Potencial do Ni encapsulado na zeólita ZSM-5 na conversão do furfural em -valerolactona via etapa única

Gilberto Branquinho Fernandes1, Igor Marafon Rodegheri1, Luiz Henrique Vieira1, José Mansur Assaf1, \*.

1*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil*

*\*mansur@ufscar.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – Diante dos impactos negativos do uso de combustíveis fósseis, a valorização da biomassa lignocelulósica cresce como alternativa sustentável para produção de moléculas que servem de plataforma química e tem alto valor agregado. Neste trabalho, estuda-se o encapsulamento de Ni em ZSM-5, visando seu emprego na conversão de furfural (FUR) em -valerolactona (GVL). DRX indica ausência de picos característicos de NiO no catalisador, comprovando a eficácia do encapsulamento do metal. O perfil de RTP-H2 corrobora com o difratograma do material, indicando a formação exclusiva de espécies Ni2+ e a interação Si-O-Ni, evidenciada pela elevada temperatura de redução. Nos testes catalíticos iniciais, o catalisador apresentou conversão de 12,2% e seletividade de 9%, que o coloca como um potencial catalisador para o processo. Estudos futuros serão conduzidos de forma a entender a relação entre estrutura e atividade para que seja possível aprimorar as propriedades do catalisador elevando o rendimento ao produto de interesse.

*Palavras-chave: Valorização da biomassa, Bioaditivo, encapsulamento in situ de Ni, Catálise ácida.*

ABSTRACT – Given the negative impacts of using fossil fuels, the appreciation of lignocellulosic biomass is growing as a sustainable alternative for producing high-value chemical platform molecules. The Ni catalyst encapsulated in ZSM-5 was synthesized to evaluate its performance and selectivity for converting furfural (FUR) into γ-valerolactone (GVL). XRD analysis indicates the absence of characteristic NiO peaks in the catalyst, thus confirming the effectiveness of metal encapsulation. The RTP-H2 profile supports the material's diffractogram, indicating the exclusive formation of Ni2+ species, and the strong Si-O-Ni interaction between the encapsulated species and the zeolite is evidenced by the high reduction temperature. In the initial catalytic tests, the catalyst exhibited a conversion of 12.2% and a selectivity of 9%, positioning it as a potential catalyst for this biomass conversion process. Future studies will be conducted to understand the structure-activity relationship, aiming to enhance catalyst properties and increase GVL yield.

*Keywords: Biomass valorization,* *Bioadditive,* *In situ encapsulation of Ni,* *Acid catalysis.*

## Introdução

À medida que os efeitos negativos da utilização de combustíveis fósseis em larga escala se tornaram mais aparentes e alarmantes, a biomassa lignocelulósica vem ganhando espaço como matéria prima alternativa, de baixo custo, abundante e sustentável na produção de diversas moléculas de alto valor agregado. A celulose e hemicelulose, uma vez isoladas sob altas temperaturas e catálise ácida, podem ser convertidas em insumos para a indústria de química fina, polímeros, bioaditivos, biocombustível, entre outros (1). Dentre a variedade de compostos que podem ser obtidos da biomassa, destaca-se a γ-valerolactona (GVL) que serve como bloco de construção versátil na síntese orgânica. Com intuito de melhorar a produção em larga escala, a busca por sólidos multifuncionais com versatilidade na matriz catalítica tem sido explorada para a condução da reação de conversão do furfural (FUR) à GVL seguindo o mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) (2).

Sendo assim, visando o desenvolvimento de um catalisador que apresente sítios ácidos para conduzir as sucessivas etapas da reação, o presente trabalho tem como propósito sintetizar e avaliar o desempenho e seletividade do catalisador de Ni encapsulado na estrutura da zeólita ZSM-5 na reação de conversão do FUR em GVL.

## Experimental

Para a síntese da zeólita, 0,88 g de AIP (24% de Al2O3) foi misturado com 3,02 g de TPABr (99%) em 18,0 mL de água deionizada sob agitação, a temperatura ambiente, durante 20 minutos. Em seguida, 1,03 g de NaBr (99%) e 0,93 g de NaOH (99%) foram dissolvidos na solução mencionada anteriormente sob agitação vigorosa, a temperatura ambiente, durante 20 minutos. Na sequência, 7,56 g de gel de sílica (99% de SiO2) foram adicionados à solução acima que foi mantida por mais 1 hora sob agitação, resultando em um gel aluminossilicato homogêneo com uma proporção Si/Al de aproximadamente 30. O gel preparado foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL com revestimento de Teflon, onde ocorreu a síntese hidrotérmica *in situ* em duas etapas.

A etapa inicial envolveu a nucleação do gel a 100°C por 24 horas. Em seguida, para a encapsulamento do Ni, 0,285 g de NiCl2∙6H2O (24,7% de Ni) foi introduzido no gel e retornado ao tratamento hidrotérmico com aumento da temperatura para 170°C por mais 24 horas. O sólido produzido foi filtrado, lavado com água deionizada, submetido à secagem, seguida de calcinação a 550 °C por 6 horas para remoção do modelador orgânico (2°C/min). Para obter a forma ácida da zeólita, uma solução de NH4Cl (1,0 mol/L) foi utilizada em duas trocas iônicas consecutivas a 60°C por 2 horas (50 mL/g de catalisador). As amostras foram então submetidas à secagem e posterior calcinação a 450°C por 5 horas (3°C/min). Por fim, o processo de redução foi conduzido à 650°C (10°C/min) por 1h sob fluxo de uma mistura 30% H2/N2 (100mL/min) para obtermos o catalisador Ni@ZSM-5.

A análise de DRX foi conduzida com radiação Cu-Kα em um difratômetro Rigaku (modelo MiniFlex 600), variando o ângulo em 2°/min de 5º a 80º (2). O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer para o pico de maior intensidade. Para a RTP-H2, 0,1 g de amostra foi aquecida até 800 °C (10 °C/min) sob o fluxo de uma mistura de 10% de H2 em argônio, monitorando o consumo de hidrogênio com um detector de condutividade térmica (TCD). Nos ensaios catalíticos, 0,2 g de catalisador foram adicionados em um reator autoclave alimentado com 10mL de solução de FUR (1mol/L) em álcool isopropílico. Sob agitação, a temperatura no reator foi controlada em 140 °C e monitorada com auxílio de um termopar. Os produtos formados foram separados da fase sólida por filtração e a conversão de FUR e seletividade a GVL determinadas por cromatografia a gás utilizando um CG-2010 (Shimadzu).

## Resultados e Discussão

Na Figura 1, é possível observar que o difratograma do catalisador produzido não exibe picos característicos do NiO, o que sugere a ausência de partículas suficientemente grandes deste óxido no material sintetizado. Por outro lado, os picos característicos da estrutura MFI da zeólita ZSM-5 (JCPDS nº: 49-0657) estão presentes com boa intensidade, o que confirma que o encapsulamento do metal não afetou a estrutura cristalina da zeólita.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X do catalisador Ni@ZSM-5 e dos padrões NiO e zeólita ZSM-5.

A análise RTP-H2 (Figura 2) apresenta resultados coerentes com os obtidos no DRX, onde é possível identificar a presença de apenas um pico de redução. Este resultado indica a formação exclusiva das espécies Ni2+ no material. A natureza deste perfil deslocado para temperaturas mais elevadas está associada à redução de pequenas partículas de NiO para Ni0, que interagem de maneira significativamente mais forte com a zeólita. Essa interação pode ser atribuída à ligação Si-O-Ni entre as espécies encapsuladas de NiO e os grupos Si-OH na estrutura MFI (3).



**Figura 2.** Perfil de RTP-H2 da zeolita Ni@ZSM-5.

Nos testes catalíticos preliminares o catalisador apresentou atividade na conversão do FUR chegando a 12,2% e 9% de seletividade em 8h de reação. No entanto, é necessário explorar mais a fundo a relação complexa entre a estrutura do Ni encapsulado e sua sinergia com os sítios ácidos da zeólita para otimizar sua atividade catalítica.

## Conclusões

O catalisador Ni@ZSM-5 foi sintetizado com êxito e apresentou atividade na conversão de FUR em GVL. Podemos concluir que o material tem potencial para ser utilizado nessa reação e estudos futuros devem ser conduzidos, explorando novas possibilidades e ajustes durante a etapa de síntese para entendermos a correlação entre a estrutura e atividade do material.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio que possibilitou a execução do projeto.

## Referências

1. HUANG, X. *et al.* Recent advances in cellulose pyrolysis to value-added chemicals. Fuel Process. Technol., v. 229, p. 107175, 2022.
2. RAO, B. S. *et al.* One-pot selective furfural conversion to γ-valerolactone over zirconia-heteropoly tungstate/β-zeolite catalyst. Mol. Catal., v. 466, p. 52-59, 2019.
3. GUNUKULA, S. *et al.* Ex-situ catalytic fast pyrolysis of wood chips over lamellar MFI zeolite supported nickel catalyst. J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 169, p. 105821, 2023.