



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**VITOR ALMEIDA DE NOVAES GALVÃO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DE  
ZEÓLITA BETA CONTENDO Nb PARA A  
TRANSFORMAÇÃO DA GLICOSE**

Salvador

2023

**VITOR ALMEIDA DE NOVAES GALVÃO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DE  
ZEÓLITA BETA CONTENDO Nb PARA A  
TRANSFORMAÇÃO DA GLICOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharelado em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Salvador

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Rua Aristides Novis, nº 02—Federação—Tel: 3283-9874 - CEP 40.210.630—  
Salvador - BA e-mail: [engquim@ufba.br](mailto:engquim@ufba.br)



## FICHA DE AVALIAÇÃO DO TCC

### TURMA – 2023.2

Aluno (a): Vitor Almeida de Novaes Galvão

Matrícula: 216215169

Título: DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DE ZEÓLITA BETA  
CONTENDO Nb PARA A TRANSFORMAÇÃO DA GLICOSE

Avaliador 1: (Prof.-Orient.) Luiz Antônio Magalhães Pontes

Avaliador 2: Leila Maria Aguilera Campos

Avaliador 3: Ronaldo Costa Santos

De acordo com o julgamento dos três avaliadores, o Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química de Vitor Almeida de Novaes Galvão foi aprovado com Nota Dez.

**APROVADO COM NOTA 10 (Dez)**

Documento assinado digitalmente  
**VITOR ALMEIDA DE NOVAES GALVAO**  
Data: 20/12/2023 17:06:45-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Parecer final: Aprovado com nota dez

Salvador, 20 de dezembro de 2023

Documento assinado digitalmente  
**LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES**  
Data: 20/12/2023 17:28:50-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Luiz Antônio Magalhães Pontes

Documento assinado digitalmente  
**LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS**  
Data: 20/12/2023 17:53:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Leila Maria Aguilera Campos

Documento assinado digitalmente  
**RONALDO COSTA SANTOS**  
Data: 21/12/2023 11:41:31-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ronaldo Costa Santos

À minha mãe, por tanto e por sempre.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha profunda gratidão a Jeová, meu Deus e provedor de vida e saúde. Sem Ele, esta jornada não teria sentido e sequer teria começado.

Ao meu orientador, Luiz Pontes, sou imensamente grato pelas portas que abriu, pelos preciosos ensinamentos oferecidos e pela disposição em auxiliar.

A meus amados pais, Maria de Lourdes e Zenildo, que desde sempre têm me proporcionado apoio incondicional em todas as áreas da minha vida. Minha gratidão a eles será eterna. São meus pilares, meus exemplos, meus amores maiores, meu porto seguro.

À minha querida avó, Alvina, por seu afeto tão terno e cuidadoso.

Às minhas amáveis tias, Iracema, Zélia e Zane, pelo constante suporte que me concederam e continuam oferecendo.

A Daniel, pelo generoso auxílio prestado durante os processos de síntese.

Receio que, se eu me prolongar aqui, a lista completa de agradecimentos resultaria em um TCC à parte. Para encerrar esta seção, quero ressaltar minha gratidão a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para este momento atual.

Também não posso deixar de agradecer a você, leitor, que neste momento dedica seu tempo para ler o meu trabalho. Seu interesse é de suma importância e motivação para mim. Muito obrigado!

“A natureza não faz nada em vão.”

Aristóteles

Galvão, Vitor Almeida de Novaes. **Desenvolvimento de catalisador de zeólita Beta contendo Nb para a transformação da glicose.** Trabalho de conclusão de curso. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2023.

## RESUMO

A glicose, aldose que pode ser extraída da abundante biomassa lignocelulósica, pode ser, através de catálise heterogênea via zeólitas Beta, convertida em vários isômeros, como a frutose. Esta cetose, por sua vez, tem grande valor a nível industrial por agir como intermediária à síntese de vários produtos interessantes, como o 5-hidroximetilfurfural, por exemplo. O objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores para a transformação da glicose em outros açúcares realizando a preparação, caracterização e avaliação catalítica em um reator batelada. Para tal fim, zeólitas contendo 10% em peso de nióbio foram preparadas via impregnação com oxalato de nióbio amoniacal. A avaliação catalítica mostrou que a inserção do metal no catalisador é capaz de triplicar as taxas de transformação da glicose, atingindo 43% de conversão máxima. Além disso, sob pressão autógena, a reação catalisada por 1,25% (m/m) de zeólita a 140 °C produziu frutose com seletividade de no máximo 13%, ao passo que nenhuma frutose foi obtida sob a condição de 0,25% (m/m) de catalisador a 120 °C.

**Palavras-chave:** glicose, frutose, zeólita, conversão, seletividade.

Galvão, Vitor Almeida de Novaes. **Development of Beta zeolite catalyst containing Nb for glucose transformation.** Undergraduate thesis. Polytechnic School, Federal University of Bahia, Salvador, 2023.

### **ABSTRACT**

Glucose, an aldose extractable from abundant lignocellulosic biomass, can be transformed into various isomers, such as fructose, through heterogeneous catalysis using Beta zeolites. This ketose, in turn, holds significant industrial value by serving as an intermediate in the synthesis of various intriguing products, like 5-hydroxymethylfurfural, for instance. The aim of this study is to develop catalysts for glucose transformation into other sugars by conducting preparation, characterization, and catalytic evaluation in a batch reactor. To achieve this, zeolites containing 10% by weight of niobium were prepared via impregnation with ammoniacal niobium oxalate. Catalytic assessment revealed that the introduction of the metal into the catalyst could triple the glucose transformation rates, reaching a maximum conversion of 43%. Additionally, under autogenous pressure, the catalyzed reaction using 1.25% (w/w) of zeolite at 140°C yielded fructose with a maximum selectivity of 13%, whereas no fructose was obtained under the condition of 0.25% (w/w) catalyst at 120°C.

**Keywords:** glucose, fructose, zeolite, conversion, selectivity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis processos e produtos de uma biorrefinaria.....	18
Figura 2 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	21
Figura 3 – Principais palavras-chave ao pesquisar por “ <i>glucose isomerization</i> ”.....	23
Figura 4 – Estrutura da zeólita Beta.....	24
Figura 5 – Comportamento híbrido de ressonância dos sítios ácidos de Brønsted presentes na estrutura da zeólita.....	26
Figura 6 – Sítios ácidos de Lewis advindos da inserção de espécies metálica tetravalentes na estrutura da zeólita desaluminizada.....	27
Figura 7 – Esquemática da transformação glicose-frutose.....	29
Figura 8 – Possíveis transformações da glicose.....	30
Figura 9 – Diagrama de orbitais do nióbio.....	33
Figura 10 – Fluxograma referente ao método de calcinação da zeólita Beta comercial.....	36
Figura 11 – Fluxograma referente ao método de desaluminização da zeólita Beta.....	37
Figura 12 – Fluxograma referente ao método de impregnação de nióbio.....	38
Figura 13 – Sistema reacional em operação.....	40
Figura 14 – Difrátogramas dos catalisadores HBeta e deAlHBeta, obtidos via DRX.....	44
Figura 15 – Conversão da glicose sob a Condição 1.....	45
Figura 16 – Conversão da glicose sob a Condição 2.....	45
Figura 17 – Conversão da glicose em ambas as condições, sob ação dos diferentes catalisadores.....	46
Figura 18 – Formação de produtos utilizando a HBeta sob a Condição 2.....	47
Figura 19 – Formação de produtos utilizando a Nb-HBeta sob a Condição 2.....	47
Figura 20 – Cápsula do reator antes e depois da reação catalisada pela Nb-HBeta.....	48

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Nomenclatura dos materiais sintetizados.....	<b>35</b>
Tabela 2 – Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos.....	<b>41</b>
Tabela 3 – Frações mássicas de sílica e de alumina nos catalisadores HBeta e de AlHBeta..	<b>42</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
Al	Alumínio
Al <sup>+3</sup>	Cátion trivalente de alumínio
AlCl <sub>3</sub>	Cloreto de alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
C	Carbono
Ca <sup>+2</sup>	Cátion de cálcio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CrCl <sub>3</sub>	Cloreto de crômio
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
H	Hidrogênio
H <sup>+</sup>	Cátion de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HMF	5-hidroximetilfurfural
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IR	Índice de refração
kJ/mol	Quilojoule por mol
Nb	Nióbio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
pH	Potencial hidrogeniônico
rpm	Rotação com minuto
SAR	Razão sílica/alumina
Si	Silício

Si <sup>+4</sup>	Cátion tetravalente de silício
SiO <sub>2</sub>	Sílica
Si(OH)	Grupo silanol
Sn <sup>+4</sup>	Cátion tetravalente de estanho
TPD	Dessorção Termo-Programada
Zr <sup>+4</sup>	Cátion tetravalente de zircônio
µm	Micrômetro

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 CONCEITO DE BIORREFINARIA.....	17
2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	19
2.3 CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE.....	22
<b>2.3.1 Zeólita Beta.....</b>	<b>24</b>
2.4 SÍTIOS ÁCIDOS NA ESTRUTURA DA ZEÓLITA BETA.....	25
<b>2.4.1 Mecanismo da reação de isomerização glicose-frutose.....</b>	<b>27</b>
2.5 DESALUMINIZAÇÃO APLICADA À ISOMERIZAÇÃO GLICOSE-FRUTOSE.....	30
2.6 INCORPORAÇÃO DE NIÓBIO.....	32
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1 CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA BETA.....	35
3.2 DESALUMINIZAÇÃO DA ZEÓLITA BETA.....	36
3.3 IMPREGNAÇÃO DE NIÓBIO.....	38
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
<b>3.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.2 Difração de Raios-X.....</b>	<b>40</b>
3.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	42
<b>4.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1.2 Difração de Raios-X.....</b>	<b>43</b>
4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	44
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>6 SUGESTÕES DE NOVOS TRABALHOS.....</b>	<b>49</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A biomassa é uma alternativa promissora para a produção de energia e para a síntese de compostos químicos, em especial insumos precursores baseados em carbono. A biomassa lignocelulósica, constituída por lignina, celulose e hemicelulose, proveniente de resíduos agrícolas, florestais e algas, é uma opção viável, com custo acessível e ampla disponibilidade, características que a tornam altamente atrativa para tais propósitos (ANTUNES et al., 2021). Os materiais lignocelulósicos são compostos por diferentes tipos de pentoses e hexoses, como a glicose, por exemplo. Esta aldose, que é o monômero constituinte da celulose, é a molécula mais abundante da biomassa lignocelulósica, uma vez que a fração celulósica constitui a maior porcentagem desse material. A glicose é extraída através de hidrólise desse polissacarídeo e pode ser convertida em diversos produtos químicos de alto valor agregado, como etanol, ácido acético e ácido láctico, a partir de instalações conhecidas como biorrefinarias (ALVES DE OLIVEIRA et al., 2020).

Através de processos existentes em biorrefinarias, a glicose pode ser utilizada como matéria-prima para a síntese de moléculas plataforma, como o 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), o dimetilsuccinato e o ácido levulínico (LIU et al., 2019; AN et al., 2021; ZHU et al., 2021). Essas moléculas, por sua vez, têm potencial para serem posteriormente utilizadas em uma gama de áreas industriais, como na produção de cosméticos, de fármacos e de bioplásticos (CAMPOS MARTÍN, 2020; AVELINO et al., 2021). É perceptível, então, que a glicose é uma hexose versátil, e ela se torna ainda mais interessante ao se levar em consideração seu baixo custo e sua alta disponibilidade (GOMES et al., 2015).

Um dos isômeros estruturais da glicose é a frutose, uma cetose que pode ser sintetizada via reação de isomerização, através do deslocamento intramolecular do carbono entre as posições nos carbonos C-1 e C-2 da glicose (BERMEJO-DEVAL et al., 2012; LI, HEAD-GORDON, BELL, 2014). A frutose não é tão comum na natureza quanto a glicose, podendo ser encontrada de forma isolada em alguns organismos vivos, nas frutas e no mel. Por conter baixas calorias, a indústria alimentícia tem muito interesse na produção da frutose com finalidade de adoçamento de comestíveis e bebidas, contudo, por ser uma substância cara, seu uso a nível industrial se torna complicado. Assim, uma vez que a glicose é a hexose mais abundante no planeta, a transformação dela em outros açúcares como a frutose é um caminho alternativo para o desenvolvimento sustentável, além de ser lucrativo no contexto da produção de moléculas plataforma a partir de matérias-primas de baixo custo e resíduos agrícolas. Um

exemplo é o HMF, que pode ser sintetizado a partir da glicose. No entanto, rendimentos significativamente superiores foram documentados ao produzi-lo a partir da frutose, logo, a implementação de uma etapa inicial de isomerização à frutose se mostra vantajosa (SHAO et al., 2021). Essa reação é tradicionalmente operada a nível industrial via catálise enzimática, entretanto, esse método apresenta desvantagens, como inativação sob altas temperaturas e estreita faixa de operação de pH (LI et al., 2017).

Visando superar essas limitações e aumentar a seletividade da glicose à frutose, catalisadores heterogêneos vêm sendo muito utilizados no biorrefino (SERRANO-RUIZ, LUQUE, CLARK, 2013). Estes possuem vantagens em relação à catálise homogênea, como, por exemplo, a fácil separação entre o produto e o catalisador. Entre os principais catalisadores heterogêneos estudados e desenvolvidos, estão as zeólitas, aluminossilicatos microporosos cristalinos muito utilizados em diversos tipos de transformações da indústria química, incluindo reações de isomerização (SHAMZHY et al., 2021; VELTY, CORMA, 2023). Características das zeólitas tais como alta acidez, elevada estabilidade térmica e seletividade favorecem as reações de isomerização, o que torna seu uso desejável. Em trabalhos anteriores, zeólitas contendo sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e mesoporos já apresentaram altos valores de seletividade e rendimento em transformações como essa (DELIDOVICH, PALKOVITS, 2016; DESHPANDE et al., 2017).

A zeólita Beta tem despertado interesse na área da catálise devido às suas características distintas e atrativas. Possuindo ampla abertura de poros, elevada área específica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, bem como seletividade e acidez natural, essas características a configuram como uma escolha promissora para diversos processos industriais, incluindo isomerizações de hidrocarbonetos (MOURA, BATISTA, 2017; WALKOWIAK, WOLSKI, ZIOLEK, 2020). Além disso, através do aumento da mesoporosidade da zeólita Beta, pode-se ampliar a área superficial do catalisador, o que melhora a sua seletividade, uma vez que facilita a difusão das moléculas através de sua estrutura. Isso a torna ainda mais eficiente em aplicações catalíticas (ROY et al., 2013).

Como exemplo de metodologias que buscam o aumento da mesoporosidade, a desaluminização se destaca, método esse que consiste na extração do alumínio presente na estrutura da zeólitas. Como a molécula de  $\beta$ -D-glicose é relativamente volumosa, com 0,86 nm de diâmetro cinético, suas dimensões favorecem a ocorrência de impedimentos estéricos. Após a remoção de átomos de Al, os poros do material aumentam de diâmetro, aumentando a

acessibilidade e facilitando a difusão das moléculas da glicose, o que pode favorecer o aumento da seletividade à frutose (MÄKI-ARVELA, HO, MURZIN, 2020; SOUSA, 2021).

Em catalisadores sólidos-ácidos heterogêneos, como zeólitas, a acidez e a densidade dos sítios ácidos afetam fortemente a atividade e o mecanismo de reações de desidratação, craqueamento e isomerização. Os sítios ácidos de Lewis agem polarizando as moléculas de reagente, causando cessão de pares de elétrons por parte dessas moléculas, enquanto a acidez segundo Brønsted se refere à capacidade que um composto tem de fornecer um próton  $H^+$  a outro (PAENURK et al., 2017; GRABOWSKI, 2020; WEN et al., 2022).

Estudos recentes têm explorado a aplicação de tratamentos pós-síntese como a desaluminização em zeólitas visando a catálise da reação de isomerização da glicose à frutose. Em zeólitas dos tipos Beta e Y, por exemplo, foram registrados grandes aumentos nos rendimentos de frutose e na seletividade a ela após os catalisadores serem submetidos a esses tratamentos (EOM et al., 2020; AN et al., 2021; ANTUNES et al., 2021; ZHU et al., 2021).

Além da acidez natural da zeólita Beta, procedimentos de introdução de metais na estrutura do catalisador podem fornecer acidez de Lewis adicional. Esses metais já foram relatados como excelentes agentes catalisadores em reações de isomerização da glicose devido aos seus orbitais do tipo d incompletos, que vêm a agir como sítios ácidos fracos de Lewis, recebendo pares eletrônicos presentes em moléculas que contém grupos polares, como é o caso da glicose (BORONAT, CORMA, RENZ, 2006; TANG et al., 2015; SANTOS, 2019; GRABOWSKI, 2020).

A partir da década de 90, diversos estudos foram publicados evidenciando melhorias consideráveis na atividade catalítica, na seletividade e na estabilidade química de catalisadores tradicionais quando tinham pequenas quantidades de nióbio adicionadas a eles. Desde então, esse metal, em especial na forma de óxidos de nióbio, tem sido aplicado na catálise heterogênea como fase ativa ou suporte (LOPES et al., 2014). No que tange à reação de isomerização da glicose, a presença de nióbio nos mais diversos tipos de catalisadores já se mostrou eficaz, gerando aumentos de conversão e de seletividade a diversos produtos (CANDU et al., 2019; GAO et al., 2019; KUMAR KAR, SRIVASTAVA, 2022). Entretanto, a influência da presença de nióbio em zeólitas Beta na catálise de reações de isomerização da glicose à frutose ainda é pouco explorada na literatura.

Dessa forma, o desafio é desenvolver um catalisador heterogêneo que seja ativo e seletivo para a isomerização da glicose à frutose com impregnação de nióbio na estrutura da zeólita Beta.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver um catalisador ativo e seletivo a partir da impregnação de nióbio na estrutura da zeólita Beta para ser utilizado na reação de transformação da glicose em frutose.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar de forma crítica o estado da arte a partir de levantamento da literatura e da análise dos resultados;
- Desaluminizar a zeólita Beta comercial via solução ácida;
- Introduzir nióbio na estrutura zeolítica via impregnação;
- Caracterizar os materiais sintetizados via técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X.
- Realizar a avaliação catalítica do sistema em reator de laboratório, analisando os produtos de reação via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
- Avaliar a conversão da glicose e a seletividade aos produtos de reação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONCEITO DE BIORREFINARIA

Uma biorrefinaria pode ser definida como uma instalação na qual a biomassa é convertida em uma variedade de combustíveis, energia, materiais e produtos químicos (ALVES DE OLIVEIRA et al., 2020; ANTUNES et al., 2021). Devido ao crescente aumento dos problemas causados ao planeta pela emissão de gases do efeito estufa resultantes da queima de combustíveis fósseis, faz-se necessária a alteração da matriz energética mundial para uma que seja mais limpa, renovável e sustentável, ao mesmo tempo que maximize rendimentos e reduza custos. A introdução do conceito de biorrefinarias nas mais diversas instâncias pode trazer esses benefícios, além de agregar valor e criar valiosos produtos a partir de resíduos (ALVIM et al., 2014). No cenário atual, estima-se que por volta de 43% das iniciativas do tipo estão localizadas no continente europeu, as quais têm atuado na produção de diversos produtos, tais como o

etanol, o metanol, o bio-óleo e o gás natural sintético, além de outros combustíveis sustentáveis destinados à aviação (ANDRADE et al., 2023). A Figura 1 mostra produtos passíveis de serem gerados a partir da biomassa lignocelulósica através de biorrefinarias.

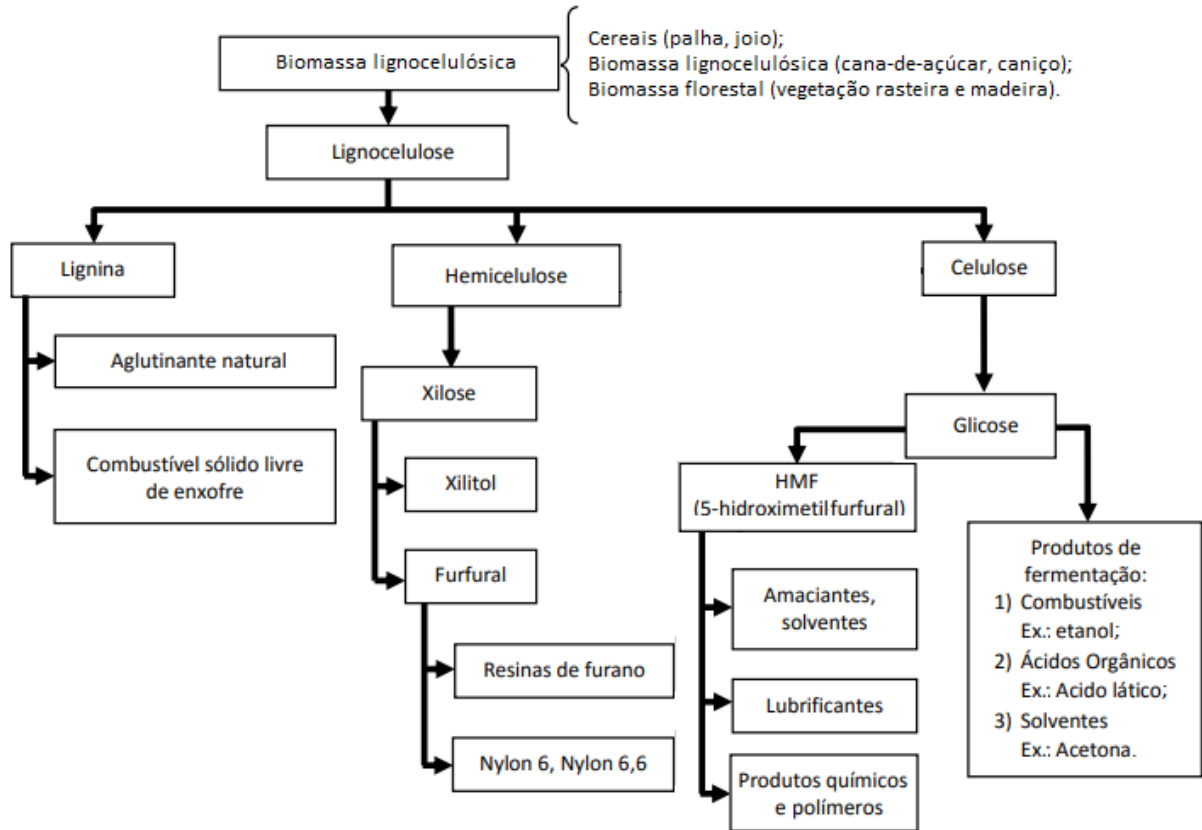


Figura 1 – Possíveis produtos gerados a partir da biomassa lignocelulósica através de biorrefinarias.

Fonte: Adaptado de Alvim et al. (2014).

As biorrefinarias podem ser classificadas de acordo aos produtos sintetizados, à matéria-prima e aos processos de conversão. Dentre as principais categorias, pode-se citar as unidades de produtos energéticos (bioetanol, biodiesel e combustíveis sintéticos) e as unidades de materiais (químicos, comida, ração etc.). A ideia principal é que a biomassa possa ser obtida de resíduos (alimentares, agroindustriais, florestais ou industriais, por exemplo) e convertida através de processos bioquímicos (fermentação e conversão enzimática), termoquímicos (pirólise e gaseificação), químicos (hidrólise, transesterificação etc.) e/ou mecânicos (fracionamento, pressão etc.) (ALVIM et al., 2014).

A logística em torno do fornecimento da matéria-prima lignocelulósica para as biorrefinarias compreende etapas de coleta, secagem, compactação, transporte e armazenamento, sendo que cada um desses estágios da cadeia enfrenta seus próprios desafios.

O trabalho de Hassan, Williams e Jaiswal (2019) mostra que, durante o processo inicial de coleta podem ser enfrentadas flutuações imprevisíveis na quantidade e na qualidade do material precursor, além de possível contaminação e alto teor de umidade, sendo este último prejudicial para a etapa de secagem. Antes de realizar a compactação, pode ser necessário o processamento mecânico do material por trituração para reduzir o tamanho. Sendo a carga então transportada à biorrefinaria para armazenamento, surgem outras questões, como a baixa densidade de resíduos lignocelulósicos, os custos de energia e as variações na quantidade e na disponibilidade sazonal de resíduos. Além disso, há aspectos relativos à saúde e à segurança ao se armazenar a biomassa.

Como a biomassa lignocelulósica é uma matriz complexa que é relativamente resistente à degradação, é necessária uma etapa de pré-tratamento para desestruturar as fibras, a qual facilita a liberação dos açúcares através de hidrólise da celulose. Muitos métodos convencionais são atualmente usados para pré-tratamento, a depender da matéria-prima e do valor do produto. Os principais desafios aqui estão relacionados à possibilidade e flexibilidade para otimização do processo de produção. A título de exemplo, uma mudança de processo que poderia resultar em um uso mais eficiente dos recursos é a separação da hemicelulose e da lignina presentes no licor negro que é tradicionalmente queimado para geração de energia. Isso porque a hemicelulose possui um poder calorífico inferior à lignina, e sua separação poderia destiná-la a outras finalidades, como a produção de etanol ou poliéster (FITZPATRICK et al., 2010; HASSAN, WILLIAMS, JAISWAL, 2019).

A disponibilidade inicial de matéria-prima e seu uso potencial em múltiplos fluxos de produção também precisam ser considerados. A título de exemplo, no trabalho de FitzPatrick et al. (2010) é mencionada uma biorrefinarias em Pomacle, na França, que produz etanol e ácido succínico através de uma única instalação com diversos fluxos de processamento. Isso é conseguido através da utilização do microrganismo *Escherichia coli* K-12, que utiliza uma variedade de matérias-primas (glicose, sacarose, glicerina etc.) em um processo anaeróbico e aquoso.

## 2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Os materiais lignocelulósicos são considerados vantajosos por serem uma fonte de energia renovável e favorável ao meio ambiente, não competindo com a agricultura voltada para a alimentação humana e animal, além de serem abundantes e possuírem baixo custo

(CORNEJO et al., 2020; ANTUNES et al., 2021). Cerca de 95% desse tipo de biomassa é composto pela estrutura aromática lignina, pelo homopolissacarídeo celulose e pelo heteropolissacarídeo hemicelulose (WERTZ, BÉDUÉ, 2013).

A lignina possui estrutura composta por unidades de p-propilfenol, com substituintes metoxila no anel aromático, unidas por ligação tipo éter, que estabelecem ligações cruzadas entre si. Tal polímero é estruturado por três álcoois, precursores de monômeros: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (FENGEL, WEGENER, 2011). A lignina representa cerca de 30% da massa em madeiras macias, enquanto em folhosas, cerca de 20 a 25% (CORNEJO et al., 2020).

A hemicelulose, complexo heteropolissacarídeo, consiste em cadeias ramificadas de hexoses como a  $\beta$ -D-glicose e a  $\beta$ -D-manose e pentoses como a  $\beta$ -D-xilose e a  $\alpha$ -L-arabinose, ligadas por ligações glicosídicas de diferentes tipos (FENGEL, WEGENER, 2011). Apresenta baixa massa molar (100 a 200 unidades glicosídicas) e não contém regiões cristalinas, além de oferecer baixa resistência à hidrólise química. Constitui cerca de 20 a 35% da biomassa lignocelulósica, fração próxima à da lignina (WERTZ, BÉDUÉ, 2013; SANTIAGO, RODRIGUES, 2017; MEDEIROS, 2019).

A celulose é um polímero linear de unidades de  $\beta$ -D-glicopiranoose, unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4. Esse polímero se encontra na forma de fibras compostas por microfibrilas, unidas por ligações de hidrogênio, que conferem rigidez à estrutura (FENGEL, WEGENER, 2011). As regiões das fibrilas celulósicas que apresentam alto grau de cristalinidade possuem alto ordenamento e, conseqüentemente, maior resistência à tração, enquanto as regiões com menor grau de ordenamento são amorfas e mais flexíveis (VÁSQUEZ et al., 2007). A fração celulósica compõe de 35 a 50% da biomassa lignocelulósica, sendo a maior constituinte dentro da matriz (WERTZ, BÉDUÉ, 2013; MEDEIROS, 2019).

A estrutura da biomassa lignocelulósica está ilustrada na Figura 2.

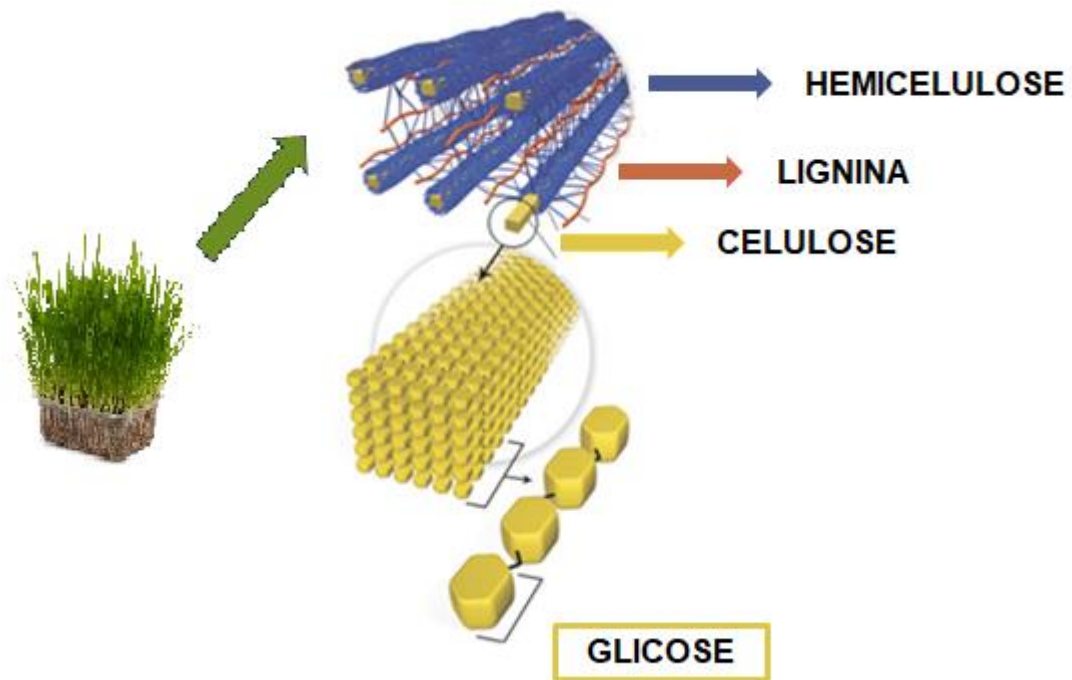


Figura 2 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de Medeiros (2019).

A quebra da celulose em moléculas de glicose se torna mais fácil através da remoção da hemicelulose da estrutura. Então, pela aplicação de métodos de solubilização, isolamento e purificação, as ligações glicosídicas das cadeias celulósicas são rompidas, liberando a glicose (CAPOLUPO, FARACO, 2016; ZHAO et al., 2022). Uma vez liberada, a partir da despolimerização da celulose via hidrólise química, a glicose pode ser utilizada em diversos tipos de reações. Uma delas é a reação de isomerização, através da qual pode ser transformada em frutose. Essa reação mostra-se muito interessante a nível industrial, uma vez que através da frutose é possível sintetizar, com maiores rendimentos, diversas moléculas plataforma como o HMF, o ácido levulínico e o ácido fórmico (XU et al., 2017; LIU et al., 2019; AN et al., 2021; ZHU et al., 2021).

O HMF, por exemplo, tem potencial para ser convertido em precursores furânicos e em materiais poliméricos de grande aplicação industrial (CAMPOS MARTÍN, 2020; AN et al., 2021; AVELINO et al., 2021). Sua síntese também pode ser efetuada a partir de desidratação da glicose, catalisada por ácido. No entanto, tende a apresentar baixos rendimentos, o que é atribuído à estrutura estável do anel piranosídeo da glicose. Dessa forma, tecnologias atuais em geral incluem uma etapa de isomerização à frutose, uma vez que a sua desidratação ao HMF ocorre com melhor seletividade e com taxas mais altas (GOMES et al., 2015; SHAO et al.,

2021). Faz-se necessária então, a busca por maneiras de aprimorar essa reação, de modo a favorecer a síntese da frutose.

### 2.3 CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE

Durante uma reação química, os catalisadores são substâncias que possibilitam a diminuição da energia de ativação necessária para que esse processo inicie, rompendo essa primeira barreira e facilitando a cinética da reação. Sais metálicos em solução aquosa, como o  $\text{CrCl}_3$  e o  $\text{AlCl}_3$ , por exemplo, foram relatados como os mais ativos para catálise homogênea da isomerização glicose-frutose (CHOUDHARY et al., 2013). As enzimas também são muito utilizadas a nível industrial no processo de conversão glicose-frutose, apresentando boa seletividade sob condições de reação brandas. Entretanto, também apresentam inúmeras desvantagens, como inativação sob temperaturas mais altas (acima de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ), estreita faixa de operação de pH e inibição na presença de íons  $\text{Ca}^{+2}$ , a título de exemplo (LI et al., 2017).

Buscando superar as limitações que o uso das enzimas impõe, catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados nos últimos tempos. Além de possuírem maior resistência térmica, eles possibilitam a fácil reutilização do material após a reação e um menor custo para o processo, o que não é possível com o uso de catalisadores homogêneos. Nesse tipo de catalisador há a presença de mais de uma fase no meio reacional, com ele geralmente sendo sólido e tendo os reagentes depositados sob a sua superfície (SERRANO-RUIZ, LUQUE, CLARK, 2013; VELTY, CORMA, 2023).

As zeólitas são um tipo muito comum de catalisador heterogêneo. Elas vêm sendo muito utilizadas como suporte ou como fase ativa na reação de interesse por naturalmente possuírem sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, assim como, por permitirem a introdução adicional desses centros ativos. Também chamadas de peneiras moleculares, essas estruturas são aluminossilicatos microporosos cristalinos que têm obtido bom desempenho em várias transformações, incluindo reações de isomerização. A Figura 3, criada com o software VOSviewer, esquematiza as principais palavras-chave dos trabalhos publicados entre 2000 e 2020 que a plataforma Web of Science<sup>TM</sup> apresenta ao pesquisar por “*glucose isomerization*”.

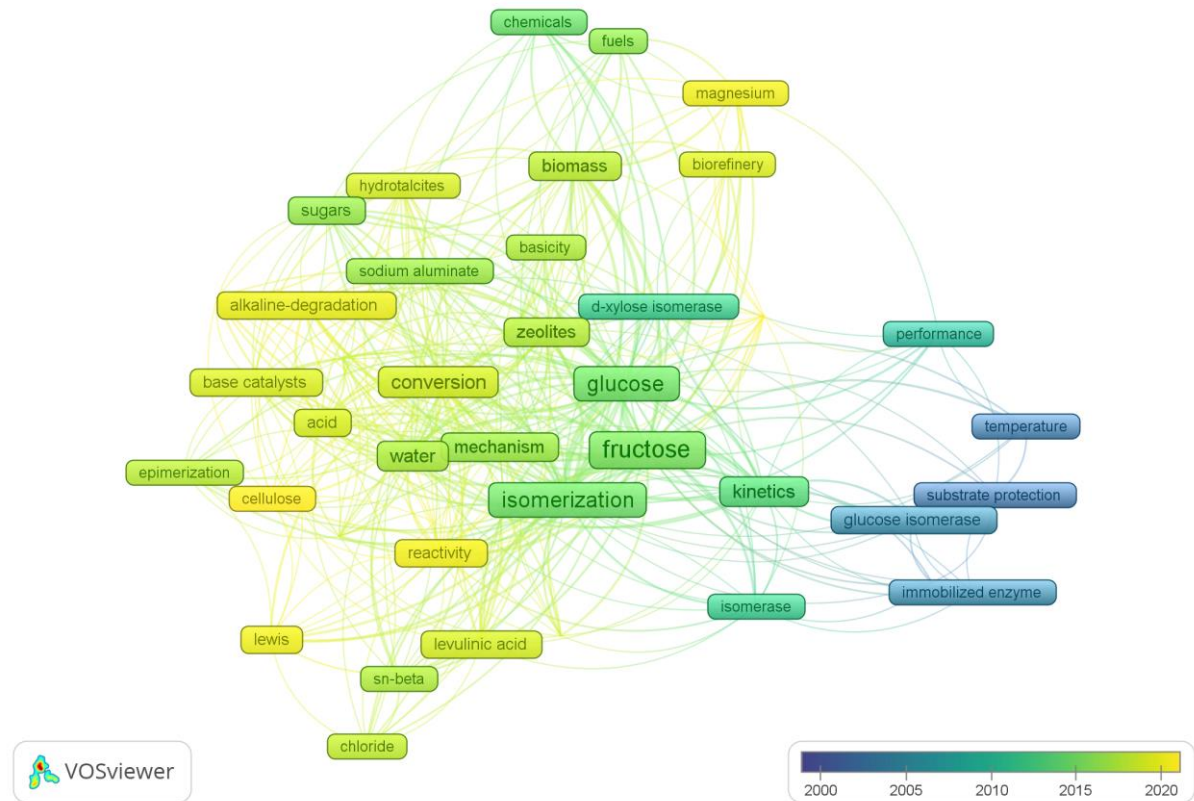


Figura 3 – Principais palavras-chave ao pesquisar por “*glucose isomerization*”.

Fonte: Extraído do software VOSviewer.

É notável a presença proeminente das palavras-chave “*zeolite*” e “*fructose*”, além de “*sn-beta*”, “*acid*” e “*lewis*”, que também figuram entre os termos. Ao passo que há maior densidade dessas palavras-chave em publicações mais recentes, os trabalhos cujos termos principais são relacionados à catálise enzimática se concentram mais no início dos anos 2000. Isso é indicativo, portanto, de que novas vias estão sendo estudadas para a catálise da reação de isomerização glicose-frutose, sendo a via zeolítica com a participação de sítios ácidos de Lewis uma delas.

As zeólitas de estrutura Beta, em específico, são as mais utilizadas como catalisadores para a isomerização glicose-frutose (LI, HEAD-GORDON, BELL, 2014; XU et al., 2017; SHAMZHY et al., 2021). Além disso, com a inserção de certos metais como o estanho, o zircônio e o nióbio em sua rede, sua atuação pode ser potencializada, com essas espécies vindo a agir como sítios ácidos fracos de Lewis (BERMEJO-DEVAL et al., 2012; LI, HEAD-GORDON, BELL, 2014; EL FERGANI et al., 2017; CANDU et al., 2018).

### 2.3.1 Zeólita Beta

As zeólitas são peneiras moleculares que podem catalisar a reação através da difusão dos reagentes em seus poros. Após adsorção dos reagentes em sua superfície, as moléculas se difundem no interior desses orifícios e lá a reação é efetivada sob as condições requeridas.

Estudos com a zeólita Beta têm mostrado características atraentes desse material para a catálise, como a ampla abertura de poros, a elevada área específica, a alta estabilidade térmica e hidrotérmica, a seletividade e a acidez natural (MOURA, BATISTA, 2017). Esse material foi obtido pela primeira vez em 1967 pela Mobil Oil Corporation, utilizando como agente direcionador de estrutura o hidróxido de tetraetilamônio a partir de um gel aluminossilicato aquoso básico. A zeólita Beta pode ser vista como um híbrido de pelo menos dois polimorfos (denominados A e B), consistindo em um sistema de poros tridimensional que é acessível através de anéis de 12 membros. Assim, a Beta difere-se das outras zeólitas por possuir muitos defeitos de empilhamento (WADLINGER, KERR, ROSINSKI, 1967; TONG et al., 2015). Devido à sua alta acidez, além das demais características citadas anteriormente, tem sido utilizada em muitos processos industriais como a alquilação, bem como o craqueamento e a isomerização de hidrocarbonetos (DELIDOVICH, PALKOVITS, 2016; DESHPANDE et al., 2017; PAENURK et al., 2017; WALKOWIAK, WOLSKI, ZIOLEK, 2020; WEN et al., 2022). A Figura 4 esquematiza a estrutura da zeólita Beta.

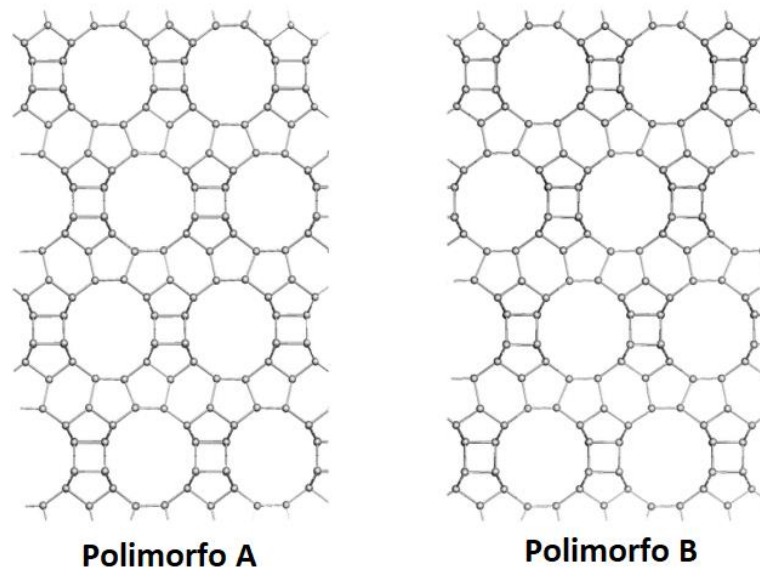


Figura 4 – Estrutura da zeólita Beta.

Fonte: Adaptado de Tong et al. (2015).

Essas características já foram relatadas em trabalhos anteriores como suporte à catálise predominante da isomerização da glicose à frutose via deslocamento de hidreto intramolecular 1-2 em água, além da epimerização de glicose à manose via deslocamento de carbono intramolecular 1-2 em metanol (BERMEJO-DEVAL et al., 2012). A razão molar entre a sílica e a alumina que compõem a zeólita, conhecida como SAR, é outro parâmetro do qual dependem diretamente as propriedades do catalisador. Esse fator afeta as propriedades térmicas das zeólitas, alterando também a concentração e a força dos sítios ácidos de Brønsted, a atividade catalítica e a seletividade. É verificado que um valor de SAR elevado, ou seja, pouco alumínio contido na zeólita, está relacionado a uma menor quantidade de cátions de compensação, resultando em uma menor concentração de sítios ácidos (no caso da zeólita estar na forma protônica). Além disso, zeólitas contendo uma baixa concentração de alumínio são, em geral, termicamente e quimicamente mais estáveis (SILAGHI, CHIZALLET, RAYBAUD, 2014; SANTOS, 2019). Assim, esse parâmetro deve ser conhecido e manipulado de acordo à necessidade, pois também pode afetar a reação de interesse.

As zeólitas Beta são compostas por poros que variam entre 0,6 e 0,7 nm de diâmetro médio, medida que é considerada grande, mas que é menor que o diâmetro cinético de muitas moléculas orgânicas (ROY et al., 2013; SANTOS, 2019). A glicose, por exemplo, possui dimensões relativamente grandes, com 0,86 nm de diâmetro cinético. Como seu tamanho favorece a ocorrência de impedimentos estéricos ao penetrar o interior dos poros das zeólitas, torna-se necessário ajustar esses poros de acordo à necessidade. Dentre as metodologias que surgem para buscar o aumento da mesoporosidade, a dessilicação e a desaluminização apresentam grande potencial. Os métodos consistem, respectivamente, nas extrações de silício e de alumínio, ambos presentes na estrutura do catalisador. Tais procedimentos de remoção transformam os microporos em mesoporos, cujos diâmetros medem cerca de 2 nm, facilitando a difusão das moléculas da glicose e favorecendo o aumento da seletividade à frutose (GROEN et al., 2008; SANTOS, 2019). Assim, a ideia principal é que a estrutura da zeólita Beta possa ser ajustada de acordo às particularidades da reação de interesse.

#### 2.4 SÍTIOS ÁCIDOS NA ESTRUTURA DA ZEÓLITA BETA

A acidez na estrutura das zeólitas pode ser interpretada de duas formas diferentes: pela teoria protônica de Brønsted-Lowry e pela teoria eletrônica de Lewis.

A visão protônica de Brønsted para a acidez está pautada na capacidade dos sítios de doar prótons  $H^+$ . De acordo com as leis de Gutmann, a coordenação do oxigênio com o alumínio aumenta o comprimento da ligação O-H, o que distorce a nuvem eletrônica e, por consequência, aumenta a eletronegatividade na vizinhança da hidroxila. Esse aumento leva a uma transferência de densidade eletrônica do hidrogênio para o oxigênio, enfraquecendo a ligação e aumentando a capacidade do próton de se desprender da hidroxila. Uma forma de originar acidez forte de Brønsted na zeólita é através da substituição isomórfica de  $Si^{+4}$  por  $Al^{+3}$ . Tal troca gera uma carga negativa residual e, para compensá-la, um próton  $H^+$  se liga em ponte ao oxigênio que está ligado a um silício e a um alumínio, formando um grupo hidroxila cujo hidrogênio pode ser facilmente doado (MÜLLER, 2013). Essa conformação pode ser representada de duas formas: um oxigênio totalmente em ponte com um próton fracamente ligado (Figura 5, esquerda) ou um grupo silanol interagindo fracamente com o Al, ácido de Lewis (Figura 5, direita). As duas formas de representação são vistas como híbridos de ressonância (KIANFAR, 2019).

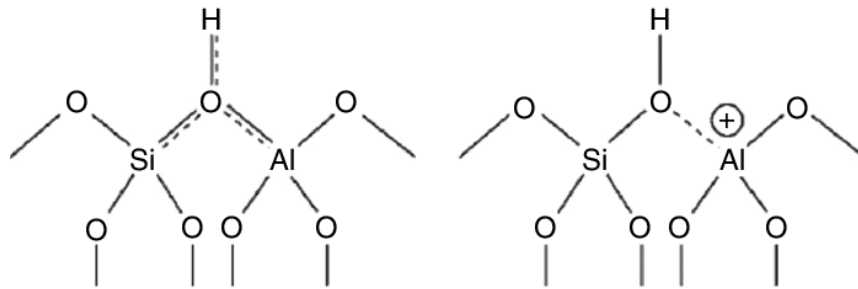


Figura 5 – Híbridos de ressonância dos sítios ácidos de Brønsted presentes na estrutura da zeólita.

Fonte: Adaptado de Kianfar (2019).

Por outro lado, a visão eletrônica de Lewis está pautada na capacidade dos sítios de receber pares eletrônicos. Ao serem gerados excessos residuais de cargas na rede zeolítica, aumenta-se a adsorção de grupos polares, como por exemplo a hidroxila e a carbonila, presentes em compostos orgânicos como a glicose. Cátions metálicos tetravalentes como o  $Sn^{+4}$  e o  $Zr^{+4}$ , ao serem introduzidos na rede zeolítica, em especial nas vacâncias oriundas da remoção de alumínio tetraédrico via desaluminização, são capazes de receber elétrons devido aos seus orbitais do tipo d incompletos. Logo, durante a catálise, estes agem como uma acidez adicional de Lewis ao formarem ligações coordenadas com as moléculas de reagente, as quais vêm a agir como bases de Lewis (BORONAT, CORMA, RENZ, 2006; TANG et al., 2015, SANTOS,

2019). A Figura 6 esquematiza os sítios ácidos de Lewis advindos da inserção de espécies metálicas tetravalentes nessas vacâncias.

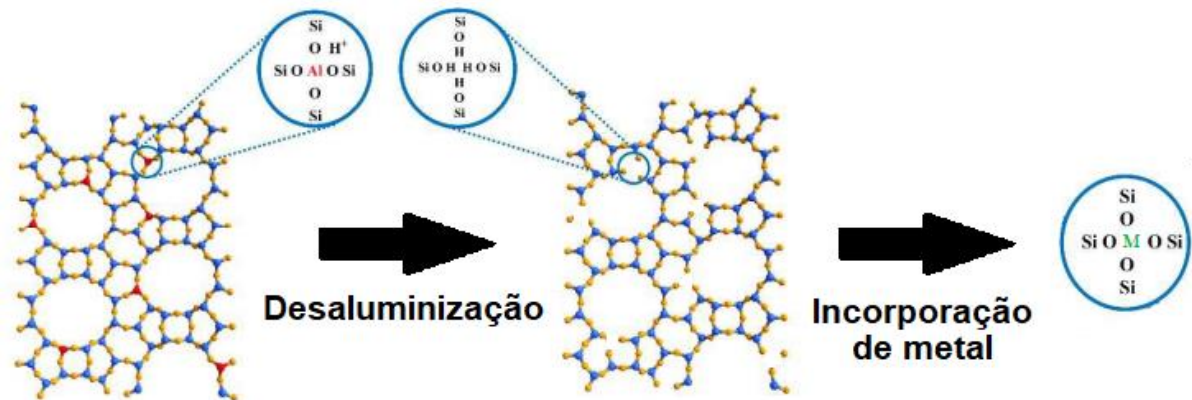


Figura 6 – Sítios ácidos de Lewis advindos da inserção de espécies metálica tetravalentes na estrutura da zeólita desaluminizada.

Fonte: Adaptado de Tang et al. (2015).

A acidez de Brønsted e a acidez de Lewis agem em conjunto na rede zeolítica da Beta. Como toda zeólita de aluminossilicato, a estrutura da Beta é formada por quatro unidades de construção tetraédricas conectadas: a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De acordo com princípios baseados na ordem de conservação de ligações, há um equilíbrio entre as forças das ligações Al-O e O-H na unidade  $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$ , fazendo com que a ligação Al-O, que é mais forte, torne a ligação O-H mais fraca. Uma ligação O-H fraca, por sua vez, significa uma alta capacidade do centro  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  de liberar um próton para outras moléculas, ou seja, uma forte acidez de Brønsted. Em outras palavras, o cátion de alumínio age como um centro ácido de Lewis que pode retirar elétrons do grupo hidroxila vizinho, contribuindo assim para uma carga positiva no átomo de hidrogênio. Quanto mais curta (ou seja, mais forte) for a ligação Al-O, maior será a força ácida de Brønsted do  $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$  (KATADA et al., 2009; MÜLLER, 2013; KIANFAR, 2019).

#### 2.4.1 Mecanismo da reação de isomerização glicose-frutose

Muitos mecanismos propostos para a isomerização da glicose à frutose incluem a participação de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, sendo que bases de Brønsted também podem oferecer suporte nessa transformação.

Deslocamentos de carga de elétrons, relacionados a polarizações, exercem um importante papel em interações que levam a reações químicas. Por exemplo, reações de compostos orgânicos podem ser tratadas dentro da estrutura da teoria generalizada ácido-base de Lewis, sendo sua reatividade governada pelas características dos orbitais de fronteira dos dois reagentes. Todos os compostos possuem orbitais moleculares preenchidos e, portanto, podem doar elétrons e vir a atuar como bases de Lewis. Por outro lado, todos os compostos também têm orbitais moleculares vazios que podem aceitar elétrons, vindo a agir como ácidos de Lewis (GRABOWSKI, 2020). A basicidade e a acidez de uma substância dependem, respectivamente, de suas capacidades de doar e de receber o par eletrônico. Isso depende da energia dos elétrons e da sua distribuição nos orbitais (RAUK, 2004).

Os sítios ácidos de Lewis promovem a polarização de carga nos grupos polares que compõem as moléculas, propulsionando as reações através da instabilidade que se forma na estrutura. A acidez de Brønsted funciona de modo que prótons  $H^+$  são fornecidos para compensar essa instabilidade. Assim, sítios ácidos de Lewis e de Brønsted cooperam entre si nas reações para que os produtos de interesse sejam formados (WANG et al., 2014). Na reação em estudo, por exemplo, a polarização da carbonila presente na molécula de glicose por sítios ácidos de Lewis é um passo importante do mecanismo da isomerização.

A conversão da glicose em frutose se dá através do mecanismo esquematizado na Figura 7, partindo da glicose em sua forma cíclica. Li, Head-Gordon e Bell (2014), que estudaram esse mecanismo detalhadamente em zeólitas contendo estanho (cujos átomos se comportam como sítios ácidos de Lewis na estrutura), descrevem as três etapas do processo como:

1. Abertura do anel da glicose (glicopirranose);
2. Isomerização à frutose;
3. Fechamento do anel e formação da forma cíclica da frutose (frutofuranose).

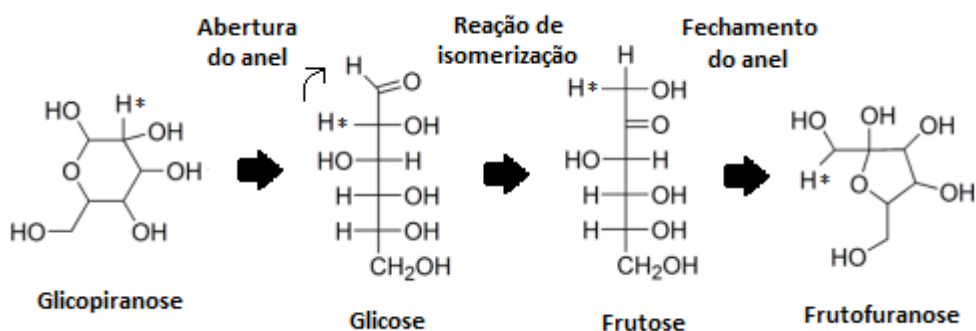


Figura 7 – Esquematização da transformação glicose-frutose.

Fonte: Adaptado de Li, Head-Gordon e Bell (2014).

O primeiro passo do mecanismo é a ligação da glucopiranosose ao sítio ativo, coordenando o átomo de oxigênio do grupo hidroxila presente no carbono C1 ao estanho. Essa interação torna o próton do grupo hidroxila um ácido de Brønsted, que doa esse próton, resultando na abertura do anel de seis membros da glicopiranosose.

No segundo passo, o estanho atua polarizando o grupo carbonila da glicose de anel aberto, gerando transferência eletrônica e fazendo com que o átomo de hidrogênio se desprenda do C2 e se ligue ao C1 para estabilização. Conseqüentemente, isso leva à formação de uma ligação dupla no C2. A energia de ativação aparente dessa etapa é de 93,3 kJ/mol a 70 °C. Essa é, portanto, a etapa limitante da velocidade da reação, pois a barreira energética a ser rompida para realizar a transferência do hidreto é a mais alta ao longo da via reacional. Após o deslocamento do hidreto, o grupo carbonila protonado no carbono C2 transfere o próton ao grupo alcóxido no carbono C1.

O último passo estudado pelos autores foi a conversão da frutose de sua forma acíclica para a forma cíclica, formando a frutofuranose. Esse processo envolve a transferência de dois prótons do sítio ativo para a molécula de frutose.

Entretanto, além da conversão no produto de interesse, várias outras transformações da glicose podem acontecer no meio reacional, sejam elas em paralelo com a reação principal ou em cadeia. A Figura 8 mostra algumas delas.

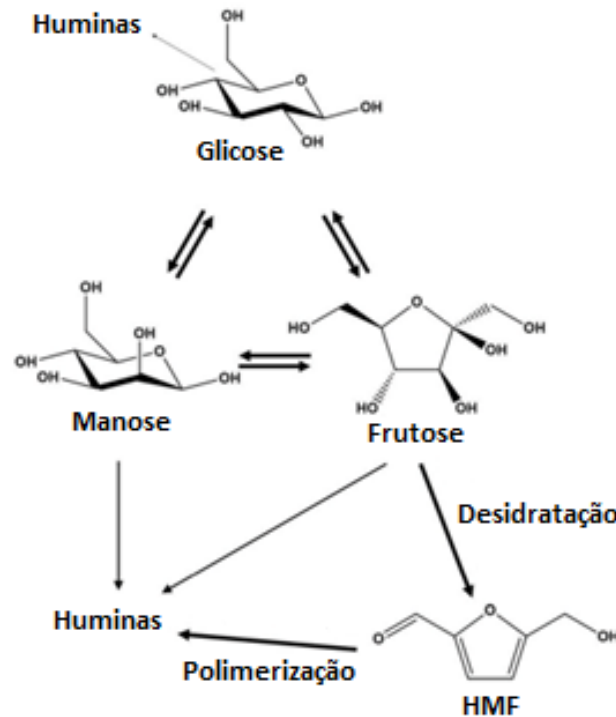


Figura 8 – Possíveis transformações da glicose.

Fonte: Adaptado de Eom et al. (2020).

Através de uma reação de desidratação na qual a molécula de frutose perde três moléculas de água, pode ser produzido HMF na mistura reacional. Além disso, a polimerização do HMF, ou mesmo da glicose e de seus isômeros pode produzir huminas, substâncias macromoleculares insolúveis à base de carbono. Estudos evidenciam que, ao passo que um maior número de sítios ácidos de Lewis favorece a formação de frutose a partir da glicose, um número alto de sítios ácidos de Brønsted pode levar à sua posterior decomposição a HMF (CHOUDHARY et al., 2013; GOMES et al., 2015; MARIANOU et al., 2018; EOM et al., 2020).

## 2.5 DESALUMINIZAÇÃO APLICADA À ISOMERIZAÇÃO GLICOSE-FRUTOSE

Sabe-se que materiais mesoporosos permitem um transporte melhorado devido ao diâmetro muito maior dos poros. Os mesoporos fornecem acesso melhorado aos microporos e encurtam o comprimento do caminho de difusão, aumentando assim a taxa de difusão e, portanto, o desempenho catalítico (GROEN et al., 2008). A extração de átomos de alumínio da

estrutura da zeólita surge como uma maneira de formar mesoporos e aumentar o desempenho catalítico da reação de interesse (MÄKI-ARVELA, HO, MURZIN, 2020; SOUSA, 2021).

A desaluminização é uma metodologia de preparo pós-síntese que consiste na remoção de átomos de alumínio da zeólita via tratamento com ácido. O método foi estudado inicialmente na década de 1960 por Barrer e Makki (1964). Os pesquisadores observaram que, ao submeter a zeólita a soluções ácidas, ocorria um aumento do seu SAR. Várias pesquisas recentes corroboram esses achados, além de demonstrarem que a retirada de alumínio da estrutura zeolítica aumenta a resistência térmica e a hidrofobicidade do catalisador (MÜLLER, 2013; VALADARES, 2020).

Além do aumento da mesoporosidade e dos demais benefícios supracitados, estudos têm mostrado que o procedimento de desaluminização reduz a acidez forte de Brønsted da zeólita, acidez esta que pode agir na decomposição da frutose ao HMF. Assim, esse procedimento pode apresentar potencial para estabilizar a frutose produzida ao longo do tempo reacional, favorecendo a seletividade a ela (GOMES et al., 2015; WANG et al., 2016; MARIANOU et al., 2018; BARANOWSKI et al., 2019).

Vários estudos atuais têm tido como foco a desaluminização como forma de preparo pós-síntese da zeólita Beta, seguida ou não de incorporação de espécies metálicas em sua estrutura, visando a isomerização glicose-frutose. O estudo de Eom et al. (2020), por exemplo, investigou a isomerização da glicose tanto em meio aquoso quanto em 1-butanol sobre zeólitas Beta desaluminizadas seguidas de incorporação de estanho pós-sintético. Em seu procedimento de desaluminização, os autores fizeram uma dispersão de 10 g de zeólita Beta em 200 cm<sup>3</sup> de solução de ácido nítrico 13 M sob refluxo a 100 °C, em agitação durante 20 horas. Os resultados obtidos apontam a frutose como principal produto sintetizado, tendo rendimento máximo de aproximadamente 25% em meio aquoso e de até 55% em 1-butanol. Além disso, outras substâncias foram produzidas, como a manose, o HMF e huminas, e as taxas de conversão global de glicose foram superiores ao utilizar 1-butanol como solvente. Os autores também verificaram a viabilidade de reutilização dos seus catalisadores, observando que, para o segundo e para o terceiro ciclos de reação, a lavagem das zeólitas com o solvente no qual elas foram utilizadas era suficiente para que fossem passíveis de serem novamente utilizadas. Contudo, houve uma desativação gradual dos catalisadores da primeira até a terceira utilização. A partir do quarto ciclo, fez-se necessária uma nova calcinação dos materiais para que fossem reutilizados, procedimento após o qual os catalisadores mostraram recuperação quase total de suas atividades catalíticas. Os autores pontuaram que essa desativação foi causada pela

deposição de impurezas orgânicas (sobretudo espécies carbonáceas conhecidas como huminas) nos poros da rede zeolítica.

An et al. (2021) produziram zeólitas Beta desaluminizadas com estanho incorporado em diferentes proporções, variando a concentração de ácido nítrico nos processos de desaluminização enquanto o tempo permanecia constante (24 horas). Dentre seus achados nesse âmbito, foi constatado que a concentração do ácido nítrico utilizado influencia diretamente na remoção de alumínio da estrutura do catalisador, atingindo um valor de SAR de 1418 após a substância em sua concentração máxima (13 M) ser aplicada ao material. Nos testes catalíticos, as zeólitas Beta contendo estanho que haviam sido desaluminizadas por 7 e por 13 horas obtiveram os melhores valores de conversão de glicose, atingindo quase 80% de transformação. Também foi verificado que, a 160 °C, temperatura utilizada em seus experimentos, a seletividade à formação de frutose é muito alta logo no início do experimento, mas cai exponencialmente ao longo das horas, dando lugar à formação de HMF, fruto da desidratação da frutose. Esse padrão foi observado para os testes realizados com todos os catalisadores contendo estanho que os autores sintetizaram. Corroborando esses achados, Xu et al. (2017) conseguiram, utilizando suas zeólitas Beta contendo ferro, valores de rendimento de frutose de 11 e de 17% ao reagirem uma solução 2,0% (m/m) de glicose em água a 130 °C, por 60 e por 90 minutos, respectivamente. No entanto, para 120 e para 150 minutos de reação, o rendimento de frutose diminuiu para 12 e para 10%, respectivamente. Os autores pontuaram que essa diminuição gradual no rendimento de frutose se deve à degradação catalítica e à desidratação da frutose pelos sítios ácidos de Brønsted presentes na estrutura zeolítica.

## 2.6 INCORPORAÇÃO DE NIÓBIO

Nos últimos anos, a introdução de espécies metálicas em catalisadores vem sendo amplamente estudada e empregada com o intuito de aumentar a acidez de Lewis de catalisadores. No caso das zeólitas Beta, que já possuem acidez natural de Brønsted, tal inserção apresenta potencial para produzir catalisadores ácidos bifuncionais (BORONAT, CORMA, RENZ, 2006; MÜLLER, 2013; KIANFAR, 2019; GRABOWSKI, 2020).

O nióbio é uma espécie metálica com estrutura cúbica de corpo centrado pertencente à família 5A da tabela periódica, com número atômico 41 e massa atômica 92,9064 u. Ele apresenta todos os estados de oxidação desde +5 até -1, resultando em um amplo número de possíveis estruturas e de ligações Nb-O, sendo esses óxidos descritos na literatura como

catalisadores de diversas reações químicas. Seu elétron extra na camada d (advindo da hibridização resultante da promoção de um dos elétrons da camada s) aumenta fortemente a ligação metal-metal, levando a um alto ponto de fusão, além de gerar mais orbitais do tipo d incompletos, interessantes para a catálise de substâncias que contêm grupos polares em sua estrutura (LOPES et al., 2014). A Figura 9 mostra o diagrama de orbitais do nióbio.

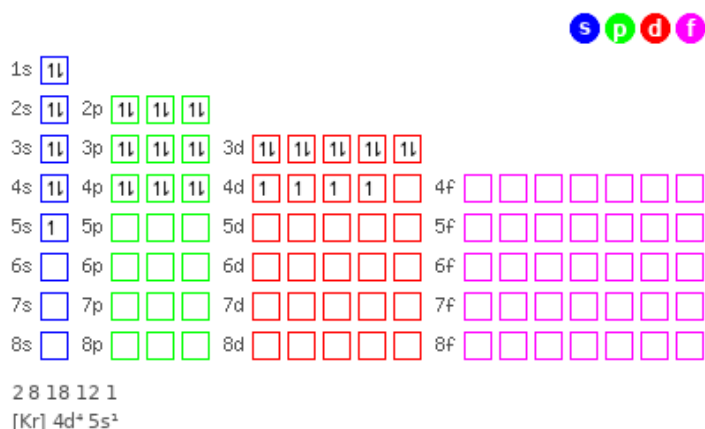


Figura 9 – Diagrama de orbitais do nióbio.

Fonte: Adaptado de <<https://www.chemicalaid.com>>. Acesso em: 03 dez. 2023.

O uso do nióbio tem reportado melhorias consideráveis na atividade catalítica, na seletividade e na estabilidade química de catalisadores tradicionais, conforme mostram estudos que vêm sendo publicados desde a década de 90. Em especial na forma de óxidos de nióbio, essa espécie metálica tem sido muito aplicada na catálise heterogênea como fase ativa ou suporte (LOPES et al., 2014; EL FERGANI et al., 2017; KREISSL, 2018).

Para fins de ter nióbio inserido em catalisadores, várias estratégias podem ser empregadas, tanto diretas quanto pós-sintéticas. A síntese direta abrange metodologias como a cristalização hidrotérmica, a modificação de flúor e ainda outros métodos assistidos por micro-ondas. Entretanto, a maioria dessas estratégias de síntese direta são complicadas e demoradas, por vezes resultando em uma falta de reprodutibilidade e de viabilidade para produção em larga escala. A introdução de nióbio via estratégias pós-síntese se apresenta então como uma alternativa mais viável e providencial (CANDU et al., 2018).

El Fergani et al. (2017) estudaram a oxidação da glicose ao ácido succínico catalisada por zeólitas Beta. Para esse fim, eles utilizaram a estratégia pós-síntese de desaluminização seguida de impregnação de nióbio utilizando etóxido de nióbio. Em seus resultados, foi mostrado que o processo de desaluminização age removendo átomos de alumínio tetraedricamente coordenados da estrutura da zeólita, depositando-os na superfície do material

como espécies extrarrede, que têm mais acidez que os átomos de alumínio estruturais. Além disso, essas espécies também agiram impedindo a solubilização da estrutura das zeólitas em água quente. De acordo com os resultados das suas caracterizações, a inserção de nióbio na estrutura da zeólita não substituiu as posições tetraédricas antes ocupadas pelo alumínio, mas houve uma alta dispersão do metal, estando ele ligado por ligações Nb-O-Si às paredes zeolíticas. Os autores ainda reportaram que os catalisadores sintetizados demonstraram alta eficiência catalítica para a síntese direta de ácido succínico, além de exibirem uma estabilidade muito boa em meio aquoso. Foram obtidos altos valores de seletividade ao ácido succínico, atingindo até 84% para uma conversão total de glicose, após 12 horas de reação a 180 °C e sob 18 bar de oxigênio.

Candu et al. (2018) estudaram outra reação utilizando zeólitas Beta, a desidratação da glicose ao HMF. Semelhante à metodologia empregada por El Fergani et al. (2017), eles desaluminizaram o material e em seguida impregnaram nióbio em sua estrutura utilizando etóxido de nióbio. Foram obtidos ótimos valores de conversão de glicose e de seletividade ao HMF (97,3 e 84,3%, respectivamente), a 180 °C após 12 horas de reação. Os autores reportaram que a presença de ligações Nb-O-Si proporciona um grande aumento na concentração de sítios ácidos, sendo que tal acidez, associada à mesoporosidade da zeólita, gera um ambiente eficiente para a desidratação da glicose ao HMF. Além disso, essas ligações tornam o material mais estável, provavelmente devido à polarização de sua estrutura. Também foi verificado por eles a viabilidade de reutilização das zeólitas, observando que os materiais podem ser recuperados por centrifugação e regenerados por calcinação, mantendo sua eficiência catalítica razoavelmente constante durante quatro ciclos reacionais.

Outros trabalhos recentes também tiveram o nióbio como participante ativo, desta feita, especificamente visando a catálise da reação glicose-frutose. Por exemplo, enquanto Gao et al. (2019) estudaram a reação catalisada por magnésia suportada por fosfato de nióbio hierarquicamente poroso, Kumar Kar e Srivastava (2022) utilizaram um catalisador UIO-66 MOF incorporado com nióbio altamente ativo. Ambos os estudos obtiveram ótimos resultados em seus testes catalíticos, atingindo valores de seletividade à frutose de até 71,2%.

Contudo, a literatura ainda carece de trabalhos que explorem o uso de nióbio impregnado em zeólitas Beta visando a obtenção da frutose como produto principal a partir da glicose.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida no atual trabalho foi adaptada dos trabalhos de Xu et al. (2017) e de An et al. (2021). Para síntese da zeólita Beta protônica, a Beta comercial em sua forma amoniacal foi calcinada em forno mufla, sendo parte dela posteriormente desaluminizada via contato com ácido nítrico, lavada até  $\text{pH} \cong 7$  e, por fim, calcinada novamente. Além disso, tanto a Beta protônica e a Beta desaluminizada tiveram nióbio impregnado em suas estruturas utilizando oxalato de nióbio amoniacal como fonte do metal, em um processo que teve como base a metodologia empregada por Santos (2019). Os materiais produzidos foram caracterizados pelas técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X, além de serem utilizados em reator batelada para catalisar a reação em estudo. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura utilizada ao longo do atual texto para se referir aos materiais sintetizados.

Tabela 1 – Nomenclatura dos materiais sintetizados.

Beta protônica	Beta desaluminizada	Beta protônica com nióbio impregnado	Beta desaluminizada com nióbio impregnado
HBeta	deAlHBeta	Nb-HBeta	Nb-deAlHBeta

Fonte: Autoria própria.

Os materiais utilizados foram:

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) P.A. > 65% – Sigma-Aldrich®;
- D-(+)-Glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )  $\geq 99,5\%$  (GC) – Sigma-Aldrich®;
- Oxalato de nióbio amoniacal ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ ) 23,4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – CMBB AD6353;
- Zeólita Beta comercial CP814E SAR 25 – Zeolyst INTERNATIONAL.

#### 3.1 CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA BETA

A primeira etapa do processo envolveu a calcinação da zeólita Beta comercial SAR 25. A Figura 10 mostra o fluxograma referente a esta etapa.

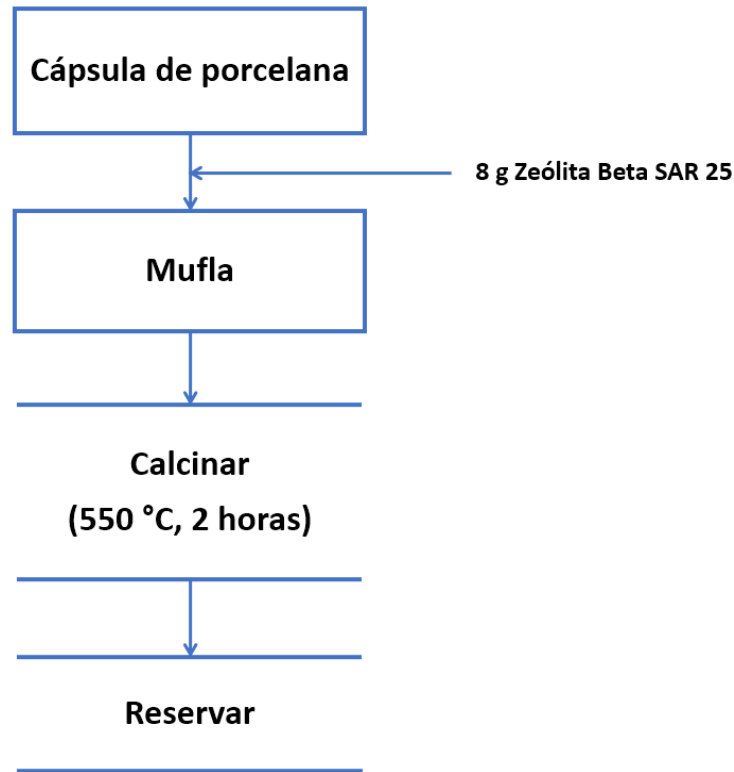


Figura 10 – Fluxograma referente ao método de calcinação da zeólita Beta comercial.

Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, com o auxílio de uma cápsula de porcelana devidamente higienizada e seca, pesou-se 8 g de zeólita Beta comercial SAR 25 em uma balança analítica de precisão. Em seguida, o material, antes em sua forma amoniacal, foi transferido para um forno mufla EDG, modelo 7000 para ser calcinado e passar para a forma protônica, estando assim pronto para ser utilizado como catalisador. O processo de calcinação foi conduzido sob ar atmosférico por 2 horas, com patamar e taxa de aquecimento únicos (550 °C e 5 °C/minuto, respectivamente). Ao final, o material foi reservado para avaliação catalítica e caracterizações.

### 3.2 DESALUMINIZAÇÃO DA ZEÓLITA BETA

A segunda etapa foi a desaluminização da zeólita Beta protônica. A metodologia desse processo está esquematizada no fluxograma da Figura 11.

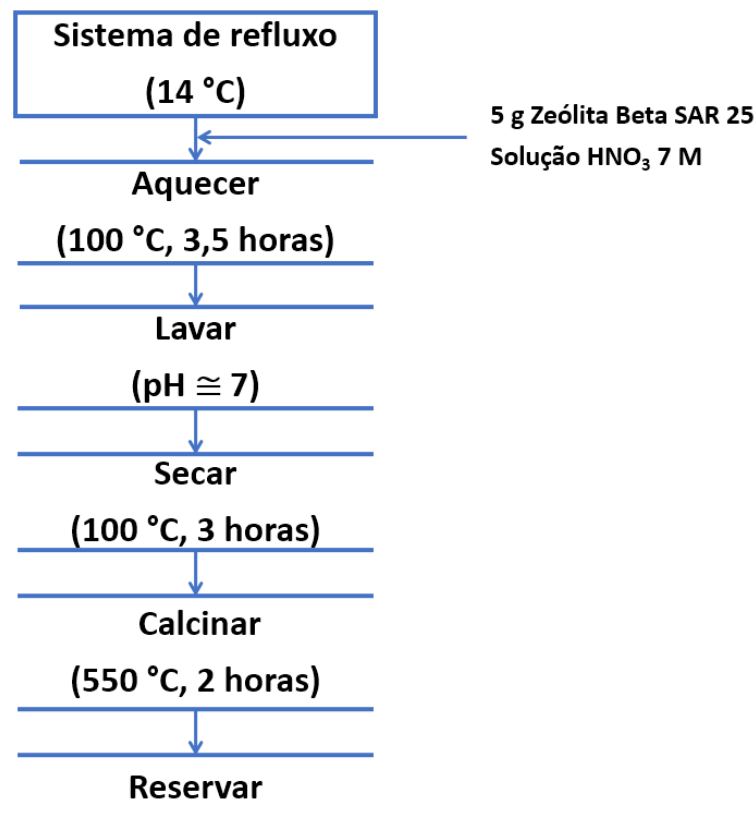


Figura 11 – Fluxograma referente ao método de desaluminização da zeólita Beta.

Fonte: Autoria própria.

Dos 8 g de zeólita Beta protônica que foram calcinados na etapa anterior, 5 g foram postos em contato com 100 mL de solução de ácido nítrico 7 M em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo, sob refrigeração a 14 °C por um banho termostatizado TECNAL<sup>®</sup>, modelo TE-2005. O processo de desaluminização foi mantido em operação por 3 horas e 30 minutos.

Decorrido o tempo de contato entre a zeólita Beta precursora e a solução ácida (na temperatura de 100 °C sob agitação constante), realizou-se a lavagem da fase sólida resultante com água destilada abundante através de um sistema composto por uma bomba de vácuo conectada a um kitassato acoplado a um funil de Büchner contendo papel filtro. A bomba de vácuo utilizada é da marca TECNAL<sup>®</sup>, modelo TE-058. A lavagem foi continuada até que o pH do filtrado estivesse próximo do neutro. Após essa etapa, secou-se o material em estufa a 100 °C por 3 horas. O material seco foi então raspado do papel filtro e triturado manualmente com o auxílio de uma espátula.

Por fim, efetuou-se uma nova calcinação do material de acordo com a metodologia, desta feita por 4 horas. O material foi então reservado para avaliação catalítica e caracterizações. Dos 5 g de HBeta postos inicialmente em contato com o ácido, ao final da calcinação, foram obtidos 3,4522 g de deAlHBeta, resultando em um rendimento de 69,04% para o procedimento de desaluminização realizado.

### 3.3 IMPREGNAÇÃO DE NIÓBIO

A terceira etapa envolveu a introdução de nióbio via impregnação nas estruturas zeolíticas de ambos os catalisadores sintetizados. A metodologia empregada está esquematizada no fluxograma da Figura 12.

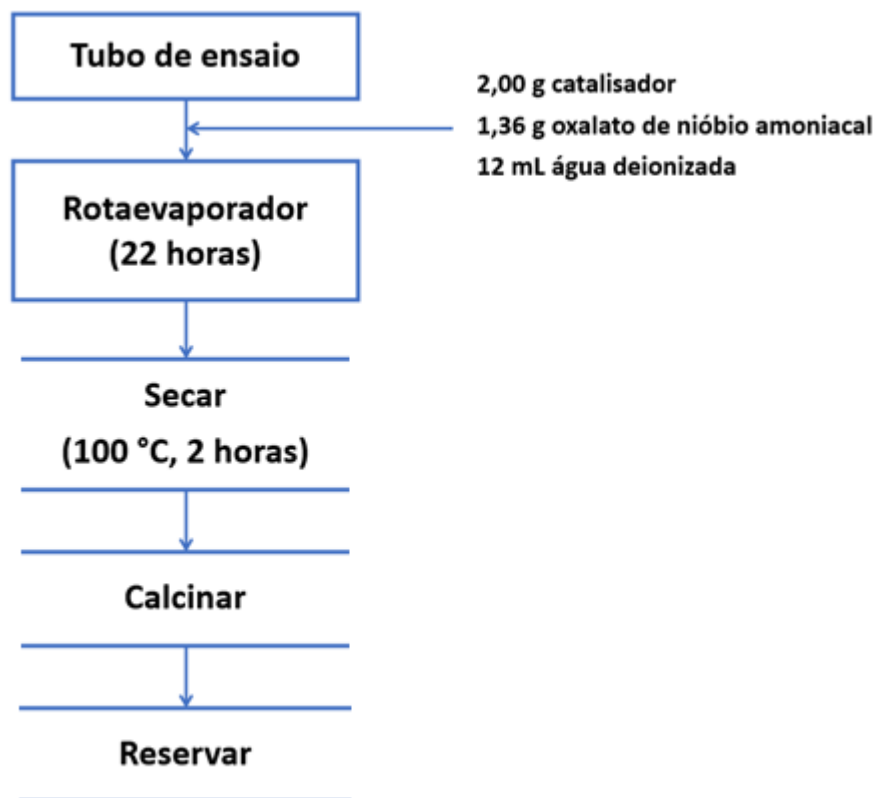


Figura 12 – Fluxograma referente ao método de impregnação de nióbio.

Fonte: Autoria própria.

Em uma balança analítica de precisão foram pesados 2,00 g da HBeta e a mesma quantidade da deAlHBeta, sendo ambos os materiais postos separadamente em balões

volumétricos higienizados e secos. Foi calculada a massa de oxalato de nióbio amoniacal necessária para que ambos os catalisadores finais sintetizados tivessem 10% em peso de nióbio e chegou-se ao valor de 1,36 g para cada. Seguindo a proporção utilizada por Santos (2019), duas soluções iguais dessa quantidade de oxalato em 12 mL de água deionizada foram preparadas e adicionadas aos catalisadores nos balões volumétricos (os cálculos podem ser analisados com todos os detalhes no Apêndice A). Os balões foram então submetidos a agitação em um rotaevaporador por 22 horas, sendo em seguida submetidos a evaporação a vácuo com finalização de secagem em estufa a 100 °C por 2 horas. Por fim, os materiais foram raspados com o auxílio de espátulas e calcinados sob fluxo de ar com taxa de aquecimento única (10 °C/minuto), tendo como patamares 130 °C por 30 minutos, 200 °C por 15 minutos, 300 °C por 15 minutos, 400 °C por 15 minutos e patamar final 500 °C por 3 horas. As amostras foram então reservadas para avaliação catalítica e caracterizações. A partir da quantidade de 2 g de ambos os catalisadores precursores, ao concluir a calcinação, foram obtidos 2,1973 g de Nb-HBeta e 2,3917 g de Nb-deAlHBeta. Isso resultou em rendimentos de 109,87% e de 119,59%, respectivamente.

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica que, no contexto do estudo de zeólitas, permite a identificação e a quantificação dos elementos silício e alumínio presentes na estrutura do catalisador, além de metais incorporados e elementos traço. É uma técnica essencial para caracterizar a composição química e compreender propriedades da zeólita, tais como o seu SAR. Após desaluminização da zeólita e/ou impregnação de metais em sua estrutura, através da FRX é possível monitorar mudanças na sua composição, indicando a remoção bem-sucedida ou não do alumínio de sua estrutura e/ou a presença ou ausência do metal de interesse. A técnica envolve a irradiação da amostra com raios-X, que, por sua vez, provoca a excitação dos elétrons nas camadas internas dos átomos da amostra. Quando esses elétrons retornam aos seus estados fundamentais, eles emitem raios-X característicos, cujas energias são únicas para cada elemento químico. Ao analisar a energia e a intensidade desses raios-X emitidos, é possível identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas

concentrações. No atual estudo, as análises de FRX foram operadas em um espectrômetro da marca Thermo Fischer Scientific, tendo o ródio como fonte dos raios-X, emitidos a 60 kV.

### 3.4.2 Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização que pode ser empregada para determinar a estrutura cristalina da zeólita, fornecendo informações sobre sua arrumação atômica e dimensões da rede cristalina. Ela envolve a exposição de um material a raios-X e a observação dos padrões de difração resultantes. É uma técnica fundamental para determinar o tipo de zeólita, uma vez que cada espécie possui picos naturais característicos. Após tratamentos pós-síntese da zeólita como a desaluminização, a DRX é fundamental para avaliar mudanças estruturais que podem ocorrer após contato com ácido para remoção dos átomos de alumínio. Assim, é possível verificar se a estrutura porosa do catalisador foi preservada. O atual estudo teve o cobre como fonte dos raios-X.

### 3.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

As avaliações catalíticas foram conduzidas em um reator batelada TOP INDUSTRIE aquecido a 8 °C/minuto até as temperaturas de 120 e de 140 °C, sob agitação a 500 rpm e pressão autógena. O equipamento com o sistema reacional em operação pode ser visualizado na Figura 13.



Figura 13 – Sistema reacional em operação.

Fonte: Autoria própria.

Os tempos de amostragem foram de 30, 60 e 90 minutos de reação para todos os testes, e todas as reações foram conduzidas em meio aquoso, partindo-se de uma solução 2,5% (m/m) de glicose em água deionizada. Para as reações com utilização de catalisador, os devidos materiais foram peneirados entre 150 e 250 mesh, de modo a ampliar a área de contato com o reagente. Foram testadas duas quantidades de catalisador para as reações, sendo elas: 10% do peso total da glicose presente nas soluções, e uma quantidade cinco vezes maior que essa. As condições operacionais testadas constam na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos.

	Temperatura (°C)	Razão catalisador/glicose (m/m)	Rotação (rpm)
Condição 1	120	10%	500
Condição 2	140	50%	500

Fonte: Autoria própria.

A contagem do tempo e a agitação do reator foram iniciadas quando a temperatura de reação foi atingida pelo equipamento. Ao final de cada tempo de amostragem, alíquotas foram retiradas em tubos de Falcon, os quais foram resfriados em banho de gelo para interromper a cinética da reação.

Após as alíquotas atingirem resfriamento, os tubos foram centrifugados a 2400 rpm durante 5 minutos em uma centrífuga da marca FANEM<sup>®</sup>, modelo 206-BL, sendo as fases líquidas filtradas através de filtros de seringa com tamanho de poros de 0,22 µm, com o objetivo de reter o catalisador e eventuais impurezas. As amostras foram então adicionadas a vials em duplicata e, por fim, analisadas através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

As moléculas de glicose e frutose, assim como as dos demais produtos de reação presentes nas alíquotas, foram quantificadas em uma coluna BioRad HPX-87 H a uma temperatura de 35 °C, durante um tempo de análise de 20 minutos para cada amostra. Para esse fim, foi utilizado um detector de índice de refração (IR) com fase móvel de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sob o fluxo de 0,5 mL/minuto.

A conversão da glicose e a seletividade à frutose foram determinadas, respectivamente, através das Equações 1 e 2. As seletividades aos demais produtos formados foram calculadas a partir da mesma equação descrita na Equação 2.

$$X_{Glicose} = \frac{M_{A0} - M_A}{M_{A0}} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

- $X_{Glicose}$ : Conversão da glicose (%);
- $M_{A0}$ : Concentração molar inicial da glicose (mol/L);
- $M_A$ : Concentração final da glicose (mol/L).

$$S_{Frutose} = \frac{M_F}{M_{A0} - M_A} * 100 \quad (\text{Equação 2})$$

- $S_{Frutose}$ : Seletividade à frutose (%);
- $M_F$ : Concentração molar da frutose (mol/L);
- $M_{A0}$ : Concentração molar inicial da glicose (mol/L);
- $M_A$ : Concentração final da glicose (mol/L).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos das análises de FRX dos catalisadores HBeta e sua amostra pós-desaluminização, a deAlHBeta.

Tabela 3 – Frações mássicas de sílica e de alumina nos catalisadores HBeta e deAlHBeta.

	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SAR experimental
HBeta	89,21 ± 0,23	4,99 ± 0,09	30
deAlHBeta	96,02 ± 0,22	0,15 ± 0,01	1086

O valor de SAR experimental de uma zeólita é calculado através da razão entre o percentual molar de sílica e o percentual molar de alumina. Estes valores foram calculados através da divisão entre o percentual mássico de ambos os componentes pelas suas respectivas massas molares (60,08 g/mol para a sílica e 101,96 g/mol para a alumina), considerando uma quantidade de 100 g de catalisador. Logo, pelos dados apresentados, é possível afirmar que o processo de desaluminização foi bem-sucedido, pois houve grande diminuição do teor de alumina no catalisador, levando a um aumento de SAR de aproximadamente 35 vezes.

Testes de caracterização de acidez, como a TPD e a FTIR-piridina, permitem verificar se a desaluminização reduziu a acidez de Brønsted da zeólita, conforme é previsto pela teoria. Se essa redução for confirmada, a incorporação de sítios ácidos fracos de Lewis via impregnação de nióbio nesse material desaluminizado poderá gerar ganhos na seletividade à frutose, uma vez que a presença desses sítios favorece a sua formação, ao passo que uma menor acidez de Brønsted desacelera a decomposição dessa frutose ao HMF. Além disso, a retirada de alumínio gera mesoporosidade na zeólita, o que pode proporcionar ganhos na conversão total da glicose (MARIANOU et al., 2018; BARANOWSKI et al., 2019; SOUSA, 2021).

#### 4.1.2 Difração de Raios-X

Os resultados das análises de DRX dos catalisadores HBeta e deAlHBeta mostraram que o processo de desaluminização não afetou a estrutura cristalina do catalisador, pois ambos os difratogramas apresentaram os mesmos picos estruturais típicos da zeólita Beta ( $2\theta = 7,5$ ,  $2\theta = 16,2$ ,  $2\theta = 21,2$ ,  $2\theta = 22,1$ ,  $2\theta = 26,8$ ,  $2\theta = 29,4$  e  $2\theta = 43,1^\circ$ ). Os perfis dos difratogramas foram semelhantes entre si e condizentes com o padrão apresentado na base de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) para a zeólita Beta (SANTOS, 2019). Logo, em conjunto com os resultados das análises de FRX, é possível concluir que o contato com ácido nítrico 7 M, ao passo que removeu alumínio do catalisador, preservou a sua arrumação atômica e as dimensões da sua rede cristalina. Os difratogramas das análises podem ser observados na Figura 14.

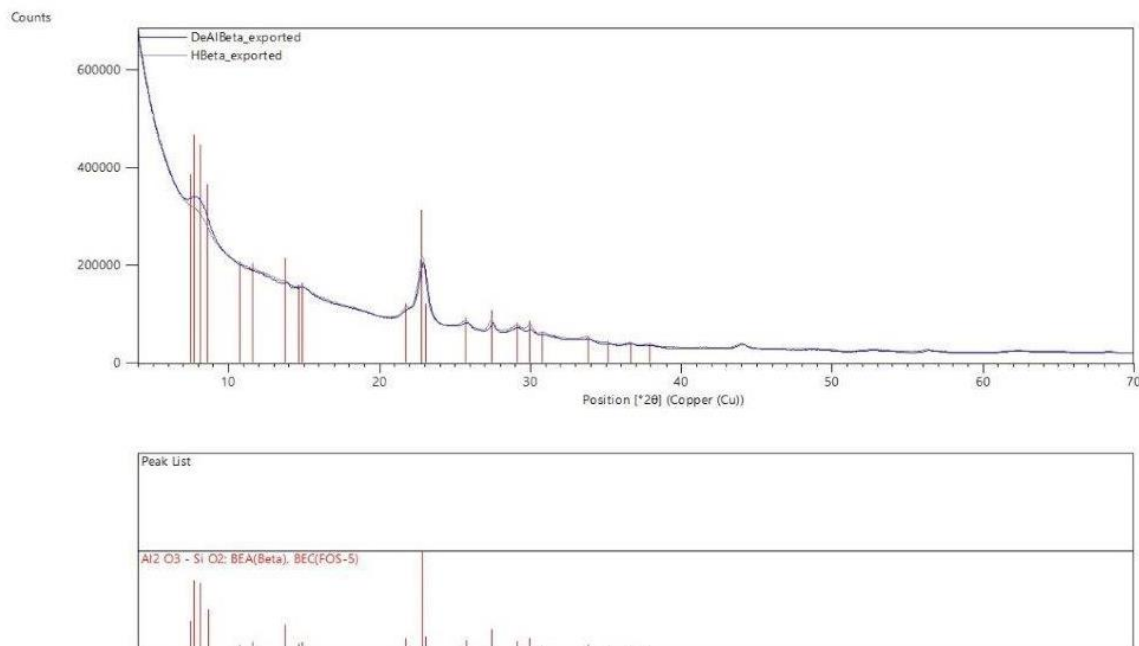


Figura 14 – Difratomogramas dos catalisadores HBeta e deAlHBeta, obtidos via DRX.

## 4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A CLAE avaliou a presença de glicose, frutose, arabinose e ácido fórmico nas amostras, fornecendo a concentração aproximada de cada uma dessas substâncias. Foram feitos testes catalíticos com os catalisadores HBeta e Nb-HBeta sob a Condição 1 (razão mássica catalisador/glicose de 10% a 120 °C) e sob a Condição 2 (razão mássica catalisador/glicose de 50% a 140 °C). Através dos valores de concentração de glicose nas amostras, foi calculada a sua conversão seguindo a Equação 1. As Figuras 15 e 16 mostram as taxas de conversão da glicose ao longo do tempo de reação para ambas as condições avaliadas.

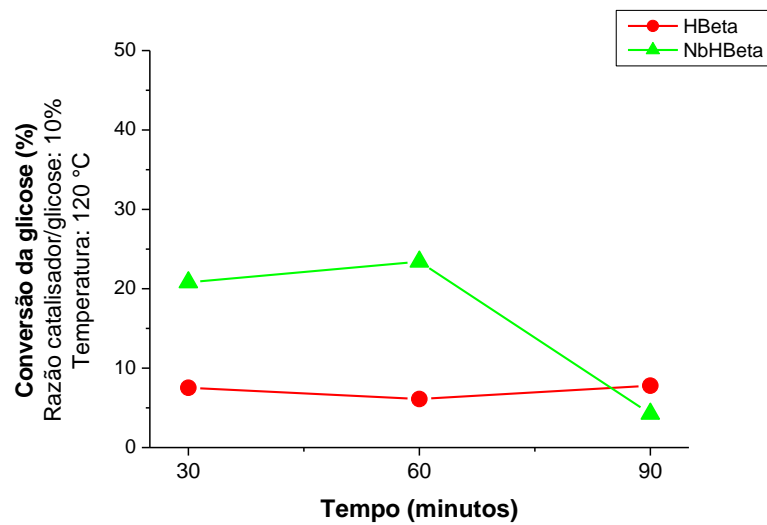


Figura 15 – Conversão da glicose sob a Condição 1.

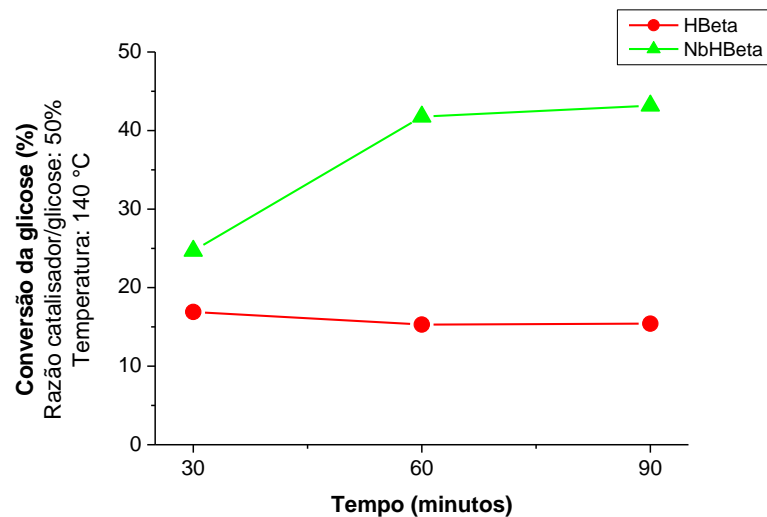


Figura 16 – Conversão da glicose sob a Condição 2.

Em ambas as condições de processo foram percebidas taxas de conversão da glicose praticamente constantes utilizando a HBeta e maior conversão ao longo dos primeiros 60 minutos nas reações catalisadas pela Nb-HBeta. Além disso, nas duas condições analisadas, o valor de conversão máxima da glicose foi mais que duplicado com o uso da zeólita contendo nióbio em relação ao valor atingido com o material apenas calcinado em ambas as condições (Figura 17).

Logo, há evidências de que a metodologia de impregnação de nióbio empregada foi capaz de promover as transformações da glicose. As espécies ativas desse metal, formadas na

superfície do catalisador, parecem ceder seus orbitais aos grupos polares da glicose, exercendo sua acidez de Lewis.

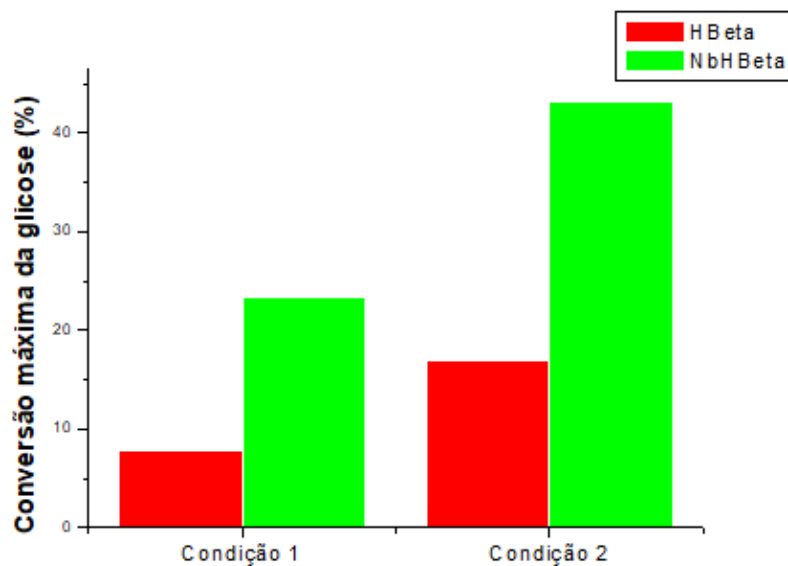


Figura 17 – Conversão da glicose em ambas as condições, sob ação dos diferentes catalisadores.

Apesar de ter tido uma taxa máxima de conversão de 17%, a Condição 1 não favoreceu a síntese do produto de interesse ao utilizar os catalisadores supracitados. Entretanto, a Condição 2, que chegou a registrar a marca de 43% de conversão, registrou a presença de frutose, arabinose e ácido fórmico em suas amostras. Através da Equação 2, os valores de seletividade aos produtos foram calculados e constam nas Figura 18 e Figura 19.

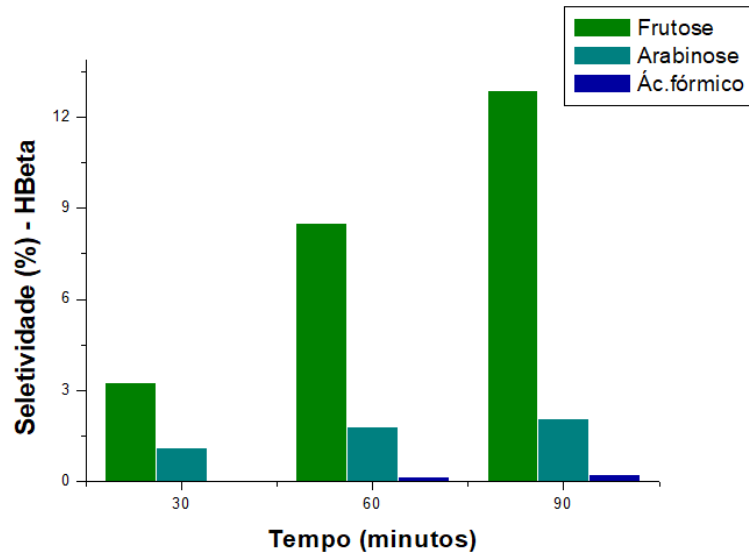


Figura 18 – Formação de produtos utilizando a HBeta sob a Condição 2.

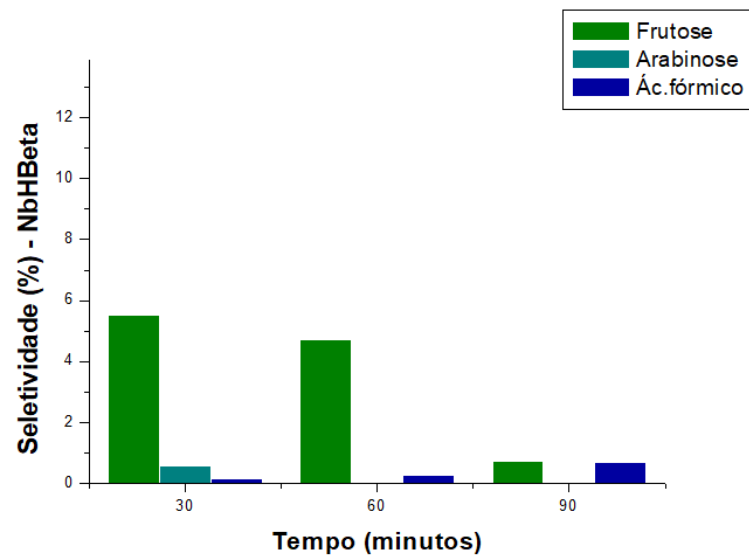


Figura 19 – Formação de produtos utilizando a Nb-HBeta sob a Condição 2.

Com a HBeta, na Condição 2, observou-se um aumento na seletividade à frutose com o tempo, atingindo o máximo de 13% aos 90 minutos. No entanto, com a Nb-HBeta, observou-se um comportamento contrário, com os valores se mostrando decrescentes, indo de 5,5 a 0,8%. Isso pode ser atribuído à desidratação da frutose ao HMF, o que corrobora os achados de An et al. (2021), cujo estudo mostrou que, a 160 °C (temperatura não muito distante de 140 °C), a formação de frutose é mais alta logo no início da reação, mas cai exponencialmente ao longo do tempo e dá lugar à formação de HMF. Apesar de, no geral, a HBeta ter registrado maior seletividade à frutose, é importante ressaltar que o valor inicial utilizando a Nb-HBeta foi

levemente superior (5,5 e 3,3%, respectivamente), o que não descarta o uso desse catalisador para favorecer a formação do produto de interesse.

Adicionalmente, em ambos os casos, mais ácido fórmico foi detectado conforme a reação avançava, o que pode indicar reidratação do HMF, que pode ter sido produzido ao longo do tempo (GOMES et al., 2015).

Apesar da taxa de conversão da glicose ter sido alta ao utilizar a Nb-HBeta sob a Condição 2, esse dado pode não ser indicativo de transformação dela em seus isômeros. Através da análise visual do conteúdo reacional catalisado pela Nb-HBeta (Figura 20) antes e depois do tempo total de reação, contudo, é possível levantar uma hipótese acerca do destino de transformação da glicose.

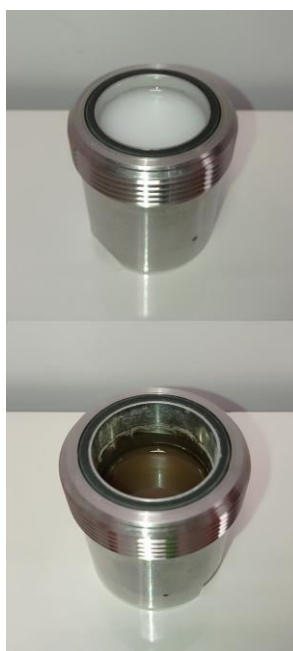


Figura 20 – Cápsula do reator antes e depois da reação catalisada pela Nb-HBeta.

A coloração amarronzada da mistura reacional é um forte indicativo da presença de huminas, compostos advindos da polimerização da glicose e/ou de produtos reacionais. Ao longo do tempo reacional, foi observado que, a cada retirada de alíquota, a coloração se tornava mais intensa. Paralelo a isso, a taxa de conversão da glicose foi crescente ao longo do tempo para esse catalisador, ao passo que os rendimentos dos produtos analisados foram relativamente baixos. A formação de huminas como subproduto é, portanto, a hipótese mais plausível acerca do destino de transformação da maioria das moléculas de glicose. Essas substâncias macromoleculares insolúveis à base de carbono podem ser formadas via polimerização direta da glicose, de seus isômeros ou de subprodutos como o HMF (EOM et al., 2020). Segundo a

rota proposta por Patil e Lund (2011), concentrações altas de HMF tendem a levar a maiores rendimentos de huminas, pois a formação desses compostos é de primeira ordem partindo do HMF. Além disso, Ordonsky et al. (2013) apontaram que um número alto de sítios ácidos de Lewis no catalisador leva à transformação não seletiva da glicose em huminas.

## **5 CONCLUSÕES**

A desaluminização da zeólita Beta protônica SAR 25 com ácido nítrico 7 M se mostrou altamente eficiente, elevando seu SAR em 35 vezes sem causar danos à estrutura do catalisador. Ao introduzir 10% em peso de nióbio via impregnação na mesma zeólita Beta protônica, observou-se um notável aumento na conversão da glicose, alcançando até três vezes mais eficácia, com um pico de 43% de transformação. Além disso, mesmo operando a reação sob pressão autógena, foi possível produzir frutose com seletividade de 13%. Esses resultados destacam a viabilidade e o potencial impacto do desenvolvimento de catalisadores eficientes com metais impregnados nos processos de transformação de moléculas provenientes da biomassa.

## **6 SUGESTÕES DE NOVOS TRABALHOS**

- Avaliar via CLAE a presença de HMF nas amostras, a fim de obter uma compreensão mais abrangente do processo reacional.
- Caracterizar os catalisadores contendo nióbio por TPD e FTIR-piridina para examinar a distribuição e a intensidade dos sítios ácidos presentes neles.
- Explorar o uso da zeólita Beta desaluminizada com nióbio nos testes catalíticos para avaliar o impacto da remoção de alumínio na conversão da glicose e na seletividade à frutose.
- Investigar, via planejamentos experimentais, como o tempo de contato do catalisador com as soluções empregadas nos processos de desaluminização e de impregnação de nióbio influencia os resultados, buscando otimizá-los.

## REFERÊNCIAS

- ALVES DE OLIVEIRA, Regiane et al. **A simple biorefinery concept to produce 2G-lactic acid from sugar beet pulp (SBP): A high-value target approach to valorize a waste stream.** *Molecules*, v. 25, n. 9, p. 2113, 2020.
- ALVIM, Jonas Chaves et al. **Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos.** *Journal of bioenergy and food science*, v. 1, n. 3, p. 61-77, 2014.
- AN, Hyejin et al. **Cascade conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Brønsted-Lewis bi-acidic SnAl-beta zeolites.** *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 38, n. 6, p. 1161-1169, 2021.
- ANTUNES, Margarida M. et al. **Catalytic isomerization of D-glucose to D-fructose over BEA base zeotypes using different energy supply methods.** *Catalysis Today*, v. 362, p. 162-174, 2021.
- AVELINO, Débora Olimpio da Silva et al. **Síntese e caracterização de SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>, via o método Pechini empregando glicerol como poliálcool, e seu emprego na conversão da xilose.** 2021.
- BARANOWSKI, Christophe J. et al. **Nature of Synergy between Brønsted and Lewis Acid Sites in Sn–Beta Zeolites for Polyoxymethylene Dimethyl Ethers Synthesis.** *ChemSusChem*, v. 12, n. 19, p. 4421-4431, 2019.
- BARRER, R. M.; MAKKI, M. B. **Molecular sieve sorbents from clinoptilolite.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 42, n. 6, p. 1481-1487, 1964.
- BERMEJO-DEVAL, Ricardo; GOUNDER, Rajamani; DAVIS, Mark E. **Framework and extraframework tin sites in zeolite beta react glucose differently.** *ACS catalysis*, v. 2, n. 12, p. 2705-2713, 2012.
- BORONAT, Mercedes; CORMA, Avelino; RENZ, Michael. **Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) redox equilibrium on Sn– and Zr– beta zeolite catalysts.** *The journal of physical chemistry B*, v. 110, n. 42, p. 21168-21174, 2006.
- CAMPOS MARTÍN, José Miguel et al. **Biocombustibles.** 2020.
- CANDU, Natalia et al. **Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts.** *Catalysis Today*, v. 325, p. 109-116, 2019.
- CAPOLUPO, Laura; FARACO, Vincenza. **Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development.** *Applied microbiology and biotechnology*, v. 100, p. 9451-9467, 2016.
- CARDOSO, Eneida Andrade et al. **Uma Revisão acerca de biorrefinarias com base lignocelulósica: aspectos atuais.** *Latin American Journal of Energy Research*, v. 10, n. 1, p. 67-76, 2023.
- CHOUDHARY, Vinit et al. **Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts for glucose-to-fructose isomerization in aqueous media.** *ChemSusChem*, v. 6, n. 12, p. 2369-2376, 2013.

CORNEJO, Alfonso et al. **Systematic diffusion-ordered spectroscopy for the selective determination of molecular weight in real lignins and fractions arising from base-catalyzed depolymerization reaction mixtures**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 8, n. 23, p. 8638-8647, 2020.

DELIDOVICH, Irina; PALKOVITS, Regina. **Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A review**. ChemSusChem, v. 9, n. 6, p. 547-561, 2016.

DESHPANDE, Nitish et al. **Selectively converting glucose to fructose using immobilized tertiary amines**. Journal of Catalysis, v. 353, p. 205-210, 2017.

EL FERGANI, Magdi et al. **Nb-based zeolites: Efficient bi-functional catalysts for the one-pot synthesis of succinic acid from glucose**. Molecules, v. 22, n. 12, p. 2218, 2017.

EOM, In Yong et al. **Versatile post-synthetic Sn incorporation into hierarchically porous BEA zeolite for glucose isomerization in 1-butanol**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 307, p. 110524, 2020.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd (Ed.). **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 2011.

FITZPATRICK, Michael et al. **A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products**. Bioresource technology, v. 101, n. 23, p. 8915-8922, 2010.

GAO, Da-Ming et al. **Macroporous niobium phosphate-supported magnesia catalysts for isomerization of glucose-to-fructose**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 7, n. 9, p. 8512-8521, 2019.

GOMES, F. N. D. C. et al. **Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: Effect of solvent and salting-out**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 32, p. 119-126, 2015.

GRABOWSKI, Sławomir J. **Hydrogen bond and other Lewis Acid–Lewis Base interactions as preliminary stages of chemical reactions**. Molecules, v. 25, n. 20, p. 4668, 2020.

GROEN, Johan C. et al. **Mesoporous beta zeolite obtained by desilication**. Microporous and mesoporous materials, v. 114, n. 1-3, p. 93-102, 2008.

HASSAN, Shady S.; WILLIAMS, Gwilym A.; JAISWAL, Amit K. **Lignocellulosic biorefineries in Europe: current state and prospects**. Trends in biotechnology, v. 37, n. 3, p. 231-234, 2019.

KATADA, Naonobu et al. **Correlation between Brønsted acid strength and local structure in zeolites**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 44, p. 19208-19217, 2009.

KIANFAR, Ehsan. **Comparison and assessment of zeolite catalysts performance dimethyl ether and light olefins production through methanol: a review**. Reviews in Inorganic Chemistry, v. 39, n. 3, p. 157-177, 2019.

KREISSL, Hannah T. **Sugar conversion to hydroxymethylfurfural and aromatics over niobium oxides and modified zeolites**. 2018. Tese de Doutorado. University of Oxford.

- KUMAR KAR, Ashish; SRIVASTAVA, Rajendra. **Improving the Glucose to Fructose Isomerization via Epitaxial-Grafting of Niobium in UIO-66 Framework**. *ChemCatChem*, v. 14, n. 17, p. e202200721, 2022.
- LI, Hu et al. **Glucose isomerization by enzymes and chemo-catalysts: status and current advances**. *Acs Catalysis*, v. 7, n. 4, p. 3010-3029, 2017.
- LI, Yi-Pei; HEAD-GORDON, Martin; BELL, Alexis T. **Analysis of the reaction mechanism and catalytic activity of metal-substituted beta zeolite for the isomerization of glucose to fructose**. *Acs Catalysis*, v. 4, n. 5, p. 1537-1545, 2014.
- LIU, Zhonghai et al. **Sulfonic acid-functionalized hierarchical SAPO-34 for fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural**. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 128, p. 523-538, 2019.
- LOPES, Osmando F. et al. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea**. *Química Nova*, v. 38, p. 106-117, 2015.
- MÄKI-ARVELA, Päivi; AHO, Atte; MURZIN, Dmitry Yu. **Heterogeneous catalytic synthesis of methyl lactate and lactic acid from sugars and their derivatives**. *ChemSusChem*, v. 13, n. 18, p. 4833-4855, 2020.
- MEDEIROS, Vitor Cataldo Andrade de. **Liquefação hidrotérmica da biomassa de bagaço de malte para a produção de bio-óleo e biocarvão**. 2019. Tese de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- MARIANO, Asimina A. et al. **Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media**. *Applied Catalysis A: General*, v. 555, p. 75-87, 2018.
- MOURA, Ana Paula Neiva de; BATISTA, Marcelo da Silva. **Estudo do desempenho catalítico das zeólitas Beta e ZSM-5 contendo ferro para decomposição de óxido nitroso**. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, p. e11856, 2017.
- MÜLLER, Júlia Marina. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de álcoois**. 2013.
- ORDOMSKY, V. V. et al. **Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts**. *Journal of catalysis*, v. 300, p. 37-46, 2013.
- PAENURK, Eno et al. **A unified view to Brønsted acidity scales: do we need solvated protons?** *Chemical Science*, v. 8, n. 10, p. 6964-6973, 2017.
- PATIL, Sushil KR; LUND, Carl RF. **Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural**. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 10, p. 4745-4755, 2011.
- RAUK, Arvi. **Orbital interaction theory of organic chemistry**. John Wiley & Sons, 2004.
- ROY, Sounak et al. **Probing lewis acid sites in Sn-Beta zeolite**. *Acs Catalysis*, v. 3, n. 4, p. 573-580, 2013.
- SANTIAGO, Bárbara Luiza Silva; RODRIGUES, Fábio de Ávila. **Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: Uma revisão**. 2017.

SANTOS, Ronaldo Costa. **Craqueamento catalítico do tiofeno sobre zeólita beta modificada com zinco**. 2019.

SERRANO-RUIZ, Juan Carlos; LUQUE, Rafael; CLARK, James H. **The role of heterogeneous catalysis in the biorefinery of the future**. In: *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. Elsevier, 2013. p. 557-576.

SHAMZHY, Mariya et al. **MWW and MFI frameworks as model layered zeolites: structures, transformations, properties, and activity**. *Acs Catalysis*, v. 11, n. 4, p. 2366-2396, 2021.

SHAO, Yuchao et al. **Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of biomass-derived glucose and fructose using supported metal catalysts**. *Green Synthesis and Catalysis*, v. 2, n. 2, p. 187-197, 2021.

SILAGHI, Marius-Christian; CHIZALLET, Céline; RAYBAUD, Pascal. **Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 191, p. 82-96, 2014.

SOUSA, Rafael Monteiro. **Estudo da modificação de zeólita\* BEA por desaluminização e impregnação com zinco**. 2021.

TANG, Bo et al. **Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides**. *Green Chemistry*, v. 17, n. 3, p. 1744-1755, 2015.

TONG, Mingquan et al. **Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route**. *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, p. 11521, 2015.

VALADARES, Deborah da Silva. **Modificação de Zeólita\* BEA para desidratação de etanol em dietil éter**. 2020.

VÁSQUEZ, Mariana Peñuela et al. **Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation**. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology: The Twenty-Eighth Symposium Proceedings of the Twenty-Eight Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held April 30–May 3, 2006, in Nashville, Tennessee*. Humana Press, 2007. p. 141-153.

VELTY, Alexandra; CORMA, Avelino. **Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals and fuels**. *Chemical Society Reviews*, v. 52, n. 5, p. 1773-1946, 2023.

WADLINGER, Robert L.; KERR, George T.; ROSINSKI, Edward J. **Catalytic composition of a crystalline zeolite**. U.S. Patent n. 3,308,069, 7 mar. 1967.

WALKOWIAK, Adrian; WOLSKI, Lukasz; ZIOLEK, Maria. **Lights and shadows of gold introduction into Beta zeolite**. *Molecules*, v. 25, n. 24, p. 5781, 2020.

WANG, Yong et al. **Effects of dealumination and desilication of beta zeolite on catalytic performance in n-hexane cracking**. *Catalysts*, v. 6, n. 1, p. 8, 2016.

WANG, Zichun et al. **Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration**. *Acs Catalysis*, v. 4, n. 4, p. 1144-1147, 2014.

WEN, Yunzhou et al. **Introducing Brønsted acid sites to accelerate the bridging-oxygen-assisted deprotonation in acidic water oxidation.** Nature Communications, v. 13, n. 1, p. 4871, 2022.

WERTZ, Jean-Luc; BÉDUÉ, Olivier. **Lignocellulosic biorefineries.** CRC press, 2013.

XU, Siquan et al. **Isomerization of glucose into fructose by environmentally friendly Fe/ $\beta$  zeolite catalysts.** Carbohydrate research, v. 446, p. 48-51, 2017.

ZHAO, Lei et al. **Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives.** Bioresource Technology, v. 343, p. 126123, 2022.

ZHU, Ping et al. **Modification of commercial Y zeolites by alkaline-treatment for improved performance in the isomerization of glucose to fructose.** Molecular Catalysis, v. 510, p. 111686, 2021.

## APÊNDICE A

Oxalato de nióbio amoniacal ( $Oxa_{Nb}$ ):  $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)_n$  – CBMM AD6353

MM estimada: 567,975891 g/mol

Massa de zeólita precursora: 2 g

Cálculo para ter 10% em peso de nióbio impregnado:

$$\frac{2 \text{ g} + X_{Nb}}{X_{Nb}} = \frac{100\%}{10\%} \rightarrow X_{Nb} = 0,2222 \text{ g de Nb}$$

MM<sub>Nb</sub>: 92,9064 g/mol

$$\frac{0,2222}{X_{OxaNb}} = \frac{92,9064 \text{ g/mol}}{567,975891 \text{ g/mol}} \rightarrow X_{OxaNb} = 1,3585455 \text{ g de } Oxa_{Nb}$$

Segundo Santos (2019), para impregnação úmida difusional, devem ser usados 30 mL de água deionizada para cada 5 g de zeólita precursora.

$$\text{Logo, } \frac{30 \text{ mL } H_2O}{X_{H_2O}} = \frac{5 \text{ g zeólita}}{2 \text{ g zeólita}} \rightarrow X_{H_2O} = 12 \text{ mL de } H_2O$$

Figura A-1 – Cálculos realizados para procedimento de impregnação de nióbio.

Fonte: Autoria própria.