, os três

melhores foram, em ordem crescente, a Sílica-Alumina amorfa ( $SiO_2 - Al_2O_3$ ), a zeólita ZSM-5 na forma protônica (HZSM-5) e, por fim, o ácido nióbbico ( $Nb_2O_5.nH_2O$ ).

O resultado mais surpreendente pertence à Sílica-Alumina, uma vez que a mesma é sabidamente bem menos ácida se comparada às zeólitas. Porém, seu excelente desempenho foi associado à sua alta área superficial, à sua grande quantidade de sítios ácidos (mesmo que mais fracos) e à sua característica amorfa, que facilitou a difusão das moléculas de HMF e frutose na região interna porosa do catalisador. Além disso, a menor força ácida de seus sítios diminuiu a conversão do 5-hidroximetilfurfural em demais produtos indesejados.

O melhor resultado, com abundante vantagem em relação aos demais, remete ao ácido nióbbico. Sua característica amorfa, bem como seus sítios ácidos fortes e resistentes à desativação por moléculas de água, foram essenciais para isso. O  $Nb_2O_5.nH_2O$  superou diversos catalisadores presentes na literatura, operando em condições semelhantes, apresentando-se como uma opção eficiente e promissora.

Mudanças estruturais no ácido nióbbico foram propostas e trouxeram resultados interessantes, porém de modo geral inferiores ao do material original. A impregnação com ácido fosfotúngstico (HPW) aumentou os números da conversão, sendo o maior dentre todos os experimentos, porém reduziu a seletividade em mais da metade. Isto foi associado à maior força ácida do catalisador, que propicia o consumo de frutose (conversão), mas também o do HMF, o que reduz a seletividade. Enquanto isso, a impregnação com óxido de Cobre tornou o catalisador menos ativo, apesar da seletividade não ter baixado tão drasticamente como no caso anterior. A explicação disso está no fato de que as partículas de CuO na superfície do material desativaram parte considerável dos sítios ácidos de Brønsted do ácido nióbbico na proporção mássica utilizada, em troca de uma pequena quantidade de sítios de Lewis.

A utilização de solventes orgânicos, como esclarecido ao longo do trabalho, eleva consideravelmente o rendimento do processo, porém traz consigo diversos problemas. Dentre eles, destacam-se o custo bem mais elevado dos mesmos (especialmente se comparado com a água), a fuga da iniciativa verde, a toxicidade, e o custo inevitavelmente maior de separação do solvente. Tendo isso em mente, o trabalho dispensou do início ao fim qualquer utilização de líquidos orgânicos poluentes.

O trabalho deixou claro como diversas propriedades do material influenciam nos resultados, é há um efeito de sinergia entre as propriedades texturais e ácidas. A força,

quantidade e acessibilidade dos sítios ácidos mostraram-se características fundamentais para a produção de HMF em boas quantidades, bem como a natureza de tais sítios (Brønsted ou Lewis); por outro lado, a área superficial, o tamanho e regularidade dos poros são fatores que não podem ser ignorados. Isto torna a racionalização da reação estudada ilógica se pautada em apenas uma ou duas propriedades do catalisador.

Por fim, um último ponto que merece atenção são os subprodutos da reação. Embora todos os testes catalíticos e discussões tenham sido pautadas na molécula de HMF, é sabido que a reação forma diversos outros produtos, e alguns deles muito interessantes também. Como exemplos, pode-se citar o ácido levulínico e fórmico, assim como o furfural, que possuem diversas aplicações. Isto agrega muito valor ao produto final e à pesquisa em si.

# Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Bent Sørensen. A history of renewable energy technology. *Energy policy*, 19(1):8–12, 1991.
- <sup>2</sup> Umit Bulut. The impacts of non-renewable and renewable energy on co 2 emissions in turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(18):15416–15426, 2017.
- <sup>3</sup> Claus Hviid Christensen, Jeppe Rass-Hansen, Charlotte C Marsden, Esben Taarning, and Kresten Egeblad. The renewable chemicals industry. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(4):283–289, 2008.
- <sup>4</sup> Yousif K Kharaka and Nancy S Dorsey. Environmental issues of petroleum exploration and production: Introduction. *Environmental Geosciences*, 12(2):61–63, 2005.
- <sup>5</sup> George W Huber, Sara Iborra, and Avelino Corma. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9):4044–4098, 2006.
- <sup>6</sup> Claudia Furlan and Cinzia Mortarino. Forecasting the impact of renewable energies in competition with non-renewable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81:1879–1886, 2018.
- <sup>7</sup> Emrah Koçak and Aykut Şarkgüneşi. The impact of foreign direct investment on co 2 emissions in turkey: new evidence from cointegration and bootstrap causality analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1):790–804, 2018.
- <sup>8</sup> The World Bank. Total greenhouse gas emissions (kt of CO2 equivalent), 2012. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.GHGT.KT.CE>. Acesso: 12 de maio de 2020.

- <sup>9</sup> The World Bank. Total greenhouse gas emissions (kt of CO2 equivalent) - Brazil, 2012. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.GHGT.KT.CE?locations=BR>. Acesso: 12 de maio de 2020.
- <sup>10</sup> Ján Ližbetin, Martina Hlatká, and Ladislav Bartuška. Issues concerning declared energy consumption and greenhouse gas emissions of fame biofuels. *Sustainability*, 10(9):3025, 2018.
- <sup>11</sup> Jun Cong Ge, Sam Ki Yoon, and Nag Jung Choi. Using canola oil biodiesel as an alternative fuel in diesel engines: A review. *Applied Sciences*, 7(9):881, 2017.
- <sup>12</sup> Dara O'Rourke and Sarah Connolly. Just oil? the distribution of environmental and social impacts of oil production and consumption. *Annual Review of Environment and Resources*, 28(1):587–617, 2003.
- <sup>13</sup> Arthur J Ragauskas, Charlotte K Williams, Brian H Davison, George Britovsek, John Cairney, Charles A Eckert, William J Frederick, Jason P Hallett, David J Leak, Charles L Liotta, et al. The path forward for biofuels and biomaterials. *science*, 311(5760):484–489, 2006.
- <sup>14</sup> Jonathan R Mielenz. Ethanol production from biomass: technology and commercialization status. *Current opinion in microbiology*, 4(3):324–329, 2001.
- <sup>15</sup> Richard A Kerr. The next oil crisis looms large—and perhaps close, 1998.
- <sup>16</sup> Nishita Lucas, Ganesh Kokate, Atul Nagpure, and Satyanarayana Chilukuri. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural over ordered alsba-15 catalysts. *Microporous and mesoporous materials*, 181:38–46, 2013.
- <sup>17</sup> Donald L Klass. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Elsevier, 1998.
- <sup>18</sup> Rodrigo Crespo Barreiros, Grasiela Bossolan, and Cleide Enoir Petean Trindade. Fructose em humanos: efeitos metabólicos, utilização clínica e erros inatos associados. *Revista de Nutrição*, 18(3):377–389, 2005.
- <sup>19</sup> Cinzia Colombo, Clara Aupic, Andrew R Lewis, and B Mario Pinto. In situ determination of fructose isomer concentrations in wine using <sup>13</sup>c quantitative nuclear magnetic

- resonance spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(38):8551–8559, 2015.
- <sup>20</sup> Robert-Jan van Putten, Jan C Van Der Waal, ED De Jong, Carolus B Rasrendra, Hero J Heeres, and Johannes G de Vries. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical reviews*, 113(3):1499–1597, 2013.
- <sup>21</sup> Tianfu Wang, Michael W Nolte, and Brent H Shanks. Catalytic dehydration of c 6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (hmf) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry*, 16(2):548–572, 2014.
- <sup>22</sup> Esben Taarning, Christian M Osmundsen, Xiaobo Yang, Bodil Voss, Simon I Andersen, and Claus H Christensen. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy & Environmental Science*, 4(3):793–804, 2011.
- <sup>23</sup> Frank Welle. Twenty years of pet bottle to bottle recycling—an overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(11):865–875, 2011.
- <sup>24</sup> Edoardo Capuano and Vincenzo Fogliano. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (hmf): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT-food science and technology*, 44(4):793–810, 2011.
- <sup>25</sup> Yulia B Monakhova and Dirk W Lachenmeier. The margin of exposure of 5-hydroxymethylfurfural (hmf) in alcoholic beverages. *Environmental health and toxicology*, 27, 2012.
- <sup>26</sup> Rodrigo Lopes De Souza, Hao Yu, Franck Rataboul, and Nadine Essayem. 5-hydroxymethylfurfural (5-hmf) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges*, 3(2):212–232, 2012.
- <sup>27</sup> Vinit Choudhary, Russell I Burnett, Dionisios G Vlachos, and Stanley I Sandler. Dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural and anhydroglucose: thermodynamic insights. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(8):5116–5120, 2012.

- <sup>28</sup> Xianghong Qian. Mechanisms and energetics for brønsted acid-catalyzed glucose condensation, dehydration and isomerization reactions. *Topics in catalysis*, 55(3-4):218–226, 2012.
- <sup>29</sup> Guangqiang Lv, Liangliang Deng, Boqiong Lu, Jinlong Li, Xianglin Hou, and Yongxing Yang. Efficient dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over silica-included heteropolyacids. *Journal of Cleaner Production*, 142:2244–2251, 2017.
- <sup>30</sup> Jing Guo, Shanhui Zhu, Youliang Cen, Zhangfeng Qin, Jianguo Wang, and Weibin Fan. Ordered mesoporous nb–w oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200:611–619, 2017.
- <sup>31</sup> Michael Jerry Antal Jr, William SL Mok, and Geoffrey N Richards. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. *Carbohydrate research*, 199(1):91–109, 1990.
- <sup>32</sup> Ananda S Amarasekara and Ashfaque Razzaq. Mechanism of 1-(1-propylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride catalyzed transformation of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in dmsO: an nmr study. *Carbohydrate research*, 386:86–91, 2014.
- <sup>33</sup> Claude Moreau, Robert Durand, Sylvie Razigade, Jean Duhamet, Pierre Faugeras, Patrick Rivalier, Pierre Ros, and Gérard Avignon. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over h-mordenites. *Applied Catalysis A: General*, 145(1-2):211–224, 1996.
- <sup>34</sup> Rajeev S Assary, Paul C Redfern, Jeff R Hammond, Jeffrey Greeley, and Larry A Curtiss. Computational studies of the thermochemistry for conversion of glucose to levulinic acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(27):9002–9009, 2010.
- <sup>35</sup> Yuriy Román-Leshkov, Juben N Chheda, and James A Dumesic. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 312(5782):1933–1937, 2006.

- <sup>36</sup> Juben N Chheda, Yuriy Román-Leshkov, and James A Dumesic. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and poly-saccharides. *Green Chemistry*, 9(4):342–350, 2007.
- <sup>37</sup> Yuriy Román-Leshkov, Christopher J Barrett, Zhen Y Liu, and James A Dumesic. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 447(7147):982–985, 2007.
- <sup>38</sup> Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M Aida, and Richard L Smith Jr. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, 10(13):1771–1775, 2009.
- <sup>39</sup> VV Ordonsky, J Van der Schaaf, JC Schouten, and TA Nijhuis. The effect of solvent addition on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system over zeolites. *Journal of catalysis*, 287:68–75, 2012.
- <sup>40</sup> Todsapon Thananattthanachon and Thomas B Rauchfuss. Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(37):6616–6618, 2010.
- <sup>41</sup> Kiyotaka Nakajima, Yusuke Baba, Ryouhei Noma, Masaaki Kitano, Junko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12):4224–4227, 2011.
- <sup>42</sup> Denis Prat, Andy Wells, John Hayler, Helen Sneddon, C Robert McElroy, Sarah Abou-Shehada, and Peter J Dunn. Chem21 selection guide of classical-and less classical-solvents. *Green Chemistry*, 18(1):288–296, 2015.
- <sup>43</sup> Nélío das Graças de Andrade Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte, Paulo Renato Perdigão de Paiva, et al. Zeólitas naturais. CETEM/MCTI, 2008.
- <sup>44</sup> Giuseppe Gianetto, A Rendon, and G Fuentes. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 1990.
- <sup>45</sup> Roberto Millini, Xiaodong Zou, Karl Strohmaier, Wilhelm Schwieger, Pavla Eliasova, Russell E Morris, Bert Weckhuysen, Wuzong Zhou, Suheil Abdo, Agustin Martinez,

- et al. *Zeolites in catalysis: properties and applications*. Royal Society of Chemistry, 2017.
- <sup>46</sup> Jens Weitkamp. Zeolites and catalysis. *Solid state ionics*, 131(1-2):175–188, 2000.
- <sup>47</sup> Structure Commission of the International Zeolite Association IZA-SC. Database of Zeolite Structures, 2017. Disponível em: [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php). Acesso: 13 de maio de 2020.
- <sup>48</sup> Deborah da Silva Valadares. Modificação de Zeólita BEA para desidratação de etanol em dietil éter. Master's thesis, Universidade de Brasília, 2020.
- <sup>49</sup> G Crépeau, V Montouillout, A Vimont, L Mariey, T Cseri, and F Maugé. Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an ir and nmr study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(31):15172–15185, 2006.
- <sup>50</sup> MA Ali, T Tatsumi, and T Masuda. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports. *Applied Catalysis A: General*, 233(1-2):77–90, 2002.
- <sup>51</sup> Izabela Nowak and Maria Ziolk. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 99(12):3603–3624, 1999.
- <sup>52</sup> Osmando F Lopes, Vagner R de Mendonça, Fernando BF Silva, Elaine C Paris, and Caue Ribeiro. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do nb<sub>2</sub>o<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, 38(1):106–117, 2015.
- <sup>53</sup> Claudio Nico, T Monteiro, and Manuel PF Graça. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80:1–37, 2016.
- <sup>54</sup> JL Waring, RS Roth, and HS Parker. Temperature-pressure phase relationships in niobium pentoxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 77(6):705–711, 1973.
- <sup>55</sup> Fenfen Wang, Hai-Zhen Wu, Chun-Ling Liu, Rong-Zhen Yang, and Wen-Sheng Dong. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over nb<sub>2</sub>o<sub>5</sub> catalyst in organic solvent. *Carbohydrate research*, 368:78–83, 2013.

- <sup>56</sup> Juan J Borrás-Almenar, Eugenio Coronado, Achim Müller, and Michael Pope. *Polyoxometalate molecular science*, volume 98. Springer Science & Business Media, 2003.
- <sup>57</sup> Malika Ammam. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(21):6291–6312, 2013.
- <sup>58</sup> Juliene Oliveira Campos de França. Síntese de Polímeros de Ácido Lático utilizando catalisadores suportados em Sílica, Alumina, e Sílica-Alumina. Master's thesis, Universidade de Brasília, 2020.
- <sup>59</sup> Makoto Misono. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical communications*, (13):1141–1152, 2001.
- <sup>60</sup> Junnan Wei, Ting Wang, Xuejuan Cao, Huai Liu, Xing Tang, Yong Sun, Xianhai Zeng, Tingzhou Lei, Shijie Liu, and Lu Lin. A flexible cu-based catalyst system for the transformation of fructose to furanyl ethers as potential bio-fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258:117793, 2019.
- <sup>61</sup> Elon F Freitas, Agabo AL Araujo, Mateus F Paiva, Sílvia CL Dias, and Jose A Dias. Comparative acidity of bea and y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. *Molecular Catalysis*, 458:152–160, 2018.
- <sup>62</sup> Elon F Freitas, Mateus F Paiva, Sílvia CL Dias, and José A Dias. Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite y for liquid-phase esterification. *Catalysis Today*, 289:70–77, 2017.
- <sup>63</sup> Shimadzu. *Shim-pack HPLC Column Guidebook C190-E206A*.
- <sup>64</sup> Fábio Augusto. Cromatografia a gás: curso em diapositivos. *Revista Chemkeys*, (7):1–10, 2000.
- <sup>65</sup> Jacob S Kruger, Vinit Choudhary, Vladimiro Nikolakis, and Dionisios G Vlachos. Elucidating the roles of zeolite h-bea in aqueous-phase fructose dehydration and hmf rehydration. *ACS Catalysis*, 3(6):1279–1291, 2013.
- <sup>66</sup> Vladislav Rac, Vesna Rakić, Dušan Stošić, Otman Otman, and Aline Auroux. Hierarchical zsm-5, beta and usy zeolites: Acidity assessment by gas and aqueous phase

- calorimetry and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Microporous and mesoporous materials*, 194:126–134, 2014.
- <sup>67</sup> Kaige Wang, Jing Zhang, Brent H Shanks, and Robert C Brown. Catalytic conversion of carbohydrate-derived oxygenates over hzsm-5 in a tandem micro-reactor system. *Green Chemistry*, 17(1):557–564, 2015.
- <sup>68</sup> Reetta Karinen, Kati Vilonen, and Marita Niemelä. Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 4(8):1002–1016, 2011.
- <sup>69</sup> Khavinet Lourvanij and Gregory L Rorrer. Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid  $\gamma$ -zeolite catalyst at 110-160. degree. c. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(1):11–19, 1993.
- <sup>70</sup> Claude Moreau, Robert Durand, Sylvie Razigade, Jean Duhamet, Pierre Faugeras, Patrick Rivalier, Pierre Ros, and Gérard Avignon. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over h-mordenites. *Applied Catalysis A: General*, 145(1-2):211–224, 1996.
- <sup>71</sup> Kalpana C Maheria, Janusz Kozinski, and Ajay Dalai. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over various acidic zeolites. *Catalysis letters*, 143(11):1220–1225, 2013.
- <sup>72</sup> Vitaly V Ordonsky, John van der Schaaf, Jaap C Schouten, and T Alexander Nijhuis. Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid acid catalysts in a biphasic system. *ChemSusChem*, 5(9):1812–1819, 2012.
- <sup>73</sup> Flávia CG de Mattos, Eduardo NCB de Carvalho, Elon F de Freitas, Mateus F Paiva, Grace F Ghesti, Julio L de Macedo, Sílvia CL Dias, and José A Dias. Acidity and characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(2):336–347, 2017.
- <sup>74</sup> Elon F Freitas, Agabo AL Araujo, Mateus F Paiva, Sílvia CL Dias, and Jose A Dias. Comparative acidity of  $\beta$  and  $\gamma$  zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. *Molecular Catalysis*, 458:152–160, 2018.

- <sup>75</sup> Fang Jin and Yongdan Li. A ftir and tpd examination of the distributive properties of acid sites on zsm-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. *Catalysis Today*, 145(1-2):101–107, 2009.
- <sup>76</sup> Russell S Drago, Sílvia C Dias, Mariana Torrealba, and Lola de Lima. Calorimetric and spectroscopic investigation of the acidity of hzsm-5. *Journal of the American Chemical Society*, 119(19):4444–4452, 1997.
- <sup>77</sup> Viviane Gomes Teixeira, Fernanda Coutinho, and Ailton S Gomes. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química nova*, 24(6):808–818, 2001.
- <sup>78</sup> Ednéia Caliman, José A Dias, Sílvia CL Dias, Fillipe AC Garcia, Julio L de Macedo, and Liana S Almeida. Preparation and characterization of h3pw12o40 supported on niobia. *Microporous and mesoporous materials*, 132(1-2):103–111, 2010.
- <sup>79</sup> K Tanabe and S Okazaki. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General*, 133(2):191–218, 1995.
- <sup>80</sup> Fengli Yang, Qishun Liu, Xuefang Bai, and Yuguang Du. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource technology*, 102(3):3424–3429, 2011.
- <sup>81</sup> Kiyotaka Nakajima, Yusuke Baba, Ryouhei Noma, Masaaki Kitano, Junko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara. Nb<sub>2</sub>o<sub>5</sub>·nh<sub>2</sub>o as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12):4224–4227, 2011.
- <sup>82</sup> Richard M Musau and Raphael M Munavu. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (hmf) from d-fructose in the presence of dmso. *Biomass*, 13(1):67–74, 1987.
- <sup>83</sup> Mariano Tapia Reche, Amin Osatiashtiani, Lee J Durndell, Mark A Isaacs, Ângela Silva, Adam F Lee, and Karen Wilson. Niobic acid nanoparticle catalysts for the aqueous phase transformation of glucose and fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Science & Technology*, 6(19):7334–7341, 2016.

- <sup>84</sup> R Kourieh, V Rakic, S Bennici, and A Auroux. Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-hmf using tungstated zirconia catalysts. *Catalysis Communications*, 30:5–13, 2013.
- <sup>85</sup> Liang Wang, Jian Zhang, Longfeng Zhu, Xiangju Meng, and Feng-Shou Xiao. Efficient conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfated porous carbon catalyst. *Journal of energy chemistry*, 22(2):241–244, 2013.
- <sup>86</sup> Guo Qiu, Xincheng Wang, Chongpin Huang, Yingxia Li, and Biaohua Chen. Niobium phosphotungstates: excellent solid acid catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural under mild conditions. *RSC advances*, 8(57):32423–32433, 2018.
- <sup>87</sup> Matteo Mariani, Federica Zaccheria, Rinaldo Psaro, and Nicoletta Ravasio. Some insight into the role of different copper species as acids in cellulose deconstruction. *Catalysis Communications*, 44:19–23, 2014.
- <sup>88</sup> Xinli Tong, Yang Ma, and Yongdan Li. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General*, 385(1-2):1–13, 2010.

# Apêndice A

## Análises Cromatográficas

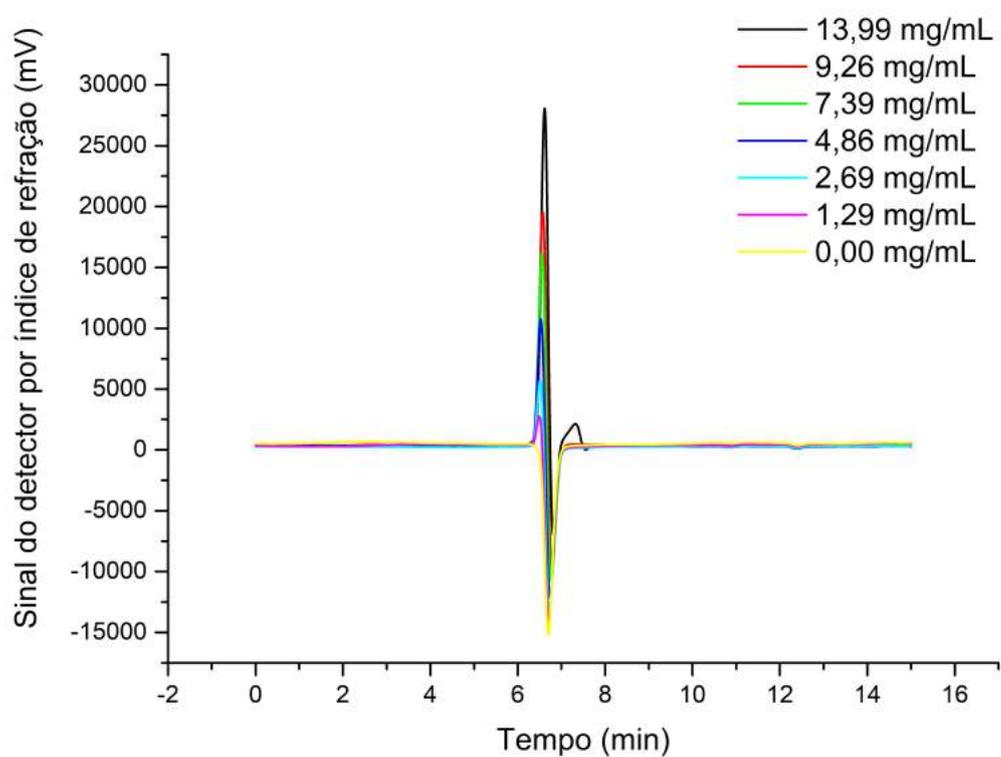


Figura 45: Cromatograma total de soluções de frutose, com uso de ácido fosfórico 0,1 M como fase móvel e fluxo 1,2 mL/min.

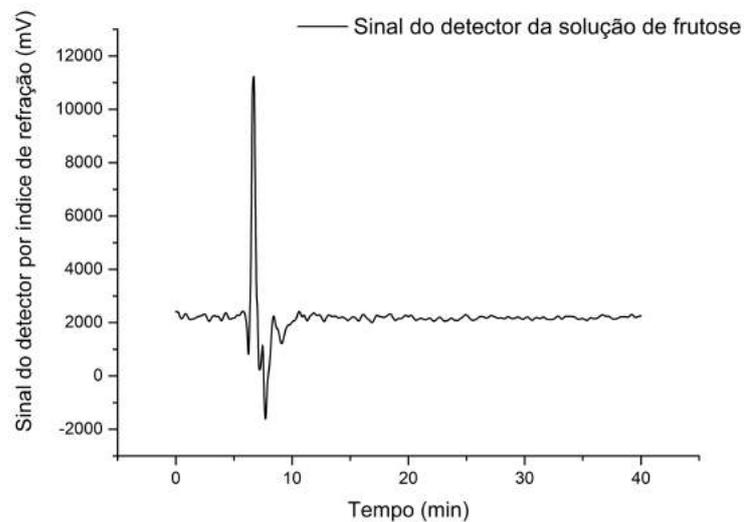


Figura 46: Cromatograma de solução de frutose com concentração 19,63 mg/mL, com uso de ácido fosfórico 0,01 M como fase móvel e fluxo 1,0 mL/min.

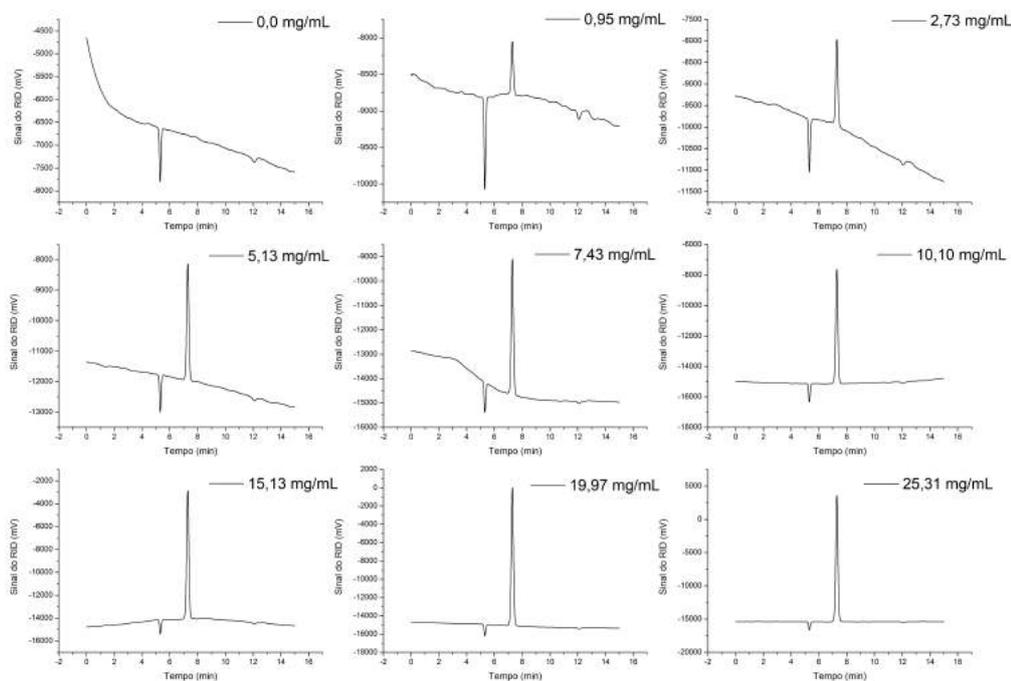


Figura 47: Cromatogramas individuais da curva analítica da frutose.

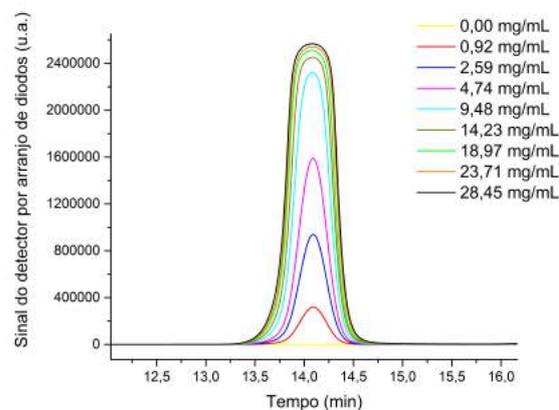
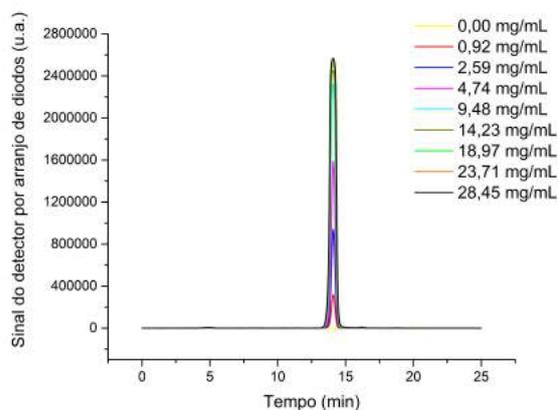


Figura 48: Cromatogramas totais de amostras com concentrações conhecidas de HMF, com utilização do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

Figura 49: Mesmos cromatogramas da Figura 48, porém focado no pico do HMF, com utilização do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

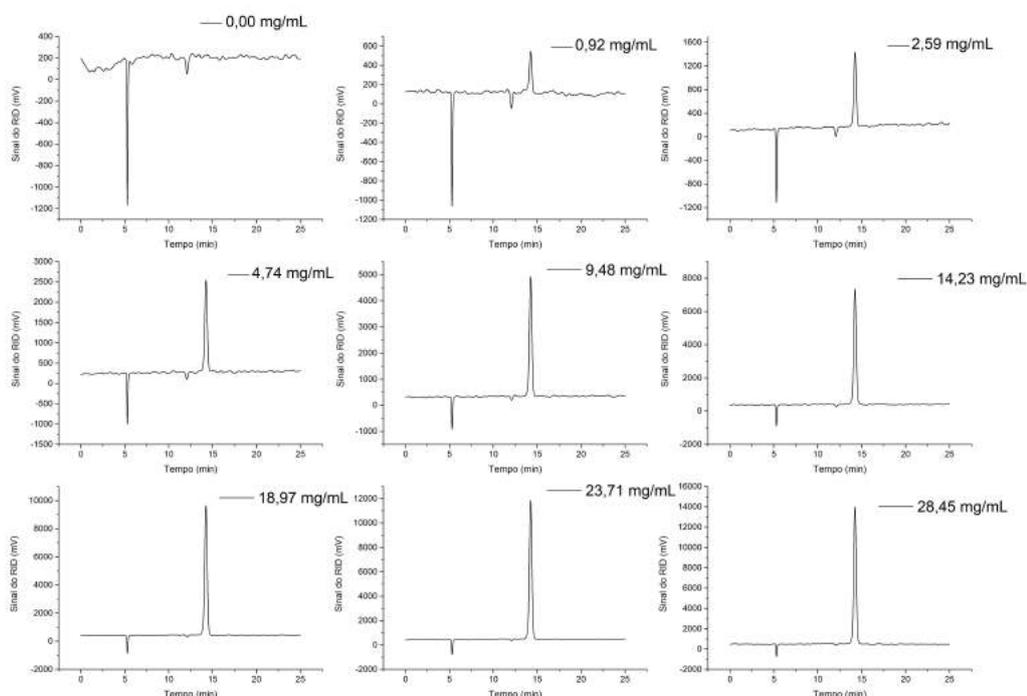


Figura 50: Cromatogramas individuais da curva analítica do HMF.

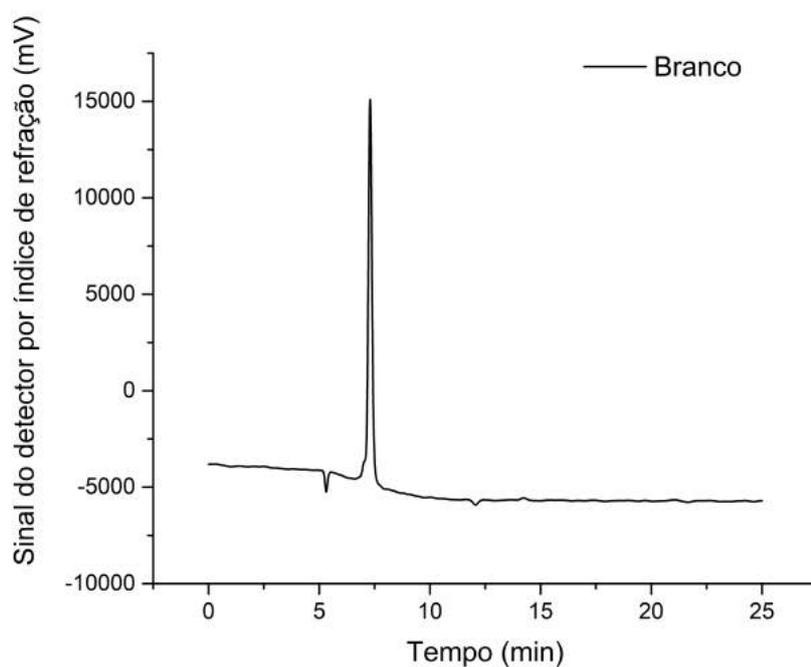


Figura 51: Cromatograma da reação sem catalisador, com uso do detector por índice de refração (RID).

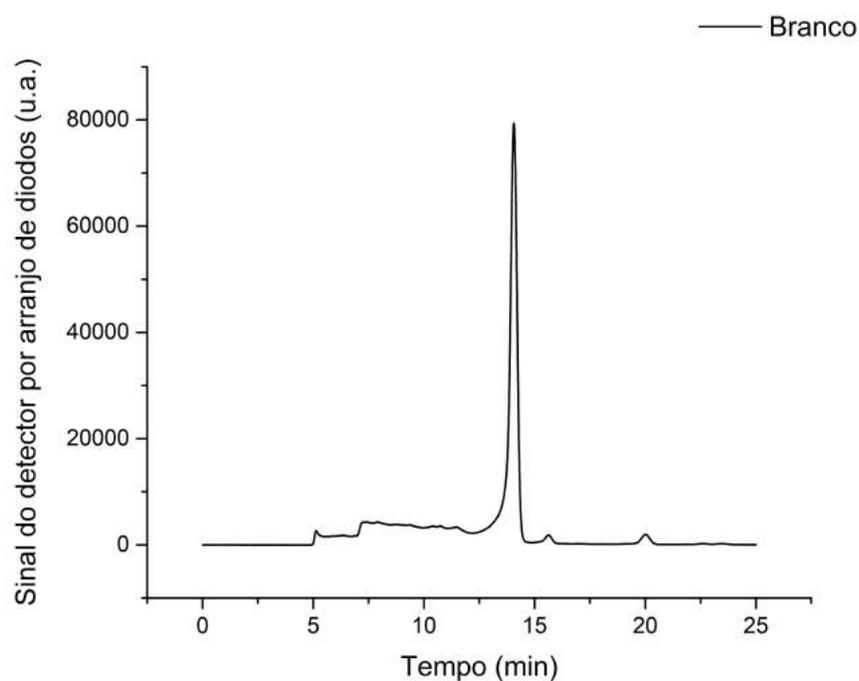


Figura 52: Cromatograma da reação sem catalisador, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

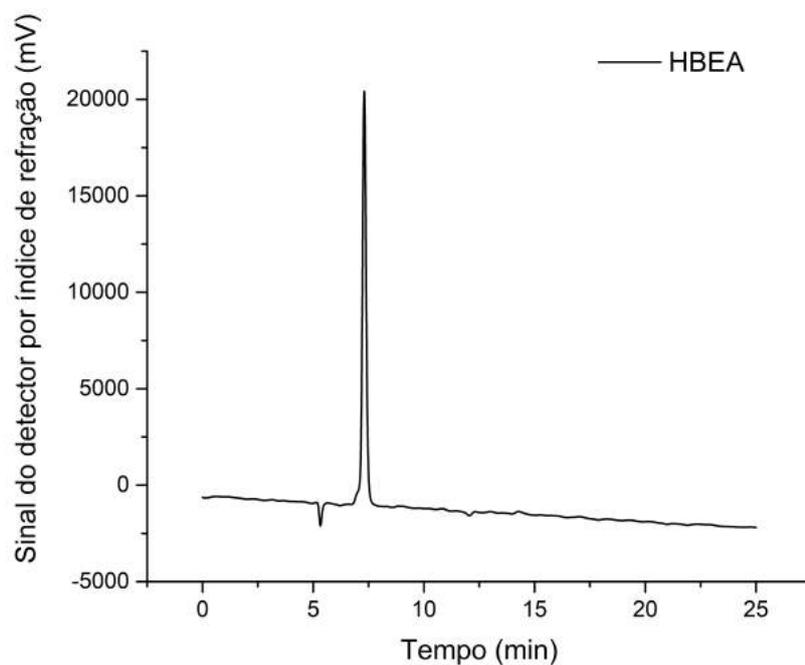


Figura 53: Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HBEA, com uso do detector por índice de refração (RID).

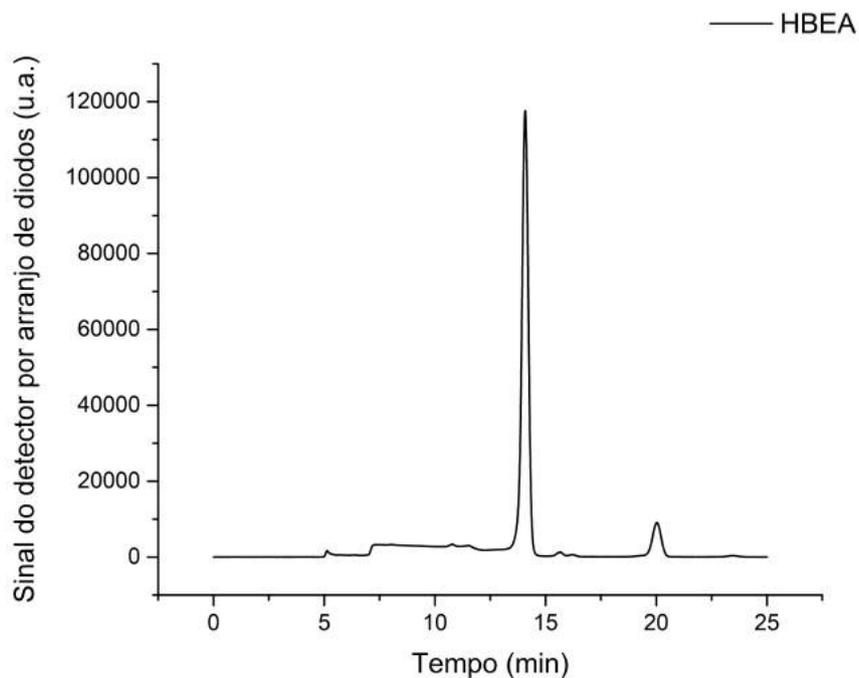


Figura 54: Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HBEA, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

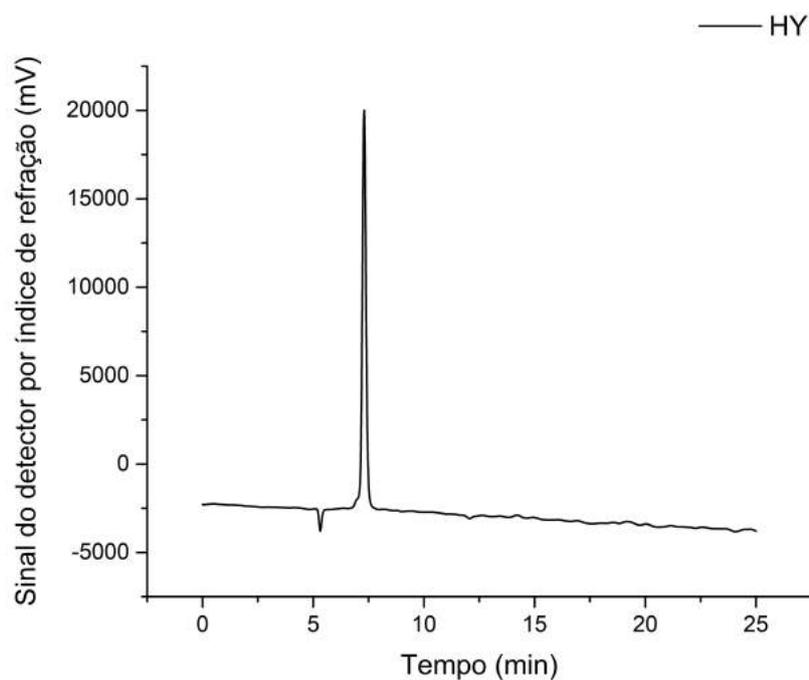


Figura 55: Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HY, com uso do detector por índice de refração (RID).

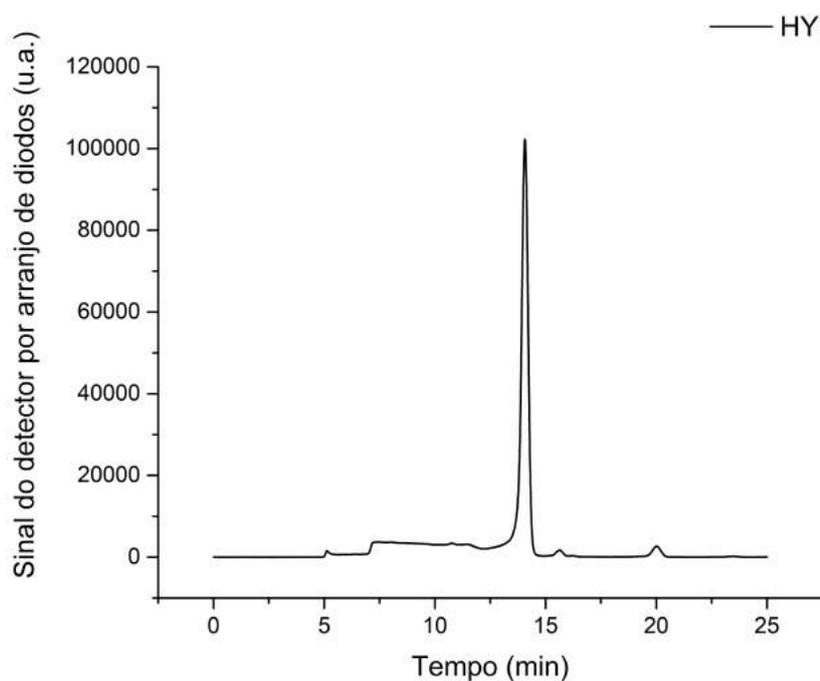


Figura 56: Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HY, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

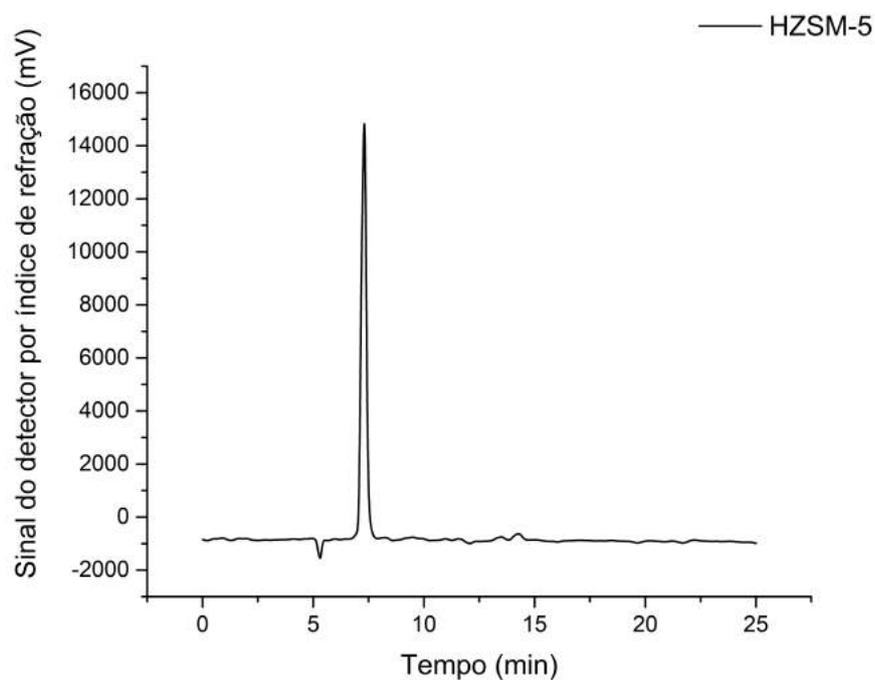


Figura 57: Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HZSM-5, com uso do detector por índice de refração (RID).

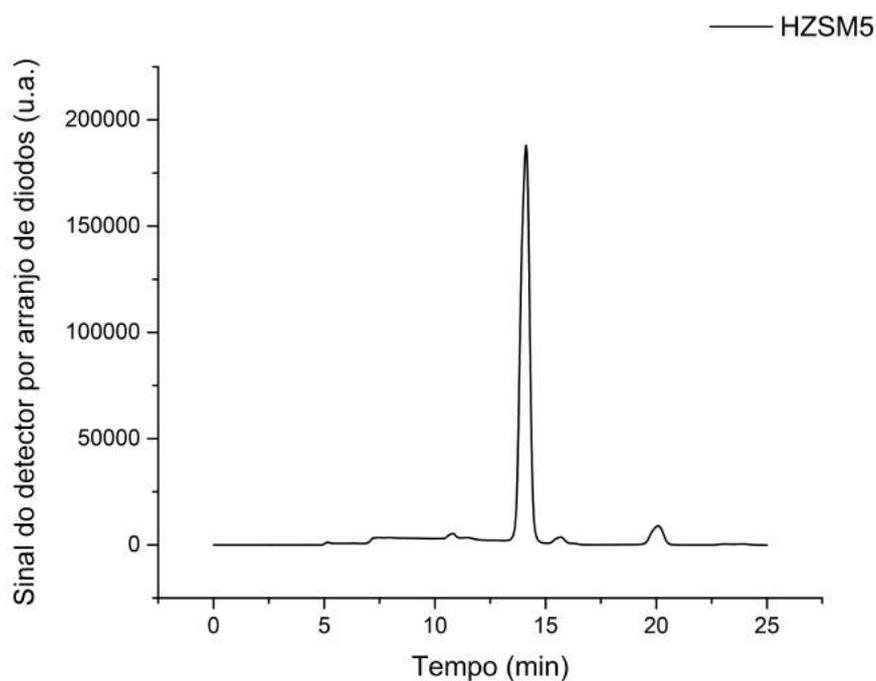


Figura 58: Cromatograma da reação catalisada pela zeólita HZSM-5, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

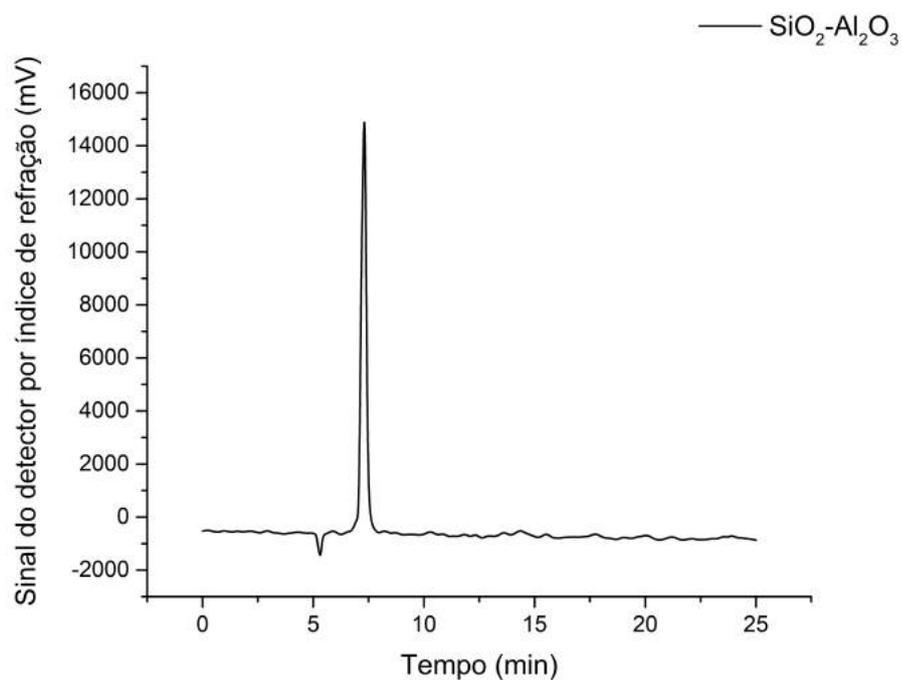


Figura 59: Cromatograma da reação catalisada pela Sílica-Alumina, com uso do detector por índice de refração (RID).

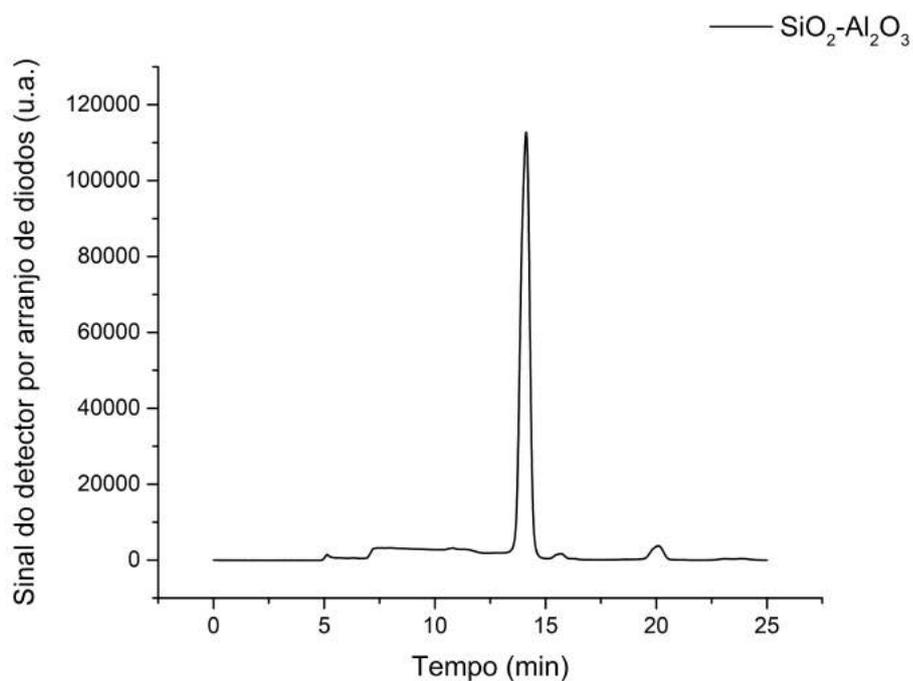


Figura 60: Cromatograma da reação catalisada pela Sílica-Alumina, com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

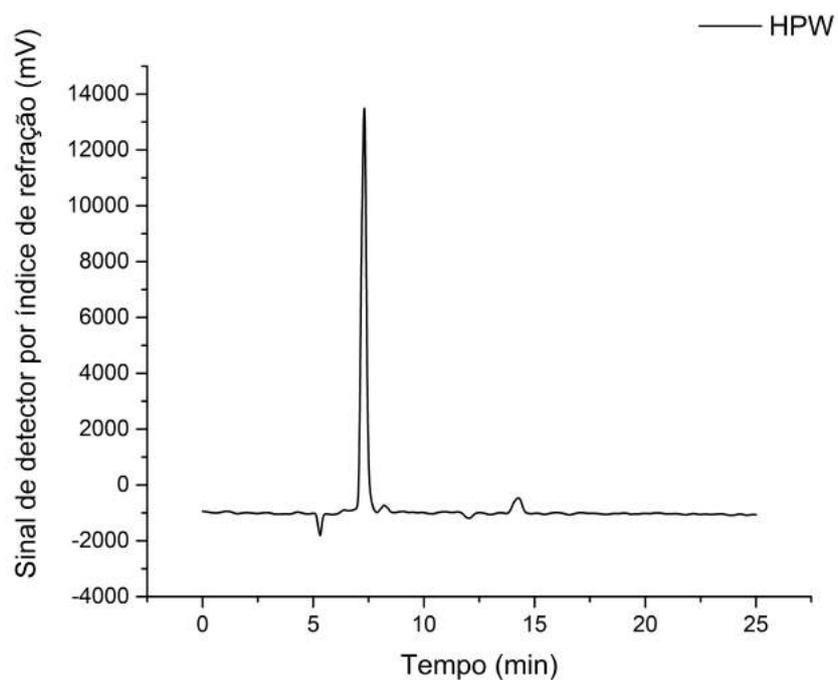


Figura 61: Cromatograma da reação catalisada pelo ácido fosfotúngstico (HPW), com uso do detector por índice de refração (RID).

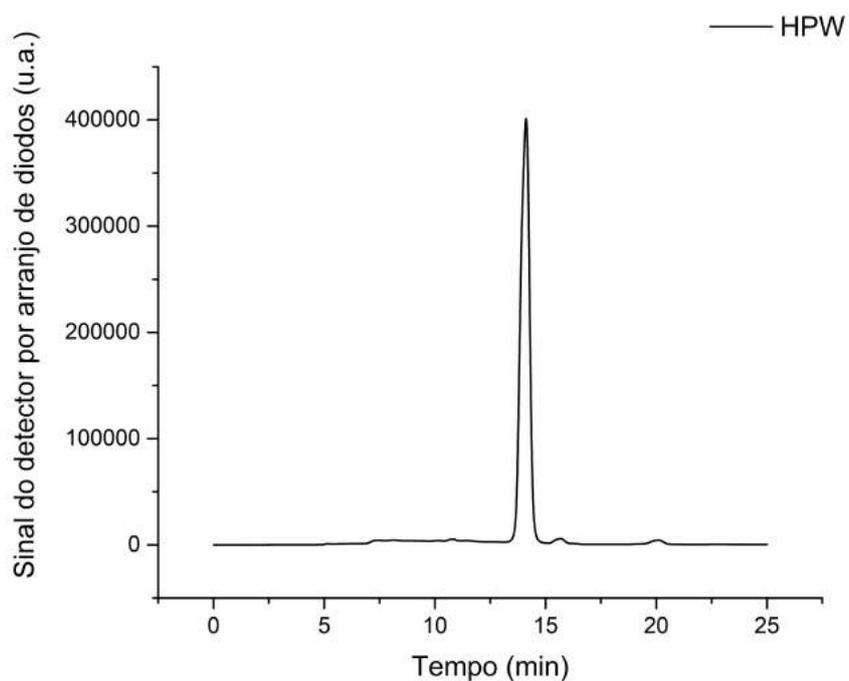


Figura 62: Cromatograma da reação catalisada pelo ácido fosfotúngstico (HPW), com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

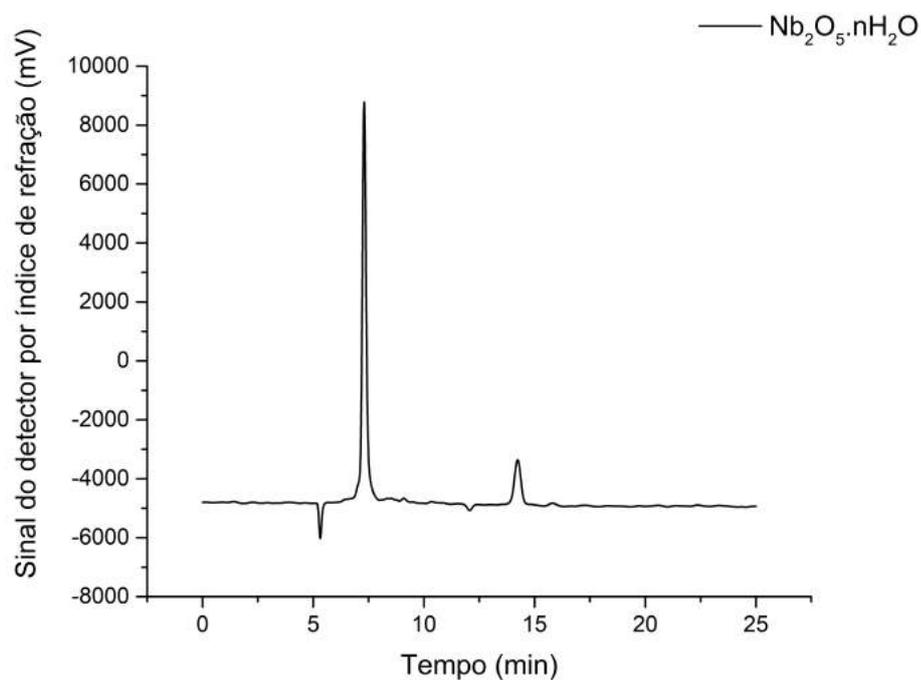


Figura 63: Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), com uso do detector por índice de refração (RID).

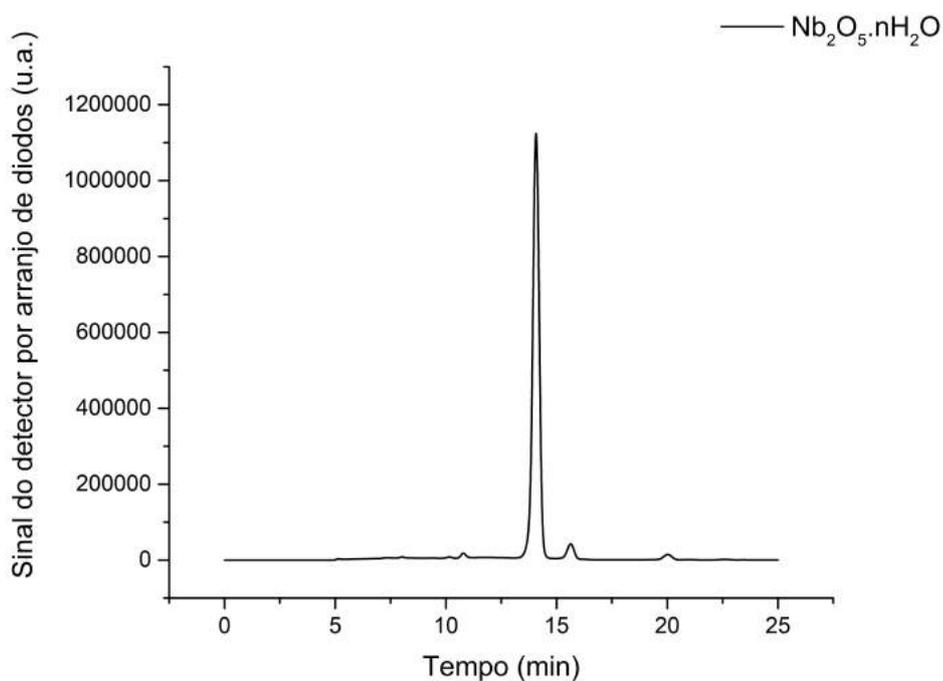


Figura 64: Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

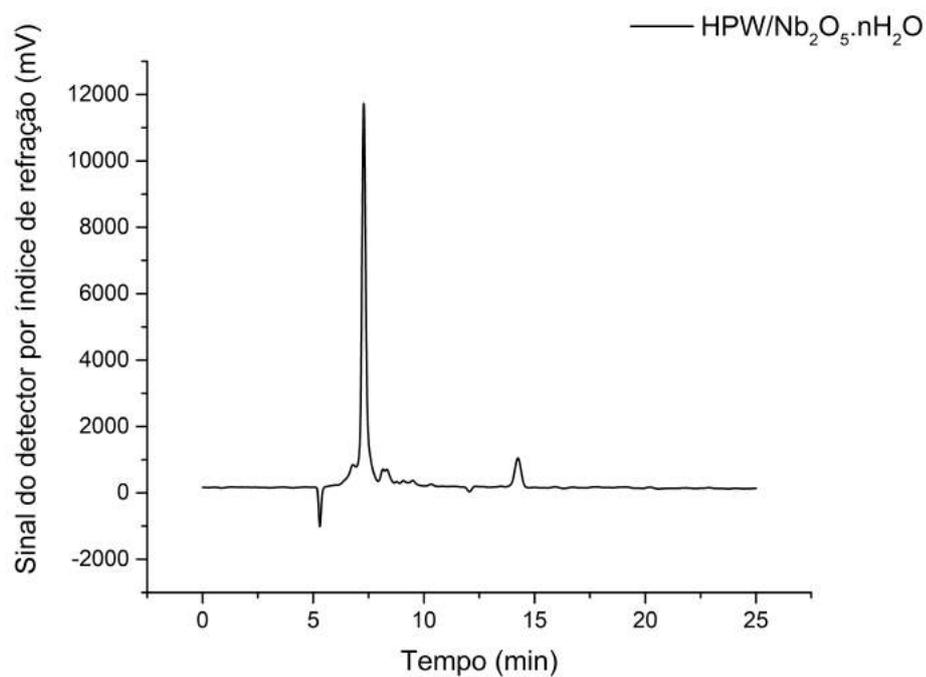


Figura 65: Cromatograma da reação catalisada pela ácido nióbico impregnado com ácido fosfotúngstico ( $HPW/Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), com uso do detector por índice de refração (RID).

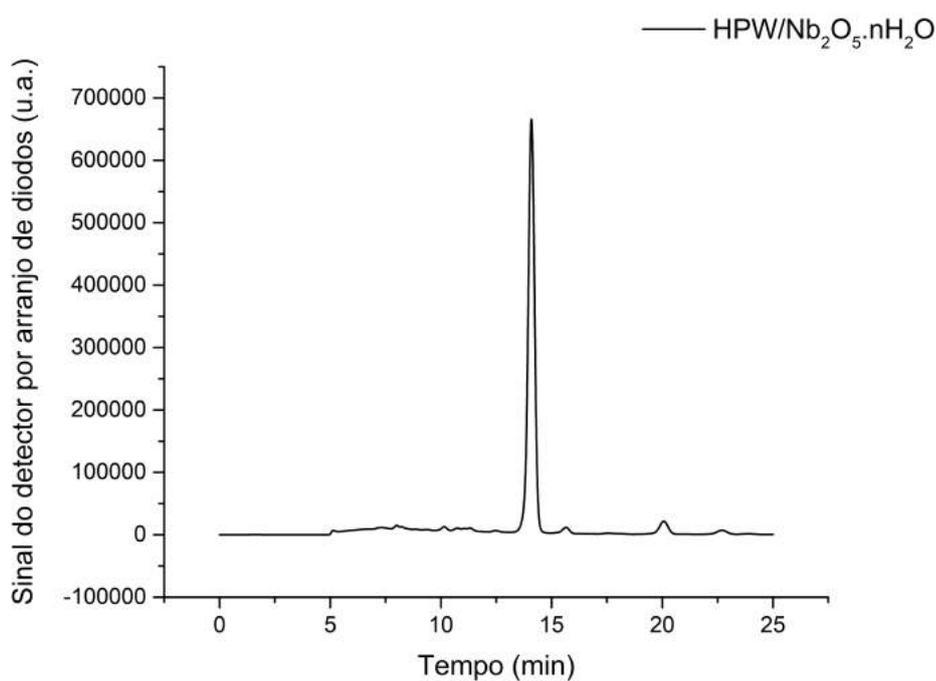


Figura 66: Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico impregnado com ácido fosfotúngstico ( $HPW/Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

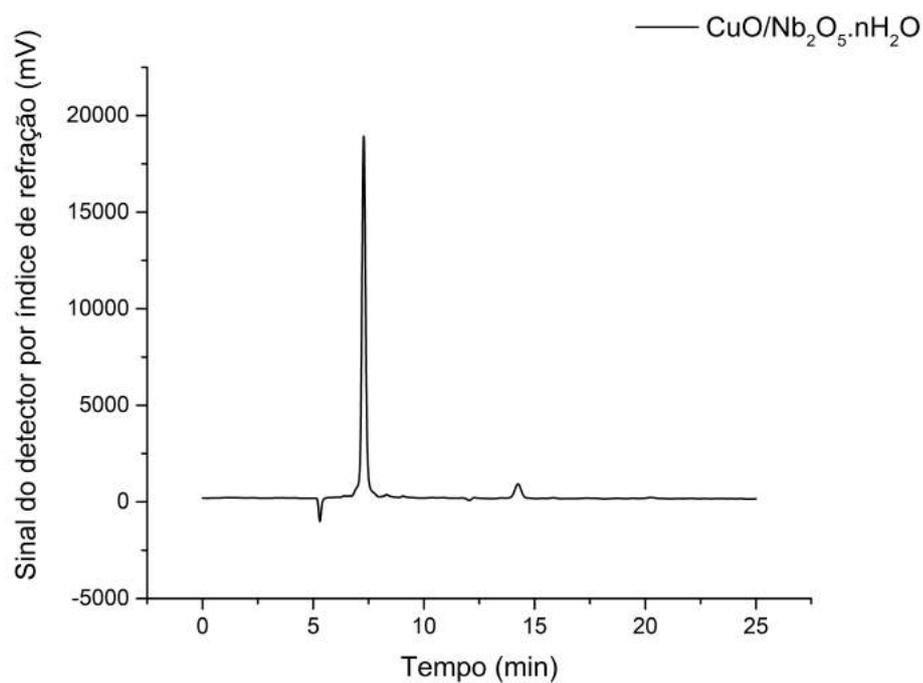


Figura 67: Cromatograma da reação catalisada pela ácido nióbico impregnado com Cobre ( $CuO/Nb_2O_5.nH_2O$ ), com uso do detector por índice de refração (RID).

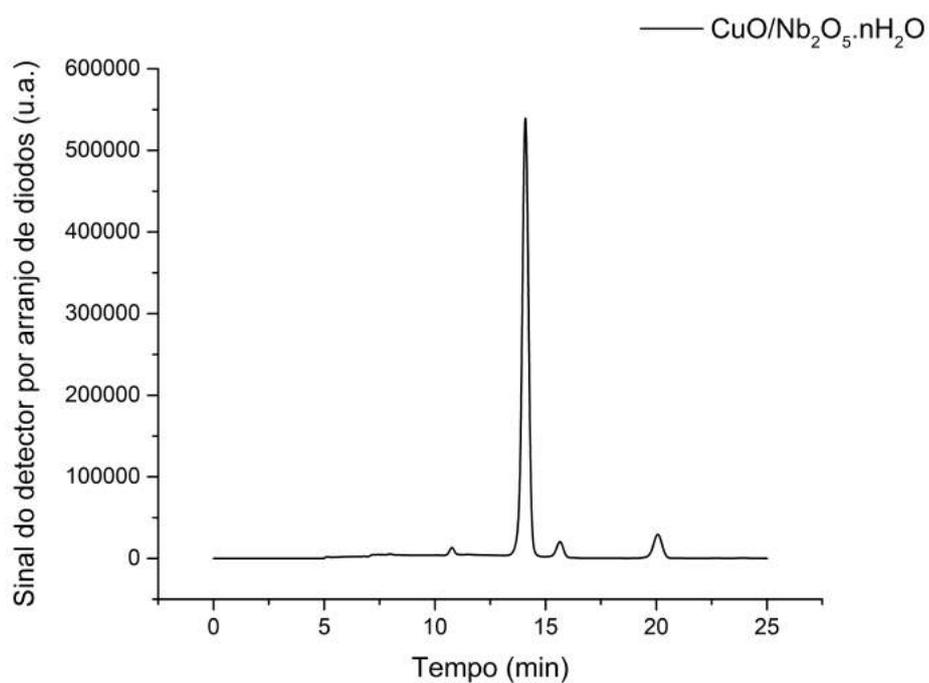


Figura 68: Cromatograma da reação catalisada pelo ácido nióbico impregnado com Cobre ( $CuO/Nb_2O_5.nH_2O$ ), com uso do detector por arranjo de diodos (DAD) fixado em 283 nm.

**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.

Brasília, 11 de maio de 2021.

Assinatura do/a discente: João Pedro Vieira Lima

Programa: PPGQ - Programa de Pós Graduação em Química - UnB

Nome completo: João Pedro Vieira Lima

Título do Trabalho: Desidratação da Frutose para 5-hidroximetilfurfural: Catalisadores e Desafios

Nível: ( X ) Mestrado ( ) Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias