



**Joana Helena Aguiar  
de Almeida Pinho  
Abrantes**

**Conversão catalítica do álcool furfurílico em  
bio-ésteres**

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 Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro e do Doutor Martyn Pillinger, Investigador Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro.



Dedico este trabalho ao meu marido, aos meus pais, irmão e sogros.

Apoio financeiro de:

FCT, FEDER (projeto POCTI/QUI/56112/2004) e CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2013)



## **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 Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores, Doutora Anabela Aguiar Valente e Doutor Martyn Pillinger, pela disponibilidade que sempre tiveram em me auxiliar, pelos conhecimentos que me transmitiram e principalmente pela simpatia com que sempre me receberam.

Às colegas de laboratório, Doutora Patrícia Neves e Doutora Patrícia Russo, um muito obrigada pelo apoio no trabalho laboratorial e ajuda que me prestaram.

À professora Sílvia Rocha e mestre Magda Santos (QOPNA, UA), pela colaboração nas análises GC×GC-ToFMS.

À professora Filipa Ribeiro e Auguste Fernandes (IST), pela colaboração nas medidas das propriedades ácidas dos catalisadores.

Aos meus pais, Carlos Pinho e Maria Helena Aguiar e irmão, João Pinho, um especial agradecimento por acreditarem em mim, pelo apoio incondicional, motivação, carinho e amor que sempre me deram.

Ao meu marido Roberto, pela paciência que teve ao longo deste tempo, a coragem, as palavras amigas de motivação, afeto e carinho. Agradeço-te com todo o meu coração.

Aos meus sogros, Severino e Ana Maria, cunhadas Sónia e Carina, que sempre me incentivaram, encorajaram e apoiaram.

Às entidades FCT, POCI, OE, FEDER e CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2013), pelo apoio financeiro.

## Palavras-chave

furfural, álcool furfurílico, catalisadores ácidos, levulinatos de alquilo

## Resumo

Os levulinatos de alquilo (ESL) são bio-ésteres que podem ser utilizados como aditivos ou intermediários para (bio)combustíveis, permitindo, por exemplo, diminuir as emissões de partículas e dióxido de enxofre associadas ao uso de combustíveis fósseis em meios de transporte e para aquecimento. Os ESL podem ser sintetizados a partir do álcool furfurílico (AF) que, por sua vez, é produzido industrialmente a partir de hemiceluloses. O AF reage com um álcool alifático (ex. etanol ou o 1-butanol), na presença de um catalisador ácido, para dar o respetivo levulinato de alquilo (ex. levulinato de etilo, levulinato de butilo) através de uma série de reações químicas. Esta é uma via para a valorização da biomassa vegetal, inserindo-se no conceito da Biorefinaria e nos objetivos de investigação do laboratório associado CICECO.

Numa primeira fase o trabalho centrou-se na pesquisa sobre o estado da arte e análise comparativa dos desempenhos de diferentes tipos de catalisadores na reação do AF com álcoois alifáticos. Com base nesta revisão bibliográfica, identificaram-se alguns requisitos importantes dos catalisadores ácidos para a reação do AF em ESL. Foram preparados materiais inorgânicos com propriedades ácidas, nomeadamente aluminossilicatos mesoporosos do tipo Al-TUD-1 com diferentes razões de Si/Al, sem recorrer ao uso de agentes tensoativos. Estes materiais inorgânicos foram testados como catalisadores heterogêneos ácidos na reação do AF com álcoois alifáticos (como reagentes e solventes) em ESL. As reações catalíticas foram realizadas em reatores descontínuos, fechados, a 1000 rpm e 110-140 °C. As reações catalíticas foram seguidas por cromatografia de gás e os produtos reacionais foram identificados por cromatografia bidimensional abrangente combinada com a espectrometria de massa por tempo de voo. Menores razões de centros ácidos de Lewis para Brønsted e maior força ácida podem favorecer a conversão do AF em ESL. Para além das propriedades ácidas, a largura de poros pode ser particularmente importante no caso de sistemas reacionais em que as moléculas do álcool alifático (reagente) são maiores. O catalisador heterogêneo usado foi reutilizado eficientemente após a sua separação da mistura reacional, seguido de um tratamento térmico para remover a matéria carbonácea do catalisador.

**Keywords**

furfural, furfuryl alcohol, acid catalysis, alkyl levulinates

**Abstract**

Alkyl levulinates are bio-esters that can be used as additives or intermediates for (bio)fuels, allowing, for example, the reduction of emissions of particles and carbon dioxide associated with the use of fossil fuels for transportation and heating equipment. The alkyl levulinates can be synthesized from furfuryl alcohol (FA) which, in turn, is industrially produced from hemicelluloses. FA reacts with an aliphatic alcohol (e.g. ethanol or 1-butanol) in the presence of an acid catalyst to give the appropriate alkyl levulinate (eg. ethyl levulinate, butyl levulinate) through a series of chemical reactions. This is a route towards the valorization of plant biomass, compatible with a biorefinery concept and within the research objectives of the Associated Laboratory CICECO.

Initially the work focused on a literature search of the state of the art and comparative analysis of the performances of different types of catalysts for catalytic reaction of FA to alkyl levulinates. Based on this review, important requirements to be put on the catalysts for this reaction were identified. Mesoporous aluminosilicates of the type Al-TUD-1 with different Si/Al ratios were prepared via non-surfactant templating routes. These inorganic materials were tested as heterogeneous acid catalysts in the reaction of FA with aliphatic alcohols. The reactions were carried out in closed batch reactors at 1000 rpm and 110-140 °C. The catalytic reactions were followed by gas chromatography and the reaction products were identified by comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with time-of-flight mass spectrometry. A lower ratio of Lewis acid sites to Brönsted acid sites and a greater acid strength may promote the conversion of FA in alkyl levulinates. In addition to the acid properties, the pore width can be particularly important for systems in which the molecules of the aliphatic alcohol (reagent) are bulkier. The heterogeneous catalysts were reused efficiently after separation from the reaction mixture, and subsequent thermal treatment to remove carbonaceous matter from the catalyst.



# Índice Geral

Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xii
<i>1. Introdução.....</i>	<i>1</i>
1.1 Enquadramento do trabalho.....	1
1.2 Biomassa vegetal como fonte de matéria-prima.....	2
1.3 Valorização química da componente dos carboidratos da biomassa vegetal.....	5
1.4 Processos catalíticos investigados na produção de ésteres do ácido levulínico a partir do álcool furfurílico.....	9
1.5 Sílica mesoporosa do tipo TUD-1.....	20
<i>2. Procedimento experimental.....</i>	<i>22</i>
2.1 Preparação dos catalisadores.....	22
2.2 Técnicas de caracterização.....	23
2.3 Testes catalíticos.....	24
2.4 Identificação dos produtos reacionais por GC×GC-ToFMS .....	25
<i>3. Resultados e discussão.....</i>	<i>27</i>
3.1 Caracterização dos catalisadores.....	27
3.2 Desempenho catalítico de Al-TUD-1 para a reação do álcool furfurílico em levulinatos de alquilo.....	30
3.3 Comparação dos desempenhos catalíticos do Al-TUD-1 e Amberlyst <sup>TM</sup> -15.....	37
<i>4 Sinopse global e perspectiva de trabalho futuro.....</i>	<i>39</i>
<i>Bibliografia.....</i>	<i>42</i>

## Índice de figuras

Figura 1- Representação simplificada do ciclo do CO <sub>2</sub> na produção e conversão da biomassa. ....	2
Figura 2- Composição da matéria lenhocelulósica. ....	3
Figura 3- Representação simplificada de um possível conceito de biorefinaria.....	4
Figura 4- (A) - Consumo mundial do FUR em 2010; (B) - Consumo mundial do AF em 2010. ....	6
Figura 5- Conversão de polissacarídeos em ésteres do ácido levulínico. ....	8
Figura 6- Possíveis intermediários formados na conversão do AF em LE.....	10
Figura 7- Possível mecanismos de conversão do AF em ESL. ....	11
Figura 8- Representação da estrutura porosa do TUD-1 por 3-D TEM. ....	21
Figura 9- a) DRX de pós a baixos ângulos e b) Isotérmica de equilíbrio de adsorção-desorção de azoto a -196 °C do Al-TUD-1(4).....	27
Figura 10- Imagens de SEM do catalisador Al-TUD-1(4). ....	28
Figura 11- Espectro de RMN MAS <sup>27</sup> Al de Al-TUD-1(4) a) antes e b) depois do tratamento com HCl.....	29
Figura 12- Rendimentos de EMF (Δ) e LE (□), ou BMF (◇) e LB (○), em função do tempo de reação de AF com etanol (a) ou 1-butanol (b), respectivamente, na presença do Al-TUD-1(21) (símbolos a cheio) e Al-TUD-1(4) (símbolos abertos), a 140 °C.....	34
Figura 13- Rendimentos de BMF (linhas a tracejado) e LB (linhas contínuas) em função do tempo de reação de AF com 1-butanol, respetivamente, na presença de Al-TUD-1(21) (110 °C - (Δ) e 140 °C - (○)), ou Amberlyst <sup>TM</sup> -15 (110 °C - (◇) e 140 °C - (×))... ..	34
Figura A-14- Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases. ....	52
Figura A-15- Representação do processo para obtenção de um espectro de RMN, desde a aplicação de um campo magnético forte (Bo) até à geração do sinal elétrico, que permite a aquisição do respetivo espectro.....	56

## Índice de Tabelas

Tabela 1-Catalisadores estudados na conversão do álcool furfurílico em ésteres do ácido levulínico. ....	17
Tabela 2- Propriedades químicas e texturais dos catalisadores. ....	29
Tabela 3- Produção do LE e diferentes substratos a partir da reação do AF com etanol e o catalisador Al-TUD-1 .....	33
Tabela 4- Desempenho catalítico do Al-TUD-1(21) versus Amberlyst <sup>TM</sup> -15 para a reação de AF com 1-butanol. <sup>a</sup> .....	35
Tabela 5- Produtos detetados por GCxGC-ToFMS para a reação de AF com 1-butanol na presença de Al-TUD-1(21) a 140 °C. <sup>a</sup> .....	35

## Lista de abreviaturas e símbolos

Abreviatura	Nome	Unidades
AF	Álcool furfurílico	-
AL	Ácido levulínico	-
Al	Alumínio	-
B	Centros ácidos de Brönsted	-
BET	Brunauer, Emmet e Teller	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
BMF	2-(Butoximetil)furano	-
$D_p$	Largura do poro	nm
DBE	Éter dibutílico	-
DRX	Difração de raios-X	-
EDE	Éter dietílico	-
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>	-
EMF	2-(Etoximetil)furano	-
ESL	Ésteres do ácido levulínico	-
FUR	Furfural	-
GC×GC-ToFMS	Cromatografia bidimensional abrangente combinada com a espectrometria de massa por tempo de voo	-

GVL	$\gamma$ -Valerolactona	-
HMF	5-Hidroximetilfurfural	-
Les	Centros ácidos de Lewis	-
LE	Levulinato de etilo	-
LB	Levulinato de butilo	-
$n_{\text{ads}}$	Número de moles de $\text{N}_2$ adsorvido no sólido	$\text{mmol g}^{-1}$
$p/p^\circ$	Pressão relativa	bar
RMN	Ressonância magnética nuclear	-
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento	-
TUD	<i>Technische Universiteit Delft</i>	-
u.a.	Unidades arbitrárias	-
$\delta$	Desvio químico	ppm



# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento do trabalho

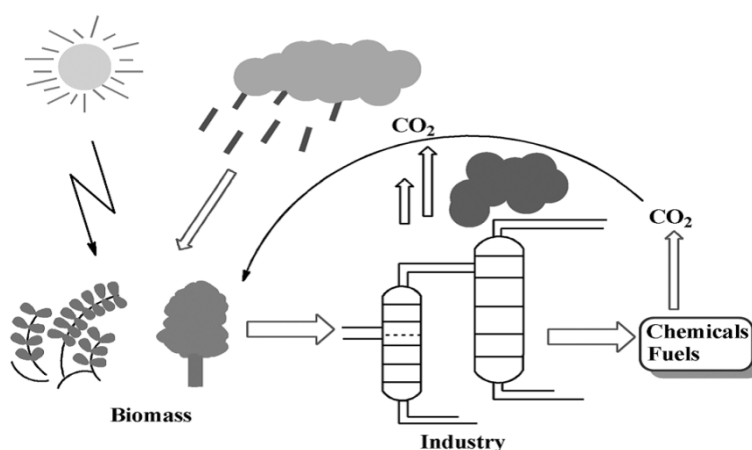
Os mercados mundiais do setor da energia dependem largamente dos combustíveis fósseis carvão, petróleo bruto e gás natural como fontes de energia térmica e química.<sup>1</sup> Aproximadamente 80% da energia total consumida mundialmente é produzida a partir dos combustíveis fósseis.<sup>2,3</sup> Os combustíveis fósseis são reservas finitas e poluidoras com consequências preocupantes como o aquecimento global e chuvas ácidas.<sup>2,4</sup> Antes da descoberta dos combustíveis fósseis, o consumo de biomassa era considerável. No entanto, a descoberta do petróleo no século XIX, levou à diminuição do uso de energias renováveis e ao crescente uso de combustíveis fósseis (não-renováveis). Este fato levou a uma rápida industrialização que melhorou os padrões de vida, levando a uma procura intensa do petróleo. De acordo com um estudo de Deffeyes<sup>5</sup> em 2008, devido ao consumo rápido dos combustíveis fósseis, o mundo atingiu o máximo de produção de petróleo bruto em 2005 a partir do qual as reservas de petróleo bruto se tornariam escassas e os preços do petróleo disparariam. A tomada de consciência da necessidade de diversificar as fontes de matéria-prima e de diminuir a dependência do petróleo, e as crescentes preocupações económicas e ambientais (ex. efeito estufa) levaram à procura de vias sustentáveis para a produção de combustíveis e produtos químicos de uso geral (*commodities*) a partir de fontes de matéria-prima renováveis.<sup>5</sup> Uma das formas de energias renováveis presentemente mais utilizada é a biomassa.<sup>2,3</sup> Enquanto a economia da energia pode ser função de várias fontes renováveis (vento, sol, água, biomassa), a economia dos produtos químicos depende essencialmente da biomassa, em particular da biomassa vegetal, que é uma forma de energia potencial química.<sup>6</sup>

A temática deste trabalho está relacionada com a valorização química da biomassa vegetal. A principal componente da biomassa vegetal é a dos carboidratos que pode ser convertida em bio-ésteres através de uma série de reações químicas promovidas pela presença de catalisadores. Os primeiros passos reacionais do processo global nomeadamente a conversão de hemiceluloses (e pentoses) em furfural têm sido estudados pelos orientadores desta tese. A temática deste trabalho centra-se na conversão do álcool furfurílico – produzido industrialmente a partir do furfural<sup>7,8</sup> – em bio-ésteres, nomeadamente ésteres do ácido levulínico (ESL) que podem ter variadas

aplicações (descrito na secção 1.3).<sup>9</sup> O trabalho foi realizado no laboratório associado Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO), no âmbito do grupo de “Biorefinarias, materiais biológicos e reciclagem”, da linha “Sustentabilidade e biomateriais” que integra a Doutora Anabela Valente.

## 1.2 Biomassa vegetal como fonte de matéria-prima renovável

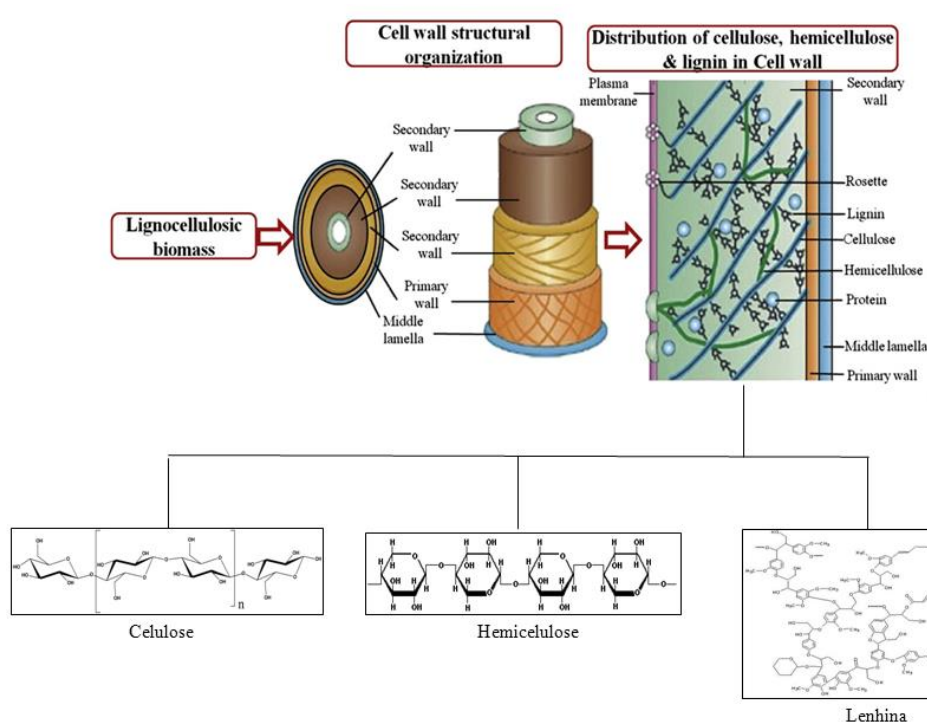
A biomassa vegetal é a fonte de energia renovável mais antiga, utilizada há milhares de anos, podendo apresentar vantagens quer do ponto de vista ambiental, quer económico.<sup>2,10,11,12</sup> A combustão da planta leva à libertação de CO<sub>2</sub>, o CO<sub>2</sub> que se encontra na atmosfera pode ser posteriormente captado (assim como a energia solar) pelas plantas em crescimento e novamente transformado em moléculas orgânicas (ex. sacarídeos) através da fotossíntese (Figura 1).<sup>1,13</sup> Em contraste, a queima de combustíveis fósseis - que levam milhões de anos a forma-se no nosso planeta - leva à libertação e acumulação de CO<sub>2</sub> na atmosfera causando o efeito estufa.<sup>2</sup> A biomassa vegetal pode ser considerada uma forma de “energia segura” na medida em que existe em larga escala e encontra-se distribuída pelo planeta.<sup>2</sup> A natureza produz cerca de 170 biliões de toneladas de biomassa por ano e aproximadamente 4% desta é usada pela humanidade para fins alimentares e não-alimentares.<sup>13,14</sup>



**Figura 1-** Representação simplificada do ciclo do CO<sub>2</sub> na produção e conversão da biomassa.<sup>9</sup>



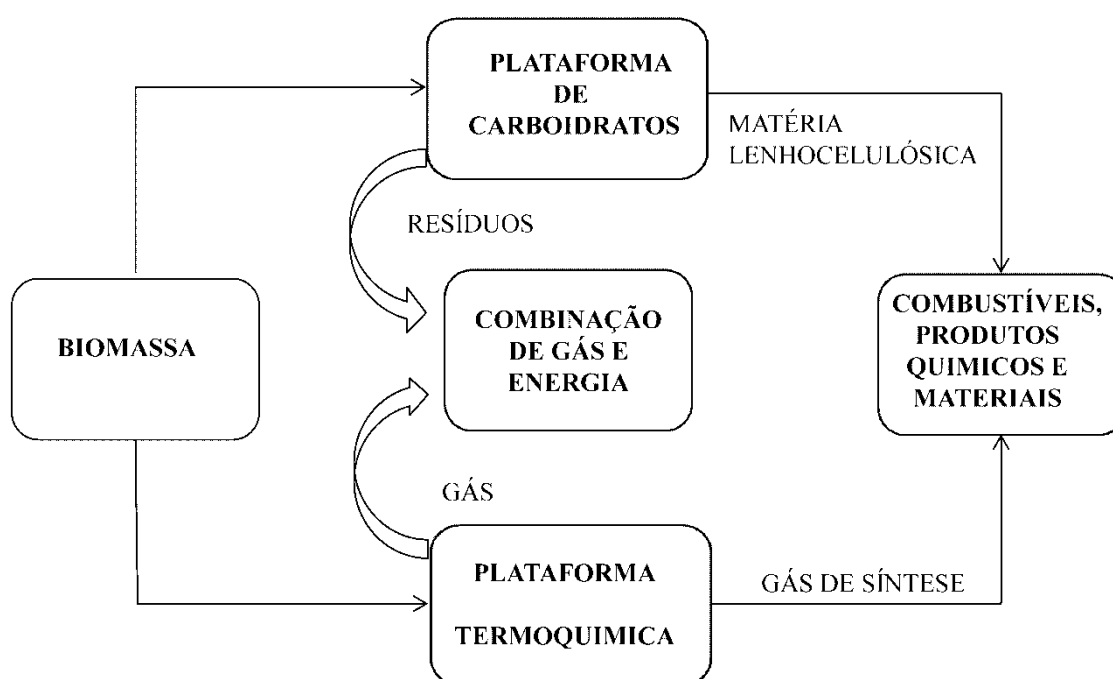
Os principais componentes de biomassa lenhocelulósica são a lenhina e os carboidratos (hemiceluloses e celulose) (Figura 2), com composições médias de aproximadamente 25% e 75%, respectivamente.<sup>15</sup> As composições relativas destes três componentes dependem de fatores como o tipo de espécie e a idade da planta. A lenhina é um polímero amorfo, constituído por unidades de fenilpropano. Os carboidratos encontram-se na maioria sob a forma de polissacarídeos, como por exemplo, a celulose, hemiceluloses, inulina e o amido e são os polímeros orgânicos naturais mais abundantes no nosso planeta.<sup>16</sup> A celulose geralmente representa a fração predominante dos carboidratos (aproximadamente 40-50%) e as hemiceluloses representam 20-40% (m/m de matéria seca).<sup>13,14</sup> A celulose ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>) é um polímero linear com elevado peso molecular, formado por resíduos D-glucopirranose unidos por ligações glicosídicas do tipo β(1-4); o arranjo ordenado das cadeias poliméricas dá estruturas cristalinas.<sup>16</sup> As hemiceluloses são polímeros ramificados com estrutura amorfa, constituídas por unidades pentose (ex. D-xilose, L- arabinose) e hexose (ex. D-glucose, D-manose).<sup>16</sup>



**Figura 2-** Composição da matéria lenhocelulósica (adaptado de <sup>10</sup>).

A biomassa pode ser convertida em energia térmica, biocombustíveis ou bioprodutos de uso geral em unidades industriais que podem ser designadas biorefinarias,

através de diferentes tipos de processos incluindo os bioquímicos, termoquímicos e físicos.<sup>6,10,17</sup> Numa biorefinaria é importante otimizar o uso de recursos naturais (ex. implementar sistemas eficientes de transporte das matérias-primas e desenvolver processos eficientes para a conversão da biomassa) e minimizar os efluentes, maximizando os benefícios e o lucro.<sup>6</sup> Na Figura 3, encontra-se uma representação simplificada de um possível conceito de biorefinaria que assenta em duas plataformas principais: a dos carboidratos e a termoquímica. Os carboidratos são convertidos por processos bioquímicos e/ou químicos em produtos químicos de uso geral, combustíveis e/ou em materiais.



**Figura 3-** Representação simplificada de um possível conceito de biorefinaria (adaptado de <sup>18</sup>)

Os tipos de biocombustíveis podem ser classificados por gerações sendo a primeira e a segunda as mais estudadas.<sup>4,19</sup> A primeira geração de biocombustíveis que surgiu é obtida a partir de matérias-primas como produtos agrícolas e agro-industriais: ex. o bio-etanol a partir da cana-de-açúcar ou cereais, o biodiesel a partir de óleos vegetais.<sup>19</sup> Esta geração compete com o setor alimentar através das matérias-primas utilizadas. Existem preocupações adicionais no uso da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima em larga escala, como a necessidade de culturas apenas com fins energéticos o que poderia levar à destruição de habitats e à desflorestação.<sup>20</sup> Devido à

desflorestação, as florestas perdem a proteção natural contra as tempestades, as inundações e erosão do solo.<sup>21</sup> O uso de resíduos agrícolas e florestais e municipais, representa uma forma sustentável de utilização da biomassa vegetal. Os biocombustíveis de 2ª geração são obtidos a partir da biomassa de natureza lenhocelulósica.<sup>4,19</sup> A matéria lenhocelulósica é abundante e pode ser obtida a partir de resíduos florestais, agrícolas, resíduos municipais sólidos e subprodutos de papel e celulose.<sup>7,10,22</sup>

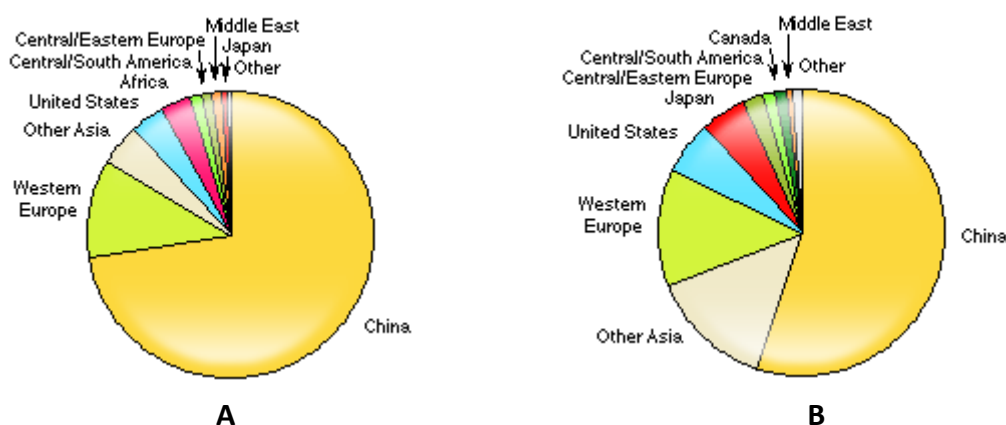
### **1.3 Valorização química da componente dos carboidratos da biomassa vegetal**

A hidrólise de di/oligo/polissacarídeos dá monossacarídeos, principalmente hexoses (moléculas com 6 átomos de carbono) e pentoses (moléculas com 5 átomos de carbono) sendo os mais comuns a D-glucose e a D-xilose, respectivamente (Figura 5).<sup>15, 23, 24</sup> A desidratação de pentoses e hexoses dá furfural (FUR) e 5-hidroximetilfurfural (HMF), respetivamente.<sup>23,25,26</sup> As referidas reações de hidrólise e desidratação são promovidas na presença de catalisadores ácidos.<sup>26</sup> As moléculas de FUR e HMF contêm um anel furano (com carácter aromático) e um grupo substituinte aldeído na posição C<sub>2</sub>; o HMF contém adicionalmente um grupo substituinte álcool na posição C<sub>5</sub>. Os aldeídos furânicos FUR e HMF são considerados químicos plataforma e podem ser utilizados como intermediários em diferentes sectores da indústria química.<sup>7,15,23,26,27</sup> O FUR é produzido industrialmente há décadas.<sup>15,28,29</sup> No caso do HMF não se conhecem processos à escala industrial, possivelmente por questões económicas.

O FUR é considerado um dos bio-produtos com grande potencial para substituir alguns petroquímicos.<sup>27,29,30</sup> O FUR apresenta excelentes propriedades como solvente devido à presença do grupo aldeído e do anel furânico, tendo a capacidade de dissolver compostos aromáticos; é usado como um solvente seletivo nas refinarias de petróleo com vista a produzir óleos de lubrificação.<sup>27,31</sup> FUR encontra-se em produtos tão diversos como, sumos de fruta, vinhos, cafés e chás e é utilizado como intermediário na síntese de polímeros e resinas.<sup>27,29</sup> FUR é utilizado nas indústrias farmacêuticas e agroquímica (como fungicida).<sup>27,29</sup>

A produção mundial de FUR em 2004 foi de aproximadamente 250000 Ton/ano.<sup>27</sup> A China é o maior produtor mundial de FUR, tendo 80% da capacidade global e 72% do consumo mundial em 2010.<sup>32</sup> Aproximadamente 88% do FUR produzido é usado para produzir o álcool furfurílico (AF) por hidrogenação, cerca de 5% é usado como

solvente de extração na produção de óleos de lubrificação e os restantes 7% são usados para produzir produtos farmacêuticos, agroquímicos, etc.<sup>32</sup> Por exemplo, AF e o álcool tetrahidrofurfurílico são intermediários utilizados na indústria farmacêutica.<sup>29,33</sup> Em 2010 estimava-se que a produção do FUR iria continuar a aumentar e estaria essencialmente dependente da procura do AF para a produção de resinas furânicas. Este aumento seria mais significativo na China onde a produção de resinas a partir do AF aumentava.<sup>32</sup> Nos EUA e na Europa ocidental estimava-se que o aumento da procura de FUR fosse menor que na China devido ao crescimento limitado da indústria da fundição.<sup>32</sup> Outras regiões também teriam um pequeno aumento na produção de FUR embora em pequena escala, como África, Europa central e Oceânia.<sup>32</sup> A produção mundial de AF era cerca de 10000 t/ano (reportado em 2010).<sup>34</sup> A China é o maior produtor e consumidor mundial de AF: cerca de 80% da capacidade mundial e 55% da procura mundial, com um crescimento anual estimado em 2010 de 6-7% (Figura 4).<sup>34</sup>



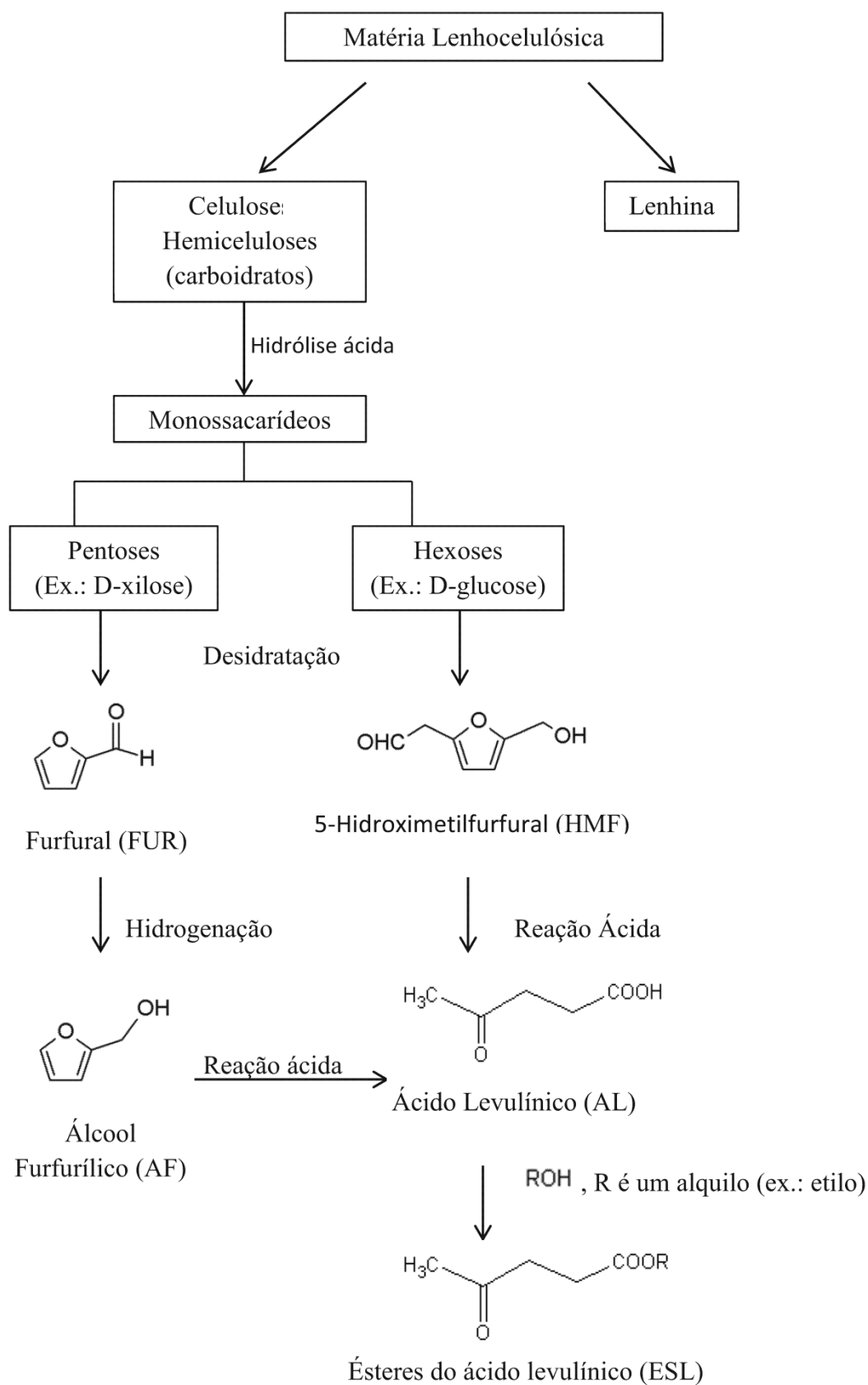
**Figura 4-** (A) - Consumo mundial do FUR em 2010; (B) - Consumo mundial do AF em 2010.<sup>34</sup>

No que refere às vias das hexoses, referidas anteriormente, o HMF é um produto central. Em meio aquoso o HMF pode ser convertido em ácido levulínico (AL) e ácido fórmico. Baseado na sua estrutura química, o AL é um composto bastante versátil podendo ser convertido em produtos úteis através de diferentes tipos de reações químicas como por exemplo de esterificação, halogenação, hidrogenação, desidrogenação.<sup>9,35,36</sup> O AL é considerado um químico plataforma desde 1956.<sup>37</sup> O AL e os seus derivados podem ser utilizados como plastificantes, agentes tensioativos e emulsionantes, etc.<sup>9</sup>. O ácido 2-metil-3-indoleacético, produzido a partir do AL, é uma hormona que promove o crescimento da raiz e caule das plantas.<sup>9</sup> O ácido difenólico e o

1,4-pentanediol, produzidos a partir do AL, podem ser utilizados para a produção de polímeros.<sup>9,38</sup> O AL pode ser usado como aditivo alimentar (acidulante) ou como intermediário para produzir fibras sintéticas, produtos farmacêuticos, agroquímicos (ex. ácido  $\delta$ -aminolevulínico), polímeros (ex. acrílicos a partir do  $\beta$ -acetylacrylic acid que é um intermediário da conversão do AL em ácido  $\delta$ -aminolevulínico), borracha.<sup>9</sup>  $\alpha$ -Angelica lactona e  $\gamma$ -valerolactona (GVL) são produtos úteis obtidos a partir do AL:  $\alpha$ -angelica lactona é um aroma e aditivo de cigarros;  $\gamma$ -valerolactona é usado como aroma alimentar e aroma de tabaco.<sup>9</sup> O AL pode ser convertido em tetrahidrofurano que pode ser usado como combustível, aditivo para a gasolina ou para produzir fibras poliméricas.<sup>39</sup>

Os ésteres do ácido levulínico (ESL) têm um grupo cetona e um grupo éster, o que os torna bastante versáteis para a síntese de vários químicos e fármacos.<sup>40</sup> Os ESL podem ser usados na remoção de nicotina e permitir uma melhor conservação da fruta.<sup>9</sup> Na indústria farmacêutica o levulinato de cálcio é usado como um suplemento de cálcio que pode ser produzido em comprimidos, cápsulas ou injeções e também utilizado em suplementos nutricionais, nomeadamente para melhor desempenho muscular.<sup>9</sup>

Presentemente, o bio-etanol é um aditivo de combustível (gasolina) obtido a partir da biomassa (ex.: carboidratos) produzido à escala industrial.<sup>3,41</sup> Existem outros potenciais aditivos para combustíveis de interesse (que permitem diminuir as emissões de partículas), como por exemplo os ESL.<sup>42</sup> Os ESL podem ser formados a partir de uma série de reações de sacarídeos com álcoois alifáticos, que se podem dar através de duas possíveis vias, que por uma questão de simplificação designam-se no presente trabalho como a via das pentoses e a das hexoses (Figura 5). Em condições ácidas, as hexoses podem ser convertidas em ESL através de uma série de reações químicas.<sup>43,44</sup> Por outro lado, a via das pentoses envolve a formação do FUR e a hidrogenação deste em AF.<sup>15</sup> A reação do AF com um álcool alifático na presença de um catalisador ácido dá o correspondente ESL.<sup>43</sup>



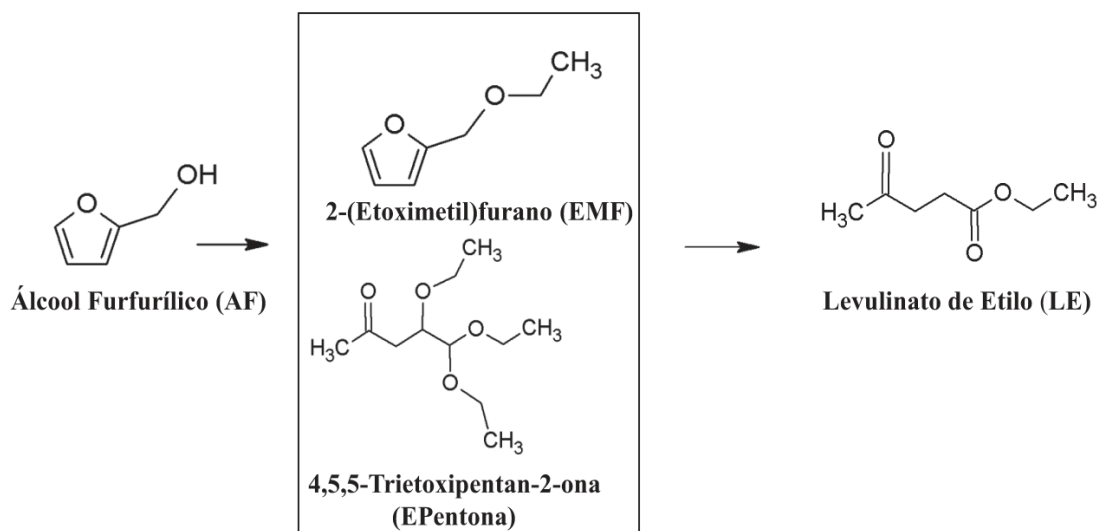
**Figura 5-** Conversão de polissacarídeos em ésteres do ácido levulínico.

#### **1.4 Sistemas catalíticos investigados na conversão do álcool furfurílico em ésteres do ácido levulínico**

A reação do AF com um álcool alifático para dar ESL é acelerada pela presença de um catalisador ácido. Esta reação do AF com um álcool pode ocorrer usando diferentes tipos de solventes. Apesar de a água ser o solvente mais abundante e inócuo, em fase aquosa há formação de subprodutos diminuindo a seletividade para os ESL.<sup>40</sup> Daí o interesse em investigar a reação do AF em ESL na ausência de água, permitindo obter maiores rendimentos em ESL.<sup>45</sup>

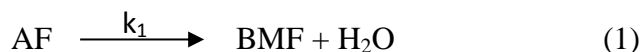
Usando um álcool como solvente (e reagente) em vez da água permite reduzir a polimerização do AF, o que leva a um aumento do rendimento de ESL.<sup>44</sup> Podem ser utilizados diferentes tipos de álcoois alifáticos como reagentes e solventes na reação do AF; ex. metanol, etanol, n-propanol, 1-butanol. Maldonado e colaboradores verificaram que usando etanol como solvente (e reagente), atinge-se rendimentos elevados de LE, e também estudaram a conversão deste produto em GVL usando catalisadores heterogêneos.<sup>45</sup> Em meio aquoso há um aumento da velocidade de polimerização do AF e que leva a uma diminuição na formação do álcool levulínico (AL).

Maldonado e colaboradores estudaram o mecanismo da reação catalítica do AF com etanol para dar LE, por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS), ressonância magnética nuclear (RMN) e química quântica computacional.<sup>45</sup> Os catalisadores utilizados foram o Amberlyst<sup>TM</sup>-15 e o ácido benzenossulfônico com o reagente etanol. Estes estudos mostraram que o mecanismo reacional é complexo e envolve múltiplos passos elementares. Foram identificados os dois possíveis intermediários nomeadamente 2-(etoximetil)furano (EMF) e 4,5,5-trietoxipentan-2-ona (EPentona), (Figura 6). A formação do intermediário EPentona pode ser comparada com a formação de 4,5,5-trihidroxipentan-2-ona na conversão do AF em AL.<sup>45</sup> Segundo os autores os dois intermediários podem ser formados por mecanismos diferentes e ambos envolvem a formação de éter dietílico (EDE).<sup>45</sup> Em suma, os autores propuseram uma terceira via de formação do LE que não envolve a formação destes intermediários nem de EDE.<sup>45</sup>



**Figura 6-** Possíveis intermediários formados na conversão do AF em LE.<sup>45</sup>

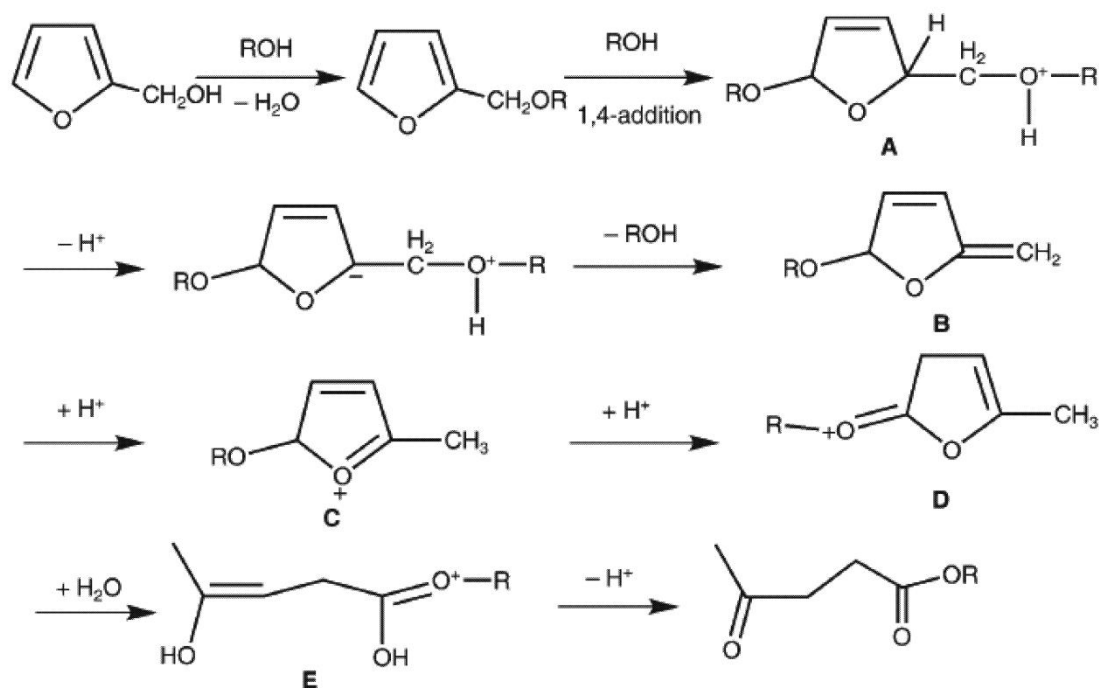
Zhang e colaboradores também estudaram o mecanismo da reação catalítica do AF com 1-butanol para dar levulinato de n-butilo, utilizaram cromatografia de placa com sílica-gel para separar o intermediário da mistura reacional e os compostos foram identificados por RMN MAS <sup>27</sup>Al e MS.<sup>40</sup> O catalisador utilizado foi o [MIMBS]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (MIMBS = ácido 4-(3-metil-1-imidazolio)-1-butanossulfônico) com o reagente 1-butanol. Para melhor entender o mecanismo reacional do AF em levulinato de n-butilo (LB), investigaram o tempo de formação do intermediário 2-(butoximetil)furano (BMF) e do produto LB. Foi proposto que a alcoólise do AF requer dois passos: no primeiro AF reage com 1-butanol e forma-se o intermediário BMF; no segundo passo o intermediário BMF foi lentamente convertido em LB.<sup>40</sup> De acordo com o Zhang e colaboradores o mecanismo reacional pode contemplar as seguintes equações químicas<sup>40</sup>:



A velocidade global da reação era controlada pelo passo (2) sendo  $k_1 > k_2$ . Em simultâneo, houve formação de alguns subprodutos, que podem ter derivado do AF e do



intermediário BMF.<sup>40</sup> A identificação do BMF como intermediário da reação do AF com 1-butanol foi um avanço importante (Figura 7).<sup>40</sup>



**Figura 7-** Possível mecanismos de conversão do AF em ESL.<sup>40</sup>

Apesar de Zhang e colaboradores<sup>40</sup> terem identificado o intermediário BMF durante a reação de AF com 1-butanol, mais experiências usando o BMF como substrato foram realizadas, a fim de confirmar se o produto LB era formado diretamente a partir deste intermediário. A influência da água como solvente foi investigada, adicionando-a à mistura reacional do intermediário BMF.<sup>40</sup> Estudos comprovaram que sem a adição de água os rendimentos de LB eram mais baixos quando comparados com reações na presença de água. Todas as experiências realizadas confirmaram que a água é um intermediário para formar ESL.<sup>40</sup>

Jing e colaboradores<sup>46</sup> estudaram a reação de AF com etanol para dar LE na presença do ácido sulfúrico. Foram identificados o (AL) e LE e angelica lactona através de GC-MS (e nenhum vestígio de AF). Foi também observado um subproduto da reação que não identificaram, formado em cerca de 20%, mas não fazem referência ao tempo de reação nem à temperatura.<sup>46</sup>

Os catalisadores ácidos a serem utilizados, devem ser preferencialmente de baixo custo, fácil preparação, recorrendo a métodos com reduzido impacto ambiental e terem bons desempenhos catalíticos. Na avaliação do desempenho catalítico é

importante considerar os parâmetros seguintes: a atividade catalítica, a seletividade para um determinado produto desejado e a estabilidade do catalisador.

Alguns desafios para os processos de produção de ESL a partir do AF, tais como:

- Obter rendimentos altos de LE por via de processos que permitam realizar vários processos reacionais num reator;
- Evitar a formação de subprodutos sólidos durante a reação catalítica, facilitando a operação em reator contínuo;
- Evitar o uso de catalisadores ácidos minerais, que são corrosivos e assim diminuir os custos dos materiais e manutenção dos equipamentos;
- Evitar o excesso de reagentes, para diminuir a formação de subprodutos e evitar a reciclagem de reagentes inutilizados.<sup>46</sup>

Encontram-se descritos na literatura diferentes tipos de catalisadores ácidos para converter o AF em ESL: homogêneos e heterogêneos (Tabela 1). Nos processos catalíticos homogêneos, o catalisador e o reagente encontram-se na mesma fase (ex. o catalisador homogêneo encontra-se dissolvido na fase líquida contendo o AF e o álcool alifático). Podem se formar resíduos tóxicos derivados da decomposição do catalisador, problemas de corrosão (ex. no caso de ácidos minerais) e geralmente a separação e reutilização do catalisador homogêneo é pouco viável do ponto de vista económico. Por outro lado, um catalisador homogêneo pode ter uma atividade catalítica maior do que a de um congêner heterogêneo uma vez que neste último caso ocorrem fenómenos de adsorção e difusão interna que podem limitar a velocidade da reação catalítica (o que não se aplica para os catalisadores homogêneos). Contudo, de um modo geral, no caso dos processos catalíticos heterogêneos a separação do catalisador do meio reacional é relativamente fácil (ex. através de decantação, filtração). Porém, podem ocorrer fenómenos de desativação catalítica que impliquem a necessidade de regenerar (por exemplo, por calcinação de matéria orgânica) e provavelmente períodos de paragem.

Os catalisadores homogêneos testados anteriormente na reação do AF em ESL incluem ácidos minerais como por exemplo HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os ácidos minerais classificam-se como<sup>46</sup>:

- Ácidos minerais fortes têm uma constante de dissociação elevada ( $K_a \geq 55$ ), por exemplo o HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

- Ácidos minerais fracos têm uma constante de dissociação baixa ( $K_a < 55$ ), por exemplo o ácido fosfórico.

Na Tabela 1, podemos observar que os rendimentos de ESL obtidos a partir do AF tendem a ser maiores no caso do catalisador  $H_2SO_4$ <sup>46</sup> do que usando  $HCl$ <sup>47</sup> ou  $HBr$ <sup>47</sup>. Tomamos como exemplo o estudo de Jing e colaboradores, que verificaram que, usando  $H_2SO_4$  como catalisador e reagente etanol, a uma temperatura de 107°C, obtiveram um rendimento de 98.9% de ESL. A patente WO 2010/102203, refere uma experiência usando  $H_2SO_4$  como catalisador e etanol como reagente, a uma temperatura de 107 °C, em que foi obtido um rendimento de LE de 90%.<sup>46</sup> Os resultados para o ácido benzenossulfônico como catalisador foram também interessantes em termos de rendimento de LE (Tabela 1).<sup>45</sup> De realçar que o ácido de Lewis, nomeadamente  $Fe(acac)_3$  (sólido que se dissolve no meio reacional), deu resultados interessantes e comparáveis com os indicados para o  $H_2SO_4$  como catalisador, e as condições reacionais eram mais moderadas no caso do  $Fe(acac)_3$ . Isto sugere que a reação pode ser eficientemente catalisada por ácidos de Brönsted e de Lewis.

Apesar dos elevados rendimentos de ESL nos casos de  $HCl$  e  $H_2SO_4$ , o uso destes catalisadores ácidos (líquidos) podem acarretar problemas de corrosão tornando-se importante o uso de equipamentos resistentes à corrosão e, por outro lado, o processo de recuperação deste tipo de catalisadores é difícil.<sup>48</sup> Geralmente, os estudos publicados sobre catalisadores homogêneos não clarificaram quanto ao modo como recuperaram o catalisador.<sup>45-52</sup> Neste sentido, os catalisadores heterogêneos investigados parecem ser mais interessantes, como por exemplo resinas de permuta iónica e zeólitos.<sup>49,48</sup> Por outro lado, os catalisadores heterogêneos são adequados para os processos catalíticos operarem em reatores contínuos.

De um modo geral, os processos de produção de ESL são realizados em reatores contínuos ou descontínuos, porém, a literatura indica mais vantagens e melhores rendimentos e conversões em processos contínuos.

Um estudo recente, patente W0 2010/102203 A2<sup>46</sup>, refere que numa produção à escala industrial, um processo contínuo é o mais adequado. Num processo contínuo, são recolhidas continuamente gotas do produto durante a reação, ou uma percentagem de volume da mistura reacional, durante o processo de adição da segunda mistura, que contém ESL, álcool e catalisador ao reator. Este tipo de processo permite adicionar periodicamente quantidades de ESL, o álcool e catalisador ( $H_2SO_4$ ), para facilitar o contínuo progresso da reação catalítica. Uma vantagem na adição do ESL como

solvente previne a formação de resíduos mantendo a solubilidade dos reagentes. Numa reação em contínuo, são preparadas duas misturas, a primeira contém AF e álcool e, a segunda contém ESL, álcool e catalisador. A primeira mistura é aquecida a cerca de 20-40 °C acima do ponto de ebulição do respetivo álcool, a segunda mistura é adicionada continuamente.

Analisando os resultados da Tabela 1, podemos verificar rendimentos de LE mais elevados no caso de processos semi-descontínuos, em comparação com processos em descontínuo. Por exemplo, Van de Graaf e colaboradores obtiveram rendimentos de LE de cerca de 88%, num processo descontínuo, usando reagente etanol e catalisador  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>49</sup>, enquanto Lange e colaboradores obtiveram rendimentos de LE de cerca de 90%, usando etanol como reagente e catalisador  $\text{H}_2\text{SO}_4$  num processo em semi-descontínuo.<sup>48</sup> Num estudo realizado por Chin e colaboradores, verificaram que numa experiência em descontínuo, da reação do AF com 1-butanol, usando HCl como catalisador, obtiveram um rendimento de LB de cerca de 64%<sup>50</sup>. Num processo contínuo investigado por Bernasek e colaboradores, em que usaram etanol como reagente, HCl como catalisador obtiveram 67% de LE a partir do AF.<sup>51</sup>

Catalisadores ácidos de Brönsted podem ser introduzidos num material sólido como resinas, membranas, materiais porosos de carbono zeólito.<sup>46</sup> Os materiais porosos podem ser classificados quanto à largura (L) dos poros em microporos ( $L < 2$  nm), mesoporos ( $2 < L < 50$  nm) e macroporos ( $L > 50$  nm).<sup>53</sup>

As resinas de permuta iónica que foram testadas na reação do AF (Tabela 1) são polímeros orgânicos contendo grupos, ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), funcionando como catalisadores ácidos de Brönsted. Foram observadas conversões muito elevadas para as resinas Amberlyst<sup>TM</sup>-15, Amberlyst<sup>TM</sup>-35 e Amberlyst<sup>TM</sup>-36 (ex. 99.5%, 99.7% e 100%, respectivamente) e rendimentos de LE de 81%, 91% e 77%, respetivamente a 125 °C.<sup>49</sup> Lange e colaboradores, estudaram a reação do AF em ESL usando as resinas DOWEX X4 e X8 como catalisadores, tendo verificado que, por estes catalisadores não serem porosos, e por estarem sujeitos a alterações de espessura em função da polaridade dos reagentes, são mais ativos para a decomposição do etanol em éter dietílico do que para a reação do AF, que é menos polar que o etanol (os centros ativos tornam-se mais acessíveis ao etanol).<sup>48</sup> Em contraste, as resinas macroreticuladas Amberlyst<sup>TM</sup>-15, Amberlyst<sup>TM</sup>-46 e Purolite-500<sup>®</sup> promoviam uma maior formação de LE que éter dietílico.<sup>49</sup> Estes estudos sugerem que as propriedades texturais dos catalisadores utilizados podem influenciar consideravelmente os rendimentos em LE. A área

específica tende a ser superior no caso de materiais porosos, uma vez que conta com uma área específica interna enquanto os materiais não porosos só possuem área externa.<sup>54</sup>

Se houver formação de coque (matéria carbonácea depositada no catalisador) este acumulará e eventualmente desativará o catalisador. Será necessário efetuar a regeneração do catalisador por tratamentos químico o/ou térmico. As resinas de permuta iônica têm estabilidades químicas e térmicas relativamente limitadas. Por exemplo, a calcinação do material com vista à remoção de subprodutos que adsorvem quimicamente no catalisador, levaria simultaneamente à degradação do próprio catalisador (orgânico). Neste sentido, os catalisadores inorgânicos são atrativos, apresentando geralmente maior estabilidade térmica.<sup>48</sup>

Os zeólitos são aluminossilicatos microporosos, cristalinos e podem ter elevadas áreas específicas, o que permite uma maior capacidade de adsorção. A posição, o tamanho e o número de catiões podem alterar significativamente as propriedades dos zeólitos. Os zeólitos têm uma estrutura tridimensional em que as unidades primárias são tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$ , partilhando átomos de oxigénio. Quando os catiões no zeólito são prótons ( $\text{H}^+$ ), estes podem funcionar como centros ácidos Brønsted. Os zeólitos ácidos catalisam reações de craqueamento, alquilação, desidratação e reações de isomerização. Podem ser classificados quanto à largura dos poros em pequeno, médio e grande. Esta subclassificação está relacionada com o número de pontes de oxigénio T-O-T (T-O-T pode ser Si-O-Al ou Si-O-Si) que formam as aberturas dos poros, com 8, 10 ou 12 átomos T, conforme exemplificado a seguir:<sup>53</sup>

- Zeólitos de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T  
(Exemplo: zeólito A);
- Zeólitos de poros médios - aberturas com 10 átomos T  
(Exemplo: ZSM-5);
- Zeólitos de poros grandes - aberturas com 12 átomos T  
(Exemplos: mordenite, ZSM-12 e Beta).

Lange e colaboradores investigaram a reação catalítica do AF em ESL na presença de diferentes zeólitos ZSM-5(30), ZSM-12(80), ZSM-23(48), Beta(22), Mordenite(20) e Zeolite Y(10) (os valores entre parenteses referem-se à razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tendo verificado que, os rendimentos de ESL eram menores que os observados para as resinas de permuta iônica (Amberlyst<sup>TM</sup>-15, Amberlyst<sup>TM</sup>-35,

Amberlyst<sup>TM</sup>-36, Amberlyst<sup>TM</sup>-46, Purolite MN500<sup>TM</sup>, Dowex 50 WX4<sup>TM</sup>, Dowex 50 WX8<sup>TM</sup>).<sup>48</sup> Dos zeólitos testados, destacou-se o ZSM-5(30) que levou a uma maior conversão (65%) a uma temperatura de 125 °C.<sup>48</sup> Estes resultados podem estar relacionados com diferenças de quantidade de centros ativos dos catalisadores, que é bastante maior para as resinas de permuta iônica do que para os zeólitos.<sup>48</sup> Por conseguinte, a velocidade reacional por unidade de massa de catalisador tende a ser mais baixa no caso dos zeólitos.<sup>49</sup>

Os estudos publicados sobre a reação do AF na presença de catalisadores heterogêneos, geralmente não são claros quanto ao processo utilizado para separar os catalisadores<sup>40, 48, 49</sup> ou não referem sequer a reutilização dos catalisadores<sup>49</sup>.

Zhang e colaboradores estudaram a reciclagem do catalisador heterogêneo [MIMBS]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, concluindo que quando usaram o catalisador reciclado, houve um decréscimo no rendimento do produto, LB, de 88% para 65%, usando 1-butanol como reagente e à temperatura de refluxo. Explicaram que este decréscimo poderia ser devido a uma perda de atividade catalítica e propuseram que fosse devido à formação de coque, produtos oligoméricos resultantes da polimerização do AF que foram adsorvidos no catalisador sólido; no entanto, não indicam o processo de como separaram o catalisador.<sup>40</sup>

Lange e colaboradores referiram apenas que o uso de catalisadores heterogêneos como os zeólitos pode tornar o processo mais complexo, pois a formação de coque acarreta a necessidade de efetuar a queima do coque para regenerar o catalisador, este processo requer numerosas operações tais como filtração do catalisador, secagem, queima do coque, arrefecimento, humedecimento e finalmente a sua introdução no reator.<sup>48</sup>

**Tabela 1-Catalisadores estudados na conversão do álcool furfurílico em ésteres do ácido levulínico.**

Catalisador	Álcool (reagente)	Modo de operação	Condições reacionais T (°C); [AF] <sub>0</sub> (M); g <sub>cat</sub> /mol <sub>AF</sub> ; tempo (h))	Y <sub>ESL</sub> <sup>a</sup> (%)(X <sub>AF</sub> )	Ref.
<b>Homogêneo</b>					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Etanol	Descontínuo	107; 0.50; 2.12; 108	98.9 (-)	46
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Butanol	Descontínuo	130; 0.50; 2.12; 65	98 (-)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>n</i> -Propanol	Descontínuo	179; 0.50; 2.12; 117	99.1 (-)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>iso</i> -Propanol	Descontínuo	180; 0.50; 2.12; 170	97 (-)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanol	Descontínuo	176; 0.50; 2.12; 83	98.3 (-)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Etanol	Descontínuo	107;0.5;2.12;155	90 (-)	46
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Etanol	Semi-descontínuo	125; -; -;- <sup>b</sup>	90 (-)	48
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 148	88 (99.6)	49
HCl	Butanol	Descontínuo	125; 277; 6.5; 180-360	64 (-)	50
HCl	1-Butanol	Contínuo	112; 2.01; 0.3; 60	93 (-)	47
HCl	<i>iso</i> -Butanol	Contínuo	230; 2.01; 0.3; 90	80 (-)	
HCl	<i>n</i> -Decanol	Contínuo	118; 1; 0.6; 60	88 (-)	
HCl	Ciclo-hexanol	Contínuo	112; 2.01; 0.3; 60	84 (-)	
HBr	1-Butanol	Contínuo	112; 2.01; 0.65; 60	83 (-)	

Tabela 1 (Continuação)

HCl	Metanol	Contínuo	90; 2.01; 0.3; 60	52 (-)	51
HCl	Etanol	Contínuo	90; 2.01; 0.3; 60	67 (-)	
Ácido benzenossulfónico	Etanol 100%(v/v)	Descontínuo	190; -; -; 1.5 <sup>c</sup>	92.5 (-)	45
Fe(acac) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	Metanol	Contínuo	70; 10; 10; 3.5-4h	98 (100)	52
Fe(acac) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	Etanol	Contínuo	70; 10; 10; 3.5-4	95 (-)	
Fe(acac) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	<i>iso</i> -Propanol	Contínuo	70; 10; 10; 3.5-4	85 (-)	
Fe(acac) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	<i>n</i> -Propanol	Contínuo	70; 10; 10; 3.5-4	80 (-)	
Heterogéneo					
[MIMBS] <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>e</sup>	Butanol	Descontínuo	110, -; -; 10	93 (100)	40
Resinas de permuta iónica					
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 70	81 (99.7)	49
Amberlyst <sup>TM</sup> -35	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 149	91 (99.5)	
Amberlyst <sup>TM</sup> -36W	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 67	77 (100)	
Purolite MN500 <sup>TM</sup>	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 70	76 (100)	
Dowex 50WX8 <sup>TM</sup>	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 67	51 (99.4)	
Dowex 50WX4 <sup>TM</sup>	Etanol	Descontínuo	125; -; -; 40	37 (95)	
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	Etanol 20%(v/v)	Descontínuo	190; -; -; 1.5 <sup>b</sup>	87.7 (-)	45
Amberlyst <sup>TM</sup> -15				89 (90)	48



Tabela 1 (Fim)

Amberlyst™-35	Etanol	Semi-descontínuo	125; -;-;- <sup>b</sup>	90 (90)	48	
Amberlyst™-36				85 (90)	48	
Amberlyst™-46				80 (90)	48	
Purolite™ MN500				85 (90)	48	
Dowex™ 50 WX4			40 (90)			
Dowex™50 WX8			55 (90)			
<b>Zeólitos</b>						
ZSM-5 (30)			125; -;-;- <sup>f</sup>	65 (-)	48	
ZSM-12 (80)				15 (-)	48	
ZSM-23 (48)				0 (-)	48	
Beta (22)	10 (4)	48				
Mordenite (20)	5 (10)	48				
Mordenite (20)	225; -;-;- <sup>f</sup>	48 (0)	48			
Zeolite Y (10)		20 (35)	48			

a-  $Y_{ESL}$ =rendimento em ESL;  $X_{AF}$ =conversão do AF

b- Razão molar na corrente de alimentação de EtOH/AF =2.7:1 e  $WHSV = 5g_{AF}.g_{cat}^{-1}h^{-1}$

c- 1 % (p/p) de AF em etanol

d- acac= Acetilacetato

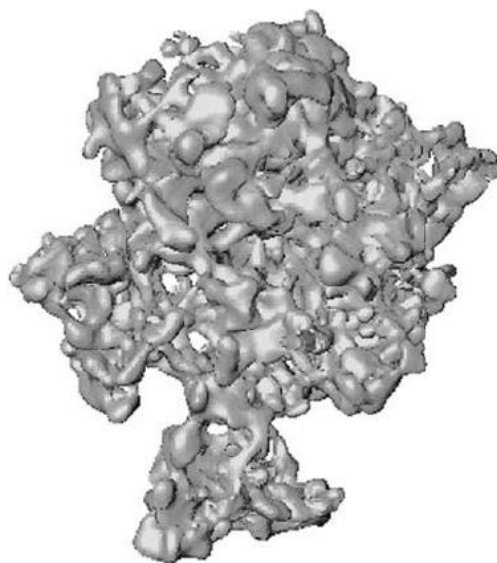
e- MIMBS= ácido 4-(3-metil-1-imidazolio)-1-butanossulfônico

f- Razão molar na corrente de alimentação de EtOH/AF =2.7:1 e  $WHSV = 7g_{AF}.g_{cat}^{-1}h^{-1}$

## 1.5 Sílica mesoporosa do tipo TUD-1

Muitos materiais mesoporosos já foram descritos, a maioria dos quais são preparados usando agentes tensoativos ou polímeros como agentes estruturantes. Preocupações económicas e ambientais têm motivado a pesquisa de métodos de síntese de materiais mesoporosos, de baixo custo e menos nocivos, sem recorrer ao uso de agentes tensoativos.<sup>55</sup>

Os silicatos mesoporosos são materiais versáteis, uma vez que é possível alterar a composição e as propriedades texturais e catalíticas através de pequenas alterações nas condições de síntese. Cerca de vinte anos atrás, foi descoberto o MCM-41 (MCM = Mobil Composition of Matter) dando um grande impulso na investigação deste tipo de materiais versáteis; desde então, silicatos mesoporosos com diferentes estruturas têm sido descritos.<sup>56</sup> Os exemplos mais proeminentes de materiais com estrutura mesoporosa regular são MCM-41 e SBA-15 (Santa Barbara Amorphous material).<sup>57</sup> Em 2001, TUD-1, um silicato mesoporoso sintetizado na Technische Universiteit Delft, foi descrito por Jansen e colaboradores.<sup>55</sup> O TUD-1 é uma sílica amorfa.<sup>58</sup> A sua síntese requer reagentes menos dispendiosos do que os tensoativos usados na síntese do MCM-41 ou os polímeros usados na síntese do SBA-15. Além disso, a síntese de TUD-1 é muito flexível e ainda permite a utilização de  $\text{SiO}_2$ . Ao contrário da maioria de outros materiais mesoporosos, o TUD-1 é relativamente fácil de preparar. A síntese direta da sílica TUD-1, que possui uma estrutura porosa tridimensional mesoporosa, consiste na utilização de trietanolamina ou tetraetilenoglicol como estruturantes.<sup>55</sup> O TUD-1 tem uma estrutura porosa semelhante a uma esponja, ou seja, o sistema de poros é tridimensional e irregular (Figura 8). Isto permite a rápida difusão dos reagentes e produtos para dentro e para fora da estrutura porosa do TUD-1. Pelos motivos apresentados este material é interessante para a reação estudada no presente trabalho.<sup>55</sup>



**Figura 8-** Representação da estrutura porosa do TUD-1 por 3-D TEM.<sup>59</sup>

A preparação do TUD-1 é relativamente simples, e baseia-se no método sol-gel.<sup>55</sup> É aplicado um tratamento hidrotérmico, cujo tempo de duração irá influenciar as propriedades texturais, nomeadamente o tamanho dos poros e a área específica. A introdução de elementos diferentes na estrutura da sílica amorfa TUD-1 é relativamente simples. Contudo, devido a diferenças de raio iónico e/ou estado de valência em relação ao silício, os metais introduzidos podem se encontrar em diferentes ambientes químicos (de coordenação) na rede. Um exemplo típico é da introdução de alumínio no TUD-1 dando origem a espécies de alumínio em coordenação tetra, penta e octaédrica.<sup>58,60,61,62</sup>

TUD-1 possui várias vantagens: tamanho de poro sintonizável (5-50 nm), área específica (500-1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e uma estrutura de poros tridimensional, levando a menos limitações de transferência de massa quando comparado com sistemas de poros unidimensionais como o de MCM-41.<sup>57,58,63</sup> Al-TUD-1 tem vindo a ser sintetizado com diferentes razões de Si/Al. É um excelente suporte catalítico para complexos de metais de transição.<sup>55</sup>

Várias técnicas de caracterização podem ser utilizadas para estudar as propriedades estruturais e químicas de TUD-1, tais como: DRX, espectros de IV e UV e XPS, RMN MAS e adsorção de azoto a -196 °C.<sup>55</sup>

## 2. Procedimento experimental

### 2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados foram, Al-TUD-1 com razão atômica Si/Al de 4 (Al-TUD-1(4)) e de 21 (Al-TUD-1(21)). A resina de permuta iônica Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (um copolímero macroreticulado de estireno-divinilbenzeno possuindo grupos ácido sulfônico) foi comprada à FlukaChemika. A resina foi moída manualmente usando um almofariz de ágata, e seguidamente passado por peneiro para dar um pó com tamanho de partícula máximo de 106  $\mu\text{m}$ .

#### Síntese do Al-TUD-1(21)

O Al-TUD-1(21), foi preparado como descrito no artigo<sup>62</sup>. A amostra de Al-TUD-1(21) tem uma área superficial específica BET de 757  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e tem uma mediana de largura de poros de 4 nm. Al-TUD-1(21) tem partículas com formas e tamanhos irregulares. Al-TUD-1(21) contém espécies de alumínio em coordenação tetraédrica e octaédrica. Tem propriedades ácidas, sendo a maioria dos centros ácidos do tipo Lewis, e apresenta fraca acidez de Brönsted.

#### Síntese do Al-TUD-1(4)

A síntese do aluminossilicato Al-TUD-1(4) foi introduzida de forma semelhante descrito na literatura<sup>60,64</sup>. Isopropóxido de alumínio (6.12 g, 0.03 mol, Aldrich, > 98%) foi adicionado a uma mistura de etanol absoluto (27.65 g, 0.60 mol, Fisher) e 2-propanol (27.04 g, 0.45 mol, Aldrich, >99.5%), mantido a uma temperatura de 45 °C, seguido da adição de tetraetilortossilicato (TEOS) (24.99 g, 0.12 mol, Aldrich, >99%) e tetraetilenoglicol (29.17 g, 0.15 mol, Aldrich, 99%). A mistura foi agitada durante 1 h. Posteriormente adicionou-se gota a gota água destilada (5.41 g, 0.30) dissolvida em etanol absoluto (27.65 g, 0.60 mol). Após a adição da água destilada a mistura foi agitada durante 30 min, à temperatura ambiente seguido de envelhecimento durante 6 h. O composto resultante foi seco a 70 °C durante 21 h depois 2 h a 98 °C. Procedeu-se ao tratamento hidrotérmico a 160 °C durante 19 h. Finalmente os sólidos foram calcinados durante 4 h a 550 °C (1°C/min) e 10 h a 600 °C (1 °C/min).

O catalisador Al-TUD-1(4) foi tratado com HCl como descrito na referência 64. Adicionou-se Al-TUD-1(4) (1 g) a 1 M de HCl aquoso (10 mL) e esta mistura foi

agitada durante 30 min a 30 °C. O sólido foi separado por centrifugação seguido de lavagem com água destilada até neutralizar o pH, e finalmente seco durante a noite a uma temperatura de 65 °C para se dar Al-TUD-1(4). As escolhas das condições reacionais ótimas (velocidade de agitação: 1000 rpm) foram feitas no sentido de se realizar o processo em regime cinético (e não difusional).

## 2.2 Técnicas de caracterização

Neste trabalho aplicaram-se as seguintes técnicas de caracterização: difração de raio-X de pós, adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, SEM (EDS) e RMN MAS <sup>27</sup>Al de estado sólido. Em anexo encontram-se descritos alguns fundamentos das técnicas aplicadas.

Padrões de difração de raio-X em pó foram medidos num difractómetro PANalyticalX'Pert MPD a 45 kV e 40 mA com um passo de 0,04° e tempo por passo de 6 s, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.1541 nm). As isotérmicas de equilíbrio de adsorção de nitrogénio foram medidas a -196 °C com um Micromeritics Gemini 2380. Antes das medições, as amostras foram desgaseificadas a 250 °C, com vácuo durante a noite. Os espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al foram registrados em 104.26 MHz com um espectrómetro Bruker Avance 400 (9.4 T), usando um tempo de contato de 0.6  $\mu$ s, intervalos de tempo de 0.8 s entre cada ciclo, e uma velocidade de rotação de 15 kHz. Os desvios químicos são expressos em valores de  $\delta$  (ppm) relativamente ao Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. Imagens de microscopia de varrimento de eletrões (SEM), foram registados num microscópio Hitachi SU-70 FC a operar a 15 kV acoplado com uma energia dispersiva de raios-X espectroscopia sistema Bruker QUANTAX 400.

As medidas das propriedades ácidas do Al-TUD-1(4), foram realizadas pelo grupo da professora Filipa Figueiredo (Instituto Superior Técnico), em colaboração com o Doutor Auguste Fernandes.

As propriedades ácidas de Al-TUD-1(4) foram medidas com o instrumento Nexus-Thermo Nicolet FTIR (64 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>), equipado com uma célula especial, usando discos auto-suportados (5-10 mg cm<sup>-2</sup>) e piridina como molécula de base de sonda. Após o pré-tratamento da amostra piridina a 450 °C durante 3 h (10<sup>-6</sup> mbar), a amostra (99.99%) foi posta em contacto com a piridina a 150 °C durante 10 min e, em seguida, tratada a 150 e 350 °C (30 min), sob vácuo (10<sup>-6</sup> mbar). As bandas de IR a ca. 1540 e 1455 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas com piridina adsorvida em centros ácidos de Brönsted e de Lewis, respectivamente, permitindo a quantificação destes.<sup>65</sup>

### 2.3 Testes catalíticos

As experiências catalíticas foram realizadas em micro reatores tubulares de vidro com fundo em forma de pera e equipados com uma válvula em PTFE, e uma barra de agitação magnética revestida em PTFE.

Num procedimento típico, adicionaram-se 0.3 M de álcool furfurílico (AF, Aldrich, 99%), catalisador em pó ( $10 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) e 1 mL de álcool (etanol (Riedel-de Haën, 99.8%) ou 1-butanol (Alfa Aesar, 99.4%)) ao reator. Foram realizadas experiências individuais para um determinado tempo de reação e os resultados apresentados são a média de pelo menos duas experiências. Os reatores foram colocados num banho de óleo pré-aquecido a 110 ou 140 °C, colocado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética (velocidade de agitação = 1000 rpm). O tempo zero foi considerado como o instante em que o reator foi imerso no banho de óleo. Terminado o tempo de reação definido, removeu-se o micro reator do banho de óleo, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, transferiu-se a mistura reacional para um porta amostras e separou-se o catalisador por centrifugação.

As evoluções das reações catalíticas foram monitorizadas por cromatografia de gás (GC). Na análise GC utilizou-se um equipamento Varian 3800, equipado com uma coluna capilar (Chrompack, CP-SIL 5CB, 50 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ ) e um detetor de ionização de chama (FID), utilizando  $\text{H}_2$  como gás de arrasto. Amostras autênticas de AF, LE e levulinato de butilo (LB) foram utilizadas para obter curvas de calibração.

A conversão ( $X_{\text{Sub}}$ , %) do substrato (AF) no tempo de reação  $t$  foi calculada utilizando a equação:

$$X_{\text{Sub}} = \frac{[(\text{concentração inicial de AF}) - (\text{concentração de AF no tempo } t)]}{(\text{concentração inicial de AF})} \times 100$$

O rendimento do produto (Pro) ( $Y_{\text{Pro}}$ , %) no tempo de reação  $t$  foi calculado utilizando a equação:

$$Y_{\text{Pro}} = \frac{(\text{concentração de Pro no tempo } t)}{(\text{concentração inicial de AF})} \times 100 \quad (\%)$$

## 2.4 Identificação dos produtos reacionais por GC×GC-ToFMS

A identificação dos produtos da reação foi realizada por GC×GC-ToFMS (Cromatografia bidimensional abrangente combinada com a espectrometria de massa por tempo de voo), em colaboração com a Doutora Patrícia Neves (CICECO, UA) e a Doutora Sílvia Rocha (QOPNA, UA).

A fase líquida da mistura de reação (após a separação da fase sólida por centrifugação e filtração com uma membrana de PTFE de 0,2 µm) foi analisada por GC×GC-ToFMS. A abertura do injetor (250 °C) funcionou em modo *splitless* vidrocâm 0.75 mm diâmetro interno I.D.; injeções de 30 s. O sistema LECO Pegasus 4D (LECO, St. Joseph, MI, USA) GC×GC-TOFMS consiste num cromatograma de gás, com um modulador duplo criogénico (Zoex) e um forno secundário. O detetor foi um espectrómetro de massa TOF de alta velocidade. Um par de colunas não-polar/polar foi usado: uma coluna HP-5 (30 m × 0.32 mm I.D., 0.25 µm de espessura de filme, J & W Scientific Inc., Folsom, CA, EUA) foi utilizada como coluna de primeira dimensão e uma DB-FFAP (0.79 m × 0.25 mm I.D., 0,25 mm de espessura de filme, J & W Scientific Inc., Folsom, CA, EUA) foi utilizada como uma coluna de segunda dimensão. O gás de arrasto foi hélio com um caudal de 2.0 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno principal foi programada de 35 °C a 50 °C (0.2 min) a uma velocidade de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>, depois a 220 °C (14 min) a uma velocidade de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno secundário foi programada de 50 °C a 65 °C (0.2 min) a uma velocidade de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>, depois a 235 °C (14 min) a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura da linha de transferência do MS e a temperatura de fonte MS era 250 °C. O tempo de modulação foi de 5 s, e a temperatura do modulador foi mantida a 20 °C (acima da do forno principal). O ToFMS foi operado a uma frequência de aquisição de 100 espectros s<sup>-1</sup>. O espectrómetro de massa foi operado em modo EI a 70 eV utilizando uma gama de  $m/z$  33-500 e o detetor de tensão era 1626 V. Cromatogramas de iões total (TIC) foram processados utilizando o software de processamento de dados automático ChromaTOF (LECO) com uma razão sinal-ruído de 100. Foram utilizados duas bases de dados comerciais (Wiley 275 e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (NIST) V. 2.0 - Mainlib e Replib). A maioria (87% para o sistemas catalítico do AF) dos compostos identificados mostraram resultados de similaridade espectral de massa > 850. Por outro lado, recorreu-se aos

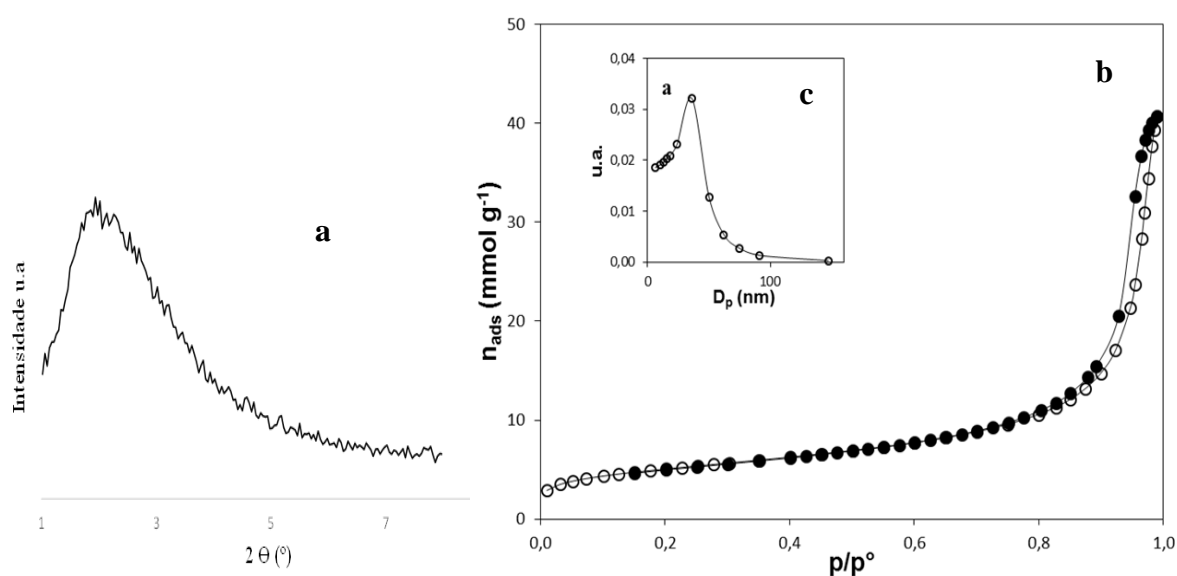
índices de retenção (IR), que foram determinados de acordo com a equação IR de Van den Dool e Kratz.<sup>66</sup> Para a determinação do IR, foi usado uma mistura de n-alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, e como alguns compostos voláteis foram eluídos antes de C<sub>8</sub>, o solvente n-hexano foi utilizado como padrão C<sub>6</sub>. Os valores do IR calculados experimentalmente foram comparados, quando disponível, com os valores da literatura para colunas cromatográficas semelhantes, utilizadas na primeira dimensão.



### 3. Resultados e discussão

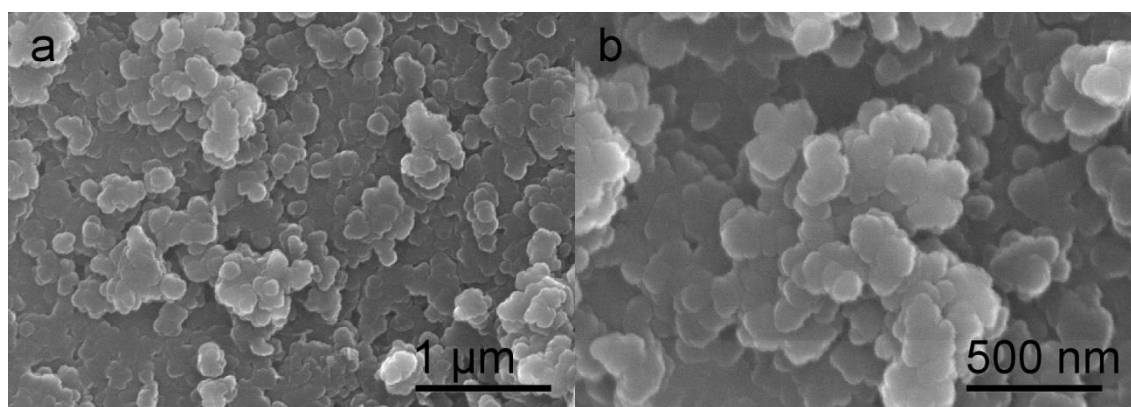
#### 3.1 Caracterização dos catalisadores

O catalisador Al-TUD-1 com Si/Al=21 foi caracterizado anteriormente por Lima et al. e alguns resultados encontram-se resumidos na Tabela 2.<sup>62</sup> O DRX de pós do Al-TUD-1(4) apresenta um único pico a baixos ângulos, muito largo centrado a ca.  $2^\circ 2\theta$  (Figura 9a), indicando que a estrutura mesoporosa do material é pouco ordenada. Não foram encontrados picos a ângulos maiores que sugerissem a presença de fases cristalinas de alumina ou sílica. As imagens de SEM do Al-TUD-1(4) mostram partículas de formas e tamanhos irregulares (Figura 10). A razão molar de Si/Al da amostra foi determinada por EDS (Tabela 2) e está de acordo com a razão de Si/Al de 4 que foi utilizado na mistura de síntese.



**Figura 9-** a) DRX de pós a baixos ângulos, b) Isotérmica de equilíbrio de adsorção-desorção de azoto a  $-196^\circ C$  do Al-TUD-1(4) e c) distribuição da largura dos poros.

A Figura 9b mostra a isotérmica de equilíbrio de adsorção-desorção de azoto do Al-TUD-1(4), com histerese a altas pressões relativas ( $p/p^\circ > 0.85$ ), indicando que o material tem mesoporos largos, estando em concordância com os resultados previamente publicados para Al-TUD-1 com Si/Al = 4, para o qual foi reportada uma dimensão média do poro de 15 nm.<sup>60,64</sup> A área da superfície específica BET deste exemplo é de 417 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabela 2), que é ligeiramente menor do que o valor indicado na literatura para este material.<sup>64</sup> Por outro lado, a distribuição larga de poros do material é larga, com um máximo a 36 nm. O catalisador Al-TUD-1 com Si/Al = 4 (Al-TUD-1(4)) tem menor  $S_{\text{BET}}$  e mesoporos maiores do que o material com Si/Al = 21 (Al-TUD-1(21)) (Tabela 2).

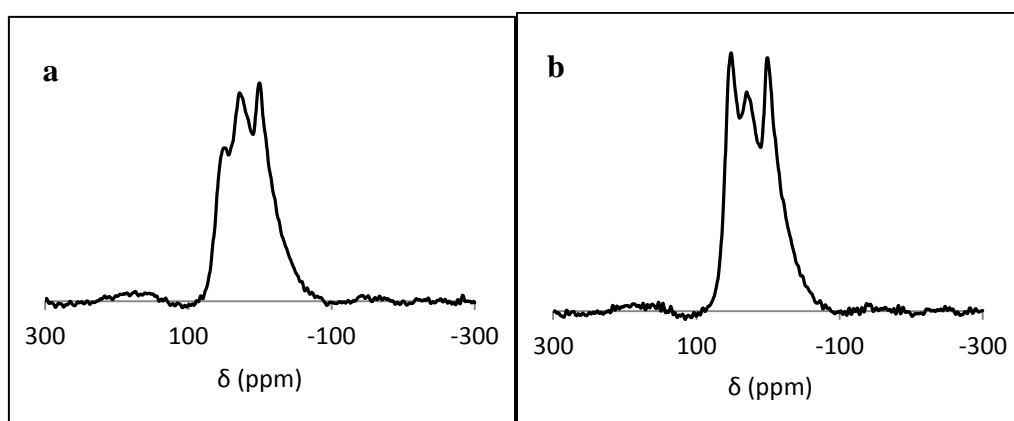


**Figura 10-** Imagens de SEM do catalisador Al-TUD-1(4).

A natureza das espécies de alumínio em Al-TUD-1(4) foi investigada por espectroscopia de RMN MAS <sup>27</sup>Al (Figura 11a). O espectro apresenta três picos distintos entre 0 e 52 ppm, de forma semelhante ao espectro referido na referência 64. O pico a ca. 52 ppm corresponde ao alumínio em coordenação tetraédrica, que foi incorporado na matriz de sílica e é responsável pela acidez de Brönsted. Os picos mais significativos entre 28 e 0 ppm são atribuídos a espécies de alumínio com coordenação penta e octaédrica.<sup>58,60,64,67</sup>

A quantidade total de centros ácidos (Lewis mais Brönsted) são similares para os dois catalisadores Al-TUD-1, com a principal diferença que o catalisador Al-TUD-1(4) tem a razão L/B mais alta, menor acidez e densidade dos centros ácidos mais altos (Tabela 2). Estes resultados são consistentes com os discutidos acima para o RMN MAS <sup>27</sup>Al que indica a presença de acidez de Lewis e Brönsted.

Uma vez que o material possui uma proporção relativamente baixa de espécies de alumínio em coordenação tetraédrica, o material de Al-TUD-1(4) foi submetido a um tratamento ácido com 1M de HCl, que visa retirar algumas espécies de alumínio em coordenação penta e octaédrica, conforme descrito na referência 64. O espectro de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  medido após tratamento de HCl (Figura 11b) mostra que a quantidade relativa de alumínio com coordenação tetraédrica aumenta, mas continuou-se a verificar uma quantidade relativamente grande de espécies de alumínio em coordenação penta e octaédrica no material.



**Figura 11-** Espectro de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de Al-TUD-1(4) a) antes e b) depois do tratamento com HCl.

**Tabela 2-** Propriedades químicas e texturais dos catalisadores.

Amostra <sup>a</sup>	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ <sup>b</sup> (nm)	B+Les <sup>c</sup> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Les/B <sup>c</sup>	Les <sub>350</sub> /Les <sub>150</sub> <sup>d</sup>	B <sub>350</sub> /B <sub>150</sub> <sup>d</sup>
Al-TUD-1(21) <sup>e</sup>	757	4	197	2.3	0.6	<0.05
Al-TUD-1(4)	417	36	190	3.0	0.5	<0.01

<sup>a</sup>Razão atômica de Si/Al estimada por EDS; <sup>b</sup>Máximo da curva de distribuição de largura de mesoporos calculada a partir da curva de adsorção de azoto. <sup>c</sup>Quantidade de centros ácidos de Brönsted (B) e de Lewis (Les), baseados no FT-IR, com adsorção de piridina como base de sonda (adsorção à temperatura de 150 °C). <sup>d</sup>Les<sub>350</sub>/Les<sub>150</sub> e B<sub>350</sub>/B<sub>150</sub> são as razões molares dos centros ácidos correspondentes, baseados na quantidade de piridina adsorvida após desgaseificação a 350 e 150 °C. <sup>e</sup>Retirado da referência 62.

### 3.2 Desempenho catalítico do Al-TUD-1 para a reação do álcool furfurílico em levulinatos de alquilo

Dado o bom desempenho do Al-TUD-1(21), este catalisador foi investigado para a reação do AF com 1-butanol a 140 °C (Figura 12). A reação estava completa dentro dos primeiros 30 min. O principal produto da reação identificado por GCxGC-ToFMS foi o levulinato de butilo (LB), que foi formado em quantidades crescentes, atingindo um rendimento máximo de 60% após 24 h de reação (Figura 12). Estes resultados sugerem que o primeiro passo de conversão do AF é mais rápido do que, pelo menos, um dos passos elementares consecutivos que levam à formação do LB. Características cinéticas semelhantes encontram-se descritas na literatura para ácido 4-(3-metil-imidazolio)-1-butanossulfônico fosfotungstato ([MIMBS]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) como catalisador testado na mesma reação, a 110 °C.<sup>40</sup> Inicialmente, observou-se a formação rápida de 2-butoximetilfurano (BMF) (rendimento de 24% a 30 min de reação), e, posteriormente, foi consumido com a formação concomitante de LB. Estas características cinéticas são consistentes com o facto de o BMF ser um intermediário da conversão do AF para LB.<sup>40</sup> Sem a adição de um catalisador, estes produtos não foram formados em quantidades significativas. A análise GCxGC-ToFMS da mistura da reação catalítica às 24 h, indicou a formação de um outro intermediário. Este produto tem uma estrutura química semelhante à 5,5-dietoxy-2-pentanona formada quando o etanol é usado em vez de 1-butanol na reação do AF.<sup>62</sup>

Uma comparação do tipo de álcool alifático utilizado como reagente para a reação do AF, indicou o consumo muito rápido do substrato para o 1-butanol e etanol (100% de conversão em 30 minutos). Inicialmente (até 1 h de reação do AF), obteve-se um maior rendimento de LB do que de LE; contudo, o rendimento máximo de LB atingido foi menor do que o de LE (Figura 12).<sup>62</sup> Os dois levulinatos de alquilo são relativamente estáveis nas condições reacionais utilizadas; quando estes foram utilizados como substratos em vez do AF, a conversão às 24 h foi de 3% para ambos. O sistema AF/1-butanol parece ser menos seletivo (discutido adiante) do que o AF/etanol (Figura 12a).<sup>62</sup> Para cada um dos sistemas de AF/álcool, as curvas do rendimento dos levulinatos de alquilo em função do tempo, atingiram um patamar sugerindo que o catalisador foi desativado (Figura 12, e resultados em<sup>62</sup>). O catalisador inicialmente branco tornou-se castanho, este fenómeno é provavelmente devido à formação de coque; no entanto, este

tipo de catalisador pode ser regenerado por tratamento térmico e reutilizado eficientemente.<sup>62,68</sup>

Vários subprodutos foram detetados por análise de GC×GC-ToFMS (em colaboração com a Doutora Patrícia Neves (CICECO) e Sílvia Rocha (QOPNA)) para o sistema de reação de AF/1-butanol após 24 h (Tabela 5). Quando se compara os cromatogramas para os sistemas AF/etanol<sup>62</sup> e AF/1-butanol após 24 h de reação (quando os rendimentos máximos de levulinato de alquilo foram atingidos, e a conversão era 100%), parece que mais produtos são formados no primeiro caso (Figura 12). Alguns dos subprodutos identificados (indicado por \* na Tabela 5) são comuns aos dois sistemas de reação de AF/álcool, o que sugere que os respetivos mecanismos de reação envolvem vias e intermediários idênticos (resultados para Al-TUD-1(21)/AF/etanol na referência 62). Os produtos de reação para o sistema AF/1-butanol incluem compostos cíclicos e alifáticos lineares (por exemplo, 2-ciclopenten-1-ona, 4-ciclopentano-1,3-diona), aromáticos C6 (por exemplo, benzofuranos), e outros compostos (por exemplo, furilo 1-(2-furil)-butan-3-ona). Os produtos, tais como 2,2'-metilenobis(furano), 2-(2-furanilmetil)-5-metilfurano, 2,2'-metileno-bis(5-metilfurano), 2,5-bis-(2-furanilmetil)furano e 2,2'-(2-furilmetileno)-bis-(5-metilfurano) foram identificados, o que pode resultar da auto-condensação do AF. Estes tipos de produtos podem levar à formação de coque e consequente desativação do catalisador. Subprodutos de ésteres de butilo, tais como o butil-2-furoato, foram identificados. Por outro lado, vários subprodutos foram identificados para a reação de 1-butanol, sem AF, na presença de Al-TUD-1(21), a 140 °C, que também foram detetados para a reação catalítica do sistema AF/1-butanol: por exemplo, éteres (dibutílico (DBE), dibutoxialcanos), e ésteres (ácido acético, éster butílico, butanoato de butilo). Assim, verificou-se o consumo "não produtivo" do 1-butanol através de reações que envolvem apenas este reagente álcool e através de reações secundárias do AF para dar ésteres e éteres como subprodutos. Estes resultados podem explicar em parte os rendimentos relativamente baixos do levulinato de alquilo alcançados pelo sistema AF/1-butanol. Por outro lado, as moléculas do (sub)produto tendem a ser mais volumosas no caso do sistema de 1-butanol do que o etanol, o que pode levar a efeitos estereoquímicos e de desativação do catalisador mais importantes, que conduzem a um máximo de rendimento do levulinato de alquilo que é inferior no caso do sistema AF/1-butanol.

Diminuindo a temperatura de reação de 140 para 110 °C para o sistema AF/1-butanol conduziu a taxas de conversão de reação semelhantes (AF conversão 100% em

30 min), e os rendimentos de LB atingidos num tempo de reação semelhante, foram menores (Figura 13). No entanto, os rendimentos de LB atingem valores semelhantes às 48 h para a gama de temperaturas estudadas na reação (60-62% de rendimento). O patamar observado para tempos de reação superiores a 24 h a 140 °C, não foi observado a 110 °C, sugerindo que a desativação do catalisador é mais lento a temperatura de reação mais baixa (Figura 12). O patamar para tempos de reação superiores a 24 h também foi observado para os sistemas de AF/etanol, a 140 °C, acima discutido.

O desempenho catalítico de Al-TUD-1(21) é comparado com o de Al-TUD-1(4) para os sistemas AF/1-butanol e AF/etanol, a 140 °C. Para sistemas de AF/álcool, foram obtidas elevadas velocidades de reação e rendimentos de levulinatos de alquilo. No caso o do catalisador Al-TUD-1(21) os rendimentos de levulinatos de alquilo foram maiores do que no caso do Al-TUD-1(4), com diferenças mais acentuadas observadas para o sistema de etanol. Estes resultados podem ser em parte devido às propriedades ácidas do Al-TUD-1(21) serem mais adequadas que as de Al-TUD-1(4) para esta reação.

Os rendimentos dos levulinatos de alquilo foram comparados até às 24 h de reação. Foram obtidos rendimentos mais elevados de LE no caso do Al-TUD-1(21), em comparação com o Al-TUD-1(4) (tabela3). Estes resultados podem ser, pelo menos em parte, devido à menor razão de Les/B e uma acidez ligeiramente mais forte do Al-TUD-1(21) em comparação com Al-TUD-1(4). Por outro lado o catalisador Al-TUD-1(4)-ta (tratado com ácido), permitiu obter maiores rendimentos em EMF do que o catalisador Al-TUD-1(4). Estes resultados podem ser devido à acidez relativamente fraca de Al-TUD-1(4)-ta. Estudos publicados para a maioria dos catalisadores inorgânicos estudados anteriormente, referem uma maior seletividade de aldeídos furânicos do que LE. De acordo com Lanzafame e colaboradores<sup>69</sup>, os centros ácidos fortes tendem a favorecer a formação de LE, a partir do HMF (aldeído furânico).

Possivelmente, para o sistema de AF/etanol a acidez e força de Brönsted são relativamente importantes (a razão Les/B é menor para Al-TUD-1(21)). Um pouco consistente com esta hipótese é o facto da acidez de Brönsted ser forte para o catalisador Amberlyst<sup>TM</sup>-15, o que levou a rendimentos mais elevados de LE do que LB (discutido a seguir). Em termos de rendimento de EMF, um dos melhores resultados foi observado no caso do Al-TUD-1(4); 60% de rendimento, a 100% de conversão e 1 h de reação, 140 °C (Figura 12a). Além das propriedades ácidas, as propriedades texturais podem desempenhar um papel; poros mais largos podem ser favoráveis no caso da reação do

AF com moléculas mais volumosas de álcool alifático. Assim, diferenças de propriedades ácidas e texturais podem explicar as menores diferenças de rendimentos de LE e LB no caso de Al-TUD-1(4) (possuindo poros consideravelmente mais largos), em comparação com as observadas para Al-TUD-1(21).

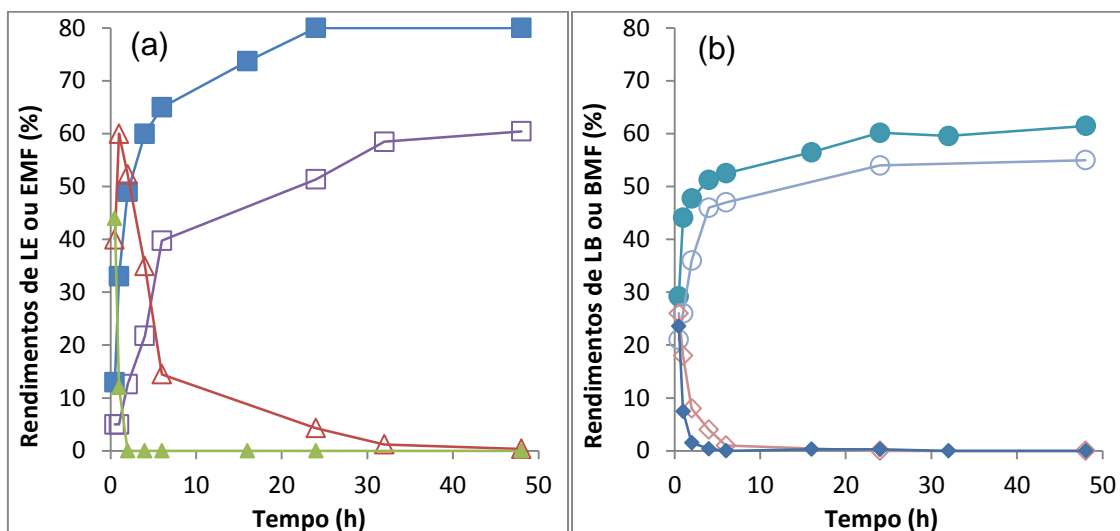
Ao comparar os resultados para cada um dos catalisadores de Al-TUD-1 testados nos dois sistemas de AF/álcool, tendências opostas foram observadas em termos rendimentos de levulinatos de alquilo alcançados; conversão era sempre superior a 95% (Figura 12a, 80% de rendimento LE para Al-TUD-1(21)/AF/etanol<sup>62</sup>). Em contraste, com Al-TUD-1(21) (discutido acima), Al-TUD-1(4) conduziu a rendimentos mais elevados de LB e de LE até 6 h de reação (Figura 12). Estes resultados sugerem que, para o sistema AF/1-butanol é obtido um melhor compromisso entre as propriedades texturais e ácidas no caso do Al-TUD-1(4) (possui poros mais largos que Al-TUD-1(21)).

**Tabela 3-** Produção do LE a partir da reação do AF com etanol na presença de Al-TUD-1.

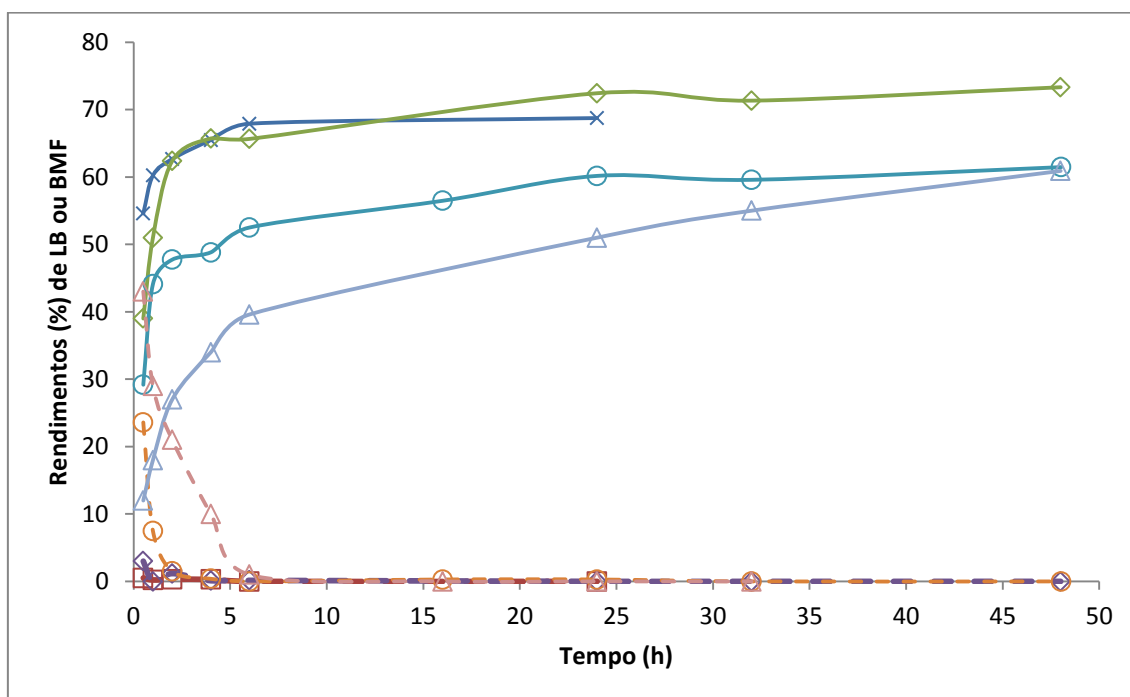
Catalisador	Conversão a 30 min/24 h/48 h (%)	Rendimentos dos bio-ésteres a 30 min/24 h/48 h (%)	
		EMF	LE
Al-TUD-1(21) <sup>b</sup>	100/100/100	44/0/0	13/80/80
Al-TUD-1(4)	95/100/100	40/4/0	5/51/60
Al-TUD-1(4)-ta	97/100/100	52/19/2	5/36/59

<sup>a</sup>Condições reacionais: [AF]<sub>0</sub>=0.3 M; quantidade de catalisador de 10 g<sub>cat</sub>.dm<sup>-3</sup>, 140 °C.

<sup>b</sup>Retirado da referência 68.



**Figura 12-** Rendimentos de EMF ( $\Delta$ ) e LE ( $\square$ ), ou BMF ( $\diamond$ ) e LB ( $\circ$ ), em função do tempo de reação de AF com etanol (a) ou 1-butanol (b), respectivamente, na presença de Al-TUD-1(21) (símbolos a cheio) e Al-TUD-1(4) (símbolos abertos), a 140 °C. Condições de reação:  $[AF]_0 = 0.3$  M em reagente (álcool), quantidade de catalisador de  $10 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 140 °C. A conversão de AF era sempre  $\geq 95\%$ . Os resultados para o sistema Al-TUD-1(21)/etanol foram retirados da referência 62. As linhas são um guia para os olhos.



**Figura 13-** Rendimentos de BMF (linhas a tracejado) e LB (linhas contínuas) em função do tempo de reação de AF com 1-butanol, respectivamente, na presença de Al-TUD-1(21) (110 °C - ( $\Delta$ ) e 140 °C - ( $\circ$ )), ou Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (110 °C - ( $\diamond$ ) e 140 °C - ( $\times$ )). Condições da reação:  $[AF]_0 = 0.3$  M em 1-butanol, quantidade de catalisador de  $10 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{dm}^{-3}$ . A conversão de AF era sempre 100%. As linhas são um guia para os olhos.



**Tabela 4-** Desempenho catalítico do Al-TUD-1(21) versus Amberlyst<sup>TM</sup>-15 para a reação de AF com 1-butanol.<sup>a</sup>

Catalisador	Temperatura da reação (°C)	Rendimentos dos bio-ésteres (%)	
		LB	BMF
Al-TUD-1(21)	110	51	0
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	110	72	0
Al-TUD-1(21)	140	60	0
Amberlyst <sup>TM</sup> -15	140	68	0

<sup>a</sup>Condições reacionais: [AF]<sub>0</sub>=0.3 M; quantidade de catalisador de 10 g<sub>cat</sub>.dm<sup>-3</sup>; tempo de reação =24 h; a conversão de AF foi sempre de 100%.

**Tabela 5-** Produtos detetados por GCxGC-ToFMS para a reação de AF com 1-butanol na presença de Al-TUD-1(21) a 140 °C.<sup>a</sup>

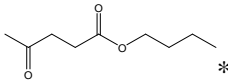
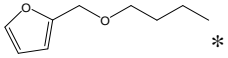
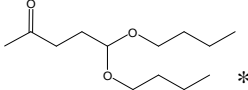
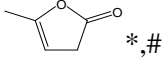
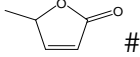
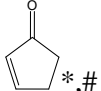
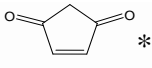
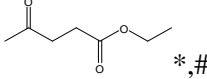
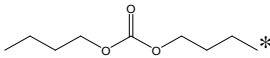
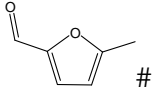
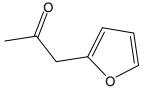
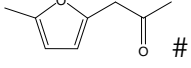
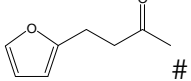
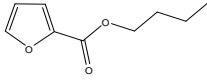
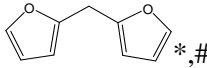
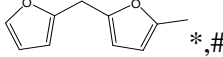
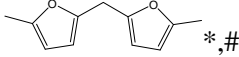
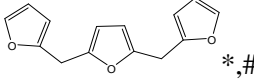
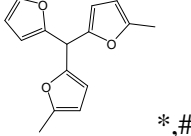
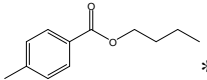
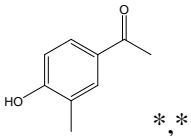
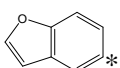
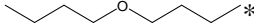
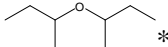
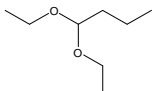
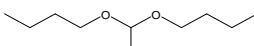
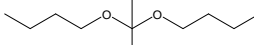
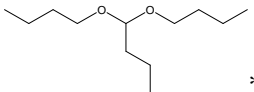
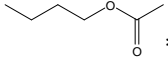
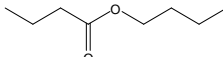
Produto da reação <sup>b</sup>		Sim. <sup>c</sup>	IR <sup>d</sup>	IR [Ref.] <sup>e</sup>
Estrutura molecular	Nome do composto			
<i>Produto principal</i>				
	Levulinato de butilo	921	1251	1257 <sup>[68]</sup>
<i>Intermediário</i>				
	2-(butoximetil)furano	- <sup>f</sup>	1091	-
<i>Sub-produtos</i>				
	5,5-dibutoxi-2-pentanona	- <sup>f</sup>	1776	-
	α-angelica lactona	952	895	879 <sup>[68]</sup>
	β-angelica lactona	954	960	950 <sup>[68]</sup>
	2-cyclopenten-1-ona	922	871	850 <sup>[68]</sup>

Tabela 5 (Continuação)

	4-ciclopenten-1,3-diona	856	920	903 <sup>[68]</sup>
	Ácido pentanoíco , 4-oxo, éster de etílico	969	1068	1073 <sup>[68]</sup>
	Ácido carbónico, éster di-butílico	886	1176	-
	5-metil furfural	941	980	972 <sup>[68]</sup>
	1-(2-furil)-2-propanona	901	970	954 <sup>[70]</sup>
	1-(5-metil-2-furil)-2-propanona	863	1051	10561 <sup>[68]</sup>
	1-(2-furil)-butan-3-ona	863	1077	1083 <sup>[68]</sup>
	2-butil-furoato	884	1248	-
	2,2'-metilenebis(furan)	817	1084	1089 <sup>[68]</sup>
	2-(2-furanilmetil)-5-metilfurano	939	1179	1182 <sup>[68]</sup>
	2,2'-metilenebis(5-metilfuran)	940	1277	1277 <sup>[68]</sup>
	2,5-bis(2-furanilmetil)furano	922	1650	1653 <sup>[68]</sup>
	2,2'-(2-furilmetileno)bis(5-metilfurano)	855	1627	1631 <sup>[68]</sup>
	acido o-toluico, éster 2-butilo	890	1449	-
	4-hidroxi-3-metilacetofenona	922	1311	1308 <sup>[68]</sup>
	benzofurano	931	1001	1006 <sup>[71]</sup>

*Produtos formados a partir do 1-butanol*

Tabela 5 (Fim)

	Éter dibutílico	918	882	888 <sup>[72]</sup>
	Éter di- <i>sec</i> -butil	941	860	-
	1,1-dietoxibutano	879	925	929 <sup>[73]</sup>
	1,1-dibutoxietano	922	1098	-
	2,2-dibutoxipropano	829	1127	-
	1,1-dibutoxibutano	803	1259	1229 <sup>[72]</sup>
	Ácido acético, éster de butilo	956	847	830 <sup>[74]</sup>
	Ácido butanóico éster de butilo	958	1005	1002 <sup>[75]</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais:  $[AF]_0 = 0.3$  M em butanol, carga de catalisador de  $10 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{dm}^{-3}$ , tempo de reação=24h a  $140^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Os símbolos # e \* indicam que o mesmo produto foi também detetado para o sistema catalítico Al-TUD-1(21)/AF/etanol a  $140^\circ\text{C}$  às 24 h<sup>62</sup> e também para o sistema Amberlyst<sup>TM</sup>-15/AF/1-butanol às 4h a  $140^\circ\text{C}$ , respetivamente. <sup>c</sup>Similaridade dos espectros de massa (entre o analisado e o da base de dados). <sup>d</sup>Índice de retenção (IR), obtido através do cromatograma. <sup>e</sup>Índice de retenção descrito na literatura para GC de uma dimensão, com uma coluna de GC com 5% de fenil-metilpolisiloxano ou equivalente. <sup>f</sup>O espectro de massa não se encontrava disponível na base de dados do software.

### 3.3 Comparação dos desempenhos catalíticos do Al-TUD-1 e Amberlyst<sup>TM</sup>-15

Para fins comparativos, a reação de AF com 1-butanol foi realizada na presença de Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (Figura 13, Tabela 4). Este é o primeiro estudo de Amberlyst<sup>TM</sup>-15 testado como catalisador para o sistema de reação AF/1-butanol. A conversão com Amberlyst<sup>TM</sup>-15 atingiu os 100% em 30 min, semelhante ao observado para Al-TUD-1 (discutido acima). O catalisador Amberlyst<sup>TM</sup>-15 possui uma quantidade considerável de grupos ácidos (centros ácidos de Brönsted:  $4600 \mu\text{mol}_{\text{H}^+}.\text{g}^{-1}$ ), em comparação com a Al-TUD-1.<sup>61</sup> Isto pode explicar os maiores rendimentos de LB obtidos para Amberlyst<sup>TM</sup>-15 em comparação com Al-TUD-1(21) na gama de temperaturas de 110-

140 °C (Figura 13), e em comparação com Al-TUD-1(4) a 140 °C. Vários produtos que foram identificados para o sistema Al-TUD-1(21)/AF/1-butanol, (discutido acima) também foram formados quando Amberlyst<sup>TM</sup>-15 foi utilizado como catalisador (Tabela 4), sugerindo que os mecanismos globais de reação são semelhantes para os dois tipos de catalisadores. Por outro lado, a resina Amberlyst<sup>TM</sup>-15 levou à formação de quantidades elevadas de éter dibutílico (DBE), um produto de composição de 1-butanol, em comparação com Al-TUD-1(21). A razão molar DBE/AF<sub>0</sub> (com AF<sub>0</sub> correspondente à quantidade inicial de moles de AF) foi de 1.2 e 0.01 para Amberlyst<sup>TM</sup>-15 e Al-TUD-1(21) a 24 h/140 °C, respectivamente. Foram observadas tendências semelhantes a 110 °C; nenhuma quantidade significativa de DBE foi formada para Al-TUD-1(21) às 24 h, enquanto que para a resina Amberlyst<sup>TM</sup>-15, a razão molar DBE/AF<sub>0</sub> foi de 0.1.

Para Amberlyst<sup>TM</sup>-15, e com uma gama de temperaturas de reação 110-140 °C, as curvas de rendimento de LB versus tempo de reação atingiu um patamar, sem dar um rendimento quantitativo de LB, sugerindo a desativação do catalisador. Encontra-se descrito na literatura o desempenho catalítico do Amberlyst<sup>TM</sup>-15 no sistema AF/etanol, em condições reacionais semelhantes às utilizadas no presente trabalho; ocorreu lixiviação de espécies ativas e formação de coque.<sup>62</sup> Quanto a este último tipo de desativação catalítica, é de realçar que os tratamentos térmicos ou químicos para a eliminação de matéria orgânica formada durante a reação catalítica, podem levar à degradação do catalisador Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (orgânico).<sup>48,62</sup>

#### 4. Sinopse global e perspectivas de trabalho futuro

A necessidade de promover mais ativamente o uso de energias renováveis tem sido crescente, sendo um dos principais interesses a conversão da biomassa vegetal em produtos químicos e biocombustíveis. Um dos fatores maiores impulsionadores para o uso de combustíveis alternativos é o contributo elevado dos combustíveis fósseis para o aquecimento global quando comparado com os biocombustíveis. Com a utilização dos biocombustíveis que são produzidos a partir da biomassa, a combustão destes é considerada neutra no que respeita à libertação de dióxido de carbono; isto assenta no pressuposto de que a quantidade deste gás de que é libertada, durante a combustão, é igual à captada (da atmosfera) pelas plantas durante a fotossíntese e no crescimento das culturas. Existe uma intensa atividade de investigação científica com vista à comercialização de tecnologias de produção de biocombustíveis a partir de matéria lenhocelulósica. A principal componente da biomassa vegetal são os carboidratos. Uma das vias interessantes para a valorização química da biomassa é a conversão de carboidratos em aldeídos furânicos.

Os ésteres do ácido levulínico (ESL) podem ser formados a partir de uma série de reações de sacarídeos com álcoois através de duas possíveis vias, que por uma questão de simplificação designam-se no presente trabalho como a via das pentoses e a das hexoses. Em condições ácidas, as hexoses podem ser convertidas em ESL através de uma série de reações químicas. Por outro lado, a via das pentoses envolve a formação do furfural (FUR) e a hidrogenação deste em álcool furfurílico (AF). A reação do AF com um álcool na presença de um catalisador ácido dá o correspondente ESL. Os catalisadores mais utilizados neste tipo de processos (ex.: para a produção industrial do FUR) são os homogéneos, principalmente o ácido sulfúrico. No entanto este tipo de catalisador é tóxico, corrosivo e de difícil manuseamento, assim como difícil de recuperar e separar da mistura reacional.

Os ESL têm um grupo cetona e um grupo éster, o que os torna bastante versáteis para a síntese de vários químicos e fármacos. O ESL é um potencial aditivo para combustíveis (que permitem diminuir as emissões de partículas). Estão em curso trabalhos de investigação no sentido de desenvolver processos catalíticos à base de catalisadores heterogéneos, com bons desempenhos catalíticos, (em termos de atividade, seletividade e estabilidade). Uma revisão bibliográfica sobre este tópico encontra-se descrita na secção 1.

No presente trabalho estudou-se a reação do álcool furfurílico (AF) em levulinatos de alquilo, realizado em reator descontínuo a operar em condições isotérmicas., utilizando um excesso do reagente álcool alifático (servindo também de solvente), a 110-140 °C (Capítulo 2). As reações catalíticas foram seguidas por cromatografia de gás (GC) e os produtos reacionais foram identificados por GCxGC-ToFMS. Esta reação é acelerada na presença de catalisadores ácidos. Os catalisadores heterogêneos são mais atrativos que os homogêneos no que respeita, por exemplo, a separação dos produtos e do catalisador que torna-se mais fácil. Por outro lado, os catalisadores inorgânicos são geralmente mais estáveis termicamente que os catalisadores orgânicos ou contendo componentes orgânicos. As limitações difusionais internas podem ser evitadas através do uso de materiais mesoporosos em alternativa a materiais microporosos como os zeólitos. Considerando estes fatores, foi preparado um catalisador inorgânico mesoporoso contendo centros ácidos, nomeadamente, um aluminossilicato do tipo Al-TUD-1 com uma razão molar Si/Al=4 (Al-TUD-1(4)). A síntese deste material é considerada “amiga do ambiente” uma vez que, em contraste com as de muitos outros materiais mesoporosos com elevadas áreas específicas, esta síntese não envolve o uso de agentes estruturantes tensoativos com elevado impacto ambiental, e a sua utilização é prejudicial para o meio ambiente, sendo estes produtos não biodegradáveis. De referir que estes tipos de aluminossilicatos mesoporosos são bastante promissores apresentando boa estabilidade catalítica em condições hidrotérmicas<sup>55</sup> e as suas propriedades ácidas e texturais podem ser modificadas com vista a otimizar os rendimentos em levulinatos de alquilo. Neste sentido, a razão de Si/Al do Al-TUD-1 pode influenciar significativamente o desempenho catalítico. O Al-TUD-1(4) preparado (síntese descrita na secção 2 ) foi caracterizado por técnicas de DRX de pós, adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, RMN MAS <sup>27</sup>Al, FTIR (com adsorção da piridina), e SEM (EDS) (secção 3). O desempenho catalítico do Al-TUD-1(4) foi comparado com o de Al-TUD-1 com razão de Si/Al=21 (Al-TUD-1(21)) na reação AF com diferentes álcoois alifáticos (etanol, 1-butanol) para dar levulinatos de alquilo, nomeadamente levulinato de etilo (LE) e levulinato de butilo (LB). Para efeitos comparativos foram realizados testes catalíticos utilizando uma resina de permuta iónicos como catalisador ácido, nomeadamente Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (comercial), em condições reacionais semelhantes. Os desempenhos catalíticos foram explicados com base nas propriedades ácidas e texturais dos catalisadores.

Os dois catalisadores Al-TUD-1 estudados tinham elevada atividade catalítica para a reação do AF com álcoois alifáticos para dar levulinatos de alquilo. Os rendimentos mais elevados foram obtidos para o catalisador Al-TUD-1(21), por outro lado foram obtidos maiores rendimentos para 5EMF com o catalisador com tratamento ácido Al-TUD-1(4)-ta. Foram obtidos rendimentos máximos de 60% (LE) e 55% (LB) a 100% conversão de AF no caso do Al-TUD-1(4) e de 80% (LE)<sup>68</sup> e 61.5% (LB) a 100% conversão de AF no caso do Al-TUD-1(21), a 140 °C. O catalisador sofreu desativação catalítica devido à presença de matéria carbonácea (subprodutos da reação). Contudo, é possível regenerar o catalisador através de tratamento térmico ao ar. A diminuição da temperatura de 140 °C para 110 °C no caso da reação do AF com 1-butanol, não influenciou a velocidade da reação (baseado na conversão a 30 min de reação), mas levou a menores rendimentos de LB para determinado tempo de reação em comparação com 140 °C. Por outro lado, os resultados catalíticos para esta reação catalítica a 110 °C sugeriram que a desativação catalítica era mais lenta do que a 140 °C. Embora no caso do Amberlyst<sup>TM</sup>-15 (utilizado como catalisador para efeitos comparativos) os rendimentos em LB eram mais elevados do que no caso do Al-TUD-1(21), este último possui como vantagens as estabilidades térmica e química mais altas o que é importante para regenerar o catalisador (remoção de matéria orgânica). Al-TUD-1 pode ser regenerado eficazmente dando resultados catalíticos semelhantes em ensaios de reciclagem

Dependendo do produto alvo ser ésteres ou éteres de levulinato furânicos, os requisitos de propriedades ácidas parecem ser diferentes; centros ácidos fortes de Brönsted favorecem a produção de levulinatos de alquilo, ao passo que a produção de éteres furânicos parece ser menos exigentes em termos de acidez do catalisador. Apesar do catalisador Amberlyst<sup>TM</sup>-15 com centros ácidos de Brönsted fortes (escolhido como um catalisador de referência) ter levado a rendimentos mais elevados de LB do que o Al-TUD-1 com 1-butanol, o Al-TUD-1 apresenta como vantagens importantes as suas maiores estabilidades química e térmica.

A utilização deste tipo de catalisador pode ser alargada à reação do HMF com álcoois para dar levulinatos de alquilo.

## Bibliografia

1. Klass, D. L., Biomass for Renewable Energy and Fuels. In: *Encyclopedia of Energy*, Cleveland, C. J. (Ed.), vol. 1, pp. 193–212, Elsevier, Oxford, **2004**.
2. Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S., A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (5), 2262-2289.
3. Khan, A. A.; de Jong, W.; Jansens, P. J.; Spliethoff, H., Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90* (1), 21-50.
4. Hayes, D. J., An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today* **2009**, *145* (1-2), 138-151.
5. Brehmer, B.; Boom, R. M.; Sanders, J., Maximum fossil fuel feedstock replacement potential of petrochemicals via biorefineries. *Chemical Engineering Research & Design* **2009**, *87* (9A), 1103-1119.
6. Kamm, B.; Kamm, M., Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, *64* (2), 137-145.
7. Dautzenberg, G.; Gerhardt, M.; Kamm, B., Bio based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural. *Holzforschung* **2011**, *65* (4), 439-451.
8. Frainier, L. J., Fineberg, H. H., Copper chromite catalyst for preparation of furfuryl alcohol from furfural, US Pat. 4251396, **1981**.
9. Zhang, J.; Wu, S.; Li, B.; Zhang, H., Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem* **2012**, *4* (9), 1230-1237.
10. Menon, V.; Rao, M., Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, *38* (4), 522-550.
11. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (6), 2411-2502.



12. Peng, L.; Lin, L.; Li, H., Conversion of Biomass into Levulinate Esters as Novel Energy Chemicals. *Progress in Chemistry* **2012**, *24* (5), 801-809.
13. McKendry, P., Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* **2002**, *83* (1), 47-54.
14. Röper, H., Renewable Raw Materials in Europe – Industrial Utilisation of Starch and Sugar [1]. *Starch/Stärke* **2002**, *54* (3-4), 89-99.
15. Mamman, A. S.; Lee, J.-M.; Kim, Y.-C.; Hwang, I. T.; Park, N.-J.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Hwang, J.-S., Furfural: Hemicellulose/xylo-derived biochemical. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* **2008**, *2* (5), 438-454.
16. Sjostrom, E., *Wood Chemistry- Fundamentals and Applications*; Vol. 1, Academic Press, **1981**.
17. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (9), 4044-4098.
18. Clomburg, J. M.; Gonzalez, R., Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals. *Trends in Biotechnology* **2013**, *31* (1), 20-28.
19. Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K., Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14* (2), 578-597.
20. Popp, A.; Krause, M.; Dietrich, J. P.; Lotze-Campen, H.; Leimbach, M.; Beringer, T.; Bauer, N., Additional CO<sub>2</sub> emissions from land use change - Forest conservation as a precondition for sustainable production of second generation bioenergy. *Ecological Economics* **2012**, *74*, 64-70.
21. Houghton, R. A., Carbon emissions and the drivers of deforestation and forest degradation in the tropics. *Current Opinion in Environmental Sustainability* **2012**, *4* (6), 597-603.
22. Lange, J., Furfural- A promising Platform for Lignocellulosic Biofuels. *ChemSusChem* **2012**, 150-166.

23. Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1493-1513.
24. Kamm, B.; Kamm, M.; Gruber, P. R. (Eds.), *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. **2006**; Vol. 1-2, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
25. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S., Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts. *Green Chemistry* **2011**, *13* (3), 520-540.
26. Geng Zhao, L. H.; Hao, W.; Tang, X.; Sun, Y.; Lin, L.; Liub, S., Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. *RSC Advances* **2012**, *2*, 11184-11206
27. Win, D. T., Furfural - Gold from Garbage. *AU Journal of Technology* **2005**, *8*, 185-190.
28. Furfural chemicals and Biofuels from Agriculture. *Wondu Business and Technology Services* **2006**.
29. Zeitsch, K. J., The Chemistry and Tecnology of furfural and its many By-Produts. *Elsevier*, The Netherlands, sugar series,13, **2000**.
30. A. S. Dias; S. Lima; M. Pillinger; A. A. Valente, Furfural and furfural-based industrial chemicals. *Pignataro (Ed.): Ideas in Chemistry and Molecular Sciences, Advances in Synthetic Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim* **2010**, *1*, 167-186.
31. Kemp, L. C.; Hamilton, G. B.; Gross, H. H., FURFURAL AS A SELECTIVE SOLVENT IN PETROLEUM REFINING. *Industrial and Engineering Chemistry* **1948**, *40* (2), 220-227.
32. IHS Chemical, [www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/furfural.aspx](http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/furfural.aspx), consultado em Dezembro de 2012.
33. IFC, [http://www.furan.com/furfuryl\\_alcohol.html](http://www.furan.com/furfuryl_alcohol.html), consultado em Dezembro de 2012.

34. IHS Chemical, <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/furfuryl-alcohol-and-furan.aspx>, consultado em Dezembro de 2012.
35. Fitzpatrick, S. Production of Levulinic Acid from Carbohydrate-Containing Materials. **1997**.
36. Fitzpatrick, S. Legnocellulose degradation to furfural and levulinic acid. US Pat. 5608105, **1990**
37. Leonard, R. H., LEVULINIC ACID AS A BASIC CHEMICAL RAW MATERIAL. *Industrial and Engineering Chemistry* **1956**, 48 (8), 1331-1341.
38. Werpy, T., Pettersen, G. (Eds.), Top Value Added Chemicals from Biomass-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *US Department of Energy DOE/GO-102004-1992* **2004**, 1
39. Elliott, D. C., Frye, J. G., Hydrogenated 5-carbon compound and method of making. US Pat. 5883266, **1999**.
40. Zhang, Z.; Dong, K.; Zhao, Z., Efficient Conversion of Furfuryl Alcohol into Alkyl Levulinates Catalyzed by an Organic-Inorganic Hybrid Solid Acid Catalyst. *ChemSusChem* **2011**, 4 (1), 112-118.
41. Talebnia, F.; Karakashev, D.; Angelidaki, I., Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology* **2010**, 101 (13), 4744-4753.
42. Bianchi, D. Process for the production of esters of levulinic acid from biomasses. US Pat 0160479 A1, **2011**.
43. Gruter, J. M.; Dautzenberg, f., Method for the Synthesis of 5-alkoxymethylfurfural ethers. EP 2103606 B1, **2009**.
44. Runge, T.; Zhang, C., Two-Stage Acid-Catalyzed Conversion of Carbohydrates into Levulinic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51 (8), 3265-3270.

45. Maldonado, G. M. G.; Assary, R. S.; Dumesic, J. A.; Curtiss, L. A., Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (10), 8990-8997.
46. Jing, F. Method for the preparation of Alkyl Levulinates. WO 102203 A2, **2010**.
47. Hsu, C. C., Process for the manufacture of levulinic acid and esters. US Pat. 4236021, **1980**.
48. Lange, J.-P.; van de Graaf, W. D.; Haan, R. J., Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts. *ChemSusChem* **2009**, 2 (5), 437-441.
49. Van De Graaf, W. D., Process for the conversion of furfuryl alcohol into levulinic acid or Alkyl Levulinate. US Pat. 7265239 B2, **2007**.
50. Chin, H., An improved process for the manufacture of levulinic acid and esters. WO 80/02423, **1980**.
51. Bernasek, E. Starch Levulinates. US Pat. 3580906, **1971**.
52. Khusnutdinov, R. I.; Baiguzina, A. R.; Smirnov, A. A.; Mukminov, R. R.; Whemilev, U. M., Furfuryl alcohol in synthesis of levulinic acid esters and difurylmethane with Fe and Rh complexes. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2007**, 80 (10), 1687-1690.
53. Thomas, J. M., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim : VCH, **1997**.
54. Figueiredo, J. L. R., *Catálise Heterogênea*. 2 ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: **2007**.
55. Telalovic, S.; Ramanathan, A.; Mul, G.; Hanefeld, U., TUD-1: synthesis and application of a versatile catalyst, carrier, material. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (4), 642-658.
56. Wan, Y.; Zhao, D., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (7), 2821-2860.

57. Telalovic, S.; Karmee, S. K.; Ramanathan, A.; Hanefeld, U., Al-TUD-1: Introducing tetrahedral aluminium. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2013**, 368, 88-94.
58. Anand, R.; Maheswari, R.; Hanefeld, U., Catalytic properties of the novel mesoporous aluminosilicate AlTUD-1. *Journal of Catalysis* **2006**, 242 (1), 82-91.
59. P., J. K.; J., K. A.; H., J. A.; U., Z., Electron tomography of molecular sieves. *Stud. Surf. Sci. Catal.*: **2005**, Vol. 157, pp 225-242.
60. Simons, C.; Hanefeld, U.; Arends, I.; Sheldon, R. A.; Maschmeyer, T., Noncovalent anchoring of asymmetric hydrogenation catalysts on a new mesoporous aluminosilicate: Application and solvent effects. *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10 (22), 5829-5835.
61. Antunes, M. M.; Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A., Coupling of Nanoporous Chromium, Aluminium-Containing Silicates with an Ionic Liquid for the Transformation of Glucose into 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde. *Molecules* **2012**, 17 (4), 3690-3707.
62. Lima, S.; Antunes, M. M.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A., Acid-Catalysed Conversion of Saccharides into Furanic Aldehydes in the Presence of Three-Dimensional Mesoporous Al-TUD-1. *Molecules* **2010**, 15 (6), 3863-3877.
63. Jansen, J. C.; Shan, Z.; Marchese, L.; Zhou, W.; von der Puil, N.; Maschmeyer, T., A new templating method for three-dimensional mesopore networks. *Chemical Communications* **2001**, (8), 713-714.
64. Telalovic, S.; Hanefeld, U., Noncovalent immobilization of chiral cyclopropanation catalysts on mesoporous TUD-1: Comparison of liquid-phase and gas-phase ion-exchange. *Applied Catalysis a-General* **2010**, 372 (2), 217-223.
65. Gallo, J. M. R.; Bisio, C.; Gatti, G.; Marchese, L.; Pastore, H. O., Physicochemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous Al - SBA-15 Obtained by Direct Synthesis. *Langmuir* **2010**, 26 (8), 5791-5800.
66. H., V.; D., K. P., *Journal of Chromatography*: **1963**; Vol. 11, pp 463-471.

67. G., E.; D., M., *High-Resolution Solid-state of Silicates and Zeolites*,. John Wiley& Sons, Chichester: **1987**.
68. Neves, P.; Lima, S.; Pillinger, M.; Rocha, S. M.; Rocha, J.; Valente, A., Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate using porous aluminosilicate acid catalysts. Elsevier: **2013**.
69. Lanzafame, P.; Temi, D. M.; Perathoner, S.; Centi, G.; Macario, A.; Aloise, A.; Giordano, G., Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts. *Catalysis Today*: **2011**; Vol. 175, pp 435-441.
70. Madruga, M. S.; Mottram, D. S., The effect of pH on the formation of volatile compounds produced by heating a model system containing 5 '-Imp and cysteine. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, 9 (3), 261-271.
71. Xu, X.; van Stee, L. L. P.; Williams, J.; Beens, J.; Adahchour, M.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T.; Lelieveld, J., Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2003**, 3, 665-682.
72. Insausti, K.; Goni, V.; Petri, E.; Gorraiz, C.; Beriain, M. J., Effect of weight at slaughter on the volatile compounds of cooked beef from Spanish cattle breeds. *Meat Science* **2005**, 70 (1), 83-90.
73. Zhao, Y.; Li, J.; Xu, Y.; Duan, H.; Fan, W.; Zhao, G. a., Extraction, preparation and identification of volatile compounds in Changyu XO brandy. *Se pu = Chinese journal of chromatography / Zhongguo hua xue hui* **2008**, 26 (2), 212-22.
74. Komarek, K.; Richter, P.; Hoffmann, J., Capillary gas chromatography of n-butyl and isobutyl-, n-amyl and isoamyl polyethylene glycol ethers and their derivatives. *Journal of Chromatography A* **1998**, 800 (2), 305-315.
75. Flamini, G.; Cioni, P. L.; Morelli, I.; Maccioni, S.; Baldini, R., Phytochemical typologies in some populations of *Myrtus communis* L. on caprione promontory (East liguria, Italy). *Food Chemistry* **2004**, 85 (4), 599-604.

76. Jenkins, R.; Snyder, R., *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons: **2012** Vol. 267.
77. Do, Duong D., *Adsorption analysis : equilibria and kinetics*. London : Imperial College Press, **1998**
78. Oatley; Nixon, Scanning electron microscopy. *Adv Electronics Electron Phys* 21: **1965**; pp 181–247.
79. Gil, V.; Geraldles, C., *Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, métodos e aplicações*. 2ª ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: **2000**.
80. Luzyanin, K.; Abrantes, M., Ressonância Magnética Nuclear - Ferramentaversátil em Química Farmacêutica e Imagiologia Médica II Boletim da SPQ: **2010**; Vol. 117, pp 25-30.
81. Mason, G., Aplicações da ressonância magnética para medidas espectroscópicas da neurotransmissão. *Rev. Bras. Psiquiatria*: **2001** pp 6-10.

## **Anexo A- Técnicas de caracterização**

As propriedades texturais e químicas tem um papel relevante no comportamento dos catalisadores.

Estas propriedades foram estudadas no catalisador Al-TUD-1 no decorrer deste trabalho, recorrendo as técnicas de caracterização.

### **Difração de raios-X**

Quando determinada a composição química dos vários elementos catalisadores é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Se os compostos forem cristalinos, as determinações são efetuadas por métodos baseados na utilização de um feixe de raios X.<sup>54</sup> Podemos realçar os seguintes métodos:

- Difração de raios X (método dos pó), permite estudar as estruturas cristalinas, nos casos de compostos simples e de simetria elevada
- EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), dá informações sobre a vizinhança local de um determinado tipo de átomo.<sup>54</sup>

No caso da difração de raios X (método dos pó) usa-se uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  e aplica-se a amostras constituídas por um elevado número de cristalites dispostas aleatoriamente. Considera-se que um certo número dessas cristalites estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, ou seja, que obedecem a Lei de Bragg dada por:<sup>54</sup>

$$n\lambda = 2d(hkl)\sin(\theta),$$

onde:

$n$ = corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda;

$\theta$ = ao angulo de Bragg, da distância entre os planos inter-reticulares;

hkl= índices de Miller (números inteiros que correspondem a razão entre as dimensões da malha cristalina e as distancias de intersecção dos respetivo planos nos eixos cristalográficos).<sup>54</sup>



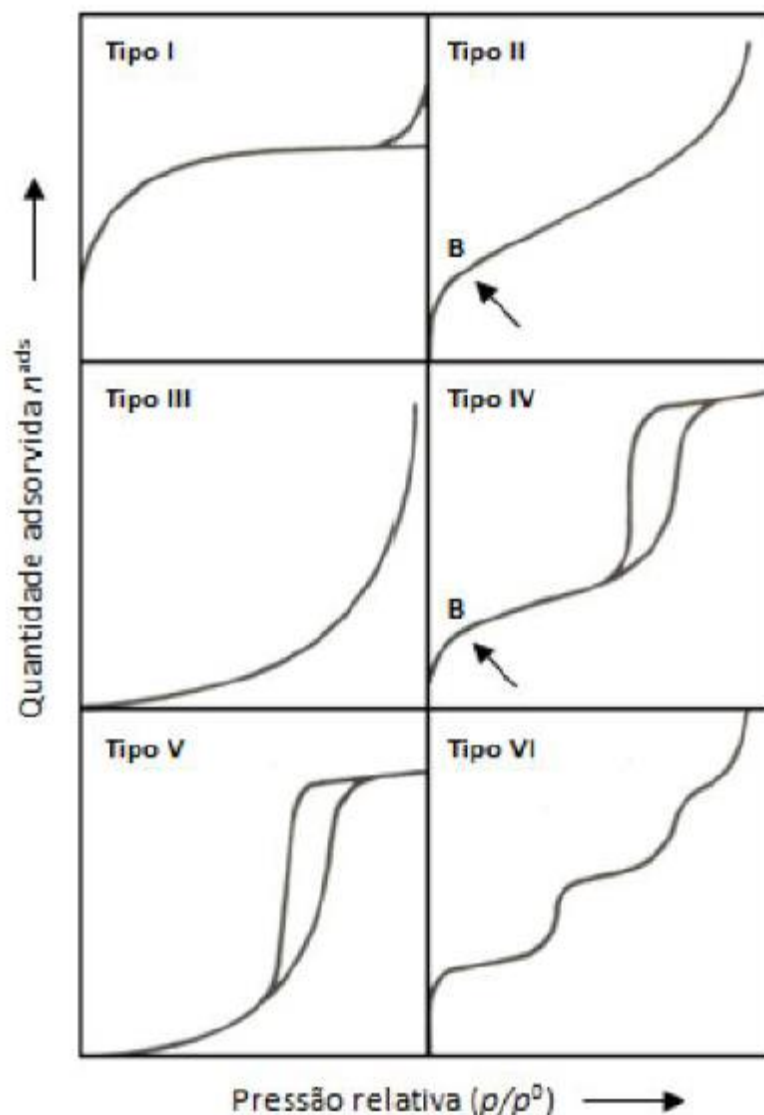
A fórmula de Bragg define assim as possíveis direções dos raios difractados.<sup>54</sup> Após os ensaios de difração de raios X as intensidades são obtidas sob a forma de riscas numa escala relativa, constituindo o difractograma da amostra. Um difractograma consiste num conjunto de picos de difração com posições características (medidas no eixo das abcissas) e intensidades relativas igualmente características (medidas no eixo das ordenadas). Cada composto cristalino da origem a um padrão de difração diferente e característico podendo assim fazer-se a identificação das várias fases cristalinas presentes numa amostra comparando o difractograma obtido com os difractogramas de referência disponíveis da literatura.<sup>76</sup>

### **Adsorção de gases (N<sub>2</sub>)**

O método da adsorção de gases permite a caracterização da micro e mesoporosidade dos materiais, tornando-se por isso de grande utilidade para a caracterização dos mesmos.

A adsorção é considerada como sendo um processo espontâneo que ocorre sempre que a superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um fluido. Ao fazer contactar o gás com a superfície do sólido, dá-se o aumento da concentração do gás na vizinhança do sólido e cria-se uma interface gás-sólido. A terminologia utilizada no processo de adsorção refere-se ao termo adsorvente para designar o material sólido com capacidade de adsorção, adsorvível ao gás ou fluido que irá ser adsorvido na superfície sólida e adsorvato quando esse mesmo gás ou fluido já foi adsorvido na superfície do sólido.<sup>77</sup>

A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. O processo de adsorção de um gás pode ser estudado e aprofundado através da realização de isotérmicas de adsorção, obtidas a partir da representação gráfica da extensão da adsorção, isto é,  $n^{\text{ads}}$  (usualmente expressa em mmol/g) em função da pressão relativa ( $p/p^0$ ), onde  $p^0$  é a pressão de saturação do adsorvato, a temperatura a que decorre o ensaio. Pela observação das isotérmicas experimentais é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, uma ferramenta importante no estudo da caracterização de um catalisador. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, apresentados na Figura A-14.<sup>54</sup>



**Figura A-14-** Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases.<sup>54</sup>

- Isotérmica tipo I: estão associadas a materiais exclusivamente microporosos, como alguns carvões ativados e zeólitos. Este tipo de isotérmicas está também associada ao fenómeno de adsorção química, onde o valor limite corresponderá à adsorção de uma monocamada nos centro activos.<sup>54</sup>
- Isotérmicas tipo II: traduzem uma adsorção em multicamada e estão associadas à adsorção física, que pode ocorrer em sólidos não porosos.<sup>54</sup>
- Isotérmicas tipo III: pouco frequentes, a sua isotérmica convexa indica uma adsorção pouco energética e as interações gás-sólido são fracas.<sup>54</sup>

- Isotérmicas tipo IV: apresentam pressões altas, quando o mecanismo de preenchimento de mesoporos por condensação capilar é diferente do mecanismo de dessorção dos mesmo, apresenta um ciclo de histerese.<sup>54</sup>
- Isotérmicas tipo V: são características de materiais com micro e mesoporos, em que a adsorção é baseada numa fraca interação gás-sólido.<sup>54</sup>
- Isotérmicas tipo VI: associadas a superfícies uniformes não porosas e traduzem um mecanismo de adsorção em multicamada.<sup>54</sup>

O volume específico de poros  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g), pode ser calculado apartir das isotérmicas de tipo IV, aplicando a regra de Gurvitsch:

$$V_p = n_{sat}^a V_m^t$$

em que:

$n_{sat}^a$  = quantidade adsorvida na saturação, mol/g

$V_m^t$  = volume molar do adsorvido no estado liquido, cm<sup>3</sup>/mol.

O modelo BET, (modelo de Brunauer, Emmet e Teller), foi proposto em 1938<sup>54</sup>, para interpretar a adsorção em multicamada em sólidos não porosos com base na adsorção física, desenvolvido para analisar isotérmicas de adsorção do tipo II. Estabelece um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e a dessorção, considerando a possibilidade de ocorrer adsorção em multicamadas, são compatíveis com o fenómeno de adsorção física, mas excluem o fenómeno de adsorção química.

A equação que define o modelo BET é normalmente utilizada na forma linear:

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} \frac{p}{p^0}$$

Onde:

$n^{ads}$  = quantidade adsorvida á pressão p e à temperatura T;

$p^0$  = pressão de saturação do adsorvato à temperatura T;

$n_m^a$  = quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada;

$c$  = constante de BET, dada por:  $c = \exp((E_1 - E_L)/RT)$ , onde  $E_1$  e  $E_L$  correspondem, respectivamente, ao calor de adsorção relativo á primeira camada adsorvida e ao calor

de condensação do adsorvato. Apresenta geralmente uma validade máxima de intervalo de pressões relativas entre  $p/p^0 = 0,05$  e  $p/p^0 = 0,3$ . No caso de adsorventes microporosos, o intervalo de validade da equação de BET é mais restrito, verificando-se desvios a partir de  $p/p^0$  próximos de 0.1.<sup>54</sup>

### **SEM (Scanning electron microscopy)**

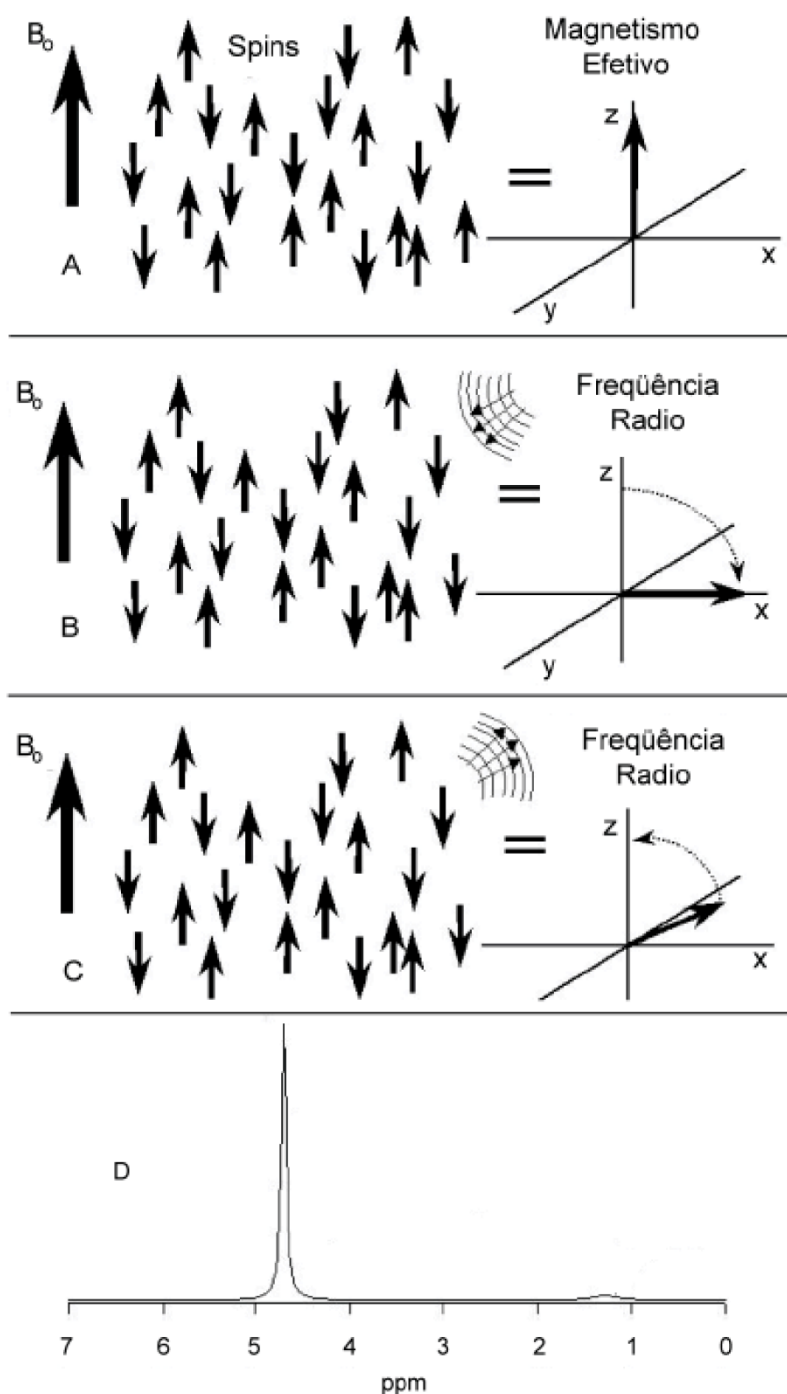
Diferentes tipos de sinais que transportam informações sobre a amostra podem ser estimulados quando um feixe de elétrons acelerados (e-beam) irradia a amostra. Estes sinais incluem elétrons de transmissão (TE), elétrons retro-dispersados (BSE), elétrons secundários (SE), Auger elétrons, raios-X e assim por diante. O microscópio eletrônico (EM) usa principalmente TEs, a SEs e BSEs para observar e analisar a estrutura, topografia e as características de composição da amostra.<sup>78</sup> Como um tipo de EM, o microscópio eletrônico de varrimento (SEM) é baseado em SE ou imagem BSE e tem vantagens na preparação de amostra, por ser relativamente simples e tem disponíveis resoluções para espécimes maiores. Uma imagem SE da amostra é formada por um varrimento de feixes e focada sobre a superfície da amostra. SE emitidos pelos pontos de irradiação são recolhidas por um detetor e amplificador, formando sinais de imagem que formam a imagem SE. Aqui, o contraste da imagem significa a diferença de brilho na imagem SE, ou seja, a diferença de intensidade de sinais de imagem SE. O padrão de contraste e magnitude são sujeitos a ambas as condições de emissão e recolha SE. Além disso, o efeito da carga isoladora ou a fraca condutividade da amostra irradiada pelo feixe eletrônico pode afetar a imagiologia do SE. Poderão existir alguns artefactos associados a efeitos de carga sobre a amostra.<sup>78</sup>

Os contrastes da imagem comuns no SEM são o contraste topográfico e contraste de material. O contraste topográfico reflete características topográficas da superfície das amostras, que é utilizado com mais frequência para aplicações de SEM. Este tipo de contraste refere-se à diferença no rendimento SE (a relação entre a corrente SE e a corrente de elétrons primários) para os vários ângulos de incidência de elétrons primários que bombardeiam a superfície.<sup>78</sup>

## **RMN (Ressonância magnética nuclear)**

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é reconhecidamente das técnicas mais importantes para a investigação a nível molecular, permitindo obter informação estrutural e dinâmica para qualquer estado da matéria.<sup>79</sup>

A técnica espectroscópica de RMN explora as propriedades magnéticas dos núcleos atômicos ativos (e.g.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Estes núcleos podem ser vistos como pequenos piões com carga que rodopiam em torno do seu eixo, gerando o seu próprio pequeno campo magnético, encontrando-se, normalmente, dispostos de forma aleatória.<sup>80</sup> Quando estes núcleos são sujeitos à influência de um forte campo magnético externo, são obrigados a alinharem-se com orientações específicas, que se caracterizam por possuírem diferentes níveis energéticos. Posteriormente, quando os núcleos são expostos a uma radiação eletromagnética, na gama de rádio frequência, recebem energia, sendo obrigados a transitar para uma outra orientação, de nível energético superior.<sup>80</sup> Esta transição é detetada através da captação da energia emitida quando os núcleos regressam ao estado fundamental, tendo frequências específicas, que ocorrem a velocidades características, dependendo da natureza dos núcleos, da estrutura molecular e da composição da amostra.<sup>79</sup> Quando os núcleos retomam a sua orientação original, a radiação emitida gera um sinal elétrico, que após tratamento matemático (transformada de Fourier simples), permite traçar um gráfico da intensidade desse sinal em função da frequência aplicada, um espectro de RMN, onde as características de maior importância são a posição, a intensidade e a forma das bandas (Figura A-15).<sup>79</sup>



**Figura A-15-** Representação do processo para obtenção de um espectro de RMN, desde a aplicação de um campo magnético forte ( $B_0$ ) até à geração do sinal elétrico, que permite a aquisição do respetivo espectro. (Adaptado de<sup>81</sup>).

A espectroscopia de RMN é uma técnica que deteta isótopos específicos em função dos seus spins nucleares característicos, permitindo determinar o número e o tipo de grupos químicos num composto, e consequentemente a obtenção de informação acerca de estruturas moleculares.<sup>80</sup> A análise por espectroscopia de RMN permite medir alguns parâmetros espectrais fundamentais, que possibilitam a aquisição de informação

útil acerca do que se pretende estudar (intensidade dos sinais, desvio químico ( $\delta$ ), efeito de acoplamento spin-spin e tempo de relaxação).<sup>80</sup>