

Transformações da glicose sobre a zeólita Beta desaluminizada e incorporada com Zr

Vitor Almeida de Novaes Galvão^{1*}, Manuela Lisboa de Oliveira¹, Ronaldo Costa Santos², Luiz Antônio Magalhães Pontes¹

¹Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Rua Prof. Aristides Novis, n° 2, Federação, Salvador, BA.
E-mail: vitorngalvao@hotmail.com

²SENAI CIMATEC, Avenida Orlando Gomes, n° 1845, Piatã, Salvador, BA.

Resumo/Abstract

RESUMO – A frutose é uma molécula versátil, que possui uma cinética que favorece uma conversão rápida a insumos de alto valor agregado, como 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico. Como a glicose, seu isômero estrutural, é muito abundante na natureza, a isomerização desta aldose na cetose de interesse torna-se uma reação atraente a nível industrial. As zeólitas Beta são aluminossilicatos que podem ter sua estrutura otimizada através de diferentes metodologias para ajuste de suas propriedades ácidas e texturais, como a desaluminização e a incorporação de metais de transição tetravalentes, a exemplo do Zr. Essas modificações podem favorecer ainda mais a isomerização da glicose em frutose. O método empregado no atual estudo para remover o Al da rede zeolítica consistiu no contato de solução de ácido nítrico com o sólido precursor. Já a introdução de Zr se deu através do contato do material com oxiclureto de zircônio IV em estado sólido. O catalisador desaluminizado com Zr inserido apresentou bons resultados na catálise da reação de interesse, atingindo 53,8% de seletividade à frutose e 34,0% de conversão global da glicose.

Palavras-chave: glicose, frutose, biorrefinarias, desaluminização, zircônio.

ABSTRACT - Fructose is a versatile molecule, which has a kinetics that favors a rapid conversion to inputs with high added value, such as 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid and formic acid. As glucose, its structural isomer, is very abundant in nature, the isomerization of this aldose into the ketose of interest becomes an attractive reaction at an industrial level. Beta zeolites are aluminosilicates that can have their structure optimized through different methodologies to adjust their acidic and textural properties, such as dealuminization and the incorporation of tetravalent transition metals, such as Zr. These modifications may further favor the isomerization of glucose into fructose. The method employed in the current study to remove Al from the zeolite network consisted of contacting a nitric acid solution with the precursor solid. The introduction of Zr occurred through the contact of the material with zirconium oxychloride IV in solid state. The dealuminized catalyst with inserted Zr showed good results in the catalysis of the reaction of interest, reaching 53.8% selectivity to fructose and 34.0% glucose global conversion.

Keywords: glucose, fructose, biorefineries, dealuminization, zirconium.

Introdução

Diante de um cenário global no qual combustíveis fósseis há muito vêm sendo usados como fonte energética, torna-se atrativa a ideia de uma matéria-prima renovável capaz de auxiliar esta demanda. Por ser abundante e disponível, a biomassa lignocelulósica pode vir a assumir este papel. Em instalações conhecidas como biorrefinarias, este material pode ser decomposto em moléculas de glicose via tratamentos físico-químicos, químicos e/ou biológicos. As moléculas liberadas podem então ser convertidas em diversos produtos químicos, como a frutose (1).

No conceito de biorrefinarias, a molécula de frutose, quando comparada à do seu isômero estrutural, a glicose, possui uma cinética que favorece uma conversão muito mais rápida a insumos de alto valor agregado, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF), o ácido levulínico e o ácido fórmico. Tal característica torna a isomerização de glicose em frutose interessante a nível industrial (2). Apesar de a indústria realizar esta reação via catálise bioenzimática como um processo já consolidado, este conta com limitações, tais

como o alto custo e a estreita faixa de operação no que tange ao pH e à temperatura. Para superar estes inconvenientes, a catálise química via catalisadores heterogêneos vem sendo amplamente estudada (3).

As zeólitas são aluminossilicatos com grande potencial à catálise heterogênea. Devido à sua acidez superficial, elas têm obtido bom desempenho nos mais diversos tipos de reação, incluindo a isomerização de glicose em frutose (4). A estrutura da zeólita Beta, em específico, mostra características atraentes para a catálise, como acidez, ampla abertura de poros, elevada área específica e altas estabilidades térmica e hidrotérmica. Além disso, o diâmetro dos seus poros pode ser alterado por diversas metodologias, de acordo à reação de interesse (5).

A desaluminização surge como um método para transformar os microporos das zeólitas em mesoporos através da extração de Al tetraédrico da sua estrutura, facilitando, assim, a difusão das volumosas moléculas de glicose (diâmetro cinético \cong 0,86 nm). A metodologia mais comum de desaluminização através da remoção direta de

átomos de Al da estrutura do catalisador se dá através do contato da zeólita com uma solução ácida, como por exemplo de ácido nítrico. Esse processo provoca aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) do catalisador, gerando grupos silanois que, por sua vez, aumentam a sua acidez de Brønsted (6).

Para aumentar a acidez de Lewis do catalisador, espécies metálicas podem ser inseridas nas vacâncias geradas pela remoção de Al. Cátions tetravalentes como o Zr e o Sn, por exemplo, por possuírem altas relações carga-raio, têm muitos orbitais moleculares livres. Ao serem incorporados na rede zeolítica, essas espécies se ligam, através destes orbitais vazios, aos grupos polares dos reagentes, potencialmente convertendo-os em outras substâncias (7). O estudo (8) verificou aumento da seletividade à frutose na reação de isomerização em questão quando a mesma é catalisada por zeólitas Beta enriquecidas com estanho IV. Os sítios ácidos de Lewis, juntamente com os grupos silanois já existentes na estrutura do catalisador, atuaram em conjunto, favorecendo a síntese do produto de interesse.

O Zr^{+4} é um cátion que se assemelha ao Sn^{+4} , uma vez que ambos possuem relações carga-raio próximas ($\text{Sn} \cong 6,0$; $\text{Zr} \cong 5,0$). Assim sendo, as espécies tendem a se comportar de forma semelhante quando incorporadas em estruturas zeolíticas (9). Estudos como o (10) avaliaram as propriedades ácidas da zeólita Zr-Beta através de espectros infravermelhos, revelando a presença de sítios ácidos de Lewis no catalisador. Entretanto, ainda são escassos experimentos que analisaram a introdução de Zr em zeólitas Beta via tratamento pós-desaluminização, visando a catálise da isomerização de glicose em frutose.

O atual trabalho tem como objetivo avaliar a atuação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, presentes em zeólitas Beta desaluminizadas com Zr introduzido em suas redes, na catálise da reação de isomerização de glicose em frutose, visando maiores rendimentos da cetose.

Experimental

Materiais e reagentes

A Tabela 1 mostra os catalisadores preparados no atual estudo e a nomenclatura a eles atribuída.

Tabela 1. Catalisadores preparados e nomenclatura.

Zeólita Beta protônica	CAT0
Zeólitas Beta desaluminizadas ($x = 1, 2, \dots, 11$)	CATDLx
Zeólita Beta desaluminizada com Zr introduzido	CATDLZr

Foram seguidas etapas de calcinação da zeólita Beta comercial (CP814N - SAR 25) – Zeolyst International para transformá-la em sua forma protônica, desaluminizações via contato com soluções de ácido nítrico – Sigma Aldrich, P.A. > 65% e introdução de Zr utilizando oxicloreto de zircônio IV ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) – Sigma Aldrich, P.A. > 99% em fase sólida. Os materiais sintetizados foram caracterizados e avaliados cataliticamente.

Síntese da CAT0

Para transformar a zeólita Beta amoniaca na CAT0, o material foi calcinado em um forno mufla com atmosfera oxidante, com patamar único de 450°C (rampa de aquecimento = $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) e duração de 180 min.

Síntese das CATDLx

As desaluminizações ocorreram através do contato de 3 g da CAT0 e 300 mL de ácido nítrico, em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo, a 100°C . O ácido nítrico é altamente corrosivo e produtor de vapores tóxicos nas concentrações aqui trabalhadas. Logo, para seu manuseio, foi necessário o uso de EPIs tais como jaleco, óculos e luvas, além de certificar-se de que houvesse sempre uma torneira funcional por perto. A fim de determinar a melhor condição de síntese, foi feito um planejamento experimental com 9 combinações de valores de concentração de ácido nítrico [M] e de tempo de contato [h]. Os pontos avaliados foram: (2 M, 4 h), (2 M, 18 h), (10 M, 4 h), (10 M, 18 h), (0,4 M, 11 h), (11 M, 11 h), (6 M, 1,1 h), (6 M, 20,9 h) e (6 M, 11 h), sendo que este último foi repetido três vezes, por ser o ponto central. Por fim, as fases sólidas resultantes dos experimentos, obtidas a partir de centrifugação (3000 rpm, 10 min), foram lavadas até pH neutro e secadas, a 100°C , por 2 horas. O melhor ponto (CATDL ótima) foi definido após caracterizações dos catalisadores e análise dos seus valores de SAR, além das demais variáveis dos experimentos, visando encontrar a condição que melhor remova Al utilizando o mínimo de ácido e de tempo. Para conhecer a influência destas variáveis no processo, utilizou-se o software “Statistical”.

Síntese das CATDLZr

Após os processos de desaluminização e seleção da CATDL ótima, foi feita uma dispersão física a partir da mistura mecânica entre esta zeólita e 10% em massa de oxicloreto de zircônio IV em estado sólido. Deve-se ter precaução ao manusear o oxicloreto de zircônio, pois o mesmo é irritante para o nariz, a garganta e o olhos. Se inalado, pode causar tosse ou dificuldade respiratória. O contato entre a zeólita e o sal foi dado através de um cadinho de porcelana e um pistilo, por, aproximadamente, 10 min contínuos. Por fim, o pó homogêneo resultante foi levado para um reator de leito fixo. Primeiramente, o material entrou em contato com uma atmosfera inerte (fluxo de N_2 : $100 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) por 1 hora e 30 min, a 400°C (rampa de aquecimento = $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Decorrido o tempo, a amostra foi mantida dentro do reator até temperatura ambiente. Por fim, a atmosfera foi trocada para ar sintético, sobre fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, onde se iniciou o processo de calcinação. A etapa ocorreu em patamar único de 400°C (rampa de aquecimento = $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), com duração de 1 hora e 30 min.

Caracterizações

A determinação da composição química das zeólitas (SAR e teor de Zr) foi feita a partir de Fluorescência de Raios-X (FRX) em um equipamento Bruker S2 Ranger, sob atmosfera

de He. Para análise da rede estrutural dos catalisadores foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro Bruker D2 Phaser, com intervalo de análise entre 5-40°. As zeólitas foram colocadas em uma porta-amostra de vidro, compactadas com uma lâmina de vidro e, em seguida, expostas à radiação. Para análise da morfologia das zeólitas foi utilizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em conjunto com Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). As amostras foram preparadas em lâminas orientadas a 25°C e metalizadas com ouro. As imagens foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM-6610LV – JEOL a 20 kV, com ampliação de 500 à 10000x.

Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi conduzida em um reator batelada (Top Industrie) com capacidade de 100 mL, a 120°C (taxa de aquecimento = 8°C.min⁻¹) e 500 rpm. A glicose foi introduzida para reagir em estado aquoso (4% em massa de glicose). Os tempos para retirada das amostras foram de 20, 40, 60, 80 e 100 min, sendo que após cada retirada de amostra, a mesma foi resfriada em banho de gelo. O tempo zero foi registrado quando o set point de temperatura foi atingido. Após as alíquotas atingirem temperatura ambiente, estas foram filtradas através de Filtros de Seringa PVDF de 0,22 µm e 13 mm e, por fim, analisadas através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As moléculas de glicose e frutose foram quantificadas em uma coluna BioRad HPX-87 H com a fase móvel de H₂SO₄, sob o fluxo de 0,5 mL.min⁻¹. A temperatura da coluna foi de 35°C e o tempo de análise foi de 30 min. Padrões cromatográficos foram utilizados para identificação dos produtos obtidos e para construção de uma curva de calibração a fim de quantificá-los. Após aferição do número de mols de glicose reagidos e do número de mols de cada produto sintetizado, calculou-se os valores de conversão e de seletividade para cada amostragem e os balanços de carbono após 100 min de reação.

Resultados e Discussão

Desaluminização da CAT0

Após os procedimentos de desaluminização sob diferentes concentrações de ácido nítrico e sob diferentes intervalos de tempo, análises de DRX foram conduzidas para determinar se as estruturas das CATDLx foram preservadas após os tempos de contato com o ácido. Os difratogramas podem ser observados na Figura 1. É possível observar que a rede estrutural da zeólita Beta permaneceu preservada em todos os experimentos desenvolvidos, apresentando todos os seus picos naturais em 2θ = 7°, 2θ = 16°, 2θ = 21°, 2θ = 22°, 2θ = 26° e 2θ = 29° (5). Assim, conclui-se que o tratamento ácido não destruiu a estrutura cristalina do material, mantendo o ordenamento do mesmo ao longo do espaço. Esses resultados corroboram o estudo (7), no qual foram obtidos padrões de DRX semelhantes aos aqui obtidos ao desaluminizarem uma zeólita Beta SAR 25 via contato com ácido nítrico 13 M durante 20 horas a 100°C. Foi verificado por eles que o Al

foi facilmente removido do material sem alterações na integridade estrutural da zeólita, assim como, a área superficial do catalisador aumentou de 600 para 620 m².g⁻¹ após a extração de Al. Os mesmos autores pontuaram ainda que, ao contrário de outros processos para desaluminização de zeólitas, o tratamento por HNO₃ garante que pouco ou nenhum Al extrarrede permaneça no material, favorecendo a incorporação de novos centros ácidos de Lewis, como cátions metálicos, por exemplo, na estrutura.

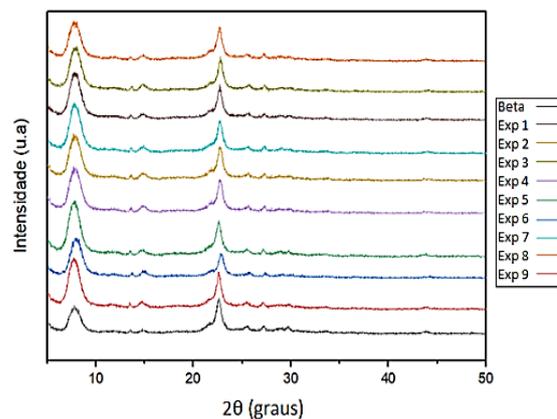


Figura 1. Difratogramas de raio-X das CATDLx

Análises de FRX também foram conduzidas para determinar os valores de SAR das CATDLx. Tais valores estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações de ácido nítrico, tempos de reação e valores de SAR resultantes dos experimentos de desaluminização.

Catalisador	HNO ₃ [M]	Tempo (h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
CAT0	-	-	25
CATDL1	2,0	4,0	86
CATDL2	2,0	18,0	86
CATDL3	10,0	4,0	101
CATDL4	10,0	18,0	111
CATDL5	0,4	11,0	74
CATDL6	11,0	11,0	101
CATDL7	6,0	1,1	100
CATDL8	6,0	20,9	101
CATDL9, CATDL10 e CATDL11	6,0	11,0	102 ± 1,15

Observou-se aumento do SAR em todos os materiais produzidos, evidenciando remoção de alumínio bem-sucedida. O tempo de contato não se mostrou determinante neste processo, ao contrário da concentração de ácido, que se mostrou um parâmetro decisivo para a desaluminização da zeólita. A influência das variáveis foi analisada pelo software “Statistical”, conforme mostra o gráfico de Pareto presente na Figura 2.

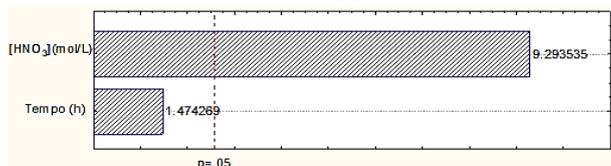


Figura 2. Gráfico de Pareto referente às variáveis manipuladas.

Os autores do estudo (11) observaram uma relação proporcional entre a concentração de ácido e o SAR da amostra final. Os autores realizaram desaluminizações de zeólitas Beta SAR 12,5 variando a concentração de ácido nítrico (1, 3, 7 e 13 M), mas mantendo o mesmo intervalo de tempo de tratamento (24 horas). Eles verificaram, nas caracterizações, um aumento do SAR dos catalisadores sintetizados conforme o teor de ácido das soluções utilizadas aumentava, obtendo valores entre 256 e 1418. Já no estudo (4) foram variados os dois parâmetros. Eles desaluminizaram 14 zeólitas Beta SAR 10 utilizando soluções de ácido nítrico com molaridades de 1 a 13 M, durante intervalos de tempo de 3 a 18 horas. A análise do SAR dos produtos de síntese mostrou que o tempo de contato não exerceu influência relevante na remoção de Al. A título de exemplo, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita sintetizada no ponto (6 M, 6 horas) foi 91, enquanto a do ponto (6 M, 18 horas) foi 111. Esse aumento, embora digno de nota, não faz jus à triplicação do tempo empregado. Também, ao desaluminizar zeólitas Y sob diferentes concentrações de ácido e intervalos de tempo, o trabalho (6) verificou que tempos de contato mais longos podem até mesmo vir a diminuir o SAR do catalisador devido à dissolução dos silicatos da sua estrutura, iniciando seu processo de degradação.

Introdução de Zr na CATDL ótima

Foi escolhida a CATDL7 para introdução de Zr, pois entregou uma ótima remoção de Al (aumento de quatro vezes no SAR do material) empregando o mínimo de tempo e de ácido. Após 1 hora e 30 min de reação a 400°C, as análises via FRX e MEV/EDS mostraram que os teores de Zr, em massa, impregnados na CATDL7 foram de 9,0 e 9,5%, respectivamente. O estudo (5) empregou um procedimento semelhante ao utilizado no atual estudo ao incorporarem Zr em uma zeólita Beta desaluminizada, pulverizando ao máximo a mistura física entre o sal do metal em estado sólido e o catalisador com o intuito de aumentar a superfície de contato. Eles conseguiram incorporar 11% de Zr na zeólita Beta após 6 horas de reação a 550°C. Logo, o presente estudo conseguiu, em menos tempo, entregar resultados relativamente próximos aos dos autores. A análise por EDS mostrou também que o metal foi disperso de forma homogênea no material. Segundo (12), a natureza dos reagentes utilizados na impregnação de metais em zeólitas pode influenciar no grau de dispersão final e no tamanho das partículas dos óxidos metálicos na superfície do catalisador sintetizado. Segundos os autores, quando a sinergia entre os reagentes é fraca, há a formação de cristais grandes na

superfície externa, diminuindo o grau de dispersão do metal. Assim, pode-se concluir que a introdução de Zr através do contato da zeólita com o sal em estado sólido favoreceu a sinergia entre o catalisador e os íons Zr^{+4} introduzidos, produzindo uma boa homogeneidade no material final.

A comparação entre os difratogramas de raios-X obtidos das amostras CAT0, CATDL7 e CATDLZr mostrou que os três materiais mantiveram os mesmos picos naturais com pequenas alterações de intensidade e de grau, o que é um indicativo de que o processo de inserção da espécie metálica não causou alterações significativas na estrutura do catalisador. O estudo (5) se deu de forma semelhante, no qual uma zeólita Beta SAR 19 foi desaluminizada com ácido nítrico e, posteriormente, teve diferentes porcentagens em massa de Zr incorporadas (entre 1 e 11%). Os padrões das suas análises de DRX mostraram que a estrutura da Beta foi preservada, embora a intensidade de pico tenha reduzido ligeiramente à medida que a carga de Zr incorporado no catalisador aumentava.

Avaliação catalítica

É vasta a literatura cujo escopo consiste no uso de zeólitas desaluminizadas com metais impregnados para catálise de reações, na qual muitos autores conseguiram melhores resultados de conversão do processo e de seletividade ao produto de interesse. Por exemplo, os estudos (4, 11) obtiveram maiores rendimentos de HMF a partir da glicose utilizando zeólitas Beta desaluminizadas com Sn introduzido. Isso se dá porque a criação de vacâncias após a extração de Al aumenta a área superficial do catalisador, facilitando a difusão das moléculas de reagente. Além disso, a inserção de metais na estrutura zeolítica gera acidez extra de Lewis através dos orbitais vazios dessas espécies, que interagem com as moléculas de reagente (7). A CATDLZr foi utilizada para catálise da reação de isomerização de glicose, na qual foram obtidos melhores resultados de conversão e de seletividade à frutose em comparação aos resultados obtidos utilizando a CAT0 como catalisador.

Foram realizados, de acordo com a metodologia, testes catalíticos com a CAT0 e com a CATDLZr. A análise via CLAE mostrou que a glicose foi convertida não somente à cetose de interesse, mas também a diversos subprodutos, cujos valores de seletividade aos mesmos após 100 min de reação podem ser vistos na Tabela 3. Além disso, a conversão global da reação foi maior no processo catalisado pela CATDLZr, conforme mostra a Figura 3.

Tabela 3. Valores de seletividade aos produtos formados pela reação de interesse ao ser catalisada pelas zeólitas sintetizadas.

Seletividades aos produtos formados (%)		
	Beta protônica	Beta desaluminizada com Zr
Frutose	15,7	53,8
Celobiose	15,7	2,8
HMF	32,7	10,0
Xilose	9,5	9,8

Ácido fórmico	10,9	9,5
Furfural	3,6	13,4
Outros	11,9	0,7
Total	100,0	100,0

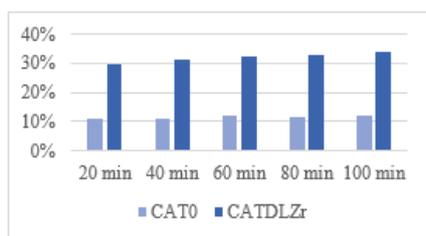


Figura 3. Conversão global da glicose em diferentes momentos da reação.

Assim, há evidências de que o aumento da mesoporosidade da zeólita oriundo da extração de Al de sua rede proporcionou maior mobilidade às moléculas de glicose, evitando impedimentos estéricos. Além disso, os cátions metálicos incorporados exerceram importante papel na catálise da reação ao cederem seus orbitais vazios aos grupos polares da glicose. No estudo (13), zeólitas foram enriquecidas com metais para catálise de reações partindo da aldose como reagente. Ao introduzirem Sn nas zeólitas dos tipos Beta desaluminizada e MFI, por exemplo, foram obtidos, respectivamente, 65 e 9% de conversão global da aldose. Isso evidencia vantagem da Beta no que tange ao aumento dos rendimentos de produto.

A celobiose, o HMF, a xilose, o ácido fórmico e o furfural foram os principais subprodutos gerados utilizando ambas as formas do catalisador. Os valores de seletividade aos mesmos podem ser observados na Figura 4.

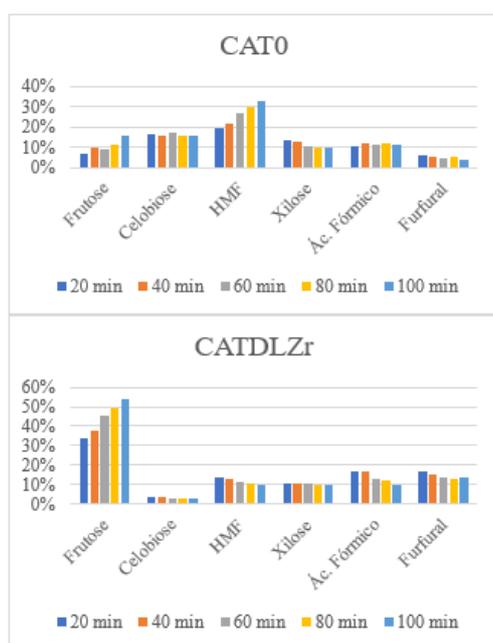


Figura 4. Valores de seletividade aos subprodutos gerados utilizando a CAT0 e a CATDLZr.

Nota-se com os gráficos que, ao utilizar a CAT0, foi favorecida a seletividade ao HMF em detrimento da frutose, sendo que este valor apenas aumentou ao decorrer do tempo, alcançando 33% ao final dos 100 min de reação. Enquanto isso, com a CATDLZr, a seletividade à frutose foi priorizada, atingindo 54% ao final deste mesmo intervalo. De acordo com os achados do estudo (9), que aborda mecanismo da isomerização de glicose em frutose utilizando zeólitas Beta enriquecidas com metais, a espécie incorporada atua polarizando o grupo carbonila da aldose, gerando transferência eletrônica e fazendo com que o átomo de hidrogênio se desprenda do C2 e se ligue ao C1 para estabilização. Ainda de acordo com os autores, o Zr é o metal mais polarizável dentre os testados, por possuir o maior raio. Assim, esta espécie proporciona menor custo energético ao longo das etapas do mecanismo da reação de interesse. Deste modo, evidencia-se que, no atual estudo, o Zr incorporado atuou diminuindo as barreiras energéticas envolvidas na geração dos estados de transição que levam à síntese de frutose a partir da glicose, favorecendo esta rota e aumentando o rendimento da cetose. Em outras palavras, a seletividade do processo à molécula de interesse foi aprimorada. No estudo (13), os autores obtiveram 34% de rendimento final de frutose ao reagirem a glicose utilizando uma zeólita Beta desaluminizada enriquecida com Sn como catalisador durante 210 min. Tendo em vista que o Zr e o Sn tendem a ter comportamento semelhante ao serem incorporados em zeólitas, devido aos seus valores próximos de relação carga-raio, a temperatura pode ter sido o fator que impossibilitou o alcance a valores ainda mais altos de seletividade à cetose no trabalho supracitado, uma vez que os autores operaram o processo a 90°C, valor que não está na faixa de temperatura que favorece a reação de interesse (14).

Além da cetose de interesse, HMF, furfural e ácido fórmico foram alguns produtos sintetizados em menor escala utilizando ambos os catalisadores estudados. Sabe-se que o HMF age como um importante intermediário nas rotas de reação para a síntese de substâncias a partir da glicose, sendo duas delas o furfural e o ácido fórmico (15). A transformação de glicose em HMF ocorre via desidratação intramolecular em meio ácido. O HMF produzido tem o potencial então, por sua vez, de sofrer processos de desidrogenação e desidratação subsequentes, formando o furfural. O trabalho (17) discorre acerca da conversão de glicose em furfural a 170°C utilizando zeólitas Beta contendo Zr, no qual foi registrado valor máximo de cerca de 60% de seletividade a essa substância aos 25 min de reação. Evidencia-se, assim, que faixas de temperatura mais altas favorecem a síntese desse produto. Além disso, os autores verificaram que a seletividade ao furfural diminuiu ao decorrer do tempo de reação, atingindo cerca de 35% aos 80 min. O mesmo fenômeno se deu, em menor escala, no presente trabalho ao utilizar a Beta com Zr. Outra série de reações químicas pode ocorrer com o HMF, envolvendo hidrogenação e a quebra da ligação entre o seu ácido carboxílico e o seu anel aromático, gerando ácido fórmico como um dos principais produtos (15, 16). Já a conversão da glicose em celobiose envolve uma

reação de condensação de glicosídeos. Durante essa reação, duas moléculas de glicose se ligam através de uma ligação glicosídica beta (1→4), formando uma molécula de celobiose (18).

Uma explicação para a alta e crescente seletividade ao HMF ao utilizar a CAT0 é a temperatura na qual o experimento foi conduzido, pois, de acordo com (19), a conversão de glicose em HMF é otimizada pela temperatura. Os autores concluíram que a faixa de temperatura ideal para conversão de glicose em HMF é de 110-120°C, a mesma utilizada no atual trabalho. No estudo (20) também foi verificado que a conversão de glicose em HMF continua a aumentar em altas temperaturas e ao longo do tempo de reação, até que atinjam os seus valores ótimos. Eles concluíram que esta conversão reduz a baixas temperaturas, enquanto que o efeito do tempo ainda não está claro. No presente estudo, ao utilizar a Beta desaluminizada enriquecida com Zr, apesar de a seletividade ao HMF também ser alta no início da reação, decresceu ao longo dos 100 min de experimento. Isso possivelmente se deu por conta da presença de mais sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, provenientes das modificações na zeólita. Corroborando a teoria estudada por autores como (7, 10, 16) e os mecanismos estudados por (15, 16), esta acidez pode ter catalisado as reações paralelas que conduziram à conversão do HMF em subprodutos, como o furfural e o ácido fórmico.

Os balanços de carbono após 100 min de reação utilizando a CAT0 e a CATDLZr foram de 98,58 e 99,78%, respectivamente. Logo, o processo foi otimizado após a inserção do metal, aumentando a seletividade do catalisador e direcionando a grande maioria dos átomos de carbono presentes na glicose para a formação de produtos orgânicos. Neste aspecto, nas condições reacionais aplicadas, a reação mantém o desperdício de carbono em níveis extremamente baixos, se mostrando eco-friendly e demonstrando compromisso com a sustentabilidade e a redução das emissões de carbono.

Conclusões

Diante do estudo realizado, há indícios de que acidez de Brønsted e acidez de Lewis foram introduzidas na zeólita Beta através dos processos de desaluminização e de inserção de Zr em sua rede. A remoção de Al da estrutura do catalisador via tratamento com ácido nítrico foi bem-sucedida, havendo aumento de quatro vezes na sua razão sílica/alumina. Evidencia-se que este procedimento tenha originado também uma porosidade secundária no material, possibilitando melhor difusão das moléculas da aldose e, portanto, maior conversão global do processo. Em paralelo, também há evidências de que os orbitais livres da espécie metálica introduzida agiram coordenando-se com os grupos polares do reagente segundo o mecanismo de reação, aumentando os rendimentos de frutose. De fato, A CATDLZr, preparada a partir da desaluminização da CAT0 seguida da introdução de Zr⁴⁺, ao ser utilizada como catalisador da isomerização de glicose em frutose, favoreceu os aumentos tanto da conversão global de glicose quanto da

seletividade à frutose, com valores obtidos de 34,0 e 53,8%, respectivamente. Em comparação, ao utilizar a CAT0, obtida simplesmente pela calcinação da zeólita Beta amoniaca, os valores de conversão global e de seletividade à frutose foram de apenas 12,0 e 15,7%.

Agradecimentos

À minha orientadora, Manuela Lisboa de Oliveira, por tantos ensinamentos, à Prof^a Sibeles Pergher pelo auxílio de sempre e aos laboratórios LABPEMOL (UFRN) e LAMUME (UFBA) pelas análises de caracterização.

Referências

1. A. D. D. S. RUY; L. A. M. PONTES, Tese de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2018.
2. S. Xu; L. Zhang; K. Xiao; H. Xia, *Carbohydr.* **2017**, *446*, 48-51.
3. H. Li; S. Yang; S. Saravanamurugan; A. Riisager, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3010-3029.
4. L. Li; J. Ding; J.G. Jiang; Z. Zhu; P. Wu, *Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 820-828.
5. Q. Yu; X. Guo; X. Wu; Z. Yang; H. Wang; Q. Ge; X. Zhu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 7982-7992.
6. D.D. Anggoro; H. Oktavianty; S.B. Sasongko; L. Buchori, *Chemosphere* **2020**, *257*, 127012.
7. P. Wolf; C. Hammond; S. Conrad; I. Hermans, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4514-4519.
8. R. Bermejo-Deval; R. Gounder; M.E. Davis, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2705-2713.
9. Y.P. Li; M. Head-Gordon; A.T. Bell, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1537-1545.
10. M. Moliner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4197-4208.
11. H. An; S. Kweon; D.C. Kang; C.H. Shin; J.F. Kim; M.B. Park; H.K. Min, *Korean J. Chem. Eng.* **2021**, *38*, 1161-1169.
12. I.M.S. Correia; A.M.G.P.D. Souza; M.J.B.D. Souza; C.P.D. Souza, *Sci. Plena* **2018**, *14*.
13. C.M. Lew; N. Rajabbeigi; M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 55-58.
14. P. Dugkhuntod; N. Mainewaklang; C. Rodaum; P. Pornsetmetakul; K. Saenluang; S. Salakhum; C. Wattanakit, *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100289.
15. T.D. Swift; C. Bagia; V. Choudhary; G. Pecklaris; V. Nikolakis; D.G. Vlachos, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 259-267.
16. M. Zunita; D. Wahyuningrum; B. Bundjali; I.G. Wenten; R. Boopathy, *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 989.
17. L. Zhang; G. Xi; Z. Chen; D. Jiang; H. Yu; X. Wang, *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 868-876.
18. H. Zhao; C.F. Li; X. Yu; N. Zhong; Z.Y. Hu; Y. Li; S. Larter; M.G. Kibria; J. Hu, *Appl. Catal.* **2022**, *302*, 120872.
19. M. Zunita; D.M. Yuan; A. Syafi'Laksono, *Adv. Chem. Eng.* **2022**, *11*, 100307.
20. H. Xin; T. Zhang; W. Li; M. Su; S. Li; Q. Shao; L. Ma, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 41546-41551.