

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Campus de São José do
Rio Preto

VINICIUS LITRENTA MEDEIROS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADOS COM ESTRUTURA
CRISTALOGRÁFICA MISTA PARA POTENCIAL PRODUÇÃO DE
MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO DERIVADAS DE
BIOMASSA**

São José do Rio Preto

2025



VINICIUS LITRENTA MEDEIROS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADOS COM ESTRUTURA
CRISTALOGRÁFICA MISTA PARA POTENCIAL PRODUÇÃO DE
MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO DERIVADAS DE
BIOMASSA**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutor em Ciências Biomoleculares e Farmacológicas.

Área de Concentração: Física Biomolecular

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

São José do Rio Preto

2025

M488d

Medeiros, Vinicius Litrenta

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos hierarquicamente estruturados com estrutura cristalográfica mista para potencial produção de moléculas de alto valor agregado derivadas de biomassa / Vinicius Litrenta Medeiros. -- São José do Rio Preto, 2025

122 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: José Geraldo Nery

1. Catálise Heterogênea. 2. Biomassa. 3. Silicatos. 4. Metais de transição. 5. Moléculas Bloco. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESSA PESQUISA

Este trabalho dedicou-se a busca de desenvolvimento de novos materiais visando aplicá-los como catalisadores heterogêneos para produção de moléculas de alto valor agregado partindo de moléculas derivadas de biomassa. A temática deste trabalho faz com que ele tenha potencial impacto ambiental, científico, econômico, tecnológico e social. A busca por desenvolver tecnologia que torne a produção de moléculas de alto valor comercial a partir de fontes renováveis viável é de grande importância ambiental, sendo esse um dos objetivos desse trabalho. Do ponto de vista científico, esse trabalho se propôs a entender e desenvolver conhecimento na área de síntese de materiais bem como em sistemas catalíticos, podendo impactar positivamente essas duas áreas de conhecimento. A produção de moléculas de interesse comercial por meio de conversão de biomassa leva a um barateamento de produção causando impacto positivo na economia. Por fim, o desenvolvimento e aprendizado adquiridos durante a execução deste trabalho contribuem para o atendimento da demanda populacional por insumos químicos de uma forma sustentável, fator de extrema relevância do ponto de vista social.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This study was dedicated to the development of novel materials intended for application as heterogeneous catalysts in the production of high-value-added molecules derived from biomass-based feedstocks. The subject matter addressed herein encompasses themes with significant potential for environmental, scientific, economic, technological, and social impact. The pursuit of technologies capable of enabling the sustainable production of commercially valuable compounds from renewable sources represents a key environmental objective of this research. From a scientific standpoint, the work aimed to advance knowledge in the fields of materials synthesis and catalytic systems, thereby contributing to the development and deepening of understanding in both areas. Economically, the conversion of biomass into molecules of industrial relevance may lead to cost reductions in production processes, thus promoting positive economic outcomes. Finally, the development achieved and the expertise acquired throughout this research contribute to meeting societal demands for chemical inputs more sustainably—an aspect of considerable importance from a social perspective.

Vinicius Litrenta Medeiros

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos hierarquicamente estruturados com estrutura cristalográfica mista para potencial produção de moléculas de alto valor agregado derivadas de biomassa

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutor em Ciências Biomoleculares e Farmacológicas.

Área de Concentração: Física Biomolecular

Data da defesa: 30/05/2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Geraldo Nery (orientador)

UNESP–Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas- Campus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Instituto de Química-UNESP-Campus de Araraquara

Prof.^a Dr.^a Larissa de Freitas

Escola de Engenharia Química-EEL/USP-Campus de Lorena

Prof.^a Dr.^a Ivana Conte Cosentino

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/USP-Campus de São Paulo

Prof.^a Dr.^a Ieda Aparecida Pastre Fertonani

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-UNESP-Campus de São José do Rio Preto

Dedico esse trabalho à minha família.

Meu refúgio e minha fortaleza

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todo o seu amor e cuidado dedicados a mim, um reles pecador, durante todo o meu doutorado, a suportar com fé todos os momentos difíceis e a esperar nEle aquilo que só deveria acontecer no tempo dEle.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Geraldo Nery, agradeço pelas conversas produtivas, discussões científicas profundas, pelas palavras de incentivo, pela oportunidade dada a mim de poder fazer parte de seu grupo de pesquisa, pelo conhecimento transmitido a mim e por sua amizade sincera, pela convivência e por todos os conselhos dados a mim, o senhor é parte importante da minha formação não só como pesquisador, mas como ser humano.

Ao Prof. George W. Huber, da University of Wisconsin-Madison, agradeço por ter me recebido junto ao seu grupo de pesquisa durante o meu período de estágio sanduíche, sendo essa oportunidade de imensa importância para o meu desenvolvimento acadêmico e amadurecimento como cientista, por todos os ensinamentos, pela forma solícita como me recebeu. Estendo também os agradecimentos aos membros de seu grupo de pesquisa, em especial ao Javier Chavarrío e a Raka Dastidar, que muito me auxiliaram tanto na adaptação ao grupo quanto nas discussões de resultados.

À minha família, meus queridos pais Wagner e Cibele, minha irmã Livia e ao meu cunhado André por todo o apoio, conversas, conselhos e suporte que me deram durante essa etapa da minha vida. Por mais que muitas vezes eu não externe isso, sem vocês, a realização desse doutorado seria impossível. Amo todos vocês!

À minha amada namorada, Natássia, agradeço por todos os anos de amizade e companheirismo, por ser meu suporte durante a reta final dessa fase da minha vida, obrigado por ser tão incrível e compreensiva, pelos momentos de conversas, de risadas, de desabafos e de confissões, você é muito importante na minha vida de uma forma que não consigo expressar. Obrigado por aceitar começar uma vida comigo, te amo, benzinho!

Aos meus colegas de laboratório, Erick, Guilherme Guarnieri, Guilherme Sacco, José, Oscar e Rui por todos os momentos de conversas, risos, rodízios, cafês, discussões científicas e pela amizade de vocês que levarei para toda a vida.

Aos meus queridos amigos da Aliança Bíblica Universitária, pela amizade sincera, pelo companheirismo, pelas orações e apoio dado a mim nos momentos mais difíceis, vocês são parte importante da minha história, vocês sempre foram o momento de respiro durante a semana. Agradeço a forma como vocês me receberam de volta e como me fazem me sentir especial, sempre lembrarei de vocês com carinho.

A todos os docentes e técnicos administrativos do Departamento de Física, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, por todo o conhecimento passado a mim, pois sem ele este trabalho seria impossível.

Agradeço ao grupo pesquisa gerido pelo Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho e a época sua aluna de mestrado Letícia Machado da Universidade Federal do ABC pela realização dos experimentos de conversão de frutose.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro, concedido por meio de bolsas de doutoramento no país (Processo nº 2020/10737-4) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE) (Processo nº 2022/14186-8).

“Tudo o que fazemos aqui ecoa para a eternidade”

Gladiador (2000)

RESUMO

Neste trabalho visou-se a síntese e caracterização de novos metalossilicatos a base de Cr, Mo, Ni, Sn e V hierarquicamente estruturados, utilizando um polímero surfactante (cloreto de poli(dialildimetilamônio)) como promotor de mesoporos, e a aplicação desses materiais com como catalisadores heterogêneos para a valorização de moléculas derivadas de biomassa. A fim de amplificar a atividade catalítica desses materiais, suas superfícies foram moduladas por impregnação com metais de transição (Cu ou Fe). Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas como Adsorção/dessorção de N₂, Difração de Raios-X (DRX), Redução Programada em Hidrogênio (H₂-TPR), Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Microscopias Eletrônica de Transmissão e Varredura (MET e MEV), Dessorção programada de amônia (NH₃-TPD) e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS). Os dados de DRX indicam que novos metalossilicatos foram sintetizados com reflexões não identificadas na literatura, esses dados também indicam que o processo de impregnação foi bem-sucedido. Os dados de análise textural indicam que o cromo e o níquel silicatos sintetizados são materiais mesoporosos (diâmetro médio de poros de 5,4nm e 5,3 nm respectivamente), já os outros três materiais sintetizados apresentaram baixíssima área específica (2,3 m².g⁻¹ para o molibdênico silicato, 2 m².g⁻¹ para o estanho silicato e 2,3 m².g⁻¹ para o vanádio silicato). Os outros dados de caracterização corroboram com esses dados indicando que novos materiais foram produzidos, porém não sendo hierarquicamente estruturados. Os resultados catalíticos para os materiais foram: O cromo silicato sintetizado e impregnado com cobre (10% em massa) apresentou resultado catalítico promissor para a conversão do furfural em álcool furfurílico, gerando 100% de conversão e 86% de seletividade. Esse material também apresentou potencial de reuso, apresentando a eficiência inalterada após três ciclos de reuso. O molibdênio silicato sintetizado quando testado como catalisador para a conversão da frutose em 5-hidroximetilfurfural foi capaz de converter 37% da frutose e gerar o produto desejado com 88% de seletividade. Esse material após ser impregnado com ferro (10% em massa) também apresentou atividade promissora para a conversão do 5-hidroximetilfurfural em ácido levulínico com conversão de 29% e seletividade de 22%. Por sua vez, o níquel silicato produzido também apresentou resultados catalíticos promissores, especialmente para a conversão do álcool furfurílico em álcool tetrahydrofurfurílico, com 100% de conversão e 47% de seletividade. Esse material perdeu 50% de sua eficiência catalítica após três ciclos de reuso nesse sistema. Já o estanho silicato impregnado com cobre (10% em massa) apresentou resultado promissor na conversão do 2-hidroxitetrahydropirano em delta-valerolactona, apresentando conversão de 15% e seletividade de 46%. Por fim, o vanádio silicato produzido e impregnado com ferro (10% em massa) também apresentou resultado relevante para a conversão do 5-hidroximetilfurfural em ácido levulínico com conversão de 18% e seletividade de 51%. Os dados catalíticos indicam que os novos materiais produzidos durante a execução deste trabalho são catalisadores heterogêneos promissores para os sistemas estudados.

Palavras-chave: ácido levulínico; álcool furfurílico; biomassa; catálise heterogênea; delta-Valerolactona.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize and characterize new hierarchically structured metalosilicates based on Cr, Mo, Ni, Sn, and V, using a surfactant polymer (poly(diallyldimethylammonium chloride)) as a mesopore promoter, and to apply these materials as heterogeneous catalysts for the valorization of biomass-derived molecules. To enhance the catalytic activity of these materials, their surfaces were modified by impregnation with transition metals (Cu or Fe). The materials were characterized by different physicochemical techniques such as N₂ adsorption/desorption, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction with hydrogen (H₂-TPR), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XRD data indicate that new metalosilicates were successfully synthesized, with reflections not previously reported in the literature, and that the impregnation process was successful. Textural analysis data show that the synthesized chromium and nickel silicates are mesoporous materials (with average pore diameters of 5.4 nm and 5.3 nm, respectively), while the other three synthesized materials exhibited very low specific surface areas (2.3 m²·g⁻¹ for molybdenum silicate, 2 m²·g⁻¹ for tin silicate, and 2.3 m²·g⁻¹ for vanadium silicate). Other characterization data support these findings, indicating that new materials were produced, though not hierarchically structured. The catalytic results for the materials were as follows: The synthesized chromium silicate impregnated with copper (10 wt%) showed promising catalytic performance for the conversion of furfural into furfuryl alcohol, achieving 100% conversion and 86% selectivity. This material also demonstrated potential for reuse, maintaining its efficiency after three reuse cycles. The synthesized molybdenum silicate, when tested as a catalyst for the conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), was able to convert 37% of the fructose with 88% selectivity for the desired product. After impregnation with iron (10 wt%), this material also showed promising activity for the conversion of HMF into levulinic acid, achieving 29% conversion and 22% selectivity. The produced nickel silicate also showed promising catalytic results, especially for the conversion of furfuryl alcohol into tetrahydrofurfuryl alcohol, with 100% conversion and 47% selectivity. However, this material lost 50% of its catalytic efficiency after three reuse cycles in this system. The tin silicate impregnated with copper (10 wt%) showed a promising result in the conversion of 2-hydroxytetrahydropyran into delta-valerolactone, with 15% conversion and 46% selectivity. Finally, the vanadium silicate produced and impregnated with iron (10 wt%) also showed a relevant result for the conversion of HMF into levulinic acid, with 18% conversion and 51% selectivity. The catalytic data indicate that the new materials produced during the execution of this work are promising heterogeneous catalysts for the studied systems.

Keywords: biomass; delta-valerolactone; furfuryl Alcohol; heterogeneous catalysts; levulinic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de composição de biomassa.....	17
Figura 2: As moléculas bloco.....	18
Figura 3: Moléculas importantes produzidas a partir do ácido levulínico	19
Figura 4: Produção do AL por meio da glicose.....	20
Figura 5: Rota de produção do pentano-1,5-diol a partir do furfural.....	22
Figura 6: Rota para a produção da delta-valerolactona a partir de biomassa.....	24
Figura 7: Exemplo de formação estruturas de zeólitas	25
Figura 8: Representação de uma zeólita hierarquicamente estruturada	27
Figura 9: Exemplo de estrutura cristalográfica mista.....	29
Figura 10: Reator de batelada utilizado.....	45
Figura 11: Esquema do reator de fluxo contínuo utilizado para a produção de DVL.....	47
Figura 12: Padrão de DRX para o cromo silicato sintetizado, não calcinado e calcinado (550°C) e comparação com o padrão da zeólita MFI.....	48
Figura 13: Análise de TGA para o cromo silicato	50
Figura 14: Padrão de DRX para o cromo silicato produzido apenas com o PDADMAC como SDA.	51
Figura 15: NH ₃ -TPD para o Cromo silicato	52
Figura 16: H ₂ -TPR para o Cromo silicato	53
Figura 17: Padrões de DRX para o cromo silicato impregnado com cobre antes (linha vermelha) e depois (linha azul) de ser reduzido	54
Figura 18: Análise textural para o cromo silicato original (linha preta) e para o material impregnado (linha vermelha).....	55
Figura 19: H ₂ -TPR para o cromo silicato impregnado com cobre.....	56
Figura 20: Imagens de MEV para o cromo silicato impregnado com cobre: (a) 15kX, (b) 30kx e (c) 60kX	57
Figura 21: Espectro de EDS para o cromo silicato impregnado com cobre	58
Figura 22: Mapeamento químico para o cromo silicato impregnado com cobre: (a) Mapeamento total. (b) Mapeamento para o cobre. (c) mapeamento para o cromo. (d) mapeamento para o silício.	59
Figura 23: Imagens de MET: Cromo silicato – (a) 22,5kX; (b) 46kX; Cromo silicato impregnado com cobre – (c) 15,5kX; (d) 23,5kX; Cromo silicato impregnado com cobre e reduzido – (e) 450kX; (f) 190kX	60
Figura 24: Espectros de XPS na região Cr 2p _{3/2} . (a) Cromo silicato original, (b) Cromo silicato impregnado com cobre, (c) Cromo silicato impregnado com cobre e reduzido.	61
Figura 25: Espectros de XPS na região Cu 2p _{3/2} . (a) Cromo silicato impregnado com cobre, (b) Cromo silicato impregnado com cobre e reduzido	62
Figura 26: Padrão de DRX para o estanho silicato.....	63
Figura 27: curvas de TGA e DTG para o estanho silicato.....	64
Figura 28: Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ para o estanho silicato.....	65
Figura 29: Padrão de DRX para o estanho silicato impregnado com cobre	67
Figura 30: Curva de H ₂ -TPR para o estanho silicato impregnado com cobre	68
Figura 31: Padrão de DRX para o molibdênio silicato.....	69
Figura 32: Curvas de TGA e DTG para o molibdênio silicato	70
Figura 33: NH ₃ -TDP para o molibdênio silicato	71
Figura 34: H ₂ -TPR para o molibdênio silicato	72
Figura 35: Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ para o molibdênio silicato.....	73
Figura 36: Padrão de DRX para o molibdênio silicato impregnado com ferro	74

Figura 37: Padrão de DRX para o níquel silicato sintetizado	75
Figura 38: Curvas de TGA e DTG para o níquel silicato	76
Figura 39: NH ₃ -TPD para o níquel silicato	77
Figura 40: H ₂ -TPR para o níquel silicato	78
Figura 41: Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o níquel silicato	79
Figura 42: Padrão de DRX para o níquel silicato reduzido	80
Figura 43: Padrão de DRX para o vanádio silicato	81
Figura 44: Curvas de TGA e DTG para o vanádio silicato	82
Figura 45: NH ₃ -TPD para o vanádio silicato.....	83
Figura 46: H ₂ -TPR para o vanádio silicato.....	84
Figura 47: Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o vanádio silicato	85
Figura 48: Padrão de DRX para o vanádio silicato impregnado com ferro	86
Figura 49: Possível mecanismo de desidratação da frutose para produzir o 5-HMF.....	90
Figura 50: Possível mecanismo de hidratação do 5-HMF.....	93
Figura 51: Provável mecanismo de catálise para a hidrogenação do furfural apresentado nesse trabalho	97
Figura 52: Resultado para o cromo silicato impregnado com cobre e reduzido em três ciclos de reuso para a hidrogenação do furfural	98
Figura 53: Padrão de DRX para o cromo silicato impregnado com cobre após ser utilizado em um ciclo reacional.....	99
Figura 54: Espectros de XPS para o cromo silicato impregnado com cobre após ser utilizado em um ciclo reacional. (a) Cr 2p _{3/2} (b) Cu 2p _{3/2}	100
Figura 55: Comparação entre os dados catalíticos para o níquel silicato na reação de hidrogenação do álcool furfurílico em três ciclos de uso	102
Figura 56: Rota para a produção do 1,5 PDO partindo do furfural	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de estudos de produção de pentano-1,5-diol	23
Tabela 2: Comparação entre as sínteses dos materiais	39
Tabela 3: Parâmetros de fitting para os espectros de XPS na região Cr 2p _{3/2}	61
Tabela 4: Parâmetros de fitting para os espectros de XPS na região de Cu 2p _{3/2}	62
Tabela 5: Propriedades e aplicação dos materiais sintetizados	87
Tabela 6: Resultados de conversão, rendimento e seletividade para a reação de desidratação da frutose sem o uso de catalisadores.	88
Tabela 7: Resultados de conversão, rendimento e seletividade para a reação de desidratação da frutose com o uso de catalisadores.	89
Tabela 8: Comparação do resultado apresentado nesse trabalho para conversão de frutose em 5-HMF como trabalhos reportados na literatura	91
Tabela 9: Resultados de conversão de HMF, rendimento e seletividade de ácido levulínico.....	92
Tabela 10: Comparação dos resultados obtidos para a produção do AL com resultados reportados na literatura.....	93
Tabela 11: Resultados comparativos entre os materiais para a conversão de furfural em álcool furfurílico.....	94
Tabela 12: Comparação dos resultados catalíticos entre o Cromo silicato e o mesmo material impregnado com 10% em massa de Cu após ser reduzido.	95
Tabela 13: Comparação do resultado obtido para a hidrogenação do furfural com resultados reportados na literatura	96
Tabela 14: Conversão do álcool furfurílico, rendimento e seletividade para o THFA com níquel silicato reduzido como catalisador.....	101
Tabela 15: Comparação de catalisadores para a conversão de álcool furfurílico e rendimento e seletividade para o THFA	101
Tabela 16: Conversão de THFA, rendimento e seletividade do Pentano-1,5-diol com o Red-Ni/Y ₂ O ₃ como catalisador	103
Tabela 17: Resultados catalíticos para o estanho silicato impregnado com cobre para desidrogenação do HTHP	104

ABREVIACÕES E SIGLAS

5-HMF – 5-hidroximetilfurfural

AL – Ácido Levulínico

DHP – 3,4 – Di-hidropirano

DRX – Difração de Raios-X

DVL – Delta-Valerolactona

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

FAL – furfural

FFA – Álcool Furfurílico

H₂-TPR – Redução Programada de Temperatura com Hidrogênio

HTHP – 2-hidroxitetrahidropirano

ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

IEA – Agência Internacional de Energia

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NH₃-TPD – Dessorção Programada de Temperatura com Amônia

PDADMAC – Cloreto de poli(dialildimetilamônio)

DAS – Agente Direcionador de Estrutura

TGA – Análise Termogravimétrica

THFA – Álcool Tetrahidrofurfurílico

TPABr – Brometo de Tetrapropilamônio

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. DEMANDA MUNDIAL POR ENERGIA E INSUMOS QUÍMICOS	16
1.2. BIOMASSA	16
1.3. MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO	18
1.3.1. Ácido levulínico	18
1.3.2. Pentano-1,5-diol	21
1.3.3. Delta-valerolactona	23
1.4. ZEÓLITAS E MATERIAIS MESOPOROSOS	25
1.5. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS	26
1.6. MATERIAIS DE ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA MISTA	29
1.7. CROMO SILICATO	30
1.8. ESTANHO SILICATO	30
1.9. MOLIBDÊNIO SILICATO	31
1.10. NÍQUEL SILICATO	32
1.11. VANÁDIO SILICATO	33
2. OBJETIVOS	35
2.1. OBJETIVOS GERAIS	35
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS	35
3.1.1. Cromo silicato	35
3.1.2. Estanho silicato	36
3.1.3. Molibdênio silicato	37
3.1.4. Níquel silicato	37
3.1.5. Vanádio silicato	38
3.1.6. Impregnação com metais de transição	39
3.1.7. Redução dos sítios metálicos	40
3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	40
3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	41
3.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	41
3.2.3. Adsorção/dessorção de N ₂	41
3.2.4. Dessorção programada de amônia (NH ₃ -TPD)	42
3.2.5. Redução programada em hidrogênio (H ₂ -TPR)	42
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET)	42
3.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	43

3.2.8.	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	43
3.3.	REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO	43
3.3.1.	Conversão de Frutose em 5-HMF	43
3.3.2.	Conversão de 5-HMF em ácido levulínico	44
3.3.3.	Conversão de furfural em álcool furfurílico	45
3.3.4.	Conversão de álcool furfurílico em álcool tetrahydrofurfurílico	46
3.3.5.	Conversão de álcool tetrahydrofurfurílico em pentano-1,5-diol	46
3.3.6.	Conversão de HTHP em DVL.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
4.1.1.	Cromo silicato	48
4.1.1.1.	Caracterização do cromo silicato impregnado com cobre	53
4.1.2.	Estanho silicato	63
4.1.3.	Molibdênio silicato.....	68
4.1.4.	Níquel silicato	75
4.1.5.	Vanádio silicato.....	81
4.2.	PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO	87
4.2.1.	Desidratação de frutose em 5-HMF.....	87
4.2.2.	Hidratação do 5-HMF em ácido levulínico	91
4.2.3.	Hidrogenação do furfural em álcool furfurílico.....	94
4.2.4.	Hidrogenação e abertura de anel do álcool furfurílico em pentano-1,5-diol	100
4.2.5.	Desidrogenação do HTHP em delta-valerolactona.....	104
5.	CONCLUSÕES	105
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	107
	REFERÊNCIAS	108
	DADOS CURRICULARES	119

1. INTRODUÇÃO

1.1. DEMANDA MUNDIAL POR ENERGIA E INSUMOS QUÍMICOS

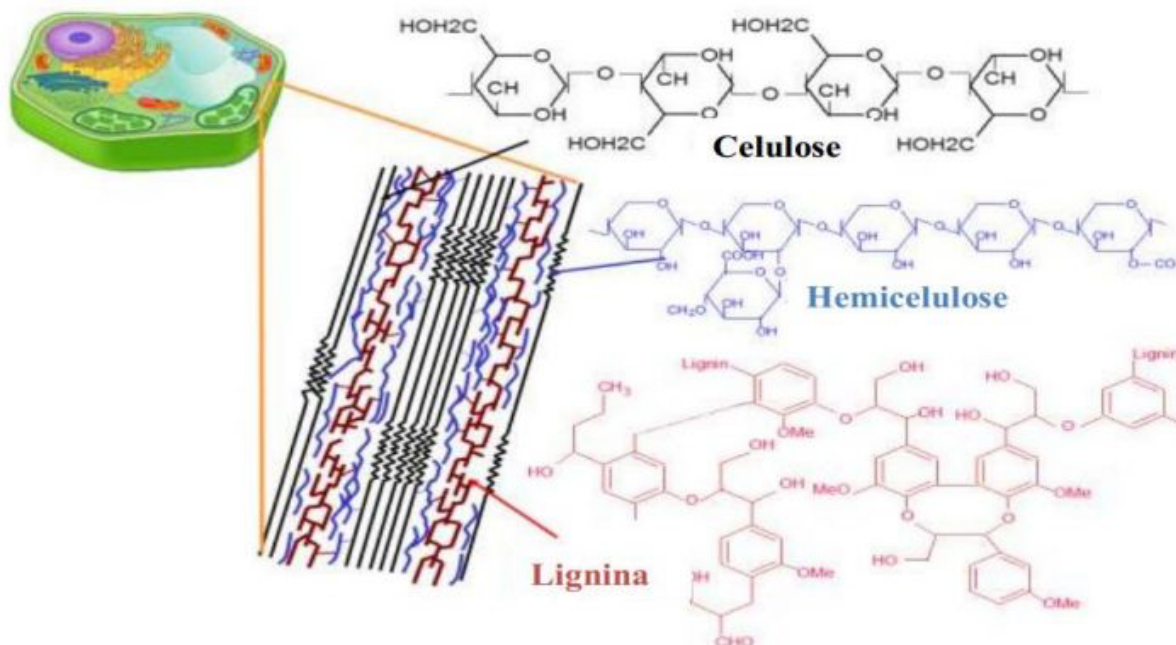
De acordo com o Banco Mundial, em levantamento feito em 2023, a população mundial é de 8,02 bilhões de pessoas e tende a crescer nos próximos anos (“World Bank Open Data”, 2023). Esse aumento populacional impulsiona a demanda energética e por bens de consumo. De acordo com um relatório publicado em 2022 pela Agência Internacional de Energia (IEA), estima-se que o consumo energético mundial cresça em 3,3%. Dentre as principais demandas, se encontra a demanda por energia elétrica e aumento da procura por meios para produzi-la (“World Energy Outlook 2022 – Analysis”, 2022).

Esse relatório da IEA mostra que no último ano (2022), houve um aumento da busca por fontes minerais de energia, como carvão. Esse crescimento, principalmente em países europeus, é consequência do corte de fornecimento de gás natural e de petróleo por parte da Rússia, devido as sanções econômicas sofridas por ela, motivadas pelo conflito entre Rússia e Ucrânia (“World Energy Outlook 2022 – Analysis”, 2022). Tendo em vista esse conflito geopolítico envolvendo um dos maiores produtores de petróleo do mundo, novas diretrizes da Organização das Nações Unidas em relação a produção de energia (agenda 2030), conflitos no oriente-médio, atrelado a demanda crescente por energia. A busca por fontes renováveis se faz cada vez mais urgente. Dentre essas fontes a biomassa assume lugar de destaque por sua abundância e preço (PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016; RACKEMANN; DOHERTY, 2011; TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014; YILMAZ; SELIM, 2013)(Alper et al., 2020; Amjith; Bavanish, 2022; Chen et al., 2017; Hu et al., 2017; Nunes; Causer; Ciolkosz, 2020).

1.2. BIOMASSA

Biomassa é definida como sendo qualquer fonte renovável de matéria orgânica com intrínseca energia química. A composição da biomassa depende fortemente de sua origem, mas em geral a biomassa costuma ser composta por celulose, hemicelulose e lignina (Antar et al., 2021; Girisuta, 2007). A figura 1 exemplifica a composição da biomassa.

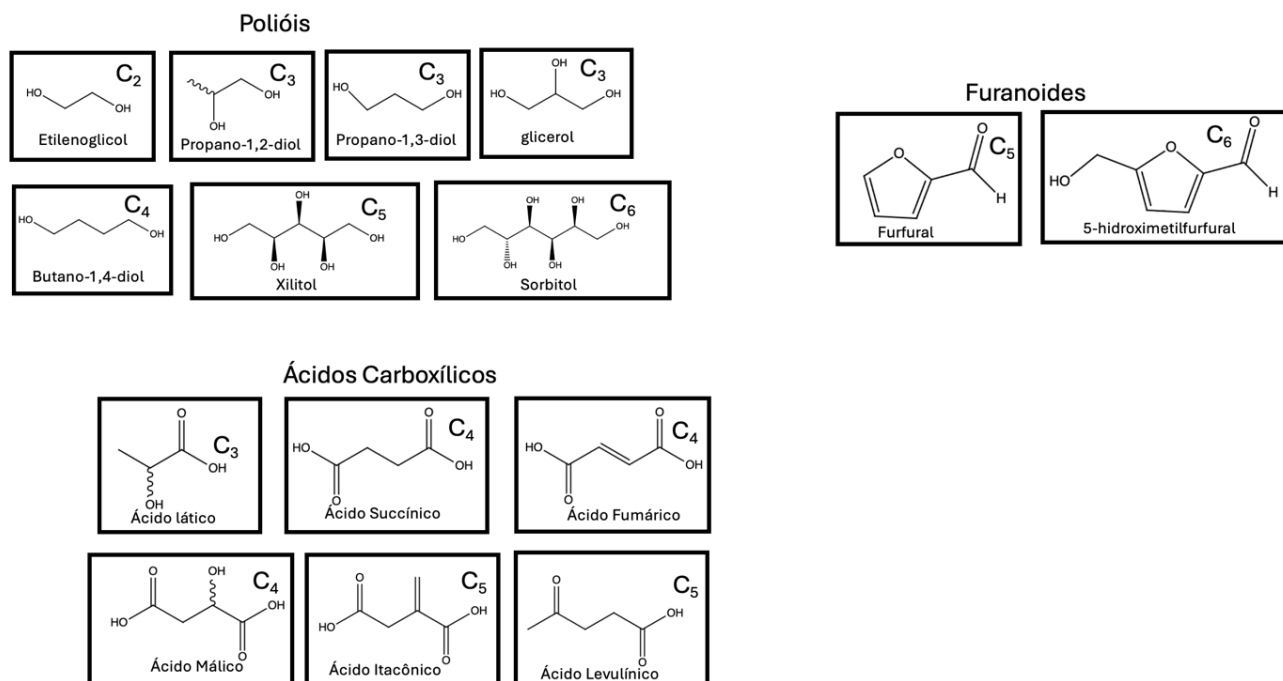
Figura 1: Esquema de composição de biomassa



Fonte:(Bispo, 2016).

Anualmente, estima-se que o mundo produza $1,7-2,0 \times 10^{11}$ toneladas de biomassa (Antar et al., 2021; Girisuta, 2007). Mesmo sendo abundante, estima-se que apenas 3% dela é utilizada, sendo o restante considerado resíduo. A principal razão para esse ínfimo uso é a dificuldade de degradação em processos industriais, principalmente para compostos ricos em lignina, devido a sua complexidade (vide fig.1) (Patel; Zhang; Kumar, 2016; Rackemann; Doherty, 2011; Tekin; Karagöz; Bektaş, 2014; Yılmaz; Selim, 2013). Isso faz com que a busca por processos de conversão de biomassa seja uma área de pesquisa fortemente atrativa devido aos benefícios de ordem econômica, ambiental e social.

Visando a utilização de biomassa como matéria-prima na indústria química, existem algumas moléculas de interesse primário, pois são reagentes de partida para uma série de processos industriais para a produção de produtos químicos de alto valor agregado. De acordo com Gérardy et al, existem 15 moléculas, mostradas na figura 2, que podem ser produzidas a partir de biomassa que apresentam grande destaque na indústria química (Gérardy et al., 2020). Essas moléculas são chamadas de moléculas bloco.

Figura 2: As moléculas bloco

Fonte: (Gérardy et al., 2020) modificada.

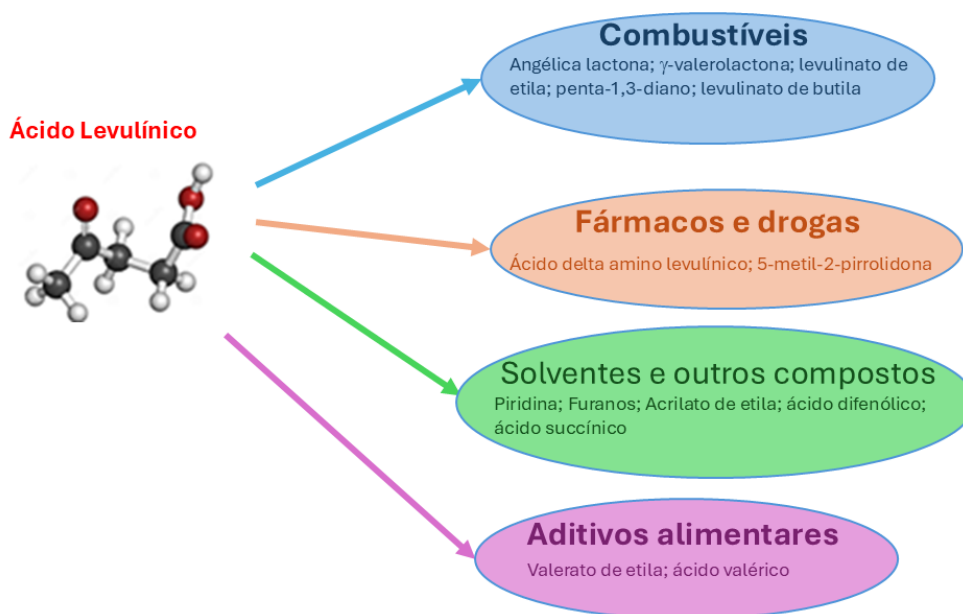
Durante a execução desse trabalho focou-se na produção de algumas dessas moléculas-bloco, mais especificamente, a produção do 5-HMF via a desidratação da frutose, e do Ácido levulínico via a hidratação do 5-HMF. Também se objetivou a transformação de uma das moléculas-bloco, o furfural, em outras moléculas de alto valor agregado como o pentano-1,5-diol por meio de processos de hidrogenação. Além dessas moléculas outro processo que foi explorado foi a conversão do HTHP em DVL, via desidrogenação.

1.3. MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO

1.3.1. Ácido levulínico

O ácido levulínico (AL) ou ácido 4-oxopentanóico é um cetoácido, pois possui em sua cadeia simultaneamente uma cetona e uma carboxila, e como mencionado anteriormente é uma das moléculas bloco extremamente importante devido ao fato de possuir amplo espectro de aplicações para a produção de produtos de alto valor agregado (Yan et al., 2015). A figura 3 mostra alguns produtos importantes que podem ser produzidos por meio da conversão do ácido levulínico.

Figura 3: Moléculas importantes produzidas a partir do ácido levulínico

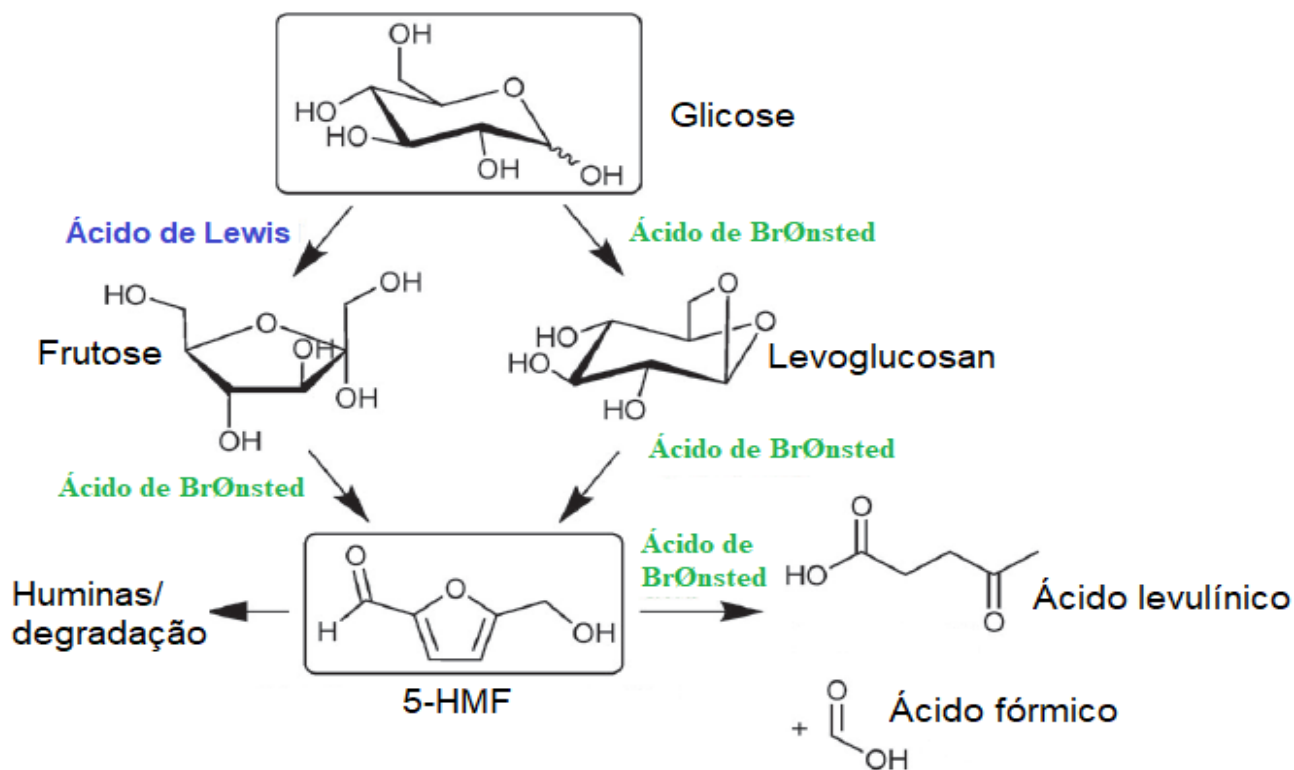


Fonte: (Bazoti et al., 2023) modificada

Dentre as fontes de biomassa existentes, focando-se na produção de AL, a ligninocelulose ganha destaque, devido a sua abundância, sendo ela a maior parte da biomassa não comestível disponível (Antar et al., 2021; Girisuta, 2007). No entanto, como mencionado anteriormente, a degradação da ligninocelulose continua a ser um grande desafio, devido a conformação estrutural da lignina (Patel; Zhang; Kumar, 2016; Rackemann; Doherty, 2011; Tekin; Karagöz; Bektaş, 2014; Yılmaz; Selim, 2013).

Devido a essa dificuldade de degradação, alguns estudos optam por utilizar moléculas mais simples como modelo para a conversão de polissacarídeos em produtos de interesse, como o AL (Ramli; Amin, 2016). A figura 4 mostra um modelo da produção do AL por meio da glicose.

Figura 4: Produção do AL por meio da glicose



Fonte: (Herbst; Janiak, 2016) modificada.

Nessa figura é possível ver que esse modelo é composto por uma série de reações consecutivas, sendo essas: A tripla desidratação da glicose produzindo uma molécula intermediária, 5-HMF e sua reidratação produzindo o AL e o ácido fórmico (Ramli; Amin, 2016).

A literatura aponta algumas estratégias para a produção do AL por meio de biomassa. Algumas dessas são, a otimização de reagentes e dos parâmetros de reação para evitar reações laterais e assim aumentar a eficiência, a utilização de catalisadores ácidos para essa reação, utilização de solventes como o tetraidrofurano, entre outras (Herbst; Janiak, 2016; Ramli; Amin, 2016; Ya'aini; Amin; Asmadi, 2012; Yan et al., 2015).

Analisando a estratégia catalítica para a produção do AL por meio da conversão de biomassa ou de compostos derivados de biomassa, a literatura aponta uma série de exemplos de catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos. Em resumo, os catalisadores homogêneos utilizados são ácidos, como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, entre outros ácidos (Rackemann; Doherty, 2011; Yan et al., 2015). Esses catalisadores apresentam dados positivos em relação ao rendimento, em torno de 80%, porém, além gerar grandes custos, pelo fato de não podem ser reutilizados, geram problemas do ponto vista ambiental, devido à dificuldade de tratar resíduos

ácidos. Sabe-se que uma forma de tentar solucionar esses problemas é a utilização de catalisadores heterogêneos.

Por sua vez, dentre os catalisadores heterogêneos incluem-se zeólitas, resinas, materiais mesoporos, entre outros (Rackemann; Doherty, 2011; Yan et al., 2015). Desde a publicação desses artigos de revisão, poucos novos estudos são encontrados na literatura em relação a tipos diferentes de materiais utilizados para esse fim, apenas a utilização de outros óxidos e sais inorgânicos contendo metais de transição para o fim de catálise, como a utilização de Cloreto de Ferro III (Bazoti et al., 2023), a utilização de materiais a base níquel (Putri et al., 2023). Sendo assim, a busca por sistemas catalíticos heterogêneos para a produção do AL continua sendo um desafio tecnológico a ser superado.

1.3.2. Pentano-1,5-diol

O pentano-1,5-diol é um diálcool que é considerado uma molécula intermediária para a diferentes sínteses orgânicas de interesse industrial, como na indústria de polímeros, na de lubrificantes, de agentes anticongelantes e na indústria farmacêutica (Guan et al., 2016). Devido a isso a busca por formas eficazes e de baixo-custo para a sua produção tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa ao redor do mundo (Tan et al., 2021).

No atual estado da arte da produção industrial do pentano-1,5-diol, essa molécula é produzida por meio de uma reação de oxido-redução de derivados de petróleo. No entanto, essa rota de produção esbarra em alguns desafios, como a complexidade das reações, o baixo rendimento para os produtos desejados, o custo do petróleo entre outros. Além do fato de que o petróleo não é uma fonte renovável o que gera também um custo ambiental (Brentzel et al., 2017).

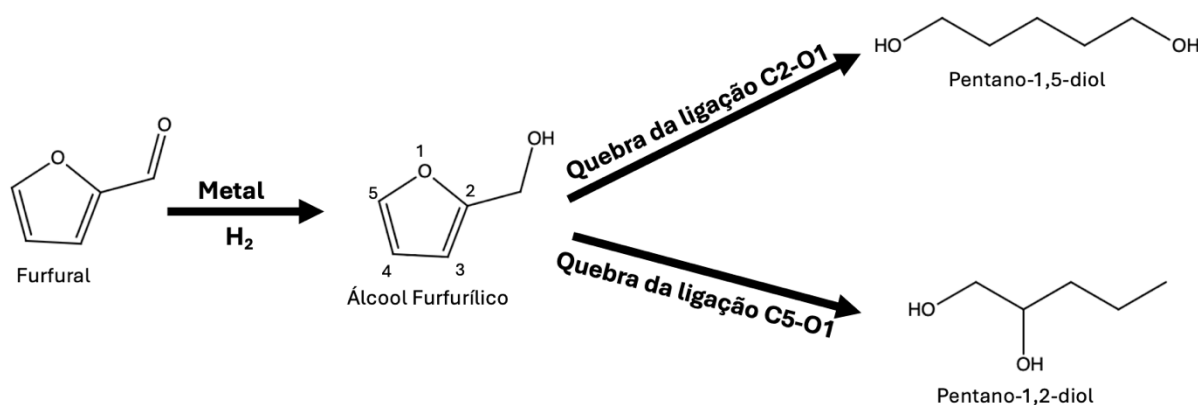
Assim como no caso do ácido levulínico descrito acima, a biomassa pode ser, e vem sendo amplamente testada, matéria-prima para a produção do pentano-1,5-diol. A rota mais amplamente utilizada para a produção dessa molécula é a hidrogenação e hidrogenólise do furfural (Ioelovich, 2015).

O furfural é uma molécula bloco produzida por meio de biomassa, principalmente pela desidratação da xilose em meio ácido. O furfural é uma das únicas moléculas bloco que apresenta produção industrial relevante, sendo produzido anualmente mais de 400.000 toneladas de furfural (Perez; Fraga, 2014). Sendo esse fato, um importante passo para a amplificação da utilização de biomassa como matéria-prima para a produção do pentano-1,5-

diol, pois o reagente de partida sendo produzido em escala industrial, torna o processo mais viável economicamente.

A produção de pentano-1,5-diol a partir do furfural, consiste na hidrogenação do furfural, geralmente catalisada por um sítio metálico, produzindo assim o álcool furfurílico ou o álcool tetrahydrofurfurílico (THFA). E posteriormente a hidrogenólise da ligação C2-O1 do anel furano formando o diálcool (Tan et al., 2021). Essa rota é mostrada na figura 5.

Figura 5: Rota de produção do pentano-1,5-diol a partir do furfural



Fonte: (Tan et al., 2021) modificada

Contudo, a tecnologia corrente para a produção do pentano-1,5-diol a partir do furfural apresenta grandes desafios, sendo o principal o alto custo dos metais preciosos utilizados como catalisadores para as reações de hidrogenação, por exemplo Pt, Pd, Rh, Ru. Outro desafio são as condições reacionais necessárias quando metais não preciosos são utilizados durante essa aplicação catalítica, como pressão acima de 50 Bar, temperatura acima dos 200°C , e tempos longos de reação. Além disso, o rendimento das reações costuma ser baixo, além da complexidade da compreensão dos mecanismos de catálise (Tan et al., 2021). A tabela 1 apresenta alguns estudos de produção do pentano-1,5-diol, mostrando os catalisadores utilizados, as condições reacionais, a taxa de conversão do substrato e o rendimento de produção e a seletividade para o pentano-1,5-diol.

Tabela 1: Exemplos de estudos de produção de pentano-1,5-diol

Substrato	Catalisador	Condições reacionais	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
Furfural	Pd-Ir-ReO _x /SiO ₂	40°C (8h), 100°C(72h), 8MPa	100	71,4	71,4
Furfural	Pt/Co ₂ AlO ₄	140°C, 1,5Mpa, 24h	100	27,2	27,2
Furfural	Rh-Ir-ReO _x /SiO ₂	40°C (8h), 100°C(72h), 8Mpa	100	78,2	78,2
Álcool furfurílico	Cu-LaCoO ₃	140°C, 6 Mpa, 2h	100	40,3	40,3
Álcool furfurílico	Ni-La(OH) ₃	150°C, 2Mpa, 72h	100	55,8	55,8
Álcool furfurílico	Ni-Y ₂ O ₃	150°C, 2Mpa, 24h	100	41,9	41,9
THFA	Rh-ReO _x /SiO ₂	120°C, 8Mpa, 24h	96	76,8	80
THFA	Rh/SiO ₂ + MoO ₃	120°C, 6Mpa, 24h	27,9	22,5	80,6
THFA	Pt/WO ₃ @ SiO ₂	220°C, 6Mpa, 5h	56	36,4	65
THFA	Ni-WO _x /SiO ₂	250°C, 3,4Mpa, 4h	28,7	13,6	47,3

Fonte: (Tan et al., 2021)

Tendo em vista as informações apresentadas acima, conclui-se que a busca por sistemas eficientes para a produção renovável do pentano-1,5-diol continua sendo um desafio tecnológico, principalmente na busca de catalisadores que não baseados em metais preciosos.

1.3.3. Delta-valerolactona

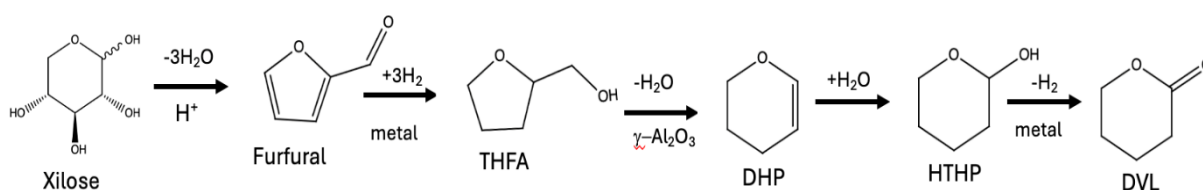
A delta-valerolactona é um éster cíclico de 5 carbonos capaz de polimerizar por meio formando a poli(delta-valerolactona), um poliéster que apresenta resistência mecânica superior a maior parte dos plásticos mais comuns, como o polietileno de alta densidade (Li et al., 2023a). Polímeros a base de lactonas também apresentam propriedades de biodegradação de alguns metabólitos não tóxicos *in vivo*, como o ácido láctico (Da Silva et al., 2018a), além de poderem ser empregados em enxertos ósseos (Badwelan et al., 2021), em engenharia de

tecidos (Zhang et al., 2020), como agente distribuidor de fármacos (Le Devedec et al., 2018), entre outras aplicações biomédicas. Outro fator que faz com que a delta-valerolactona seja uma molécula de interesse comercial é o fato de que a poli(delta-valerolactona) pode ser reciclada, devido a sua capacidade de repolimerização (Li et al., 2023b).

A corrente tecnologia para a produção da delta-valerolactona vem a utilização de matérias primas provenientes da indústria petroquímica, geralmente partindo do acetileno e benzeno (G. Dastidar et al., 2022). Devido a isso e a complexidade das rotas, quantidade de passos intermediários e a necessidade de várias etapas de purificação, fazem com que a delta-valerolactona seja um monômero de 5 carbonos com preço comercial elevado (G. Dastidar et al., 2022).

Assim como no caso das duas moléculas citadas nas sessões anteriores, há uma busca por processos eficientes utilizando matérias-primas renováveis na busca de baratear a produção da delta-valerolactona a fim de suprir o mercado de poliéster. Um caminho possível, o qual o último passo foi explorado nesse trabalho, seria: 1) A desidratação da xilose, produzindo o furfural. 2) A hidrogenação do furfural produzindo o álcool tetrahydrofurfurílico (THFA). 3) A desidratação e o rearranjo de Wagner-Meerwein do THFA, produzindo o 3,4-dihidro-2H-pirano (DHP). 4) A hidratação do DHP, produzindo o 2-hidroxitetrahydro-2H-pirano (HTHP). 5) A desidrogenação do HTHP, produzindo a delta-valerolactona (DVL) (Barnett; McClelland; Huber, 2017; Li et al., 2019; Perez; Fraga, 2014). Esses passos são mostrados na figura 6.

Figura 6: Rota para a produção da delta-valerolactona a partir de biomassa



Fonte: Autoria própria

Assim como nos casos do ácido levulínico e do pentano-1,5-diol, a produção da delta-valerolactona por meios renováveis continua a ser um desafio tecnológico a ser superado.

Nas três últimas seções desse trabalho foram mostradas a problemática da produção de três moléculas de grande interesse comercial (ácido levulínico, pentano-1,5-diol e delta-valerolactona) por meio de rotas renováveis. Um desafio em comum a todos esses sistemas é a busca por um catalisador heterogêneo eficiente. Dentre as opções a serem exploradas, as

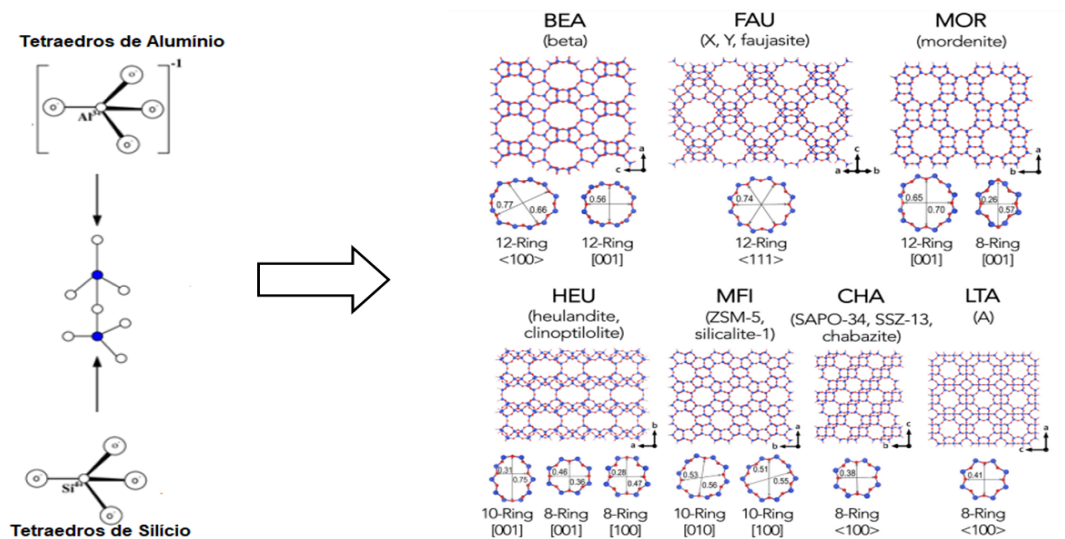
zeólitas e os materiais mesoporosos ganham destaque devido a suas propriedades químicas e estruturais.

1.4. ZEÓLITAS E MATERIAIS MESOPOROSOS

Zeólitas são historicamente definidas como aluminossilicatos policristalinos, constituídos por um sistema de microporos e cavidades de dimensões moleculares (Li; Li; Yu, 2017). As zeólitas possuem estruturas formadas por conexões entre unidades do tipo TO_4 (Onde T representa átomos com coordenação tetraédrica como Si, Al, P etc.). Esses tetraedros se ligam em diferentes formas, gerando uma grande diversidade nos tipos de estruturas zeolíticas (Li; Yu, 2014). De acordo com a Associação Internacional de Zeólitas (IZA), em última atualização em 27/08/2021, existem 255 tipos de estruturas de zeólitas catalogadas (“Database of Zeolite Structures”, 2022). As estruturas das zeólitas, geralmente apresentam um desequilíbrio de carga, comumente gerado pelo tetraedro formado por átomos de Al. Essa carga geralmente é compensada por um cátion de compensação, podendo ser mono ou divalente (Davis, 2002).

As estruturas das zeólitas também podem apresentar anéis internos de diferentes tamanhos, que estão relacionados a abertura dos poros desses materiais. Esses anéis são nomeados da seguinte forma: Poro pequeno (formados por até 8 átomos T); poros médios (com 10 átomos T); poros grandes (12 átomos T) e poros extragrande (com mais de 12 átomos T) (Davis, 2002; Mintova; Jaber; Valtchev, 2015). A figura 7 exemplifica a formação de diferentes tipos de estruturas zeolíticas e com seus respectivos tipos de anéis.

Figura 7: Exemplo de formação estruturas de zeólitas



Fontes: (Li; Li; Yu, 2017; Masoudian; Sadighi; Abbasi, 2013) modificada

Quando analisamos o rendimento das reações para conversão de moléculas derivadas de biomassa, catalisadas por zeólitas um rendimento baixo é obtido, principalmente comparado com o rendimento obtido para catalisadores homogêneos (Rackemann; Doherty, 2011; Yan et al., 2015). Dentre as explicações possíveis, pode-se citar a dificuldade de acesso aos sítios catalíticos dos materiais zeolíticos devido ao seu pequeno diâmetro de poro, menor de 2 nm, isso interfere na transferência de massa e afeta a efetividade do material (Rao et al., 2017). uma das tentativas de resolver esses problemas foi produzir aluminossilicatos mesoporosos.

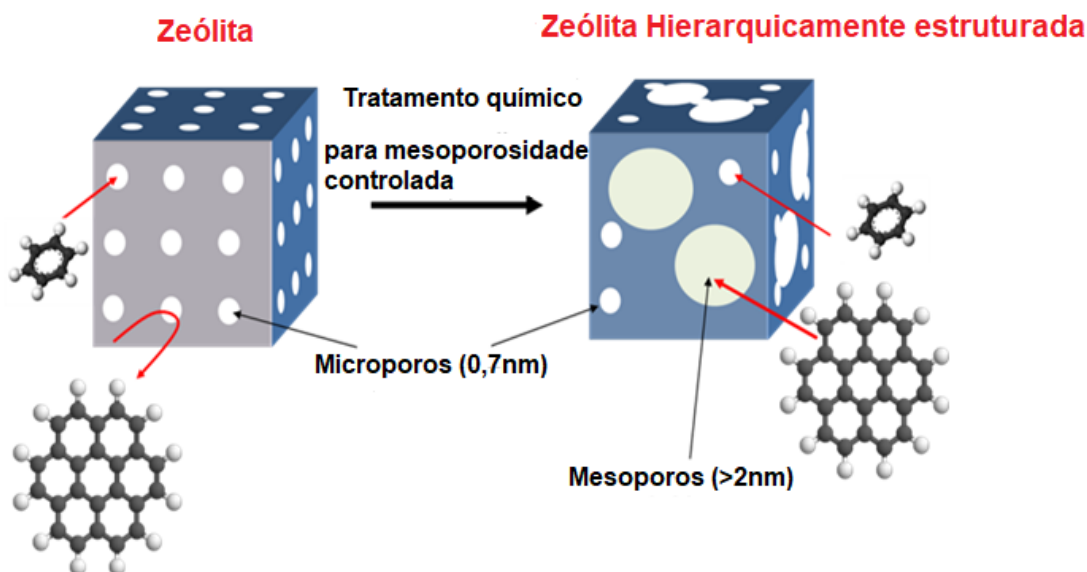
Materiais mesoporos são materiais que possuem poros com diâmetro entre 2nm e 50nm. A literatura aponta a utilização de materiais mesoporos como MCM e SBA na catalise heterogênea, e relata que esse aumento do diâmetro de poros melhora o fluxo de massa pelo material (ALothman, 2012; Perego; Millini, 2013; Singh et al., 2018) contudo, os rendimentos encontrados para esses materiais foi menor do que dos materiais zeolíticos. Esse menor rendimento é atribuído na literatura a menor resistência térmica/hidrotermal desses materiais devido a serem mais amorfos que as zeólitas e aos seus sítios ácidos fracos (Perego; Millini, 2013).

Com isso então, visando unir as propriedades estruturais e ácidas das zeólitas e o fluxo de massa encontrado nos materiais mesoporosos, algumas tentativas foram feitas, entre elas está a síntese zeólitas hierarquicamente estruturadas.

1.5. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS

A zeólitas hierarquicamente estruturadas são cristais zeolíticos com a presença significativa de poros de diferentes tamanhos. Pode-se obter zeólitas micro-mesoporosas, micro-macroporosas ou até mesmo micro-meso-macro-porosas (Chen et al., 2012). O principal objetivo desse processo de hierarquização é aumentar o acesso de moléculas de interesse, como os reagentes em uma reação catalisada, aos poros e consequentemente aos sítios ativos da zeólita, mas mantendo sua cristalinidade e com isso a estabilidade térmica e a natureza dos sítios catalíticos provenientes dessa cristalinidade (Chen et al., 2012; Perego; Millini, 2013). A figura 8 representa a o processo de hierarquização estrutural de zeólitas mostrando a facilitação do acesso de moléculas em poros maiores.

Figura 8: Representação de uma zeólita hierarquicamente estruturada



Fonte: (Valla, 2014) modificada

O uso de zeólitas hierarquizadas para a conversão de biomassa em produtos de alto valor agregado vem aumentando sua presença na literatura, em 2020, cerca de 3.500 artigos foram publicados sobre esse assunto (Mardiana et al., 2022) e em muitos desses estudos mostra-se que esse aumento nos diâmetros médios de poros levou a uma melhora em relação ao acesso de moléculas aos sítios das zeólitas e gerou melhora no rendimento de conversão de biomassa, quando comparado com zeólitas microporosas (Hua; Zhou; Shi, 2011; Jia et al., 2017; Kadja et al., 2016, 2017; Khan et al., 2019; Mardiana et al., 2022; Wang et al., 2015a).

A literatura aponta alguns métodos para a síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas, esses métodos podem ser classificados em dois tipos: de baixo para cima (*bottom-up*) e de cima para baixo (*top-down*) (Mardiana et al., 2022).

Os métodos do tipo *bottom-up* são os procedimentos utilizados durante o processo de síntese do material, esse tipo de método consiste basicamente na utilização de algum agente porogênico. Esses agentes podem ser de caráter orgânico ou inorgânico, agindo no processo de síntese servindo como uma espécie de molde (*template*) para o crescimento do cristal. Os *templates* podem ser divididos em dois tipos, os conhecidos como *soft templates*, que consistem em moléculas surfactantes, organossilanos, polímeros com presença de silício, entre outros exemplos. Já os *hard templates*, são materiais como nanotubos de carbono, nanopartículas, entre outros (Kerstens et al., 2020; Mardiana et al., 2022). Dentre essas técnicas, a utilização de *soft templates* é mais presente, devido ao fato de que esse tipo de *template* pode ser mais

facilmente removido do material após a síntese, por um processo de calcinação (Kerstens et al., 2020).

Por sua vez, os métodos enquadrados no tipo *top-down*, consistem em procedimentos pós-sintéticos. Dentre esses tratamentos, destacam-se a dessilificação promovida por tratamento alcalino e a desaluminação feita principalmente por meio de lixiviação ácida (Donk et al., 2003; Kerstens et al., 2020; Mardiana et al., 2022; Tao et al., 2006).

Encontra-se na literatura exemplos de trabalhos onde zeólitas hierarquicamente estruturadas são utilizadas para conversão de moléculas derivadas de biomassa (Pratama; Rahayu; Krisnandi, 2020; Ramli; Amin, 2016; Xiang et al., 2017; Ya'aini; Amin; Asmadi, 2012). Porém um fato a ser observado é que em grande parte desses estudos as propriedades superficiais dessa zeólitas, como a sua acidez, pela adição de cátions metálicos. Isso mostra que além do acesso aos sítios catalíticos, a natureza e a força desses sítios ácidos também são relevantes para esse processo. Existe diferentes formas realizar esta modulação, uma maneira de realiza-la é através de processos de troca iônica, nesse caso é comum que se realize esse processo com cátions NH_4^+ , nesse caso, a literatura mostra um aumento na eficiência catalítica quando comparado os resultados obtidos com a utilização da zeólita com seus cátions de compensação originais (Rackemann; Doherty, 2011; Yan et al., 2015).

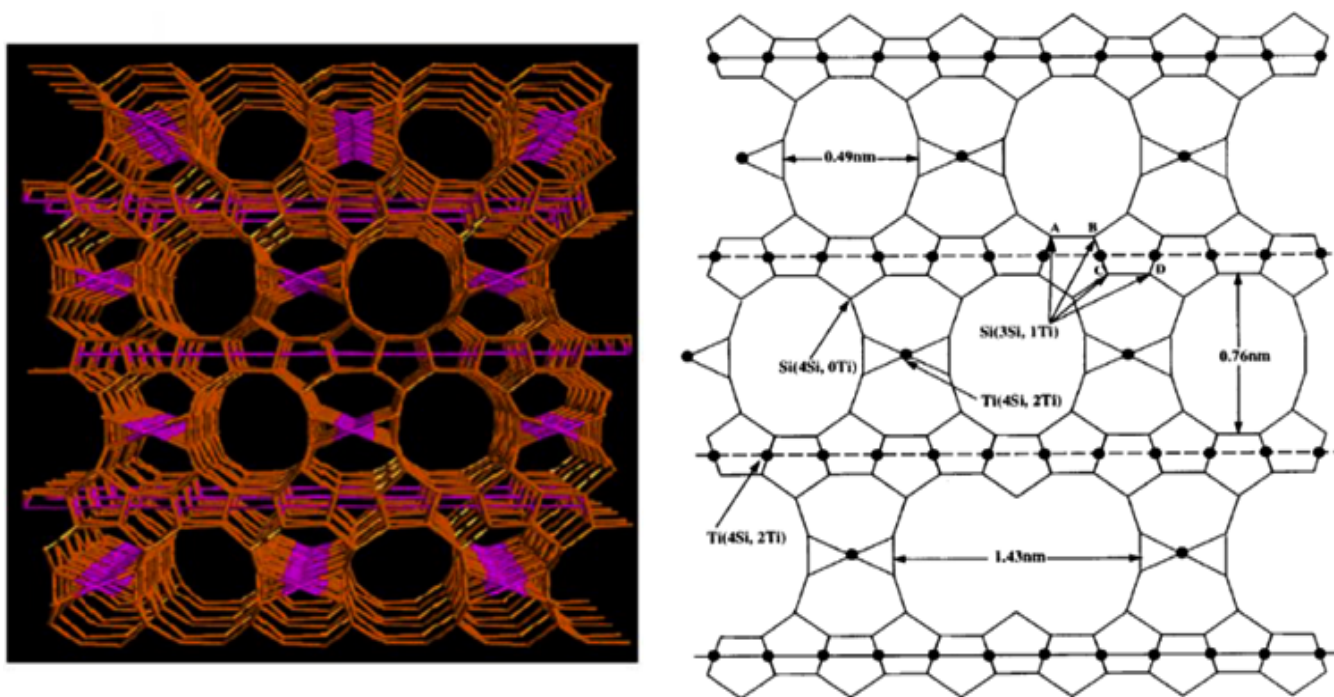
Outra forma de realizar a modulação da acidez é por meio do processo de impregnação, estudos com a utilização zeólitas impregnadas com metais de transição, como ferro e cromo, apresentaram melhora no seu rendimento catalítico para a produção AL. (Rackemann; Doherty, 2011; Yan et al., 2015) Além da troca iônica e da impregnação. Outro processo existente é a substituição, total ou parcial, do Al na estrutura do material, por outro metal que possua propriedade ácida como Nb, Sn, V. Este processo de substituição tende a criar uma sinergia entre as propriedades estruturais dos cristais zeolíticos com a acidez destes metais, produzindo um novo material (Rocha, 2005).

Estes materiais que possuem o esqueleto estrutural das zeólitas, mas com o Al sendo substituído por outro metal na rede cristalina são chamados de materiais de estrutura cristalográfica mista.

1.6. MATERIAIS DE ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA MISTA

Estes materiais que possuem o esqueleto estrutural das zeólitas, mas com o Al sendo substituído por outro metal na rede cristalina são chamados de materiais de estrutura cristalográfica mista ou pela sigla OPT que vem do inglês, *Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral* (Rocha, 2005). Essa sigla se deve as diferentes formas das unidades monoméricas presentes nesse tipo de material. Sendo os tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros (MO_6) ou pentaedros (MO_5) de metais de transição. Essa substituição induz a esses materiais propriedades físico-químicas interessantes, como alta capacidade de troca iônica, e alta estabilidade térmica. Além de que a presença desses metais de transição na rede cristalográfica pode produzir novas topologias de poros, canais e cavidades (Rocha, 2005; Rocha; Anderson, 2000). A figura 9 apresenta um exemplo de estrutura cristalográfica mista.

Figura 9: Exemplo de estrutura cristalográfica mista



Fonte: (Paula, 2015) modificada

Os primeiros trabalhos de estudo de síntese e caracterização de materiais OPT datam do final da década de 1980 e começo da década de 1990. O principal trabalho envolvendo essa classe de materiais foi feito por Kuznick, em uma patente publicada em 1989, envolvendo titânio silicatos ETS-10 microporosos, onde foi demonstrado que o material possuía unidade monoméricas de tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros de titânio (TiO_6). Hoje a literatura científica e patetaria conta com diferentes materiais microporosos com estrutura cristalográfica

mista, possuindo diferentes metais de transição em sua rede, como: Vanádio, estanho, cromo, ítrio, germânio, nióbio, zircônio, entre outros metais. Durante a execução desse projeto, foram sintetizados materiais a base de Cr, Mo, Ni, Sn, V.

Nas próximas seções serão apresentadas revisões bibliográficas apresentadas para esses tipos de materiais sendo aplicados como catalisadores para conversão de biomassa.

1.7. CROMO SILICATO

Os cromo silicatos, assim como os materiais apresentados acima, consiste em materiais que possuem cromo e silício na sua rede cristalográfica. A literatura apresenta materiais com estrutura de SBA-15 (Selvaraj et al., 2012), MFI (Chapus et al., 1994; Khatamian; Saket Oskoui; Darbandi, 2013; Kuchеров et al., 1995) e BEA (Tielens et al., 2012) contendo cromo em sua estrutura. Nesses materiais a presença do cromo pode ser bem interessante para muitas aplicações devido ao amplo espectro de número de oxidação que esse metal apresenta, podendo ir de 0 até 6^+ (Cotton et al., 1999).

No processo de síntese desses materiais apresentados acima, utiliza-se template para conseguir produzir a estrutura cristalina desejada, como TPABr (brometo de tetrapropilamônio), TEOH (hidróxido de tetraetilamônio), TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio).

São raros na literatura uso de cromo silicatos na conversão de biomassa, sendo mais comuns trabalhos publicados da utilização do cromo incorporado em outros materiais para essa finalidade. Um trabalho publicado por Vasanthakumar et al (Vasanthakumar et al., 2020) apresenta uso de MOF de cromo para conversão de biomassa. O trabalho publicado por Wang et al (Wang et al., 2015b) apresenta cromo incorporado em uma material MCM-41 aplicado na conversão de glicose em 5HMF. O trabalho apresentado por Cui et al (Cui et al., 2018) apresenta cerâmica impregnada com cromo para a conversão de glicose em 5-HMF. O trabalho apresentado por Liu et al (Liu et al., 2015) apresenta cromo incorporado em fosfato de zircônio mesoporoso aplicado para conversão de carboidrato em 5-HMF.

1.8. ESTANHO SILICATO

Os estanho silicatos são definidos como materiais de estrutura cristalográfica mista que apresentam estanho, podendo ser Sn^{2+} e Sn^{4+} , na rede cristalográfica. Os primeiros trabalhos publicados na literatura sobre a síntese hidrotermal de estanho silicatos microporosos, bem como sua aplicação catalítica forma apresentados por Corcoran et al (Corcoran; Vaughan,

1989). Em seguida outro estanho silicato foi apresentado na literatura por Dyer & Jafar apresentando um material com excelente capacidade de troca iônica (Dyer; Jafar, 1990, 1991). Outros estanho silicatos microporoso foram apresentados na literatura, sendo esses trabalhos oriundos do grupo de pesquisa do prof. João Rocha da Universidade de Aveiro, publicando as estruturas desses materiais microporoso como AV-6; AV-7 e AV-11 (Lin et al., 2000; Lin; Rocha, 2001; Lin; Ferreira; Rocha, 2003). Após esse período um trabalho publicado por Millini, produziu novo estanho silicato conhecido como EMS-2 (Millini et al., 2007) por fim um trabalho publicado por Silva et al, mostra a síntese de outras estruturas de estanho silicatos (Da Silva et al., 2018b).

Os procedimentos para a síntese desses materiais apresentados acima não envolvem a utilização de templates para a produção das estruturas cristalinas. Existe outro trabalho na literatura publicado por Janiszewska et al (Janiszewska et al., 2009) que faz uso do TPABr (brometo de tetrapropilamônio) em sua síntese. Mas a ampla maioria dos estanho silicatos microporoso apresentados na literatura não fazem uso desse tipo de procedimento.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre o uso de estanho silicatos utilizados na conversão de biomassa, como o trabalho publicado por Li et al que apresenta um estanho silicato com a estrutura da zeólita MWW para a conversão de açúcares em metil lactato. (Li et al., 2021) Porém existem trabalhos onde materiais contendo estanho são utilizados para essa finalidade. No trabalho publicado por Tosi et al, utiliza-se a zeólita BEA impregnada com Sn para conversão de açúcares em metil lactato (Tosi et al., 2019), também encontra-se o trabalho publicado por Lari et al, que mostra zeólitas impregnadas com estanho sendo utilizadas para a conversão de D-xilose em ácido lático (M. Lari et al., 2016).

Analisando os resultados apresentados acima, percebe-se que não encontra esses estanho silicatos sintetizados com *templates* capazes de gerar mesoporos, bem como a utilização desses materiais para produzir as moléculas de alto valor agregado objetivados nesse trabalho.

1.9. MOLIBDÊNIO SILICATO

A literatura apresenta alguns estudos de materiais contendo molibdênio e silício, porém no caso desses materiais, o molibdênio não se encontra na rede cristalográfica junto com o silício, mas sim incorporado em fontes de sílica, por técnicas de impregnação ou incorporação (Budhi et al., 2015; Louis; Tatibouët; Che, 1988; Phillips et al., 2002).

Nos trabalhos publicados por Phillips et al (Phillips et al., 2002) e por Louis et al (Louis; Tatibouët; Che, 1988), o molibdênio é impregnado a fontes comerciais de sílica, no caso do trabalho de Phillips et al a fonte de sílica foi o Cab-O-Sil, e no caso do trabalho publicado por Louis et al a fonte de sílica incorporada foi o SiO₂. No trabalho publicado por Budhi et al (Budhi et al., 2015) o molibdênio foi incorporado a síntese de uma sílica mesoporosa do tipo KIT-5, e nesse caso o molibdênio ficou disperso por todo o material na forma de trióxido.

Nesses trabalhos as sílicas incorporadas com molibdênio foram aplicadas como catalisadores (Budhi et al., 2015; Louis; Tatibouët; Che, 1988; Phillips et al., 2002) para a oxidação de metanol, para a produção de furanos por meio do processo de pirólise de pinha e na hidrosulforização do tiofeno.

Não há na literatura trabalhos sobre materiais com molibdênio na rede cristalográfica e ainda mais sintetizado com *template* para gerar mesoporos. Também não há na literatura a utilização desse tipo de material para a produção de moléculas de alto valor agregado objetivados nesse trabalho a partir da conversão de biomassa.

1.10. NÍQUEL SILICATO

A literatura apresenta alguns exemplos de materiais contendo níquel e silício em sua estrutura, como nos trabalhos publicados por Mallesham et al (Mallesham et al., 2018) e por Putri et al (Putri et al., 2023) que impregnaram níquel em suportes de sílica. No trabalho publicado por Liu et al (Liu et al., 2019) foram produzidos micro flores de níquel silicatos. Por sua vez, no trabalho publicado por Kweon et al (Kweon et al., 2022) foram produzidas zeólitas contendo níquel, no caso desse trabalho zeólita beta. Outros trabalhos mostram a incorporação de níquel em nano zeólitas, sendo essas utilizadas como suporte sólido para a imobilização de enzimas (De Vasconcellos et al., 2015, 2018).

Esses materiais foram aplicados como catalisadores para diferentes processos: No trabalho de Mallesham et al, as sílicas impregnadas com níquel foram utilizadas para conversão de ácido levulínico em g-Valerolactona (Mallesham et al., 2018). No caso de Putri et al, os materiais de sílica e níquel foram aplicados para a produção de ácido levulínico por meio da glicose (Putri et al., 2023). As microfiores de níquel silicato, apresentadas por Liu et al, foram aplicadas como catalisadores para a oxidação de estireno (Liu et al., 2019). No trabalho publicado por Kweon et al, a zeólita beta com níquel foi utilizada como catalisador para a reação de secagem de metano (Kweon et al., 2022). No trabalho publicado de Vasconcellos et al, as

nano zeólitas com níquel e carregando enzimas do tipo lipase, foram utilizadas na produção de biodiesel (De Vasconcellos et al., 2015, 2018).

Assim como nos casos anteriores, não há presença na literatura, no melhor do meu conhecimento, de materiais formados por níquel e silício em sua rede cristalográfica, nem produzidos com os *templates* mesoporogênicos, bem como a utilização desse tipo de material para a produção de moléculas de alto valor agregado objetivadas nesse trabalho a partir de biomassa.

1.11. VANÁDIO SILICATO

Os vanádio silicatos são materiais de estrutura cristalina onde a rede cristalográfica conta com a presença de átomos de silício e de vanádio ligados a átomos de oxigênio formando estruturas cristalográficas contendo diferentes coordenações. A literatura aponta alguns exemplos de estruturas cristalográfica onde o vanádio assume coordenação pentaédrica na rede cristalográfica, como os materiais VS-1 e VS-2 (Rao et al., 1993; Singh; Kumar Sinha, 2014).

A literatura também aponta alguns estudos onde vanádio silicatos são apresentados na rede cristalográfica com coordenação octaédrica, como o material AM-6, um isomorfo do material ETS-10, o material VSH-n, a cavansita e a pentagonita (Evans, 1973; Rinaldi; Pluth; Smith, 1975; Rocha et al., 1997; Wang; Liu; Jacobson, 2001, 2002).

Os vanádio silicatos são materiais que possuem propriedades interessantes do ponto de vista físico-químico, como boa estabilidade térmica e hidrotérmica, outro fato relevante é a gama de número de oxidações possíveis para o vanádio, podendo ser V^{2+} ; V^{3+} ; V^{4+} e V^{5+} , e esse estados podem ser facilmente acessados. Devido a isso, o uso desses materiais na catálise heterogênea é de grande interesse, podendo ser bem efetivos em processos químicos de oxido-redução. A literatura aponta alguns exemplos da utilização de vanádio silicatos em processos oxidativos como na reação hidroxilação do benzeno para fenol, na oxidação de aminas primárias, na oxidesidratação de glicerol para produção de ácido acrílico, entre outras (Guo et al., 2011; Paula et al., 2016; Reddy; Sayari, 1994).

Analisando os processos de síntese de vanádio silicatos sintéticos, a literatura aponta alguns procedimentos. A maioria dos procedimentos encontrados relata a utilização de templates no gel precursor da produção desses materiais. No estudo publicado por Rao et al, foi utilizado o TBAOH (hidróxido de tetrabutilamônio) como template (Rao et al., 1993). O material publicado por Singh et al, utiliza o TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio) como

template (Singh; Kumar Sinha, 2014). O trabalho publicado por Ismail et al, relata a produção do material AM-6 com a utilização do TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio) como *template* (Ismail et al., 2009). ainda é possível encontrar na literatura exemplos da produção de vanádio silicatos em que foram utilizados derivados de piperidina e de (S)-espartênio como *templates* (Contro et al., 2020; Paula et al., 2012). Outro *template* que foi utilizado para a produção de vanádio silicatos foi o etilenoglicol em trabalho publicado por Wang et al (Wang; Liu; Jacobson, 2002). Além da utilização de *templates*, também encontra-se na literatura a utilização do processo de semente na produção desses materiais, como nos trabalhos publicados por Rocha et al e Brandão et al, na produção do material AM-6 e ETVS-10 respectivamente (Brandão et al., 2002; Rocha et al., 1997).

Em relação a aplicação dos vanádio silicatos, na literatura não se encontra exemplos de vanádio silicatos sendo aplicados como catalisadores na conversão de biomassa, mas se encontra exemplos de estudos onde materiais contendo vanádio foram empregados para essa finalidade. Como no trabalho publicado por Kantarelis et al, que utiliza sílica impregnada com vanádio para catalisar a pirólise de biomassa proveniente de pinho e abeto (Kantarelis; Yang; Blasiak, 2014). Outro estudo publicado por Behera et al, mostra a utilização de fosfato de vanádio, junto com outros metais de transição para produção de 5-HMF a partir de glicose (Chandra Behera; M. Parida, 2013). O trabalho publicado por Qi et al mostra a utilização de pentóxido de vanádio para a conversão de quitina em ácido acético (Qi et al., 2020). Por sua vez, um trabalho publicado por Kim et al, mostra a utilização do material MCM-41 impregnado com vanádio para catalisar conversão de ligninocelulose (Kim et al., 2016). Por fim um trabalho publicado por Li et al mostra a utilização de vanádio e outros cátions para a formação de um líquido iônico policatiônico para a conversão de celbiose em ácido fórmico e ácido levulínico (Li et al., 2014).

Analisando os dados apresentados acima, percebe-se que não estão relatados na literatura o uso de *templates* capazes de produzir mesoporos na síntese dos vanádio silicatos, bem como não consta o uso desses materiais na produção das moléculas de alto valor agregado objetivado nesse trabalho a partir de biomassa.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Síntese e caracterização de materiais hierarquicamente estruturados com estrutura cristalográfica mista e suas aplicações como catalisadores heterogêneos para a produção de moléculas alto valor agregado a partir de fontes de biomassa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese dos materiais hierarquicamente estruturados utilizando processo sol-gel e com o cloreto de poli(dialildimetilamônio) como gerador de mesoporos.
- Caracterização físico-química desses materiais por meio de técnicas como, DRX, adsorção/dessorção de N₂, TGA, NH₃-TPD, H₂-TPR, ICP-OES, XPS, MET e MEV.
- Modulação das propriedades catalíticas dos materiais por meio de impregnação com metais de transição (Cu e Fe)
- Testes catalíticos para a produção de moléculas de alto valor agregado.
- Teste de reuso dos catalisadores.
- Caracterização dos materiais após a reação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a síntese e caracterização dos materiais, procedimento de impregnação e de redução dos sítios metálicos, bem como os procedimentos experimentais das reações estudadas nesse trabalho e a caracterização de seus produtos.

3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS

3.1.1. Cromo silicato

Para a síntese desse material foram utilizados os seguintes reagentes: Água deionizada, Cloreto de cromo (III) hexahidratado (CrCl₃.6H₂O – CAS 10060-12-5), Hidróxido de sódio (NaOH – CAS 1310-73-2), Brometo de tetrapropilamônio (TPABr – CAS 1941-30-6), Ludox-HS-30 (SiO₂ – CAS 7631-86-7) e Cloreto de poli(dialilmetilamônio) 20 wt.% em água (CAS - 26062-79-3).

Esse procedimento foi baseado em método de síntese de cromo silicatos como isomorfo da zeólita ZSM-5 (Khatamian; Saket Oskoui; Darbandi, 2013; Luizon Filho et al., 2020). Nesse

procedimento foi produzido um gel precursor de síntese com a seguinte composição molar: $37\text{SiO}_2:21\text{TPA}:22\text{PDADMAC}:1\text{Cr}_2\text{O}_3:18\text{Na}_2\text{O}:2956\text{H}_2\text{O}$. Para a produção desse gel foi realizado o seguinte procedimento: Inicialmente foi solubilizado $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em H_2O , em um béquer de teflon com o auxílio de um agitador magnético, em seguida foi adicionado a essa solução NaOH e a mistura foi deixada em agitação até a completa dissolução da base. Após isso, foi adicionado o TPABr e novamente a mistura foi deixada em agitação até a completa solubilização. Em um próximo passo o Ludox-HS30 foi adicionado ao meio reacional e a mistura foi deixada agitar por 1h. Por fim, foi adicionado o PDADMAC e o gel foi deixado agitar por 30min. Todo esse procedimento foi realizado em temperatura ambiente.

Após esse período, o gel foi transferido para um reator autoclave e foi levado a uma estufa à 165°C por 7 dias. Ao término desse período o material formado foi separado do meio reacional por filtração e lavado com água destilada e acetona e posto para secar em uma estufa de secagem à 80°C por 16h. Finalmente o material foi calcinado à 550°C por 8h para a remoção do TPABr e do PDADMAC.

3.1.2. Estanho silicato

Para sintetizar esse material foram utilizados os seguintes reagentes: Água deionizada, Cloreto de Estanho (II) diidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – CAS 10025-69-1), Hidróxido de sódio (NaOH – CAS 1310-73-2), Ludox AS40 (SiO_2 – CAS 7631-86-7) e Cloreto de poli(dialilmetilamônio) 20 wt.% em água (CAS - 26062-79-3).

O Procedimento de síntese dos estanhos silicatos, foram baseados em métodos descritos na literatura (Da Silva et al., 2018b). No método onde se utilizou-se o PDADMAC produziu-se um gel com a seguinte composição molar: $6,5\text{SiO}_2:1,3\text{PDADMAC}:1\text{SnO}:4,5\text{Na}_2\text{O}:94\text{H}_2\text{O}$. Neste procedimento realizou-se as seguintes etapas: Em um béquer de teflon foi dissolvido NaOH em água destilada, com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida, ainda em agitação, foi adicionado Ludox-AS40, e mistura foi deixada em agitação por 30 min á 500rpm. Em seguida foi adicionado o cloreto de estanho (II) diidratado, essa mistura foi deixada em agitação por 1h:30min. Por fim foi adicionado o PDADMAC, e o gel foi deixado em agitação por mais 30min. Todo esse procedimento de síntese do gel foi feito em temperatura ambiente. Após isso o gel foi posto a um reator autoclave e levado para uma estufa à 200°C por 7 dias. Posteriormente o material foi separado do meio reacional por filtração, e lavado com água destilada e acetona. E seguida foi posto para secar em uma estufa de secagem à 80°C por

16h. Por fim o material foi calcinado em uma mufla à 550°C por 8h, para a remoção do PDADMAC.

3.1.3. Molibdênio silicato

O gel precursor de síntese do molibdênio silicato foi produzido utilizando os seguintes reagentes: Água deionizada, Cloreto de Molibdênio (V) (MoCl_5 – CAS 10241-05-1), Hidróxido de sódio (NaOH – CAS 1310-73-2), Silicato de Sódio (27% SiO_2 e 10% NaOH) (CAS – 1344-09-8), Fluoreto de potássio (KF – CAS 7789-23-3), Hidróxido de amônio (NH_4OH – CAS 1336-21-6) e Cloreto de poli(dialilmetilamônio) 20 wt.% em água (CAS - 26062-79-3).

Para o procedimento no qual foi produzido um gel precursor de síntese para o molibdênio silicato com a seguinte relação molar: $1,64\text{SiO}_2:0,34\text{PDADMAC}:1\text{MoO}_2:0,94\text{Na}_2\text{O}:0,93\text{K}_2\text{O}:83,3\text{H}_2\text{O}$. Neste método de síntese foi realizado na seguinte forma: Uma primeira solução foi feita misturando silicato de sódio (27% SiO_2 e 10% NaOH) em água destilada em um béquer de teflon, com ao auxílio de um agitador magnético, em seguida foi adicionado a essa mistura NaOH , KF e o PDADMAC. Essa solução foi mantida em agitação durante todo o procedimento. Simultaneamente, uma segunda solução foi preparada, em um béquer de vidro com o auxílio de um agitador magnético foi dissolvido MoCl_5 em água, e deixado em agitação até a completa dissolução. Em seguida essa segunda solução foi adicionada à primeira, e a mistura final foi deixada em agitação durante 1h. Todo esse procedimento foi realizado em temperatura ambiente. Após isso o pH desse gel foi ajustado para próximo de 11 com a adição de NH_4OH . Após esse ajuste, o gel é transferido para um reator autoclave e levado para uma estufa à 230°C por 7 dias. Posteriormente, o material foi separado do meio reacional por filtração, foi lavado com água destilada e acetona e posto para secar em uma estufa de secagem à 80°C por 16h. Por fim o material foi calcinado à 550°C em uma mufla por 8h para a remoção do PDADMAC.

3.1.4. Níquel silicato

O níquel silicato foi sintetizado por meio de um gel precursor de síntese que foi formado adicionando os seguintes reagentes: Água deionizada, Sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – CAS 10101-97-0), Hidróxido de sódio (NaOH – CAS 1310-73-2), Ludox-HS-30 (SiO_2 – CAS 7631-86-7), Fluoreto de potássio (KF – CAS 7789-23-3) e Cloreto de poli(dialilmetilamônio) 20 wt.% em água (CAS - 26062-79-3).

Em um procedimento padrão para esse material, uma primeira solução foi preparada em um béquer de teflon onde se adicionou os seguintes reagentes nessa ordem: água destilada, Ludox-HS30 (30% SiO₂), PDADMAC (20% wt em H₂O), NaOH e KF. Essa mistura foi preparada com o auxílio de um agitador magnético e foi mantida em agitação enquanto uma segunda solução foi preparada. Essa segunda consiste na dissolução NiSO₄.6H₂O em água destilada. A segunda solução foi adicionada a primeira, formando o gel precursor do material. Esse gel foi deixado em agitação por 1h em temperatura ambiente. Em seguida o gel foi transferido para um reator autoclave e levado para uma estufa e mantido por 7 dias à 210°C. Após esse período, o material foi retirado do reator, separado de sua água-mãe e levado com água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa à 80°C por um período de 16h. O material foi calcinado à 550°C por 8h para a remoção do PDADMAC. O gel precursor de síntese para esse material possui a seguinte relação molar: 4,85SiO₂:0,89 PDADMAC:1NiO:1,39Na₂O:2,58K₂O:358,95H₂O.

3.1.5. Vanádio silicato

Esse material foi produzido utilizando os seguintes reagentes: Água deionizada, sulfato de vanadil hidratado (VOSO₄.xH₂O – CAS 27774-13-6), Hidróxido de sódio (NaOH – CAS 1310-73-2), Silicato de Sódio (27% SiO₂ e 10%NaOH) (CAS – 1344-09-8), Fluoreto de potássio (KF – CAS 7789-23-3) e Cloreto de poli(dialilmetilamônio) 20 wt.% em água (CAS - 26062-79-3).

O procedimento síntese dos vanádio silicatos foi adaptada de estudos presentes na literatura (Paula et al., 2012). O processo experimental segue os seguintes passos: Nesses procedimentos foram feitos géis utilizando o PDADMAC em relação molar de 0,2 PDADMAC/Si.

Foi então preparado um gel com a seguinte relação molar: 5,2SiO₂:1:PDADMAC:1V₂O₅:3Na₂O:3K₂O:276H₂O. Para esse material foi realizado o seguinte procedimento experimental: Uma primeira solução foi preparada adicionando os seguintes reagentes em ordem: Silicato de sódio (27% SiO₂ e 10% NaOH), água destilada, NaOH, e KF, essa solução foi feita em um béquer de teflon e com o auxílio de um agitador magnético. Essa solução foi deixada em agitação durante o restante do preparo. Uma segunda solução também foi preparada, solubilizando Sulfato de vanadil hidratado em água destilada, essa solubilização foi feita em um béquer de vidro com o auxílio de um agitador magnético. Após a completa solubilização do sulfato de vanadil, o PDADMAC foi adicionado a essa solução (vandil, água destilada e PDADMAC) foi adicionada lentamente a primeira, e após essa adição esse gel formado foi deixado em agitação por 40 min. Todo esse procedimento foi feito

em temperatura ambiente. Em seguida esses gel é transferido para um reator do tipo autoclave e colocado em uma estufa à 200°C por um período de 7 dias para promover o processo de cristalização. Após esse período o material foi separado do meio reacional por filtração, e lavado com água destilada e acetona, e posto para secar em uma estufa de secagem à 80°C por um período de 16h. Em seguida esse material foi calcinado em uma mufla à 550°C por 8h para a remoção do PDADMAC, procedimento de calcinação descrito na literatura para a remoção desse PDADMAC (Xiao et al., 2006). A tabela 2 apresenta a comparação das condições de síntese dos materiais apresentados acima.

Tabela 2: Comparação entre as sínteses dos materiais

Material	Fonte de Si	Fonte do heteroátomo	Template	pH do gel	Temperatura de síntese (°C)	Tempo de síntese (dias)
Cr_silicato	Ludox HS30	CrCl ₃ .6H ₂ O	TPABr e PDADMAC	12	165	7
Sn_silicato	Ludox AS 40	SnCl ₂ .2H ₂ O	PDADMAC	13	200	7
Mo_silicato	Silicato de Sódio (27%)	MoCl ₅	PDADMAC	11	230	7
Ni_silicato	Ludox HS 30	NiSO ₄ .6H ₂ O	PDADMAC	12	210	7
V_silicato	Silicato de Sódio (27%)	VOSO ₄ .xH ₂ O	PDADMAC	10	200	7

Fonte: Autoria Própria

3.1.6. Impregnação com metais de transição

Para ampliar a eficiência catalítica dos materiais descritos acima, foram realizados processos de impregnação com metais de transição. Um procedimento padrão consistiu em: A quantidade calculada de nitrato do metal desejado, foi solubilizado em água destilada, utilizando em uma quantidade suficiente para que quando essa solução fosse adicionada, por gotejamento, ao material, o resultado fosse a formação de uma mistura pastosa. Após a adição,

e a completa mistura entre o material e a solução feita com o auxílio de uma espátula, esse material foi levado a estufa à 110°C por um período de 16h. Após seco, o material impregnado com o sal do metal de interesse, foi calcinado à 500°C para a conversão do sal do metal de interesse em óxido.

3.1.7. Redução dos sítios metálicos

Para algumas das reações estudadas nesse fez-se necessário a redução dos sítios metálicos. Para as reações que foram realizadas em reatores de batelada, o material foi previamente reduzido em um equipamento de pré-tratamento. Onde a quantidade material desejada foi adicionada nesse equipamento, onde foi submetido à 100 mL.min⁻¹ de H₂, com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, até uma temperatura determinada previamente por H₂-TPR (procedimento descrito na seção 3.2.6), e foi mantido nessa temperatura por 4h. Após o resfriamento, o material foi submetido a uma intensa vazão volumétrica de Ar, para purgar o tubo. Após esse processo, o material foi passivado, submetendo-o à 100 mL.min⁻¹ de 1%O₂/Ar por 30 min, a fim de criar uma fina camada de óxido para proteger o metal reduzido, para que o material pudesse ser transferido para o reator sem que o processo de redução fosse desfeito pelo contato com o ar.

Para os experimentos onde se utilizou um reator de fluxo contínuo e que a redução se fez necessária, os materiais foram reduzidos *in situ*, com a mesma vazão volumétrica de H₂, na mesma temperatura e pelo mesmo tempo, porém como o material já se encontrava dentro do reator onde a reação ocorreu, não se fez necessário o processo de passivação.

3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Nessa seção serão descritos os procedimentos experimentais utilizados durante a realização da caracterização físico-química dos materiais estudados durante esse projeto. Sendo essas técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Adsorção/dessorção de N₂, Dessorção programada de amônia (NH₃-TPD), Redução programada em hidrogênio (H₂-TPR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX das partículas sintetizadas foram coletados no Laboratory for Clean Energy Technology (LACET-IBILCE/UNESP). Utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex II X-Ray Diffractometer com uma fonte de ânodo rotativo com uma placa plana na geometria de Bragg-Brentano, operando com radiação Cu-K α (comprimento de onda = 1,5418Å) A 30 kV e 15 mA, e equipado com um monocromador de grafite. Os padrões de difração em pó foram com um passo de digitalização de 0,02° e uma taxa de 10 s/step.

3.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de análise termogravimétrica e sua respectiva derivada foram obtidas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo-Campus de São Paulo (CA-IQ-USP). Foi utilizado o equipamento TGA Q500 (V20.13 Build 39, TA Instruments – New Castle), com a varredura de temperatura entre 25°C e 900°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.2.3. Adsorção/dessorção de N₂

A determinação das propriedades texturais (área específica, volume de poros, diâmetro e distribuição de tamanho de poros) foi realizada durante o estágio no exterior realizado pelo autor no laboratório gerido pelo Prof. George W. Huber, no *Department of Chemical and Biological Engineering no College of Engineering da University of Wisconsin-Madison*. Foi utilizado um Analisador de Superfície Específica e Porosidade Micromeritics modelo ASAP2020Plus (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*), na faixa de pressões parciais P/P^0 de 0,1 a 1, e temperatura 77 K. As amostras foram submetidas a desgaseificação a 200°C sob vácuo, pelo tempo necessário para retirar a umidade da superfície, esse tempo variou entre 12 e 16 h entre as diferentes amostras. Os valores de área de superfície específica (S) foram calculados pelo modelo de Brunauer-Emmet-Teller, conhecido como BET. Para o cálculo de volume de poros, foi utilizada a quantidade de gás adsorvida na máxima pressão parcial do gás ($P/P^0=0,99$), para a determinação da distribuição de tamanho de poros na escala de mesoporos, foi utilizado o modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH), baseado na equação de Kelvin, e para obtenção do diâmetro médio de poros na faixa de microporos foi utilizado o método HK (Horvath-Kawazoe).

3.2.4. Dessorção programada de amônia (NH₃-TPD)

As medidas de NH₃-TPD foram feitas no mesmo local onde foram realizadas as análises de adsorção de N₂ e de TGA. Esses experimentos foram executados no equipamento Micrometrics Autochem II. Em um experimento típico, aproximadamente 200mg do material foi colocado no tubo de análise do equipamento, onde primeiramente foi pré-tratado à 350°C sob uma vazão volumétrica de 10 cm³.min⁻¹ de He por 1h, para remover impurezas e moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Após ser resfriado até a temperatura de 50°C, o material foi submetido a uma vazão volumétrica de 20 cm³.min⁻¹ de 15%NH₃/He por 1h, para que a amônia possa interagir com os sítios ácidos no material. Em seguida, o material foi submetido novamente a uma vazão volumétrica de 25 cm³.min⁻¹ por 2h, para remover a amônia adsorvida na superfície do material. Por fim, o experimento de dessorção programada foi realizado, submetendo o material a uma vazão volumétrica de 70 cm³.min⁻¹ de He, com uma rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, iniciando-se a medida em 50°C e alcançando 700°C. Após atingir a temperatura final, o material foi mantido nessa temperatura por 1h, antes de ser resfriado. A amônia dessorvida foi monitorada e quantificada por um espectômetro de massa.

3.2.5. Redução programada em hidrogênio (H₂-TPR)

As medidas de redução programada, para determinar se os materiais apresentam sítios redutíveis e em qual temperatura ela ocorre, foi realizado no mesmo laboratório e no mesmo equipamento descrito na seção anterior. Em um experimento típico, aproximadamente 200mg do material foi adicionado no tubo de análise do equipamento. O material foi submetido a um pré-tratamento à 200°C sob uma vazão volumétrica de 50 cm³.min⁻¹ de He por 1h, para limpeza da superfície e remoção de moléculas de água adsorvidas. Após o resfriamento do material à 50 °C, ele foi submetido a uma vazão volumétrica de 100 cm³.min⁻¹ de 10%H₂/Ar, com uma rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ foi aquecido até 900°C e mantido nessa temperatura por 1h.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET)

As imagens de microscopia eletrônica foram feitas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE-DEMa-UFSCar). As imagens de MEV foram coletadas utilizando o microscópio Phillips XL-30 FEG, com elétrons sendo acelerados por uma tensão de 20kV, por sua vez, as imagens de MET foram captadas utilizando o equipamento FEI Tecnai G² F20, operando em 200kV. Durante a realização das imagens de MEV, também foram obtidos espectros de EDS, para

análise elementar qualitativa da superfície dos materiais, bem como foram feitas imagens de mapeamento químico. As análises das imagens foram feitas utilizando o software ImageJ.

3.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As medidas de espectros de XPS foram realizadas utilizando as facilidades do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos, em um espectômetro convencional de XPS (ScientaOmicron ESCA+) contando com um analisador hemisférico de alta-performance (EAC2000) com fonte de radiação para excitação dos elétrons monocromática Al K α ($h\nu=1486,6$ eV). As análises foram realizadas sendo submetidas a um ultra alto vácuo com pressão de 10^{-9} Pa. As análises em alta resolução foram obtidas com energia de passagem constante de 30 eV, com passo de 0,05eV. Um neutralizador de carga (CN10) foi utilizado para mitigar efeitos de superfície carregada. Os dados de XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS.

3.2.8. Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

As medidas de ICP-OES foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo utilizando o espectômetro Spectro, modelo Acros. A determinação de silício foi realizada pelo método de fluorização utilizando ácido fluorídrico concentrado, O resíduo restante foi tratado por fusão alcalina com tetraborato de lítio seguindo de dissolução com ácido nítrico.

3.3. REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO

3.3.1. Conversão de Frutose em 5-HMF

Esses testes foram realizados pela aluna de mestrado Leticia Machado do grupo gerido pelo Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho da Universidade Federal do ABC.

Em um procedimento típico preparou-se uma solução 5% m/v de frutose em DMSO. As reações foram realizadas sob aquecimento em micro-ondas com 5 ml do substrato e 5% m/m do catalisador (0,0125g), os experimentos foram realizados em um reator convencional de leito fixo de quartzo em fluxo contínuo. Como a literatura descreve que o DMSO é capaz de promover a conversão da frutose em 5-HMF (Portillo Perez; Mukherjee; Dumont, 2019), primeiramente foi realizada a reação sem a presença dos catalisadores a fim de determinar o valor de conversão e seletividade do DMSO para essa reação, para que esses valores pudessem ser descontados do resultado obtido com os catalisadores. Esse procedimento também foi

realizado para determinar o tempo de reação e a temperatura no qual seria interessante a aplicação dos catalisadores. Após esses testes, determinou-se que os testes catalíticos para os materiais aconteceriam à 120°C por 15 min. A quantificação do produto e do substrato foram realizadas através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com o uso de um Cromatógrafo Líquido Agilent 1220 Infinity LC, contendo uma coluna Rezex ROA - OrganicAcid H+ e os detectores: RID (Refraction Index Detector) e DAD (DiodeArray Detector), equipamento presente no laboratório gerido pelo Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho da Universidade Federal do ABC.

A temperatura da coluna foi mantida em 65°C, o fluxo da fase móvel (5mmol.L⁻¹ de H₂SO₄) em 0,2 mL.min⁻¹. Os valores de conversão (X_{frutose}), rendimento (y) e seletividade (S_{HMF}) foram calculados pelas equações a seguir:

$$X_{\text{frutose}}(\%) = \frac{n_{\text{frutose}}^{\text{entrada}} - n_{\text{frutose}}^{\text{saida}}}{n_{\text{frutose}}^{\text{entrada}}} \times 100 \quad (1)$$

$$y(\%) = \frac{n_{\text{HMF}}}{n_{\text{frutose}}^{\text{entrada}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{\text{HMF}}(\%) = \frac{n_{\text{HMF}}}{n_{\text{frutose}}^{\text{entrada}} - n_{\text{frutose}}^{\text{saida}}} \times 100 \quad (3)$$

Onde n é o número de mols para os compostos analisados.

3.3.2. Conversão de 5-HMF em ácido levulínico

Essas reações foram efetuadas em reatores de batelada do modelo Hastelloy C-276 reactor (Parr Instrument Company) de 45mL, mostrado na figura 10, essas reações foram executadas durante o estágio no exterior realizado pelo autor no laboratório gerido pelo Prof. George W. Huber, no *Department of Chemical and Biological Engineering no College of Engineering da University of Wisconsin-Madison*. Em uma reação típica 0,1g de HMF (95%), 10 mL de água destilada e 0,05g de catalisador foram adicionados ao reator, juntamente com uma barra de agitação magnética, após ser selado, o reator foi pressurizado em 200PSI em Ar, a fim de evitar evaporação dos reagentes e manter a reação no estado líquido. Após a pressurização, a temperatura foi elevada até 100°C, a agitação foi ajustada em 800 rpm. Após 4h de reação, o reator foi posto em um banho de gelo, a fim de parar reação. Assim que o reator atingiu a temperatura ambiente, ele foi despressurizado, aberto e o catalisador foi separado do meio reacional por filtração. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo líquido de alta performasse (HPLC) Shimadzu HPLC system, também presentes no laboratório

gerido pelo Prof. George W. Huber na *University of Wisconsin-Madison*. As equações de quantificação foram as mesmas das apresentadas na seção anterior.

Figura 10: Reator de batelada utilizado.



Fonte: Autoria Própria.

3.3.3. Conversão de furfural em álcool furfurílico

Essas reações foram realizadas nos mesmos reatores de batelada descritos na seção anterior (fig.10) e no mesmo laboratório. Os catalisadores utilizados nesse procedimento foram previamente impregnados com 10% em massa de Cu, reduzidos e passivados, conforme procedimentos descritos nas seções 3.1.5 e 3.1.6 respectivamente. Em uma reação típica, 83 μL de furfural (Sigma-Aldrich – CAS 98-01-1), 10 ml de etanol (Sigma-Aldrich – CAS 64-17-5) e 0,025g de catalisador e uma barra de agitação magnética. Os reagentes e o catalisador foram então adicionados ao reator, esse foi selado. Então o reator foi purgado com He para a remoção do ar de dentro do reator, após purgar três vezes, o reator foi deixado com Ar por 10 min, para estabilizar a pressão e verificar se a selagem do reator estava correta e não havia vazamento de gás. Em seguida, trocou-se então Ar por H_2 , o reator foi purgado por 3 vezes com H_2 e em seguida carregado com H_2 até a pressão inicial de 30 Bar. O sistema então foi aquecido até 160°C, a agitação foi regulada para 500 rpm. A reação foi deixada nessa temperatura e velocidade de agitação tipicamente por 4h. Após o tempo determinado, o reator foi removido do equipamento e colocado em um banho de gelo, para parar a reação.

Depois do resfriamento, o H_2 foi removido do reator, esse então foi aberto, o catalisador, foi então separado do meio reacional por filtração. Os produtos dessa reação foram analisados por cromatografia gasosa. A análise qualitativa foi realizada em um cromatógrafo gasoso com espectômetro de massa Shimadzu GCMS-QP2010, com He como gás de arraste. Por sua vez, a análise quantitativa foi feita em um cromatógrafo gasoso com detector de ionizador de chama Shimadzu GC-2010. Ambos estavam configurados com coluna RTX-VMS (Restek, 30 m x 0.25 mm, 1.4 μ m de espessura). Os valores de conversão de furfural, rendimento e seletividade dos produtos foram calculados pelas mesmas expressões apresentadas na seção anterior.

3.3.4. Conversão de álcool furfurílico em álcool tetrahydrofurfurílico

Esse procedimento reacional é similar ao descrito na seção anterior. Com as seguintes alterações: No caso dessa reação, o catalisador foi impregnado com 10% Ni em massa, e ele também foi reduzido e passivado. Foi utilizado 174 μ L de álcool furfurílico (Sigma-Aldrich – CAS 98-00-0), 10 mL de etanol (Sigma-Aldrich – Cas 64-17-5) e 0,1g de catalisador. Os mesmos métodos de análise cromatográfica e de quantificação foram utilizados nessa etapa.

3.3.5. Conversão de álcool tetrahydrofurfurílico em pentano-1,5-diol

Assim, como no caso anterior, essa reação também apresenta procedimento similar ao descrito na seção 3.3.3. As particularidades dessa reação são: Foram utilizados 80 μ L de álcool tetrahydrofurfurílico (Sigma-Aldrich – CAS 97-99-4), 10 mL de isopropanol (Sigma-Aldrich – CAS 67-63-0) e 0,15g de catalisador. Nessa reação também foi aumentada a pressão de H_2 utilizada. Sendo estabelecida a pressão inicial de 40 Bar em H_2 , a agitação também foi aumentada para 600 rpm. O restante dos parâmetros se manteve igual, assim como os procedimentos de análise cromatográfica.

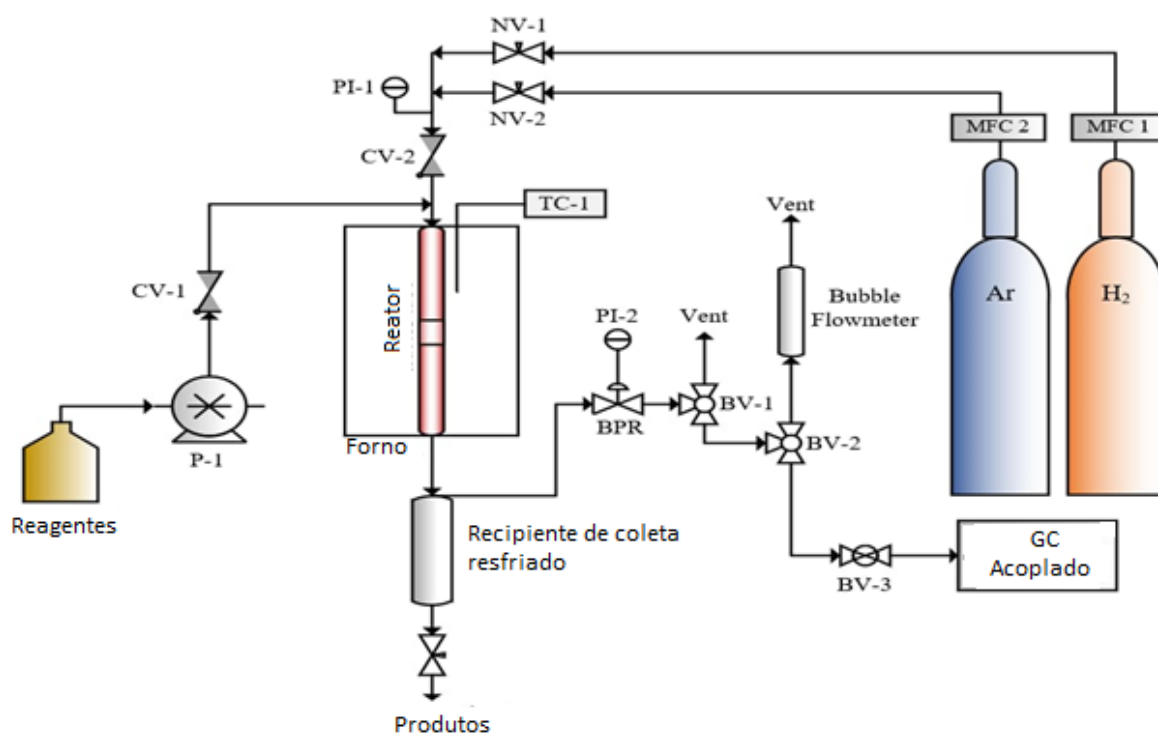
3.3.6. Conversão de HTHP em DVL

A conversão de HTHP em DVL foi realizada em um reator de leito fixado constituído de um tubo de aço inoxidável (15 polegadas de comprimento e $\frac{1}{4}$ de polegada de bitola), cujo o esquema é mostrado na figura 11, com os seguintes parâmetros reacionais: Uma solução de 10 % em massa de HTHP (Acros Organics) em tetrahidropirano (Sigma-Aldrich – CAS 148-68-7) foi utilizada como reagente para essa conversão, essa solução alimentou o reator em um fluxo de 0,1ml/min com o auxílio de uma bomba de HPLC (Eldex Optos Series), o

reator também foi alimentado com Ar em uma vazão volumétrica de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e com essa vazão volumétrica o reator foi pressurizado à 200 PSI. O reator foi carregado com 0,1g do catalisador utilizado, e para essa reação os catalisadores foram impregnados previamente com 10 % em massa de Cu, e reduzidos in situ, como descrito na seção 3.1.7. O aquecimento do reator, tanto para o procedimento de redução quanto para a realização da reação foi feito com o auxílio de um forno tubular (Thermo Fisher Lindberg Blue M). O produto da reação foi armazenado em um reservatório que foi mantido à 0°C com o auxílio de um resfriador. Essa reação foi realizada à 150°C , durante 5h.

A análise cromatográfica para a caracterização dos produtos dessa reação foram as mesmas utilizadas para as reações descritas nas seções 3.3.3 a 3.3.5.

Figura 11: Esquema do reator de fluxo contínuo utilizado para a produção de DVL



Fonte: Autoria Própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

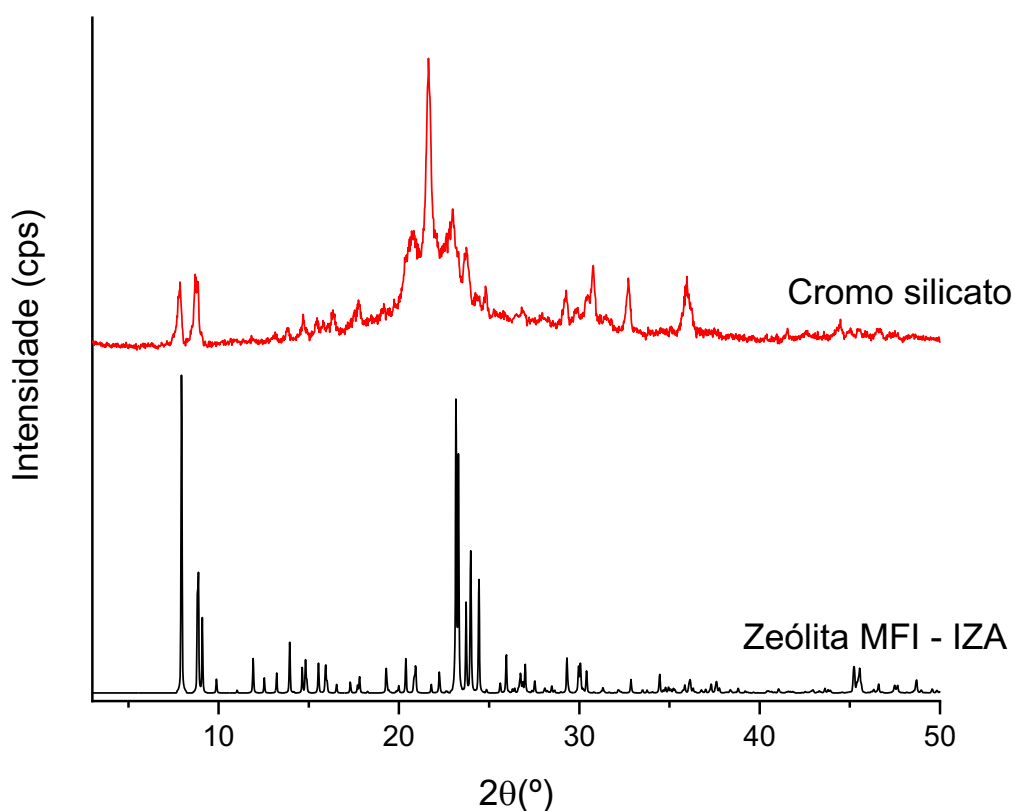
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nas próximas seções serão apresentados os dados de caracterização dos materiais utilizados como catalisadores durante a execução desse projeto.

4.1.1. Cromo silicato

A figura 12 mostra os padrões de DRX para o cromo silicato sintetizado de acordo com a seção 3.1.1, e para o cromo silicato após ser calcinado à 550°C.

Figura 12: Padrão de DRX para o cromo silicato sintetizado, não calcinado e calcinado (550°C) e comparação com o padrão da zeólita MFI

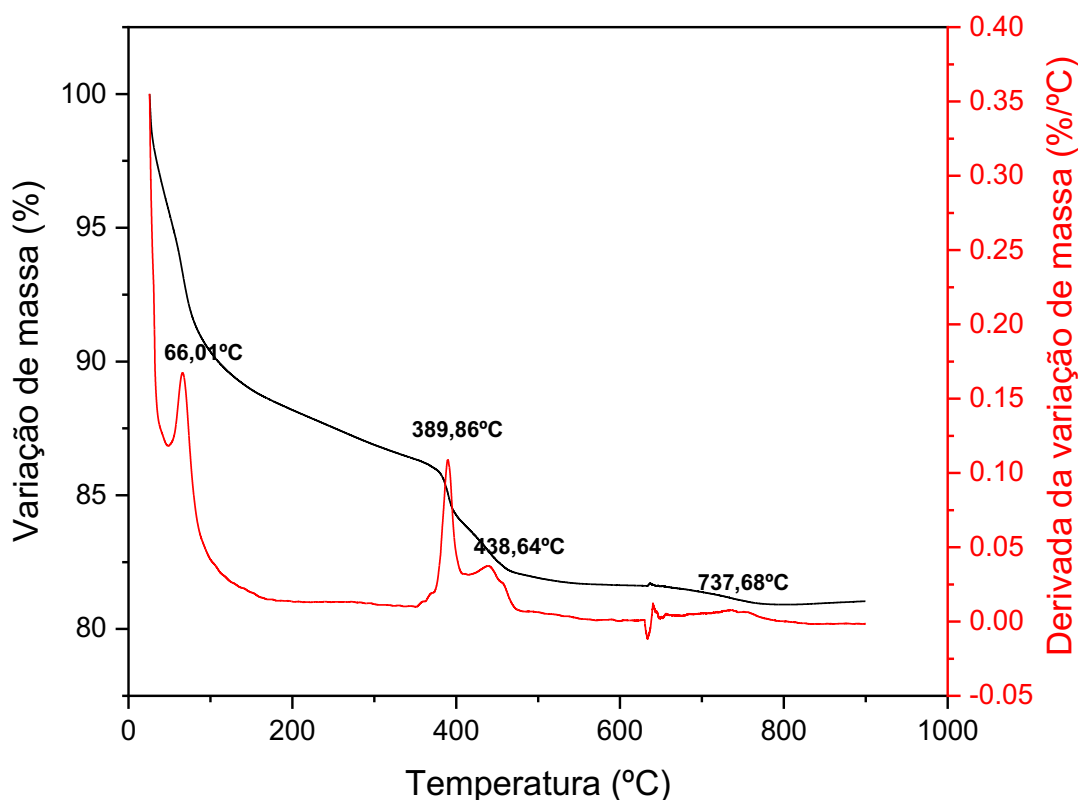


Fonte: Autoria Própria

Comparando-se os padrões de DRX apresentados na figura anterior, percebe-se que o cromo silicato produzido no andamento desse projeto apresenta reflexões de Bragg em valores de 2θ coincidentes com os presentes no padrão de DRX para a zeólita MFI, presente no banco

de dados de estruturas zeolíticas da *International Zeolite Association* (“Database of Zeolite Structures”, 2022), sendo essas reflexões as em 2θ : $7,8^\circ$; $8,8^\circ$; 23° ; $23,7^\circ$; $24,8^\circ$; $30,8^\circ$. Com os respectivos índices de Miller (101), (200), (232), (023), (051), (250) e (-602). Esse resultado indica que o cromo silicato sintetizado apresenta estrutura similar a zeólita MFI. Fato que também foi observado por Luizon Filho et al e Khatamian et al (Khatamian; Saket Oskoui; Darbandi, 2013; Luizon Filho et al., 2020), que obtiveram cromo silicatos com estruturas similares a zeólita MFI. No entanto, o cromo silicato apresentado acima, apresenta menos reflexões do que os materiais apresentados nesses dois trabalhos publicados, além da presença de “alo” na região entre 20° - 25° , que não está presente nos padrões de DRX para os materiais publicados nos estudos citados acima. Podemos inferir que essas diferenças estão relacionadas a uma menor cristalinidade do cromo silicato estudado nesse trabalho, quando comparado aos outros exemplos estudados. Essa diminuição da cristalinidade pode ser associada a presença do PDADMAC no gel precursor do material, pois, de acordo com a literatura, esse polímero age no gel de síntese, não como um SDA, mas como um agente que influencia a cristalização e com isso produz materiais mesoporosos (Mardiana et al., 2022).

Na figura 13 estão apresentados os dados de TGA e DTG para o cromo silicato sintetizado durante a execução desse projeto.

Figura 13: Análise de TGA para o cromo silicato

Fonte: Autoria própria.

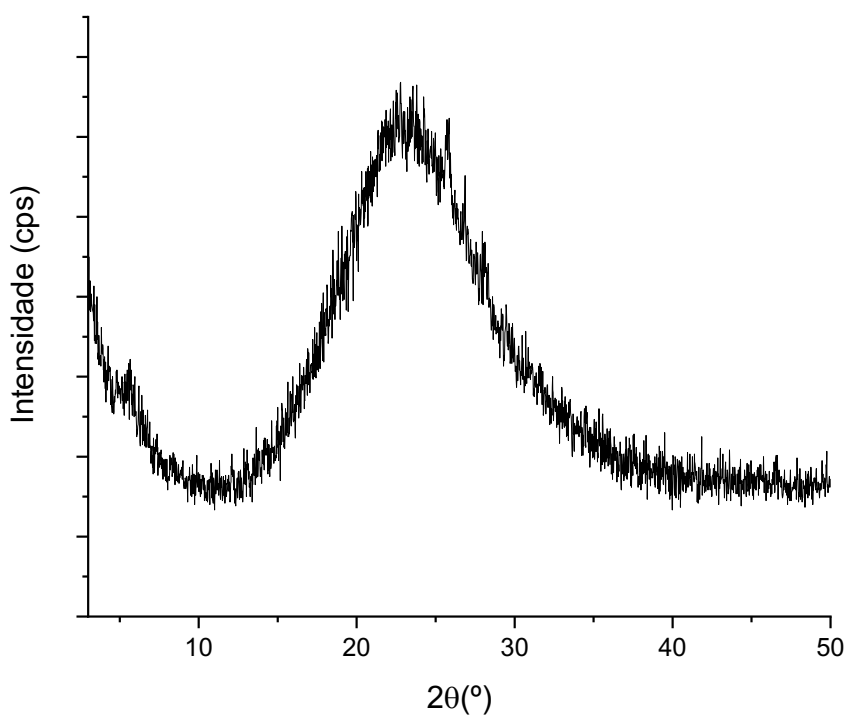
Os dados de TGA indicam quatro eventos de perda de massa durante o processo de aquecimento, de acordo com a derivada dessa curva, esses eventos ocorreram em 66,01°C, 389,86°C, 438,64°C e em 737,68°C.

A perda de massa em 66,01°C pode ser atribuída a perda de moléculas de água fisicamente adsorvidas. O evento observado em 389,86°C, pode ser atribuído a perda de massa do SDA TPABr, essa temperatura está de acordo com valor encontrado para a perda de massa desse sal orgânico quando utilizado como SDA (Khatamian; Saket Oskoui; Darbandi, 2013; Luizon Filho et al., 2020). Os outros dois eventos de perda de massa podem ser atribuídos perda de água estrutural, causada pelo rearranjo estrutural dos grupos silanóis, o que corrobora com os dados de DRX para esse material após ser calcinado à 550°C.

Os eventos observados para o cromo silicato apresentado na figura acima ocorreram em temperaturas muito próximas dos valores relatados por Luizon Filho et al (Luizon Filho et al., 2020) que consiste em um cromo silicato que foi sintetizado apenas com o uso do TPABr como

SDA. Esse fato levantou o questionamento se de fato o PDADMAC estava presente no material e se agiu como SDA na síntese desse material. Para tentar elucidar esse questionamento, tentou-se sintetizar o material apenas como o PDADMAC, e um material amorfo foi obtido. Esse fato, unido com os dados de TGA apresentados acima, sugerem que o PDADMAC provavelmente não age como SDA na síntese desse material. Ao se tentar sintetizar esse material apenas com o PDADMAC, foi obtido um material não cristalino, com padrão DRX diferente do material estudado nessa seção. Na figura 14 apresenta o padrão de DRX para esse material sintetizado.

Figura 14: Padrão de DRX para o cromo silicato produzido apenas com o PDADMAC como SDA

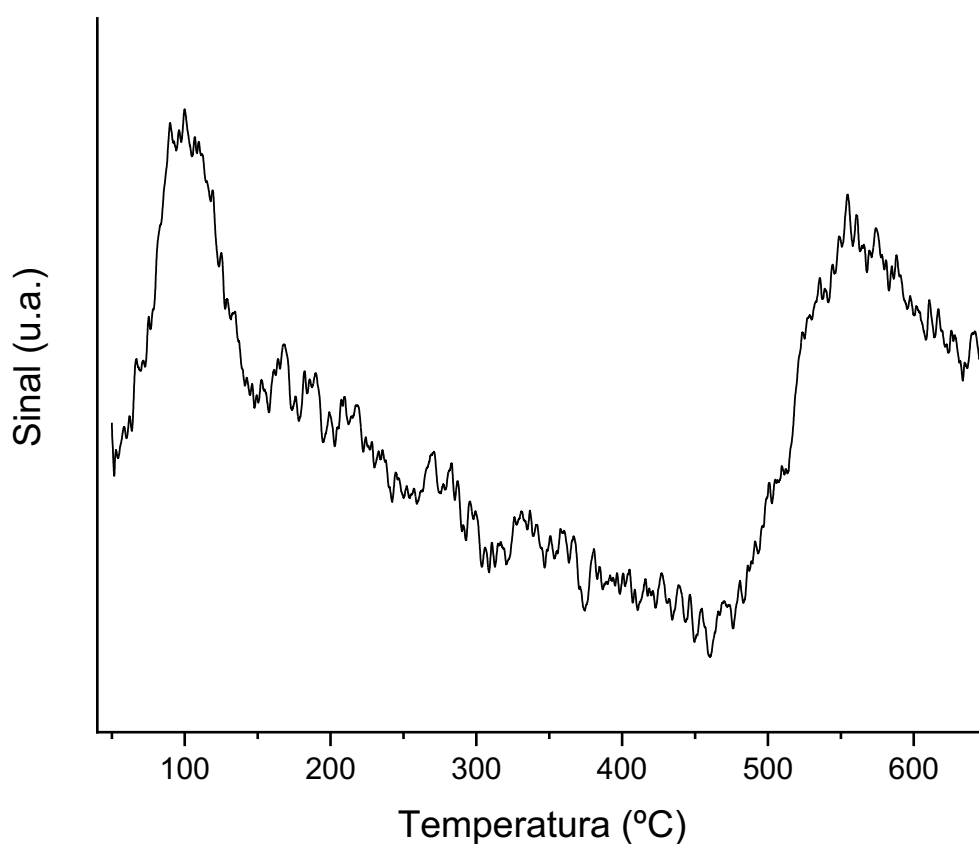


Fonte: Autoria Própria.

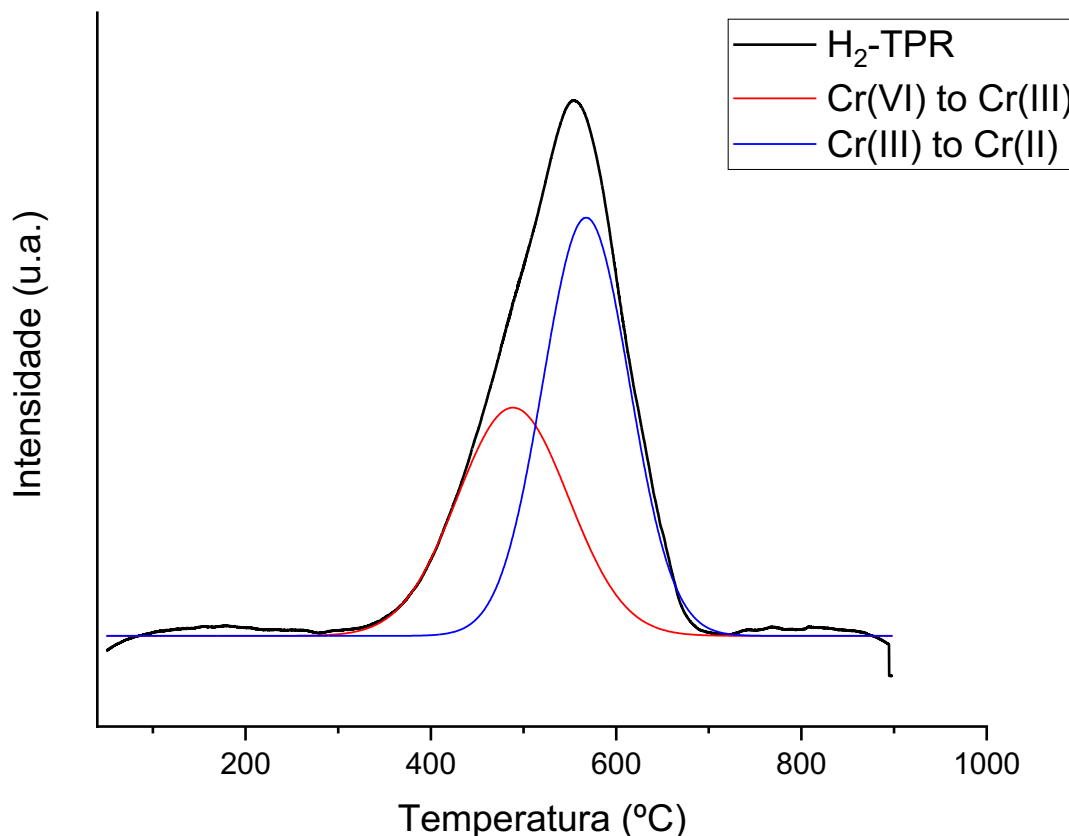
A análise de NH_3 -TPD para o cromo silicato (fig.15) mostrou a presença de sítios ácidos fracos e fortes, com presença de um evento de dessorção de amônia em 98°C e em 556°C respectivamente. A acidez do material é de $124,6 \mu\text{mol}$ para cada grama de NH_3 . A análise de H_2 -TPR para o cromo silicato (fig. 16) mostrou um evento de redução em 560°C , porém, é possível observar que o pico relacionado a esse evento apresenta uma grande largura a meia altura, e de acordo com a literatura, a temperatura para a redução de espécies de Cr (VI) para Cr (III) e a sucessiva redução de Cr (III) para Cr (II) são bem próximas, podendo estar

convulsionadas no espectro (Mahoney et al., 2013; Vieira dos Santos et al., 2015). Com isso a figura 16 mostra a presença desses dois picos deconvolusionados, sendo o primeiro pico em 490°C (Cr (VI) para Cr (III)) e em 567°C (Cr (III) para Cr (II)) (Chiosso et al., 2023; Dzwigaj; Shishido, 2008). De acordo com a literatura, a presença dessas espécies de cromo, Cr (VI) e Cr (III), na superfície do material indica que a natureza dos sítios ácidos superficiais seja em sítios ácidos de Brønsted (Janas et al., 2009).

Figura 15: NH₃-TPD para o Cromo silicato



Fonte: Autoria Própria

Figura 16: H₂-TPR para o Cromo silicato

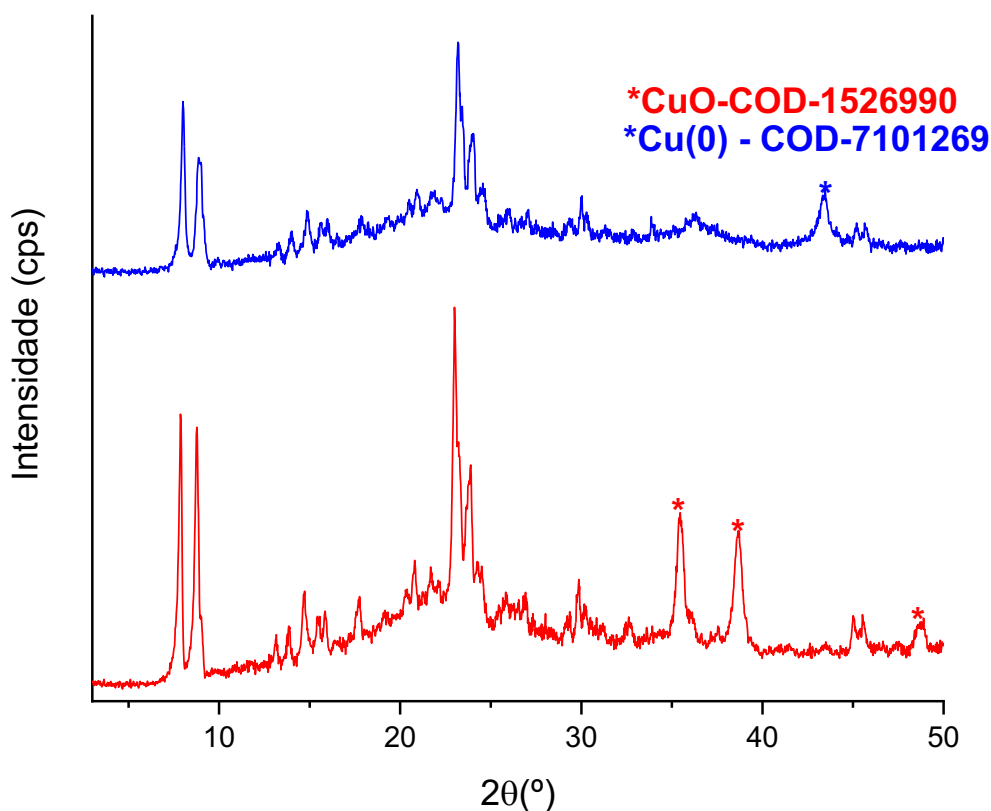
Fonte: Autoria Própria

4.1.1.1. Caracterização do cromo silicato impregnado com cobre

Visando a aplicação catalítica do cromo silicato em reações de hidrogenação, acrescentou-se ao cromo silicato apresentado na seção anterior, sítios de cobre por meio de processo de impregnação úmida incipiente, descrito na seção 3.1.6 desse documento. O motivo da escolha do cobre é devido ao seu preço, atoxicidade e devido a sua eficiência como catalisador em sistemas de hidrogenação (Du et al., 2019; Sitthisa et al., 2011; Wang et al., 2019). Sendo assim, nessa seção serão apresentados os dados de caracterização para o cromo silicato impregnado com cobre, tanto em sua versão sem ser submetida a um processo de redução, descrito na seção 3.1.7 desse relatório, quanto após ser submetido a esse processo e sua comparação com o cromo silicato original.

A figura 17 mostra os padrões de DRX para o cromo silicato impregnado e não reduzido e para o material após ser submetido a esse processo.

Figura 17: Padrões de DRX para o cromo silicato impregnado com cobre antes (linha vermelha) e depois (linha azul) de ser reduzido

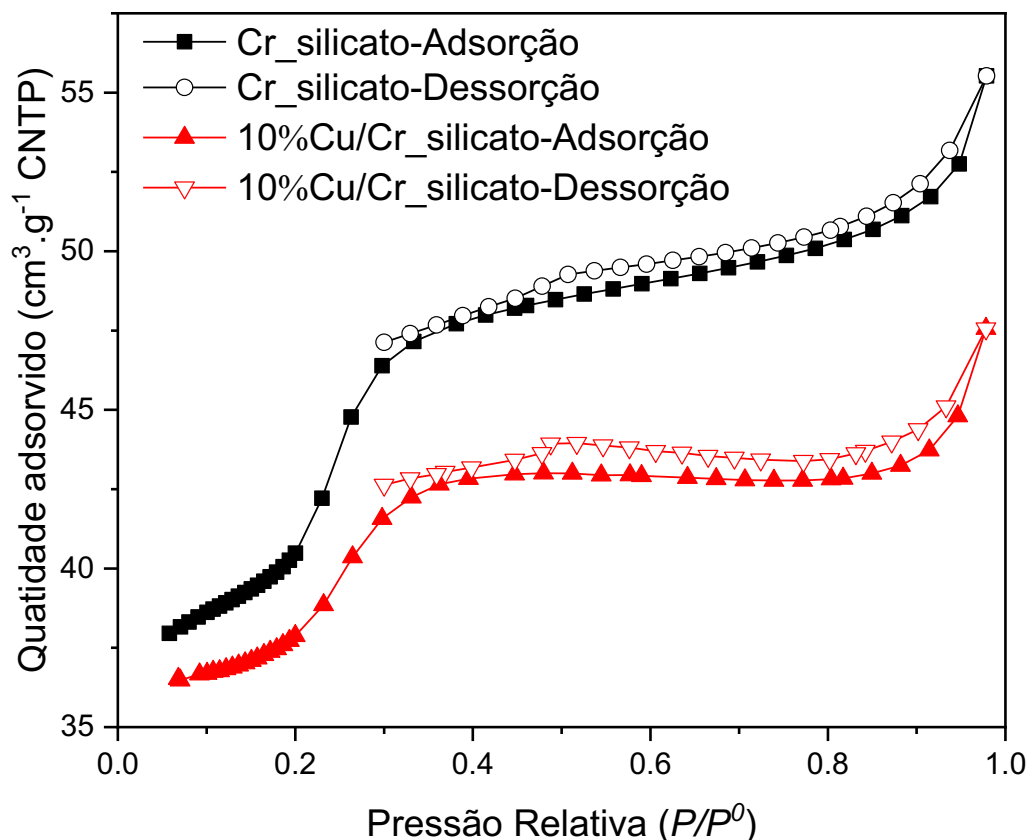


Fonte: Autoria Própria

Os padrões de DRX para os materiais apresentados na figura acima mostram que as principais reflexões presentes nesses materiais estão presentes também no cromo silicato original, o que indica que tanto o processo de impregnação quanto o de redução não levou a modificações estruturais no suporte. Além dessas reflexões, para o material impregnado e não reduzido (linha vermelha) foram detectadas outras três reflexões, marcadas na figura com um asterisco vermelho, que de acordo com o *Chrystallography Open Database* pertencem ao óxido de cobre (II). Por outro lado, para o material reduzido (linha azul) primeiramente observa-se que as fases referentes ao CuO foram suprimidas e que uma nova fase foi detectada, que de acordo com o mesmo banco de dados de estruturas cristalográficas, pertence a estrutura do cobre metálico (asterisco azul). Sendo assim, esses dados de DRX indicam que o processo de impregnação foi bem-sucedido, pois espécies de Cu (II) foram detectadas no material, bem como o processo de redução levou a presença de Cu (0) e a diminuição da quantidade de espécies de Cu (II) para valores indetectáveis para essa técnica de caracterização.

A figura 18 mostra a análise textural tanto do cromo silicato original quanto dele impregnado com cobre.

Figura 18: Análise textural para o cromo silicato original (linha preta) e para o material impregnado (linha vermelha)

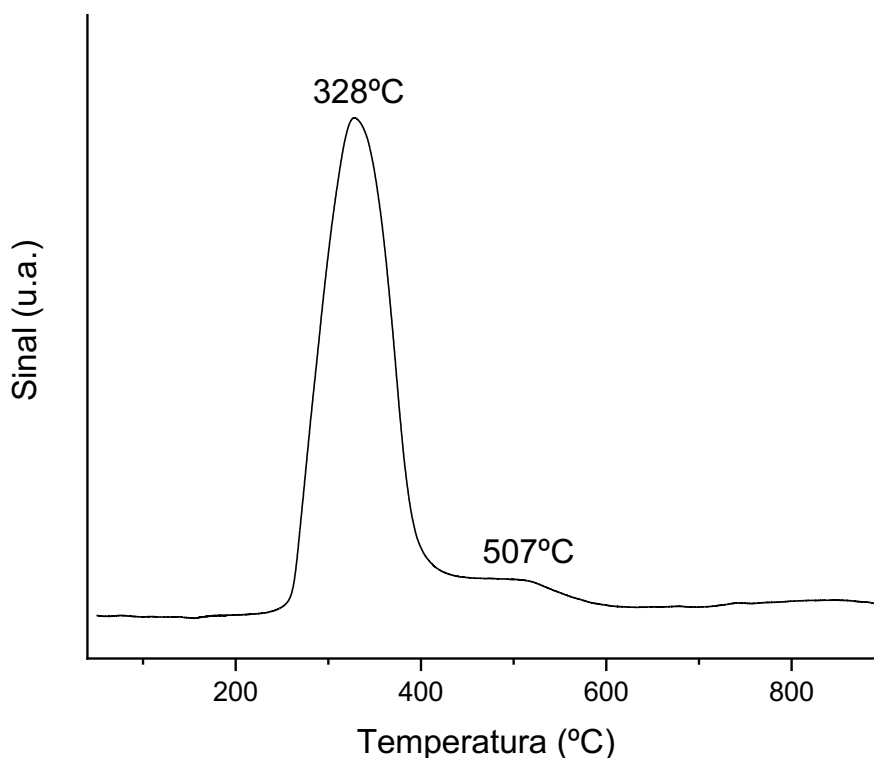


Fonte: Autoria Própria

Os dados apresentados na figura acima indicam que para ambos os casos os materiais apresentam isotermas do tipo IV (Groen; Peffer; Pérez-Ramírez, 2003; Sing, 1985). A presença de histerese em valores de pressão relativa próxima de 0,4 indica a presença de mesoporos (Sing, 1985). O valor de área específica calculado por BET, indica uma área de $133 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o cromo silicato e de $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o material impregnado, indicando que as partículas de óxido de cobre (II) ocuparam parte da área específica do suporte. De acordo com os cálculos de BJH os materiais apresentam diâmetro médio de poros de 5,4 nm para o cromo silicato e de 4,5 nm para o material impregnado. Esses resultados indicam a presença de poros

intracristalinos em escala mesoporosa. A figura 19 apresenta o resultado de H₂-TPR para o cromo silicato impregnado.

Figura 19: H₂-TPR para o cromo silicato impregnado com cobre

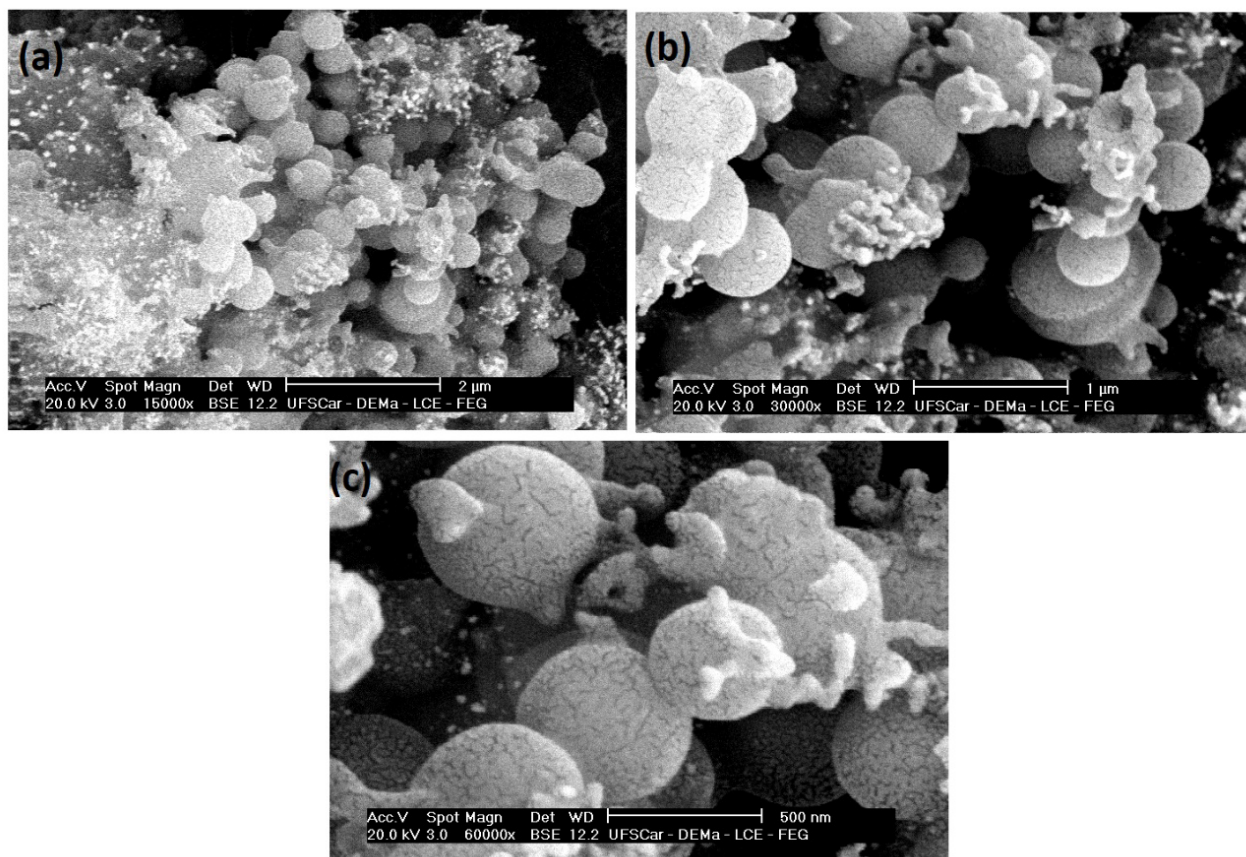


Fonte: Autoria Própria

O resultado H₂-TPR para o material impregnado apresenta dois eventos de redução. O primeiro relacionado com a redução das espécies de Cu (II) para Cu (0) (328°C) e o segundo evento para a redução de espécies de Cr (III) para Cr (II) (507°C). Esses dados indicam a presença de espécies de Cu (II) na superfície da amostra, fato que corrobora com os dados de DRX para o material impregnado. O fato do pico referente as espécies de cobre ser bem mais intenso que os relacionados as espécies de cromo, indica a que a quantidade de cobre presente na amostra é substancialmente maior do que as espécies de cromo.

Nas próximas figuras (fig. 20 a-c) são mostras as imagens de MEV para o material impregnado.

Figura 20: Imagens de MEV para o cromo silicato impregnado com cobre: (a) 15kX, (b) 30kx e (c) 60kX



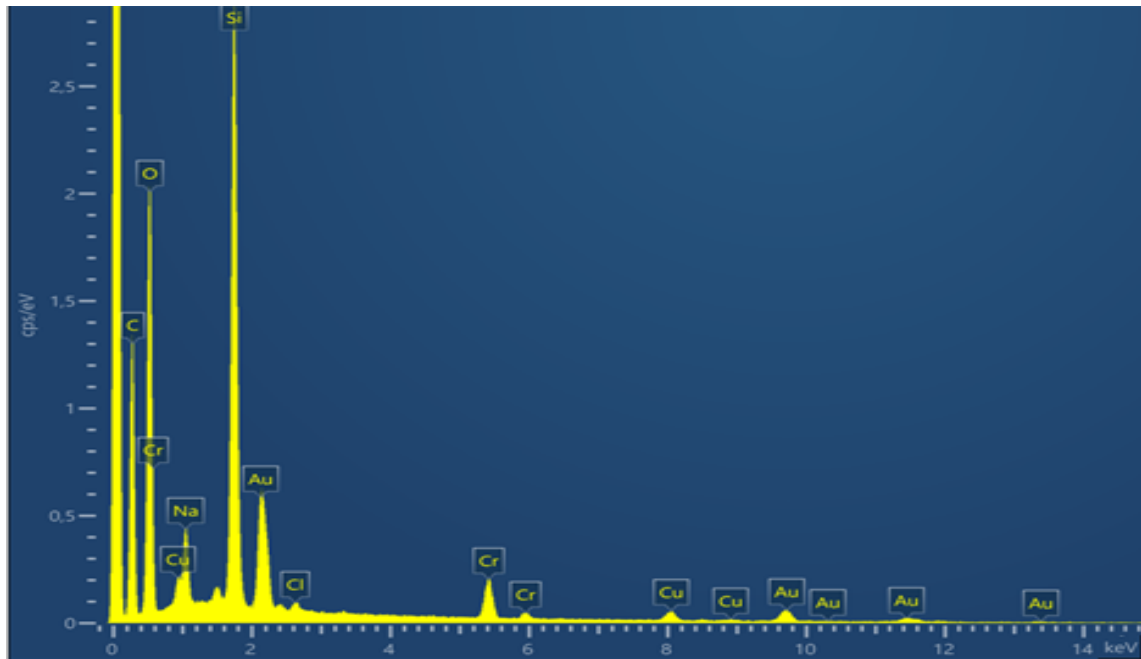
Fonte: Autoria Própria.

As imagens de MEV para o material impregnado mostram que o cromo silicato apresenta morfologia esférica e é possível notar a presença das partículas de óxido de cobre (II) sobre a superfície do material. Essa morfologia difere das observadas por Luizon Filho et al e Khatamian et al, onde foram observadas partículas morfologicamente cúbicas. Uma possível razão para isso é a relação molar Si/Cr. Pois de acordo com a literatura, a relação entre os hetero átomos e o Si influencia na morfologia do cristal. Sendo que nos dois trabalhos mencionados anteriormente, a relação molar Si/Cr até entorno de 40, e nesse trabalho entorno de 20.

Utilizando o software ImageJ, o tamanho médio das partículas o suporte é entorno de 473 nm e para as partículas de óxido de cobre, 79 nm. A análise elementar qualitativa do material foi feita utilizando a técnica de EDS bem como do mapeamento químico, que são mostrados na próxima figura. O espectro de EDS mostrado na figura 21 indica a presença de Cr, Cu, Si, Cl, O e Na, todos esses elementos eram esperados, além da presença de Au e C devido a recobrimento e ao suporte de amostra respectivamente. A análise elementar quantitativa foi feita por ICP-OES para os elementos Cu, Cr e Si, que foram detectados com as

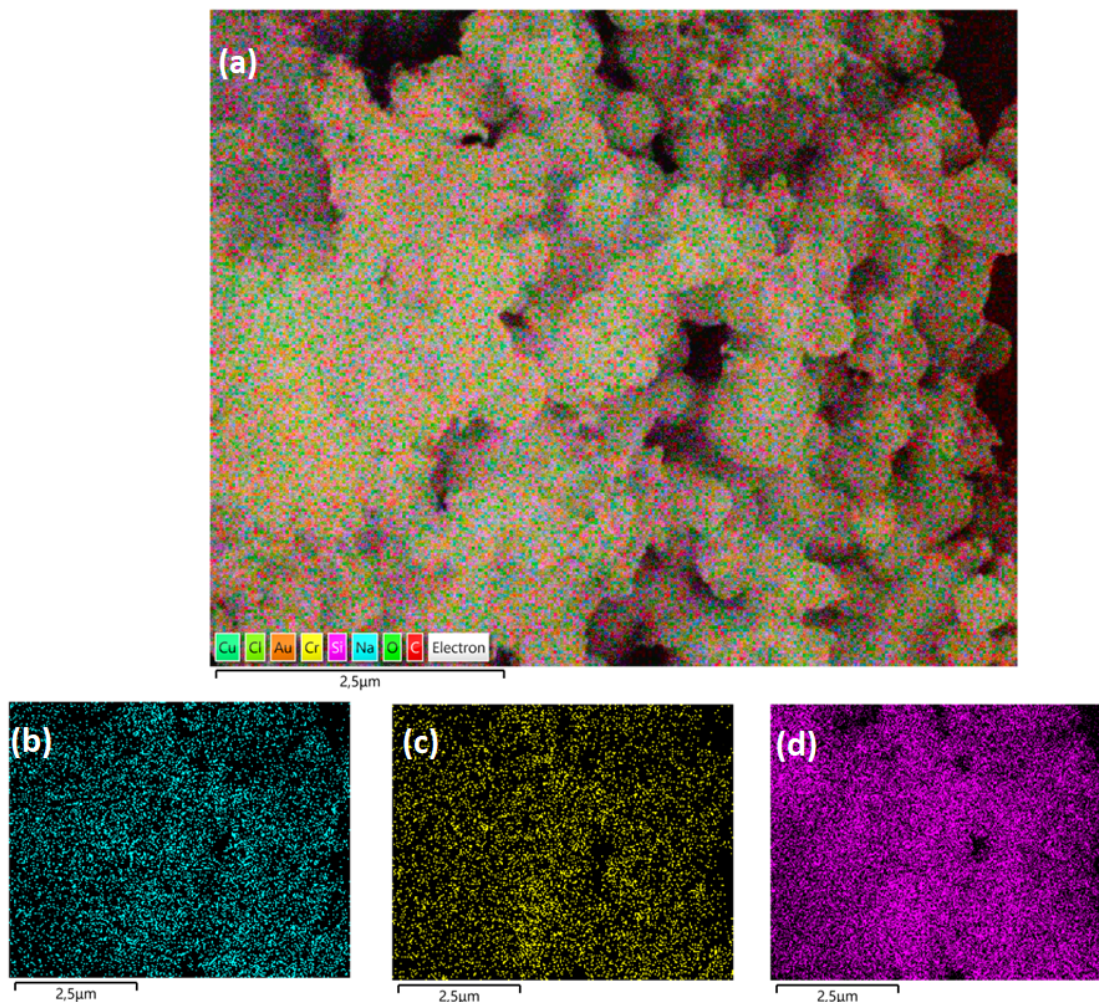
seguintes proporções em massa: 9%, 5% e 31%. A figura 22 mostra o mapeamento químico da superfície do cromo silicato impregnado com cobre para o Si, Cr e Cu mostrando a distribuição desses elementos na superfície do material.

Figura 21: Espectro de EDS para o cromo silicato impregnado com cobre



Fonte: Autoria Própria

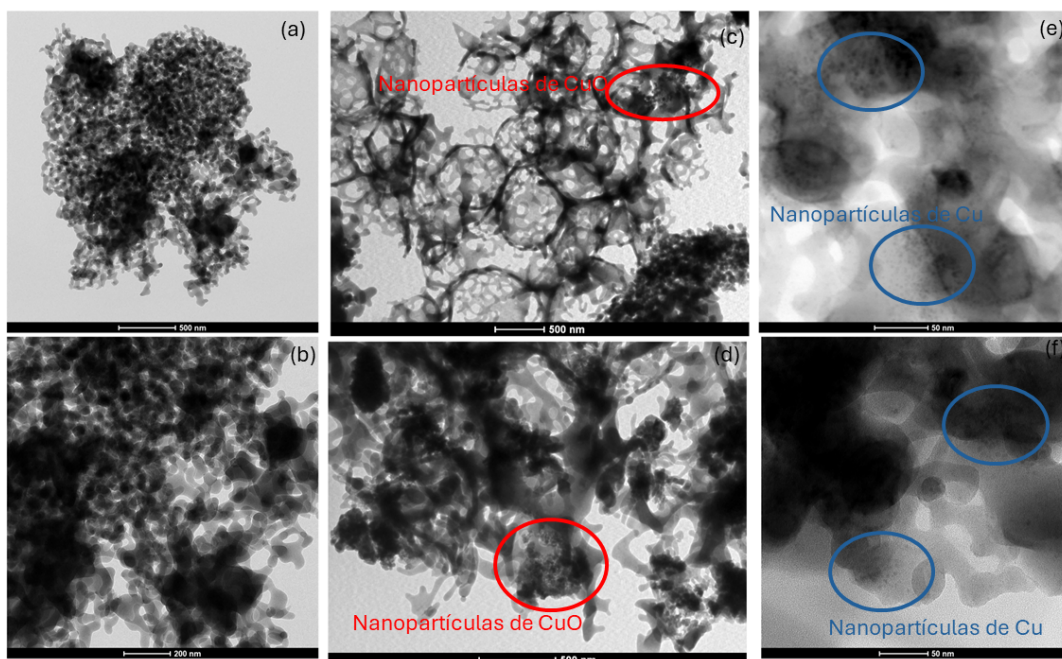
Figura 22: Mapeamento químico para o cromo silicato impregnado com cobre: (a) Mapeamento total. (b) Mapeamento para o cobre. (c) mapeamento para o cromo. (d) mapeamento para o silício.



Fonte: Autoria Própria.

As imagens MET (fig. 23) para o cromo silicato original, impregnado e reduzido estão na figura a seguir. As imagens para o cromo silicato original mostram uma morfologia que concorda com a observada por Khatamian et al (Khatamian; Saket Oskoui; Darbandi, 2013) e essa semelhança indica que o material apresenta poros do tipo fenda, quando comparamos as imagens observadas na figura 23 e micrografias reportadas por Khatamian et al. Para o material impregnado e reduzido, observa-se a manutenção da morfologia do suporte e é possível observar agregados das partículas de CuO, no caso do material impregnado e de Cu metálico para o caso do material reduzido.

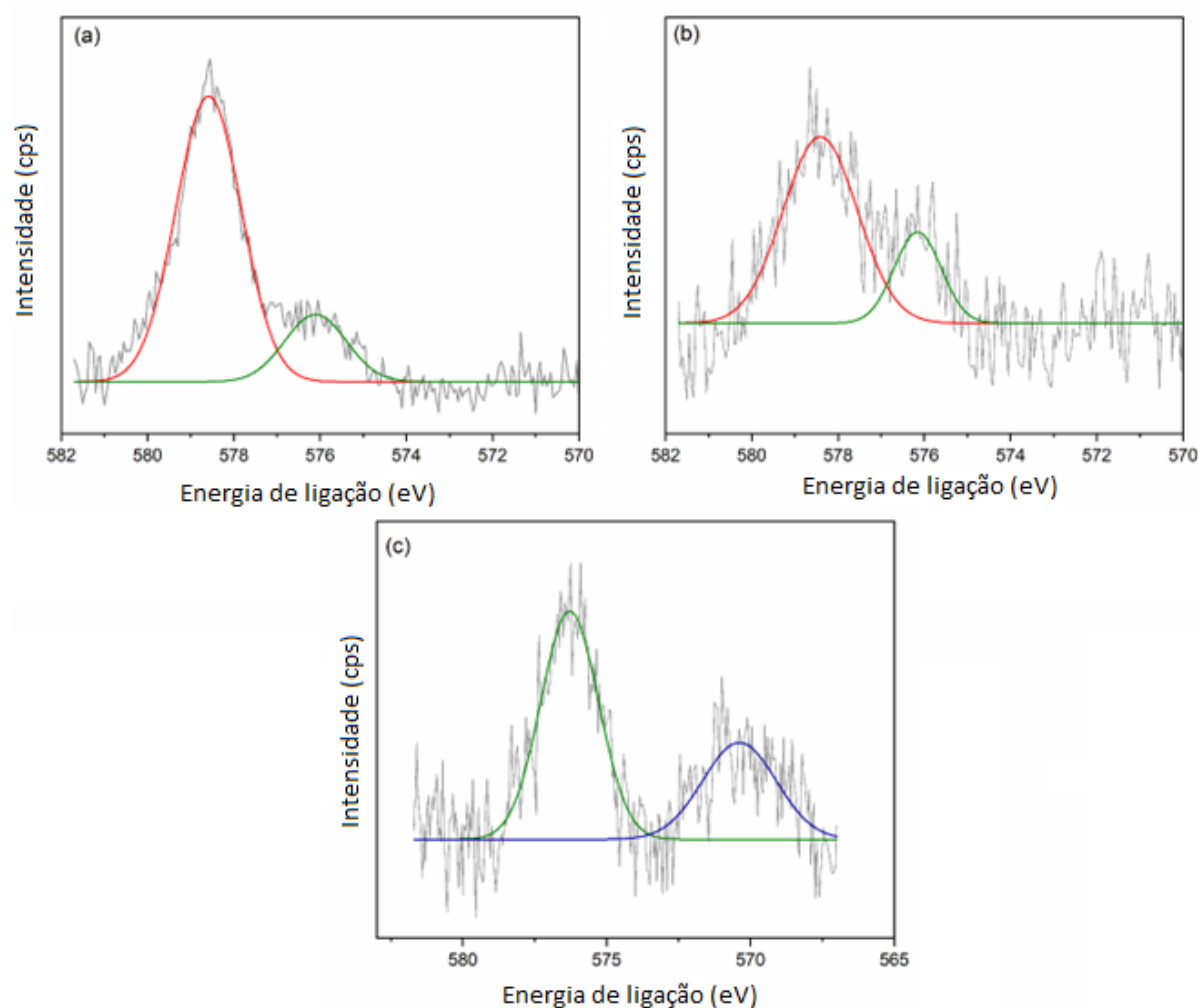
Figura 23: Imagens de MET: Cromo silicato – (a) 22,5kX; (b) 46kX; Cromo silicato impregnado com cobre – (c) 15,5kX; (d) 23,5kX; Cromo silicato impregnado com cobre e reduzido – (e) 450kX; (f) 190kX



Fonte: Autoria Própria

A análise de superfície dos materiais foi realizada por meio da obtenção de espectros de XPS. A figura 24 mostra os espectros de XPS na região Cr 2p_{3/2} para o cromo silicato original, para o material impregnado com cobre e o material impregnado após ser reduzido. No espectro para o cromo silicato original e para o cromo silicato impregnado foi possível observar picos referentes a duas espécies de cromo, o Cr (VI) (linha vermelha), com picos em 578,6eV e 578,4 eV respectivamente, e Cr (III) (linha verde), com picos em 576,1 eV e 576,2 eV (Biesinger et al., 2004, 2011). Fato que corrobora com os dados de H₂-TPR para o cromo silicato original, e o fato de as mesmas espécies serem observadas no material impregnado com cobre, indica que esse processo não causou alteração no estado de oxidação das espécies de cobre. Já para o material após ser submetido ao processo de redução, também se observa a presença de dois picos, porém em valores de energia de ligação menores. Esses picos podem ser atribuídos as espécies de Cr (III), em 576,3 eV e a um pico satélite das espécies de Cr (III) (linha azul) em aproximadamente 570eV (Biesinger et al., 2011). O fato da não detecção das espécies de Cr (VI) no material reduzido indica que o processo de redução não agiu apenas nas espécies de cobre, mas reduziu também as espécies de Cr (VI) para Cr (III). Na tabela 3 estão resumidos os dados obtidos pela análise de XPS na região de Cr 2p_{3/2}.

Figura 24: Espectros de XPS na região Cr 2p_{3/2}. (a) Cromo silicato original, (b) Cromo silicato impregnado com cobre, (c) Cromo silicato impregnado com cobre e reduzido.



Fonte: Autoria Própria

Tabela 3: Parâmetros de *fitting* para os espectros de XPS na região Cr 2p_{3/2}

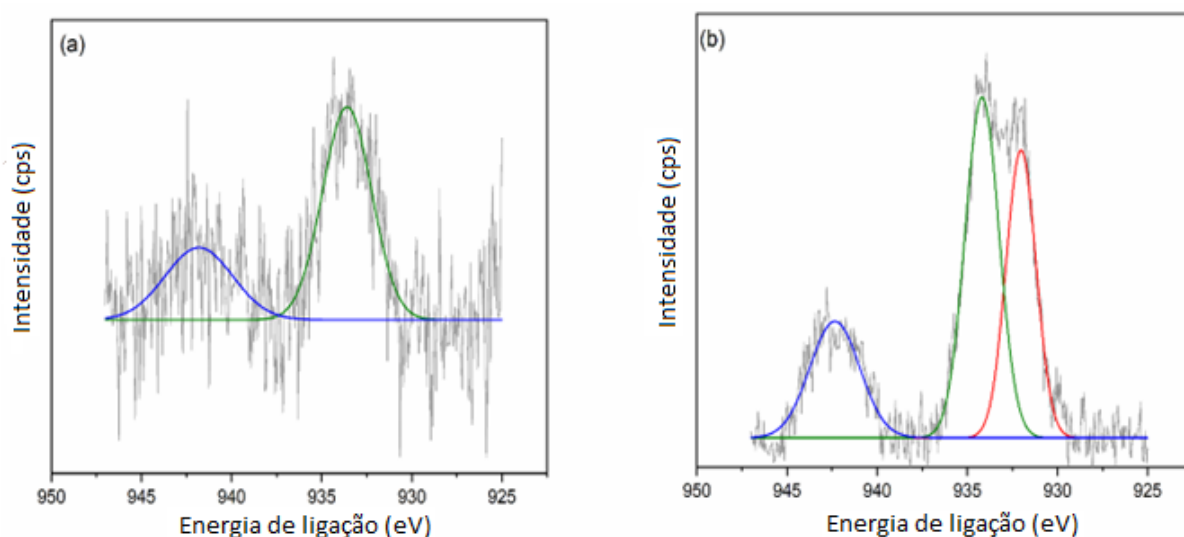
Materiais	Picos de Cr ⁶⁺ (Concentração)	Picos de Cr ⁶⁺ FWHM	Picos de Cr ³⁺ (Concentração)	Picos de Cr ³⁺ FWHM
Cromo silicato	578,6eV (72%)	1,85eV	576,1eV (28%)	2,41eV
Cromo silicato impregnado	578,4eV (60%)	2,79eV	576,2eV (40%)	3,14eV
Cromo silicato reduzido	-	-	576,3eV (100%)	3,60eV

Fonte: Autoria Própria

Além da região de Cr 2p_{3/2} os materiais também foram analisados na região Cu 2p_{3/2}. Na figura 25 estão mostrados os espectros de XPS nessa região para cromo silicato

impregnado com cobre antes e depois do processo de redução. Para o material antes de ser reduzido, observa-se dois picos, um em 933,6eV e em 941,8eV. Sendo que o primeiro pico (linha verde) referente a espécies de Cu (II) e o segundo (linha azul) referente ao pico satélite das espécies de Cu (II). Já para o material reduzido, observa-se além da presença do pico referente as espécies de Cu (II) e seu pico satélite, em 934,1eV (linha verde) e 942,4eV (linha azul) respectivamente, observa-se um terceiro pico que estava em convolução com o pico das espécies de Cu (II), identificado em 932,0eV, sendo esse pico referente as espécies de cobre metálico (linha vermelha). Sendo assim, os resultados de XPS para a região Cu 2p_{3/2}, indicam a presença de óxido de cobre (II) na superfície do material impregnado e que o processo de redução reduziu parte das espécies de Cu (II) para Cu (0). A tabela 4 mostra os dados de *fitting* para essa região.

Figura 25: Espectros de XPS na região Cu 2p_{3/2}. (a) Cromo silicato impregnado com cobre, (b) Cromo silicato impregnado com cobre e reduzido



Fonte: Autoria Própria

Tabela 4: Parâmetros de *fitting* para os espectros de XPS na região de Cu 2p_{3/2}

Material	Pico de Cu ²⁺ (Concentração)	Cu ²⁺ FWHM	Pico de Cu ⁰ (Concentração)	Cu ⁰ FWHM
Cromo silicato impregnado	933.3eV (100%)	2.96eV	-	-
Cromo silicato impregnado e reduzido	934.1eV (49.8%)	2.00eV	932.0eV (50.2%)	2.12eV

Fonte: Autoria Própria

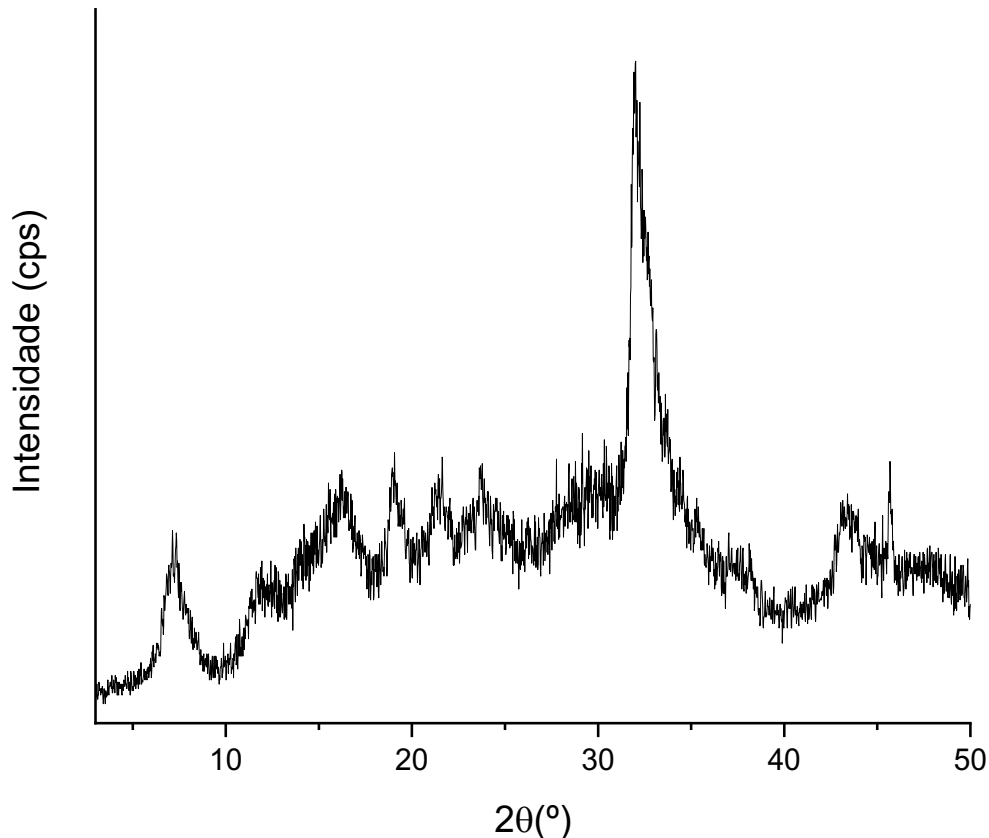
Tendo em vista todos os dados apresentados nessa seção e na anterior, conclui-se que um cromo silicato mesoporoso com estrutura similar a zeólita MFI foi produzido e que o

processo de impregnação com cobre e o processo de redução foram bem-sucedidos levando a um material contendo sítios metálicos de cobre e Cr (III) para ser aplicado como catalisador heterogêneo para reações de hidrogenação. Na próxima seção será discutido outro material utilizado com catalisador durante a execução desse projeto.

4.1.2. Estanho silicato

Seguindo a caracterização dos materiais utilizados como catalisadores durante a execução desse projeto, o estanho silicato sintetizado de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1.2 desse relatório, foi caracterizado por DRX, TGA e Adsorção/dessorção de N₂. Após essa caracterização o material foi impregnado com cobre (10% em massa) visando sua aplicação como catalisador para desidrogenação do HTHP para produzir delta-valerolactona, sendo o material impregnado caracterizado por DRX e H₂-TPR. Na figura 26 está mostrado o padrão de DRX para o estanho silicato sintetizado.

Figura 26: Padrão de DRX para o estanho silicato

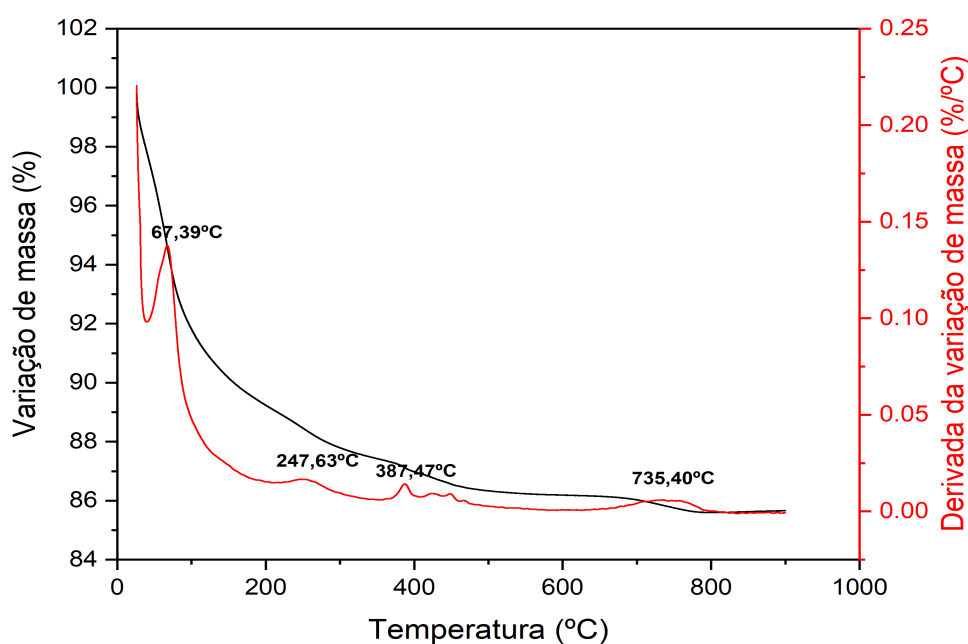


Fonte: Autoria Própria

O padrão de DRX obtido para o estanho silicato apresenta a característica de um material lamelar com reflexões significativas em $7,4^\circ$; $31,7^\circ$ e em $45,6^\circ$. Comparando o padrão apresentado na figura 26 com outros estanho silicatos relatados na literatura, esse material se assemelha com o material produzido por Da Silva et al (Da Silva et al., 2018b). Porém, observa-se o deslocamento do primeiro pico para valores maiores de 2θ , além disso, observa-se no estanho silicato apresentado nesse trabalho que houve um alargamento dos picos de difração, quando comparado com outros estanhos silicatos presentes na literatura. Esses dados indicam que esse material sintetizado apresenta duas fases distintas, uma fase cristalina e outra lamelar, fato também não observado por Da Silva et al e por Corcoran et al (Corcoran; Vaughan, 1989; Da Silva et al., 2018b). Uma possível razão para isso é o fato da presença do PDADMAC, que como no caso do cromo silicato apresentado nas seções anteriores, esse polímero age como um agente modulador de cristalinidade, influenciando no crescimento dos cristais e no caso do estanho silicato, levando parte do gel precursor a se ordenar em fase lamelar.

Buscando entender melhor o papel do PDADMAC, foi realizado a análise de TGA a fim de observar as perdas de massa quando o estanho silicato é aquecido. A figura 27 mostra as curvas de TGA e DTG para o estanho silicato.

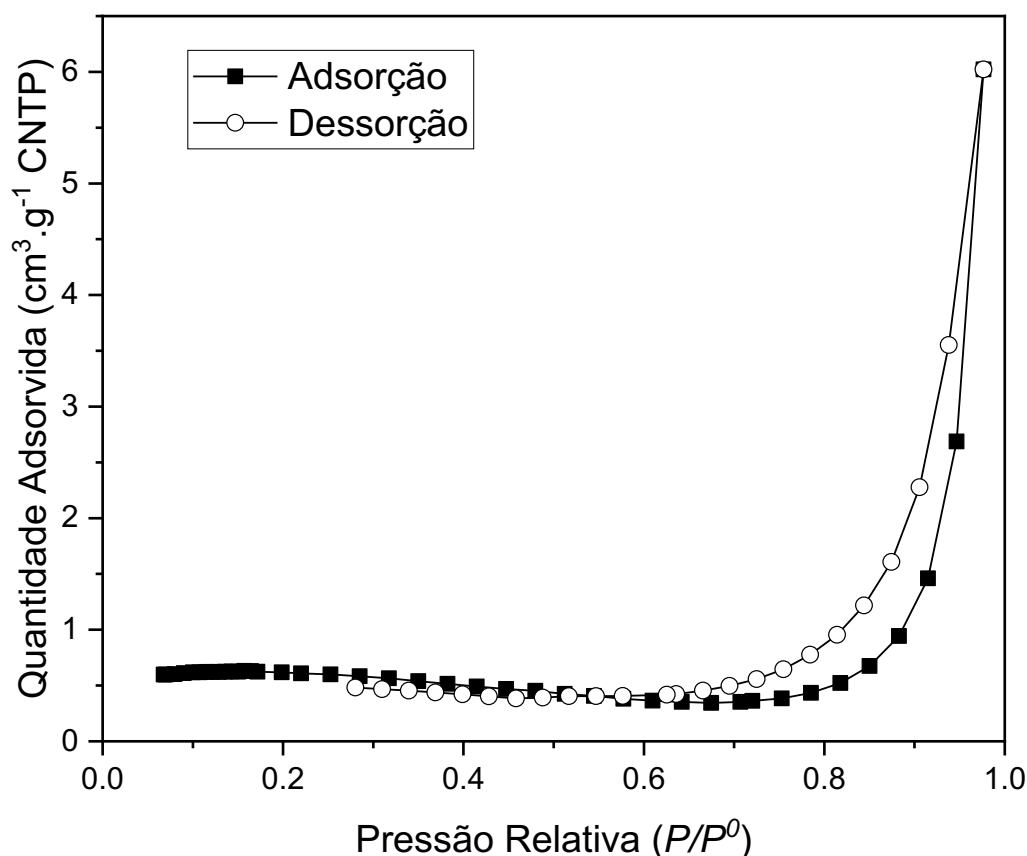
Figura 27: curvas de TGA e DTG para o estanho silicato



Fonte: Autoria Própria

Os dados de TGA para o estanho silicato indicam quatro eventos de perda de massa. Um em 67,39°C, um em 246,63°C, um em 387,47°C e o último 735,4°C. O evento observado em 67,39°C é atribuído a perda de água fisicamente adsorvida pelo material. O evento observado em 246,63°C pode ser atribuído a queima do PDADMAC. O evento ocorrido em 387,47°C pode ser relatado a perda de água quimicamente ligada e o evento em 735,4°C pode ser atribuído a perda de água por rearranjo dos grupos silanois, levando a uma modificação estrutural. Dado que corrobora com os padrões de DRX para o material calcinado à 550°C e 750°C, que indicam uma estrutura cristalina do material após esses processos (Radoor et al., 2021; Silva, 2016). A figura 28 mostra a isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ para o estanho silicato.

Figura 28: Isotherma de Adsorção/Dessorção de N₂ para o estanho silicato



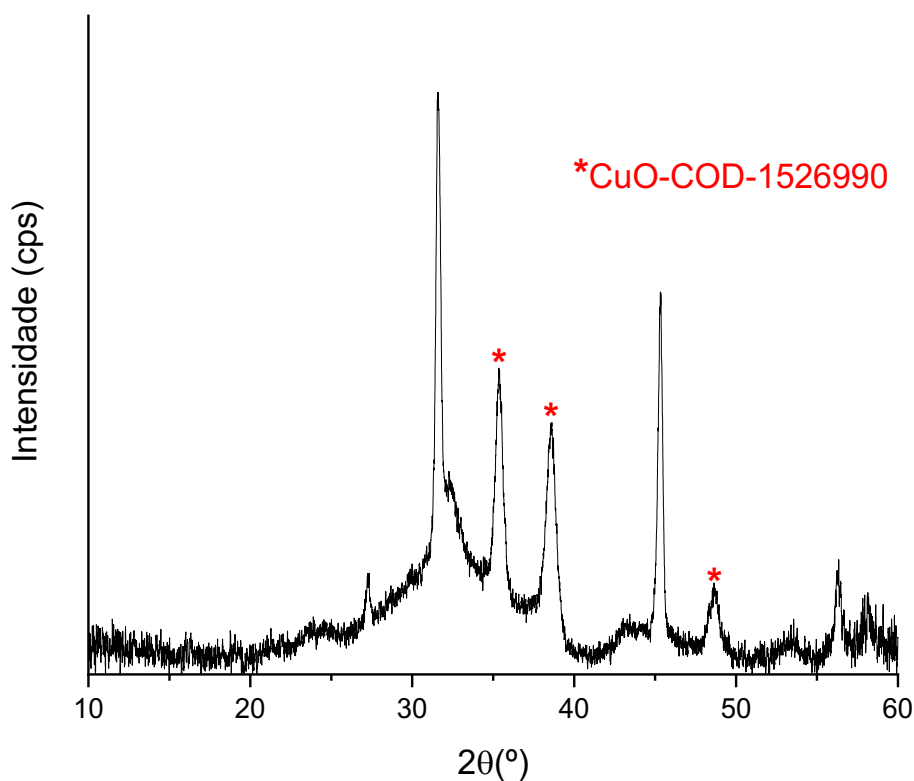
Fonte: Autoria Própria

A isoterma apresentada na figura anterior obtida para o estanho silicato pode ser classificada como isoterma do tipo II, isoterma essa característica para matérias com baixa

porosidade e pequena área superficial, sendo o valor de área específica calculada por BET de $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de poros de $0,0006 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Porém há nesse gráfico a presença de uma histerese, que não aparece em materiais com baixo volume de poros, pois a presença de histereses costuma estar associada a mesoporos, e o valor obtido para o diâmetro médio de poros é de 16,2 nm. Uma explicação para a presença desse valor de diâmetro médio de poros e a presença da histerese é que a isoterma não está detectando poros intracristalinos, mas a distância entre camadas sobrepostas entre os cristais diferentes. Outro indicio de baixo volume de poros é a quantidade adsorvida, em torno de $6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, valor muito baixo para materiais com grande volume de poros, sendo assim, pode-se inferir que o estanho silicato sintetizado apresenta baixa área superficial e pequeno volume poros, típico para esse tipo de material de acordo com a literatura (Corcoran; Vaughan, 1989; Da Silva et al., 2018b).

A análise de NH_3 -TPD indica a presença apenas de sítios ácidos fracos, com evento de dessorção ocorrendo em 200°C . e com acidez de $0,02 \text{ }\mu\text{mol}$ por grama de amônia. Indicando baixíssima acidez para esse material. O que está de acordo com os resultados de acidez publicado por Silva, et al (Da Silva et al., 2018b). Após esses experimentos de caracterização, o material foi impregnado com cobre, visando a sua aplicação como catalisador na reação de desidrogenação do HTHP em delta-valerolactona. Sendo esse material impregnado caracterizado por DRX e H_2 -TPR. A figura 29 mostra o padrão de DRX para o estanho silicato impregnado com cobre.

Figura 29: Padrão de DRX para o estanho silicato impregnado com cobre



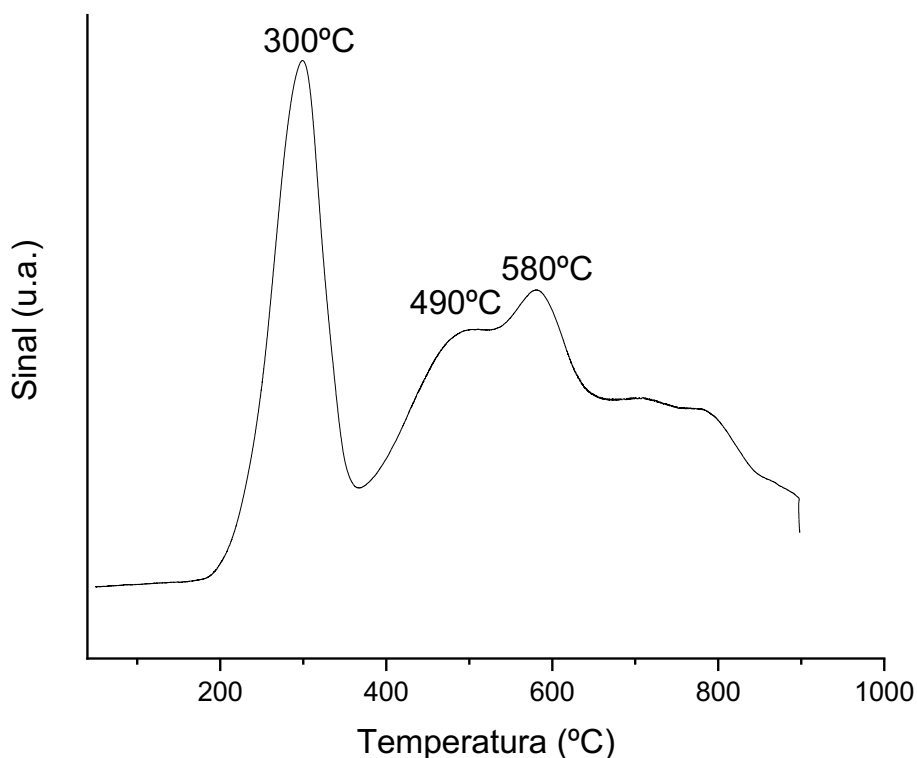
Fonte: Autoria Própria

O padrão de DRX apresentado na figura acima está em um range de 2θ entre 10° - 60° , o motivo para esse difratograma ter sido coletado em um intervalo diferente é que esse dado foi coletado em um equipamento diferente, Bruker D8, presente no parque de equipamentos da *University of Wisconsin-Madison*, e nas configurações as quais esse equipamento estava ajustado para o menor valor de 2θ possível em 10° . Porém observa-se a presença dos picos mais significativos para o estanho silicato apresentado anteriormente, e é possível também notar a presença de três novos picos (asterisco vermelho), que de acordo com o *Crystallography Open Database* pertencem ao CuO, proveniente do processo de impregnação.

A análise de H_2 -TPR para o estanho silicato impregnado com cobre é mostrado na figura 30. A curva mostra a existência de três eventos de redução, um em 300°C , relacionado a redução de espécies de Cu (II) para cobre metálico, e um em 490°C e outro em 580°C ,

relacionados a redução de Sn (IV) para Sn (II) e de Sn (II) para Sn metálico respectivamente. Indicando a presença de espécies de cobre na superfície do material (Wu et al., 2019).

Figura 30: Curva de H₂-TPR para o estanho silicato impregnado com cobre

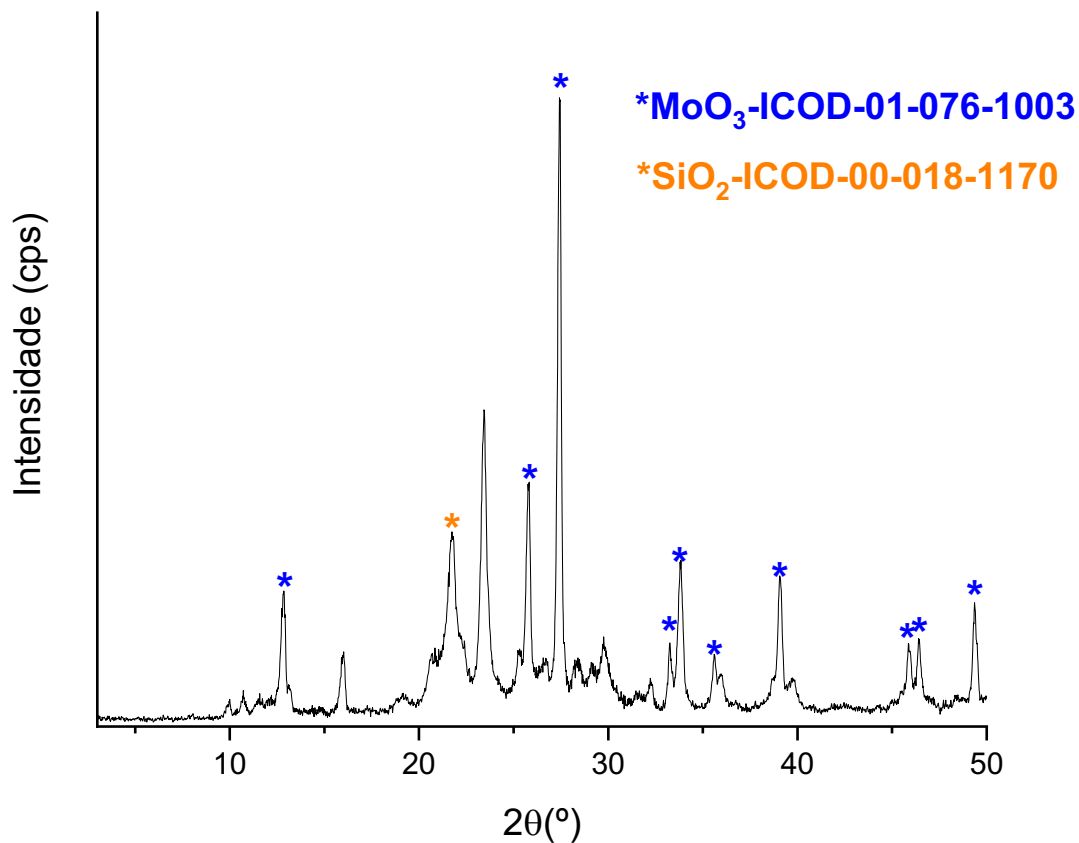


Fonte: Fonte Própria

Tendo em vista os dados apresentados nessa seção, um estanho silicato com estrutura parcialmente lamelar e de baixa porosidade foi sintetizado, e foi impregnado com espécies de cobre para a sua aplicação como catalisador para reação de desidrogenação.

4.1.3. Molibdênio silicato

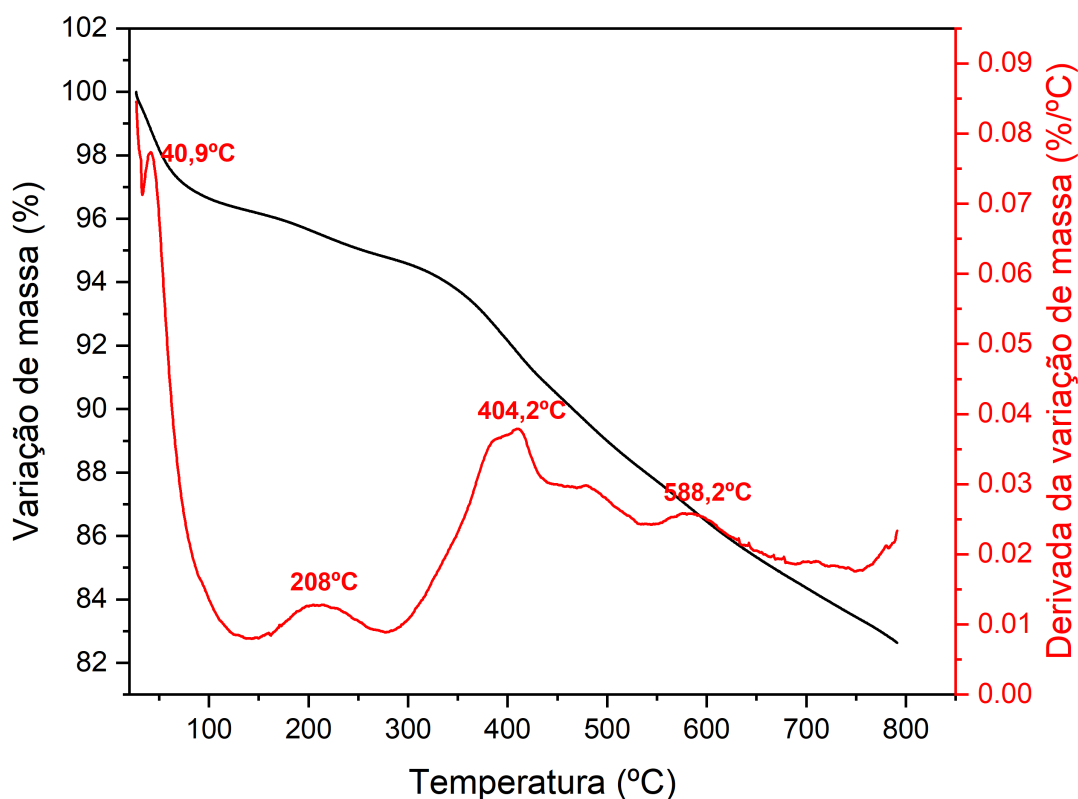
Nessa seção serão apresentados e discutidos os dados caracterização para o molibdênio silicato sintetizado de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1.3 desse documento. A figura 31 apresenta o padrão de DRX para esse material.

Figura 31: Padrão de DRX para o molibdênio silicato

Fonte: Autoria Própria

De acordo com os dados apresentados na figura acima, o molibdênio silicato sintetizado apresenta fases em sua estrutura provenientes do trióxido de molibdênio e do dióxido de silício. Observa-se que o apresenta estrutura cristalina de longo alcance, com as primeiras reflexões aparecendo em torno de 10°. Porém observa-se que existem reflexões que não foram identificadas, indicando que esse processo de síntese levou a produção de um material novo. Tentando entender a interação do PDAMAC na estrutura do material, o molibdênio silicato foi analisado por meio de uma medida de TGA, cuja curvas de TGA e DTG encontram-se na figura 32.

Figura 32: Curvas de TGA e DTG para o molibdênio silicato



Fonte: Autoria Própria.

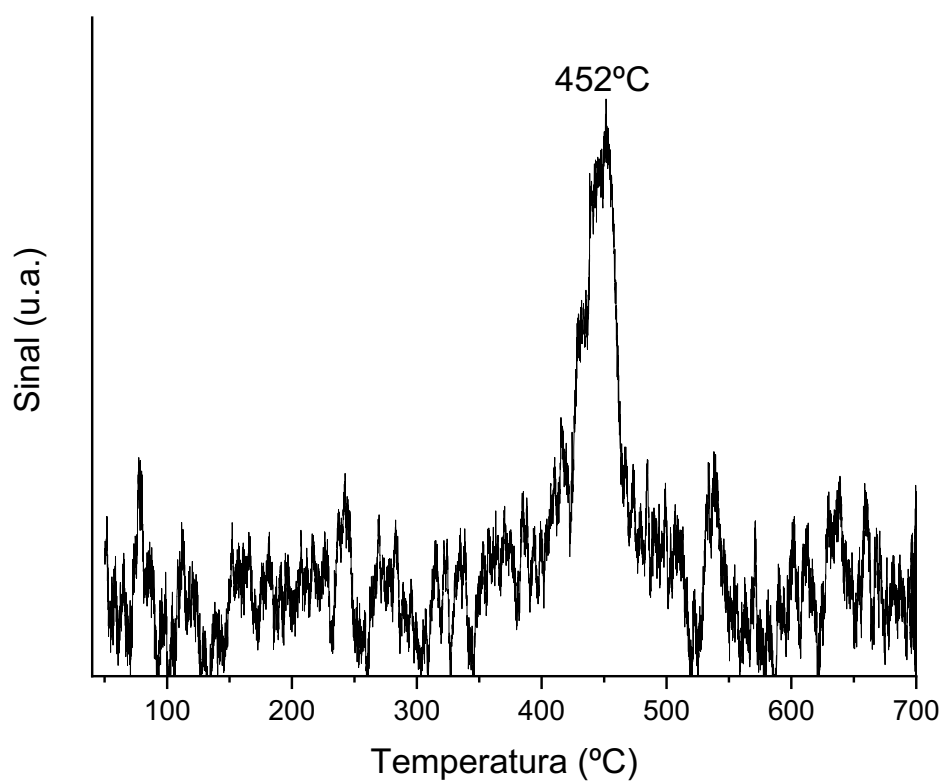
A análise de TGA mostra a perda de massa em 4 eventos, de acordo com a derivada da variação de massa esses eventos ocorreram em: 40,9°C, 208°C, 404,2°C e 588,2°C.

O primeiro evento pode ser atribuído a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. O evento em 208°C pode ser atribuído a perda do PDADMAC (Radoor et al., 2021). A perda de massa em 404,2°C pode ser atribuída a perda de água quimicamente ligada causando rearranjo estrutural, o que corrobora com os dados de DRX apresentado na figura 14. O último evento pode ser atribuído a perda de água devido ao rearranjo de grupos silanois. Os dados de TGA corroboram com os dados de DRX, pois foi observado mudança estrutural do material após a calcinação à 550°C.

Continuando a caracterização desse material, A análise de NH₃-TPD (figura 33), mostram a presença de sítios ácidos fortes, com dessorção de amônia em 452°C. A acidez desse material foi calculada em 81,4 μmol para cada grama de amônia. A análise de H₂-TPR (figura 34) mostrou dois eventos de redução, um evento em 585°C e outro em 687°C.

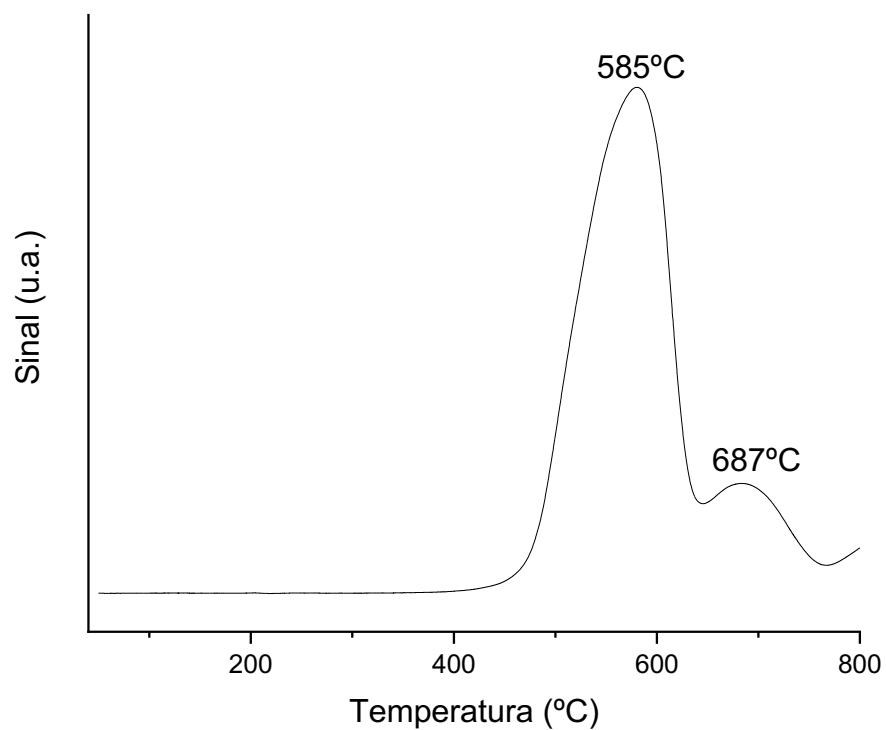
O primeiro evento pode ser atribuído a redução de Mo^{6+} para Mo^{4+} , já o segundo evento pode ser atribuído para a redução de Mo^{4+} para o Mo^0 (Hu et al., 2023).

Figura 33: NH_3 -TDP para o molibdênio silicato



Fonte: Autoria Própria

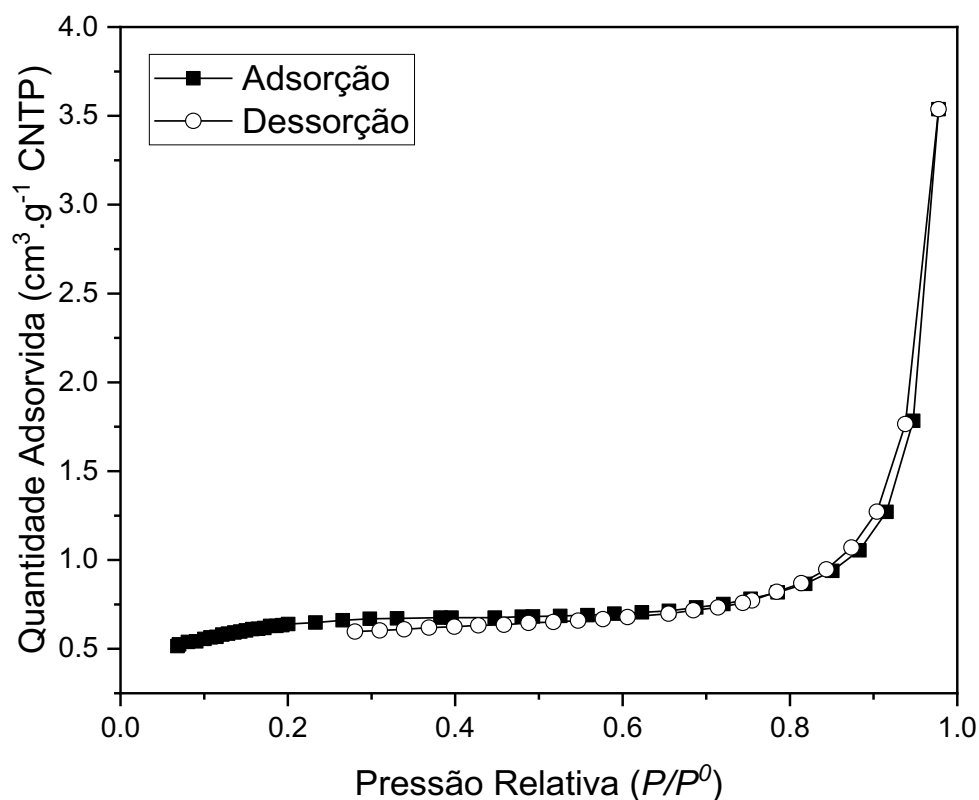
Figura 34: H₂-TPR para o molibdênio silicato



Fonte: Autoria Própria

Após as análises de acidez superficial e sobre as espécies redutíveis na superfície da amostra, a avaliação das propriedades texturais do material foram analisadas por adsorção/dessorção de N₂, cuja isoterma encontra-se na figura 35.

Figura 35: Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ para o molibdênio silicato



Fonte: Autoria Própria.

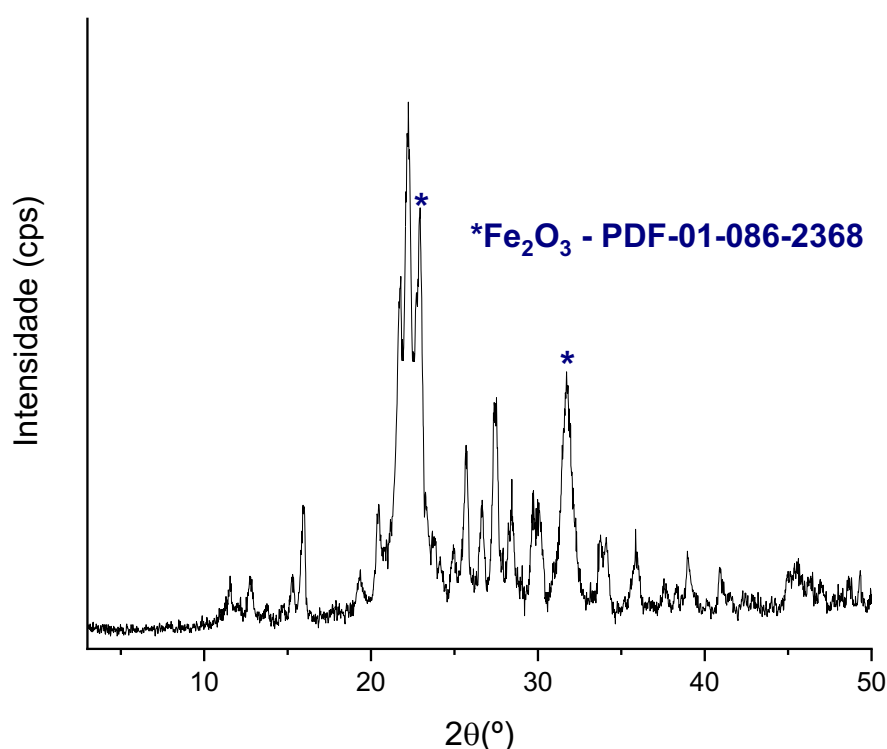
Esse material apresenta isoterma de adsorção/dessorção do tipo II, característica para materiais com baixa porosidade. A primeira parte da curva, côncavo ao eixo das abcissas está relacionado a uma monocamada adsorvida na superfície. Por sua vez, a segunda parte da curva, convexo ao eixo das abcissas está relacionado a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície (Rouquerol et al., 2013).

A área específica desse material calculada pelo método de BET é de $2,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o volume de poros é de $0,002 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, que concorda com o tipo de isoterma obtida por esse material, porém o diâmetro médio de poros, calculado pelo método BJH é de 15 nm. Assim como no caso para o estanho silicato, esse valor de poros medido se refere a distância entre os cristais e não os poros intracristalinos. Sendo assim, esses dados indicam que o molibdênio silicato sintetizado apresenta baixa área específica e baixa porosidade.

Assim como no caso dos materiais anteriores, o molibdênio silicato também foi impregnado com um metal de transição a fim de melhorar seu desempenho catalítico, nesse

caso o metal escolhido foi o ferro. Pois de acordo com a literatura, a presença de espécies oxidas de ferro auxiliam no aumento da acidez superficial, principalmente de espécies de ácido de Brønsted (Ramli; Amin, 2015), fator essencial para a realização da hidratação do 5-HMF para produção de ácido levulínico (Herbst; Janiak, 2016), reação onde esse catalisador foi testado. Na próxima figura (fig. 36) apresenta-se o padrão de DRX para o molibdênio silicato impregnado com ferro.

Figura 36: Padrão de DRX para o molibdênio silicato impregnado com ferro



Fonte: Autoria Própria

O padrão de DRX mostrado na figura anterior mostra que o processo de impregnação com ferro não causou alterações significativas no padrão de difração do molibdênio silicato indicando que a estrutura foi mantida, porém observa-se o aparecimento de dois novos picos de difração que podem ser identificados como pertencentes a estrutura cristalina do óxido de ferro (III), indicando que o processo de impregnação adicionou espécies de ferro na superfície do molibdênio silicato.

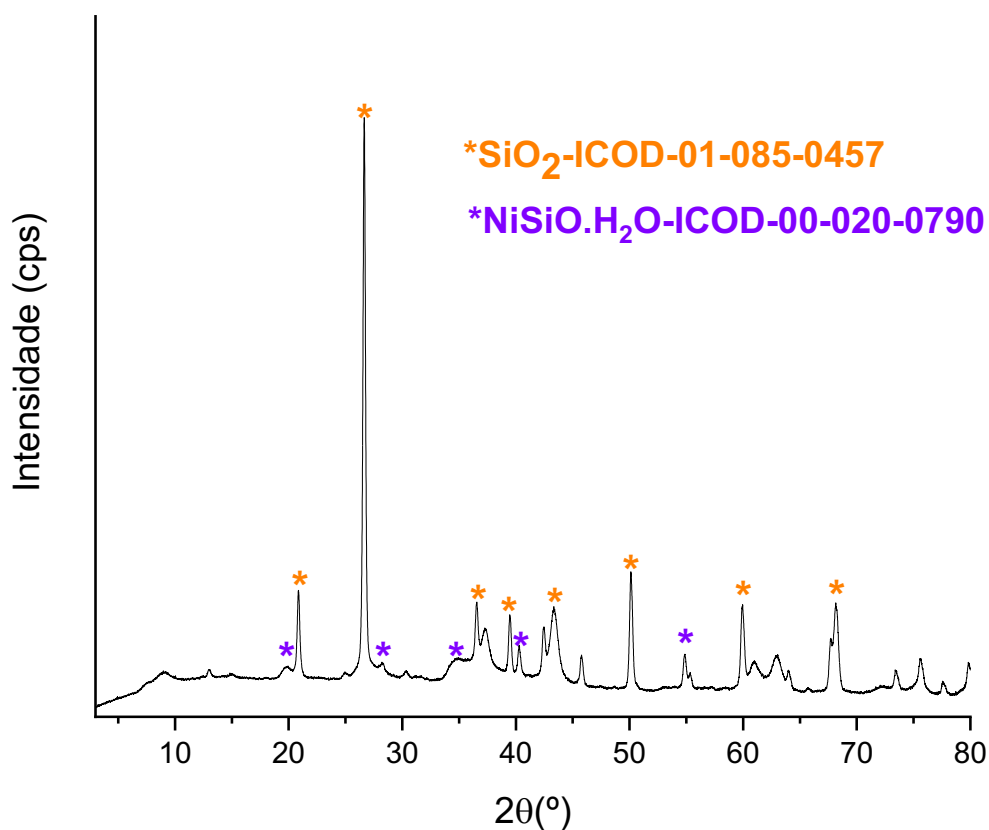
Tendo em vista os dados apresentados nessa seção, um material a base de molibdênio foi sintetizado tendo baixa área específica e baixa porosidade, porém com uma

acidez superficial considerável, podendo ser aplicado em sistemas onde catalisadores ácidos são requeridos, como na conversão de monossacarídeos (glicose, frutose) em 5-HMF e na conversão do 5-HMF em ácido levulínico. Os dados de DRX para o material impregnado indicam a presença de espécies de Fe na superfície do material.

4.1.4. Níquel silicato

Nessa seção serão apresentados os dados de caracterização para o níquel silicato sintetizado de acordo com procedimento descrito na seção 3.1.4 desse relatório. Na figura 37 é apresentado o padrão de DRX para o material.

Figura 37: Padrão de DRX para o níquel silicato sintetizado



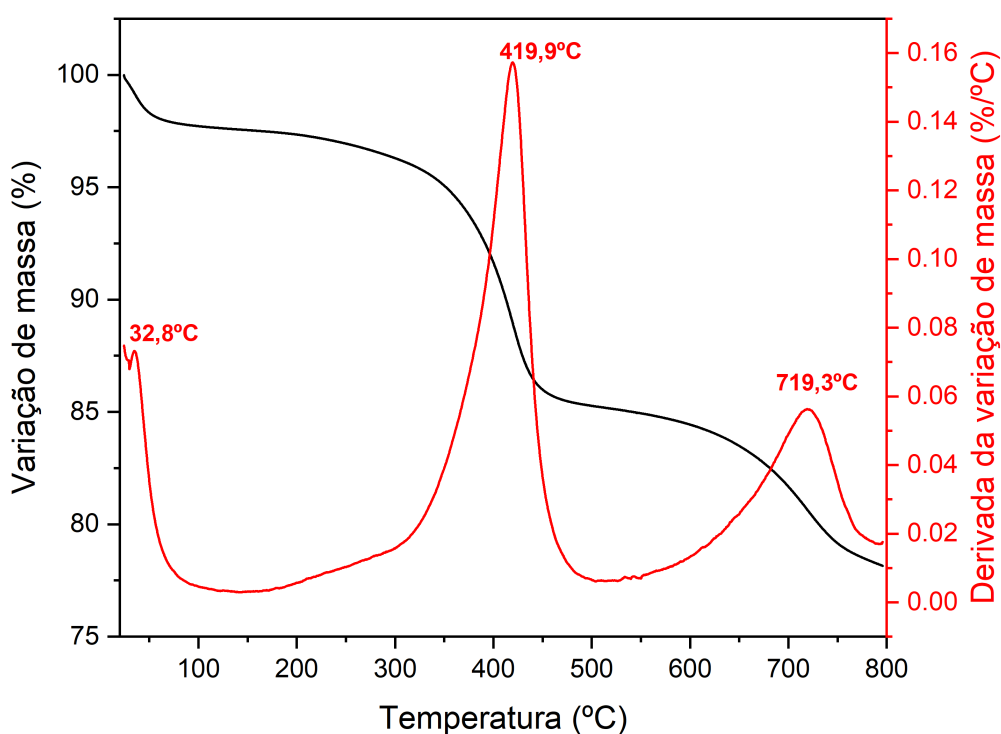
Fonte: Autoria Própria

O padrão de difração para o níquel silicato sintetizado apresentado na figura anterior indica a presença de fases características de quartzo (asterisco laranja) e de compostos a base níquel (asterisco lilás). Analisando a proporção entre as fases identificadas, pode-se afirmar que o material possui uma estrutura similar a estrutura do quartzo, tendo fases de

compostos de níquel ocupando parte dos sítios cristalográficos, bem como fases novas, não identificadas em nenhum banco de dados de estruturas cristalográficas. Indicando que o procedimento de síntese utilizado nesse trabalho levou a um material aparentemente novo.

Continuando a caracterização desse material, foi realizada a análise de TGA para o níquel silicato, que será apresentado na figura 38.

Figura 38: Curvas de TGA e DTG para o níquel silicato



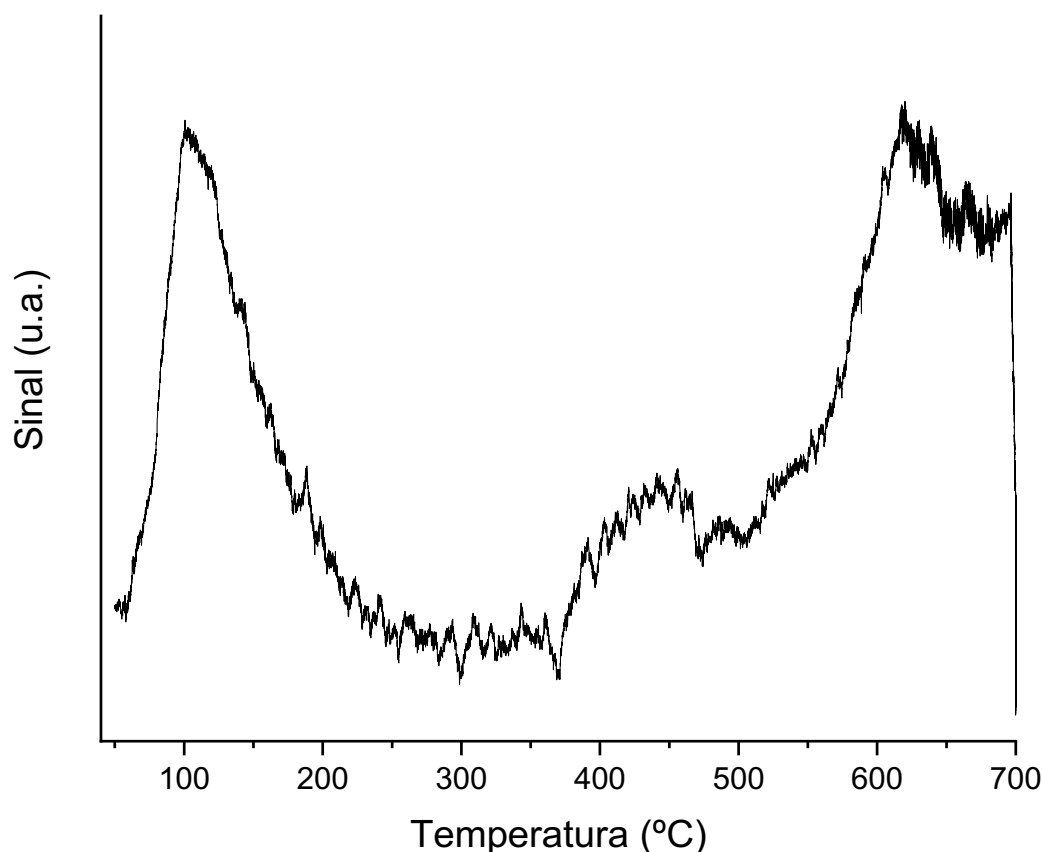
Fonte: Autoria Própria.

A análise de TGA para o níquel silicato mostra a ocorrência de 3 eventos de perda de massa, em 32,8°C, 419,9°C e 719,3°C. A perda em 32,8°C pode ser atribuída a perda de moléculas de água adsorvida na superfície do material. O evento em 419,9°C também pode ser atribuído a perda de massa associada ao PDADMAC e a perda de moléculas de água quimicamente ligadas (Radoor et al., 2021). O último evento pode ser atribuído a perda de moléculas de água devido ao rearranjo dos grupos silanois.

A análise de acidez do níquel silicato foi avaliada por NH₃-TPD (figura 39) onde foi detectado a presença de 2 picos de dessorção de amônia o primeiro referente a sítios ácidos

fracos em 101°C e o segundo referente a sítios ácidos fortes em 619°C. A acidez de material é de 85,4 μmol para cada grama de amônia.

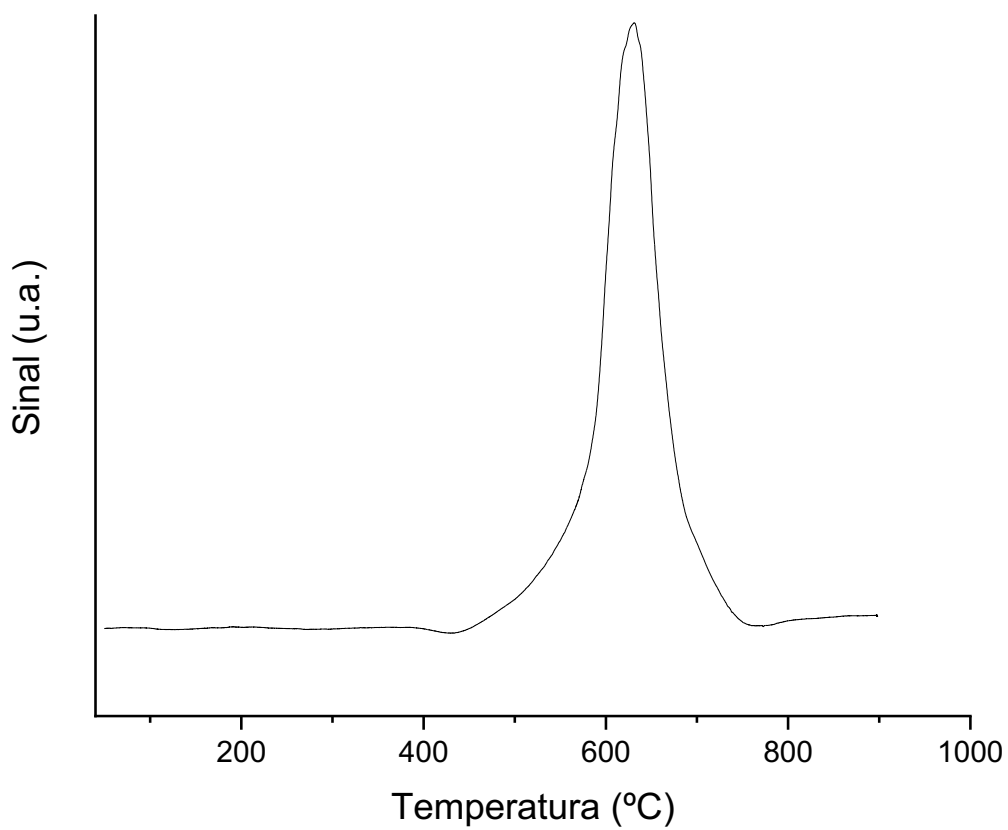
Figura 39: NH_3 -TPD para o níquel silicato



Fonte: Autoria Própria

Visando entender a redutibilidade das espécies de níquel presente na superfície do material, objetivando a aplicação desse material na reação de hidrogenação do álcool furfurílico produzindo o álcool tetrahydrofurfurílico, onde sítios metálicos são necessários, o material então foi analisado por H_2 -TPR. Onde foi encontrado um evento de redução em 630°C relacionadas a redução de espécies de Ni (II) em Ni (0). A presença de espécies de Ni (II) na superfície do material concorda com os dados de DRX para o níquel silicato. A figura 40 mostra a curva de H_2 -TPR para o níquel silicato.

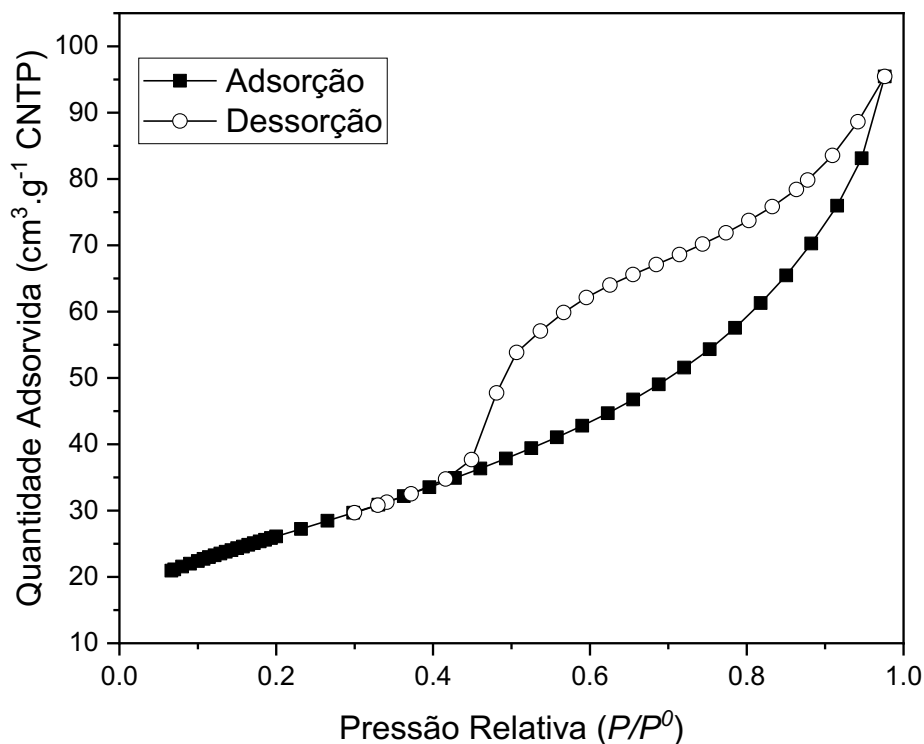
Figura 40: H₂-TPR para o níquel silicato



Fonte: Autoria Própria

Além dessas análises, o material também foi caracterizado por adsorção/dessorção de N₂, visando entender as propriedades texturais para o níquel silicato, cuja isoterma é apresentada na figura 41.

Figura 41: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o níquel silicato



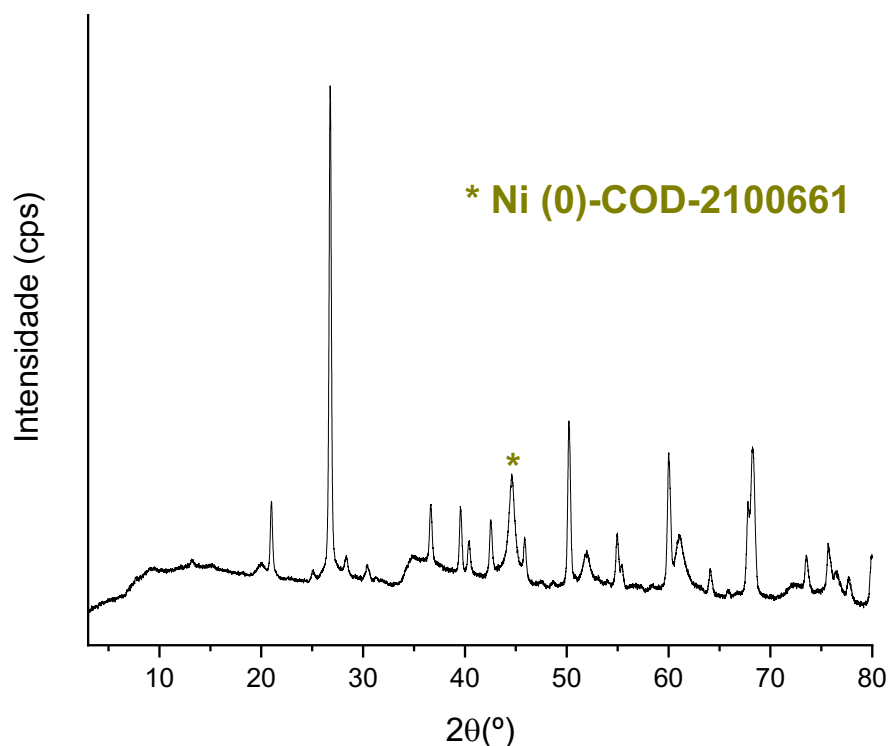
Fonte: Autoria Própria

A isoterma apresentada na figura acima é do mesmo tipo de isoterma obtida para o cromo silicato, tipo IV H3. Indicando a presença de mesoporos nesse material. A área específica para o níquel silicato é de $93,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 5,3 nm. Os valores encontrados corroboram com o tipo de isoterma obtida para esse material.

Além dessas análises de estruturais para o níquel silicato, a análise elementar quantitativa para Si e Ni foi feito por ICP-OES, obtendo que o material possui 18% em massa de Ni e 33,4% em massa para o Si.

Esse material, antes de ser aplicado na reação de hidrogenação do álcool furfurílico, o material foi reduzido seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.4 desse relatório. O material reduzido foi então analisado por DRX cujo padrão de DRX encontra-se na figura a seguir.

Figura 42: Padrão de DRX para o níquel silicato reduzido



Fonte: Autoria Própria

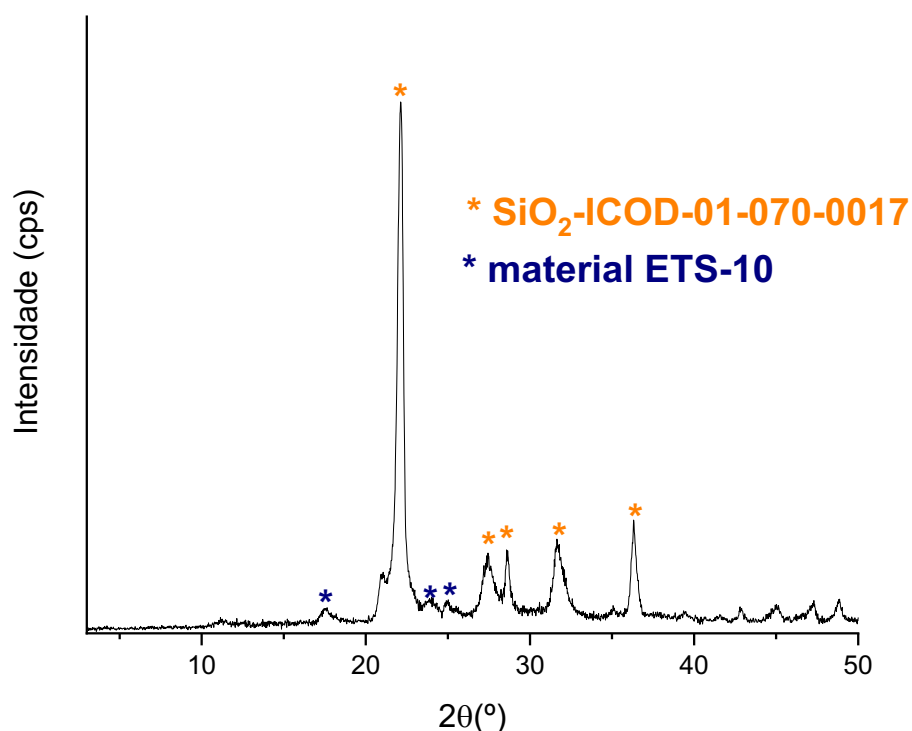
O resultado apresentado na figura anterior mostra que o processo de redução quase não levou alteração nas reflexões observadas para o material quando comparado com o difratograma do material antes do processo de redução. Excetuando-se a reflexão indicada na figura acima por um asterisco, que foi identificada como sendo pertencente a uma fase do níquel metálico. Esse resultado indica que o processo de redução não levou a mudanças estruturais no material que parte das espécies de níquel presentes na superfície do material foram reduzidas de Ni (II) para Ni (0).

Os dados apresentados nessa seção indicam que um níquel silicato mesoporoso foi sintetizado, com estrutura similar ao quartzo. Com relativa acidez e com espécies de níquel redutíveis, que possibilitam a criação de sítios metálicos para a aplicação catalítica desse material para reações de hidrogenação.

4.1.5. Vanádio silicato

Nessa seção serão discutidos os dados de caracterização para o vanádio silicato sintetizado de acordo com a seção 3.1.5 desse relatório. A figura 43 mostra o padrão de DRX para o material produzido.

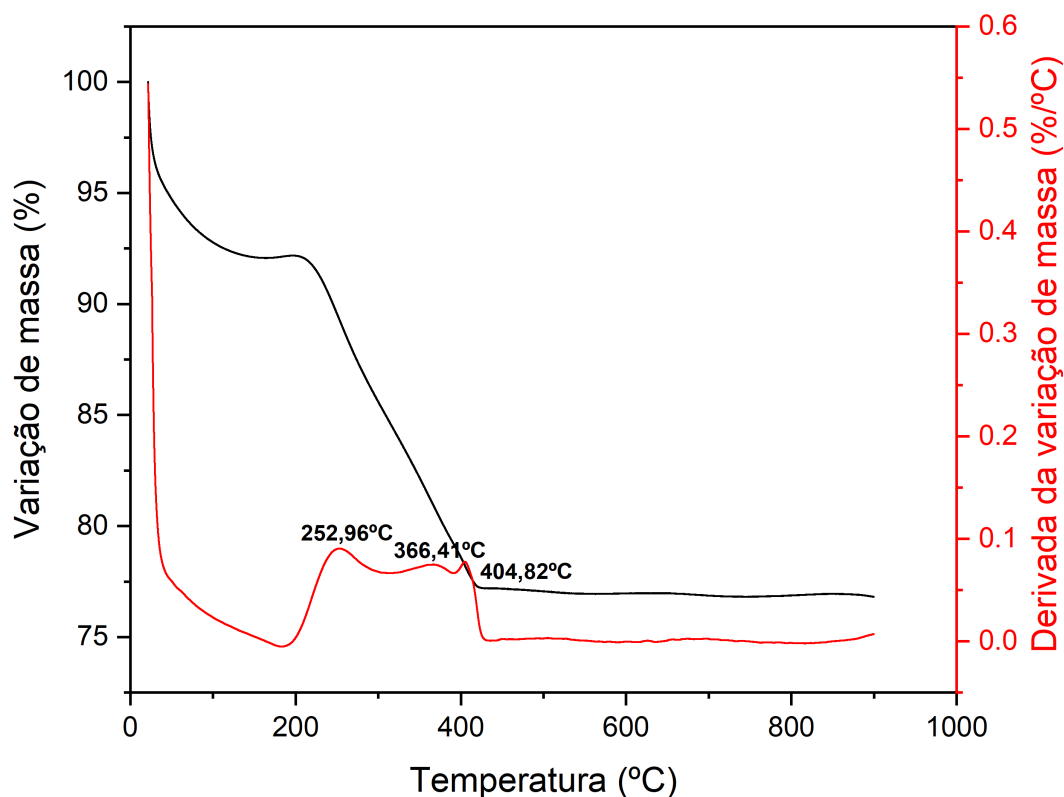
Figura 43: Padrão de DRX para o vanádio silicato



Fonte: Autoria Própria

O difratograma apresentado na figura acima mostra que as reflexões mais intensas do material foram identificadas como pertencentes a um tipo de quartzo. Outras fases (asterisco azul) foram identificados como fases pertencentes ao material ETS-10, resultado reportado por Paula et al (Paula et al., 2012) que produziu um material isomorfo ao material ETS-10 mas substituindo o titânio por vanádio na rede cristalográfica. Observa-se também que o material produzido apresenta ordenação de longa ordem, com picos de difração aparecendo apenas após os 15°. Continuando a caracterização do material, o vanádio silicato foi analisado por TGA, cuja curva é mostrada, juntamente com sua derivada, na figura 44.

Figura 44: Curvas de TGA e DTG para o vanádio silicato

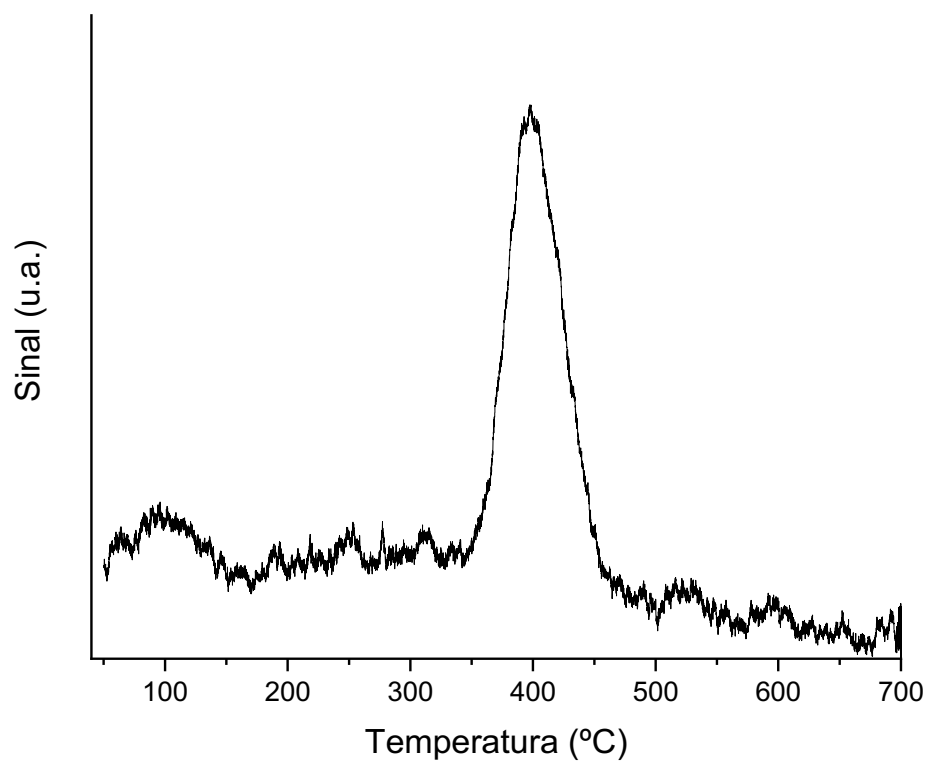


Fonte: Autoria Própria

A análise de TGA apresenta três pontos de perda de massa. Em 252,96°C; 366,41°C e em 404,82°C. A perda de massa que ocorreu em 252,96°C pode ser atribuída a queima do PDADMAC (Radoor et al., 2021). As duas outras perdas de massa assinaladas na figura acima, podem ser atribuídas a mudanças estruturais causadas pela perda de água pela condensação dos grupos silanóis (Paula et al., 2012). O fato de não ser observado mais perda de massa após a ocorrência em 404,82°C, indica que houve um rearranjo estrutural do material, levando a uma estrutura termicamente estável.

A análise de acidez para o vanádio silicato foi feita por intermédio da análise de NH₃-TPD, indicando a presença de sítios ácidos fortes, pois foi observado dessorção de amônia em 400°C. A acidez desse material foi de 60 µmol por grama de amônia. A curva de NH₃-TPD é mostrada na figura 45.

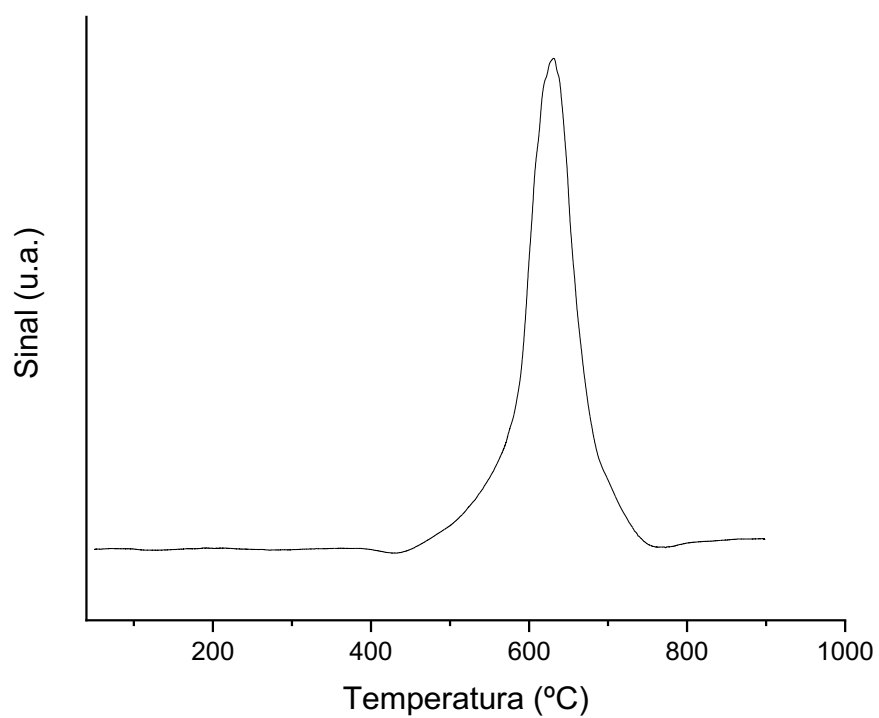
Figura 45: NH₃-TPD para o vanádio silicato



Fonte: Autoria Própria

A análise de H₂-TPR indica a presença de V⁵⁺ no material, pois foi identificado redução em 600°C (Kanervo et al., 2003). A curva de H₂-TPR para o vanádio silicato é mostrada na figura 46.

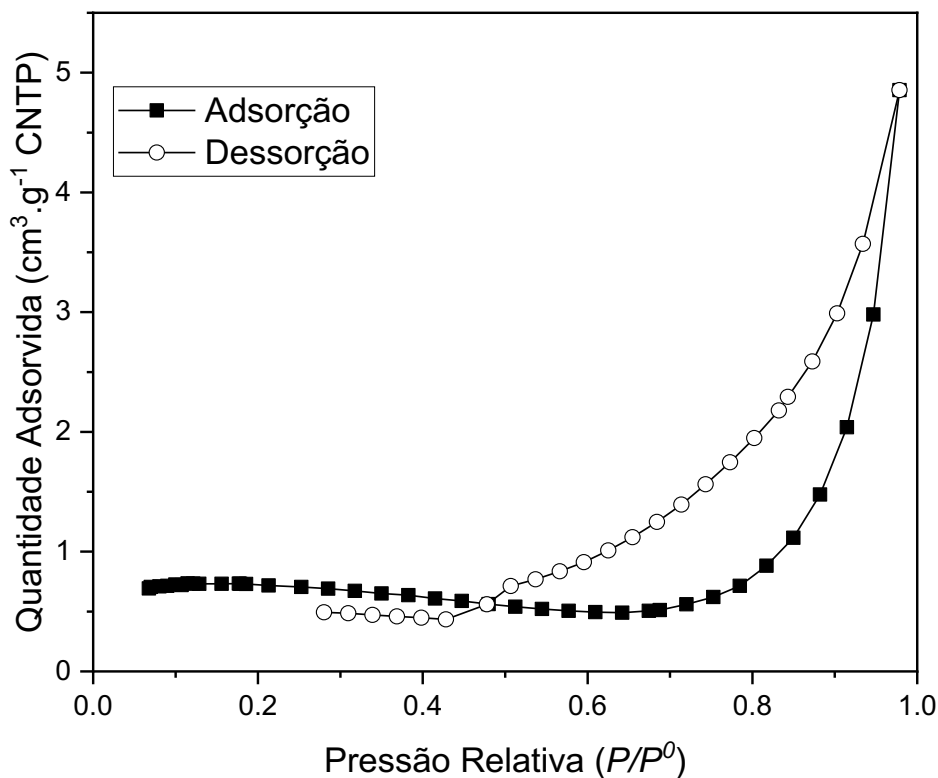
Figura 46: H₂-TPR para o vanádio silicato



Fonte: Autoria Própria

Além das análises estruturais e propriedades superficiais, a caracterização textural para o vanádio silicato foi feita utilizando adsorção/dessorção de N₂, cuja isoterma é apresentada na figura 47.

Figura 47: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o vanádio silicato

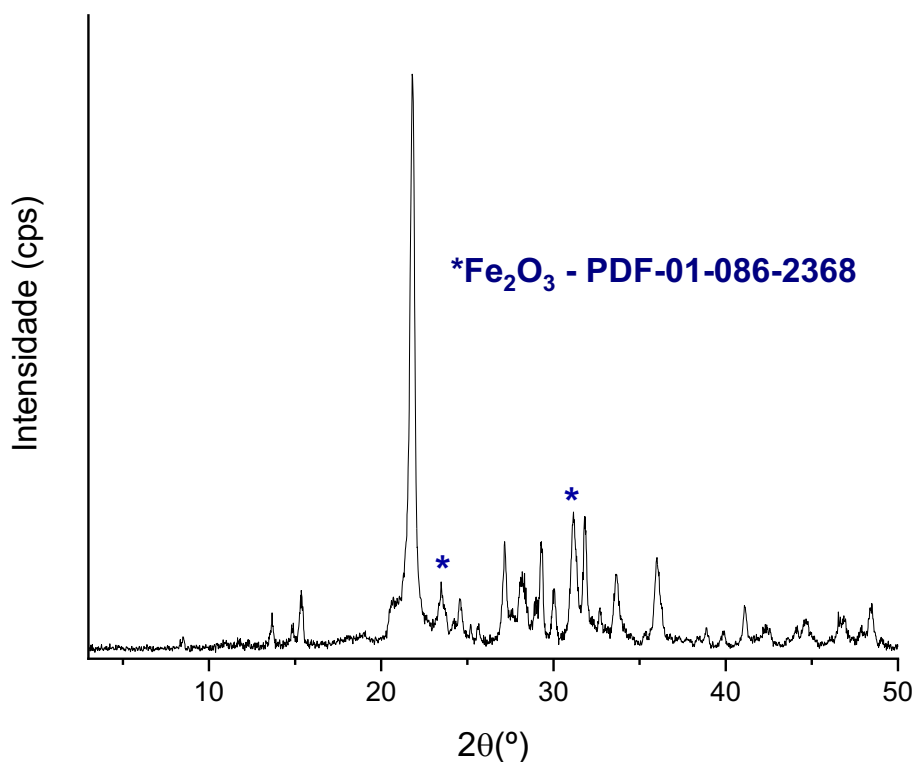


Fonte: Autoria Própria

A isoterma obtida para esse material, também pode ser enquadrada no tipo II para materiais com pequena área específica e baixo volume de poro, sendo o valor obtido por BET de $2,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e para o volume de poros de $0,006 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Porém a presença do “loop” de histerese novamente indica a presença de mesoporos, sendo o valor medido por BJH indica $8,4 \text{ nm}$ de diâmetro médio de poros. Assim como nos casos anteriores, esse valor não se refere a poros intracristalinos, mas a distância entre cristais na amostra. Com isso, esse resultado indica que um vanádio silicato com baixa área específica e pequeno volume de poros foi produzido.

Assim como no caso do molibdênio silicato, o vanádio silicato também foi impregnado com ferro na busca de ampliar no número de sítios ácidos de Brønsted com o intuito de aplicá-lo em reação de hidratação do 5-HMF para a produção de ácido levulínico. O padrão de DRX (figura 48) para o material impregnado é mostrado a seguir.

Figura 48: Padrão de DRX para o vanádio silicato impregnado com ferro



Fonte: Autoria Própria

O padrão de DRX para o vanádio silicato após ser impregnado com ferro mostra que esse processo foi conservativo em relação a estrutura do material original, também mostra que foram identificadas fases referentes ao trióxido de ferro, indicando a presença dessas espécies no material. Sendo assim, o material foi aplicado então como catalisador para a reação de hidratação do 5-HMF para produção do ácido levulínico.

Após essa discussão, conclui-se que um vanádio silicato com baixa área específica e pequeno volume de poros foi produzido, tendo esse material uma acidez considerável e com sítios ácido fortes presentes na superfície do material. Com isso, finaliza-se a caracterização dos materiais sendo apresentado nas próximas seções os resultados catalíticos apresentados. A tabela 5 apresenta um resumo das características dos materiais caracterizados nas seções anteriores.

Tabela 5: Propriedades e aplicação dos materiais sintetizados

Material	Estado de oxidação do metal	Metal de transição impregnado	Área específica (m².g⁻¹)	Acidez (μmol por g de NH₃)	Reação aplicada
Cr_silicato	Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	Cu	133	124,6	Hidrogenação do FAL
Mo_silicato	Mo ⁶⁺ e Mo ⁴⁺	Fe	2,3	81,4	Desidratação da Frutose e Hidratação do 5-HMF
Ni_silicato	Ni ²⁺	-	93,6	85,4	Hidrogenação do FFA
Sn_silicato	Sn ²⁺ e Sn ⁴⁺	Cu	2	0,02	Desidrogenação do HTHP
V_silicato	V ⁵⁺	Fe	2,3	60	Hidratação do 5-HMF

Fonte: Autoria Própria

4.2. PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO

Nas próximas seções serão apresentados os resultados catalíticos para a produção de moléculas de alto valor agregado. Sendo essas reações: 1) A desidratação da frutose em 5-HMF; 2) A hidratação do 5-HMF em ácido levulínico; 3) A hidrogenação do furfural em álcool furfurílico; 4) a hidrogenação do álcool furfurílico em álcool tetrahydrofurfurílico; 5) a hidrogenólise e a abertura de anel do álcool tetrahydrofurfurílico em 1,5 pentanediol e 6) A desidrogenação do HTHP em delta-valerolactona.

4.2.1. Desidratação de frutose em 5-HMF

Como descrito na seção 3.3.1, o solvente utilizado nessa reação, o DMSO, é capaz de promover a conversão de frutose em HMF, com isso a primeira etapa foi realizar o experimento sem o catalisador, a fim de determinar o resultado utilizado com “branco”. A tabela 6 mostra os ensaios feitos sem a presença dos catalisadores, onde foi variado o tempo de reação a fim de determinar qual duração seria mais interessante para os testes catalíticos.

Tabela 6: Resultados de conversão, rendimento e seletividade para a reação de desidratação da frutose sem o uso de catalisadores.

Tempo de reação	Conversão Frutose (%)	Rendimento 5-HMF (%)	Seletividade 5-HMF (%)
2	0,94	0	0
5	1,87	0	0
7	2,02	0	0
9	7,11	0	0
12	10,08	4,35	43,14
17	14,04	11,10	79,01
22	34,13	31,02	90,89
27	38,79	39,01	100
32	39,40	41,50	100

Fonte: Fonte Própria

Como pode ser observado, mesmo na ausência do catalisador, parte da frutose é convertida em 5-HMF pelo uso do solvente, também se nota que após os 17 min de duração, houve uma conversão acentuada de frutose em 5-HMF, o que não justificaria o uso de catalisadores. Levando esses dados em consideração, foi determinado o uso de 15 min como tempo reacional. Também foi feita uma varredura nas temperaturas reacionais (dados não mostrados), e assim como para os tempos, foi observado que com o uso de temperaturas acima de 160°C os resultados também não justificariam a utilização de catalisadores, sendo assim foi escolhida a temperatura de 120°C para esses testes catalíticos dos materiais.

Todos os materiais apresentados nas seções anteriores foram testados como catalisadores para essa reação, excetuando-se o níquel silicato, pois no momento de realização desses experimentos, esse material ainda se encontrava em estudo do procedimento de síntese, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.1. Contudo, apenas o molibdênio silicato apresentou atividade catalítica para essa conversão, o restante dos materiais não foi capaz de converter frutose em HMF. A tabela 7 mostra os resultados para os materiais.

Tabela 7: Resultados de conversão, rendimento e seletividade para a reação de desidratação da frutose com o uso de catalisadores.

Material	Conver. Frutose (%)	Rend. 5-HMF (%)	Sel. 5-HMF (%)
Sn_silicato	2,56	0	0
V_silicato	4,74	0	0
Cr_silicato	1,06	0	0
Mo_silicato	36,65	32,23	87,95

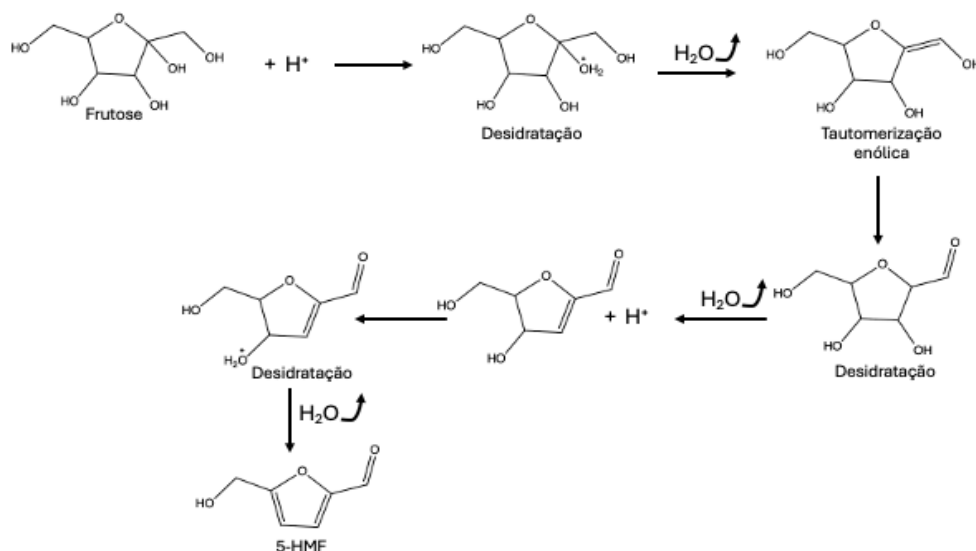
Fonte: Fonte Própria

Nos dados apresentados na tabela acima, observa-se que apenas o molibdênio silicato apresentou resultados significativos de conversão de frutose em 5-HMF. Os resultados para esse material foram bem significativos, já com a contribuição do solvente descontada, o material foi capaz de aumentar em aproximadamente 37% o rendimento da reação. O material também apresentou acentuada seletividade para o 5-HMF, ressalta-se aqui que não foram detectados subprodutos, resultado que corrobora com a alta seletividade apresentada na tabela acima. Sendo o restante ou não convertido ou observou-se também a formação de huminas.

Uma possível explicação para esses resultados, é que de acordo com a literatura, o mecanismo de conversão de frutose em 5-HMF exige a presença de sítios ácidos de Brønsted. (Herbst; Janiak, 2016) De acordo com a literatura, em estudos que basearam os procedimentos de síntese para o cromo silicato e para o vanádio silicato, esses materiais apresentam sítios ácidos de Lewis em maior proporção do que Brønsted (Luizon Filho et al., 2020; Paula et al., 2016), e segundo Herbst et al, sítios ácidos de Lewis levam a reações de isomerização entre frutose e glicose (Herbst; Janiak, 2016). Já para o caso do estanho silicato, de acordo com os dados de NH₃-TPD, vide seção 4.1.2 desse trabalho, esse material apresenta acidez muito baixa, agindo em alguns casos como catalisador básico, devido à alta proporção de sódio presente no material. (Da Silva et al., 2018b). Com isso, devido a esses resultados, pode indicar que o molibdênio silicato apresenta mais sítios ácidos de Brønsted do que Lewis em sua superfície. Tendo em vista esses resultados a literatura aponta um possível mecanismo de desidratação da frutose para o 5-hidroximetilfurfural que consiste nos seguintes passos: 1) A protonação da hidroxila ligada na posição alfa do anel furano em relação ao oxigênio. 2) A desidratação espontânea levando a um intermediário enólico. 3) A tautomerização desse intermediário e sua subsequente perda de outra molécula de água. 4) A desprotonação desse intermediário levando

a formação do 5-HMF (Van Putten et al., 2013). A figura 49 exemplifica esse mecanismo de desidratação da frutose promovida por catalisadores ácidos gerando o 5-HMF.

Figura 49: Possível mecanismo de desidratação da frutose para produzir o 5-HMF



Fonte: Autoria Própria.

Por mais que sejam resultados preliminares que não puderam ser mais amplamente desenvolvidos devido ao término do mestrado da aluna do laboratório do Prof. Dr. Wagner Alves, da UFABC, onde esses testes foram realizados, ele indica um potencial promissor para o molibdênio silicato para esse tipo de reação, pois, além de elevar o rendimento da reação em quase 40%, a alta seletividade é um fator importante, principalmente visando purificação do produto. A Tabela 8 mostra a comparação do resultado apresentado nessa seção com alguns estudos reportados na literatura para conversão de frutose em 5-HMF.

Tabela 8: Comparação do resultado apresentado nesse trabalho para conversão de frutose em 5-HMF como trabalhos reportados na literatura

Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (min)	5-HMF sel. (%)	Ref.
Molibdênio silicato	DMSO	120	15	88	Esse trabalho
Polialinina sulfonada	DMSO	140	180	71	(Dai et al., 2017)
Resina ácida perfluorosulfônica	DMSO	90	120	85	(Dou et al., 2018)
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$	DMSO	25	150	47	(Babaei et al., 2018)
Esferas de carbono sulfonadas	DMSO	160	90	90	(Zhao et al., 2016)
$\text{PrSO}_3/\text{grafeno}^*$	DMSO	120	60	65	(Shi et al., 2016)

*Glicose foi utilizada como substrato

Fonte: Autoria própria

A comparação do resultado obtido com o uso do molibdênio silicato apresentado nesse trabalho com dados reportados na literatura indica que o material utilizado durante esse projeto apresenta uma eficiência competitiva quando comparado com outros materiais já estabelecidos na literatura.

4.2.2. Hidratação do 5-HMF em ácido levulínico

Dentre os materiais apresentados nesse trabalho, para essa aplicação, o molibdênio silicato e o vanádio silicato foram escolhidos. O motivo para essa seleção se dá pelo resultado promissor do molibdênio silicato apresentado na seção acima e devido aos resultados encontrados para os outros materiais que serão apresentados nas seções seguintes, o vanádio silicato foi selecionado para ser testado se conseguiria ser eficiente nesse procedimento. Assim como mostrado nas seções de caracterização para esses materiais, tanto o molibdênio silicato quanto o vanádio silicato foram impregnados com Fe visando aumentar a concentração de sítios ácidos de

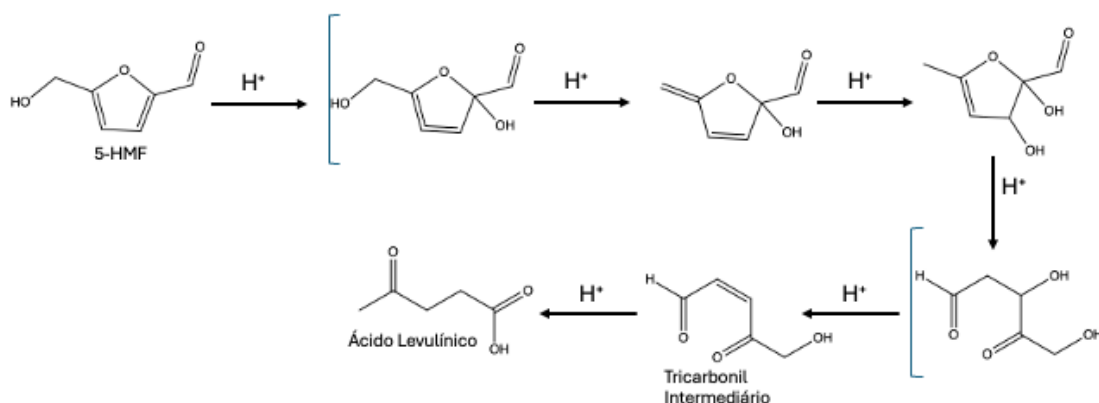
Brønsted, efeito reportado causado pelas espécies de Fe (Ramli; Amin, 2015). Os dados conversão, rendimento e seletividade são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Resultados de conversão de HMF, rendimento e seletividade de ácido levulínico

Catalisador	Conversão de HMF (%)	Rendimento de ácido levulínico (%)	Seletividade de ácido levulínico (%)
10%Fe/Mo_silicato	29	39,3	21,7
10%Fe/V_silicato	18,2	9,2	50,8

Fonte: Autoria Própria

Os dados apresentados acima mostram que os materiais foram capazes de promover a conversão de 5-HMF em ácido levulínico. Indicando que o processo de impregnação com ferro foi capaz de promover o incremento de sítios ácidos de Brønsted, principalmente no caso do vanádio silicato, onde no caso da reação mostrada na seção anterior, onde o material não impregnado não foi capaz de converter frutose em 5-HMF, mas nessa reação, apresentou ação catalítica, pois em ambas as reações, esse tipo de sítio ácido é necessário (Herbst; Janiak, 2016). Para o molibdênio silicato observa-se também que a presença dessas espécies de ferro levou a um aumento da quantidade dos sítios ácidos de Brønsted, tendo em vista que esse material foi capaz de converter maior quantidade de moléculas de 5-HMF em ácido levulínico, porém, ao comparar a seletividade, nota-se que o vanádio silicato levou a uma seletividade maior que o molibdênio silicato. Analisando a propriedade ácida dos materiais, um possível mecanismo apresentado na literatura para a hidratação do 5-HMF gerando o ácido levulínico consiste na inserção de uma molécula de água na ligação dupla C2-C3 do anel furano levando a um intermediário instável, o tricarbonil, que rapidamente se decompõe em ácido levulínico (Antonetti et al., 2016). A figura 50 mostra esse possível mecanismo. A tabela 10 mostra a comparação dos dados obtidos nesse trabalho com outros trabalhos reportados na literatura.

Figura 50: Possível mecanismo de hidratação do 5-HMF.

Fonte: (Antonetti et al., 2016) modificada

Tabela 10: Comparação dos resultados obtidos para a produção do AL com resultados reportados na literatura

Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	AL Sel. (%)	Ref.
10%Fe/Molibdênio silicato	H ₂ O	100	4	22	Esse trabalho
10%Fe/Vanádio silicato	H ₂ O	100	4	51	Esse trabalho
ZSM-5	H ₂ O	116	2	79	(Rackemann; Doherty, 2011)
10%Fe/HY*	H ₂ O	180	3	70	(Ramli; Amin, 2015)
12%CrCl ₃ /HY*	H ₂ O	145	3	47	(Ya'aini; Amin; Asmadi, 2012)

*Glicose usada como substrato

Fonte: Autoria Própria

Comparando os resultados apresentados na tabela acima, pode-se inferir que os materiais produzidos durante a execução desse projeto apresentam resultados promissores em relação a produção do ácido levulínico por meio de moléculas derivadas de biomassa.

4.2.3. Hidrogenação do furfural em álcool furfurílico

Assim como nos casos anteriores, fez-se um teste com todos os materiais estudados aqui como catalisadores para essa reação, cujo procedimento encontra-se descrito na seção 3.3.3 desse documento. Para os cinco materiais, apenas o cromo silicato, o molibdênio silicato e o níquel silicato apresentaram atividade catalítica para essa conversão. A tabela 11 mostra os valores de conversão, rendimento e seletividade obtidos para esses materiais.

Tabela 11: Resultados comparativos entre os materiais para a conversão de furfural em álcool furfurílico

Material	Conversão de furfural (%)	Rendimento para álcool furfurílico (%)	Seletividade para o álcool furfurílico (%)
Cr_silicato	82,6	23	27,8
Mo_silicato	78,9	16,6	21
Ni_silicato	76,6	15,8	20,6

Fonte: Autoria Própria

A literatura aponta que a hidrogenação do furfural em álcool furfurílico necessita da ação de catalisadores metálicos (Tan et al., 2021). Tendo isso em mente, podemos inferir que esses três materiais apresentam sítios metálicos disponíveis para ação catalítica. Dentre os três materiais, além de que é descrito na literatura o uso de espécies de Cr, Mo e Ni para catalisar reações de hidrogenação de furfural (Wang et al., 2019), observa-se que o cromo silicato apresenta os melhores resultados, principalmente em relação a seletividade para o álcool furfurílico. Uma das possíveis razões pelo qual o cromo silicato apresenta resultados melhores do que os outros materiais é o fato desse material possuir maior área superficial, o que faz com que os sítios metálicos sejam mais facilmente acessados. Devido a isso, esse material foi escolhido para a continuidade dos experimentos.

A literatura aponta que dentre os metais de não preciosos que podem ser utilizados para catalise de hidrogenação do furfural, o cobre ganha destaque devido a sua disponibilidade, preço e pelo fato de poder ser reduzido a sua espécie metálica em temperaturas mais baixas do que outros metais como o níquel (Tan et al., 2021). Então realizou-se a impregnação de 10% de cobre em massa no cromo silicato. Como descrito na seção de caracterização do cromo silicato. Esse material após a impregnação e seu processo de redução foram então testados como

catalizadores para essa reação. Os valores de conversão, rendimento e seletividade encontram-se comparados na tabela 12.

Tabela 12: Comparação dos resultados catalíticos entre o Cromo silicato e o mesmo material impregnado com 10% em massa de Cu após ser reduzido.

Material	Conversão de furfural (%)	Rendimento para álcool furfurílico (%)	Seletividade para o álcool furfurílico (%)
Cromo silicato	82,6	23	27,8
10%Cu/Cromo silicato	100	86	86

Fonte: Autoria própria.

Os dados de apresentados na tabela acima mostram melhora significativa dos resultados catalíticos para o material impregnado com cobre e reduzido quando comprado apenas com a aplicação do suporte. Esses resultados quando comparados com os dados relatados na literatura, como no trabalho publicado por Duan, et al (Duan et al., 2023), onde foi utilizado 20%Cu/SiO₂ como catalisador, em sistema de fluxo contínuo, com condições experimentais similares as utilizadas nesse trabalho, o autor relata um rendimento levemente maior que o obtido nesse trabalho, em torno de 90%, porém o autor usa o dobro da quantidade de cobre impregnado e o fato da reação ser conduzida em fluxo contínuo, influencia no rendimento da reação.

Outro trabalho, publicado por Chen et al (Chen et al., 2022a) mostra o uso de nanopartículas de cobre confinadas em um material SBA-15 conseguiu um rendimento também próximo dos 90%, porém utilizando CPME como meio reacional. Tendo isso em vista, o resultado obtido apresenta valores similares aos relatados na literatura, sendo assim, esse material se mostra um potente catalisador par essa reação. Outro fato a ser ressaltado é que o catalisador apresentado nesse trabalho não gera moléculas em reações laterais. O restante do furfural que não se transformou em álcool furfurílico, foi convertido em huminas. A tabela 13 mostra a comparação entre o resultado obtido nesse trabalho e resultados reportados na literatura.

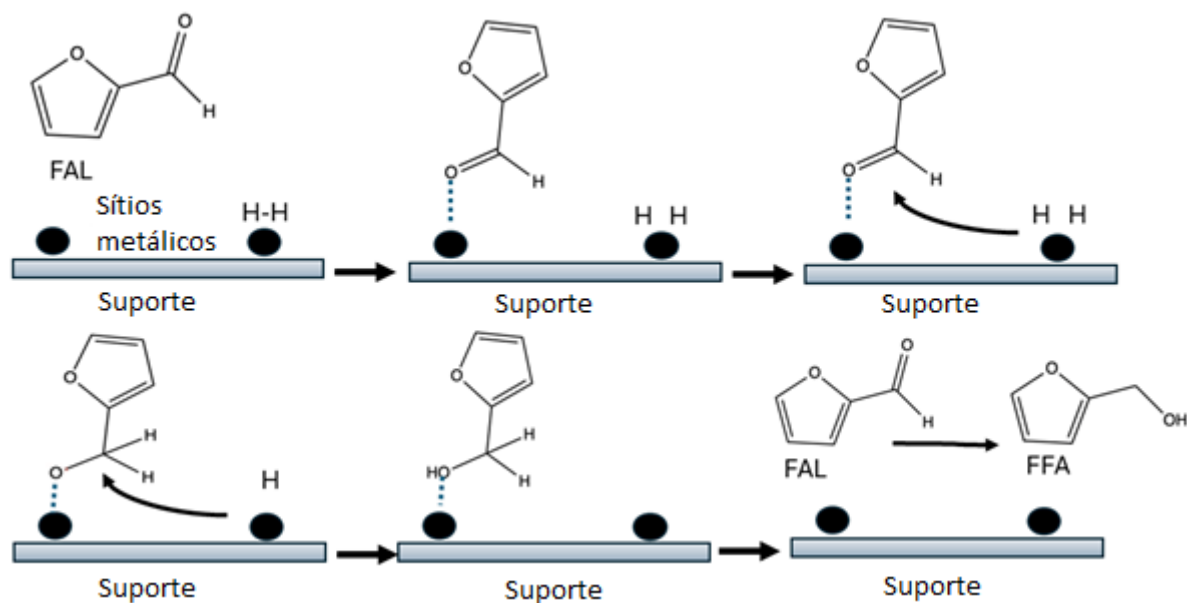
Tabela 13: Comparação do resultado obtido para a hidrogenação do furfural com resultados reportados na literatura

Catalisador	Solvente	T(°C)	P(Bar)	t(h)	Sel. FFA(%)	Conv. FAL (%)	Ref
10%Cu/Cromo silicato	etanol	160	30	12	86	100	Esse trabalho
Cu-Co/H- ZSM-5	isopropanol	200	40	4	40	100	(Srivastava; Jadeja; Parikh, 2018)
Cu/AC	Isopropanol	180	20	5	22	100	(Gong et al., 2018)
2%Pt/SiO ₂	Metanol	50	1	7	90	35	(Taylor et al., 2016)
2%Pt/ZnO ₂	Metanol	50	1	7	60	7	(Taylor et al., 2016)

Fonte: Autoria própria

A comparação apresentada acima indica que o cromo silicato impregnado com cobre e reduzido apresenta eficiência competitiva e relação com outros materiais apresentados na literatura, especificamente para materiais a base de cobre e operando em meio alcoólico. Levando em consideração o procedimento experimental aplicado nesse trabalho, onde a fonte de hidrogênio fornecida é o próprio gás H₂, e a natureza do catalisador utilizado, com sítios metálicos, o provável mecanismo de catálise nesse sistema é o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que consiste nos seguintes passos: Na adsorção do H₂ na superfície do catalisador, mais especificamente sobre uma das espécies metálicas, e então o furfural interage com o sítio metálico do catalisador por meio da ligação C=O, e posteriormente há a quebra da ligação e inserção do hidrogênio na molécula (An; Li, 2022). A figura 51 mostra um exemplo desse modelo de mecanismo.

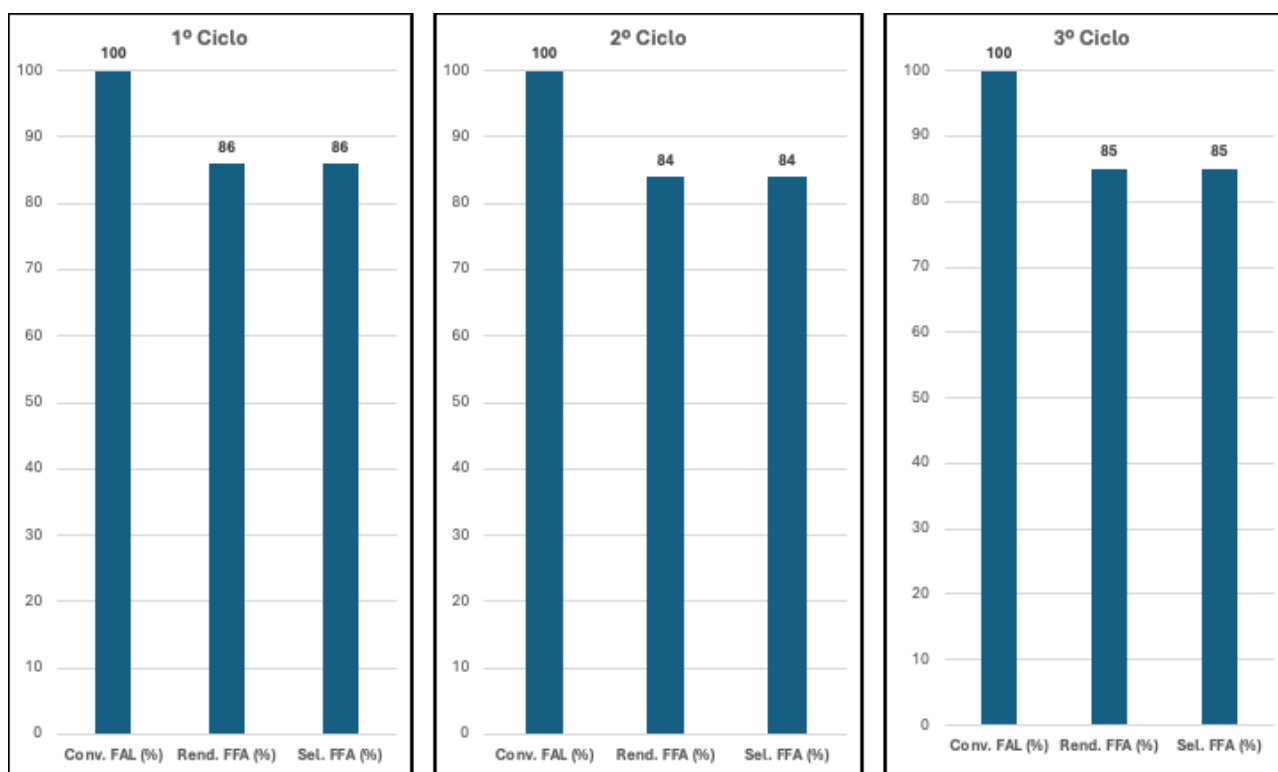
Figura 51: Provável mecanismo de catálise para a hidrogenação do furfural apresentado nesse trabalho



Fonte: Autoria Própria

Foi testado também a propriedade de reuso do cromo silicato impregnado com cobre. O catalisador foi recuperado por filtração, calcinado em 350°C por 3h e após isso foi reduzido novamente. Esse material foi testado em três ciclos. Onde observou-se a manutenção da eficiência do catalisador. Isso indica a capacidade de reuso desse catalisador, fator importante na catálise heterogênea, os dados para esses três ciclos são mostrados na figura 52.

Figura 52: Resultado para o cromo silicato impregnado com cobre e reduzido em três ciclos de reuso para a hidrogenação do furfural

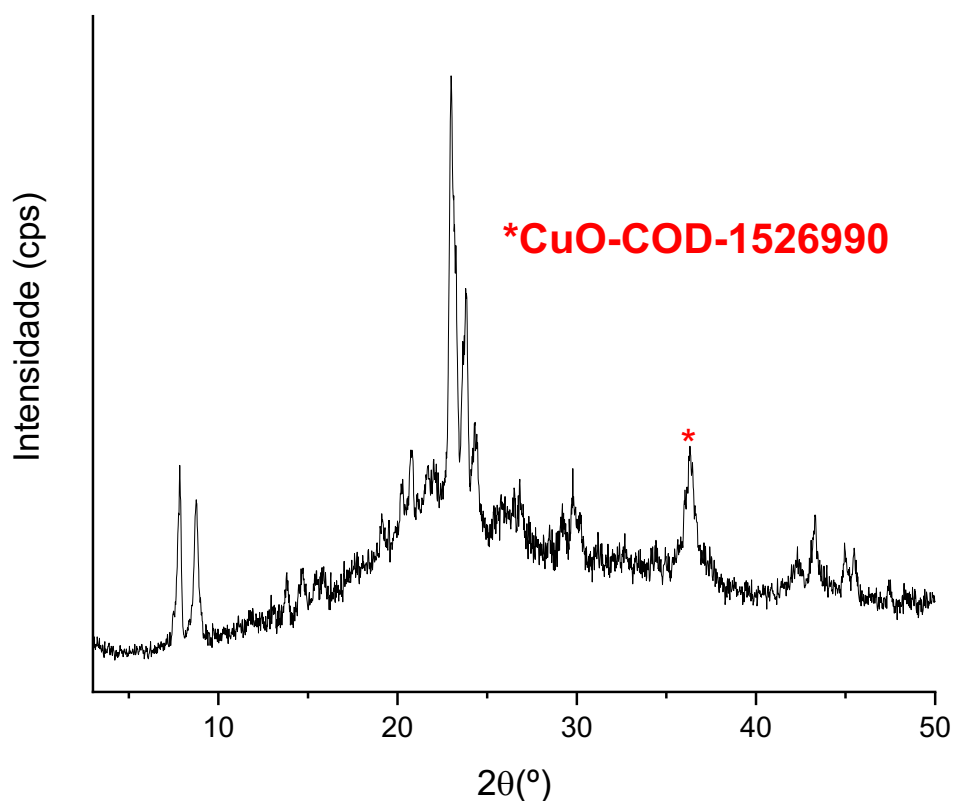


Fonte: Autoria Própria

Uma dentre as razões que podem explicar essa manutenção da eficiência do material é que a temperatura de reação é baixa, 160°C, o que dificulta a sinterização das espécies de Cu presentes no material. Além disso, a presença de espécies de Cr (III) no material, vide resultados de XPS, ajuda na estabilização das espécies de cobre e juntamente com o meio alcoólico onde a reação ocorreu, dificultou a formação de coque e huminas que causam o envenenamento do catalizador (Rao et al., 1997; Twigg; Spencer, 2001).

A fim de entender mudanças no material causadas pelo processo reacional, o catalisador após ser utilizado no primeiro ciclo, foi caracterizado por DRX e XPS nas regiões de Cr 2p_{3/2} e Cu 2p_{3/2}. Para o padrão de DRX para o material, apresentado na figura a seguir (fig. 53), evidencia-se que sua utilização na reação não levou a mudanças estruturais no material, contudo, apenas uma fase referente ao óxido de cobre foi identificada no material, indicando que a reação causou mudanças no estado de oxidação do cobre, oxidando-o de Cu (0) para Cu (II).

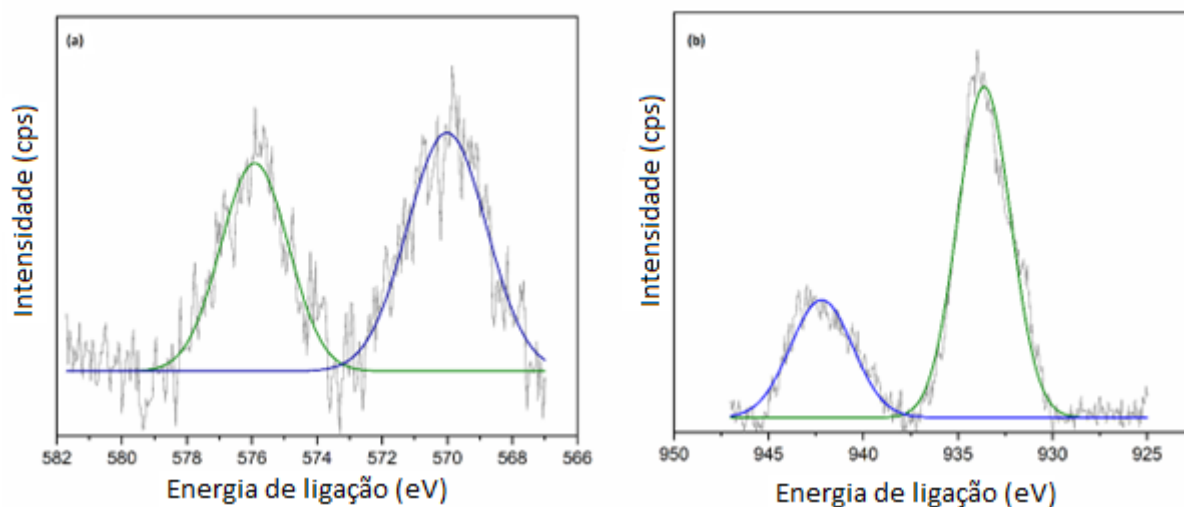
Figura 53: Padrão de DRX para o cromo silicato impregnado com cobre após ser utilizado em um ciclo reacional



Fonte: Autoria própria

A figura 54 mostra os espectros de XPS para o cromo silicato após ser utilizado em um ciclo catalítico. O espectro para a região Cr 2p_{3/2} (fig. 52a) indica que o processo reacional não causou mudanças nas espécies de cromo presentes na superfície do material, apresentando apenas fases de Cr (III) (linha verde) e seu pico satélite (linha azul), em valores de energia de ligação de 570,0eV e 575,9eV respectivamente (Biesinger et al., 2004, 2011). Porém ao compararmos o espectro de XPS na região de Cu 2p_{3/2} (fig.52b), observamos que apenas espécies de Cu (II) foram identificadas na superfície, sendo identificado seu pico em 933,6eV (linha verde) e seu respectivo pico satélite (linha azul) (Frost; And McDowell, 1972; McIntyre; Cook, 1975). Corroborar com os dados de DRX apresentados na figura anterior. Sendo assim, se conclui que o processo reacional leva a uma desativação das espécies metálicas de Cu, porém, sendo recuperáveis após um novo processo de redução. Novamente indicando a redutibilidade desse catalisador.

Figura 54: Espectros de XPS para o cromo silicato impregnado com cobre após ser utilizado em um ciclo reacional. (a) Cr 2p_{3/2} (b) Cu 2p_{3/2}



Fonte: Autoria Própria

Tendo em vista os resultados apresentados nessa seção, indica-se que o cromo silicato produzido durante esse projeto, impregnado com cobre apresenta eficiência competitiva para ação catalítica na reação de hidrogenação do furfural em álcool furfurílico.

4.2.4. Hidrogenação e abertura de anel do álcool furfurílico em pentano-1,5-diol

Na seção anterior, vimos que o cromo silicato impregnado com apresentou resultados promissores para a hidrogenação do furfural em álcool furfurílico. Em uma nova etapa, buscando-se a saturação do álcool furfurílico gerando o álcool tetrahidrofurfurílico, o níquel silicato estudado nesse trabalho foi testado, pois sabe-se que dentre os metais não preciosos utilizados em reações de hidrogenação, o níquel apresenta resultados relevantes em termos de desempenho catalítico (Tan et al., 2021). Sendo assim, o níquel silicato foi então reduzido, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1.7, e então foi aplicado como catalisador na nessa reação de hidrogenação do álcool furfurílico de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.4 desse relatório. A tabela 14 mostra os dados de catálise para o níquel silicato reduzido apresentando a conversão do álcool furfurílico, bem como o rendimento e a seletividade para o álcool tetrahidrofurfurílico.

Tabela 14: Conversão do álcool furfurílico, rendimento e seletividade para o THFA com níquel silicato reduzido como catalisador

Catalisador	Conv. FFA (%)	Rend. THFA(%)	Sel. THFA (%)
Red-10%Ni/Ni_silicato	100	47	47

Fonte: Autoria Própria.

Ressalta-se a conversão do álcool furfurílico bem como uma seletividade próxima de 50% para o THFA, dados semelhantes se encontram na literatura para outros catalisadores a base níquel (Chen et al., 2022b; Parikh; Srivastava; Jadeja, 2019; Sunyol et al., 2021). Além do THFA, esse catalisador também produziu pentano-1,5-diol e pentano-1,2-diol com 12% de rendimento e seletividade para cada um. A tabela 15 mostra a comparação dos resultados obtidos acima com dados presentes na literatura e com um dado obtido para fins de comparação, para uma sílica gel impregnada com níquel. Pois o níquel silicato sintetizado apresenta estrutura bem similar ao quartzo.

Tabela 15: Comparação de catalisadores para a conversão de álcool furfurílico e rendimento e seletividade para o THFA

Catalisador	Conv. FFA (%)	Sel. THFA (%)	Ref.
Níquel silicato	100	47	Esse trabalho
10%Ni/SiO ₂	89	45	Esse trabalho
10%Ni/10%Co/SiC	92	9	(Parikh; Srivastava; Jadeja, 2019)
15%Ni/Montmorilonita	100	40	(Sunyol et al., 2021)
Ir/SiO ₂	2	64	(Nakagawa; Tamura; Tomishige, 2015)
Pd-Ir/SiO ₂	46	99	(Nakagawa; Tamura; Tomishige, 2015)

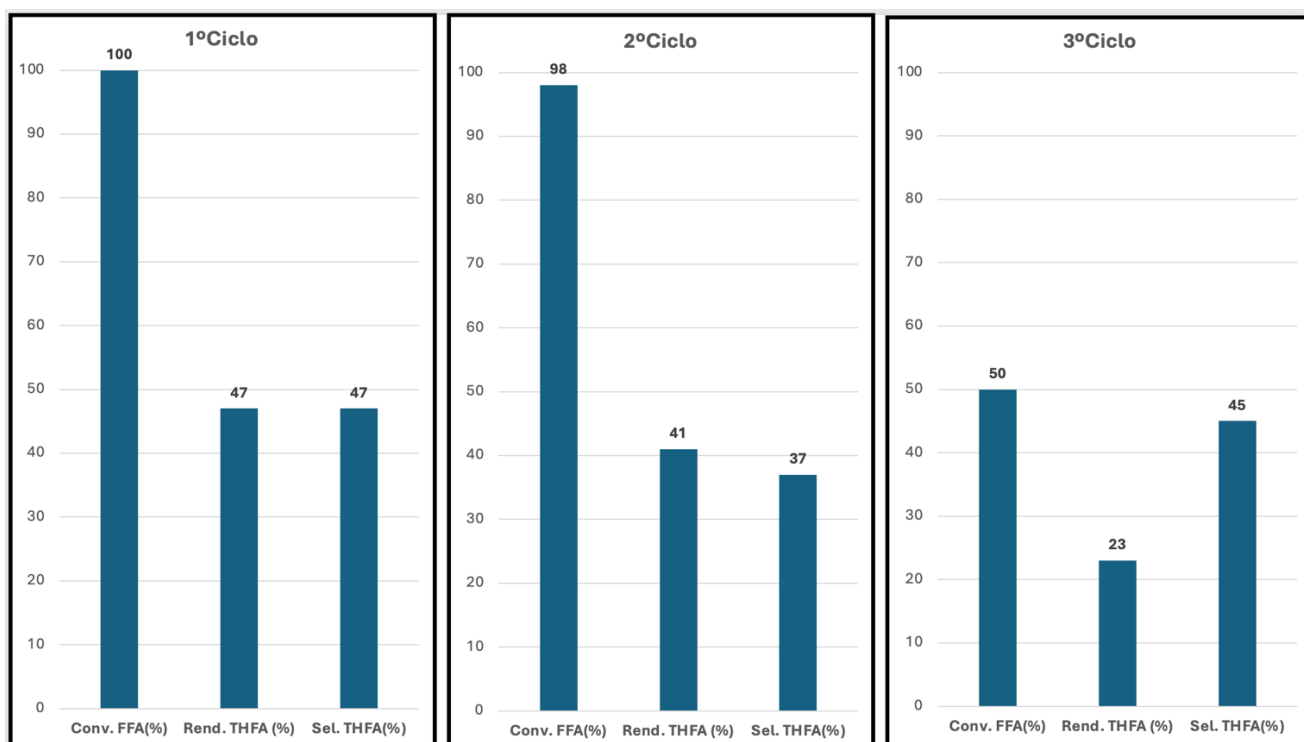
Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados acima indicam que o níquel silicato possui eficiência competitiva para essa reação quando comparado com resultados reportados na literatura. Se apresentando como alternativa para esse procedimento dentre os catalisadores já publicados.

Assim como no caso do cromo silicato, o níquel silicato também foi testado em situações de reuso, com o mesmo procedimento descrito no caso do cromo silicato. Na figura 55 mostra-

se o comparativo entre três ciclos de reuso. Os dados mostram queda de rendimento e de capacidade de conversão em quase 50% quando comparado o terceiro com o primeiro ciclo, indicando que ao contrário do cromo silicato, nesse caso o processo reacional causa envenenamento do catalisador, provavelmente por geração de coque. Indicando que por mais que ele continue ativo, sua eficiência decai de um ciclo para outro.

Figura 55: Comparação entre os dados catalíticos para o níquel silicato na reação de hidrogenação do álcool furfurílico em três ciclos de uso



Fonte: Autoria Própria

Partindo então para a próxima etapa para a produção do pentano-1,5-diol, que consiste na abertura do anel no THFA, por mais que o níquel silicato tenha apresentado valores de rendimento e seletividade para essa molécula, os materiais produzidos durante esse projeto foram todos testados e nenhum deles apresentou resultados significativos para essa reação. Isso se deve pelo fato de que, de acordo com a literatura, essa reação de hidrogenólise do THFA, que consiste em quebrar a ligação C-O presente no anel e em seguida inserir um átomo de hidrogênio a esse oxigênio e formar uma hidroxila, é catalisada eficazmente por um catalisador que possua sítio metálico, com maior eficiência para o Ni e que o suporte tenha características básicas. Fazendo com o que os sítios básicos presentes no suporte interajam com o grupo hidroxila presente no THFA e os sítios metálicos promovam a quebra da ligação C-O

preferencialmente na posição C2-O, aumentando a seletividade pelo pentano-1,5-diol em detrimento do pentano-1,2-diol. (Peng et al., 2024)

Sendo assim, optou-se por se produzir um catalizador utilizando um suporte com características básicas, que nesse caso foi o Y_2O_3 comercial (Sigma-Aldrich – CAS: 1314-36-9) e então incorporar sítios metálicos sobre esse óxido por impregnação úmida incipiente de níquel, na proporção molar de $Ni/Y=5$, pois há na literatura um estudo publicado utilizando material similar, porém produzido por coprecipitação. Então esse material foi reduzido e aplicado como catalizador para a reação de hidrogenólise do THFA de acordo com procedimento descrito na seção 3.3.5 desse documento. A tabela 16 mostra o resultado obtido por esse material sintetizado durante a execução desse projeto e sua comparação com os resultados apresentados por esse estudo com um material semelhante.

Tabela 16: Conversão de THFA, rendimento e seletividade do Pentano-1,5-diol com o Red- Ni/Y_2O_3 como catalisador

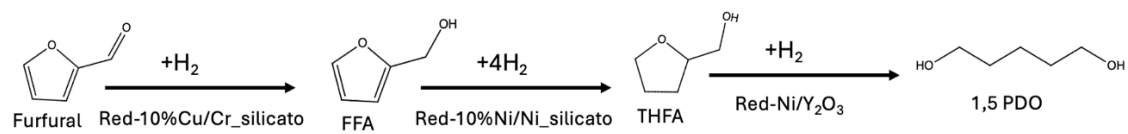
Catalisador	Conv. THFA (%)	Rend. 1,5 PDO	Sel. 1,5 PDO	Ref.
Ni/ Y_2O_3 impregnado	74	38	52	Esse trabalho
Ni/ Y_2O_3 coprecipitado	80	-	90	(Peng et al., 2024)

Fonte: Autoria Própria

Comparando o resultado obtido para esse material quando comparado com o seu similar reportado na literatura, observa-se que o material apresentou resultado similar em relação a conversão do THFA, porém com seletividade consideravelmente menor para o pentano-1,5-diol. Isso se deve a diferença de preparação, onde na coprecipitação, os sítios metálicos tendem a estar mais dispersos no material e com maior acessibilidade do que em materiais impregnados, porém o resultado obtido pelo material impregnado é promissor devido a menor complexidade do processo de síntese.

Tendo em vista os dados apresentados na seção 4.2.3 e 4.2.4 pode-se inferir uma rota para a síntese do pentano-1,5-diol em três passos reacionais que são apresentados na figura 56.

Figura 56: Rota para a produção do 1,5 PDO partindo do furfural



Fonte: Autoria própria

4.2.5. Desidrogenação do HTHP em delta-valerolactona

Por fim, na última aplicação catalítica a qual os materiais foram impregnados com cobre, pois de acordo com a literatura, sítios metálicos são necessários para a reação de desidrogenação, e testados. Somente o estanho silicato apresentou resultado catalítico relevante para essa reação. Pois, devido a acidez dos outros materiais estudados nesse trabalho, a reação ao invés de levar a desidrogenação do HTHP, promovia a desidratação do HTHP, convertendo-o em DHP. Sendo assim a tabela 17 mostra os dados obtidos para o estanho silicato impregnado com cobre, após ser aplicado nesse sistema reacional descrito na seção 3.3.6 desse trabalho.

Tabela 17: Resultados catalíticos para o estanho silicato impregnado com cobre para desidrogenação do HTHP

Catalisador	Conv. HTHP (%)	Rend. DVL (%)	Sel. DVL (%)
Cu/Estanho silicato	15	3,4	46

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos mostram-se interessantes pois não há na literatura muitos trabalhos referentes a desidrogenação do HTHP para produzir delta-valerolactona, e uma seletividade de 46% é algo inédito na literatura para essa reação. Resultado similar foi publicado por Dastidar et al (Dastidar et al., 2025), utilizando sílica gel impregnada com cobre, obtendo-se uma seletividade em torno de 70%, porém com valor de conversão para o HTHP de 10%. Isso indica que o material produzido nesse trabalho se apresenta como catalisador promissor para essa reação.

5. CONCLUSÕES

Após a análise dos dados apresentados nesse documento, pode-se concluir que:

Os experimentos de caracterização indicam a formação de silicatos com metais de transição na sua composição. Para o caso do cromo silicato, os dados de DRX indicam a formação de um material com estrutura similar a zeólitas MFI, os dados de H₂-TPR e XPS indica a presença de espécies de Cr (VI) e Cr (III), os dados de medidas de acidez indicam um material com superfície ácida e os dados de medida das propriedades texturais indicam um material mesoporoso. Para o estanho silicato sintetizado, os dados de DRX indicam a presença de fases cristalinas e lamelares nesse material. As medidas de H₂-TPR indicam a presença de espécies de Sn (IV) e de Sn (II) na superfície do material. Os dados de medidas texturais indicam um material com baixa área específica e pequena porosidade e o estanho silicato apresenta baixíssima acidez. Já para o molibdênio silicato, também se identificou um material com pequena área específica e baixa porosidade. Os dados de DRX para esse material indicam que ele possui estrutura similar ao MoO₃. Os dados de H₂-TPR indicam a presença de espécies de Mo (VI) e Mo (IV) na superfície desse material. Os dados também indicam que esse material apresenta superfície ácida. O níquel silicato sintetizado possui estrutura similar ao quartzo, de acordo com os dados de DRX, porém esse material também foi identificado como mesoporoso, os dados de H₂-TPR indicam que espécies de Ni (II) estão presentes na superfície do material e os dados de acidez, indicam presença de sítios ácidos em sua superfície. Por fim, para o vanádio silicato sintetizado, os dados de DRX indicam que lesse material também possui estrutura similar ou quartzo, mas ao contrário do níquel silicato, esse material apresentou baixa área específica e pequeno volume de poros. E os dados de TPR indicaram a presença de espécies de V (V) na superfície do material. O vanádio silicato também apresenta superfície ácida. Por mais que novos materiais tenham sido produzidos, nenhum material hierarquicamente estruturado foi produzido.

Todos os materiais foram impregnados com espécies metálicas para aprimorar as suas eficiências catalíticas. Os dados apresentados indicam que o processo de impregnação foi bem-sucedido para todos os casos, sendo identificadas espécies, tanto oxidas, quanto metálicas nas superfícies dos materiais. E o processo de impregnação levou de fato a melhoras nos parâmetros catalíticos estudados nesse trabalho.

Tendo em vista os resultados catalíticos obtidos, conclui-se que os materiais são catalisadores promissores para as reações estudadas. O molibdênio silicato apresentou resultado

promissores para a conversão de frutose em 5-HMF, e quando impregnado com ferro, juntamente como vanádio silicato também impregnado com ferro, foram eficientes para a conversão do 5-HMF em ácido levulínico.

O cromo silicato impregnado com cobre apresentou resultados relevantes na hidrogenação do furfural em álcool furfurílico, sendo o principal resultado obtido nesse trabalho. O níquel silicato também apresentou resultado relevante na conversão do álcool furfurílico em álcool tetrahidrofurfurílico. Por sua vez, os materiais sintetizados nesse trabalho não foram eficientes para a conversão do álcool tetrahidrofurfurílico em 1,5 pentanediol. Porém o $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$ produzido a partir da impregnação de níquel no óxido de ítrio comercial se tornou um catalisador interessante para essa reação.

Por fim, o estanho silicato impregnado com cobre apresentou dados relevantes de catálise para a desidrogenação do HTHP em delta-valerolactona. Com isso conclui-se que durante a execução desse trabalho foram produzidos materiais eficientes para conversão de moléculas provenientes de biomassa em produtos de alto valor agregado.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Continuação da caracterização dos materiais por meio de técnicas como XPS, FT-IR com a molécula de piridina como sonda para caracterização dos sítios ácidos, microscopias eletrônicas, tanto de varredura quanto de transmissão.
- Aperfeiçoamento dos dados das ações catalíticas, buscando melhoras nos valores de rendimento, conversão e seletividade.
- Ensaio cinéticos das reações para tentar elucidar os mecanismos de reação para cada uma dessas conversões
- Publicação de artigos científicos dos dados apresentados nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

ALOTHMAN, Zeid A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, dez. 2012.

ALPER, Koray *et al.* Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 9, p. 4390–4414, 25 ago. 2020.

AMJITH, LR; BAVANISH, B. A review on biomass and wind as renewable energy for sustainable environment. **Chemosphere**, v. 293, p. 133579, 1 abr. 2022.

AN, Zhidong; LI, Jiang. Recent advances in the catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 1780–1808, 9 mar. 2022.

ANTAR, Mohammed *et al.* Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110691, 1 abr. 2021.

ANTONETTI, Claudia *et al.* New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. **Catalysts**, v. 6, n. 12, p. 196, dez. 2016.

BABAEI, Zahra *et al.* Cleaner production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose using ultrasonic propagation. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 381–388, 10 out. 2018.

BADWELAN, Mohammed *et al.* Poly(δ -valerolactone)/Poly(ethylene-co-vinylalcohol)/ β -Tricalcium Phosphate Composite as Scaffolds: Preparation, Properties, and In Vitro Amoxicillin Release. **Polymers**, v. 13, n. 1, p. 46, jan. 2021.

BARNETT, Kevin J.; MCCLELLAND, Daniel J.; HUBER, George W. Autocatalytic Hydration of Dihydropyran to 1,5-Pentanediol Precursors via in situ Formation of Liquid- and Solid-Phase Acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 11, p. 10223–10230, 6 nov. 2017.

BAZOTI, Suzana F. *et al.* Recent advances, perspectives and challenges on levulinic acid production from residual biomass. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. n/a, n. n/a, 2023.

BIESINGER, M. C. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 12, p. 1550–1563, 2004.

BIESINGER, Mark C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2717–2730, 15 jan. 2011.

BISPO, Carlos. **Biotecnologia Industrial: O que é a biomassa lignocelulósica? Biotecnologia Industrial**, 21 jun. 2016. Disponível em: <https://biotecnologiaindustrialufpb.blogspot.com/2016/06/o-que-e-biomassa-lignocelulosica.html>. Acesso em: 23 jun. 2025

BRANDÃO, Paula *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of vanadium-containing ETS-10. *In: Studies in Surface Science and Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 2002. v. 142 p. 327–334.

BRENTZEL, Zachary J. *et al.* Chemicals from Biomass: Combining Ring-Opening Tautomerization and Hydrogenation Reactions to Produce 1,5-Pentanediol from Furfural. **ChemSusChem**, v. 10, n. 7, p. 1351–1355, 2017.

BUDHI, Sridhar *et al.* Molybdenum incorporated mesoporous silica catalyst for production of biofuels and value-added chemicals via catalytic fast pyrolysis. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 3035–3046, 12 maio 2015.

CHANDRA BEHERA, Gobinda; M. PARIDA, K. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural: a significant biomass conversion over tin-promoted vanadium phosphate (Sn–VPO) catalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 12, p. 3278–3285, 2013.

CHAPUS, T. *et al.* Synthesis and characterization of a chromium silicalite-1. **Zeolites**, v. 14, n. 5, p. 349–355, 1 jun. 1994.

CHEN, Li-Hua *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17381, 2012.

CHEN, Season S. *et al.* Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 246–273, 15 nov. 2017.

CHEN, Shuo *et al.* Micro-/mesopores confined ultrasmall Cu nanoparticles in SBA-15 as a highly efficient and robust catalyst for furfural hydrogenation to furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 633, p. 118527, 5 mar. 2022a.

CHEN, Xiao *et al.* Structure Evolution of Ni–Cu Bimetallic Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides for Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 35, p. 12953–12965, 7 set. 2022b.

CHIOSSO, María Eugenia *et al.* Metal-Doped HZSM-5 Zeolite Catalysts for Catalytic Cracking of Raw Bio-Oil: Exploring Activity toward Value-Added Products. **Catalysts**, v. 13, n. 8, p. 1198, ago. 2023.

CONTRO, Janine *et al.* Synthesis of ETS-10-like vanadosilicates using 2,6-dimethylpiperidinium cation derivatives as organic templates. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 112, p. 107724, fev. 2020.

CORCORAN, Edward W.; VAUGHAN, David E. W. Hydrothermal synthesis of mixed octahedral-tetrahedral oxides: Synthesis and characterization of sodium stannosilicates. **Solid State Ionics**, v. 32–33, p. 423–429, 1 fev. 1989.

COTTON, F. Albert *et al.* **Advanced Inorganic Chemistry**. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 1999.

CUI, Mei *et al.* Integrating chromium-based ceramic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. **Renewable Energy**, v. 125, p. 327–333, 1 set. 2018.

DA SILVA, Dana *et al.* Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. **Chemical Engineering Journal**, Smart nanomaterials and nanostructures for diagnostic and therapy. v. 340, p. 9–14, 15 maio 2018a.

DA SILVA, Danilo Antonio *et al.* Metallo-stannosilicate heterogeneous catalyst for biodiesel production using edible, non-edible and waste oils as feedstock. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5488–5497, ago. 2018b.

DAI, Jinhang *et al.* Sulfonated polyaniline as a solid organocatalyst for dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural. **Green Chemistry**, v. 19, n. 8, p. 1932–1939, 2017.

DASTIDAR, Raka G. *et al.* Catalytic production of δ -valerolactone (DVL) from biobased 2-hydroxytetrahydropyran (HTHP) – Combined experimental and modeling study. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 360, p. 124519, 1 jan. 2025.

Database of Zeolite Structures. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 19 jun. 2022.

DAVIS, Mark E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813–821, jun. 2002.

DE VASCONCELLOS, Adriano *et al.* Potential new biocatalysts for biofuel production: The fungal lipases of *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizomucor miehei* immobilized on zeolitic supports ion exchanged with transition metals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 166–180, 15 set. 2015.

DE VASCONCELLOS, Adriano *et al.* Biocatalysts based on nanozeolite-enzyme complexes: Effects of alkoxysilane surface functionalization and biofuel production using microalgae lipids feedstock. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 165, p. 150–157, maio 2018.

DONK, Sander van *et al.* Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 45, n. 2, p. 297–319, 8 jan. 2003.

DOU, Youwei *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural production from dehydration of fructose catalyzed by Aquivion@silica solid acid. **Fuel**, v. 214, p. 45–54, 15 fev. 2018.

DU, Hong *et al.* Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 221–231, 1 out. 2019.

DUAN, Lian *et al.* Efficient and continuous furfural hydrogenation to furfuryl alcohol in a micropacked bed reactor. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 7, p. 1719–1728, 27 jun. 2023.

DYER, Alan; JAFAR, Jalal J. Novel stannosilicates. Part 1. Synthesis and characterisation. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 11, p. 3239–3242, 1 jan. 1990.

DYER, Alan; JAFAR, Jalal J. Novel stannosilicates. Part 2. Cation-exchange studies. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 10, p. 2639–2642, 1 jan. 1991.

DZWIGAJ, Stanislaw; SHISHIDO, Tetsuya. State of Chromium in CrSiBEA Zeolite Prepared by the Two-Step Postsynthesis Method: XRD, FTIR, UV–Vis, EPR, TPR, and XAS Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 15, p. 5803–5809, 1 abr. 2008.

EVANS, Howard T., Jr. The crystal structures of cavansite and pentagonite 1. **American Mineralogist**, v. 58, n. 5–6, p. 412–424, 1 jun. 1973.

FROST, D. C.; Ishitani, A.; AND MCDOWELL, C. A. X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds. **Molecular Physics**, v. 24, n. 4, p. 861–877, 1 out. 1972.

G. DASTIDAR, Raka *et al.* Catalytic production of tetrahydropyran (THP): a biomass-derived, economically competitive solvent with demonstrated use in plastic dissolution. **Green Chemistry**, v. 24, n. 23, p. 9101–9113, 2022.

GÉRARDY, Romaric *et al.* Continuous Flow Upgrading of Selected C2–C6 Platform Chemicals Derived from Biomass. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 15, p. 7219–7347, 12 ago. 2020.

GIRISUTA, Buana. **Levulinic acid from lignocellulosic biomass**. S.l.: s.n.], 2007.

GONG, Wanbing *et al.* Transfer-hydrogenation of furfural and levulinic acid over supported copper catalyst. **Fuel**, v. 231, p. 165–171, 1 nov. 2018.

GROEN, Johan C.; PEFFER, Louk A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 60, n. 1, p. 1–17, 19 jun. 2003.

GUAN, Jing *et al.* DFT Studies of the Selective C–O Hydrogenolysis and Ring-Opening of Biomass-Derived Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Rh(111) surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 34, p. 19124–19134, 1 set. 2016.

GUO, Bin *et al.* Nature of vanadium species on vanadium silicalite-1 zeolite and their stability in hydroxylation reaction of benzene to phenol. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 6, p. 1060–1067, 2011.

HERBST, Annika; JANIÁK, Christoph. Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 7958–7967, 2016.

HU, Jing *et al.* Enhanced catalytic performance for methane dehydro-aromatization on Mo/HMCM-49 prepared with citric acid. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 45, p. e202303226, 2023.

HU, Lei *et al.* Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 230–257, jul. 2017.

HUA, Zi Le; ZHOU, Jian; SHI, Jian Lin. Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances. **Chemical Communications**, v. 47, n. 38, p. 10536, 2011.

IOELOVICH, Michael. Recent findings and the energetic potential of plant biomass as a renewable source of biofuels—a review. **Bioresources**, v. 10, n. 1, p. 1879–1914, 2015.

ISMAIL, Mariam N. *et al.* First unseeded hydrothermal synthesis of microporous vanadosilicate AM-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 454–459, abr. 2009.

JANAS, Janusz *et al.* **Influence of the Content and Environment of Chromium in CrSiBEA Zeolites on the Oxidative Dehydrogenation of Propane**. research-article. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp809733s>. Acesso em: 26 ago. 2024.

JANISZEWSKA, E. *et al.* Synthesis and properties of stannosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1, p. 423–430, 1 jan. 2009.

JIA, L. Y. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics. **Green Chemistry**, v. 19, n. 22, p. 5442–5459, 13 nov. 2017.

KADJA, Grandprix T. M. *et al.* Mesoporogen-free synthesis of hierarchically porous ZSM-5 below 100 °C. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 344–352, 15 maio 2016.

KADJA, Grandprix T. M. *et al.* The effect of structural properties of natural silica precursors in the mesopore-free synthesis of hierarchical ZSM-5 below 100°C. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 2, p. 443–452, 1 fev. 2017.

KANERVO, J. M. *et al.* Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 171–180, 28 fev. 2003.

KANTARELIS, E.; YANG, W.; BLASIAK, W. Effects of Silica-Supported Nickel and Vanadium on Liquid Products of Catalytic Steam Pyrolysis of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 1, p. 591–599, 16 jan. 2014.

KERSTENS, Dorien *et al.* State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. **Advanced Materials**, v. 32, n. 44, p. 2004690, 2020.

KHAN, Wasim *et al.* Incorporating Hierarchy into Conventional Zeolites for Catalytic Biomass Conversions: A Review. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 127, fev. 2019.

KHATAMIAN, M.; SAKET OSKOUI, M.; DARBANDI, M. Synthesis and characterization of aluminium-free ZSM-5 type chromosilicates in different alkaline systems and investigation of their pore structures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 50–61, 1 dez. 2013.

KIM, Beom-Sik *et al.* Ex situ catalytic upgrading of lignocellulosic biomass components over vanadium contained H-MCM-41 catalysts. **Catalysis Today**, Selected Papers from the 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2015, Busan, Korea. v. 265, p. 184–191, 1 maio 2016.

KUCHEROV, A. V. *et al.* The status of chromium in aluminum-free chromosilicate with the ZSM-5 structure. **Zeolites**, v. 15, n. 5, p. 431–438, 1 jun. 1995.

KWEON, Sungjoon *et al.* Nickel silicate beta zeolite prepared by interzeolite transformation: A highly active and stable catalyst for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133364, 1 mar. 2022.

LE DEVEDEC, Frantz *et al.* Factors Controlling Drug Release in Cross-linked Poly(valerolactone) Based Matrices. **Molecular Pharmaceutics**, v. 15, n. 4, p. 1565–1577, 2 abr. 2018.

LI, Kaixin *et al.* One-Pot Transformation of Cellobiose to Formic Acid and Levulinic Acid over Ionic-Liquid-based Polyoxometalate Hybrids. **ChemSusChem**, v. 7, n. 9, p. 2670–2677, 2014.

LI, Ling *et al.* Gas-phase dehydration of tetrahydrofurfuryl alcohol to dihydropyran over γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 62–70, 15 maio 2019.

LI, Xiangcheng *et al.* Postsynthesis of Delaminated MWW-Type Stannosilicate as a Robust Catalyst for Sugar Conversion to Methyl Lactate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 22, p. 8027–8034, 9 jun. 2021.

LI, Xin-Lei *et al.* Dual Recycling of Depolymerization Catalyst and Biodegradable Polyester that Markedly Outperforms Polyolefins. **Angewandte Chemie**, v. 135, n. 26, p. e202303791, 2023a.

LI, Xin-Lei *et al.* A circular polyester platform based on simple gem-disubstituted valerolactones. **Nature Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 278–285, fev. 2023b.

LI, Yi; LI, Lin; YU, Jihong. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**, v. 3, n. 6, p. 928–949, 14 dez. 2017.

LI, Yi; YU, Jihong. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7268–7316, 23 jul. 2014.

LIN, Z. *et al.* Synthesis and structure of a novel microporous framework stannosilicate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1353–1356, 1 jan. 2000.

LIN, Z.; ROCHA, J. 05-P-13 - Novel microporous framework stannosilicates. *In*: GALARNEAU, A. *et al.* (Orgs.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century. [S.l.]: Elsevier, 2001. v. 135 p. 246.

LIN, Zhi; FERREIRA, Artur; ROCHA, João. Synthesis and structural characterization of novel tin and titanium potassium silicates K₄M₂Si₆O₁₈. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 175, n. 2, p. 258–263, 1 nov. 2003.

LIU, Bing *et al.* Effective conversion of carbohydrates into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-incorporated mesoporous zirconium phosphate. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 781–786, 15 dez. 2015.

LIU, Jiangyong *et al.* Hierarchical hollow nickel silicate microflowers for selective oxidation of styrene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 553, p. 606–612, 1 out. 2019.

LOUIS, Catherine; TATIBOUËT, Jean-Michel; CHE, Michel. Catalytic properties of silica-supported molybdenum catalysts in methanol oxidation: The influence of molybdenum dispersion. **Journal of Catalysis**, v. 109, n. 2, p. 354–366, 1 fev. 1988.

LUIZON FILHO, Roberto A. *et al.* Synthesis and characterization of chromium silicate catalyst and its application in the gas phase glycerol transformation into acetaldehyde. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 112, p. 107710, fev. 2020.

MAHONEY, Luther *et al.* Exploration of the role of anions in the synthesis of Cr containing mesoporous materials at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 211–225, 1 abr. 2013.

MALLESAM, Baithy *et al.* Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. **ACS Omega**, v. 3, n. 12, p. 16839–16849, 31 dez. 2018.

MARDIANA, St *et al.* Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review. **Fuel**, v. 309, p. 122119, 1 fev. 2022.

MASOUDIAN, Seyed Kamal; SADIGHI, Sepehr; ABBASI, Ali. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 54–60, 19 jun. 2013.

MCINTYRE, N. S.; COOK, M. G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 13, p. 2208–2213, 1 nov. 1975.

MILLINI, Roberto *et al.* Synthesis, characterization and crystal structure of EMS-2 – a novel microporous stannosilicate. **Microporous and Mesoporous Materials**, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2006. v. 101, n. 1, p. 43–49, 19 abr. 2007.

MINTOVA, Svetlana; JABER, Maguy; VALTCHEV, Valentin. Nanosized microporous crystals: emerging applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7207–7233, 2015.

M. LARI, G. *et al.* Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1249–1260, 2016.

NAKAGAWA, Yoshinao; TAMURA, Masazumi; TOMISHIGE, Keiichi. Catalytic Conversions of Furfural to Pentanediols. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 19, n. 4, p. 249–256, 1 dez. 2015.

NUNES, L. J. R.; CAUSER, T. P.; CIOLKOSZ, D. Biomass for energy: A review on supply chain management models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109658, 1 mar. 2020.

PARIKH, Jigisha; SRIVASTAVA, Sanjay; JADEJA, Girijsinh C. Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol Using Supported Nickel–Cobalt Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 35, p. 16138–16152, 4 set. 2019.

PATEL, Madhumita; ZHANG, Xiaolei; KUMAR, Amit. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486–1499, jan. 2016.

PAULA, Alex S. *et al.* Hydrothermal syntheses of ETS-10 like vanadosilicates using chiral organic molecules. Part I. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 30–46, jan. 2012.

PAULA, Alex Silva *et al.* One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151–160, set. 2016.

PAULA, Alex Silva [UNESP. Sínteses e caracterizações de materiais microporosos com estrutura cristalográfica mista e suas aplicações como catalisadores em reações de conversão de biomassa em produtos de química fina. **Aleph**, p. 186 f. : il. color., tabs., 5 ago. 2015.

PENG, Jiebang *et al.* Selective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Ni/Y₂O₃ Catalyst to Produce 1,5-Pentanediol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 63, n. 18, p. 8044–8053, 8 maio 2024.

PEREGO, Carlo; MILLINI, Roberto. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3956–3976, 2013.

PEREZ, Rafael F.; FRAGA, Marco A. Hemicellulose-derived chemicals: one-step production of furfuryl alcohol from xylose. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3942–3950, 2014.

PHILLIPS, Diana C. *et al.* Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Properties of Silica-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 2, p. 266–273, 25 abr. 2002.

PORTILLO PEREZ, Guillermo; MUKHERJEE, Agneev; DUMONT, Marie-Josée. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 1–34, 25 fev. 2019.

PRATAMA, Arnia Putri; RAHAYU, Dyah Utami Cahyaning; KRISNANDI, Yuni Krisyuningsih. Levulinic Acid Production from Delignified Rice Husk Waste over Manganese Catalysts: Heterogeneous Versus Homogeneous. **Catalysts**, v. 10, n. 3, p. 327, mar. 2020.

PUTRI, Qodria Utami *et al.* Production of levulinic acid from glucose using nickel phosphate-silica catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 136, n. 1, p. 287–309, 1 fev. 2023.

QI, Man *et al.* Base-Free, Vanadium-Catalyzed Conversion of Chitin into Acetic Acid under Low Oxygen Pressure. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 50, p. 18661–18670, 21 dez. 2020.

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

RADOOR, Sabarish *et al.* Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using PDADMAC Modified ZSM-5 Zeolite as a Novel Adsorbent. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 10, p. 3185–3198, 1 out. 2021.

RAMLI, Nur Aainaa Syahirah; AMIN, Nor Aishah Saidina. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 487–498, 1 fev. 2015.

RAMLI, Nur Aainaa Syahirah; AMIN, Nor Aishah Saidina. Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 150–159, jan. 2016.

RAO, P. R. Hari Prasad *et al.* Synthesis and characterization of a crystalline vanadium silicate with MEL structure. **Zeolites**, v. 13, n. 8, p. 663–670, 1 nov. 1993.

RAO, R. *et al.* Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 171, n. 2, p. 406–419, 15 out. 1997.

RAO, Sanjeev M. *et al.* Surface barriers as dominant mechanism to transport limitations in hierarchically structured catalysts – Application to the zeolite-catalyzed alkylation of benzene with ethylene. **Chemical Engineering Journal**, v. 329, p. 45–55, dez. 2017.

REDDY, J. Sudhakar; SAYARI, A. Oxidation of primary amines over vanadium silicalite molecular sieve, VS-1. **Catalysis Letters**, v. 28, n. 2, p. 263–267, 1 jun. 1994.

RINALDI, R.; PLUTH, J. J.; SMITH, J. V. Crystal structure of cavansite dehydrated at 220°C. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1598–1602, 15 jun. 1975.

ROCHA, J. Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 57, n. 1, p. 173–201, 1 jan. 2005.

ROCHA, João *et al.* The First Large-Pore Vanadosilicate Framework Containing Hexacoordinated Vanadium. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 1–2, p. 100–102, 1997.

ROCHA, Joao; ANDERSON, Michael W. Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 18, 2000.

ROUQUEROL, Jean *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. [S.l.]: Academic Press, 2013.

SELVARAJ, M. *et al.* Highly active mesoporous chromium silicate catalysts in side-chain oxidation of alkylaromatics. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 46, p. 14204–14210, 2012.

SHI, Chunyan *et al.* Using Sub/Supercritical CO₂ as “Phase Separation Switch” for the Efficient Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose in an Ionic Liquid/Organic Biphasic System. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 2, p. 557–563, 1 fev. 2016.

SILVA, Danilo Antonio da [UNESP. Síntese, caracterização e aplicação de estanho-silicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis. 23 jun. 2016.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985.

SINGH, Bhawan; KUMAR SINHA, Anil. Synthesis of hierarchical mesoporous vanadium silicate-1 zeolite catalysts for styrene epoxidation with organic hydroperoxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 6, p. 1930–1939, 2014.

SINGH, Sharanjit *et al.* Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. **Applied Catalysis A: General**, v. 559, p. 57–74, jun. 2018.

SITTHISA, Surapas *et al.* Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 277, n. 1, p. 1–13, 3 jan. 2011.

SRIVASTAVA, Sanjay; JADEJA, G. C.; PARIKH, Jigisha. Copper-cobalt catalyzed liquid phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran: An optimization, kinetics and reaction mechanism study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 313–324, 1 abr. 2018.

SUNYOL, C. *et al.* Catalytic hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol using competitive nickel catalysts supported on mesoporous clays. **Applied Catalysis A: General**, v. 611, p. 117903, 5 fev. 2021.

TAN, Jing-jing *et al.* Recent advances in the selective hydrogenation of furfural and its derivatives to pentanediol. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, n. 6, p. 780–790, 1 jun. 2021.

TAO, Yousheng *et al.* Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 896–910, 1 mar. 2006.

TAYLOR, Martin J. *et al.* Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 580–585, 1 jan. 2016.

TEKIN, Kubilay; KARAGÖZ, Selhan; BEKTAŞ, Sema. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 673–687, dez. 2014.

TIELENS, Frederik *et al.* Chromium sites in zeolite framework: Chromyl or chromium hydroxyl groups? **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 159, p. 66–73, 1 set. 2012.

TOSI, Irene *et al.* Exploring the Synthesis of Mesoporous Stannosilicates as Catalysts for the Conversion of Mono- and Oligosaccharides into Methyl Lactate. **Topics in Catalysis**, v. 62, n. 7, p. 628–638, 1 ago. 2019.

TWIGG, Martyn V.; SPENCER, Michael S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, Catalyst Deactivation. v. 212, n. 1, p. 161–174, 30 abr. 2001.

VALLA, Ioulia. **Turning Waste into Energy | Valla Lab: Advanced Fuels using Modified Zeolites.** , 21 maio 2014. Disponível em: <https://juliavalla.research.uconn.edu/turning-waste-into-energy/>. Acesso em: 20 jun. 2022

VAN PUTTEN, Robert-Jan *et al.* Dehydration of Different Ketoses and Aldoses to 5-Hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1681–1687, 2013.

VASANTHAKUMAR, Punitharaj *et al.* Iron and chromium MOFs as sustainable catalysts for transfer hydrogenation of carbonyl compounds and biomass conversions. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 8223–8231, 2020.

VIEIRA DOS SANTOS, B. R. *et al.* Preparation and characterization of Pt-dealuminated Y zeolite by TG/DTA and TPR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 1, p. 391–399, 1 jan. 2015.

WANG, Hua *et al.* Efficient Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose on Mesoporous HZSM-5 Supported Ru Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 10, p. 623–632, 1 ago. 2015a.

WANG, Xiqu; LIU, Lumei; JACOBSON, Allan J. The Novel Open-Framework Vanadium Silicates K₂(VO)(Si₄O₁₀)·H₂O (VSH-1) and Cs₂(VO)(Si₆O₁₄)·3 H₂O (VSH-2). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2174–2176, 2001.

WANG, Xiqu; LIU, Lumei; JACOBSON, Allan J. Open-Framework and Microporous Vanadium Silicates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 26, p. 7812–7820, jul. 2002.

WANG, Yanfang *et al.* Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by chromium(iii) Schiff base complexes and acidic ionic liquids immobilized on mesoporous silica. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, p. 60736–60744, 2015b.

WANG, Yantao *et al.* Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural. **Catalysts**, v. 9, n. 10, p. 796, out. 2019.

World Bank Open Data. Disponível em: <https://data.worldbank.org>. Acesso em: 23 jun. 2023.

World Energy Outlook 2022 – Analysis. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>. Acesso em: 26 jun. 2023.

WU, Yibo *et al.* Synthesis and Characterization of X–MOF/AC (X=tin or copper) Catalysts for the Acetylene Hydrochlorination. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 32, p. 9403–9409, 2019.

XIANG, Mei *et al.* Improved Activity for Cellulose Conversion to Levulinic Acid through Hierarchization of ETS-10 Zeolite. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 7, p. 5800–5809, 3 jul. 2017.

XIAO, Feng-Shou *et al.* Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymers. **Angewandte Chemie**, v. 118, n. 19, p. 3162–3165, 2006.

YA'AINI, Nazlina; AMIN, Nor Aishah Saidina; ASMADI, Mohd. Optimization of levulinic acid from lignocellulosic biomass using a new hybrid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 58–65, 1 jul. 2012.

YA'AINI, Nazlina; AMIN, Nor Aishah Saidina; ENDUD, Salasiah. Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 171, p. 14–23, 1 maio 2013.

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

YILMAZ, Sebnem; SELIM, Hasan. A review on the methods for biomass to energy conversion systems design. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 420–430, set. 2013.

ZHANG, Daixuan *et al.* Tissue-Adaptive Materials with Independently Regulated Modulus and Transition Temperature. **Advanced Materials**, v. 32, n. 50, p. 2005314, 2020.

ZHAO, Jun *et al.* Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. **Catalysis Today**, Catalysis promoting the development of chemical industry: A special issue dedicated to Tianjin University's 120th anniversary. v. 264, p. 123–130, 15 abr. 2016.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	Vinicius Litrenta Medeiros 08/11/1995
Nacionalidade	brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Medeiros, Vinicius Litrenta; Litrenta Medeiros, Vinicius Medeiros, V.L.; Litrenta Medeiros, V.
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/4437910554462415
ORCID	https://orcid.org/0000-0002-1216-5705
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2020/2025	Doutorado em Ciências Biomoleculares e Farmacológicas Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2018/2020	Mestrado em Biofísica Molecular Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2014/2017	Bacharelado em Física Biológica Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos:

DE ARAUJO, LEANDRO GOULART ; **MEDEIROS, VINICIUS LITRENTA** ; GUARNIERI, GUILHERME DE PAULA ; DA SILVA, DANILO ANTONIO ; WATANABE, TAMIRES ; MARUMO, JÚLIO TAKEHIRO ; NERY, JOSÉ GERALDO . An adsorption agent based on chitosan-zeolite composite: environmental and radioactive liquid waste remediation. Environmental Science: Advances, v. 2, p. 484-494, 2023.

DA SILVA, DANILO ANTONIO ; GREISER, SEBASTIAN ; CONTRO, JANINE ; **MEDEIROS, VINICIUS LITRENTA** ; NERY, JOSÉ GERALDO ; JAEGER, CHRISTIAN . ¹H, ²⁹Si and ¹¹⁹Sn double and triple resonance NMR spectroscopy of the small-pore framework sodium stannosilicate Na₂SnSi₃O₉·2H₂O. SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, v. 107, p. 101661, 2020.

LITRENTA MEDEIROS, VINICIUS; DE ARAUJO, LEANDRO GOULART ; RUBINHO RATERO, DAVI ; SILVA PAULA, ALEX ; FERREIRA MOLINA, EDUARDO ; JAEGER, CHRISTIAN ; MARUMO, JÚLIO TAKEHIRO ; NERY, JOSÉ GERALDO . Synthesis and physicochemical characterization of a novel adsorbent based on yttrium silicate: A potential material for removal of lead and cadmium from aqueous media. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, v. 8, p. 103922, 2020

CONTRO, JANINE ; PAULA, ALEX S. ; **LITRENTA MEDEIROS, VINICIUS** ; RODRIGUES, ARIANO D. ; PACHECO, CARLOS ; NERY, JOSÉ G. Synthesis of ETS-10-like vanadosilicates using 2,6-dimethylpiperidinium cation derivatives as organic templates. INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, v. 112C, p. 107724, 2019.

Resumos publicados em anais de congressos:

CANCELLA, E. P. ; MORAES, F. R. ; **MEDEIROS, V. L.** ; NERY, J. G. ; GUARNIERI, G.P. ; SANTISTEBAN, O. A. N. . Synthesis and characterization of new bismuth silicates materials by hydrothermal and microwave assisted method,. In: XX Brazil MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu. XX Brazil MRS Meeting, 2022.

MEDEIROS, V. L.; CANCELLA, E. P. ; GUARNIERI, G.P. ; SANTISTEBAN, O. A. N. ; GIORGI FILHO, R. ; NERY, J. G. . Synthesis and characterization of mesoporous OPT materials. In: XX Brazil MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu. XX Brazil MRS Meeting, 2022.

MEDEIROS, V. L.; NERY, J. G. . Metasilicates-chitosan composites for environmental remediation. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú. XVIII Brazil MRS Meeting, 2019.

GUARNIERI, G.P. ; **MEDEIROS, V. L.** ; ALMEIDA, S.T. ; VASCONCELLOS, A. ; PAULA, A. S. ; ARANDA, D.A. ; NERY, J. G. . Potential new biocatalysts for biofuel production: The fungal lipases of *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizomucor miehei* immobilized on nanozeolitic supports ion exchanged with lanthanide cations.. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú. XVIII Brazil MRS Meeting, 2019.

NERY, J. G. ; RATERO, D. R. ; SILVA, D. A. ; MARUMO, J. T. ; ARAUJO, L. G. ; **MEDEIROS, V. L.** . Hydrothermal and assisted microwaved syntheses of Stanno and Yttrium metallosilicates as heterogeneous catalyst for biodiesel and environmental remediation.. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú. XVIII Brazil MRS Meeting, 2019.

NERY, J. G. ; AMARANTE, R. P. ; **MEDEIROS, V. L.** ; Laurenti, J.B. . Evaluation of Hemostatic Potential of Novel Absorbable Hemostatic Sponges Based on Chitosan and Pectin Natural Polymers by Thromboelastography. In: The 83 Annual Meeting of The Israel Chemical Society, 2018, Tel Aviv. The 83 Annual Meeting of The Israel Chemical Society, 2018.

NERY, J. G. ; Laurenti, J.B. ; SILVA, E. B. ; **MEDEIROS, V. L.** ; AMARANTE, R. P. ; ALMEIDA, M. T. G. . Novel Hemostatic Agents Based on Nanometric Zeolites for Treatment of Traumatic Hemorrhage: Thromboelastographic (TEG) and Antimicrobial Studies. In: The 83 Annual Meeting of The Israel Chemical Society, 2018, Tel Aviv. The 83 Annual Meeting of The Israel Chemical Society, 2018.

MEDEIROS, V. L.; Zazeri, G. ; POVINELLI, A. P. R. ; Laurenti, J.B. ; NERY, J. G. . Synthesis of zeolite NaX microwave radiation and topographic analysis by Atomic Force Microscopy (AFM). In: Encontro de Física 2016, 2016, Natal. Congresso da Matéria Condensada, 2016.

SILVA, D. A. ; Zazeri, G. ; POVINELLI, A. P. R. ; Laurenti, J.B. ; CONTRO, J. ; RATERO, D. R. ; **MEDEIROS, V. L.** ; NERY, J. G. . Multinuclear Solid-State Magic Angle Magnetic Resonance (MAS NMR) applied to structural characterization of heterogeneous catalysts based on tin-silicates. In: Encontro de Física 2016, 2016, Natal. Congresso da Matéria Condensada, 2016.

Zazeri, G. ; POVINELLI, A. P. R. ; Laurenti, J.B. ; PAULA, A. S. ; **MEDEIROS, V. L.** ; SILVA, D. A. ; RATERO, D. R. ; NERY, J. G. . Synthesis of zeolitic materials using microwave radiation and their applications as hemostatic coagulation agents. In: Encontro de Física 2016, 2016, Natal. Congresso da Matéria Condensada, 2016.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

II Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Ciências Biomoleculares e Farmacológicas. UTILIZAÇÃO DE SILICATO DE CROMO IMPREGNADO COM COBRE COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DO ÁLCOOL FURFURÍLICO. 2024. (Simpósio).

Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron. Síntese e caracterização de materiais mesoposrosos com estrutura cristalográfica mista. 2022. (Outra).

XX Brazil MRS Meeting. Synthesis and characterization of new bismuth silicates materials by hydrothermal and microwave assisted method. 2022. (Congresso).

XX Brazil MRS Meeting. Synthesis and characterization of mesoporous OPT materials. 2022. (Congresso).

XXV Reunião da ABCr. Caracterização de ítriossilicatos utilizado na remediação ambiental de metais pesados. 2021. (Congresso).

XVIII Brazil MRS Meeting. Potential new biocatalysts for biofuel production: The fungal lipases of *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizomucor miehei* immobilized on nanozeolitic supports ion exchanged with lanthanide cations. 2019. (Congresso).

XVIII Brazil MRS Meeting. Metasilicates-chitosan composites for environmental remediation. 2019. (Congresso).

1ª fase XXIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Sínteses de materiais zeolíticos com topologia MOR e estudos de sua ação hemostática através de análises tromboelastográficas. 2017. (Congresso).

1ª fase do XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Análise por Microscopia de Força Atômica da zeólita NaX sintetizada com radiação de micro-ondas. 2016. (Congresso).

V Semana da Física. Síntese da zeólita NaX utilizando radiação de micro-ondas e análise topográfica por Microscopia de Força Atômica (AFM). 2016. (Simpósio).