



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2021

**Carolina Duarte
Bernardino**

**Desenvolvimento de catalisadores multifuncionais
para a produção de biocombustíveis**



**Carolina Duarte
Bernardino**

**Desenvolvimento de catalisadores multifuncionais
para a produção de biocombustíveis**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Principal do CICECO do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Margarida Antunes, Investigadora do CICECO do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O Júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Évora

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente

Investigadora Principal do Departamento de Química, Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos, da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À minha orientadora, Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, por todos os conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade para ajudar no que fosse necessário, pela simpatia com que sempre fui recebida e pela sua prestabilidade.

À minha coorientadora, Doutora Maria Margarida Feitor Pintão Moreno Antunes, pela forma como me acolheu no laboratório, toda a ajuda que me prestou durante a componente experimental e, também, escrita, e por toda a disponibilidade que sempre teve.

À Doutora Andreia Silva, do grupo CICECO, pela sua prestabilidade, ajuda e atenção, pela forma como me recebeu no laboratório e, também, pela síntese e caracterização dos catalisadores e esclarecimentos na componente de modelação.

Ao Doutor Auguste Fernandes, do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, pela colaboração nas análises às propriedades ácidas dos catalisadores.

À minha família e amigos por terem sempre acreditado em mim, nas minhas capacidades e por todo o apoio prestado ao longo destes 5 anos.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financiado por fundos nacionais através da da Fundação para a Ciência e Tecnologia/MCTES.

universidade de aveiro  ciceco
theoria poiesis praxis instituto de materiais de aveiro

FCT
Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

   
QUALIFICAR E CRESCER. QUADRO DE REFERÊNCIA ESTRATÉGICO NACIONAL PORTUGAL 2020-2027. GOVERNO DA REPÚBLICA PORTUGUESA. UNIÃO EUROPEIA Fundo Social Europeu

palavras-chave

catálise heterogênea, biomassa, furfural, 5-(hidroximetil)furfural, catalisadores multifuncionais, silicatos mesoporosos, modelo cinético

Resumo

A utilização da biomassa como fonte de matéria-prima para produzir compostos orgânicos tem inúmeras vantagens como alternativa aos combustíveis fósseis, por ser renovável e poder contribuir para a redução das emissões antropogênicas associadas ao uso de combustíveis fósseis. A biomassa é essencialmente constituída por carboidratos, os quais sofrem várias reações em meio ácido para dar o furfural (FUR). O FUR é um composto químico muito versátil com diversas aplicações industriais, sendo que pode ser convertido noutros compostos interessantes no âmbito de biorrefinarias. No presente trabalho, estudou-se a conversão do FUR em produtos químicos (bioprodutos) de interesse para diferentes setores industriais, nomeadamente o álcool furfurílico (FFA), éteres furfurílicos, ésteres do levulinato, ácido levulínico e angélica lactona. Estas vias de conversão envolvem diferentes tipos de reações orgânicas (ácidas (*ex.*, eterificação, esterificação) e de redução (*ex.*, conversão do FUR em FFA)), sendo necessário o uso de catalisadores estáveis e com propriedades adequadas. Um dos objetivos foi realizar estas vias de forma integrada, na presença de catalisadores heterogêneos multifuncionais. Para tal, foram sintetizados metalossilicatos mesoporosos robustos contendo diferentes concentrações (*x*) de háfnio (Hf-TUD-1(*x*)), os quais possuem centros ativos adequados e acessíveis às moléculas envolvidas no processo reacional. As reações catalíticas foram realizadas em modo descontínuo, usando um álcool secundário como solvente e agente redutor no intervalo de temperatura 90 – 170 °C. Estudou-se a influência das condições reacionais e da razão de Si/Hf dos catalisadores na velocidade da reação e na seletividade. O melhor catalisador foi Hf-TUD-1(50), usando o 2-butanol como solvente a 150 °C e uma quantidade de catalisador de 25 % (m/m) relativamente ao FUR; 65 % de rendimento em éter do FFA, a 84 % conversão, 8 h. Foi proposto um mecanismo reacional e um modelo cinético pseudo-homogêneo (reator descontínuo perfeitamente agitado e isotérmico, considerando reações irreversíveis e de primeira ordem), o qual descreveu bem o processo reacional. Estudou-se ainda a reação do 5-(hidroximetil)furfural (obtido a partir da biomassa lenhocelulósica por vias semelhantes às que dão o FUR) em bioprodutos, na presença de Hf-TUD-1(*x*). O melhor catalisador Hf-TUD-1(50) não perdeu atividade quando reutilizado sucessivas vezes (com regeneração térmica) e as suas propriedades ácidas, texturais e a sua composição mantiveram-se inalteradas.

Keywords

heterogeneous catalysis, biomass, furfural, 5-(hydroxymethyl)furfural, multifunctional catalysts, mesoporous silicates, kinetic model

Abstract

The use of biomass as a source of raw materials to produce organic compounds has numerous advantages as an alternative to fossil fuels, as it is renewable and may contribute to the reduction of anthropogenic emissions associated with the use of fossil fuels. Biomass is essentially composed of carbohydrates, which undergo various reactions under acidic conditions to give furfural (FUR). FUR is a very versatile chemical compound with several industrial applications, and it may be converted into other interesting compounds in the context of biorefineries. In this work, the conversion of FUR to chemical products (bioproducts) of interest to different industrial sectors was studied, namely furfuryl alcohol (FFA), furfuryl ethers, levulinate esters, levulinic acid and angelica lactone isomers. These conversion pathways involve different types of organic reactions (acid (*e.g.*, etherification, esterification) and reduction (*e.g.*, conversion of FUR to FFA)), requiring the use of stable catalysts possessing adequate properties. One of the objectives was to carry out these pathways in an integrated fashion, in the presence of heterogeneous multifunctional catalysts. For such an achievement, robust mesoporous metallosilicates were synthesized with different concentrations (x) of hafnium (Hf-TUD-1(x)), which have adequate and accessible active sites. The catalytic reactions were carried out in batch reactors, using a secondary alcohol as solvent and reducing agent, in the temperature range of 90 – 170 °C. The influence of the reaction conditions and the molar ratio Si/Hf of the catalysts on the rate of the reaction and selectivity was studied. The best-performing catalyst was Hf-TUD-1(50), using 2-butanol as solvent at 150 °C and a catalyst amount of 25 wt% relative to FUR; 65 % yield of the ether of FFA was reached at 84 % FUR conversion, 8 h. A reaction mechanism was proposed and a pseudo-homogeneous kinetic model (perfectly stirred and isothermal batch reactor considering irreversible and first order reactions) was developed, which described reasonably well the reaction process. The reaction of 5-(hydroxymethyl)furfural (obtained from lignocellulosic biomass via somewhat similar pathways to those leading to FUR) to bioproducts, in the presence of Hf-TUD-1(x), was also studied. The best-performing catalyst Hf-TUD-1(50) exhibited steady catalytic activity in consecutive batch runs (with thermal regeneration between runs) and its acid and textural properties and composition were essentially preserved.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Aldeídos furânicos derivados da biomassa vegetal.....	2
1.2.1	Furfural.....	5
1.2.1.1	Produção industrial	5
1.2.1.2	Mercado e aplicações industriais	6
1.2.2	5-(Hidroximetil)furfural e aplicações.....	7
1.3	Hidrogenação catalítica por transferência de hidrogénio (CTH) dos aldeídos furânicos	8
1.3.1	Aplicações do álcool furfurílico e perspectivas de mercado	9
1.3.2	Aplicações do 2,5-(dihidroximetil)furano e seus éteres	10
1.3.3	Tipos de catalisadores heterogêneos estudados na reação CTH dos aldeídos furânicos nos seus respetivos álcoois	11
1.3.3.1	Zeólitos e zeótipos hierárquicos	11
1.3.3.2	Catalisadores Mesoporosos.....	15
1.3.4	Mecanismo e estudos cinéticos de CTH dos aldeídos furânicos.....	19
2	Procedimento Experimental.....	21
2.1	Materiais.....	21
2.2	Testes Catalíticos	21
3	Modelo Cinético.....	24
4	Resultados e Discussão	26
4.1	Catalisadores Hf-TUD-1.....	26
4.2	Reação do FUR na presença dos materiais Hf-TUD-1	28
4.2.1	Efeito da temperatura reacional	28
4.2.2	Efeito da massa de catalisador	30
4.2.3	Efeito da concentração inicial de substrato.....	32
4.2.4	Efeito da razão molar Si/Hf dos materiais do tipo Hf-TUD-1	34
4.2.5	Efeito do tipo de solvente	35
4.2.6	Comparação com a literatura.....	37
4.2.7	Estabilidade do catalisador	40
4.2.8	Mecanismo e modelação cinética – discussão de resultados	41
4.3	Conversão do HMF na presença dos catalisadores Hf-TUD-1(x).....	43
5	Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	45
6	Bibliografia.....	48
	Apêndice A – Síntese e caracterização dos materiais.....	56
	Apêndice B – Critério de Weisz-Prater.....	58

Apêndice C – Modelação Cinética 0.4 M	59
Apêndice D – Modelação: Cálculo das concentrações de cada espécie pelo modelo.	62

Índice de Figuras

Figura 1 - Produtos químicos de valor acrescentado derivados da hemicelulose e da celulose. DHMF (2,5-dihidroximetilfurano); DHMTHF (2,5-dihidroximetiltetrahidrofurano); DMF(2,5-dimetilfurano); DMTHF (2,5-dimetiltetrahidrofurano); FFA (álcool furfurílico); HTO (1,2,6-hexanotriol); HDO (1,6-hexanodiol); HHD (1-hidroxi-2,5-hexanodiona); HFCA (ácido 5-hidroximetil-2-furano carboxílico); DFF (2,5-diformilfurano); MA (anidrido maleico); THFA (ácido tetrahidrofurfurílico); LA (ácido levulínico); 2MF (2-metilfurano). Adaptado de [4].	4
Figura 2 - Representação simplificada da conversão do FUR (a) e HMF (b) usando um álcool (ROH, R é um alquilo) (como dador de hidrogénio ([H])) nos respetivos produtos FFA (e correspondente éter) e DHMF (e correspondente diéter).	9
Figura 3 - Mecanismo reacional simplificado para a reação CTH do FUR ou HMF, usando 2-propanol como dador de hidrogénio e um catalisador à base de háfnio. Adaptado de [39].	20
Figura 4 - Proposta mecanística para a reação do furfural. Adaptado de [47].	24
Figura 5 - Imagens SEM do material (a) Hf-TUD-1 (50) e (b) Hf-TUD-1 (25).	27
Figura 6 - Influência da temperatura reacional na conversão do furfural (a) e rendimento em bioprodutos principais (FFA em (b); 2BMF em (c); 2BL em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50). Condições reacionais: 0.2 M de substrato em 2-butanol e 20 mg de catalisador. As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado num rendimento menor do que 15 % (para 170 °C) e AnLs foram formadas num rendimento inferior a 13 % (também para 170 °C). As linhas são apenas para facilitar a visualização.	30
Figura 7 - Influência da massa de catalisador na conversão do furfural (a) e nos rendimentos em bioprodutos principais (FFA em (b); 2BMF em (c); 2BL em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50). Condições reacionais: 150 °C, 0.2 M de FUR em 2-BuOH. As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado num rendimento menor que 5 % no caso de 20 mg e AnLs num rendimento menor que 12 % também para 20 mg. As linhas são apenas para facilitar a visualização.	31
Figura 8 - Influência da concentração inicial do furfural na conversão (a) e no rendimento em bioprodutos (FFA em (b); 2BMF em (c); 2BL em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50), a 150 °C. O LA foi formado num rendimento menor do que 16 % (para 0.4 M FUR) e AnLs foram formadas num rendimento inferior a 8 % (também para 0.4 M FUR). Condições reacionais: 2-BuOH como solvente e 20 mg de catalisador. As linhas servem para facilitar a visualização.	33
Figura 9 - Variação da velocidade inicial do FUR com a concentração inicial do FUR. Condições reacionais: 150 °C, 2-BuOH como solvente e 20 mg de catalisador. A linha pontuada serve apenas para facilitar a visualização da tendência que a velocidade tem para atingir um patamar correspondente à velocidade máxima.	33
Figura 10 - Efeito de razões molares de Si/Hf diferentes (Hf-TUD-1(50) e Hf-TUD-1(25) nas condições reacionais adotadas (0.2 M de substrato, 1 mL de 2-butanol como solvente reativo, 150 °C e 20 mg de catalisador). a) conversão de FUR; b) rendimento em FFA; c) rendimento em 2BMF; d) rendimento em 2BL. As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado em rendimentos até 5 % para o caso do catalisador com razão molar Si/Hf=37 e até 19 % para o catalisador com razão molar Si/Hf=21, AnLs até 13 % e 23 % respetivamente.	34

Figura 11 - Efeito do tipo de solvente na conversão do furfural (a) e no rendimento em bioprodutos (FFA em (b); éter em (c); éster em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50), a 150 °C (0.2 M FUR e 20 mg de catalisador). As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado num rendimento até 5 % com 2BuOH e AnLs até 12 % para o mesmo solvente..... 37

Figura 12 - Estabilidade do catalisador Hf-TUD-1(50) em ciclo consecutivos da reação do furfural a 150 °C, apresentando-se a conversão (Conv FUR), os rendimentos em bioprodutos (2BMF, 2BL e AnLs) e o rendimento total destes bioprodutos. Condições reacionais: 0.2 M FUR em 2-BuOH, 20 mg de catalisador. 40

Figura 13 - Ajuste do modelo aos resultados experimentais (concentrações molares das espécies em função do tempo) para a reação do furfural. Condições reacionais: 0.4 M FUR em 2-BuOH, 150 °C. A linha corresponde às curvas calculas pelo modelo cinético e os marcadores correspondem aos pontos experimentais. 42

Figura 14 - Conversão do HMF e respetivo rendimento em BBMF na presença de materiais catalíticos de razões molares Si/Hf diferentes para as seguintes condições reacionais: 150 °C, 1 mL 2-butanol, 20 mg catalisador e 0.2 M HMF. As linhas são apenas para facilitar a visualização. 44

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Zeólitos e zeótipos estudados para a reação de CTH do furfural em álcool furfurílico, usando 2-propanol como dador de hidrogénio.	14
Tabela 2 - Catalisadores possuindo mesoporosidade estudados na reação de CTH do furfural originando álcool furfurílico (FFA).	17
Tabela 3 - Catalisadores mesoporosos estudados na reação de CTH do 5-hidroximetilfurfural (HMF) em 2,5-dihidroximetilfurano (DHMF).	18
Tabela 4 - Materiais e reagentes utilizados em toda a componente experimental e respetiva pureza e marca.....	21
Tabela 5 - Propriedades dos catalisadores preparados. ^(a)	27
Tabela 6 - Comparação dos resultados catalíticos do presente trabalho com dados da literatura para diferentes catalisadores testados na reação do FUR em meio álcool (solvente e agente redutor).	39
Tabela 7 - Constantes cinéticas obtidas para o mecanismo proposto na Figura 13....	43

Lista de abreviaturas e símbolos

1BuOH	1-Butanol
1BMF	1-Butoximetilfurano
2BL	Levulinato de 2-butilo
2BMF	2-(<i>sec</i> -butoximetil)furano
2BuOH	2-Butanol
2MF	2-Metilfurano
AMF	5-(Alcoximetil)furfural
AnLs	Mistura dos isómeros α -AnL e β -AnL
BBMF	2,5-bis(<i>sec</i> -butoximetil)furano
CIMV	Compagnie Industrielle de la Matière Végétale
CTH	Hidrogenação catalítica por transferência de hidrogénio
DFF	2,5-Diformilfurano
DHMF	2,5-Dihidroximetilfurano
DHMTFH	2,5-Dihidroximetiltetrahidrofurano
DMF	2,5-Dimetilfurano
DMTFH	2,5-Dimetiltetrahidrofurano
EL	Levulinato de etilo
EMF	5-Etoximetilfurano
EtOH	Etanol
FEE	Éter etilfurfurílico
FDCA	Ácido 2,5-furanodicarboxílico
FDMC	2,5-furanodimetilcarboxilato
FFA	Álcool furfurílico
FUR	Furfural
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
GVL	γ -Valerolactona
HDO	1,6-Hexanodiol
HFCA	Ácido 5-hidroximetil-2-furano carboxílico
HHD	1-Hidroxi-2,5-hexanodiona
HMCPN	3-Hidroximetilciclopentanona
HMF	5-Hidroximetilfurfural
HMEPO	α -6-Hidroxi-6-metil-4-enil-2H-3-piranona
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HTO	1,2,6-Hexanotriol

IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
LA	Ácido levulínico
MA	Anidrido maleico
MPV	Meerwein-Ponndorf-Verley
MTC	<i>Multi-turbine Column</i>
THFA	Álcool tetrahidrofurfurílico
TUD-1	Technische Universiteit Delft número 1
α -AnL	5-metil-2(3H)-furanona (α -angelica lactona)
β -AnL	2-metil-2(5H)-furanona (β -angelica lactona)

1 Introdução

1.1 Enquadramento

A forte dependência da civilização humana por combustíveis fósseis representa riscos geopolíticos e de segurança energética, e preocupações relacionadas com o aquecimento global. Isto levou ao interesse, por parte de investidores públicos e privados, na utilização de fontes renováveis de energia (eólica, solar, hídrica, biomassa, *etc.*). A biomassa é uma fonte renovável de carbono orgânico e o seu uso alternativo aos combustíveis fósseis para a produção de químicos, materiais e combustíveis, pode oferecer soluções para grandes desafios sociais relacionados com a crise económica, alterações climáticas, fontes não-renováveis de matérias-primas e seus impactos na saúde das populações. Desta forma, a economia mundial fortemente assente no uso de combustíveis fósseis pode ser convertida cada vez mais numa bioeconomia.

O presente estudo está relacionado com a utilização da biomassa vegetal como fonte renovável para a obtenção de bioprodutos (produtos químicos de base biológica) de interesse em diferentes setores da indústria química. Estudou-se a conversão catalítica de químicos plataforma (produzidos a partir de carboidratos), nomeadamente, o furfural (FUR) e o 5-(hidroximetil)furfural (HMF), na presença de catalisadores sólidos e usando álcoois como solventes, para produzir bioprodutos que possam complementar ou substituir alguns produtos petroquímicos. Os objetivos do trabalho incluem:

- A valorização química da biomassa vegetal (a componente dos carboidratos) como fonte de matéria-prima renovável para a produção de bioprodutos;
- Converter os químicos plataforma FUR e HMF em bioprodutos, de forma seletiva e em condições reacionais moderadas, para minimizar os custos energéticos e de operação e a quantidade de resíduos formados nos processos;
- Desenvolver vias catalíticas heterogéneas para a conversão de FUR e HMF em bioprodutos, envolvendo reações de redução e/ou ácidas;
- Testar catalisadores sólidos a base de silicatos de metais de transição que sejam adequados para estas vias de conversão, estáveis (elevados tempos de vida do catalisador e produtividade) e estabelecer relações estrutura-atividade;
- Propor um mecanismo reacional e desenvolver um modelo cinético para a conversão do FUR em bioprodutos, na presença dos catalisadores heterogéneos preparados.

Os objetivos gerais deste trabalho enquadram-se na estrutura de investigação da Unidade de Investigação, CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, nomeadamente na Linha L3 – Sustentabilidade e no G4 – Biorrefinarias, Materiais de Origem Biológica e Reciclagem.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos. O trabalho integra uma revisão bibliográfica (Capítulo 1) sobre o interesse, os mercados do FUR e do HMF, e as aplicações dos respetivos álcoois e éteres, tipos de catalisadores estudados nestas reações e os mecanismos reacionais. O trabalho envolveu uma componente experimental centrada em testes catalíticos e, por outro lado, estudos de modelação cinética. O procedimento experimental encontra-se descrito no Capítulo 2 e o modelo cinético é apresentado no Capítulo 3. No Capítulo 4 descrevem-se os catalisadores usados e apresentam-se e discutem-se os resultados catalíticos para as reações do FUR e HMF em meio álcool. Foi estudada a influência de diversos parâmetros reacionais e das propriedades dos materiais testados, assim como a estabilidade catalítica desses materiais. Neste capítulo também se apresenta uma proposta mecanística e discute-se o modelo cinético para a reação do FUR, a qual foi complexa e deu diversos bioprodutos. Finalmente, as principais conclusões deste trabalho e algumas perspetivas de trabalho futuro são apresentadas no Capítulo 5.

1.2 Aldeídos furânicos derivados da biomassa vegetal

Os recursos fósseis fornecem mais de 90 % das necessidades energéticas da população, sendo a sua substituição por alternativas limpas e sustentáveis, e a redução das emissões de dióxido de carbono, dos maiores desafios dos dias hoje [1]. A biomassa vegetal (*ex.* resíduos florestais) surge como uma possível fonte de matéria-prima renovável para uma produção mais sustentável de energia, combustíveis e outros produtos químicos [1].

De entre os resíduos florestais e agrícolas, a matéria lenhocelulósica, em particular, constitui uma fonte de matéria-prima promissora e de baixo custo para a produção de bioprodutos (Figura 1). A biomassa lenhocelulósica é composta por celulose (38 a 50 %), hemiceluloses (de 23 a 32 %) e lenhina (15 a 25 %) [2]. Assim, os carboidratos (celulose mais hemiceluloses) são os principais componentes da biomassa vegetal. A celulose pode ser convertida em químicos plataforma como o 5-

(hidroximetil)furfural e o ácido levulínico [3]. Por outro lado, as hemiceluloses podem ser convertidas em químicos plataforma como o furfural (FUR) que é produzido industrialmente há décadas. O FUR tem uma vasta gama de aplicações como, por exemplo, solvente na refinação do petróleo, intermediário para produzir resinas/plásticos, produtos farmacêuticos e agroquímicos [2].

As hemiceluloses apresentam estruturas químicas bastante complexas (polímeros ramificados e amorfos), sendo principalmente constituídas por unidades pentose como a D-xilose que, por sua vez, podem ser convertidas em FUR através de reações de desidratação. Para aumentar a seletividade para o FUR, a biomassa lenhocelulósica pode ser sujeita a pré-tratamentos. Os pré-tratamentos podem permitir quebrar a estrutura complexa da biomassa, reduzir a cristalinidade da celulose, preservar as pentoses (monossacarídeos) das hemiceluloses, limitar a formação de produtos que inibam as reações desejadas (*ex.* hidrólise dos polissacarídeos em D-xilose), minimizar o consumo de energia e minimizar a produção de efluentes tóxicos e de águas residuais [2].

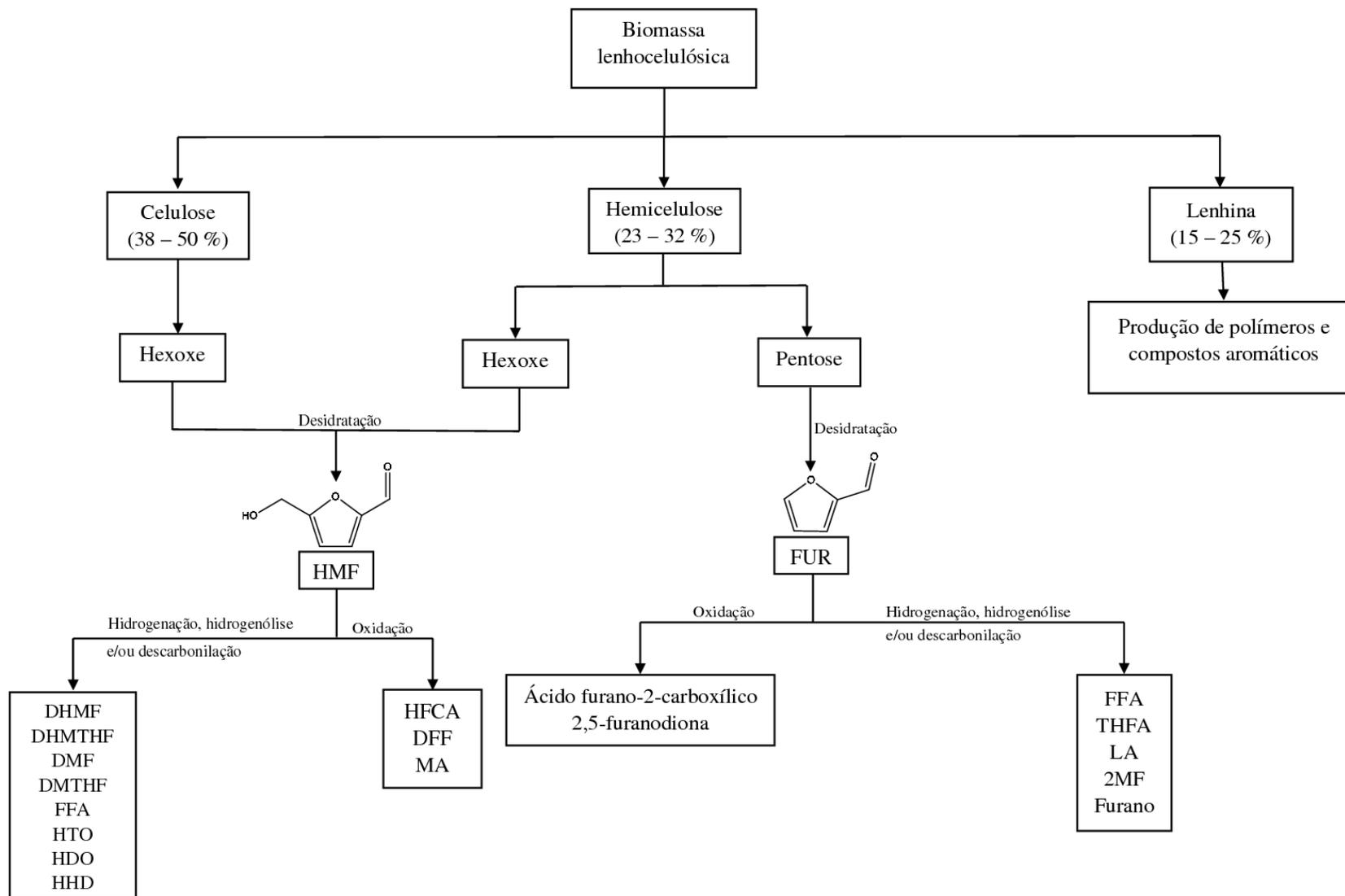
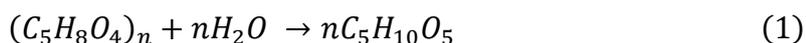


Figura 1 - Produtos químicos de valor acrescentado derivados da hemicelulose e da celulose. DHMF (2,5-dihidroximetilfurano); DHMTHF (2,5-dihidroximetiltetrahidrofurano); DMF(2,5-dimetilfurano); DMTHF (2,5-dimetiltetrahidrofurano); FFA (álcool furfurílico); HTO (1,2,6-hexanotriol); HDO (1,6-hexanodiol); HHD (1-hidroxi-2,5-hexanodiona); HFCA (ácido 5-hidroximetil-2-furano carboxílico); DFF (2,5-diformilfurano); MA (anidrido maleico); THFA (ácido tetrahidrofurfurílico); LA (ácido levulínico); 2MF (2-metilfurano). Adaptado de [4].

1.2.1 Furfural

O furfural (FUR) pode ser sintetizado a partir de pentosanas, sendo estas (1) hidrolisadas a pentoses (monossacarídeos, *ex.* D-xilose). As pentoses, por sua vez, podem sofrer (2) desidratação para dar o FUR [5]. O processo reacional global pode ser favorecido por catalisadores ácidos, geralmente a temperatura elevada ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5].

(1) Hidrólise de pentosanas



(2) Desidratação de pentoses



1.2.1.1 Produção industrial

A China, a África do Sul e a República Dominicana são os maiores produtores de FUR e usam matérias-primas ricas em hemiceluloses, como por exemplo, espigas de milho na China e bagaço na África do Sul e na República Dominicana [6].

Os processos industriais de produção industrial do FUR são descontínuos ou contínuos. O processo descontínuo de Quaker Oats foi o primeiro processo que surgiu em 1921, nos EUA. Este processo utilizava reatores de cozimento que tinham sido usados anteriormente para a produção de cereais. A biomassa era tratada com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico (catalisadores homogêneos). Era usado vapor de água a $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a hidrólise das pentosanas em pentoses. Numa fase seguinte, ocorria a desidratação das pentoses em FUR (um passo *ca.* 50 vezes mais lento do que a hidrólise, resultando na acumulação e degradação de monossacarídeos no processo). Este processo apresentava baixos rendimentos em FUR ($< 50\%$ relativamente aos monossacarídeos) e elevados custos de operação, tendo sido descontinuado na década de 1990 [6].

O processo Agrifurane, também conhecido por *Petrole Chimie*, usava ácido sulfúrico como catalisador e envolvia vários reatores em série, onde o vapor era aproveitado de um reator para outro, para reduzir o consumo de vapor; contudo, apresentava um investimento elevado [6].

Foram também desenvolvidos processos contínuos para a produção do FUR. O processo contínuo Quaker Oats foi desenvolvido depois do processo descontínuo [5]. Este

processo contínuo Quaker Oats apresentava um rendimento de *ca.* 55 %, mas foi descontinuado devido aos elevados custos de manutenção e à necessidade de equipamentos de controlo mais robustos. Seguiram-se outros processos contínuos, como o processo de Escher Wyss que também foi descontinuado; este utilizava um reator de leite fluidizado, vapor e ácido sulfúrico. Contudo, o processo de Escher Wyss apresentava baixo rendimento e perdas de matéria particulada muito fina que causavam desgaste abrasivo dos equipamentos. No processo contínuo Rosenlew, a matéria-prima (bagaço) era pré-tratada para remover partículas muito finas (*ca.* 40 %) antes de ser alimentada ao reator e o processo era autocatalítico, *i.e.*, as espécies catalíticas eram produtos reacionais, nomeadamente ácidos carboxílicos [6].

Uma das maiores desvantagens dos processos acima mencionados era o grande consumo de vapor de água para separar o FUR à medida que este era formado. O FUR era separado para evitar a sua decomposição no meio reacional (*ex.*, reações entre FUR e D-xilose). A reutilização do vapor de água era dificultada pelo facto do FUR e a água formarem uma mistura binária azeotrópica de ponto mínimo (ponto azeotrópico em que a composição das fases líquida e vapor é igual, e o ponto de ebulição é fixo como se se tratasse de uma substância pura).

A produção do FUR continua a ser bastante caracterizada por tecnologias com elevado consumo de vapor, uso de ácidos minerais como catalisadores e baixos rendimentos em FUR. Existe interesse em desenvolver novos processos de produção de FUR com menores consumos energéticos, menores custos de separação/purificação e maiores rendimentos. Neste sentido, foram desenvolvidos processos mais eficientes, como Biofine, Vedernikovs, Suprayield, CIMV (*Compagnie Industrielle de la Matière Végétale*), Lignol e MTC (*Multi-turbine Column*, desenvolvido por Delft University of Technology) [7].

1.2.1.2 Mercado e aplicações industriais

A produção mundial de FUR foi de 814.6 milhões de US\$ em 2019, e a taxa de crescimento anual estimada para o período 2020 – 2027 é de 5.0 % [8]. O FUR é bastante utilizado, por exemplo, na indústria petroquímica como solvente para a extração de aromáticos de óleos lubrificantes. Dadas as preocupações ambientais, a procura por produtos químicos derivados da biomassa será crescente [8].

As aplicações do FUR estendem-se a outras indústrias, tais como fundição, agroquímica (fungicida, nematicida), farmacêutica, tintas e revestimentos, construção, entre outras. Aproximadamente 60 – 70 % do FUR produzido é convertido (por hidrogenação) em álcool furfurílico (FFA); em metilfurano ou metiltetraidrofurano (componentes promissores para a gasolina); ou em ciclopentanona, um monômero promissor na indústria de polímeros [7].

1.2.2 5-(Hidroximetil)furfural e aplicações

O 5-(hidroximetil)furfural (HMF) pode ser sintetizado a partir de hexoses como a D-glucose (unidade constituinte da celulose), na presença de catalisadores ácidos [9,10]. Mais concretamente, a celulose pode sofrer hidrólise ácida para dar D-glucose; a isomerização da D-glucose dá D-frutose; e a desidratação da D-frutose dá HMF [10]. O HMF tem diversas aplicações e pode ser usado como aroma em licores [10].

A produção mundial do HMF poderá aumentar em cerca de 1.4 % até 2024 e 1.45 % até 2027 [10]. Atualmente, o preço do HMF varia entre 500 e 1500 US\$ por kg.

O HMF é considerado um composto reativo e versátil uma vez que a sua estrutura química contém um grupo aldeído, um grupo hidroxilo e um anel furano. O HMF pode estar envolvido em diversas reações químicas; *ex.* oxidação, redução, clivagem do anel, craqueamento oxidativo, alquilação, halogenação, aminação, condensação, esterificação, eterificação, hidrogenólise e hidrogenação [11]. Alguns bioprodutos interessantes derivados do HMF incluem o 2,5-dimetilfurano (DMF), 5-(alcoximetil)furfural (AMF) como, por exemplo, o 5-(etoximetil)furfural (EMF), o levulinato de alquilo (*ex.*, o levulinato de etilo (EL)) e outros químicos de elevado valor acrescentado, como o ácido levulínico (LA), o 2,5-diformilfurano (DFF), o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) [12], o 2,5-dihidroximetilfurano (DHMF), o 2,5-dihidroximetiltetrahidrofurano (DHMTHF), o 1,2,6-hexanotriol (HTO), o 1,6-hexanodiol (HDO), a 1-hidroxi-2,5-hexanodiona (HHD), a 3-hidroximetilciclopentanona (HMCPN), o anidrido maleico (MA) e o 2,5-furanodimetilcarboxilato (FDMC) [12].

1.3 Hidrogenação catalítica por transferência de hidrogénio (CTH) dos aldeídos furânicos

A hidrogenação de compostos orgânicos pode ocorrer usando hidrogénio molecular (alimentado ao processo) ou um reagente não gasoso que funciona como dador de hidrogénio *in situ* (CTH) [13]. A hidrogenação catalítica por transferência de hidrogénio (CTH) de compostos com grupos funcionais aldeído e cetona, origina os álcoois correspondentes. Nestas reações, o agente redutor é geralmente um álcool alifático e utiliza-se um ácido de Lewis como catalisador; neste caso, o mecanismo reacional é do tipo Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV). Geralmente, os álcoois secundários são mais eficientes do que os primários [14].

O FUR e o HMF podem reagir com álcoois secundários originado bioprodutos importantes como o álcool furfurílico (FFA) e o 2,5-(dihidroximetil)furano (DHMF), respetivamente (Figura 2). A reação CTH destes aldeídos furânicos com álcoois apresenta várias vantagens em relação à hidrogenação convencional com H₂. Por exemplo, a via CTH evita o uso (externo) de hidrogénio molecular que é produzido industrialmente a partir de fontes não renováveis, *ex.* gás natural, carvão. Por outro lado, o uso de hidrogénio molecular apresenta preocupações relacionadas com o seu transporte, armazenamento e utilização (segurança, infraestruturas, *etc.*). A solubilidade do hidrogénio molecular é baixa na maioria dos solventes, sendo necessária a utilização de elevadas pressões para aumentar a conversão. A utilização de elevadas pressões de H₂ apresenta riscos consideráveis e um elevado custo (comprometendo a viabilidade económica do processo) [14]. No caso CTH, usa-se um álcool que funciona como dador de hidrogénio *in situ*, em condições reacionais moderadas.

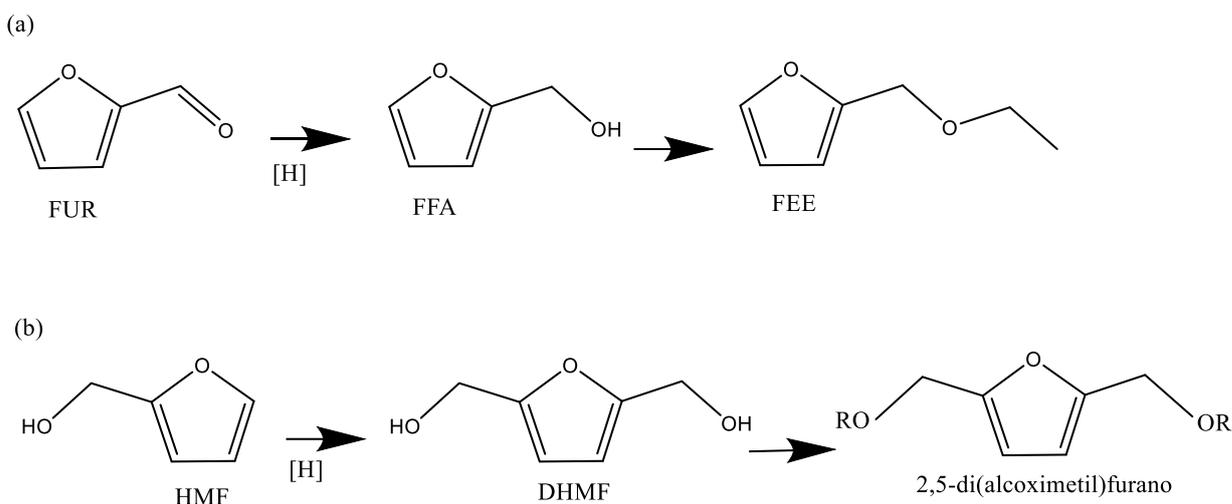


Figura 2 - Representação simplificada da conversão do FUR (a) e HMF (b) usando um álcool (ROH, R é um alquilo) (como dador de hidrogénio ([H])) nos respetivos produtos FFA (e correspondente éter) e DHMF (e correspondente diéter).

1.3.1 Aplicações do álcool furfurílico e perspetivas de mercado

Aproximadamente 60 – 70 % do FUR é convertido em álcool furfurílico (FFA) [5,15]. Em 2019, a produção mundial do FFA foi de 479 milhões de US\$, prevendo-se uma taxa de crescimento anual de 6.2 % no período 2020 – 2027 [16]. Contudo, com a situação pandémica da Covid-19 na China, as cadeias de fornecimento de energia, o comércio de produtos químicos e o preço das matérias-primas sofreram muitas alterações. Esta situação afetou países da América do Norte e da Europa, que dependem de países como a China para a obtenção do FFA. Assim, as restrições à produção e ao transporte poderão ter algum impacto nas previsões de mercado do FFA [16].

Os países da América do Norte e da Europa utilizam cada vez mais produtos de base biológica e amigos do ambiente, contribuindo para o crescimento do mercado do FFA. O FFA é utilizado maioritariamente em argamassas resinosas, como inibidor de corrosão na fabricação de tanques de armazenagem, reatores, pisos e chaminés, e em plásticos reforçados com fibras resistentes à erosão. As resinas lideraram o mercado das aplicações do FFA em 2019, representando mais de 85% da faturação mundial [16]. Neste setor, o FFA compete maioritariamente com o fenol na produção de resinas fenólicas. O FFA é ainda utilizado nas indústrias alimentar, de polímeros e farmacêutica; outras aplicações incluem pesticidas, herbicidas, borrachas e tecidos sintéticos.

Prevê-se que a procura por FFA aumente devido à produção de metal fundido (predominantemente, na China, Índia, EUA e Japão) [16]. A procura futura do FFA deverá crescer devido ao seu grande uso como solvente industrial, por ser um intermediário de diversos bioprodutos (*ex.* metilfurano, éteres e ésteres) e também devido ao aumento da procura por compostos orgânicos voláteis (VOC) e solventes não tóxicos em formulações agroquímicas, refinaria, produtos farmacêuticos, tintas e revestimentos, entre outros, onde FFA tem elevado potencial.

Os éteres do FFA como, por exemplo, o éter etilfurfurílico (FEE) são promissores como aditivos para combustíveis [17]. Os éteres do FFA são intermediários da conversão do FFA em ésteres do levulinato que, por sua vez, são utilizados como aditivos em (bio)combustíveis. A hidrólise dos éteres do FFA a temperaturas elevadas dá origem a produtos como o levulinato de etilo, assim como ao ácido levulínico e à angélica lactona [18,19].

1.3.2 Aplicações do 2,5-(dihidroximetil)furano e seus éteres

O 2,5-(dihidroximetil)furano (DHMF) pode ser produzido através da hidrogenação seletiva do grupo aldeído do HMF (sem hidrogenar o anel aromático). A estrutura química do DHMF consiste num anel furano e dois grupos hidroxilo, conferindo-lhe reatividade como intermediário para diversos tipos de reações químicas (*ex.* eterificação, polimerização) [9].

O DHMF é um intermediário promissor para a síntese de resinas, fibras, espumas, medicamentos e polímeros [9]. É usado para sintetizar poliisocianuratos, poliuretanos, poliacrilonitrilos e poliéteres que são componentes de espumas e fibras. O DHMF reage com o ácido succínico, em condições básicas, para dar polímeros [20]. Em meio aquoso e na presença de Amberlyst-15, dá α -6-hidroxi-6-metil-4-enil-2H-3-piranona (HMEPO) que é utilizada na síntese de compostos com atividade biológica, *etc.* [9].

Os éteres do HMF são promissores como aditivos de combustíveis devido às suas excelentes propriedades físico-química; *ex.*, elevada estabilidade e elevada densidade energética (quanto maior a densidade energética de um combustível mais energia por unidade de volume pode ser armazenada ou transportada) [21]. Deste grupo de bioprodutos, também fazem parte os éteres do DHMF (2,5-di(alcoximetil)furano)

sintetizados a partir do HMF por redução em DHMF e subsequente eterificação [22], na presença de catalisadores multifuncionais (Figura 2).

1.3.3 Tipos de catalisadores heterogêneos estudados na reação CTH dos aldeídos furânicos nos seus respectivos álcoois

A hidrogenação do FUR e do HMF pode ser efetuada na presença de catalisadores possuindo metais de transição como Pt, Pd, Ru, Au, Rh, Ni, Cu, Co e Fe. Os catalisadores contendo metais nobres como Pd, Pt e Ru são muito ativos, mas de elevado custo. Já os metais como Ni, Cu e Fe são mais baratos, abundantes e conseguem também promover a hidrogenação dos aldeídos furânicos; a atividade destes catalisadores depende em parte do tipo de suporte e solvente usado na reação catalítica [23]. Estes tipos de catalisadores podem necessitar de pré-tratamentos a alta temperatura na presença de H₂ antes da reação catalítica, e geralmente o H₂ é o agente redutor.

As reações CTH usam doadores de hidrogênio, como, por exemplo, os álcoois secundários 2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-heptanol ou 2-octanol, na presença de catalisadores que possuem acidez de Lewis. Os centros ácidos de Lewis dos catalisadores podem facilitar a reação de transferência de hidreto do álcool alifático (dador de hidrogênio, *ex.* 2-butanol) para o substrato (aceitador de hidrogênio, *ex.* Fur e HMF). Os zeólitos que contêm metais como Ti, Sn Zr e Hf nas suas estruturas são promissores para reações CTH envolvendo um mecanismo do tipo MPV [23]. A eficiência de um catalisador depende de diversos fatores como a textura, morfologia, composição, estrutura e método de preparação, assim como das condições reacionais [23]. Seguidamente, apresentam-se os materiais do tipo zeólitos e zeótipos hierárquicos, e outros catalisadores mesoporosos que foram estudados nas reações CTH do FUR e HMF.

1.3.3.1 Zeólitos e zeótipos hierárquicos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos, formados por tetraedros de silício e de alumínio ligados por pontes de oxigênio. As redes cristalinas ficam carregadas negativamente porque os átomos de silício têm um estado de oxidação 4+ e formam tetraedros {Si(-O)₄} (neutros), e, por outro lado, os átomos de alumínio têm um estado de oxidação 3+ e formam tetraedros {Al(-O)₄}⁻ (carregados negativamente).

As cargas negativas da rede podem ser neutralizadas por cátions que estabelecem interações eletrostáticas com a rede; estes cátions podem ser permutados por outros diferentes. As estruturas zeolíticas contêm moléculas de água, as quais podem ser removidas por tratamento térmico. Os zeólitos são por vezes designados peneiros moleculares porque permitem seletividade de tamanho e/ou forma (reagentes com dimensões significativamente superiores à largura de poros não conseguem aceder à superfície interna, ou um estado de transição pode não conseguir formar-se dentro dos poros devido a forte impedimento estereoquímico). Os zeólitos sintéticos podem possuir elementos diferentes (heteroátomos) do Si e Al, os quais podem ser introduzidos na rede por substituição isomórfica através de um síntese hidrotérmica ou através de modificações pós-síntese [24].

Existem zeólitos modificados que possuem microporos e mesoporos, designados zeótipos hierárquicos. Segundo a IUPAC, os microporos têm largura menor do que 2 nm; os mesoporos, entre 2 e 50 nm; e os macroporos têm largura maior do que 50 nm [25]. As estruturas porosas hierárquicas têm como vantagem melhorarem a acessibilidade das moléculas de reagente aos centros ativos, na superfície interna do catalisador.

Na Tabela 1 encontram-se sumariados os estudos reportados na literatura para a reação do FUR em FFA via CTH, na presença de zeólitos ou zeótipos, realizados em reatores descontínuos. Foram estudados zeólitos Beta contendo zircónio na reação do FUR (concentração inicial de 0.10 M) usando isopropanol como solvente a 120 °C, e cerca de 20 % (m/m) de catalisador [26]. O rendimento máximo em FFA reportado foi 99.6 % (3 h de reação) usando Na⁺-Zr-Al-Beta como catalisador.

Foram realizados estudos mecanísticos baseados em química computacional e modelos de zeólitos contendo centros de Zr e Sn; as energias de ativação foram de 110 e 92 kJ/mol, respetivamente [27]. Sittiwong *et al.* [28] reportaram um outro estudo teórico para a reação CTH do FUR em FFA, usando isopropanol, na presença de zeólitos Beta contendo zircónio e permutados com diferentes metais alcalinos, nomeadamente, Li-Zr-BEA, Na-Zr-BEA e K-Zr-BEA. O tipo de cátion alcalino influenciou a atividade catalítica; quanto menor era o tamanho dos cátions, menor era a energia de ativação [28]. Assim, o material Li-Zr-BEA (Li é o metal alcalino com menor tamanho) foi o que apresentou maior atividade catalítica (menor energia de ativação, 87 kJ/mol).

Não se conhecem, até à data, estudos publicados sobre a reação do HMF em DHMF (em quantidades significativas), via CTH, na presença de zeólitos. Contudo, os catalisadores zeolíticos são promissores para a conversão *one-pot* do HMF nos correspondentes 2,5-di(alcoximetil)furanos. Esta via de conversão envolve reações ácidas e de hidrogenação. Foram estudados catalisadores do tipo Hf-, Zr-, Sn-, Ti-, Ta- e Nb-Beta, mas, apesar das elevadas conversões de HMF, o rendimento em DHMF foi muito baixo (1 % durante 24 h, a 120 °C, com etanol como solvente reativo), uma vez que reagiu rapidamente por eterificação dando origem ao 2,5-di(etoximetil)furano (formado em 67 % de rendimento) [29]. Foram estudados outros tipos de catalisadores na reação CTH do HMF em DHMF, conforme detalhado na secção seguinte; *ex.*, materiais mesoporosos bimetálicos à base de Zr, nomeadamente ZrBa-SBA-15 que levou a uma conversão de 18.7 % de HMF e 100 % seletividade para DHMF (2-butanol como solvente) [30]; polímeros de coordenação, *ex.* MZCCP (*Magnetic zirconium-cyanuric acid coordination polymer*; 40 %(m/m)) que levou a 84 % de conversão do HMF e a um rendimento de 64 % em DHMF às 4 h, a 130 °C (2-butanol como solvente) [31].

Tabela 1 - Zeólitos e zeótipos estudados para a reação de CTH do furfural em álcool furfurílico, usando 2-propanol como dador de hidrogénio.

Catalisador	Condições Reacionais				Resultados Catalíticos		Ref.	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	C _{FUR} (M)	Catalisador (%(m/m))	Solvente	Conversão FUR		Rendimento FFA
Al-Beta	120	3	0.10	20	2-Propanol	18.8	0.0	[26]
Na ⁺ -Al-Beta		3				46.0	39.4	
Zr-Al-Beta		3				32.7	1.3	
Li ⁺ -Zr-Al-Beta		0.5				82.7	82.1	
		1				92.0	90.1	
		2				94.5	85.3	
		3				96.2	82.8	
Na ⁺ -Zr-Al-Beta		0.5				72.5	72.5	
		1				87.9	87.9	
		2				95.5	95.3	
		3				99.6	97.3	
K ⁺ -Zr-Al-Beta		0.5				53.1	53.1	
		1				71.2	71.2	
		2				86.2	86.2	
		3				91.9	91.9	
Zr-De-Al-Beta		3				50.1	6.30	
Na ⁺ -Zr-De-Al-Beta		3				12.7	12.7	
DTB-Py-Zr-Al-Beta ^[a]		3				87.0	9.50	

[a] DTB-Py = 2,6-di-ter-butilpiridina

1.3.3.2 Catalisadores Mesoporosos

As Tabelas 2 e 3 apresentam os tipos de catalisadores possuindo mesoporosidade estudados na literatura para as reações do tipo CTH do FUR em FFA, e do HMF em DHMF, respetivamente, em reatores descontínuos.

Os catalisadores (não zeolíticos) possuindo mesoporosidade e que foram estudados na reação do FUR em FFA, via CTH, podem classificar-se em: metalossilicatos mesoporosos (Zr-MCM-41 [26] e Zr-SBA-15 [32]), óxidos de metais de transição (HfO_2 [33]), óxidos de metais (*ex. perovskitas* do tipo ABO_3) suportados em carbono (sintetizado a partir de sacarídeos) [34], e híbridos orgânico-inorgânicos à base de metais de transição como o Hf ou Zr [33,35] (Tabela 2). Estas reações foram realizadas usando 2-propanol ou 2-butanol como solventes, concentrações iniciais de FUR entre 0.0001-0.1 M, quantidade de catalisador entre 0.5 – 60.0 % (m/m, relativamente ao substrato), e temperaturas entre 120 – 140 °C, durante 1 – 3 h.

Para a reação do FUR, os rendimentos em FFA foram muito altos para os catalisadores híbridos Zr-DTMP (98.0 %) [35], Hf-H₃IDC-T (99.2 %) [33], Zr-LS (96 %) [36], Hf-DTMP (98.5 %) [37] e Zr-PN (98 %) [38]. Para o mesmo tipo de material híbrido, Zr-H₃IDC-T e Hf-H₃IDC-T, o catalisador à base de háfnio apresentou melhor desempenho catalítico (foi mais ativo e levou a maiores rendimentos em FFA). O desempenho do Hf-H₃IDC-T foi também superior ao híbrido Hf-FDCA (preparado a partir de um composto orgânico produzido a partir da celulose) [33]. Todos estes catalisadores híbridos foram sujeitos a testes de estabilidade e todos foram estáveis em sucessivos ciclos. Mais concretamente, os catalisadores Zr-DTMP e Hf-DTMP foram estáveis em 5 ciclos [35]; Hf-H₃IDC-T revelou uma excelente atividade catalítica ao fim de 6 ciclos, apesar da sua área específica ter diminuído um pouco [33]; Zr-LS foi reutilizado em 7 ciclos, a conversão de FUR manteve-se semelhante (61 e 58 % dos ciclos 1 e 7, respetivamente), e a seletividade para FFA foi constante [36]; Zr-PN foi estável em 6 ciclos consecutivos [38]. Foram realizados testes de lixiviação e a concentração de metais lixiviados (para a fase líquida) foi muito baixa e praticamente desprezável para Zr-PN, Hf-DTMP e Zr-DTMP.

Os catalisadores mesoporosos reportados na literatura para a reação do HMF em DHMF incluem uma zircónia e híbridos orgânico-inorgânicos amorfos à base de Zr, Sn, Nb [35] ou Hf [31] (Tabela 3). As reações foram realizadas usando 2-butanol como

solvente a 140 °C durante 2 h, 0.0001 M de HMF e 40 %(m/m) de catalisador. Os melhores rendimentos em DHMF foram 82.3 % usando o catalisador Zr-DTMP [35] e 78.7 % no caso do material híbrido Hf-DTMP [31]. Estes catalisadores foram também sujeitos a testes de estabilidade. Ambos foram reutilizados 5 vezes e não foram verificadas diferenças significativas da conversão do HMF, nem do rendimento em DHMF. A lixiviação de Hf e Zr (para a fase líquida) foi desprezável e as propriedades estruturais e texturais destes materiais não sofreram alterações significativas após os 5 ciclos, indicando elevada estabilidade catalítica.

Tabela 2 - Catalisadores possuindo mesoporosidade estudados na reação de CTH do furfural originando álcool furfurílico (FFA).

Catalisadores		Condições Reacionais				Resultados Catalíticos		Ref.	
Amostra	Tamanho de poros (nm)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	C _{FUR} (M)	Catalisador (%(m/m))	Solvente	Conversão FUR (%)		Rendimento FFA (%)
Zr-MCM-41	–	3	120	0.10	20	2-Propanol	43.5	21.4	[26]
LaFeO ₃ @C-G ^[a]	0.5–0.6, 1.2 e 2.7 nm	3	180	0.067	0.5		48.7	43.1	[34]
LaFeO ₃ @C-S ^[a]	0.5–0.6, 1.2 e 2.7 nm						28.6	15.4	
LaFeO ₃ @C-SS ^[a]	0.5–0.6, 1.2 e 2.7 nm						52.6	48.9	
LaFeO ₃ @C-F ^[a]	0.5–0.6, 1.2 e 2.7 nm						82.6	73.5	
LaFeO ₃ @C-M ^[a]	0.5–0.6, 1.2 e 2.7 nm						93.2	87.7	
HfO ₂	11.2						1	120	
Hf-H ₃ IDC ^[b]	14.5	84.5	70.8						
Hf-H ₃ IDC-T ^[b]	12.9	100	99.2						
Hf-FDCA ^[b]	14.0	63.6	46.8						
Hf-H ₃ IDC-T ^[b]	12.9	96.4	91.6						
Zr-H ₃ IDC-T	–	1	120	0.10 ^[d]	65.7	50.2			
Zr-DTMP ^[c]	9.90	3	130	0.0001	60	2-Butanol	99.9	98.0	[35]
ZrO ₂	–	1	80	0.1	1.0	2-Propanol	24.5	1.00	[36]
Zr-LS	6.10		100				97.5	96.0	
Zr-SBA-15	–	6	90	0.02	100	2-Propanol	54.0	41.0	[32]
Hf-DTMP	10.0	2	130	0.1	50	2-Butanol	99.9	98.5	[31]
ZrPN ^[f]	12.4	2	140	0.25	42	2-Propanol	98.0	98.0	[38]

^[a] @C-**x**=diferentes precursores de carbono (**x** para a inicial de cada precursor, ou seja, x=G é D-glucose; x=S é sucrose; x=SS é *soluble starch*; x=F é D-frutose; x=M é maltose); ^[b] H₃IDC = ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (materiais híbridos); FDCA = ácido 2,5-furandicarboxílico (material híbrido); Hf-H₃IDC-T = Material híbrido contendo Hf (*Híbrido ácido 4,5-imidazole carboxílico-háfnio*) preparado usando um agente tensoativo; ^[c] DTMP = monofosfato de timidina (material híbrido); ^[d] 1 mmol de FUR em 10 mL de solvente; ^[e] 5 mmol de FUR em 50 mL de solvente; ^[f] Híbrido zircônio - *N*-alquiltrifosfonato.

Tabela 3 - Catalisadores mesoporosos estudados na reação de CTH do 5-hidroximetilfurfural (HMF) em 2,5-dihidroximetilfurano (DHMF).

Catalisadores mesoporosos		Condições Reacionais					Resultados Catalíticos		Ref.
Amostra ^[a]	Tamanho de poros (nm)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	C _{HMF} (M)	Catalisador (%(m/m))	Solvente	Conversão HMF (%)	Rendimento DHMF (%)	
ZrO ₂	9.40	140	2	0.0001	0.2	2-Butanol	17.4	7.10	[35]
Zr-BTC	10.1						44.2	18.7	
Zr-PPS	4.60						73.9	51.5	
Zr-TCI	8.50						39.4	4.70	
Zr-PAC	11.2						60.2	31.4	
Zr-DTMP	9.90						91.5	82.3	
Sn-DTMP	4.30						10.8	3.50	
Nb-DTMP	13.3						7.40	2.60	
Hf-DTMP	10.0						88.2	78.7	
HfO ₂	20.1	130	3	0.1	40	2-Butanol	24.7	8.20	[31]
Hf-BTC	10.8						35.9	16.6	
Hf-ICA	2.90						69.5	49.8	
Hf-ATMP	10.1						72.0	53.8	

^[a] BTC = ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico; PPS = ácido fenilfosfônico; TCI = ácido tri(2-carboxietil)isocianúrico; PAC = ácido 2-pirazinocarboxílico; DTMP = monofosfato de timidina; ICA = ácido cianúrico; ATMP = ácido aminotrimetilenofosfônico

1.3.4 Mecanismo e estudos cinéticos de CTH dos aldeídos furânicos

A reação catalítica de transferência de hidrogénio (*Catalytic Transfer Hydrogenation* (CTH)), tornou-se, desde a década de 1990, uma das vias mais promissoras para obter compostos álcoois a partir de compostos com grupos carbonilo. A reação CTH envolve a transferência de um átomo de hidrogénio de um composto dador (geralmente um álcool secundário) para um aceitador (geralmente uma cetona ou aldeído), na presença de um catalisador adequado [13].

A Figura 3 exemplifica um mecanismo envolvendo CTH dos aldeídos furânicos, com 2-propanol (como dador de hidrogénio), na presença de um catalisador à base de háfnio. Trata-se de um mecanismo proposto por H. Li *et al.* [39], em que os autores propuseram que os centros ácidos e básicos atuam de forma cooperativa, para converter os aldeídos furânicos (FUR, HMF) nos respetivos álcoois através da formação de um estado de transição envolvendo os centros de háfnio (centros ácidos) e os átomos de oxigénio das pontes Hf-O-Si (centros básicos).

Xu *et al.* [40] realizaram estudos cinéticos para a reação do FUR em FFA, usando 2-propanol, na presença dos catalisadores Zr-PW (fosfotungstato de zircónio) e Zr-PM (*zirconium phosphomolybdic acid*), no intervalo de temperaturas 90 – 120 °C. A reação apresentou uma cinética de primeira ordem e energia de ativação de 53.4 kJ/mol e 62.9 kJ/mol (calculada pela equação de Arrhenius) para Zr-PW e Zr-PM, respetivamente [40]. A menor energia de ativação para o catalisador Zr-PW explicou, em parte, o seu melhor desempenho em relação ao catalisador Zr-PM. O primeiro levou a um rendimento em FFA de 98.64 % a 120 °C, 1 h (usando uma concentração de 0.2 M de FUR e 2 % (m/m) de catalisador), e foi estável em 6 ciclos [40]. O catalisador menos eficiente Zr-PM levou a um rendimento em FFA de 36.65 % a 120 °C, 1 h (nas mesmas condições reacionais).

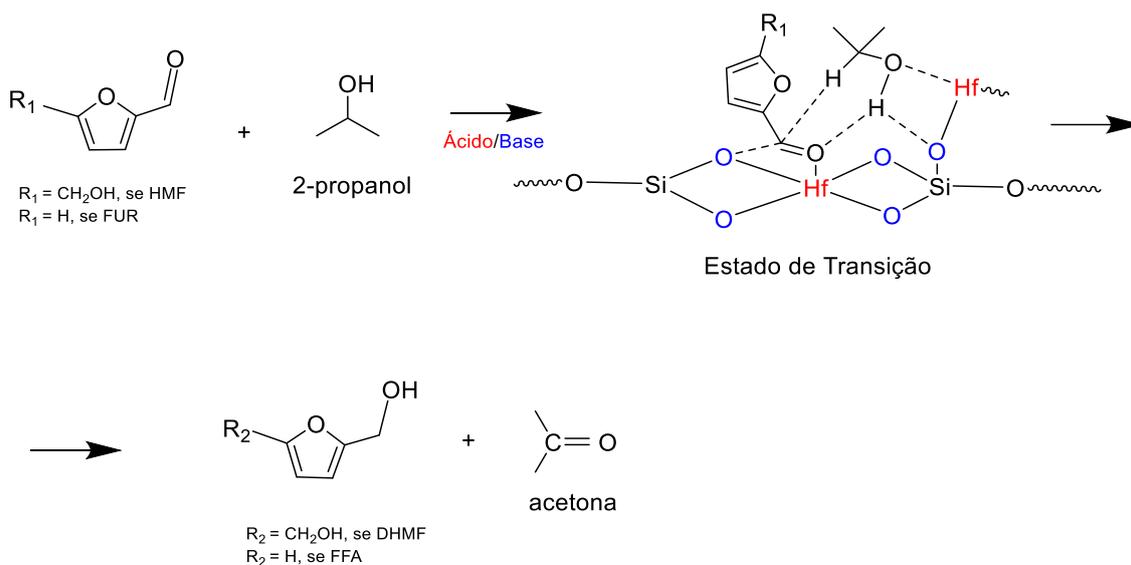


Figura 3 - Mecanismo reacional simplificado para a reação CTH do FUR ou HMF, usando 2-propanol como dador de hidrogénio e um catalisador à base de háfnio. Adaptado de [39].

Alguns estudos cinéticos sobre a hidrogenação dos aldeídos furânicos com hidrogénio molecular também indicaram uma cinética de primeira ordem. Singh *et al.* [41] verificaram uma cinética de primeira ordem para a reação do FUR em FFA, na presença de um catalisador à base de cobre (CZA1), no intervalo de temperaturas reacionais 60 – 100 °C, água como solvente e 1 MPa de hidrogénio; a energia de ativação foi de 44.85 kJ/mol. Estes catalisadores à base de cobre sofreram desativação a altas temperaturas, comprometendo a sua aplicação [41]. Bonita *et al.* [42] reportaram uma cinética de pseudo-primeira ordem para FUR em FFA, na presença do catalisador $\text{Ru}_{1.0}\text{Mo}_{1.0}\text{P}$, a 100 °C e 4.2 MPa de H_2 em 2-propanol; obtiveram uma relação linear para $-\ln(1 - x)$ (em que x é a conversão do substrato) em função do tempo reacional e a energia de ativação foi de 51.1 kJ/mol. Contudo, ocorreu desativação do catalisador. Gyngazova *et al.* (usando H_2 e THF) [43] e Liu *et al.* (usando H_2 e água) [44] reportaram uma cinética de primeira ordem para a reação de hidrogenação do HMF em DHMF, na presença de catalisadores do tipo Ni/C e Cu/ γ - Al_2O_3 , a 200 e 175 °C, respetivamente. Em ambos os estudos, reportaram que não ocorreu desativação do catalisador, nem foi verificada a existência de limitações difusionais.

2 Procedimento Experimental

Nesta secção será descrita a forma como foram executados os testes catalíticos para a reação de redução do FUR e do HMF, os materiais e reagentes utilizados, e respetivas condições reacionais.

2.1 Materiais

A pureza e marca de todos os solventes e reagentes utilizados nos testes catalíticos, encontram-se indicados na Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais e reagentes utilizados em toda a componente experimental e respetiva pureza e marca.

Reagente ou solvente	Pureza	Marca
Furfural (FUR)	99 %	Aldrich
5-(Hidroximetil)furfural (HMF)	–	Shangai
2-Butanol (2BuOH)	$\geq 99.5 \%$	Aldrich, puriss, p.a., Reag. Ph. Eur.
2-Propanol (iPrOH)	$\geq 99.5 \%$ GC	Honeywell, Riedel-de Häen TM Trace Select TM
1-Butanol (1BuOH)	$> 99 \%$	Alfa aesar
Etanol (EtOH)	$\geq 99.8 \%$	Honeywell, Riedel-de Häen TM Trace Select TM
Água Milli Q	–	–

Os materiais catalíticos testados foram sintetizados e analisados por elementos do grupo de investigação em que me insiro (CICECO), sendo que os respetivos procedimentos estão descritos no Apêndice A [45].

2.2 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em modo descontínuo, usando reatores de vidro com uma válvula e uma barra de agitação magnética (a velocidade de agitação foi 1000 rpm). A mistura reacional era composta por FUR numa concentração inicial entre 0.2 – 2 M; 1 mL de solvente (2BuOH, iPrOH, 1BuOH, EtOH) e catalisador do tipo Hf-TUD-1(x) (1 - 35 mg) em que $x = 25$ ou 50 . Para a reação do HMF utilizaram-se as

condições típicas do caso da reação do FUR (150 °C, 1 mL de solvente (2-butanol), 20 mg de material catalítico e 0.2 M de substrato).

Os reatores foram inseridos num banho de óleo (velocidade de agitação de 1000 rpm) pré-aquecido sendo a temperatura controlada através de um termómetro de contacto imerso nesse banho. Variou-se a temperatura reacional entre 90 – 170 °C.

A partir do momento em que os reatores eram colocados nesse banho era iniciada a contagem do tempo de reação. Ao fim do tempo reacional desejado, os reatores eram retirados do banho de aquecimento e arrefecidos num copo com água antes de se proceder à abertura dos reatores. O catalisador sólido foi separado da mistura reacional por centrifugação (10000 rpm) durante cerca de 5 min. As amostras foram analisadas logo a seguir à sua preparação, por Cromatografia Gasosa (GC, para quantificar os produtos reacionais) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, para quantificar FUR e HMF). Os produtos reacionais para a reação do FUR foram FFA, éteres 2-(alcoximetil)furano (2BMF para o éter com um grupo 2-butilo, iPMF para o éter com um grupo 2-propilo, 1BMF para o éter com um grupo 1-butilo, EMF para o éter com um grupo etilo), ésteres do levulinato (2BL para o éster com um grupo 2-butilo, iPL para o éster com um grupo 2-propilo, 1BL para o éster com um grupo 1-butilo e EL para o éster com um grupo etilo), isómeros da angelica lactona (α -AnL e β -AnL, em que AnLs representa o total destes isómeros) e ácido levulínico (LA); no caso do EtOH como solvente formou-se ainda o acetal de dietoximetil furano. Para a reação do HMF apenas se observou um produto de reação, o 2,5-bis(sec-butoximetil)furano (BBMF).

As análises de GC foram efetuadas usando um equipamento GC Agilent 7820A equipado com uma coluna capilar (HP-5, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 mm), um detetor FID (detetor de ionização de chama) e usando H₂ como gás de arraste. As análises de HPLC foram efetuadas usando um equipamento HPLC Knauer Smartline equipado com uma bomba Knauer Smartline 100 e uma coluna Shodex SH1011 H⁺ 300 mm \times 8 mm (Showa Denko America, Inc., New York) a 50 °C, acoplada a um detetor UV Knauer Smartline 2520 (a 254 nm). Como eluente (fase móvel) usou-se uma solução de água acidificada com 0.005 M de ácido sulfúrico, a um caudal de 0.8 mL/min. Os reagentes (FUR e HMF) e os produtos foram quantificados com base em fatores de resposta determinados por curvas de calibração usando o método do padrão interno. Cada tempo reacional correspondeu a uma experiência individual e os resultados apresentados são a média de pelo menos duas réplicas com um erro < 7 %.

Para identificação dos produtos, recorreu-se a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) usando um cromatógrafo Shimadzu QP2010 ultra GC-MS, equipado com uma coluna capilar Phenomenex Zebron ZB5- MS (ZB5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm) e utilizando He como gás de arraste. A identificação dos produtos baseou-se na similaridade dos espectros de massa e nas bases de dados Wiley229 e NIST114.

A conversão do substrato (S = FUR ou HMF) foi calculada pela Equação 3, o rendimento em bioproduto, P, pela Equação 4, e a seletividade para o bioproduto, P, pela Equação 5.

$$\chi_S (\%) = \frac{C_{S,0} - C_{S,t}}{C_{S,0}} \times 100 \quad (3)$$

$$\eta_P (\%) = \frac{C_{P,t}}{C_{S,0}} \times 100 \quad (4)$$

$$S_P (\%) = \frac{C_{P,t}}{C_{S,0} - C_{S,t}} \times 100 \quad (5)$$

3 Modelo Cinético

O mecanismo proposto para a reação do FUR (0.4 M em 2BuOH), na presença de Hf-TUD-1(50) é apresentado na Figura 4 [46]. O mecanismo proposto baseia-se numa proposta indicada na literatura para outros tipos de catalisadores mas em que o espectro de bioprodutos (produtos químicos de base biológica) era semelhante [47]. O mecanismo global envolve reações ácidas e de redução. A reação de redução é a do FUR em FFA, e as restantes reações (formação de 2-(*sec*-butoximetil)furano (2BMF), AnLs, LA e 2BL) são ácidas.

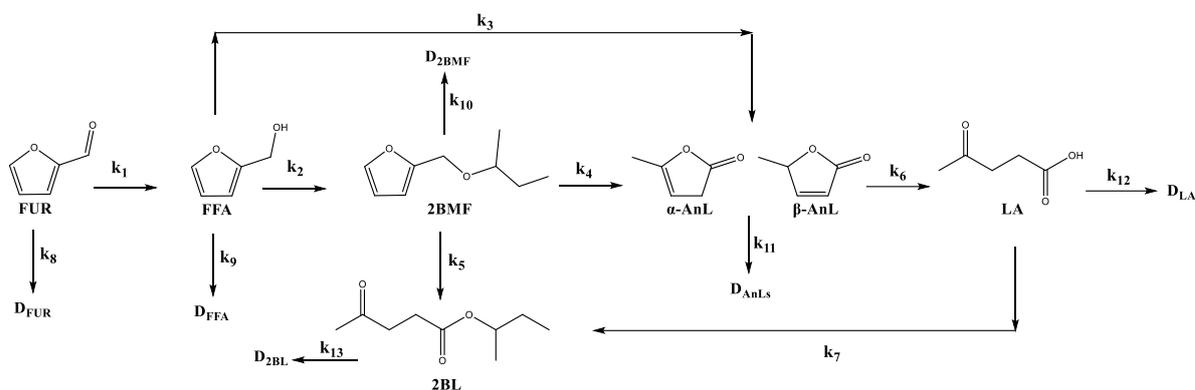


Figura 4 - Proposta mecanística para a reação do furfural. Adaptado de [47].

Foi escolhida uma agitação magnética de 1000 rpm, com base em testes preliminares sobre a influência da velocidade de agitação na conversão, os quais indicaram que a conversão inicial não era influenciada pela velocidade de agitação no intervalo 900-1200 rpm, ou seja, há ausência de limitações difusionais externas. Para estudar as limitações difusionais internas utilizou-se o Critério de Weisz-Prater, o qual indicou que o regime era cinético e não difusional (os cálculos encontram-se no Apêndice B)[48,49,50].

A modelação foi feita em *MatLab* (versão 9.5), considerando um reator descontínuo, perfeitamente agitado e isotérmico, em que o balanço material é expresso pela Equação 6,

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_i}{dt} = r_i \quad (6)$$

em que V é o volume da mistura reacional (L), W é a massa de catalisador (g), C_i é a concentração molar da espécie i (M), t é o tempo reacional (h) e r_i é a velocidade de reação

das espécies i ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$). A razão V/W foi constante. Desprezaram-se efeitos de desativação do catalisador para um tempo reacional de 8 h.

O modelo pseudo-homogéneo desenvolvido considera as reações irreversíveis e de 1ª ordem, de acordo com as equações diferenciais ordinárias (Eq. 7 a 12). O sistema de equações foi resolvido por integração numérica com otimização, utilizando condições iniciais adequadas ao caso, e o ajuste foi feito através da minimização da função objetivo (F_{obj}) apresentada na Equação 13, obtendo-se, assim, os valores das constantes cinéticas (k_i).

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{Fur}}{dt} = -(k_1 + k_8) \cdot C_{Fur} \quad (7)$$

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{FFA}}{dt} = k_1 \cdot C_{Fur} - (k_2 + k_3 + k_9) \cdot C_{FFA} \quad (8)$$

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{2BMF}}{dt} = k_2 \cdot C_{FFA} - (k_4 + k_5 + k_{10}) \cdot C_{2BMF} \quad (9)$$

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{AnLs}}{dt} = k_3 \cdot C_{FFA} + k_4 \cdot C_{2BMF} - (k_6 + k_{11}) \cdot C_{AnLs} \quad (10)$$

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{LA}}{dt} = k_6 \cdot C_{AnLs} - (k_7 + k_{12}) \cdot C_{LA} \quad (11)$$

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{2BL}}{dt} = k_5 \cdot C_{2BMF} + k_7 \cdot C_{LA} - (k_8 + k_{13}) \cdot C_{2BL} \quad (12)$$

$$F_{obj} = \sum_m \left[\sum_{n=1}^{n_p} (C_{m,n}|_{calc} - C_{m,n}|_{exp})^2 \right] \quad (13)$$

Na Equação 13, $C_{m,n}|_{calc}$ é a concentração prevista pelo modelo e $C_{m,n}|_{exp}$ é a concentração experimental para cada ponto experimental n (correspondendo a tempos reacionais diferentes) e cada espécie m ($m = \text{FUR}, \text{FFA}, \text{2BMF}, \text{2BL}, \text{AnLs}$ ou LA).

4 Resultados e Discussão

4.1 Catalisadores Hf-TUD-1

Estudaram-se as reações do FUR e do HMF em meio álcool, na presença dos catalisadores mesoporosos do tipo Hf-TUD-1 possuindo diferentes razões molares de Si/Hf.

Os catalisadores usados foram silicatos de háfnio do tipo Hf-TUD-1, os quais foram sintetizados pela Doutora Andreia Silva (membro do grupo de investigação em Catálise, onde o presente trabalho se inseriu). Os materiais do tipo TUD-1 são sílicas ou silicatos mesoporosos, amorfos à escala atômica, mas apresentam uma estrutura de poros tridimensional (parecido com uma esponja), área específica elevada e boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica [51]. Os materiais do tipo TUD-1 são particularmente interessantes porque são sintetizados sem o recurso a agentes tensoativos (os quais apresentam preocupações ambientais) como agentes estruturantes, ao contrário de muitas outras sílicas e silicatos mesoporosos conhecidos. O agente estruturante usado é a TEA (trietanolamina), a qual promove a formação da estrutura porosa que caracteriza estes materiais.

As sínteses dos catalisadores encontram-se descritas no Apêndice A, assim como as técnicas usadas para os caracterizar. Os materiais foram sintetizados pelo método sol-gel, em condições hidrotérmicas, com diferentes razões molares de Si/Hf no gel de síntese (25 ou 50 dando Hf-TUD-1(25) e Hf-TUD-1(50), respetivamente). Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) de piridina (uma base) adsorvida para a medição das propriedades ácidas (análises realizadas pelo Doutor Auguste Fernandes do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa); isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C para a medição das propriedades texturais; espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) para as razões molares Si/Hf; e microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para as características morfológicas. As imagens de SEM indicaram que os materiais consistem em micropartículas de tamanhos e formas irregulares (Figura 5).

A Tabela 5 indica as propriedades texturais, ácidas e a razão molar de Si/Hf dos materiais preparados. Os materiais possuem elevada área específica (S_{BET}), o que é característico deste tipo de materiais [51]. O volume total de poros (V_p) corresponde

essencialmente a mesoporos uma vez que o volume microporoso é muito pequeno (V_{micro}) em relação ao V_p , confirmando que os materiais são mesoporosos. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram do tipo IV, característico de materiais mesoporosos [52]. Apesar dos materiais do tipo Hf-TUD-1 serem amorfos à escala atômica, a distribuição de tamanho de mesoporos é relativamente estreita (7 - 9 nm). Os materiais são essencialmente ácidos de Lewis (L), não apresentando uma acidez de Brønsted (B) significativa. Quando o espectro é obtido após evacuação a 350 °C os 2 materiais Hf-TUD-1(x) não possuem centros ácidos de B fortes e possuem muito poucos centros ácidos de L fortes (7 e 8 $\mu\text{mol g}^{-1}$ respectivamente para Hf-TUD-1(50) e Hf-TUD-1(25)).

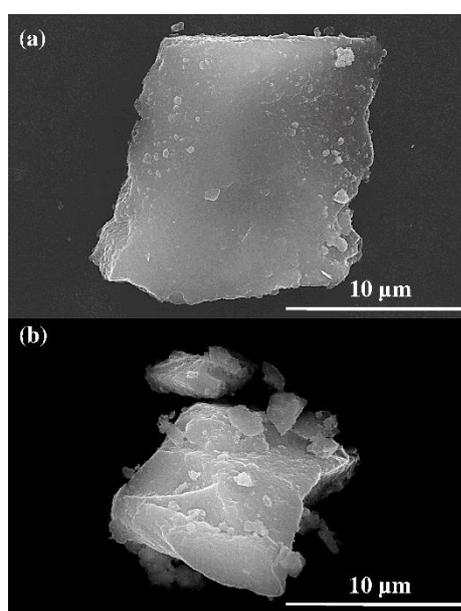


Figura 5 - Imagens SEM do material (a) Hf-TUD-1 (50) e (b) Hf-TUD-1 (25).

Tabela 5 - Propriedades dos catalisadores preparados.^(a)

Catalisador	Si/Hf (síntese) (mol/mol)	Si/Hf (EDS) (mol/mol)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Lewis (L) ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Brønsted (B) ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	L+B ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Hf-TUD-1(25)	25	21	721	2.03	0.04	163	18	181
Hf-TUD-1(50)	50	37 (35)	660 (646)	1.95 (1.95)	0.05 (0.03)	120 (125)	10 (10)	130 (135)

^(a) Os valores entre parênteses para o material com Si/Hf = 50 correspondem aos resultados obtidos para o catalisador usado e regenerado por calcinação.

4.2 Reação do FUR na presença dos materiais Hf-TUD-1

A reação do FUR em meio álcool, na presença dos catalisadores mesoporosos do tipo Hf-TUD-1 deu bioprodutos (produtos químicos de base biológica); por exemplo, para 2BuOH como solvente, formaram-se FFA, 2BMF, 2BL, AnLs e LA, os quais foram formados em rendimento total até 92 % ao fim de 48 h e a 150 °C. Na ausência de catalisador nas condições típicas deste trabalho (2BuOH, 150 °C, 3 h), a conversão do FUR foi inferior a 1 % e não se formaram bioprodutos. Logo, a reação do FUR em bioprodutos requer a presença de um catalisador adequado.

Os rendimentos em bioprodutos dependeram das propriedades dos catalisadores e das condições reacionais. Começou-se por estudar a influência das condições reacionais, nomeadamente, da temperatura reacional (90 – 170 °C), concentração inicial de FUR (0.2 M – 2.0 M), quantidade de catalisador (1 – 35 mg), do tipo de solvente e da razão molar de Si/Hf dos catalisadores (21 e 37 medido por EDS para os materiais preparados com Si/Hf de 25 e 50, respetivamente, no gel de síntese). Utilizaram-se solventes diferentes, nomeadamente primários (1BuOH, EtOH) e secundários (2BuOH e iPrOH) os quais também podem atuar como agentes redutores no passo de FUR em FFA.

Inicialmente, o objetivo era obter FFA como produto principal, uma vez que alguns estudos da literatura reportaram resultados interessantes sobre a conversão catalítica do FUR em FFA usaram álcoois secundários (2-propanol) como dadores de hidrogénio a 100 – 110 °C [36,53,54]. Contudo, para os catalisadores do tipo Hf-TUD-1, o principal produto formado foi o éter do FFA (*ex.* 2BMF), com propriedades e aplicações igualmente interessantes, conforme referido na Introdução.

4.2.1 Efeito da temperatura reacional

Estudou-se a influencia da temperatura reacional na reação do FUR em que se variou a temperatura desde 90 °C até 170 °C, mantendo constante a quantidade de catalisador (20 mg Hf-TUD-1(50)) e a concentração inicial de FUR (0.2 M em 2-butanol). De uma forma geral, a conversão do FUR aumentou com o aumento da temperatura reacional, como se pode observar pela Figura 6. Com o aumento da temperatura reacional verificou-se também uma evolução dos produtos da reação, surgindo, para além de FFA e de 2BMF, o 2BL [32,53]. A 130 °C, ao fim de 24 h de reação a conversão foi *ca.* 94 %.

A temperaturas mais altas, nomeadamente a 150 e 170 °C, atinge-se uma conversão de FUR semelhante mais rapidamente (χ_{FUR} de 92 % e 96 %), a 8 h e 3 h, respetivamente.

O rendimento em FFA diminuiu com o aumento da temperatura (e aumento da conversão), tendo-se verificado a eterificação do FFA dando o respetivo 2-(alcoximetil)furano (2BMF). À temperatura reacional de 90 °C, o rendimento em FFA (η_{FFA}) era muito baixo e não se formou 2BMF nas primeiras 4 h ($\eta_{FFA} = 6\%$ e $\chi_{FUR} = 7\%$) (Figura 6). Aumentando a temperatura para 110 °C formou-se 2BMF com um rendimento (η_{2BMF}) de 40 % às 24 h ($S_{2BMF} = 60\%$, $\chi_{FUR} = 68\%$). Aumentando mais a temperatura em incrementos de 20 °C, o η_{2BMF} máximo aumentou de 50 % às 4 h a 130 °C ($S_{2BMF} = 89\%$, $\chi_{FUR} = 56\%$) até 57 % a 150 °C em apenas 2 h de reação ($S_{2BMF} = 78\%$, $\chi_{FUR} = 73\%$).

Iglesias *et al.* [32] reportou que a formação de subprodutos depende fortemente da temperatura reacional e, portanto, que esta não deve ser muito elevada para minimizar a quantidade de subprodutos. Para além disso, neste mesmo estudo, verificaram que a conversão do FUR aumentava consideravelmente com o aumento da temperatura de 90 °C para 130 °C em iPrOH. A 90 °C constataram que o rendimento em FFA era de 41 % e o rendimento em 2-(isopropilmetil)furano era de apenas 15 %, a $\chi_{FUR} = 54\%$, às 6 h de reação, na presença de Zr-SBA-15 (razão mássica de FUR/catalisador = 1) e usando iPrOH como solvente e agente redutor. López-Asensio *et al.* [53] reportaram tendências semelhantes para a reação do FUR na presença de catalisadores diferentes (e usando iPrOH como solvente numa razão molar iPrOH/FUR = 50 e razão mássica FUR/catalisador = 1). Para as sílicas porosas contendo zircónio (RT), χ_{FUR} às 6 h aumentou de 58 % a 90 °C para 90 % a 130 °C. A 90 °C obtiveram um rendimento em FFA de 30 % e em éter de cerca de 22 % e a 130 °C de 0 % e de cerca de 58 %, respetivamente; para um catalisador do tipo Zr-SBA15-HT-TMB (sílica mesoporosa com trimetilbenzeno preparada em condições hidrotérmicas), χ_{FUR} às 6 h aumentou de 67 % a 90 °C até 99 % a 130 °C. A 90 °C obtiveram um rendimento em FFA de cerca de 58 % e em éter de 5 % e a 130 °C de 30 % e 59 %, respetivamente.

Com base nos resultados obtidos, considerou-se 150 °C uma temperatura favorável à formação do 2BMF ($\eta_{2BMF} = 57\%$ a $\chi_{FUR} = 73\%$).

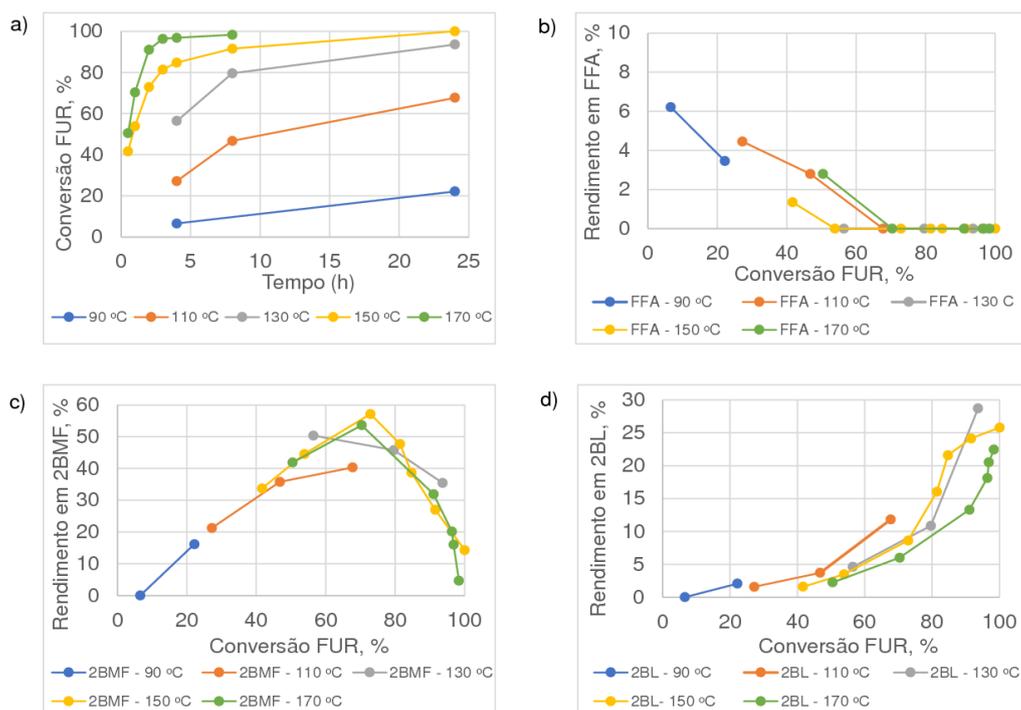


Figura 6 - Influência da temperatura reacional na conversão do furfural (a) e rendimento em bioprodutos principais (FFA em (b); 2BMF em (c); 2BL em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50). Condições reacionais: 0.2 M de substrato em 2-butanol e 20 mg de catalisador. As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado num rendimento menor do que 15 % (para 170 °C) e AnLs foram formadas num rendimento inferior a 13 % (também para 170 °C). As linhas são apenas para facilitar a visualização.

4.2.2 Efeito da massa de catalisador

Estudou-se a influência da quantidade de catalisador (desde 1 mg até 35 mg de Hf-TUD-1(50)) na reação do FUR, mantendo constante a temperatura (150 °C) e a concentração inicial de FUR (0.2 M em 2-butanol). No geral, quanto maior for a quantidade de catalisador mais rápida será a reação, atingindo-se, em menos tempo, a conversão total do substrato. Por exemplo, as curvas cinéticas correspondentes a 1 mg e 35 mg de catalisador mostram que χ_{FUR} às 4 h foi apenas 23 % e > 90 %, respetivamente (Figura 7).

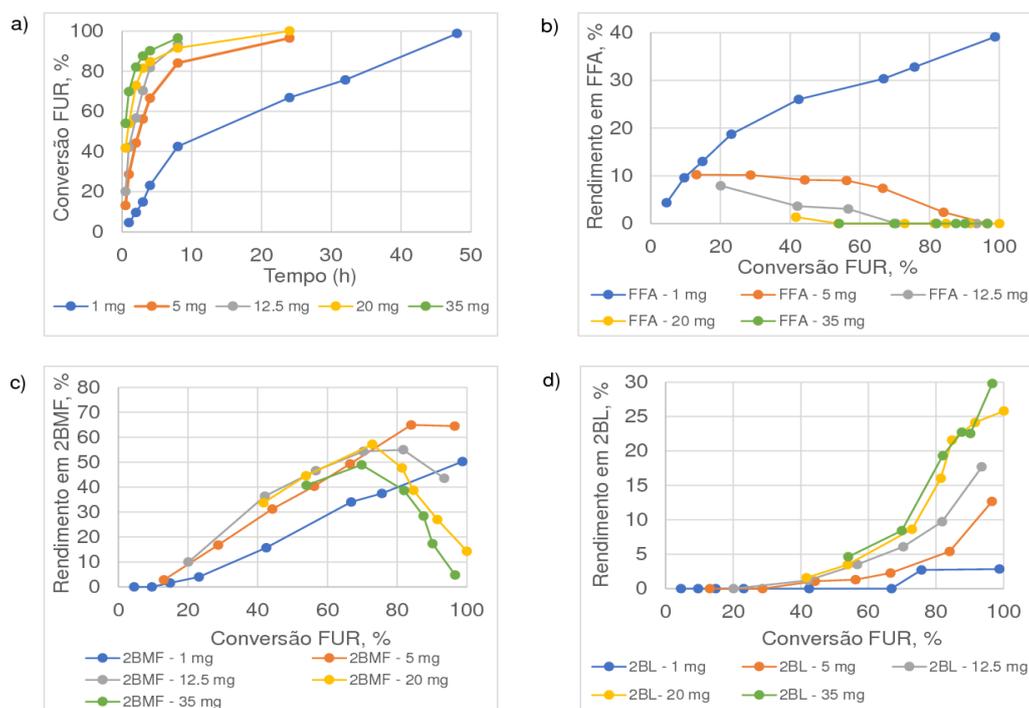


Figura 7 - Influência da massa de catalisador na conversão do furfural (a) e nos rendimentos em bioprodutos principais (FFA em (b); 2BMF em (c); 2BL em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50). Condições reacionais: 150 °C, 0.2 M de FUR em 2-BuOH. As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado num rendimento menor que 5 % no caso de 20 mg e AnLs num rendimento menor que 12 % também para 20 mg. As linhas são apenas para facilitar a visualização.

O rendimento em FFA diminuiu com o aumento da quantidade de catalisador, atingindo um máximo de 39 % quando foi usado apenas 1 mg de catalisador (150 °C, 48 h). Por outro lado, uma maior quantidade de catalisador favoreceu a formação do 2BMF por eterificação de FFA com 2BuOH. O rendimento máximo em 2BMF foi de 65 %, para $\chi_{FUR} = 84$ %; estes resultados foram obtidos usando 5 mg de catalisador e um tempo reacional de 8 h (Figura 7 (c)).

Dai et al. [54] estudaram a influência da quantidade de catalisador na reação MPV de FUR (0.1 M) em FFA na presença de um catalisador do tipo Hf-H₃IDC-T, a 120 °C durante 1 h e usando iPrOH como solvente. Os autores verificaram que a conversão de FUR aumentou consideravelmente com o aumento da quantidade de catalisador, tal como também se verificou no presente trabalho (Figura 7 (a)). Por outro lado, os autores verificaram que um aumento da quantidade de catalisador de 25 mg para 150 mg (valor máximo que foi testado neste estudo) favoreceu a eterificação do FFA com iPrOH, o que foi atribuído à elevada quantidade de centros ácido-base quando para maiores quantidades de catalisador.

No presente estudo, para uma quantidade de catalisador de 35 mg, verificou-se que a eterificação do FFA era relativamente rápida. Estes resultados podem dever-se a um elevado número de centros ativos, promovendo reações consecutivas.

He *et al.* [55] estudaram também o efeito da quantidade de catalisador ($\text{Al}_7\text{Zr}_3@Fe_3O_4(1/1)$) para a reação do FUR em *i*PrOH a 180 °C durante 4 h. Os autores verificaram que quanto maior era a quantidade de catalisador, maior era χ_{FUR} devido ao aumento da quantidade de centros ativos disponíveis para a reação ocorrer. Por outro lado, o aumento da quantidade de catalisador influenciou a distribuição de produtos, *i.e.*, a partir de determinada quantidade de catalisador foi favorecida a eterificação do FFA e a consecutiva abertura do anel furano, formando-se o éster de levulinato [55], à semelhança do que se verificou no presente trabalho (Figura 7).

4.2.3 Efeito da concentração inicial de substrato

Nesta secção encontra-se discutido o efeito da concentração inicial do FUR. Para tal, efetuaram-se vários testes catalíticos variando a concentração desde 0.2 M até 2.0 M, mantendo constantes os restantes parâmetros; 150 °C, 1 mL de 2-butanol como solvente e 20 mg de Hf-TUD-1(50) como catalisador. Os resultados encontram-se na Figura 8.

O espetro de produtos da reação manteve-se para todas as concentrações iniciais de FUR, mas a distribuição de produtos alterou-se. Para 0.6 M de FUR, verificou-se um máximo de rendimento de FFA (η_{FFA}) de 10 %; já no que diz respeito ao 2BMF, os melhores resultados foram obtidos usando 0.2 M de FUR, o que levou a $\eta_{2BMF} = 57\%$ ($\chi_{FUR} = 73\%$), às 2 h a 150 °C.

A conversão inicial diminuiu com o aumento da concentração inicial do FUR, mas a velocidade inicial ($\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$) da reação aumentou na ordem seguinte: 0.30 (para 2.0 M FUR) > 0.25 (para 0.6 M FUR) > 0.18 (para 0.4 M FUR) > 0.11 (para 0.2 M FUR) (Figura 9). Para uma maior concentração, *i.e.*, um maior número de moles inicial de FUR num determinado volume de mistura reacional, foram convertidas mais moles de FUR por unidade de tempo. A partir de certa concentração inicial de FUR o aumento da velocidade inicial da reação do FUR tornou-se cada vez menor, tendendo para um valor de velocidade máxima, o que pode dever-se ao facto de a superfície do catalisador poder ficar saturada em substrato no caso de concentrações iniciais muito elevadas.

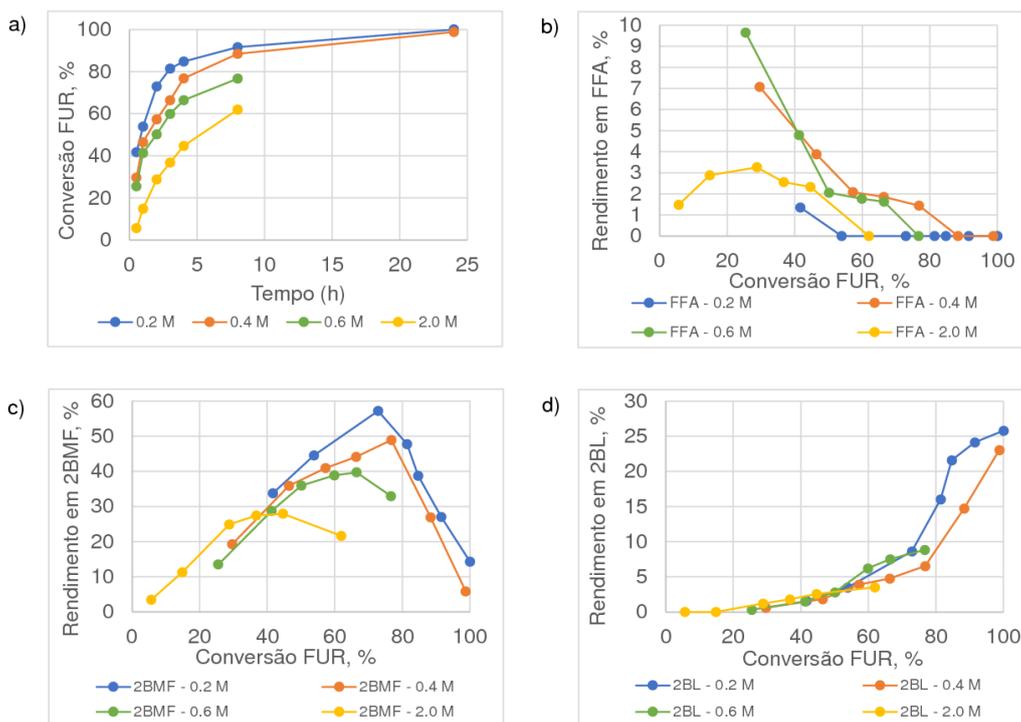


Figura 8 - Influência da concentração inicial do furfural na conversão (a) e no rendimento em bioprodutos (FFA em (b); 2BMF em (c); 2BL em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50), a 150 °C. O LA foi formado num rendimento menor do que 16 % (para 0.4 M FUR) e AnLs foram formadas num rendimento inferior a 8 % (também para 0.4 M FUR). Condições reacionais: 2-BuOH como solvente e 20 mg de catalisador. As linhas servem para facilitar a visualização.

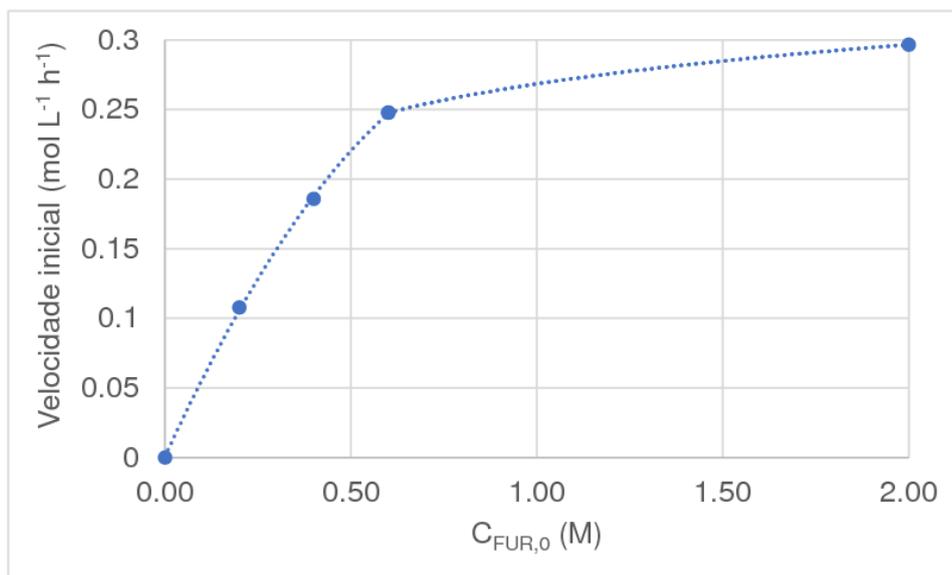


Figura 9 - Variação da velocidade inicial do FUR coma concentração inicial do FUR. Condições reacionais: 150 °C, 2-BuOH como solvente e 20 mg de catalisador. A linha pontuada serve apenas para facilitar a visualização da tendência que a velocidade tem para atingir um patamar correspondente à velocidade máxima.

4.2.4 Efeito da razão molar Si/Hf dos materiais do tipo Hf-TUD-1

A reação MPV do FUR é favorecida na presença de centros ácidos no material catalítico, como foi reportado por Hidalgo-Carrillo *et al.* [56]. Deste modo, considerou-se pertinente estudar a influência da razão molar de Si/Hf dos materiais catalíticos. Para isso efetuaram-se os testes catalíticos a 150 °C, com 0.2 M FUR em 2BuOH (concentração que levou a um maior rendimento em 2BMF), e 20 mg de catalisador (quantidade de catalisador que levou a um rendimento próximo do máximo de 2BMF (57 % às 32 h, comparado com 65 % às 8 h, usando 5 mg de catalisador). A Figura 10 mostra os resultados obtidos.

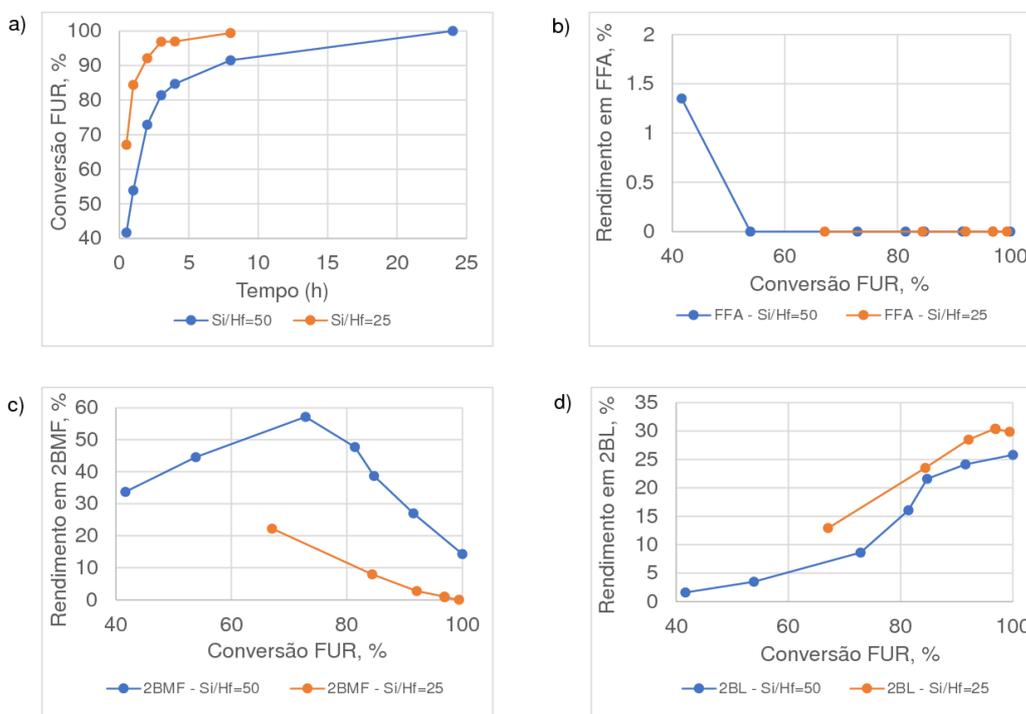


Figura 10 - Efeito de razões molares de Si/Hf diferentes (Hf-TUD-1(50) e Hf-TUD-1(25) nas condições reacionais adotadas (0.2 M de substrato, 1 mL de 2-butanol como solvente reativo, 150 °C e 20 mg de catalisador). a) conversão de FUR; b) rendimento em FFA; c) rendimento em 2BMF; d) rendimento em 2BL. As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado em rendimentos até 5 % para o caso do catalisador com razão molar Si/Hf=37 e até 19 % para o catalisador com razão molar Si/Hf=21, AnLs até 13 % e 23 % respectivamente.

O material Hf-TUD-1(25) foi mais ativo ($\chi_{FUR} = 92\%$ às 2 h) do que o Hf-TUD-1(50) ($\chi_{FUR} = 92\%$ às 8 h) (Figura 10(a)). Estes resultados correlacionam com a maior quantidade de háfnio (menor razão molar de Si/Hf) e com a maior quantidade de centros ácidos totais do catalisador Hf-TUD-1(25) ($L+B = 181 \mu\text{mol g}^{-1}$ em comparação com $130 \mu\text{mol g}^{-1}$ para o Hf-TUD-1(50)), Tabela 5). A atividade catalítica superior do Hf-TUD-

1(25) poderá estar também relacionada com a maior área específica (721 e 660 m² g⁻¹ para Si/Hf = 25 e 50, respetivamente, Tabela 5), permitindo uma maior capacidade de adsorção dos reagentes na vizinhança dos centros ativos. Li *et al.* [38] reportou para a reação do FUR, na presença de ZrPN (híbrido organotrifosfato-zircónio) em 2-propanol a 140 °C, que uma acidez de Lewis mais forte, no caso sítios ácidos de Lewis, resultou numa maior atividade catalítica, ou seja, a força ácida dos catalisadores pode também influenciar a velocidade da reação. No entanto os dois materiais Hf-TUD-1(x) testados neste trabalho apresentam uma quantidade semelhante de centros ácidos de L fortes (7 e 8 μmolg⁻¹), pelo que este fator não justifica a diferença de desempenho catalítico entre os dois materiais.

A maior acidez do material com Si/Hf = 25 favoreceu a formação do éster do levulinato (2BL). De acordo com os estudos cinéticos discutidos mais adiante, na secção 4.2.8, a formação do 2BL é mais exigente do que os passos reacionais anteriores (formação do FFA e 2BMF). Como tal, as condições reacionais menos moderadas favorecem a formação do 2BL (*ex.*, maior temperatura, como discutido anteriormente na secção 4.2.1; maior quantidade de catalisador, como discutido anteriormente na secção 4.2.2, ou maior quantidade de centros ácidos, como verificado nesta presente secção). Como se pode observar pela Figura 10(d) o rendimento em 2 BL foi 28 % às 2 h de reação na presença de Hf-TUD-1(25). Por outro lado, o catalisador Hf-TUD-1(50) levou à formação mais lenta do 2BL ($\eta_{2BL} = 9\%$ às 2 h).

4.2.5 Efeito do tipo de solvente

Na reação de redução segundo um mecanismo do tipo MPV é utilizado um álcool como dador de hidrogénio, o qual geralmente é também usado como solvente. O tipo de álcool pode influenciar o passo de redução do FUR, o que é muito importante uma vez que este é o primeiro passo da reação global. Assim, testaram-se diferentes tipos de álcoois primários (etanol (EtOH), 1-butanol (1BuOH)) e secundários (2-butanol (2BuOH), 2-propanol (iPrOH)), a 150 °C (0.2 M FUR e 20 mg de catalisador Hf-TUD-1(50)). Todos estes álcoois podem atuar como agentes redutores, porém obtiveram-se melhores resultados na presença de um álcool secundário, como se pode observar na Figura 11.

Comparando os álcoois secundários testados, verificou-se que com 2BuOH a atividade catalítica foi maior do que com iPrOH ($\chi_{FUR} = 92\%$ e 81% , respectivamente, às 8 h) (Figura 11). Estes resultados podem dever-se a diferenças de polaridade dos dois solventes e é possível que o 2BuOH (possui uma cadeia alifática mais longa) como solvente favoreça a formação de estados de transição mais estáveis com os centros ácidos de Lewis do catalisador, e a conseqüente transferência de hidreto, conforme reportado por López-Asensio *et al.* [53] para sílicas porosas contendo Zr.

Relativamente aos álcoois primários testados, verificou-se que o 1BuOH levou a um desempenho catalítico superior em relação ao EtOH (Figura 11). Enquanto que com 1BuOH a conversão do FUR foi de 77% às 8 h de reação, no caso do EtOH a mesma conversão só foi atingida às 48 h (ou seja, seis vezes mais tempo). Além da reação do FUR ser muito mais lenta em EtOH do que em 1BuOH, a distribuição dos produtos foi diferente. No caso do EtOH, para além do correspondente 2-(alcoximetil)furano (13% de rendimento em EMF) e do éster do levulinato (38% de rendimento em EL), formou-se o correspondente diacetal (2-(dietoximetil)furano, 9%) às 48 h; no caso do 1BuOH, obteve-se 51% de rendimento em 1BMF e 12% em 1BL às 8 h.

Comparando todos os álcoois, pode-se concluir que o mais favorável foi o 2BuOH uma vez que levou a uma maior atividade catalítica e um maior rendimento (valor máximo) em 2-(alcoximetil)furano 2BMF (57%), e o menos interessante foi o EtOH uma vez que levou a menor atividade catalítica e a um menor rendimento (valor máximo) em 2-(alcoximetil)furano EMF (22%).

Num estudo científico efetuado por Dai *et al.* [54] foi também avaliado o efeito do tipo de solvente, tendo sido testados álcoois terciários, secundários e primários para a mesma reação na presença de Hf-H₃IDC-T a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e durante 1 h. Neste estudo obteve-se uma baixa conversão de substrato na presença de um álcool terciário como solvente reativo, nomeadamente *t*-butanol, enquanto os álcoois secundários e primários levaram a bons resultados catalíticos, especialmente os secundários.

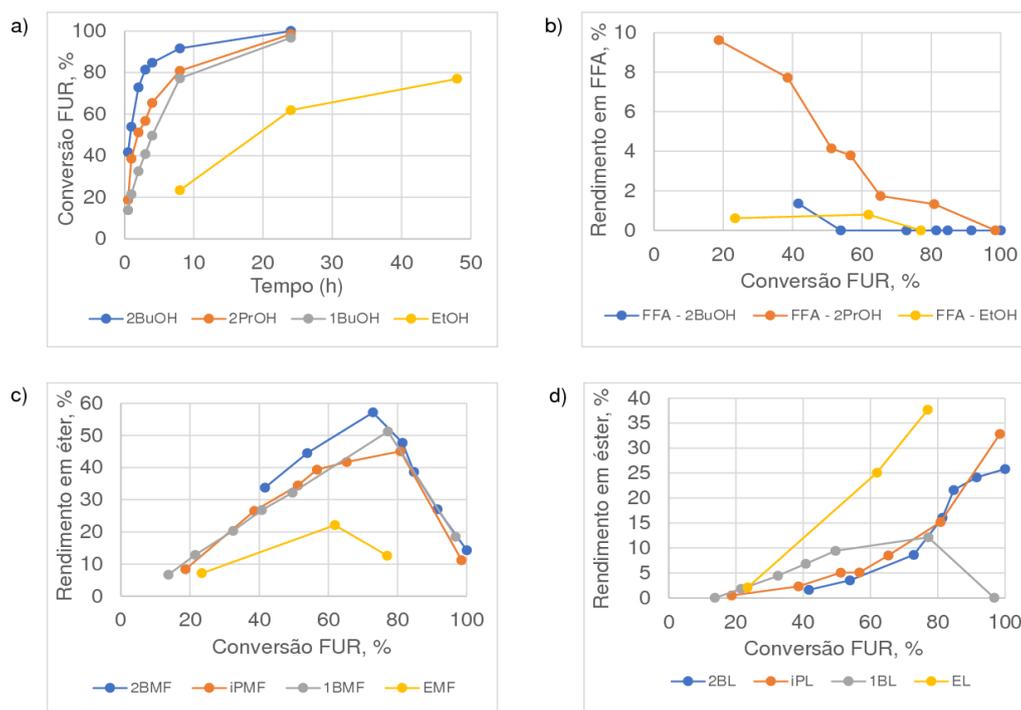


Figura 11 - Efeito do tipo de solvente na conversão do furfural (a) e no rendimento em bioprodutos (FFA em (b); éter em (c); éster em (d)), na presença do catalisador Hf-TUD-1(50), a 150 °C (0.2 M FUR e 20 mg de catalisador). As linhas servem para facilitar a visualização. LA foi formado num rendimento até 5 % com 2BuOH e AnLs até 12 % para o mesmo solvente.

4.2.6 Comparação com a literatura

Na Tabela 6 são comparados os resultados catalíticos obtidos no presente trabalho para a reação do FUR em meio álcool, na presença dos catalisadores Hf-TUD-1(x) com os resultados da literatura para zeólitos, zeótipos e sílicas mesoporosas [46,47,53,57,58,59]. Em todos os estudos encontrados para esta reação as condições reacionais são diferentes, o que dificulta as comparações. No entanto, pode-se dizer que o melhor rendimento em 2BMF obtido na presença do Hf-TUD-1(50) (entrada 2 da tabela: $\eta_{2BMF} = 65\%$ ao fim de 8 h a 150 °C, usando e uma razão de catalisador/substrato= 0.3) foi superior a qualquer resultado reportado para catalisadores mesoporosos contendo zircônio (Zr-SBA-15) preparados de diversas formas (à temperatura ambiente ou por síntese hidrotérmica na presença/ausência de 1,3,5-trimetilbenzeno ou fluoreto de amónia) [53]. No estudo com Zr-SBA-15, o máximo rendimento em 2BMF e iPMF foi de 55-59 % a 110 -130 °C, 6 h, mesmo quando usaram uma razão de catalisador/substrato = 1 [53]. No presente trabalho, quando se utilizou uma razão de catalisador/substrato = 1, obteve-se aproximadamente o mesmo rendimento em 2BMF (57 % 2BMF a 150 °C/2 h,

entrada 1) do que os referidos autores, mas em menos tempo. Por outro lado, a seletividade para o 2BMF neste estudo é superior (78 %, entrada 1) comparado com 69 % com 2BuOH, entrada 14 [53]. O Hf-TUD-1(50) levou a maior η_{2BMF} (65 %, entrada 2) do que Zr-TUD-1 (entrada 22) [46] estudado anteriormente o qual levou a um η_{2BMF} máximo de 55 %, a temperatura mais baixa (120 °C/7 h, entrada 21)) mas usando o dobro da razão de catalisador/FUR (0.6 comparado com 0.3 no presente trabalho) e uma menor razão de Si/Zr do que a de Si/Hf. Hf-TUD-1(50) também levou a maior rendimento máximo de 2BMF do que o compósito ZrAl-Beta/TUD-1 (entrada 23) reportado nesse mesmo trabalho [57]. O máximo de η_{2BMF} para o Hf-TUD-1(50) (entrada 2) também foi melhor do que para (Sn)_{SSIE}-Beta1 [47] o qual levou a um η_{2BMF} máximo de 58 % às 5 h de reação (entrada 21) embora a uma temperatura mais baixa de 120 °C, mas em contrapartida também usando maior razão mássica de catalisador:FUR (0.6) do que o que foi usado para Hf-TUD-1(50). Hf-TUD-1(50) superou ainda um outro zeólito Sn-Al-Beta 7 (entradas 17 e 18) para o qual foi atingido no máximo 20-25 % de rendimento em iPMF/2BMF às 6 h, a 160 °C [58]. De todos os resultados encontrados apenas o catalisador mesoporoso MP-ZrAl-Beta-m reportado por M. Antunes *et al.* [57] apresentou um melhor desempenho catalítico ($\eta_{2BMF} = 90$ %, entrada 25) do que o Hf-TUD-1(50) testado neste trabalho. Foi também testado neste trabalho o Hf-TUD-1(25) que foi mais reativo do que o Hf-TUD-1(50) tendo-se obtido o máximo de rendimento em 2BMF logo às 0.5 h ($\eta_{2BMF} = 22$ %, entrada 5).

Relativamente à estabilidade catalítica, no geral, os materiais do tipo silicatos micro e mesoporosos parecem ser relativamente robustos para a conversão do FUR em bioproductos. Os materiais ZrAl-Beta/TUD-1 e MP-ZrAl-Beta-m [57] não sofreram variações significativas de atividade catalítica em 3 ciclos consecutivos, nem houve lixiviação. Para o catalisador (Sn)_{SSIE}-Beta1 [47], não foi verificada perda significativa de atividade catalítica em 6 ciclos consecutivos. Excepcionalmente, Zr-SBA-15-RT e Zr-SBA-15-HT-TMB (entradas 13 e 14) sofreram uma ligeira desativação uma vez que a conversão de FUR e o rendimento em éter do FFA foram diminuindo de ciclo para ciclo [53]; contudo, não ocorreu lixiviação do metal (Zr). Para o Hf-TUD-1(50) não houve perda significativa de atividade catalítica e a razão de Si/Hf manteve-se semelhante (Tabela 6), embora a distribuição dos produtos se tenha alterado.

Tabela 6 - Comparação dos resultados catalíticos do presente trabalho com dados da literatura para diferentes catalisadores testados na reação do FUR em meio álcool (solvente e agente redutor).

Entrada	Catalisador	Condições Reacionais					Resultados Catalíticos		Ref.						
		Temperatura (°C)	Tempo (h)	C _{FUR} (M)	Catalisador (m/m)	Solvente	Estabilidade ^[a] (S/N, n° ciclos, tempo)	Conversão FUR (%)		Rendimento ^[b] 2BMF/iPMF (%)					
1	Hf-TUD-1(50)	150	2	0.2	1	2BuOH	S, 4, 3 h	73	57	-					
2			8		0.3			iPrOH	84		65				
3			4		0.4	0.5			2BuOH		81	45			
4		150	0.5	0.2	1	77	49								
5	Hf-TUD-1(25)	110	6	0.3	1	iPrOH	N	67	22						
6	Zr-SBA-15-RT ^[e]							74	51		[53]				
7	Zr-SBA-15-HT ^[f]							78	43						
8	Zr-SBA-15-RT-TMB ^[g]							74	43						
9	Zr-SBA-15-HT-TMB							92	20						
10	Zr-SBA-15-RT-F-TMB ^[h]							69	44						
11	Zr-SBA-15-HT-F-TMB							61	20						
12	ZrO ₂							69	9						
13	Zr-SBA-15-RT							130	6	0.3	1	iPrOH	S, 4, 2 h	90	58
14	Zr-SBA-15-HT-TMB													99	59
15	Zr-SBA-15-RT							110	6	0.3	1	2BuOH	N	80	55
16	Zr-SBA-15-HT-TMB													98	22
17	Sn-Al-Beta 7	160	6	0.11	0.4	iPrOH	N	100	20	[58]					
18								25							
19	Ru/RuO ₂ /C	180	5	0.084	0.52	2BuOH	N	85	<2	[59]					
20				0.082	0.53	iPrOH	N	89	30						
21	(Sn) _{SSIE} -Beta 1	120	5	0.45	0.6	2BuOH	S, 6, 5 h	86	58	[47]					
22	Zr-TUD-1	120	7				N	70	55	[46]					
23	ZrAl-Beta/TUD-1	150	7				0.3	S, 3, -	65	50	[57]				
24	ZrAl-Beta-n ^[c]						N	85	30						
25	MP-ZrAl-Beta-m ^[d]						5	0.6	S, 3, -	100	90				

^[a] Se houve reutilização do material catalítico (S), se não houve (N), quantos ciclos foram efetuados e o tempo reacional decorrido em cada ciclo; ^[b] 2BMF para 2-butanol como solvente e iPMF para isopropanol; ^[c] n = nanocristalino; ^[d] MP = mesoporoso, m = microcristalino; ^[e] RT = *room temperature* (sintetizado à temperatura ambiente); ^[f] HT = *hydrothermal conditions* (sintetizado a 80 °C); ^[g] TMB = trimetilbenzeno; ^[h] F = espécies de fluoreto.

4.2.7 Estabilidade do catalisador

A estabilidade dos catalisadores é um fator muito importante que afeta as reações catalíticas. Assim, estudou-se a estabilidade do catalisador Hf-TUD-1(50) através da sua reutilização em quatro ciclos catalíticos consecutivos, nas condições seguintes: 150 °C, 20 mg de catalisador, 0.2 M de FUR em 2BuOH. Adicionalmente, o catalisador usado foi caracterizado. A recuperação e subsequente regeneração do catalisador entre os ciclos foi feita conforme descrito no Capítulo 2. A análise termogravimétrica (TGA, realizada em atmosfera de ar) do catalisador usado (não calcinado) indicou uma perda de massa de 11 % entre 200 e 550 °C, devido à decomposição de matéria orgânica. Por este motivo, procedeu-se à regeneração do catalisador por calcinação. A Figura 12 mostra os resultados catalíticos para os quatro ciclos consecutivos.

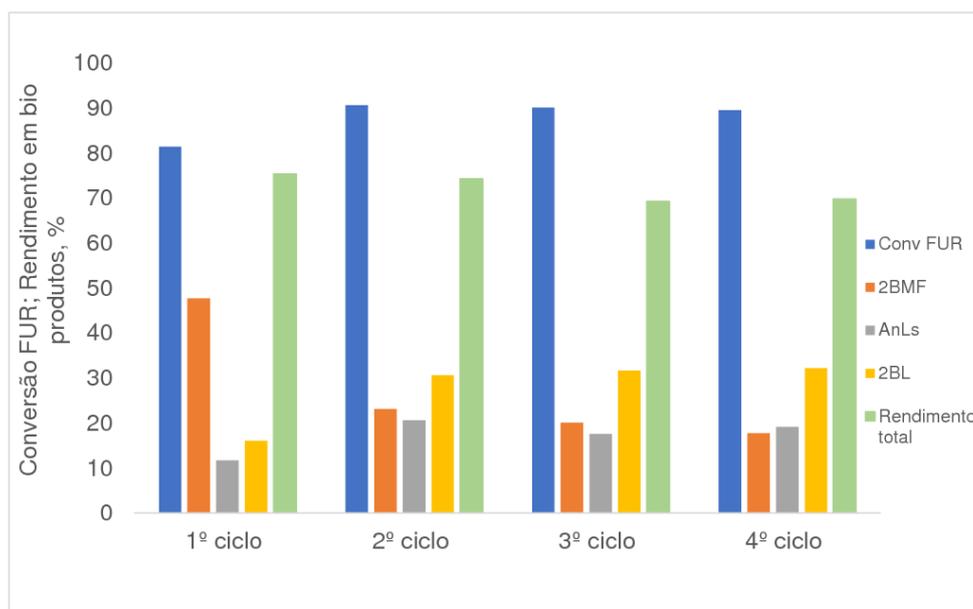


Figura 12 - Estabilidade do catalisador Hf-TUD-1(50) em ciclo consecutivos da reação do furfural a 150 °C, apresentando-se a conversão (Conv FUR), os rendimentos em bioprodutos (2BMF, 2BL e AnLs) e o rendimento total destes bioprodutos. Condições reacionais: 0.2 M FUR em 2-BuOH, 20 mg de catalisador.

Do 1º ciclo para o 2º constatou-se um aumento de cerca de 10 % na conversão do FUR, que se manteve aproximadamente constante nos ciclos seguintes (3º e 4º ciclos). Este ligeiro aumento na atividade sugere que o catalisador se tornou mais ativo após a sua utilização e regeneração (por calcinação a 600 °C). Por outro lado, o rendimento total em bioprodutos manteve-se em sucessivos ciclos, mas a distribuição dos bioprodutos alterou-se; ou seja, o rendimento em 2BMF diminuiu enquanto os rendimentos em 2BL e AnLs

aumentaram. Para explicar estas diferenças de resultados catalíticos foram analisadas as propriedades ácidas e texturais, assim como a composição do catalisador usado. Não se verificaram diferenças significativas nos resultados de caracterização em relação ao catalisador não usado. A quantidade total dos centros ácidos foi $130 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $135 \mu\text{mol g}^{-1}$ e a razão de Si/Hf foi de 37 e 35, respetivamente, para os sólidos antes e depois da reação catalítica. Serão precisos estudos de caracterização mais detalhados para explicar a maior atividade catalítica do catalisador usado, sendo que este comportamento é contrário ao que geralmente ocorre quando os desempenhos dos catalisadores usados se alteram (*i.e.*, perdem atividade).

4.2.8 Mecanismo e modelação cinética – discussão de resultados

Com base na proposta mecanística apresentada na Figura 4 e o modelo cinético descrito no Capítulo 3, obtiveram-se as curvas cinéticas teóricas e as constantes cinéticas k_i : k_1 é a constante cinética para o passo de FUR em FFA; k_2 para FFA em 2BMF; k_3 para FFA em AnLs; k_4 para 2BMF em AnLs; k_5 para 2BMF em 2BL; k_6 para LA em AnLs em LA; k_7 para LA em 2BL. As restantes são constantes cinéticas aparentes que correspondem à decomposição do FUR e respetivos bioprodutos. O balanço mássico fechou em 58 %, sendo o restante considerado subprodutos formados que não se conseguiram analisar por GC e HPLC. As curvas de conversão do FUR e dos rendimentos em bioprodutos encontram-se apresentados na Figura 13 e as respetivas constantes cinéticas estão indicados na Tabela 7. O ajuste do modelo aos dados experimentais obtido foi razoável ($F_{\text{obj}} = 7.9 \times 10^{-3}$), indicando que o mecanismo proposto é possível e aceitável.

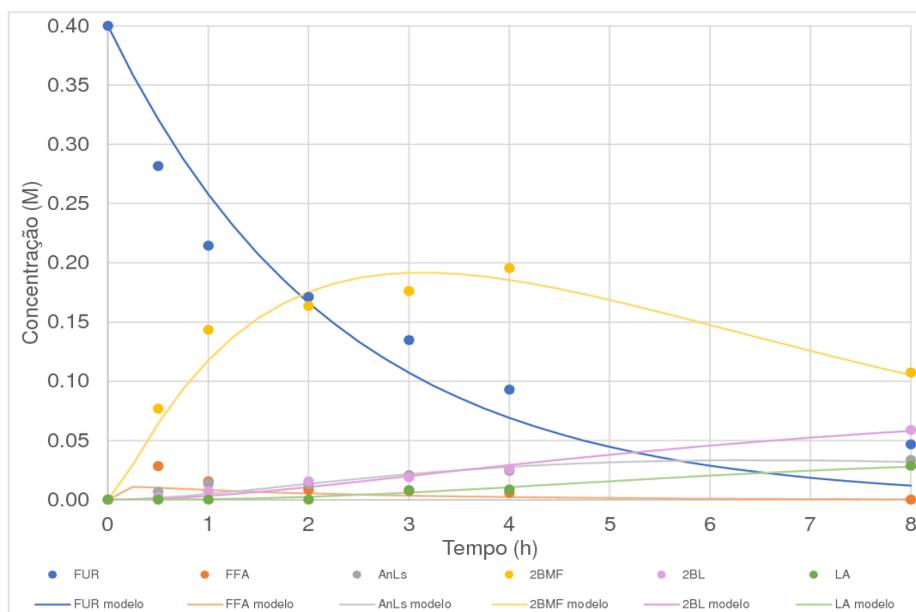


Figura 13 - Ajuste do modelo aos resultados experimentais (concentrações molares das espécies em função do tempo) para a reação do furfural. Condições reacionais: 0.4 M FUR em 2-BuOH, 150 °C. A linha corresponde às curvas calculadas pelo modelo cinético e os marcadores correspondem aos pontos experimentais.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 7, o modelo prevê que o passo mais lento é o da decomposição do FUR (k_9), o que é desejável para melhorar a seletividade total do sistema FUR em bioprodutos. Por outro lado, o modelo prevê uma reação mais lenta do FUR em FFA (k_1) do que do FFA em 2BMF (k_2), o que vai de encontro aos resultados obtidos experimentalmente no que toca ao rendimento em 2BMF para os vários ensaios. Antunes *et al.* reportaram uma tendência semelhante, usando catalisadores que eram zeólitos à base de estanho [47]. O bioproduto 2BMF reage consecutivamente para dar AnLs e 2BL, mas não em grande extensão visto que as respetivas constantes cinéticas são relativamente baixas (k_4 e k_5 , respetivamente). Por outro lado, a constante cinética do passo reacional de AnLs em LA (k_6) é um pouco mais elevada. No entanto, a conversão de LA em 2BL já é um passo relativamente lento (k_7 muito baixo).

Por outro lado, o modelo está a subestimar os resultados das concentrações calculadas para as 7 espécies pois obteve-se um rendimento total (58 %) inferior ao obtido experimentalmente (68 %), ao fim das 8 h de reação, pelo que se conclui que o balanço global não fecha.

Tabela 7 - Constantes cinéticas obtidas para o mecanismo proposto na Figura 13.

Constante cinética (k_i)	Passo reacional	($L \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
k_1	FUR em FFA	0.023
k_2	FFA em 2BMF	0.732
k_3	FFA em AnLs	0.007
k_4	2BMF em AnLs	0.003
k_5	2BMF em 2BL	0.003
k_6	AnLs em LA	0.012
k_7	LA em 2BL	0.006
k_8	Decomposição do FUR	5.03×10^{-5}
K_9	Decomposição do FFA	0.002
k_{10}	Decomposição do 2BMF	0.006
k_{11}	Decomposição do AnLs	0.002
k_{12}	Decomposição do LA	0.003
k_{13}	Decomposição do 2BL	0.003
F_{obj}	Função objetivo	7.9×10^{-3}

4.3 Conversão do HMF na presença dos catalisadores Hf-TUD-1(x)

A reação do HMF na presença de materiais Hf-TUD-(x) foi estudada nas condições reacionais ótimas discutidas na secção 4.2 para a reação do FUR (Figura 14). Para esta reação o único produto obtido foi o diéter do DHMF. Tal como verificado na reação do FUR, a atividade catalítica inicial do Hf-TUD-1(25) foi maior do que a do catalisador Hf-TUD-1(50). Contudo, a partir das 2 h de reação os dois materiais levaram a conversões de HMF semelhantes. Estes resultados catalíticos correlacionam com a maior quantidade de centros ácidos totais (Tabela 5) e com a maior área externa do Hf-TUD-1(25) em relação ao Hf-TUD-1(50), tal como foi verificado para a reação do FUR. O único produto identificado foi o 2,5-bis(*sec*-butoximetil)furano (BBMF); não se detetaram outros produtos por GC. Obteve-se um rendimento máximo em BBMF superior para o catalisador com maior razão molar de Si/Hf (79 % e 65 % para Si/Hf = 50 e 25, respetivamente). Tal pode estar relacionado com o facto do material Hf-TUD-1(50) ter menos centros ácidos do que Hf-TUD-1(25) e assim retardar reações consecutivas do BBMF.

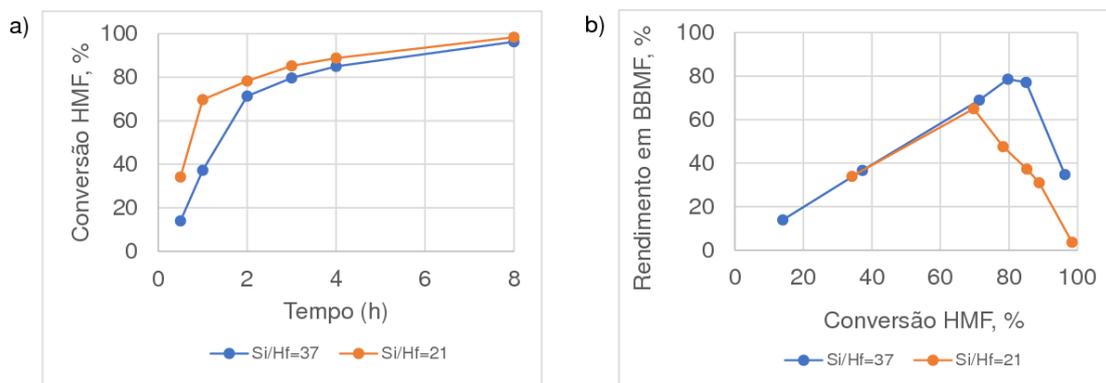


Figura 14 - Conversão do HMF e respetivo rendimento em BBMF na presença de materiais catalíticos de razões molares Si/Hf diferentes para as seguintes condições reacionais: 150 °C, 1 mL 2-butanol, 20 mg catalisador e 0.2 M HMF. As linhas são apenas para facilitar a visualização.

Num estudo feito por D. Lewis *et al.* [60] acerca da hidrogenação e eterificação do HMF na presença de zeólitos verificou-se que a reação catalisada por Hf-Beta com 2-butanol como solvente deu 93 % de conversão de HMF à 1 h de reação e a 120 °C e uma seletividade de 87 % em BBMF com um rendimento de 81 %. Quando o solvente reativo era 1-butanol os resultados catalíticos foram inferiores. Embora no referido estudo, Hf-Beta tenha levado a um rendimento em BBMF semelhante ao Hf-TUD-1(50) estudado no presente trabalho (81 e 79 %, respetivamente) usando uma temperatura mais baixa (120 °C comparado com 150 °C no presente trabalho), a seletividade para o BBMF foi claramente superior para Hf-TUD-1(50) (99 % para 80 % de conversão comparado com 87 % a 93 % de conversão na ref^a [60]).

5 Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

O interesse pela utilização da biomassa como fonte de matéria-prima renovável tem vindo a aumentar devido aos riscos que decorrem da dependência humana pelos combustíveis fósseis. Deste modo, a conversão dos carboidratos para a produção de bioprodutos (produtos químicos de base biológica) incorre na valorização da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável.

O furfural (FUR) é um produto químico plataforma produzido industrialmente e que interessa a diversos setores industriais (*ex.*, resinas, fundição e petroquímica). O FUR é produzido a partir de matéria lenhocelulósica, mais especificamente a partir da componente das hemiceluloses através de reações de hidrólise e desidratação. O FUR pode ser convertido em numerosos bioprodutos importantes. Tal como o FUR, também o 5-(hidroximetil)furfural (HMF) é um produto químico plataforma com elevado potencial para a produção de bioprodutos de valor acrescentado, no contexto de uma bioeconomia. A valorização química destes dois aldeídos furânicos por vias catalíticas heterogéneas é um assunto muito importante e atual, visando uma maior sustentabilidade da indústria química.

Neste trabalho, estudou-se a conversão do FUR e do HMF em bioprodutos por vias catalíticas heterogéneas, usando um álcool alifático como solvente e agente redutor. O FUR foi convertido em álcool furfurílico (FFA), éteres 2-(alcoximetil)furano (2AMF) para o éter com um grupo 2-butilo, iPMF para o éter com um grupo 2-propilo), ésteres do levulinato (2BL para o éster com um grupo 2-butilo, iPL para o éster com um grupo 2-propilo) e isómeros da angelica lactona (AnLs). Estas vias de conversão envolvem reações ácidas e de redução, para as quais foram preparados e testados catalisadores heterogéneos multifuncionais. Neste sentido, foram preparados silicatos de háfnio mesoporosos do tipo Hf-TUD-1(x) ($x = \text{razão molar de Si/Hf} = 25 \text{ ou } 50$). A distribuição dos bioprodutos dependeu consideravelmente das condições reacionais e da razão de Si/Hf dos catalisadores. Os parâmetros estudados e as respetivas gamas de valores foram temperatura reacional (90-170 °C): concentração inicial de substrato (0.2 M a 2 M), tipo de álcool como solvente (2-butanol, 2-propanol, 1-butanol, etanol), massa de catalisador adicionada (5 a 35 mg) e a razão molar de Si/Hf = 25 ou 50.

Verificou-se que o 2-butanol foi o solvente mais favorável à formação dos bioprodutos (maior rendimento total) a partir do FUR. Os principais bioprodutos foram FFA, 2BMF, 2BL, AnLs e LA. O rendimento máximo em FFA (39 %) foi obtido a 150 °C ao fim de 48 h, a 98 % de conversão, usando 1 mg de Hf-TUD-1(50), 0.2 M de FUR e 2BuOH como solvente. Por outro lado, o rendimento máximo em 2BMF (65 % a 84 % de conversão) foi atingido usando as mesmas condições, mas com 5 mg de Hf-TUD-1(50) e ao fim de 8 h. Foi possível obter rendimentos máximos em 2BMF semelhantes (55-57 %) em menor tempo usando mais massa de catalisador (12.5 - 20 mg). Para o catalisador com menor razão molar de Si/Hf (25), o rendimento em 2BMF não excedeu 22 % (a 67 % de conversão, à 1 h). Por outro lado, o Hf-TUD-1(25) favoreceu a formação de bioprodutos envolvendo mais passos reacionais, nomeadamente o 2BL (28 % rendimento às 2 h comparado com 9 % às 2 h para o Hf-TUD-1(50)). Estes resultados correlacionaram com a maior acidez do Hf-TUD-1(25) relativamente ao Hf-TUD-1(50) (181 e 130 mmol g⁻¹ centros ácidos totais, respetivamente).

Foi proposto um mecanismo da reação global para o FUR e realizaram-se estudos de modelação cinética. Obteve-se um bom ajuste aos pontos experimentais com um modelo cinético pseudo-homogéneo, para um reator descontínuo perfeitamente agitado e isotérmico, considerando reações irreversíveis e de primeira ordem, assim como a ausência de limitações difusionais e de fenómenos de desativação catalítica para um tempo reacional de 8 h.

Estudou-se a reação do HMF, na presença de Hf-TUD-1(x), usando 2BuOH a 150 °C. Neste caso, o produto principal foi o 2,5-bis(*sec*-butoximetil)furano (BBMF) formado com um rendimento máximo de 79 % (3 h) e 65 % (1 h) para os catalisadores com razão de Si/Hf = 50 e 25, respetivamente.

No geral, o melhor catalisador para a redução dos aldeídos furânicos e consecutiva eterificação (dando o éter do FFA) foi o Hf-TUD-1(50). Este material não perdeu atividade quando reutilizado sucessivas vezes (com regeneração térmica a 600 °C) e as suas propriedades ácidas, texturais e a sua composição manteve-se inalterada. Contudo, verificou-se uma ligeira alteração na distribuição dos produtos para o catalisador regenerado, o que não correlacionou com os resultados de caracterização do catalisador usado. Estudos de caracterização mais detalhados poderão ajudar a explicar estes resultados.

Como trabalho futuro seria importante aumentar a gama de valores da razão molar de Si/Hf dos materiais catalíticos para averiguar o seu impacto na distribuição dos bioprodutos, bem como a preparação de materiais compósitos à base de Hf-TUD-1 e componentes mais ácidos para permitir uma maior integração de passos reacionais num só reator (*ex.* para obter ésteres do levulinato ou γ -valerolactona). Poderá também ser feita a caracterização mais detalhada dos materiais catalíticos (*ex.*, por técnicas espectroscópicas complementares) para se averiguar a influência das propriedades dos metais na respetiva atividade catalítica e seletividade.

6 Bibliografia

- [1] L. T. Mika, E. Cséfalvay, and Á. Németh, “Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 505–613, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00395.
- [2] A. S. Mamman *et al.*, “Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 2, pp. 438–454, 2008, doi: 10.1002/bbb.95.
- [3] X. Zheng, X. Gu, Y. Ren, Z. Zhi, and X. Lu, “Production of 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid from lignocellulose in aqueous solution and different solvents,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 10, pp. 917–931, 2016, doi: 10.1002/bbb.1720.
- [4] K. Gupta, R. K. Rai, and S. K. Singh, “Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 11, pp. 2326–2349, 2018, doi: 10.1002/cctc.201701754.
- [5] K. J. Zeitsch, “The Chemistry and technology of furfural and its many by-products,” in *Sugar Series*, 1st ed., L. of C. C.-P. Data, Ed. Germany, 2000, pp. 68–70.
- [6] M. Dashtban, A. Gilbert, and P. Fatehi, “Production of furfural: Overview and challenges,” *J-FOR, J. Sci. Technol. For. Prod. Process.*, vol. 2, no. 4, pp. 44–53, 2012.
- [7] V. Krzelj, J. Van Kampen, J. Van Der Schaaf, and M. F. Neira D’Angelo, “Furfural Production by Reactive Stripping: Process Optimization by a Combined Modeling and Experimental Approach,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 35, pp. 16126–16137, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00445.
- [8] “Furfural Market Size, Share & Trends Analysis Report By Process, By Raw Material (Corncob, Sugarcane Bagasse), By Application (Furfuryl Alcohol, Solvent), By End-use (Pharmaceutical, Refineries), And Segment Forecasts, 2020 - 2027,” 2020. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfural-market> (accessed Feb. 15, 2021).
- [9] L. Hu, J. Xu, S. Zhou, A. He, X. Tang, L. Lin, J. Xu and Y. Zhao, “Catalytic

- Advances in the Production and Application of Biomass-Derived 2,5-Dihydroxymethylfuran,” China, 361102, 2018. doi: 10.1021/acscatal.7b03530.
- [10] Q. Kong, X. Li, H. Xu, and Y. Fu, “Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals : A review of catalytic routes and product applications,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 209, no. June, p. 106528, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106528.
- [11] Q. S. Kong, X. L. Li, H. J. Xu, and Y. Fu, “Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals: A review of catalytic routes and product applications,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 209, no. January, p. 106528, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106528.
- [12] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, and S. Liu, “Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. February 2016, pp. 230–257, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.042.
- [13] A. Mannu, S. Baldino, and A. Grabulosa, “Transfer Hydrogenation from 2-propanol to Acetophenone Catalyzed by [RuCl₂(η⁶-arene)P] (P=monophosphine) and [Rh(PP)₂]X (PP=diphosphine, X=Cl⁻, BF₄⁻) Complexes,” *Catal. 2020*, vol. 10, no. 162, 2020, [Online]. Available: www.mdpi.com/journal/catalysts.
- [14] M. J. Gilkey and B. Xu, “Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading,” *ACS Catal. Catal. Cent. Energy Innov.*, vol. 6, pp. 1420–1436, 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02171.
- [15] R. F. Perez, M. A. Fraga, and L. E. P. Borges, “Ação do solvente na obtenção do álcool furfúrico a partir da xilose,” Rio de Janeiro, 2013.
- [16] “Furfuryl Alcohol Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Resins, Solvent, Corrosion Inhibitor), By End Use (Foundry, Agriculture), By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027,” 2020. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfuryl-alcohol-market> (accessed Feb. 15, 2021).
- [17] R. Pizzi, R. J. van Putten, H. Brust, S. Perathoner, G. Centi, and J. C. van der Waal, “High-throughput screening of heterogeneous catalysts for the conversion of furfural to bio-based fuel components,” *Catalysts*, vol. 5, no. 4, pp. 2244–2257, 2015, doi: 10.3390/catal5042244.

- [18] D. R. Chaffey, T. E. Davies, S. H. Taylor, and A. E. Graham, "Etherification Reactions of Furfuryl Alcohol in the Presence of Orthoesters and Ketals: Application to the Synthesis of Furfuryl Ether Biofuels," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4996–5002, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04636.
- [19] Y. Wang, Q. Cui, Y. Guan, and P. Wu, "Facile synthesis of furfuryl ethyl ether in high yield: Via the reductive etherification of furfural in ethanol over Pd/C under mild conditions," *Green Chem.*, vol. 20, no. 9, pp. 2110–2117, 2018, doi: 10.1039/c7gc03887a.
- [20] Y. Zhang, T. Li, Z. Xie, J. Han, J. Xu, and B. Guo, "Synthesis and Properties of Biobased Multiblock Polyesters Containing Poly(2,5-furandimethylene succinate) and Poly(butylene succinate) Blocks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 14, pp. 3937–3946, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00516.
- [21] L. Hu, Y. Jiang, X. Wang, A. He, J. Xu, and Z. Wu, "Recent advances and mechanistic insights on the production of biomass-derived 2,5-bis(alkoxymethyl)furans," *Biomass Convers. Biorefinery*, no. approximately 80, 2020, doi: 10.1007/s13399-020-01062-9.
- [22] M. Balakrishnan, E. R. Sacia, and A. T. Bell, "Etherification and reductive etherification of 5-(Hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates," *Green Chem.*, vol. 14, no. 6, pp. 1626–1634, 2012, doi: 10.1039/c2gc35102a.
- [23] S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, and E. Marceau, "How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural," *Chem. Rev.*, vol. 118, pp. 11023–11117, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00134.
- [24] R. M. BARRER, "CHEMICAL NOMENCLATURE AND FORMULATION OF COMPOSITIONS OF SYNTHETIC AND NATURAL ZEOLITES," in *COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY*, vol. 51, Imperial College, London, UK: IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1979, pp. 1091–1100.
- [25] D. H. Everett, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in

- Colloid and Surface Chemistry,” in *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, no. 4, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2008, pp. 577–638.
- [26] L. Gao, G. Li, Z. Sheng, Y. Tang, and Y. Zhang, “Alkali-metal-ions promoted Zr-Al-Beta zeolite with high selectivity and resistance to coking in the conversion of furfural toward furfural alcohol,” *J. Catal.*, vol. 389, pp. 623–630, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.07.002.
- [27] R. S. Assary, L. A. Curtiss, and J. A. Dumesic, “Exploring Meerwein-Ponndorf-Verley reduction chemistry for biomass catalysis using a first-principles approach,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 12, pp. 2694–2704, 2013, doi: 10.1021/cs400479m.
- [28] J. Sittiwong, A. Prasertsab, S. Boonmark, W. Nunthakigason, P. Srifa, T. Maihom, J. Limtrakul, “Theoretical insights into furfural reduction to furfuryl alcohol via the catalytic hydrogen transfer reaction catalyzed by cations exchanged zirconium-containing zeolites,” Elsevier B.V., Thailand, 73140;21210, 2021. doi: 10.1016/j.mcat.2021.111471.
- [29] J. D. Lewis, S. V. Vyver, A. J. Crisci, W. R. Gunther, V. K. Michaelis, R. G. Griffin and Y. Román-Leshkov, “A continuous flow strategy for the coupled transfer hydrogenation and etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural using lewis acid zeolites” Cambridge, 02139, 2014. doi: 10.1002/cssc.201402100.
- [30] J. Wei, X. Cao, T. Whang, H. Liu, X. Tang, X. Zeng, Y. Sun, T. Lei, S. Liu, L. Lin, “Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over tunable Zr-based bimetallic catalyst” *Catal. Sci. Technol.*, 2018, doi: 10.1039/C8CY00500A.
- [31] L. Hu, X. Dai, N. Li, X. Tang, and Y. Jiang, “Highly selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over an acid-base bifunctional hafnium-based coordination polymer catalyst,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 4, pp. 1033–1041, 2019, doi: 10.1039/C8SE00545A.
- [32] J. Iglesias, J. A. Melero, G. Molares, J. Moreno, Y. Segura, M. Paniagua, A. Cambra, B. Hernández, “Zr-SBA-15 lewis acid catalyst: Activity in meerwein ponndorf verley reduction” *Catalysts*, vol. 5, no. 4, pp. 1911–1927, 2015, doi:

10.3390/catal5041911.

- [33] F. Dai, S. Zhou, X. Qin, D. Liu, and H. Qi, “Surfactant-assisted synthesis of mesoporous hafnium-imidazolecarboxylic acid hybrids for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived carboxides,” *Mol. Catal.*, vol. 479, no. July, p. 110611, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110611.
- [34] P. Xiao, X. Xuelian, S. Wang, J. Zhu, and Y. Zhu, “One-pot synthesis of LaFeO₃@C composites for catalytic transfer hydrogenation reactions: Effects of carbon precursors,” *Appl. Catal. A, Gen. J.*, vol. 603, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117742.
- [35] L. Hu, N. Li, X. Dai, Y. Guo, Y. Jiang, A. He and J. Xu, “Highly efficient production of 2,5-dihydroxymethylfuran from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over an amorphous and mesoporous zirconium phosphonate catalyst,” *Huainan*, 223300, 2019. doi: 10.1016/j.jechem.2018.12.001.
- [36] S. Zhou, F. Dai, Z. Xiang, T. Song, D. Liu, F. Lu and H. Qi, “Zirconium–lignosulfonate polyphenolic polymer for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived oxygenates under mild conditions” Elsevier, Guangzhou, 510640, 2019. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.02.011.
- [37] L. Hu, X. Dai, N. Li, X. Tang, and Y. Jiang, “Highly selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over an acid-base bifunctional hafnium-based coordination polymer catalyst,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 4, pp. 1033–1041, 2019, doi: 10.1039/C8SE00545A.
- [38] H. Li, J. He, A. Riisager, S. Saravanamurugan, B. Song, and S. Yang, “Acid-base bifunctional zirconium N-alkyltriphosphate nanohybrid for hydrogen transfer of biomass-derived carboxides,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 11, pp. 7722–7727, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b02431.
- [39] H. Li, Y. Li, Z. Fang, and R. L. Smith, “Efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to furfuryl alcohol with recyclable Hf-phenylphosphonate nanohybrids,” *Catal. Today*, vol. 319, no. January 2019, pp. 84–92, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.056.
- [40] G. Xu, C. Liu, A. Hu, Y. Xia, H. Wang, and X. Liu, “Transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Keggin zirconium-heteropoly acid,” *Mol. Catal.*,

- vol. 475, no. December 2018, p. 110384, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.04.013.
- [41] G. Singh, L. Singh, J. Gahtori, R. K. Gupta, C. Samanta, R. Bal and A. Bordoloi, “Catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over chromium-free catalyst: Enhanced selectivity in the presence of solvent,” India, 248005, 2021. doi: 10.1016/j.mcat.2020.111339.
- [42] Y. Bonita, V. Jain, F. Geng, T. P. O. Connell, W. N. Wilson, and J. C. Hicks, “Direct synthesis of furfuryl alcohol from furfural: catalytic performance of monometallic and bimetallic Mo and Ru phosphides,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 3656–3668, 2019, doi: 10.1039/c9cy00705a.
- [43] M. S. Gyngazova, L. Negahdar, L. C. Blumenthal, and R. Palkovits, “Experimental and kinetic analysis of the liquid phase hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over carbon-supported nickel catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 173, pp. 455–464, 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.07.045.
- [44] Y. Liu, M. A. Mellmer, D. Martin Alonso, and J. A. D. Sic, “Effects of Water on the Copper-Catalyzed Conversion of Hydroxymethylfurfural in Tetrahydrofuran,” *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 3983–3986, 2015, doi: 10.1002/cssc.201501122.
- [45] J. M. Campelo, F. Lafont, and J. M. Marinas, “Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 as catalysts for the hydroisomerization and hydrocracking of n-octane,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, no. 10, pp. 1551–1555, 1995, doi: 10.1039/FT9959101551.
- [46] M. M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A. L. Magalhães, E. Fazio, F. Neri, M. T. Pereira, A. F. Silva, C. M. Silva, S. M. Rocha, M. Pillinger, A. Urakawa and A. A. Valente, “Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 485–503, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.053.
- [47] M. M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A. L. Magalhães, E. Fazio, A. Fernandes, F. Neri, C. M. Silva, S. M. Rocha, M. F. Ribeiro, M. Pillinger, A. Urakawa and A. A. Valente, “One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes” *J. Catal.*, vol. 329, pp. 522–537, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.05.022.

- [48] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, and W. M. Meier, "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5," *J. Phys. Chem.*, vol. 85, no. 15, pp. 2238–2243, 1981, doi: 10.1021/j150615a020.
- [49] K. Srinivas and J. W. King, "Binary diffusion coefficients of biomass-based carbochemicals in subcritical water using chromatographic peak broadening technique," *AIChE Annual Meeting, Minneapolis, MN, October 16-21, 2011*. <https://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/binary-diffusion-coefficients-biomass-based-carbochemicals-subcritical-water-using-chromatographic> (accessed Apr. 28, 2021).
- [50] H. S. Fogler, "Diffusion and Reaction," in *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5th ed., United States: Pearson Education, Inc, 2016, pp. 719–767.
- [51] S. Telalović, A. Ramanathan, G. Mul, and U. Hanefeld, "TUD-1: Synthesis and application of a versatile catalyst, carrier, material...," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 642–658, 2010, doi: 10.1039/b904193a.
- [52] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. New York: Academic Press, London, 1967.
- [53] R. López-Asensio, C. P. J. Gómez, C. G. Sancho, R. Moreno-Tost, J. A. Cecilia, and P. Maireles-Torres, "Influence of structure-modifying agents in the synthesis of Zr-doped SBA-15 silica and their use as catalysts in the furfural hydrogenation to obtain high value-added products through the meerwein-ponndorf-verley reduction," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 4, 2019, doi: 10.3390/ijms20040828.
- [54] F. Dai, S. Zhou, X. Qin, D. Liu, and H. Qi, "Surfactant-assisted synthesis of mesoporous hafnium- imidazoledicarboxylic acid hybrids for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived carboxides," *Mol. Catal.*, vol. 479, no. September, p. 110611, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110611.
- [55] J. He, H. Li, A. Riisager, and S. Yang, "Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol with Recyclable Al–Zr@Fe Mixed Oxides," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 2, pp. 430–438, 2018, doi: 10.1002/cctc.201701266.
- [56] J. Hidalgo-Carrillo, A. Parejas, M. J. Cuesta-Rioboo, A. Marinas, and F. J. Urbano, "MPV reduction of furfural to furfuryl alcohol on Mg, Zr, Ti, Zr–Ti, and Mg–Ti solids: Influence of acid–base properties," *Catalysts*, vol. 8, no. 11, 2018, doi:

10.3390/catal8110539.

- [57] M. M. Antunes, P. Neves, A. Fernandes, S. Lima, A. F. Silva, M. F. Ribeiro, C. M. Silva, M. Pillinger and A. A. Valente, “Bulk and composite catalysts combining BEA topology and mesoporosity for the valorisation of furfural” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 21, pp. 7812–7829, 2016, doi: 10.1039/c6cy00223d.
- [58] H. P. Winoto, B. S. Ahn, and J. Jae, “Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 62–71, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.007.
- [59] P. Panagiotopoulou, N. Martin, and D. G. Vlachos, “Chemical Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru / RuO₂ / C catalyst,” *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 392, pp. 223–228, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.05.016.
- [60] J. D. Lewis, S. V. Vyver, A. J. Crisci, W. R. Gunther, V. K. Michaelis, R. Griffin and Y. Román-Leshkov, “A continuous flow strategy for the coupled transfer hydrogenation and etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural using lewis acid zeolites” *ChemSusChem*, vol. 7, no. 8, pp. 2255–2265, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402100.
- [61] L. Li, T. I. Korányi, B. F. Sels, and P. P. Pescarmona, “Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 6, pp. 1611–1619, 2012, doi: 10.1039/c2gc16619d.

Apêndice A – Síntese e caracterização dos materiais

• Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos materiais foram tetracloreto de háfnio (IV) (HfCl_4 ; 98 %, Sigma-Aldrich), solução de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH; 35 % (m/m) em água, Aldrich), tetraetilortossilicato (TEOS; 98 %, Aldrich), trietanolamina (TEA; 97 %, Fluka), 2- propanol (99.5 %, LabChem) e etanol absoluto (EtOH; 99.9 %, Carlo Erba).

• Síntese dos catalisadores

Os materiais mesoporosos do tipo TUD-1 contendo Hf foram sintetizados pelo método *sol-gel* em condições hidrotérmicas, seguindo um procedimento *one-pot* semelhante ao descrito na ref.^a [61]. Usou-se HfCl_4 e TEOS como fonte de háfnio e de silício, respectivamente, e TEA e TEOH como agentes estruturante e mineralizante, respectivamente. O gel de síntese tinha uma razão molar de $1\text{SiO}_2:(0.02 \text{ ou } 0.04\text{HfO}_2):0.5\text{TEAOH}:1\text{TEAH}:(18.6 \text{ ou } 11\text{H}_2\text{O})$. Especificamente, dissolveu-se 0.4 g (1.2 mmol) de HfCl_4 a 20 mL e a 23 mL de 2-propanol, respectivamente, à temperatura ambiente, dando duas soluções. Cada uma dessas soluções foi adicionada lentamente a 14 mL (61.5 mmol) e a 7.0 mL (30.8 mmol), respectivamente, de TEOS sob agitação vigorosa durante 10 min. De seguida, foi adicionada uma mistura de 8.4 mL (61.5 mmol) e de 4.2 mL (30.8 mmol) de TEA, respectivamente, e 12.2 mL (676 mmol) e 6.1 mL (338 mmol) de água milli-Q, seguida da adição de 12.6 mL (30.8 mmol) e de 6.3 mL (15.4 mmol) de TEOH, respectivamente, sob agitação vigorosa durante 2.5 h. Após esse tempo, a solução foi mantida (em condições estáticas) à temperatura ambiente durante 48 h (para a primeira) e 24 h (para a segunda) e foi seca a 98 °C por mais 42 h e 24 h, respectivamente. O sólido obtido foi moído num almofariz de Ágata e transferido para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon® a 178 °C, durante 24 h. O sólido moído foi submetido a uma extração *Soxhlet* durante 6 h e 4 h com etanol, respectivamente, seco a 60 °C durante a noite e moído num almofariz de Ágata. Por fim, o sólido resultante foi calcinado a 600 °C (velocidade de aquecimento de 1 °C min^{-1}), sob atmosfera de ar, durante 10 h, dando os materiais tipo Hf-TUD-1(x), onde x representa a razão molar de Si/Hf do gel de síntese (50 e 25, respectivamente).

- **Técnicas de caracterização**

Análises de EDS (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) e as imagens de SEM (microscopia eletrónica de varrimento) foram realizadas num microscópio Hitachi SU-70 com um detetor Bruker Quantax 400 a 20 kV. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de nitrogénio, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram medidas usando um equipamento Quantachrome (software Autosorb IQ2), sendo as amostras previamente pré-tratadas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h, sob vácuo ($< 4 \times 10^{-3}$ bar). A área superficial específica foi calculada através da equação de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) e o volume total de poros (V_p) foi baseado na regra de Gurvitch para uma pressão relativa (p/p_0) de pelo menos 0.99. A área específica externa/mesoporosa (S_{meso}) e o volume mesoporoso (V_{meso}) foram calculados pelo método t-plot. A distribuição do tamanho dos poros foi determinada pelo método de DFT (usando os dados de adsorção). As propriedades ácidas foram medidas usando um equipamento NexusThermo Nicolet (64 varrimentos; resolução de 4 cm^{-1}) equipado com uma célula específica e usando discos auto-sustentados ($5\text{--}10\text{ mg cm}^{-2}$) e piridina como molécula de sonda base. Após degaseificação *in situ* a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h, sob vácuo (10^{-6} mbar), a piridina (99.99 %) foi contactada com as amostras a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 min, e subsequentemente evacuada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min, com vácuo. As medidas foram baseadas em bandas a aproximadamente 1540 e 1455 cm^{-1} , que estão associadas à piridina adsorvida em centros ácidos de Brønsted e Lewis, respetivamente [45]. Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas num sistema Hitachi STA 300, a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob ar.

Apêndice B – Critério de Weisz-Prater

Quando o produto entre o módulo de Thiele e o fator de efetividade é inferior a 1 [50], considera-se que não existem limitações difusionais internas (Eq. B.1). O diâmetro da partícula, D_p (m), foi considerado como sendo igual a 0.25 mm; a densidade [48], ρ_c , foi considerada igual a 1.8 g/cm³ que corresponde a um valor indicado na literatura para catalisadores hierárquicos do tipo MFI; e C_{As} (mol/m³) é a concentração de substrato à superfície do catalisador e foi considerada como sendo a concentração inicial de furfural (0.4 M (relativamente aos estudos de modelação cinética)).

$$\eta \cdot \phi^2 = \left(\frac{D_p}{6}\right)^2 \frac{n+1}{2} \frac{r_{obs} \cdot \rho_c}{C_{As} \cdot D_{eff}} \quad (B.1)$$

$$\Leftrightarrow \eta \cdot \phi^2 = \left(\frac{0.00025}{6}\right)^2 \cdot \left(\frac{1+1}{2}\right) \cdot \frac{1800 \times 0.0034}{400 \times 5.475 \times 10^{-10}} = 0.05 \ll 1$$

A difusividade efetiva, D_{eff} (m²/s), é conhecida a 27 °C e 1 bar (valor aproximado para o furfural em meio aquoso [49]) e, portanto, é necessário estimar este parâmetro para as condições usadas neste estudo (150 °C e 2.75 bar) através da Equação B.2.

$$D_{eff,T2,P2} = D_{eff,T1,P1} \left(\frac{P1}{P2}\right) \left(\frac{T2}{T1}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (B.2)$$

$$\Leftrightarrow D_{eff,T2,P2} = 4.8 \times 10^{-10} \times \left(\frac{1}{2.75}\right) \left(\frac{150}{27}\right)^{3/2} = 2.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

A velocidade observada, r_{obs} (mol kg⁻¹ s⁻¹), é obtida pela Eq. B.3 sendo $n_{FUR,0}$ o número inicial de moles de furfural no tempo t=0 e $n_{FUR,t}$ é o número de moles de furfural no tempo $\Delta t = 1800$ s, e m_{cat} é a massa de catalisador (2×10^{-5} kg).

$$r_{obs} = \frac{n_{FUR,0} - n_{FUR,t}}{\Delta t \times m_{cat}} \quad (B.3)$$

Apêndice C – Modelação Cinética 0.4 M

```
function cinetica04v2()
clear all
clc, clf
global texp Cexp Cfur_0

%Dados experimentais

Cfur_0=0.4;
texp=xlsread('curvas.xlsx','2-BuOH','b119:b125'); %h
Cexp=xlsread('curvas.xlsx','2-BuOH','o119:t125'); %M

%Otimização das constantes cinéticas - fmincon

ko=xlsread('curvas.xlsx','2-BuOH','y118:y130'); %definir
estimativas iniciais
lb=[0.01*ko(1) 0.01*ko(2) 0.01*ko(3) 0.01*ko(4) 0.01*ko(5)
0.01*ko(6) 0.01*ko(7) 0.01*ko(8) 0.01*ko(9) 0.01*ko(10)
0.01*ko(11) 0.01*ko(12) 0.01*ko(13)]; %lower boundary
ub=[100*ko(1) 100*ko(2) 100*ko(3) 100*ko(4) 100*ko(5) 100*ko(6)
100*ko(7) 100*ko(8) 100*ko(9) 100*ko(10) 100*ko(11) 100*ko(12)
100*ko(13)]; %upper boundary
options=optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEvals',5000,'TolX',1E-
9,'TolFun',1E-9);

[kotim fval exitflag
output]=fmincon(@fobj,ko,[],[],[],[],[],[lb],[ub],[],options)

xlswrite('curvas.xlsx',kotim,'2-BuOH','ac118:ac131');
xlswrite('curvas.xlsx',fval,'2-BuOH','ac132');

%Definir a Função Objetivo - Fobj

function f=fobj(k)

global texp Cexp Cfur_0 Ccalc tspan
```

```

tspan=texp;
Co=[Cfur_0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];

[tfinal Ccalc]=ode15s(@sedo,tspan,Co,[],k);

figure(1)
texp=tspan;
%FUR
subplot(3,3,1);
plot(texp,Cexp(:,1),'dk',tspan,Ccalc(:,1),'-k')
title(['Fur'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')
%FA
subplot(3,3,2);
plot(texp,Cexp(:,2),'dk',tspan,Ccalc(:,2),'-k')
title(['FA'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')
%2BMF
subplot(3,3,3);
plot(texp,Cexp(:,3),'dk',tspan,Ccalc(:,3),'-k')
title(['2BMF'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')
%AnLs
subplot(3,3,4);
plot(texp,Cexp(:,4),'dk',tspan,Ccalc(:,4),'-k')
title(['AnLs'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')
%LA
subplot(3,3,5);
plot(texp,Cexp(:,5),'dk',tspan,Ccalc(:,5),'-k')
title(['LA'])
xlabel('t (h)')

```

```

ylabel('Concentração (M)')
%2BL
subplot(3,3,6);
plot(texp,Cexp(:,6),'dk',tspan,Ccalc(:,6),'-k')
title(['2BL'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')

z=length(texp);
delta_C=zeros(z,6);
for m=1:6
    for n=1:z
        delta_C(n,m)=Ccalc(n,m)-Cexp(n,m);
    end
end
s=sum(delta_C.^2);
f=sum(s)

function dcdt=sedo(t,c,k)

dcdt=zeros(12,1);
dcdt(1)=- (k(1)+k(8)) *c(1);
dcdt(2)=k(1) *c(1) - (k(2)+k(3)+k(9)) *c(2);
dcdt(3)=k(2) *c(2) - (k(4)+k(5)+k(10)) *c(3);
dcdt(4)=k(3) *c(2)+k(4) *c(3) - (k(6)+k(11)) *c(4);
dcdt(5)=k(6) *c(4) - (k(7)+k(12)) *c(5);
dcdt(6)=k(5) *c(3)+k(7) *c(5) - (k(8)+k(13)) *c(6);
dcdt(7)=k(8) *c(1);
dcdt(8)=k(9) *c(2);
dcdt(9)=k(10) *c(3);
dcdt(10)=k(11) *c(4);
dcdt(11)=k(12) *c(5);
dcdt(12)=k(13) *c(6);

```

Apêndice D – Modelação: Cálculo das concentrações de cada espécie pelo modelo

```
function cinetica04v3()
clear all
clc, clf
global texp Cexp Cfur_0 Ccalc tspan

%Dados experimentais

Cfur_0=0.4;
texp=xlsread('curvas.xlsx','2-BuOH','b119:b125'); %h
Cexp=xlsread('curvas.xlsx','2-BuOH','o119:t125'); %M
k=xlsread('curvas.xlsx','2-BuOH','ac118:ac130'); %definir
estimativas iniciais
tspan=0:0.25:8;
t=tspan';
xlswrite('curvas.xlsx',t,'2-BuOHresults','d6');
Co=[Cfur_0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];

[tfinal Ccalc]=ode15s(@sedo,tspan,Co,[],k);

xlswrite('curvas.xlsx',Ccalc,'2-BuOHresults','e6');

figure(1)
%FUR
subplot(3,3,1);
plot(texp,Cexp(:,1),'dk',tspan,Ccalc(:,1),'-k')
title(['Fur'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')
%FA
subplot(3,3,2);
plot(texp,Cexp(:,2),'dk',tspan,Ccalc(:,2),'-k')
title(['FA'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')
```

```

%2BMF
subplot(3,3,3);
plot(texp,Cexp(:,3),'dk',tspan,Ccalc(:,3),'-k')
title(['2BMF'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')

%AnLs
subplot(3,3,4);
plot(texp,Cexp(:,4),'dk',tspan,Ccalc(:,4),'-k')
title(['AnLs'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')

%LA
subplot(3,3,5);
plot(texp,Cexp(:,5),'dk',tspan,Ccalc(:,5),'-k')
title(['LA'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')

%2BL
subplot(3,3,6);
plot(texp,Cexp(:,6),'dk',tspan,Ccalc(:,6),'-k')
title(['2BL'])
xlabel('t (h)')
ylabel('Concentração (M)')

function dcdt=sedo(t,c,k)
global texp Cexp Cfur_0 Ccalc tspan

dcdt=zeros(12,1);
dcdt(1)=- (k(1)+k(8)) *c(1);
dcdt(2)=k(1) *c(1) - (k(2)+k(3)+k(9)) *c(2);
dcdt(3)=k(2) *c(2) - (k(4)+k(5)+k(10)) *c(3);
dcdt(4)=k(3) *c(2)+k(4) *c(3) - (k(6)+k(11)) *c(4);
dcdt(5)=k(6) *c(4) - (k(7)+k(12)) *c(5);
dcdt(6)=k(5) *c(3)+k(7) *c(5) - (k(8)+k(13)) *c(6);
dcdt(7)=k(8) *c(1);
dcdt(8)=k(9) *c(2);

```

```
dcdt (9)=k (10) *c (3) ;  
dcdt (10)=k (11) *c (4) ;  
dcdt (11)=k (12) *c (5) ;  
dcdt (12)=k (13) *c (6) ;
```