



Diogo Falcão e Silva

**Isomerização da D-glucose em D-frutose na presença
de zeólitos modificados**



Diogo Falcão e Silva

**Isomerização da D-glucose em D-frutose na
presença de zeólitos modificados**

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, Equiparada a Investigadora Principal do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Maria Margarida Feitor Pintão Moreno Antunes, Investigadora do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professora Doutora Inês Portugal

Professora Auxiliar do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro,
Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Martyn Pillinger

Equiparado a Investigador Principal do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro,
Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Anabela A. Valente

Equiparada a Investigadora Principal do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento
de Química da Universidade de Aveiro (orientadora)

Agradecimentos

Agradeço às minhas orientadoras Doutora Anabela Valente e Doutora Margarida Antunes. À Doutora Anabela Valente por todo o apoio prestado, pela simpatia, paciência e pelos conhecimentos transmitidos. Um agradecimento muito especial à Doutora Margarida Antunes pela ajuda nos testes catalíticos, por me ter guiado no laboratório, pela disponibilidade de atendimento, pelos testes de caracterização e por tudo o que fez para tornar este trabalho possível.

Um agradecimento aos colegas de laboratório Tomás Coelho pela disponibilidade de ajudar e pela boa disposição, à Doutora Patrícia Neves pela simpatia e à Doutora Sofia Bruno pela ajuda no laboratório quando alguma coisa corria menos bem.

À minha família pelo apoio e confiança que me deram ao longo destes anos formativos e em especial neste período de finalização de mestrado, bem como pelo interesse mostrado. Agradeço também à Cláudia pela ajuda e incentivo.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Ref^o. FCT UID/CTM/50011/2019, financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES.

Palavras-chave

Catálise Heterogénea, D-Frutose, D-Glucose, Isomerização, Zeólitos, Tratamentos pós-síntese

Resumo

A isomerização da D-glucose em D-frutose é uma reação de grande interesse para diferentes setores industriais. Presentemente, as aplicações da frutose incidem principalmente nos setores alimentar e farmacêutico. Contudo, esta reação é um passo chave na valorização da biomassa à base de carboidratos (os biopolímeros mais abundante no nosso planeta) para produzir compostos furânicos como bioprodutos plataforma, em biorrefinarias. Esta temática insere-se no grupo G4 - Biorrefinarias, Materiais de Origem Biológica e Reciclagem - do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro.

Os processos industriais de produção da D-frutose usam biocatalisadores, os quais apresentam desvantagens como limitada estabilidade térmica e química e custo relativamente elevado. Seria desejável o uso de catalisadores heterogéneos robustos, possuindo propriedades básicas. Neste sentido, os zeólitos são catalisadores promissores, sendo alguns usados em refinarias de petróleo. Contudo, os zeólitos possuem um sistema de microporos que pode levar a limitações difusionais internas em reações envolvendo moléculas com tamanhos próximos ou maiores que a largura dos poros.

Este trabalho centrou-se na modificação de zeólitos comerciais do tipo Beta e ZSM-5 de forma a introduzir espécies ativas e mesoporosidade para a isomerização da D-glucose em D-frutose, em fase aquosa, a 100 °C. Os tratamentos pós-síntese consistiram em tratamentos alcalinos com NaOH ou KOH, seguido de impregnação em estado sólido com diferentes metais alcalinoterrosos (Me). Investigou-se a influência de diferentes parâmetros de preparação dos catalisadores nos seus desempenhos catalíticos, nomeadamente o tipo e concentração de base usada no tratamento alcalino, e o tipo e quantidade de metal alcalinoterroso impregnado. Os materiais foram caracterizados por SEM, EDS, mapeamento dos elementos constituintes, DRX de pós, isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C e espectroscopia de RMN de ²⁷Al MAS. Os desempenhos catalíticos foram avaliados em termos de atividade, seletividade e estabilidade para a D-frutose. Os materiais contendo espécies à base de Me apresentaram maior atividade e seletividade para a D-frutose relativamente aos materiais precursores (sem Me). Obtiveram-se rendimentos em D-frutose até 24 %(mol/mol). Sendo a estabilidade catalítica um fator de extrema importância para aplicação industrial, estudou-se a estabilidade catalítica e a influência das condições de regeneração dos catalisadores, dada a sua extrema importância para aplicação industrial. Um dos materiais mais promissores foi preparado através de um tratamento alcalino com uma solução aquosa de hidróxido de potássio (0.4M), seguido de impregnação com magnésio numa quantidade de 2.5 %(m/m) e calcinação (o catalisador usado foi regenerado a 600 °C).

Keywords

Heterogeneous Catalysis, D-Fructose, D-Glucose, Isomerization, Zeolites, Post-synthesis modification

Abstract

The isomerization of D-glucose into D-fructose is a reaction of great interest in several industrial sectors. Presently, the applications of D-fructose are mostly noted on the food and pharmaceutical sectors. Additionally, D-fructose can be used as an intermediate in reactions of carbohydrate biomass (carbohydrates are the most abundant natural polymers on Earth) that lead to bio-based platform chemicals, such as furanics for biorefineries. This topic lies in the context of G4-Biorefineries, Biobased Materials and Recycling, of the research structure of CICECO-Aveiro Institute of Materials. Current industrial processes of D-fructose production use biocatalysts. These present disadvantages such as limited thermal and chemical stability and a relatively high cost. Robust heterogeneous catalysts with basic properties would be preferable. In this sense, zeolites (some of which are used in oil refineries) seem promising. Despite that, zeolites possess crystalline micropores structures which may lead to internal diffusional limitations in reactions which involve molecules of size similar or larger than the micropore sizes.

This thesis focuses on the modification of commercial zeolites Beta and ZSM-5 in order to introduce active species and mesoporosity to promote the isomerization of D-glucose to D-fructose, using water as solvent, at 100 °C. The post-synthesis modification consisted of alkaline treatment with either NaOH or KOH, followed by solid state impregnation with different alkaline earth metals (Me). The influence of different parameters of the synthesis on the catalytic performance of the catalysts was investigated, such as the amount and type of base used in the alkaline treatment, and the amount and type of Me impregnated. The materials were characterized by SEM, EDS, elemental mapping, powder XRD, adsorption-desorption isotherms of N₂ at -196 °C and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy.

The catalytic performances were evaluated according to the catalytic activity, selectivity to D-fructose and catalyst stability. The materials impregnated with Me possessed superior catalytic activity than their precursors without Me. D-Fructose yields of up to 24% (mol/mol) were reached. Since catalyst stability is of high importance for industrial use, the catalyst stability and regeneration conditions were investigated. One of the most promising catalysts was prepared via an alkaline treatment with an aqueous solution of potassium hydroxide (0.4 M), followed by solid state impregnation of magnesium in an amount of 2.5 % (m/m), and calcination (the catalyst was regenerated at 600 °C).

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Produção da D-Frutose	2
1.2.1 Dados económicos.....	3
1.2.2 Processo Industrial.....	4
1.3 Isomerização da D-glucose	6
1.3.1. Mecanismos reacionais	6
1.3.2. Estudos de modelação cinética	7
1.4. Catalisadores heterogéneos	9
1.4.1 Zeólitos e zeólitos - Propriedades.....	11
1.4.3. Métodos de modificação pós-síntese de zeólitos.....	13
1.5. Tipos de zeólitos estudados na isomerização da D-glucose	15
2. Procedimento Experimental	21
2.1 Materiais	21
2.2 Preparação dos catalisadores	21
2.2.1 Catalisadores com topologia MFI.....	21
2.2.2 Catalisadores com topologia BEA.....	22
2.3 Técnicas de caracterização	23
2.4 Testes catalíticos	24
3. Resultados e Discussão	26
3.1 Síntese e caracterização dos catalisadores	26
3.1.1 Difração de raios-X de pós.....	26
3.1.2 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N ₂	31
3.1.3 SEM-EDS	34
3.1.4 Espectroscopia de RMN de ²⁷ Al MAS	39
3.2 Estudos catalíticos	40
3.2.1 Topologia MFI.....	41
3.2.2 Topologia BEA.....	45
3.2.3 Comparação entre a topologia MFI e BEA.....	49
4. Conclusões e perspetivas de trabalho futuro	51
5. Bibliografia	55

Índice de figuras

Figura 1- Representação das estruturas tautoméricas da D-glucose.....	2
Figura 2 - Representação das estruturas tautoméricas da D-frutose.....	3
Figura 3 - Principais produtos à base de D-frutose comercializados. Adaptado da referência [12].	4
Figura 4 - Proposta mecanística para a reação da isomerização da D-glucose em D-frutose, em meio básico na presença de um catalisador básico (de Brønsted). Aadaptado da referência [22]	6
Figura 5 - Proposta mecanística para a isomerização da D-glucose, na presença do catalisador heterogéneo (de Lewis) Sn-Beta. Adaptado da referência [23]	7
Figura 6 - Mecanismo reacional global proposto para a conversão da glucose (G) em frutose (F) e manose (M) [24].	8
Figura 7 - Representação esquemática da difusão externa (1) e interna (2) do reagente, adsorção do reagente (azul) na superfície interna do catalisador heterogéneo poroso (3), dessorção das moléculas de produto (4), e difusão interna (5) e externa (6) do produto (amarelo). Adaptado da referência [32].....	10
Figura 8 - Representação simplificada de uma rede composta por Si^{4+} e Al^{3+} com número de coordenação 4, ligados por pontes de oxigénio, com catiões Na^+ para garantir a neutralidade elétrica da rede.	12
Figura 9 - Representação da estrutura MFI do zeólito ZSM-5 segundo uma das direções [36]	12
Figura 10 - Difractogramas dos materiais com topologia MFI, CaO e MgO	28
Figura 11 - Difractogramas a baixos ângulos para os materiais do tipo MFI tratados com (A) NaOH ou (B) KOH.....	29
Figura 12 - Difractogramas dos materiais com topologia BEA, CaO e MgO.....	30
Figura 13 - Difractogramas a baixos ângulos dos materiais do tipo BEA.	31
Figura 14 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção adsorção-dessorção de N_2 a -196°C dos materiais do tipo MFI preparados com (A) NaOH ou (B) KOH.....	32
Figura 15 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção adsorção-dessorção de N_2 a -196°C dos materiais do tipo BEA preparados com (A) NaOH ou (B) KOH.....	34

Figura 16 - Imagens SEM seguidas (na mesma linha) dos respectivos mapeamentos dos elementos para os materiais H-ZSM-5, 0.4M-DZSM-5 e MgM-DZSM-5 (M = K, Na); Si – vermelho; Al – verde; Na – azul; K – amarelo; Mg – rosa	36
Figura 17 - Imagens SEM seguidas (na mesma linha) dos respectivos mapeamentos dos elementos para os materiais H-Beta, M-DBeta e MgM-DBeta (M = K, Na); Si – vermelho; Al – verde; Na – azul; K – amarelo; Mg – rosa.....	38
Figura 18 – Espectros de RMN de ^{27}Al , MAS dos materiais do tipo MFI tratados com (A) NaOH ou (B) KOH.....	39
Figura 19 – Espectros de RMN de ^{27}Al MAS dos materiais do tipo BEA tratados com (A) NaOH ou (B) KOH.....	40
Figura 20 - Conversão de equilíbrio (calculada) da D-glucose em função da temperatura	41
Figura 21 - Conversão da D-glucose, seletividade e rendimento em D-frutose aos 30 min (A) e 2 h de reação (B), para o zeólito Na-ZSM-5 e materiais xM-DZSM-5. Condições reacionais: 0.28M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	42
Figura 22 - Conversão da D-glucose, seletividade e rendimento em D-frutose aos 30 min (A) e 2 h de reação (B), para materiais xM-DZSM-5 comparados para a mesma concentração (x) de base. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.....	42
Figura 23 - Conversão da D-glucose em função do tempo para os materiais MeM-DZSM-5 (A e C) e a seletividade para a D-frutose em função da conversão da D-glucose (B e D). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	43
Figura 24 - Conversão da D-glucose em função do tempo (A) e seletividade para a D-frutose em função da conversão (B) para 2.5 e 5 % (m/m) magnésio suportado em 0.4K-DZSM5. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	44
Figura 25 - Perda da atividade catalítica (A) e diminuição do rendimento em frutose (B) para os catalisadores do tipo MFI regenerados a diferentes temperaturas (400, 600 e 700 °C). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	44
Figura 26 - Perda da atividade catalítica (A) e diminuição do rendimento em D-frutose (B) do 1° para o 2° ciclo (barra às riscas) e do 1° para o 3° (barra preenchida) para os materiais do tipo MFI regenerados a 600 °C. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	45

Figura 27 - Conversão da d-glucose, e seletividade e rendimento em frutose aos 30 min (A) ou 2 h (B) de reação, para o zeólito Na-Beta e zeólito Beta tratado com 0.2 M NaOH ou KOH. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O..	46
Figura 28 - Conversão da D-glucose em função do tempo e seletividade para a D-frutose em função da conversão, para MeM-DBeta (M=Na (A), M=Na (B), M=K (C) e M=K (D). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	47
Figura 29 - Perda da atividade catalítica (A) e diminuição do rendimento em frutose (B) para materiais do tipo BEA regenerados a diferentes temperaturas (400, 600 e 700 °C). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	48
Figura 30 - Perda de atividade (A) e diminuição do rendimento em frutose (B) do 1° para o 2° ciclo (barra às riscas) e do 1° para o 3° (barra sólida) para os materiais do tipo BEA. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	48
Figura 31 - Comparação entre a conversão da glucose, e seletividade e rendimento em D-frutose para os materiais do tipo MFI e BEA estudadas aos 30 minutos (A) e 2 horas (B) de reação. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.	49
Figura 32 - Comparação entre a perda de atividade ((A) e (B)) e diminuição do rendimento em D-frutose ((C) e (D)) do 1° para o 2° ciclo (barras às riscas) e do 1° para o 3° ciclo (barras sólidas) para os materiais com topologias MFI e BEA. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L ⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H ₂ O.....	50

Índice de tabelas

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de enzimas em processos industriais	5
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos ^[30]	9
Tabela 3 - Centros ácidos e básicos, de Lewis ou Brønsted.....	13
Tabela 4 - Estudos da literatura usando zeólitos ou zeótipos na reação de isomerização da D-glucose em D-frutose.....	17
Tabela 5 - Cristalinidade e composição dos materiais do tipo MFI ^[a]	27
Tabela 6 - Cristalinidade e composição e dos materiais do tipo BEA. ^[a]	30
Tabela 7 - Propriedades texturais dos materiais do tipo MFI.....	32
Tabela 8 - Propriedades texturais dos materiais do tipo BEA. ^[a]	34

Lista de Abreviaturas

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

DBeta – Zeólito Beta após tratamento alcalino

DRX - Difração de raios-X

DSC - *Differential scanning calorimetry* (calometria diferencial de varrimento)

DZSM-5 – Zeólito ZSM-5 após tratamento alcalino

EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (espectroscopia de dispersão de energia de raios-X)

GI - Glucose isomerase

HFCS - *High Fructose Corn Syrup*

HMF – 5-(Hidroximetil)furfural

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy* (Plasma indutivamente acoplado com espectrometria de massa)

IG - Índice Glicémico

IZA - *International Zeolite Association*

IWI - *Incipient wetness impregnation*

MAS – *Magic Angle Spinning*

NMR – *Nuclear Magnetic Resonance* (ressonância magnética nuclear)

SEM – *Scanning electron microscopy* (Microscopia de Varrimento Eletrônico)

WI - *Wet Impregnation*

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5

1. Introdução

1.1 Enquadramento

As preocupações com o uso de combustíveis fósseis devido à diminuição das reservas de petróleo, à poluição ambiental provocada pelo uso deste, o aquecimento global, aumento do nível do mar e a segurança energética são cada vez maiores.^[1] Reflexo disto, a diretiva europeia 2009/28/CE impõe os estados membros o uso de pelo menos 10 % de biocombustíveis no sector dos transportes, até 2020.^[2] Esforços têm sido feitos para encontrar alternativas aos combustíveis fósseis e produtos petroquímicos, usando fontes renováveis de matéria prima. A biomassa é a fonte renovável de carbono orgânico existente no planeta, podendo ser transformada em diversas formas de energia (*ex.* eletricidade, calor, energia potencial química), com vista à redução da pegada de carbono.^[3-4]

Esta tese centra-se no estudo da isomerização da glucose em frutose, na presença de catalisadores heterogéneos. A frutose é de grande importância para os setores alimentar e farmacêutico, e perspetivam-se novos mercados relacionados com a produção de bioprodutos. Os principais componentes da biomassa vegetal são os carboidratos, dos quais se destaca a celulose.^[5] A celulose é um dos principais componentes da matéria lenhocelulósica, e pode ser obtida a partir de resíduos agrícolas, florestais ou municipais. A hidrólise da celulose dá glucose. Por sua vez, a glucose pode ser convertida em compostos furânicos (*p. ex.* 5-(hidroximetil)furfural (HMF)) que são intermediários promissores para produzir combustíveis, aditivos para combustíveis e diversos compostos químicos.^[6] Em particular o HMF é reconhecido como um dos químicos plataforma mais importantes, e é mais facilmente produzido a partir da frutose do que da glucose.^[7] Assim, a importância da reação de isomerização da glucose em frutose prende-se também com o grande interesse em bioprodutos plataforma na bioeconomia, que possam substituir ou complementar petroquímicos (*ex.* na produção de poliésteres).^[8,9] Contudo, do ponto de vista da sustentabilidade económica é fundamental a produção eficiente frutose a baixo custo.

A frutose é produzida industrialmente usando enzimas (biocatalisadores). As enzimas são catalisadores relativamente caros e sofrem desativação irreversível, obrigando à sua substituição periódica.^[7] Adicionalmente, é necessário controlar o pH da mistura reacional através do uso de soluções tampão (não sendo desejável do ponto de vista dos

princípios da Química Verde), e o tempo reacional é relativamente longo.^[10] Por conseguinte, é de grande interesse o desenvolvimento de catalisadores eficientes, robustos e de baixo custo para a produção da frutose. Um dos principais objetivos deste trabalho é a preparação de catalisadores básicos heterogêneos para a isomerização da D-glucose em D-frutose. Os catalisadores foram preparados a partir de dois tipos de zeólitos comerciais importantes (ZSM-5 e Beta).

Este trabalho foi realizado no CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, da Universidade de Aveiro, no âmbito do grupo G4 deste centro (Biorrefinarias, Materiais de Origem Biológica e Reciclagem), que integra o grupo de Catálise da Doutora Anabela Valente.

1.2 Produção da D-Frutose

A D-frutose é produzida industrialmente através da isomerização da D-glucose. A glucose e a frutose ($C_6H_{12}O_6$) são monossacarídeos e podem ser sintetizados a partir de dissacarídeos e polissacarídeos; *ex.* a celulose é um polissacarídeo à base de unidades de glucose, a sucrose é um dissacarídeo constituído por unidades frutose e glucose (resíduos de D-glucopiranosose e D-frutofuranose), e a inulina é um polissacarídeo à base de unidades de frutose^[10]. Em solução aquosa, a glucose e a frutose podem existir em diferentes formas tautoméricas (Figuras 1 e 2).

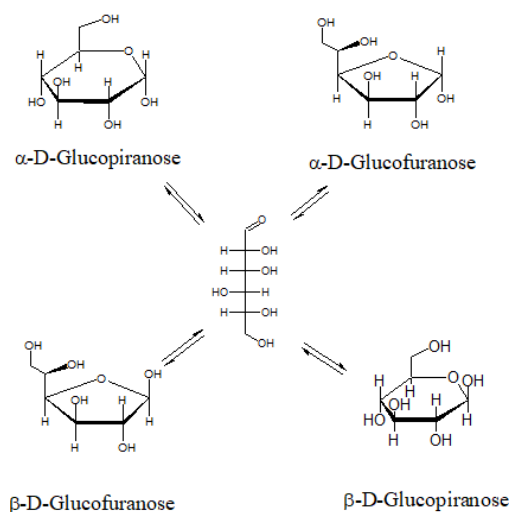


Figura 1- Representação das estruturas tautoméricas da D-glucose

A D-frutose em solução aquosa encontra-se predominantemente nas formas β -D-frutofuranose e β -D-frutopiranosose (ca. ca. 22 e 68 %, respetivamente, a 20 °C), Figura 2.^[10]

^[11] No estado sólido, a frutose encontra-se na forma β -D-frutofuranose.

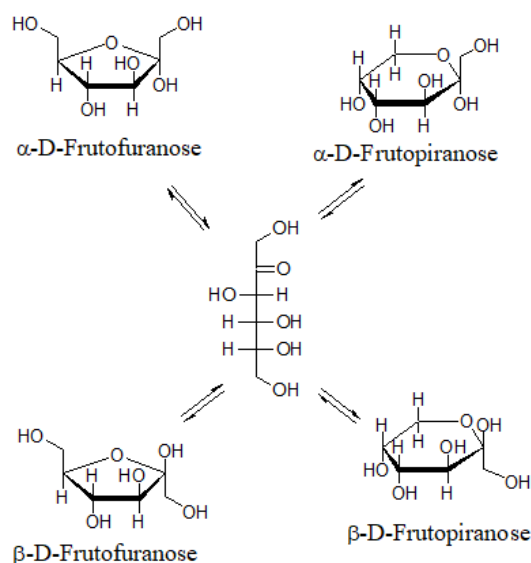


Figura 2 - Representação das estruturas tautoméricas da D-frutose

1.2.1 Dados económicos

O valor económico e aplicações alimentares da frutose têm vindo a crescer nos últimos anos. Este crescimento deve-se em parte à procura de adoçantes com efeitos menos gravosos para a saúde.^[12] A frutose é um açúcar com índice glicémico (IG) baixo (IG=19), sendo desejável a sua utilização em vez da glucose e sucrose no setor alimentar.^[13]

O mercado global da frutose em 2016 foi estimado em 3.8 mil milhões de dólares.^[12] A Figura 3 mostra os principais mercados da frutose. A frutose cristalina é usada na indústria farmacêutica, e os xaropes de frutose têm aplicações na indústria alimentar. *High fructose corn syrup* (HFCS) representa cerca de 67 % do mercado da frutose,^[12] sendo maioritariamente usado como adoçante na indústria alimentar (pastelaria, cereais, refrigerantes).^[13] O maior consumidor de frutose é a América do Norte, com 40 % do mercado global em 2016.^[12] Em 2017, a produção total de HFCS nos Estados Unidos foi cerca de 8.3 milhões de toneladas.^[14-15]

Principais produtos da frutose

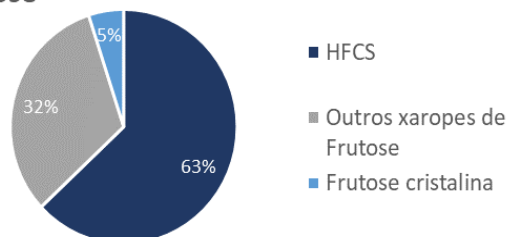


Figura 3 - Principais produtos à base de D-frutose comercializados. Adaptado da referência [12].

A produção da D-frutose pode atingir valores muito maiores se chegar a ser usada como intermediário para a produção de HMF e outros bio-produtos.^[16] A conversão da D-frutose em HMF envolve numa série de reações de desidratação, e esta reação é geralmente mais seletiva do que partindo da D-glucose. Estas vias de conversão são de grande interesse para o mercado dos bio-produtos,^[17] sendo importante desenvolver processos eficientes, com viabilidade económica.

1.2.2 Processo Industrial

Uma vez que o HFCS representa o principal mercado da frutose, nesta secção é descrito o seu processo produtivo. A produção de HFCS é conseguida através de um processo conhecido por *corn wet milling*, usado pelas principais empresas produtoras de frutose,^[10] algumas das quais são Archer Daniels Midland, Tate & Lyle, Galam, Gadot Biochemical Industries Ltd e DuPont.^[12] O processo produtivo usando enzimas (biocatalisadores) é o mais usado na indústria. A Tabela 1 indica algumas vantagens e desvantagens do uso de enzimas em processos catalíticos.^[18-19]

O processo de produção de HFCS^[10] geralmente começa com tratamentos do milho para a obtenção de amido, um carboidrato, através de uma série de processos físicos, envolvendo moagem e culminando com a separação por centrifugação. O amido é composto por polissacarídeos formados por resíduos glucopiranosose ligados por pontes glicosídicas. Por conseguinte, as etapas seguintes envolvem reações químicas para efetuar a rutura das ligações glicosídicas e a isomerização da glucose a frutose. A reação de hidrólise das cadeias de polissacarídeos em glucose ocorre na presença de um biocatalisador, nomeadamente a enzima glucoamilase, com um rendimento de cerca de 96 % (m/m).^[10] No passo seguinte, a enzima xylose-isomerase (também conhecida por glucose isomerase (GI)) catalisa a reação

de isomerização; a solução aquosa de glucose passa por uma coluna onde a enzima se encontra imobilizada, evitando perdas de enzima por dissolução na solução de açúcar. Este procedimento é importante porque a GI é cara (mais do que as enzimas da hidrólise).^[10] No fim da reação, a frutose é separada por cristalização para produzir cristais de frutose puros, ou misturada com a D-glucose e outros produtos secundários do processo para dar origem a HFCS com 55 % de frutose.^[10,15]

Para sintetizar a enzima GI e usá-la neste processo, os organismos que produzem a enzima são colocados numa solução aquosa de xilose, passando por fermentação aeróbica. A otimização desta síntese implica a presença de um íon metálico divalente. A escolha do tipo de íon metálico usado depende da enzima que se pretende produzir e poderá abranger metais como magnésio, cobalto e manganês. No caso da GI, o íon metálico usado é geralmente o cobalto. A reação pode durar entre seis horas e três dias, e seguidamente a enzima é isolada e purificada.^[18-20] Para permitir uma reação enzimática em contínuo é necessário proceder à imobilização da enzima para que o processo reacional seja mais económico, dado que as enzimas são o componente mais dispendioso do processo. Este procedimento permite a reutilização das enzimas, evitando custos para a sua separação. Entre os métodos mais comuns para a imobilização de enzimas, encontram-se a adsorção em resinas, células tratadas termicamente ligadas a resinas e misturas de celulose com poliestireno e óxido de titânio.^[19]

A D-frutose pode também ser obtida por hidrólise da inulina ou sucrose.^[10] Os tipos de catalisadores usados nestes processos de conversão incluem enzimas, ácidos minerais como o HCl e H₂SO₄ e resinas ácidas de permuta iónica. No fim da reação, a frutose é separada por cromatografia com uma pureza de cerca de 95 %.^[10] Apesar destes processos ocorrerem em modo descontínuo, o uso de resinas na hidrólise da sucrose permite um processo em contínuo com elevada seletividade.^[10]

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de enzimas em processos industriais

<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Seletividade muito alta	Xilose é uma molécula essencial à formação de glucose isomerase, o que leva ao aumento do preço
Condições de reação (pH, temperatura) moderadas	Estabilidade muito limitada (pH e temperatura)

1.3 Isomerização da D-glucose

1.3.1. Mecanismos reacionais

A reação de isomerização da glucose (hexose) foi primeiramente descrita por Cornelis Adriaan Lobry de Bruyn e Willem Alberda van Ekenstein em 1895.^[21] A reação de isomerização da glucose (aldose) em frutose (cetose) ocorre em meio básico. Tendo em conta que a reação da isomerização da glucose em frutose é reversível, a conversão será limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

Na presença de íons hidroxilo, o mecanismo pode envolver a formação de um anião enolato como intermediário,^[22] que por sua vez dá uma espécie enodiol (Figura 5). A glucose também pode sofrer epimerização dando a manose (epímero) como subproduto. Este epímero resulta de uma *inversão* nas posições do grupo hidroxilo e átomo de hidrogénio ligados ao átomo de carbono C-2 da molécula de glucose. O tipo de catalisador pode influenciar a seletividade para a manose.^[22]

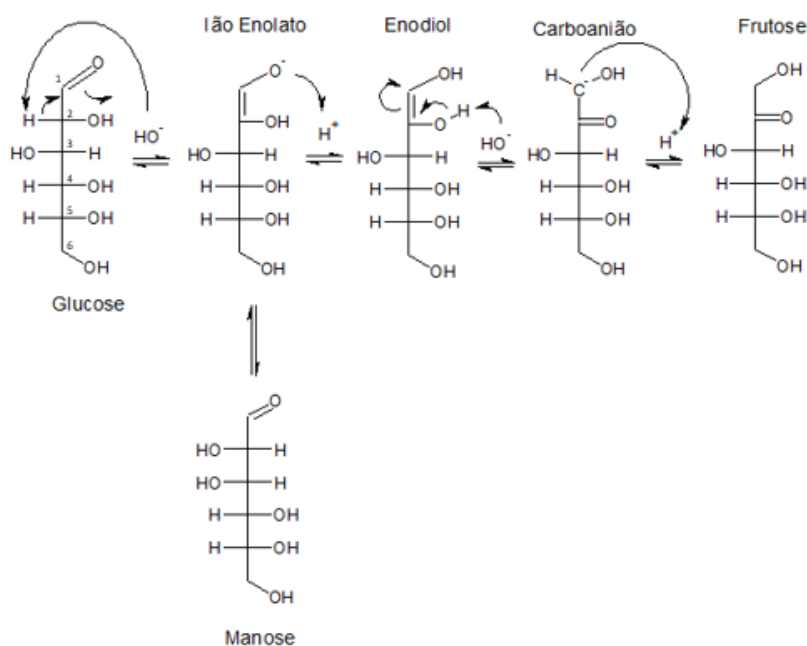


Figura 4 - Proposta mecanística para a reação da isomerização da D-glucose em D-frutose, em meio básico na presença de um catalisador básico (de Brønsted). Adaptado da referência ^[22].

A isomerização da D-glucose em D-frutose também pode ocorrer na presença de catalisadores ácidos de Lewis, como, por exemplo, zeólitos modificados com metais de transição. Para estes casos, o mecanismo é diferente daquele exemplificado na Figura 4. A Figure 5 exemplifica um possível mecanismo em que o catalisador usado é Sn-Beta. Os

centros ativos de estanho funcionam como ácidos de Lewis e o mecanismo pode envolver a transferência intramolecular de átomos de hidrogênio.^[23] Ocorre uma reação de complexação entre o centro metálico e o grupo carbonilo e o grupo hidroxilo da molécula de glucose nas posições C-1 e C-2, respetivamente. O centro ácido de Lewis recebe um par de eletrões, contribuindo para a polarização do grupo carbonilo, transferência de um hidreto da posição C-2 para C-1 e subsequente protonação do átomo de oxigénio O-1. Este mecanismo foi estudado em solventes orgânicos e em meio aquoso.^[23] Tendo em conta que a reação da isomerização da glucose a frutose é reversível, a conversão será limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

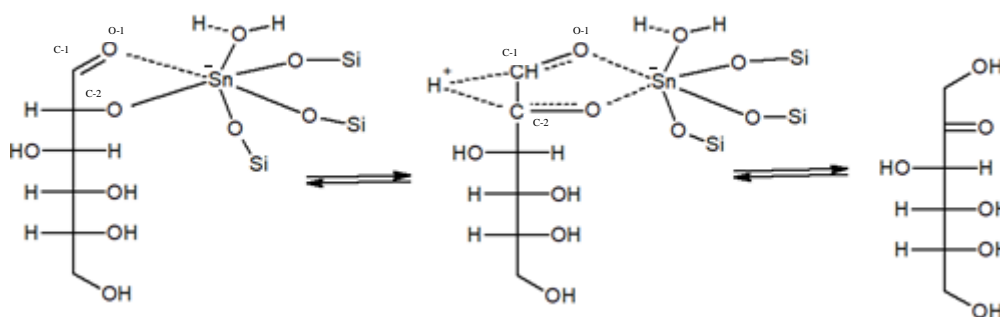


Figura 5 - Proposta mecanística para a isomerização da D-glucose, na presença do catalisador heterogêneo (de Lewis) Sn-Beta. Adaptado da referência [23]

1.3.2. Estudos de modelação cinética

Na literatura encontram-se descritos modelos cinéticos para a isomerização da glucose.^[24-25] A Figura 6 exemplifica um mecanismo global proposto por Gao et al. ^[24] em que se forma frutose (F) e manose (M) a partir da glucose (G); PS_F , PS_M e PS_G representam os subprodutos (desconhecidos) formados a partir de F, M e G, respetivamente. As reações reversíveis e de primeira ordem, descritas pelas equações diferenciais ordinárias (1)-(3) que são representativas dos balanços às espécies reativas num reator descontínuo, operando em condições isotérmicas. Os parâmetros k são as constantes cinéticas das reações em sentido direto e inverso. O *software* usado para resolver os sistemas de equações diferenciais inclui o Solver do Microsoft Excel 2010,^[24] e o Athena Visual Studio v14.2.^[25]

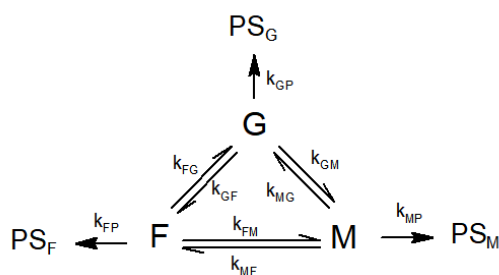


Figura 6 - Mecanismo reacional global proposto para a conversão da glicose (G) em frutose (F) e manose (M) [24].

$$\frac{dC_G}{dt} = -(k_{GF} + k_{GM} + k_{GP})C_G + k_{FG}C_F + k_{MG}C_M \quad (1)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = -(k_{FG} + k_{FM} + k_{FP})C_F + k_{GF}C_G + k_{MF}C_M \quad (2)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -(k_{MG} + k_{MF} + k_{MP})C_M + k_{FM}C_F + k_{GM}C_G \quad (3)$$

Segundo Gao *et al.*^[24] os valores das constantes cinéticas k_{MF} e k_{GF} foram superiores às restantes, nas condições reacionais usadas.^[24] Os autores usaram misturas de água e etanol como solvente e temperatura reacional entre 180 e 200 °C, sem adição de catalisador. As energias de ativação (E_a , calculada pela equação de Arrhenius (4) para os diferentes passos reacionais sem catalisador foram 90-130 kJ/mol. Estes resultados foram semelhantes aos valores obtidos por outros autores, usando água como solvente.^[26]

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

Rajabbeigi e Torres *et al.*^[25] consideraram o mesmo tipo de modelo proposto por Gao *et al.*^[24] mas adicionalmente contemplaram a desativação do catalisador (equações (5) e (6)). Foi usado o catalisador heterogêneo Sn-Beta (do tipo Lewis; com uma razão molar Si/Sn=136), água como solvente e temperatura entre 70-130 °C. A desativação catalítica podia depender de vários parâmetros, nomeadamente, da temperatura reacional, concentração de alguns compostos (In) e de um parâmetro a (equação (6)). Por exemplo, podia ocorrer adsorção competitiva da água e monossacarídeos, com efeito negativo sobre a atividade catalítica. Contudo, os autores não verificaram diferenças consideráveis nos valores das constantes cinéticas de isomerização calculadas considerando ou não o parâmetro a de desativação catalítica.^[25] Os valores de E_a obtidos para a reação da D-glicose em D-frutose, na presença de Sn-Beta, foram 93-95 kJ/mol.^[27]

$$a = \frac{\text{velocidade a que o catalisador converte a especie } i}{\text{velocidade a que o catalisador fresco converte a especie } i} \quad (5)$$

$$\frac{da}{dt} = f_1(\text{Temperatura})f_2(\text{concentração do envenenadores})f_3(a) \quad (6)$$

1.4. Catalisadores heterogêneos

1.4.1. Considerações gerais

Um catalisador foi definido em 1836 por J. J. Berzelius como um composto que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido nela.^[28] A definição foi, mais tarde, expandida, pois um catalisador também não altera a termodinâmica e o equilíbrio da reação.^[29] Os catalisadores são de grande importância para a indústria química.

Existem vários tipos de catalisadores, os quais podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Se o catalisador e os reagentes estiverem na mesma fase, a reação é considerada homogênea; no entanto, se o catalisador estiver numa fase distinta da fase em que se encontram os reagentes, a reação catalítica é heterogênea.^[29] A Tabela 2 indica algumas vantagens e desvantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos.^[30] Aproximadamente 90 % dos catalisadores usados na indústria são heterogêneos, sendo uma das principais vantagens, a mais fácil separação do catalisador dos produtos reacionais.^[30]

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos ^[30]

Catalisadores Homogêneos		Catalisadores Heterogêneos	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Seletividade alta	Manuseamento menos fácil (ex. líquidos corrosivos)	Fácil manuseamento	Seletividade pode ser inferior
Podem operar em condições reacionais moderadas, o que pode reduzir custos	Podem causar problemas de corrosão de equipamento em processos industriais	Podem ser usados como catalisadores de leito fixo num reator contínuo	Limites difusionais podem afetar a cinética global da reação
-	Separação do catalisador da mistura reacional é difícil e dispendiosa	Facilmente separados da mistura reacional e reutilizáveis	-

Existem vários tipos de catalisadores homogêneos e heterogêneos estudados na literatura para a isomerização da glucose em frutose. Como catalisador homogêneo, é usado por exemplo NaOH,^[22] e como catalisador heterogêneo, o Sn-Beta preparado por modificações pós-síntese do zeólito Beta ou por síntese hidrotérmica.^[23]

No caso de catalisadores heterogêneos porosos, os reagentes e produtos podem adsorver fisicamente à superfície ou dentro dos poros do catalisador (Figura 7). Neste processo, estabelecem-se ligações do tipo Van der Waals ou eletrostáticas entre o catalisador e as moléculas de reagente ou produto. Estas ligações são mais fracas do que as ligações covalentes envolvidas na adsorção química. Pode ocorrer adsorção física em multicamadas no adsorvente, o que é particularmente útil em processos de separação; a energia envolvida em adsorção física pode ser 5-10 kJ/mol.^[29,31] A adsorção química das moléculas de reagente ocorre nos centros ativos; a energia de adsorção pode ser 30-70 kJ/mol. Havendo um número limitado de centros ativos disponíveis para a reação, pode ocorrer efeitos de competição entre diferentes moléculas para os centros ativos.^[31]

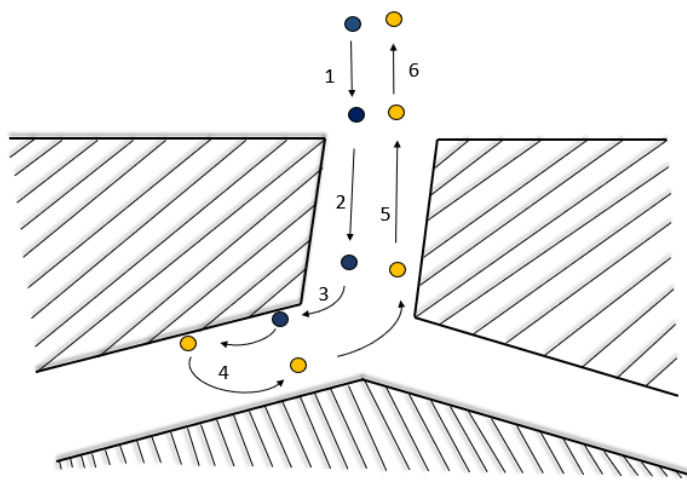


Figura 7 - Representação esquemática da difusão externa (1) e interna (2) do reagente, adsorção do reagente (azul) na superfície interna do catalisador heterogêneo poroso (3), desadsorção das moléculas de produto (4), e difusão interna (5) e externa (6) do produto (amarelo). Adaptado da referência [32]

A difusão interna e externa das moléculas envolvidas, tanto do reagente, como dos produtos, deve ser tida em consideração. As limitações difusionais podem ser o fator limitante de reações químicas na presença de catalisadores porosos e pode comprometer a viabilidade de um determinado processo reacional.^[32] As limitações difusionais podem ser externas ou internas. A difusão externa ocorre até a superfície externa da partícula de

catalisador e a difusão interna ocorre dentro dos poros. A reação pode ser mais rápida do que a difusão, fazendo com que a velocidade global do processo seja determinada pela velocidade de difusão e não pela velocidade da reação propriamente dita. [29,31] É desejável operar em regime cinético de forma a maximizar a eficiência do catalisador. A difusão externa normalmente pode ser desprezada se a velocidade de agitação for suficientemente alta.

Moreau *et al.* [33] reportaram que para as mesmas condições da reação de isomerização da glucose em meio aquoso (95 °C), a velocidade ótima de agitação era 600 rpm para o zeólito NaX e 1200 rpm para o zeólito NaA. Obtiveram uma energia de ativação ~104 kJ/mol para ambos e usaram o critério de Weisz-Prater (equação (7)) para confirmar a ausência de limitações difusionais internas (se < 0.1). [33]

$$\frac{dC}{dt} \frac{1}{C_0} \frac{R^2}{D_{eff}} < 0.1 \quad (7)$$

sendo R é o raio da partícula (cm), C₀ a concentração inicial da glucose (mol/cm³), D_{eff} o coeficiente de difusão (cm²/s), e $\frac{dC}{dt}$ a velocidade da reação (mol/cm³/s). [33]

1.4.2 Zeólitos e zeótipos - Propriedades

Os zeólitos podem ser sintéticos ou naturais. Este tipo de materiais são aluminossilicatos microporosos cristalinos, compostos por tetraedros de silício (Si⁴⁺) e alumínio (Al³⁺). As estruturas cristalinas consistem em arranjos tridimensionais de tetraedros [AlO₄]⁻ e [SiO₄], e possuem microporos (< 2 nm diâmetro [35]). Como a rede cristalina é carregada negativamente, existem catiões (*ex.* Na⁺, H⁺) a compensarem as cargas da rede. A Figura 8 mostra, de forma simplificada, uma rede aluminossilicato com catiões de sódio a compensar as cargas negativas da rede. Existem diferentes tipos de estruturas cristalinas zeolíticas, sendo esta uma das características mais importantes para efeitos de aplicações. A IZA (*International Zeolite Association*) [41] atribui um código de três letras para cada estrutura, sendo o código baseado no nome do zeólito ou na estrutura deste. Por exemplo, os zeólitos Beta e ZSM-5 têm uma topologia BEA e MFI, respetivamente. [42]

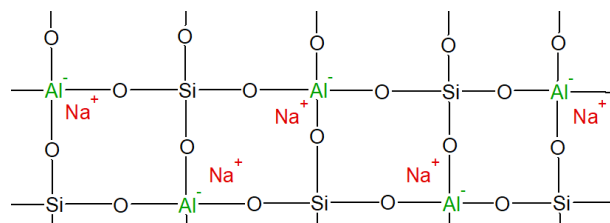


Figura 8 - Representação simplificada de uma rede composta por Si^{4+} e Al^{3+} com número de coordenação 4, ligados por pontes de oxigênio, com cátions Na^+ para garantir a neutralidade elétrica da rede.

A largura dos poros é um parâmetro importante a ter em consideração na escolha do catalisador para determinada reação catalítica, de forma a facilitar a difusão interna. Caso contrário, a reação pode não ocorrer ou a velocidade reacional pode ser fortemente limitada pela difusão.^[42] A largura de poros de zeólitos está relacionada com o número de tetraedros que compõem os anéis (exemplificado para o zeólito ZSM-5 na Figura 9^[36]), e pode ser classificado da forma seguinte:

- Poros com anéis de oito ou menos lados são considerados poros pequenos;
- Poros com anéis de dez lados são considerados poros médios;
- Poros com anéis de doze ou mais lados são considerados poros grandes.

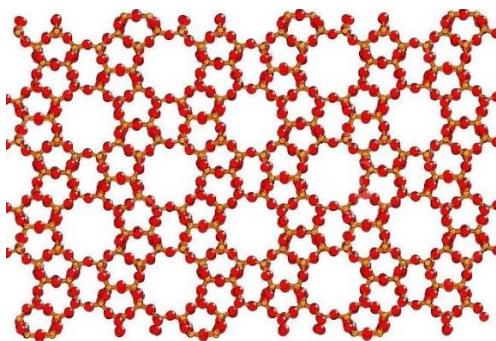


Figura 9 - Representação da estrutura MFI do zeólito ZSM-5 segundo a direção $[010]$ ^[36]

É possível modificar as propriedades químicas e/ou texturais dos zeólitos, tais como, composição e largura de poros^[43]. Dependendo da composição, podem possuir propriedades ácidas, básicas ou redox. A razão de Si/Al dos zeólitos pode influenciar a quantidade e densidade de centros ácidos ou básicos. Os centros ácidos ou básicos podem ser do tipo Lewis ou Brønsted (Tabela 3).

Tabela 3 - Centros ácidos e básicos, de Lewis ou Brønsted

Acidez		Basicidade	
Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis
Mecanismo que envolve a <i>transferência</i> de um próton do centro ativo para a molécula reagente	Mecanismo que envolve a <i>transferência</i> de um par de elétrons da molécula reagente para o centro ativo.	Mecanismo que envolve a <i>transferência</i> de um próton para o centro ativo	Mecanismo que envolve a <i>transferência</i> de um par de elétrons do centro ativo para a molécula reagente

A reação de isomerização da glucose na presença de zeólitos, pode envolver centros ácidos de Lewis ou básicos de Brønsted.^[39,44,45] Para esta reação, foram estudados zeólitos do tipo MFI,^[44] MWW,^[44] MOR,^[44] e BEA^[44] modificados. Diversos elementos foram introduzidos em zeólitos na forma de cátions livres ou óxidos metálicos, ou por substituição isomórfica na rede cristalina: *p. ex.* estanho,^[37] magnésio,^[38] ferro,^[39] e titânio,^[40]. O Sn-Beta é um dos catalisadores mais eficientes para esta reação.^[46,47]

Neste trabalho, consideram-se zeótipos como sendo materiais do tipo zeólitos, mas, de forma mais lata, inclui materiais inorgânicos cristalinos à base de óxidos metálicos, possui micro- e mesoporosidade e/ou outros elementos e espécies para além de alumínio e silício e cátions livres. Estudaram-se zeólitos do tipo Beta e ZSM-5 (sistema poroso tridimensional) modificados por diferentes métodos pós-síntese.

1.4.3. Métodos de modificação pós-síntese de zeólitos

Os zeólitos podem ser primeiramente sintetizados e posteriormente modificados por diversos métodos, sendo alguns dos mais comuns descritos nesta seção.

Incipient wetness impregnation (IWI):

Este é um dos métodos mais comuns em tratamentos pós-síntese de zeólitos. Consiste em fazer contactar o zeólito com uma solução, em que o volume da solução usada é semelhante ao volume dos poros do zeólito.^[48] A impregnação nos poros pode ocorrer de acordo com a equação de Young-Laplace (8) que relaciona o ângulo de contacto θ com o raio dos poros r_p , a tensão superficial entre o líquido e o ar γ_{lv} e a diferença de pressão Δp .^[48]

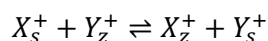
$$\cos \theta = \Delta p * \left(\frac{r_p}{2\gamma_{lv}} \right) \quad (8)$$

Se o ângulo θ for superior a 90° , então $\cos \theta < 0$ o que indica que o líquido não está a penetrar nos poros e deve ser aplicada uma pressão externa de forma a forçar a impregnação. Estes casos são muito raros em zeólitos, sendo mais comuns em materiais hidrofóbicos.^[48] O preenchimento dos poros é relativamente rápido e pode ser obtida uma distribuição uniforme da fase ativa no suporte. Contudo, a concentração de metal na solução influencia a impregnação.^[49] Uma das dificuldades consiste em saber se a totalidade do volume poroso foi preenchido com solução. Neste sentido, a técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) pode dar alguma informação, uma vez que o líquido dentro dos poros sofre uma alteração na sua temperatura de ebulição relativamente ao líquido que não penetrou os poros.^[49-50]

Este método foi descrito na literatura para a preparação de zeólitos NaY (impregnação com magnésio) para a isomerização da D-glucose em D-frutose.^[47]

Outros métodos de impregnação em solução:

O método de *Wet impregnation (WI)*, é usado um excesso de solução relativamente à quantidade de zeólito, com evaporação de solvente.^[32] Por outro lado, a impregnação é feita através da adsorção da fase ativa na superfície do zeólito. Para efetuar uma permuta iónica, o zeólito é colocado em contacto com uma solução aquosa de um sal a uma determinada temperatura, com agitação, até atingir o equilíbrio entre os iões em solução e os iões presentes no zeólito.^[32] Por exemplo, numa suspensão aquosa de zeólito com KOH ocorre a permuta entre os catiões originais e K^+ . No caso de catiões monovalentes, a equação química de uma permuta iónica pode ser descrita da seguinte forma:



Na literatura, estes métodos foram descritos para a preparação de zeólitos X,^[33] Y,^[33] A,^[33] e Beta^[51] para a reação de isomerização da glucose. Foi feita a impregnação nestes zeólitos com precursores de lítio^[33], potássio^[33], céσιο^[33], cálcio^[33], bário^[33] e estanho^[51].

Impregnação em estado sólido

Na impregnação em estado sólido (SSI) o zeólito e um composto químico que funciona como o precursor das espécies químicas que se pretendem introduzir são misturados através, por exemplo, de moagem. Seguidamente, a mistura sólida é calcinada sob vácuo ou na presença de um gás inerte para remover compostos orgânicos e/ou promover um melhor contacto entre as espécies suportadas e a superfície do material (suporte). Este método permite introduzir maior quantidade de espécies (em menos etapas) do que o método WI. Se for efetuado de forma adequada, a estrutura cristalina do zeólito não é afetada.^[52]

Este método foi descrito na literatura para o zeólito ZSM-5 com diferentes metais, entre os quais o cobre^[53], cobalto^[53], ferro^[53], magnésio^[53] e níquel^[53]. Se as moléculas do precursor do metal forem mais pequenas que o tamanho dos poros do suporte, pode ocorrer a difusão para dentro dos poros.

1.5. Tipos de zeólitos estudados na isomerização da D-glucose

A Tabela 4 apresenta os zeólitos e zeótipos que foram estudados anteriormente para a reação da glucose em frutose e as respetivas condições reacionais. A água é o solvente preferido, sendo por vezes utilizadas misturas de metanol^[54] ou DMSO^[45] com água. Na Tabela 4 a água desionizada é sempre o solvente usado, exceto onde indicado. Geralmente, a temperatura reacional foi 90-120 °C, e o tempo reacional 1.5-2 h. No entanto, há estudos onde foram usadas temperaturas mais altas (>120 °C).^[39,40,44,45] Destacam-se estudos em que usaram o zeólito Beta a 170 e 180 °C, em que os rendimentos em frutose à 1 h de reação foram 11 %^[43] e 13 %, ^[45] respetivamente. A gama temperaturas 90-120 °C é um bom compromisso, uma vez que temperaturas mais altas favorecem outras reações como a desidratação da frutose em HMF, diminuindo a seletividade para a frutose.

As reações foram realizadas utilizando uma razão de massa de catalisador para massa inicial de glucose (m_{cat}/m_{glu}) entre 0.1-0.8.^[38,39,44,45,51,54,55] Excepcionalmente, foram utilizadas razões mais baixas. Para os catalisadores TS-1^[40] e Sn-MFI,^[39] foi utilizado m_{cat}/m_{glu} de 0.01 e 0.013, a 140 °C e 90 °C, respetivamente, mas a conversão e o rendimento em frutose foram inferiores a 10 % (1h30m em ambos de tempo reacional). No caso do Sn-BEA^[37] (m_{cat}/m_{glu} = 0.013), a conversão foi 65 % e o rendimento em frutose foi 34 % a 90 °C e 3.5 h.^[37]

A comparação dos zeólitos Sn-MFI^[37] e Sn-BEA^[37] sugere que a topologia pode influenciar o desempenho catalítico. Com base nos valores de conversão da glucose e de

rendimento em frutose para catalisadores com diferentes topologias, a topologia BEA (poros grandes) parece ser particularmente favorável; >50 % de conversão, >30 % de rendimento, em vários estudos.^[37,38,39,40,44,45,51,54] Destacam-se, por exemplo, 1.3Sn-Beta-Z-C^[51] (1.3 % (m/m), Sn introduzido por IWI) e o Sn-Al-Beta^[56] (Si/Al=222, Si/Sn=3.30, percentagem mássica, Sn introduzido por substituição isomórfica) os quais levaram a rendimentos em frutose de 47.1 % (125 °C) e 43.2 % (120 °C), respetivamente. No entanto, ambos possuem estanho que pode sofrer lixiviação e contaminar os produtos reacionais; estes fatores apresentam preocupações económicas e ambientais. Para as topologias BEA e MFI, foi, por vezes, referida a formação da manose como produto secundário.^[40,44]

De uma forma geral, os zeólitos com topologia FAU (poros largos) levaram a conversões relativamente baixas.^[33,38,55] No entanto, para temperaturas comparáveis, mostram rendimento mais altos para conversões semelhantes. A 120 °C, um zeólito faujasite na sua forma protónica com uma razão de Si/Al=6, atinge 72% de conversão e 55% de rendimento em frutose numa mistura de água e metanol ao fim de 2 h^[54]. No entanto, nas mesmas condições, mas usando um zeólito Beta com uma razão de Si/Al=12.5, a conversão da glucose foi de 70% e o rendimento em frutose foi de 40 %.

Destacam-se H-Y^[54], H-USY^[54] e 5%MgNaY0.02^[47] como exemplos de catalisadores FAU que deram melhores resultados catalíticos. H-Y^[54] e H-USY^[54] foram sujeitos a permuta iónica para dar a forma protónica, enquanto que o último foi impregnado com magnésio após permuta iónica com iões sódio.^[54] Para os zeólitos H-Y^[54] e H-USY^[54] foi usado metanol antes da adição de água, a 120 °C; o rendimento em frutose foi 20 % e 55 %, respetivamente, e a conversão foi 46 e 72 % a 2 h, respetivamente.^[54] As diferenças de desempenhos catalíticos entre estes dois materiais (H-USY foi muito superior a H-Y) foi atribuída à maior fração sítios ativos com acidez de Lewis por oposição a acidez de Brønsted. O catalisador 5%MgNaY0.02^[38] (5.16 % (m/m), Mg introduzido por IW) levou a 35.2 % rendimento e 40.5 % conversão, a 100 °C, 2 h.^[47]

Tabela 4 - Estudos da literatura usando zeólitos ou zeótipos na reação de isomerização da D-glucose em D-frutose

Zeólitos	Topologia/ metais	Si/T	T (°C)	tempo (min)	m _{cat} /m _{glucose} (g/g)	M _{glu} /V _{solvente} (g/mL)	Conversão (mol%)	Rendimento Frutose (mol%)	Produtos secundários	Regeneração catalisador	Estabilidade (X _{último ciclo})/(X _{primeiro ciclo})	Ref.
Fe/Beta0.06	BEA/Fe	0.06(Fe/Al % mol)	150	90	0.1	0.02	33 %	17 %	manose	Calcinação (400 °C, 4h)	5 ciclos (RC, ~1) [a]	39
NaBEA	BEA/Al, Na ⁺ (MgO) [b]	12.5 (Si/Al)	100	120	0.2	0.1	2.2 %	-	NR [c]	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque	38
5%MgNaBEA	BEA/Al, Mg ²⁺ , Na ⁺ (MgO) [b]	2.6 (Mg/Na) 12.9 (Si/Al) [d] 0.8 (Al/Mg) [d] 10.4 (Si/Mg) [d]	100	120	0.2	0.1	38.8 %	25 %	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque; 3c (N/RC, 0.3) [e]	38
Ti-Beta	BEA/Ti, Al (TiO ₂)	53.8 (Si/Ti) [d]	140	90	0.01	0.1	~50 %	~22.5 %	Manose, outros	Calcinação (540 °C, 3h)	4c(3-RC,~1)[f]	40
Sn-Beta	BEA/Sn, Al	96 (Si/Sn) [d]	140	90	0.02	0.1	~82 %	~24.6 %	Manose, outros	Calcinação (540 °C, 3h)	4c(3-RC,~1)	40
1.3Sn-Beta-Z- C	BEA/Sn, Al	1700 (comercial) (1.3 wt% Sn)	125	60	0.2	0.05	54.6 %	47.1 %	DHA, HMF, LacA,	Calcinação (550 °C, 6h)	4c (3-RC, ~0,75)	51
H-Beta [g]	BEA/ H ⁺	12.5 (Si/Al)	120	60+60	0.6	5ml+4ml	70 %	40 %	Glicosídeo (metilo/frutose)	-	-	54
Beta-ST600	BEA, Al	15	170	60	0.8	0.08	~25 %	~11 %	Furfural, HMF, AHG, outros	Calcinação (550 °C, 3h)	5c (R, 0,9)	45
Beta-cal750 [h]	BEA, Al	15	180	60	0.8	0.2	50 %	13 %	HMF, outros	Calcinação (550 °C, 3h)	5c (R, 0,9)	45
Sn-Beta-nano	BEA, Sn ⁺	635 (Si/Al) [i] 80 (Si/Sn) [i] 53 (Si/Sn) [l]	100	120	0.7	0.023	31 %	29 %	Manose, outros	-	-	44
Sn-Beta-HF	BEA, Sn ⁺	95 (Si/Sn) [i] 66 (Si/Sn) [j]	100	120	0.7	0.023	-	33 %	Manose, outros	-	-	44
Sn-Al-Beta	BEA, Sn ⁺ (SnO ₂)	222 (Si/Al) 3.3 wt%. Sn [i]	120	120	0.75	0.1	54.7 %	43.2 %	Produtos desconhecidos	Calcinação (540 °C, 4h)	4c (R, 1,09)	56
Sn-BEA	BEA	125 (Si/Sn) [l]	90	210	0,013	0.1	65 %	34 %	Manose, 1%	-	-	37
NaY	FAU/Al, Na ⁺ (MgO) [b]	2,6 (Si/Al)	100	120	0.2	0.1	5.6 %	-	NR [h]	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque	38
H-Y [g]	FAU/ H ⁺ , Al	2,6 (Si/Al)	120	60+60	0.6	5ml+4ml	46 %	20 %	Glicosídeo (metilo/frutose)	-	-	54

Continuação da Tabela 4

Zeólitos	Topologia/ metais	Si/T	T (°C)	tempo (min)	m _{cat} /m _{glu} cose (g/g)	M _{glu} /V _{solvente} (g/mL)	Conversão (mol%)	Rendimento Frutose (mol%)	Produtos secundários	Regeneração catalisador	Estabilidade (X _{ultimociclo})/(X _{primeir o ciclo})	Ref.
LiX	FAU, Li ⁺	19 wt% Li [m]	95	NR	0.2	0.1	19 %	16 %	NR	-	Lixiviação 16 %	33
NaX	FAU, Na ⁺	-	95	NR	0.2	0.1	20 %	17 %	NR	-	Lixiviação 16 % 4c(N/RC, 0.4)	33
KX	FAU, K ⁺	51 wt% K [m]	95	NR	0.2	0.1	23 %	18 %	NR	-	Lixiviação 20 %	33
CsX	FAU, Cs ⁺	43 wt% Cs [m]	95	NR	0.2	0.1	25 %	19 %	NR	-	Lixiviação 23 %	33
CaX	FAU, Ca ²⁺	76 wt% Ca [m]	95	NR	0.2	0.1	8 %	4 %	NR	-	Sem Lixiviação	33
BaX	FAU, Ba ²⁺	71 wt% Ba [m]	95	NR	0.2	0.1	12 %	6 %	NR	-	Sem Lixiviação	33
LiY	FAU, Li ⁺	34 wt% Li [m]	95	NR	0.2	0.1	7 %	4 %	NR	-	Lixiviação 13 %	33
NaY	FAU, Na ⁺	-	95	NR	0.2	0.1	9 %	6 %	NR	-	Lixiviação 13 %	33
KY	FAU, K ⁺	73 wt% K [m]	95	NR	0.2	0.1	8 %	5 %	NR	-	Lixiviação 12 %	33
CsY	FAU, Cs ⁺	57 wt% Cs [m]	95	NR	0.2	0.1	10 %	6 %	NR	-	Lixiviação 12 %	33
CaY	FAU, Ca ²⁺	67 wt% Ca [m]	95	NR	0.2	0.1	3 %	1 %	NR	-	Sem Lixiviação	33
BaY	FAU, Ba ²⁺	72 wt% Ba [m]	95	NR	0.2	0.1	4 %	2 %	NR	-	Sem Lixiviação	33
5%MgNaY0,0 2	FAU, Mg ⁺	1.9 (Na/Mg) [b] 9,26 m/m% Na 5,16 m/m% Mg	100	120	0.2	0.1	40.5 %	35.2 %	NR			47
H-USY [g]	(ultra stable Y) FAU/ H ⁺	6 (Si/Al)	120	60+60	0.6	5ml+4ml	72 %	55 %	Glicosídeo (metilo/frutose)	Calcinação (550 °C, 6h)	5c (5- RC,1)	54
NaZSM-5	MFI/Al, Na ⁺ (MgO) [b]	11.5 (Si/Al)	100	120	0.2	0.1	1.2 %	-	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque	38
5%MgNaZSM -5	MFI/Al, Mg ²⁺ , Na ⁺ (MgO) [b]	1.96 (Mg/Na) 10.9 (Si/Al) [d] 0.8 (Al/Mg) [d] 9.2 (Si/Mg) [d]	100	120	0.2	0.1	38.8 %	33.6 %	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque; 3c (N/RC, 0.24)	38
TS-1	MFI/Ti (TiO ₂)	34.7 (Si/Ti) [d]	140	90	0.01	0.1	<10 %	<10 %	Manose, outros	Calcinação (540 °C, 3h)	4c (3-RC, ~1)	40
Sn-MFI	MFI	125 (Si/Sn) [l]	90	210	0.013	0.1	9 %	4 %	Manose, 4%	-	-	37
LiA	LTA, Li ⁺	28 %Li %massa	95	NR	0.2	0.1	24 %	17 %	NR	-	Lixiviação 25 %	33
NaA	LTA, Na ⁺	-	95	NR	0.2	0.1	26 %	19 %	NR	-	Lixiviação 26 %	33
KA	LTA, K ⁺	57 % K %massa	95	NR	0.2	0.1	31 %	22 %	NR	-	Lixiviação 29 %	33
CsA	LTA, Cs ⁺	32 % Cs %massa	95	NR	0.2	0.1	34 %	22 %	NR	-	Lixiviação 30 %	33
CaA	LTA, Ca ²⁺	86 % Ca %massa	95	NR	0.2	0.1	11 %	5.6 %	NR	-	Sem Lixiviação	33
BaA	LTA, Ba ²⁺	78 % Ba %massa	95	NR	0.2	0.1	15 %	6.9 %	NR	-	Sem Lixiviação	33

Continuação da Tabela 4

Zeólitos	Topologia/ metais	Si/T	T (°C)	tempo (min)	m _{cat} /m _{gluco} se (g/g)	M _{glu} /V _{solvente} (g/mL)	Conversão (mol%)	Rendimento Frutose (mol%)	Produtos secundários	Regeneração catalisador	Estabilidade (X _{últimociclo})/(X _{prim} eiro ciclo)	Ref.
NaMOR	MOR/Al, Na ⁺ (MgO) [b]	10 (Si/Al)	100	120	0.2	0.1	4.5 %	-	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque	38
5%MgNaMOR	MOR/Mg ²⁺ , Na ⁺ (MgO) [b]	1.9 (Mg/Na) [i] 37.9 (Si/Al) [d] 1.02 (Al/Mg) [d] 38.6 (Si/Mg) [d]	100	120	0.2	0.1	37.3 %	28.4 %	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque; 3c (N/RC, 0.44)	38
NaFER	FER/Al, Na ⁺ (MgO) [b]	10 (Si/Al)	100	120	0.2	0.1	1.6 %	-	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque	38
5%MgNaFER	FER/Al, Mg ²⁺ , Na ⁺ (MgO) [b]	4.1 (Mg/Na) 10.5 (Si/Al) [d] 1.7 (Al/Mg) [d] 41.3 (Si/Mg) [d]	100	120	0.2	0.1	27.2 %	23.3 %	NR	Calcinação (600 °C, 1h)	Lixiviação e formação de coque; 3c (N/RC, 0.55)	38
Na-ETS-10	12MR, Na ⁺	3.33 (Ti/K) [i] 0.77 (Ti/Na) [i]	100	120	0.4	0.05	33 %	25 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (350 °C, 3h)	3c (RC, 0.57), ligeiro leaching de Na	55
K-EST-10	12MR, K ⁺	-	100	120	0.4	0.05	31 %	20 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (350 °C, 3h)	3c (RC, 0.8-0.6)	55
Na-K-EST-10	12MR, Na ⁺ , K ⁺	-	100	120	0.4	0.05	32 %	23 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (350 °C, 3h)	3c (RC, 0.8-0.6)	55
EST-4	Zorite, 8MR [n]	0.67 (Ti/Na) [i]	100	120	0.4	0.05	48 %	39 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (280 °C, 3h)	3c (RC, 0.81) ligeira lixiviação de Na	55
AM-4	Lintisite, 8MR [n]	0.59 (Ti/Na) [i]	100	120	0.4	0.05	56 %	34 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (280 °C, 3h)	3c (RC, 0.64), Lixiviação de Na	55
AV1	Montregianite, 8MR [n]	0.43 (Y/Na) [i] 1.11 (Y/K) [i]	100	120	0.4	0.05	30 %	25 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (350 °C, 3h)	3c (RC, 1.41)	55
AV2	Rodesite 4-6MR [n]	1.67 (Ca/Na) [i] 2 (Ca/K) [i]	100	120	0.4	0.05	54 %	34 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (280 °C, 3h)	3c (RC, 0.71)	55
TOB	Tobermorite	Na ₂ O:2,8CaO:3.5 SiO ₂ [l]	100	120	0.4	0.05	51 %	35 %	Ácidos Sacarinos	Calcinação (280 °C, 3h)	3c (RC, 0.56)	55

[a] – Número de ciclos (Regeneração por calcinação; (conversão último ciclo/ conversão do primeiro ciclo).

[b] – Presença de óxido de magnésio (MgO) como agente estabilizador de estrutura em conjunto com os iões.

[c] – Não Refere.

[d] – Determinado por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

[e] – N/RC= não houve regeneração por calcinação.

[f] – O três refere ao ciclo em que o zeólito foi regenerado por calcinação. A mesma nomenclatura é adotada para todos os exemplos seguintes. Não se refere o ciclo da calcinação quando foi regenerado entre todos os testes catalíticos.

[g] – O solvente usado foi metanol com água desionizada

[h] - O Solvente usado foi DMSO com água desionizada

[i] – Determinado por ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma- Mass Spectroscopy*).

[j] – Foi usado um Gel de síntese.

[l] – Determinado por AE (Análise elementar).

[m] – Determinado com XPS.

[n] – Composto sintético com topologia semelhante à indicada.

Geralmente, os catalisadores com topologia MFI (poros médios) levaram a rendimentos inferiores a 10 %. No entanto, o catalisador 5%MgNaZSM-5^[38] (Si/Al=10.9, Mg introduzido por método IWI) levou a um rendimento em frutose de 33.6 %. Comparando com o seu precursor NaZSM-5, a presença de magnésio, levou a um aumento considerável da conversão da glucose (de 1.2 % para 38.8 %), e o rendimento em frutose foi 33.6 % (100 °C, 2 h). Estes resultados indicaram que as presenças de espécies de magnésio favoreceram a reação catalítica. Foram reportados efeitos semelhantes para as topologias MOR e FER em que a impregnação com magnésio levou a um aumento do rendimento.^[38] Para as topologias MOR e FER, foi feita permuta iônica com sódio com e sem impregnação de magnésio; os rendimentos foram inferiores a 5 % para o catalisadores sem magnésio, enquanto que com magnésio aumentaram para 23.3 % no caso do FER e 28,4 % no caso de MOR.

Catalisadores com topologia LTA (poros pequenos) foram permutados com diferentes metais. Para as permutas com Na⁺, K⁺ e Cs⁺ o rendimento em frutose variou entre 19 e 22 %, enquanto que com Ba²⁺ e Ca²⁺ o rendimento em frutose foi inferior a 7 %.^[33] Estes resultados foram atribuídos à natureza divalente dos catiões Ba²⁺ e Ca²⁺, o que baixa o carácter básico dos catalisadores.^[33]

Lima et al.^[55] estudaram outro tipo de zeólitos. O ETS-10, constituído por anéis de 12 lados (poros largos), foi estudado em diferentes formas alcalinas: Na⁺, K⁺ ou Na⁺/K⁺. Para os três casos, os resultados catalíticos foram semelhantes, quer em termos de rendimento em frutose (20-25 %) quer em termos de conversão da glucose (30-33 %). Para outros catalisadores, nomeadamente, ETS-4, AM-4, AV-1, AV-2 e TOB, as conversões da glucose foram entre 48 e 56 %, com a exceção de AV-1 (<30 % conversão); os rendimentos em frutose variaram entre 34-39 %, com a exceção de AV-1 (25 % rendimento).

A atividade catalítica diminuiu^[38,45,51,55] ou manteve-se^[39,40,55] com a reutilização dos catalisadores sem regeneração. Duas exceções foram verificadas para AV-1^[55] e Sn-Al-Beta^[56] em que a conversão aumentou com o número de reutilizações do catalisador.^[55,56] Para AV-1^[55] a conversão da glucose aumentou 41 %.^[53] Para Sn-Al-Beta,^[58] o aumento que foi verificado poderá não ser muito significativo (dentro do erro experimental). A regeneração do catalisador geralmente é efetuada por calcinação após cada utilização (entre 3 e 5 ciclos).^[38,39,40,44,45,51,54,55]

2. Procedimento Experimental

Foram preparados catalisadores com topologias BEA e MFI a partir de zeólitos comerciais. A modificação pós-síntese envolveu: tratamento alcalino, impregnação em estado sólido (SSI) de metais alcalinoterrosos, e calcinação.

2.1 Materiais

Zeólito ZSM-5 (Zeolyst International, CBV 3024E, Si/Al=15, 405 m²/g), zeólito Beta (Tosoh Corporation, HSZ-931HOA, Si/Al=14, 510 m²/g), pastilhas de NaOH (LaborSpirit, Lda, p.a.) e de KOH (Ceamed, Lda, p.a.), D-(+)-glucose, (Sigma-Aldrich, >99 %), L-(-)-frutose (Alfa aesar, 99 %), água milli-Q, acetilacetato de cálcio (Ca(acac)₂, TCI, >98 %) e acetilacetato di-hidratado de magnésio (Mg(acac)₂, Aldrich, >98 %), hidróxido de cálcio (Alfa aesar, 95 %), hidróxido de magnésio (BioUltra, >99,0%), nitrato de sódio (Panreac, ACS, ISO) todos os materiais foram adquiridos de fontes comerciais e se purificação prévia.

2.2 Preparação dos catalisadores

2.2.1 Catalisadores com topologia MFI

Foram preparados catalisadores com topologia MFI de acordo com o procedimento descrito por Antunes et al.^[57] O zeólito comercial ZSM-5 (CBV 3024E) foi inicialmente calcinado a 550 °C durante 5 h com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min. A calcinação foi feita para passar o zeólito da forma amoniacal para a forma protónica, para facilitar a subsequente permuta iónica com iões sódio ou potássio. Após calcinação, o zeólito obtido (ZSM-5) foi tratado com solução aquosa NaOH ou KOH (0.2, 0.4, 0.6 ou 0.8 M, usando água milli-Q), num Erlenmeyer de Teflon, equipado com um condensador; foi adicionado 30 mL solução alcalina por grama de zeólito. A mistura foi agitada (500 rpm) durante 2 h, a 65 °C. Após o tratamento alcalino, a mistura foi arrefecida em gelo durante 10 min. O sólido foi separado por filtração a quente (80 °C), lavado com água milli-Q até pH neutro, e seco durante a noite a 110 °C numa estufa. O sólido foi moído num almofariz de ágata. Desta

forma, obtiveram-se os materiais designados Na-DZSM5 e K-DZSM-5. O “D” indica que o material sofreu dessiliciação.

Os materiais Na-DZSM-5 e K-ZSM-5 (não calcinados) foram sujeitos a impregnação em estado sólido (SSI) com complexos de cálcio ou magnésio, de forma a obter uma percentagem mássica de Ca^{2+} ou Mg^{2+} de ca. 2.5 (m/m)% no material final. A mistura sólida foi moída num almofariz de ágata, durante 20 min. Em seguida, o sólido obtido foi calcinado a 550 °C durante 6 h com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min, sob fluxo de ar. Desta forma, obtiveram-se os materiais designados MgNa-DZSM-5, CaNa-DZSM-5, MgK-DZSM-5 e CaK-DZSM-5.

Para estudos comparativos, preparou-se Na-ZSM-5 (sem ter sido sujeito a tratamento alcalino). Para tal, o zeólito comercial ZSM-5 foi sujeito a três permutas iónicas consecutivas usando uma solução aquosa 2 M NaNO_3 , a 25 °C e durante 4 h (4 mL de solução por grama de zeólito). Após cada permuta iónica, o sólido foi separado por filtração, lavado com água desionizada e seco durante a noite a 100 °C. No final das três permutadas, o sólido lavado e seco foi calcinado a 500 °C, durante 5 h (1 °C/min), sob fluxo de ar.

2.2.2 Catalisadores com topologia BEA

Zeótipos com topologia BEA foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Antunes et al.^[58] O zeólito comercial Beta (HSZ-931HOA) na forma amoniacal foi calcinado a 550 °C durante 10 h com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min. Antes do tratamento alcalino, o zeólito foi tratado com uma solução aquosa de ácido oxálico (0.03 M) para introduzir defeitos na rede; foi adicionada 20 mL de solução por grama de zeólito. A mistura foi agitada (500 rpm) a 70 °C durante 3 h. O sólido foi posteriormente filtrado, lavado com água milli-Q e seco a 100 °C na estufa durante a noite. O sólido foi moído num almofariz de ágata e depois calcinado a 550 °C durante 5 h (1° C/min). Seguidamente, este sólido foi sujeito a um tratamento alcalino de forma semelhante ao descrito na secção 2.2.1 para os catalisadores MFI. Porém, foi usada uma solução aquosa alcalina de NaOH ou KOH com concentração de 0.2 M. Usaram-se 20 mL de solvente (água milli-Q) por cada grama de zeólito. A mistura foi agitada (500 rpm) durante 30 min, a 65 °C. Após este tratamento, o sólido foi filtrado, lavado com água milli-Q até pH neutro, e seco na estufa a 100 °C.

Os sólidos foram moídos num almofariz de ágata e posteriormente sujeitos a impregnação em estado sólido (SSI) com complexos de cálcio ou magnésio, de forma semelhante ao descrito na secção 2.2.1 para os catalisadores MFI. Desta forma, obtiveram-se os materiais designados MgNa-DBeta, CaNa-DBeta, MgK-DBeta e CaK-DBeta.

A forma protónica do zeólito comercial Beta (HSZ-931HOA) foi sujeito a três permutas iónicas consecutivas com NaNO_3 de forma semelhante ao descrito para o zeólito ZSM-5, dando Na-Beta.

Excepcionalmente, para os testes catalíticos e estudos de caracterização, os materiais Na-ZSM-5 e Na-Beta foram calcinados a 450 °C durante 2 h (1 °C/min).

2.3 Técnicas de caracterização

Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios-X de pós (DRX), isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C, microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (razões atómicas dos elementos constituintes) e mapeamento dos elementos, e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR)

Os difratogramas (DRX) foram obtidos num difractómetro *Empyrean PAN analytical* usando radiação Cu-K α X ($\lambda=1,54080 \text{ \AA}$) numa configuração ótica de Bragg-Brentano (45 kV, 40 mA). As amostras foram preparadas em porta amostras de placa plana de alumínio, e foram analisadas com um passo de 0.026° na gama de 3°-67.83° (2 θ) com um tempo por passo de 70 s. No caso de DRX a baixos ângulos, as amostras foram preparadas entre duas folhas *Mylar* e analisadas com um passo de 0.01313° na gama de 0.5094°-5° (2 θ) com um tempo por passo de 120 s. A área ativa correspondeu a 1.7462° para altos ângulos e 2.0087° para baixos ângulos. A cristalinidade relativa foi calculada através da razão de áreas dois picos (na gama de 5°-10° e 20°-30°) dos difratogramas do material modificado para o correspondente zeólito comercial.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 foram medidas num *Micrometrics GeminiV 2380* a -196 °C. Antes de analisadas as amostras foram aquecidas a 250 °C durante 3 h e colocadas sob vácuo durante pelo menos 1 h. Consideraram-se as seguintes propriedades texturais: área específica (S_{BET}) calculada através da equação de BET; volume total de poros à pressão relativa $p/p_0 \cong 0.98$ usando a regra de Gurvitch; área

externa (S_{ext}) e volume microporoso (V_{micro}) calculados a partir do método t-plot. As curvas de distribuição de mesoporos foram calculadas a partir dos dados de adsorção usando o método BJH. As isotérmicas de adsorção para os zeólitos comerciais foram medidas usando um Quantachrome Instrument. Nestes casos, as amostras foram aquecidas a 250 °C durante 3 h sob vácuo.

As imagens de microscopia de varrimento eletrônico (SEM), e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X para quantificação das razões atômicas dos elementos presentes (Ca, Mg, Na, K, Al e Si) (EDS) com mapeamento dos elementos, foram obtidas num microscópio *SEM Hitachi SU-70* com um detetor *Bruker Quantax 400* que operou a 15 kV. As amostras foram preparadas por deposição em porta amostras de alumínio seguido de revestimento de carbono usando um evaporador de carbono Emitech K950X.

Os espectros de RMN de ^{27}Al MAS foram medidos a 182.432 MHz, num espectrómetro *Bruker Avance III HD 700 (16.4 T)* com um pulso de 10 ° de 0.27 μs , com um intervalo de tempo de 0.5 s entre cada ciclo e uma velocidade de rotação de 15 kHz ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi usado como referência).

2.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reatores tubulares de vidro, equipados com uma válvula, sob agitação magnética (1000 rpm). A temperatura foi controlada através de um termómetro de contacto imerso num banho de óleo aquecido a 100 °C. Antes da reação catalítica, a água milli-Q foi degaseificada sob fluxo de azoto (250 mL/min), a 100 °C durante 30 min. O reator contendo D-glucose (50 mg) e catalisador (20 mg) foi purgado com azoto e seguidamente foi adicionada a água (1 mL). O tempo reacional foi contado a partir do instante em que o reator era imerso no banho.

Após o tempo reacional desejado, o reator era arrefecido até à temperatura ambiente. As análises foram efetuadas com amostras preparadas no momento. A evolução da reação catalítica foi monitorizada por cromatografia líquida HPLC, usando uma bomba 100 da *Knauer Smartline*, e um detetor de índice de refração (RI) 2300 da *Knauer Smartline* acoplado a uma coluna *YMC-Pack Polyamine II S-5 μm /12nm*. A fase móvel era uma mistura de acetonitrilo/água (75/25), a um caudal 0.8 mL/min, e a temperatura da coluna era 30 °C. As concentrações molares foram calculadas através de curvas de calibração, usando a frutose

como padrão interno. Foi preparado um reator por cada ponto experimental. Os resultados apresentados são uma média de pelo menos duas réplicas (erro experimental < 5 %).

A conversão (%) da D-glucose (X_{Glu}) a um determinado tempo reacional t foi calculada de acordo com a equação 8:

$$X_{Glu} = \frac{C_{iGlu} - C_{fGlu}}{C_{iGlu}} \times 100 \quad (8)$$

em que C_{iGlu} representa a concentração molar inicial de D-glucose, e C_{fGlu} a concentração de glucose ao tempo t . O rendimento (%) em D-frutose a um determinado tempo reacional t foi calculado através da equação (9):

$$\eta_{Fru} = \frac{C_{Fru}}{C_{iGlu}} \times 100 \quad (9)$$

em que C_{Fru} representa a concentração da D-frutose ao tempo t . A seletividade (%) para a D-frutose (S_{Fru}) foi calculada através da equação (10):

$$S_{Glu} = \frac{C_{Fru}}{C_{iGlu} * X_{Glu}} \times 100 \quad (10)$$

A regeneração dos catalisadores consistiu na separação destes da mistura reacional por centrifugação a 1000 rpm e subsequente lavagem com água milli-Q. Este procedimento foi repetido três vezes. Em seguida, o catalisador foi seco na estufa durante 4 h, a 90 ° C e posteriormente calcinado. Foram usadas três condições diferentes com vista a melhorar os desempenhos catalíticos dos catalisadores usados: 400, 600 ou 700 °C durante 1 h sob fluxo de ar a 400 mL/min (velocidade de aquecimento de 1° C/min).

3. Resultados e Discussão

3.1 Síntese e caracterização dos catalisadores

Os zeólitos comerciais do tipo MFI (CBV 3024E) e BEA (HSZ-931HOA) foram calcinados para dar ZSM-5 e Beta, respetivamente. Estes, por sua vez, foram sujeitos a um tratamento alcalino (NaOH ou KOH) para introduzir mesoporosidade através de um processo de dessiliciação (D). Estes materiais foram designados xM-DZSM-5 e M-DBeta em que M = Na, K e x é a concentração molar da base. Os materiais xM-DZSM-5 ou M-DBeta foram sujeitos a impregnação em estado sólido de complexos de cálcio ou magnésio, e calcinados, dando os materiais MeM-DZSM-5 e MeM-DBeta (Me = Ca, Mg). No caso dos materiais MFI estudou-se a influência da concentração da base (0.2-0.8 M); no caso dos materiais do tipo BEA, usou-se 0.2 M de base (a estrutura cristalina BEA é menos estável que a MFI, conforme discutido a seguir).

3.1.1 Difração de raios-X de pós

Através da difração de raios-X de pós (DRX) é possível obter informação sobre a estrutura cristalina e a cristalinidade dos materiais preparados por comparação com os respetivos materiais precursores.^[59,60,61] Neste trabalho, recorreu-se à técnica de DRX para estudar o efeito do tipo e concentração da base usada no tratamento alcalino, na estrutura cristalina dos diferentes materiais preparados, e averiguar se existe alguma ordem estrutural a baixos ângulos associada à mesoporosidade.

3.1.1.1 Materiais do tipo MFI

O zeólito ZSM-5 apresenta reflexões características da rede cristina do tipo MFI, em que os dois picos de maior intensidade encontram-se posicionados a *ca.* 8.0 e 23.2° 2θ (Figura 10).^[59,61] Os materiais xM-DZSM-5 e MeM-DZSM-5 apresentaram as reflexões características da rede cristalina do tipo MFI. Estes resultados estão de acordo com a literatura para zeólitos sujeitos a tratamentos alcalinos^[38], impregnação em estado sólido^[53] ou *incipient wetness impregnation*^[47].

A cristalinidade relativa foi calculada através da razão das áreas dos picos de difração na gama de 5-10° 2θ e 20-30° 2θ das amostras modificadas relativamente ao zeólito ZSM-5

(Tabela 5). Verificou-se uma diminuição da cristalinidade relativa após o tratamento alcalino. A cristalinidade diminuiu com o aumento da concentração da base NaOH ou KOH. Para os tratamentos alcalinos usando a mesma concentração de base, a perda de cristalinidade foi menor no caso dos materiais tratados com NaOH em relação aos tratados com KOH. A amostra 0.8Na-DZSM-5 era praticamente amorfa, indicando que concentrações de base maiores que 0.6 M não são desejáveis.

Usaram-se os materiais tratados com 0.4 M de base para serem impregnados com os complexos de Me. No geral, os materiais MeM-DZDM-5 apresentaram cristalinidades relativas ligeiramente inferiores às dos respectivos precursores xM-DZDM-5. A possível presença de espécies à base de Me se encontrem nos poros dos materiais, pode levar a efeitos de dispersão dos raios-X e conseqüentemente à diminuição da intensidade dos picos nos difratogramas, resultando em menores valores de cristalinidade relativa.

Tabela 5 - Cristalinidade e composição dos materiais do tipo MFI ^[a]

<i>Material</i>	Cristalinidade Relativa	Si/Al	Si/M	Me/M	Si/(Me+M)	(M+Me)/Al
ZSM-5	1.0	16	-	-	-	-
Na-ZSM-5	1.0	-	-	-	-	-
0.2Na-DZSM-5	0.9	13	15	-	-	-
0.4Na-DZSM-5	0.8	9	9	-	-	-
0.6Na-DZSM-5	0.7	5	6	-	-	-
0.8Na-DZSM-5	0.1	3	3	-	-	-
0.2K-DZSM-5	0.8	11	11	-	-	-
0.4K-DZSM-5	0.6	7	6	-	-	-
0.6K-DZSM-5	0.4	4	4	-	-	-
MgNa-DZSM-5	0.8	9	11	1.0	6	2
MgK-DZSM-5	0.6	7	6	0.6	4	2
CaNa-DZSM-5	0.6	10	9	0.6	6	2
CaK-DZSM-5	0.4	7	6	0.4	4	2

^[a] M = Na, K; Me = Ca, Mg.

A Figura 10 mostra os difratogramas dos óxidos metálicos CaO e MgO. Verificou-se que CaO era constituída por 65 % (m/m) CaO (referência 04-010-5778, correspondente ao mineral Lime, syn), 13 % Ca(OH)₂ (com o código de referência 04-010-3117, correspondente ao mineral Portlandite, syn) e 22 % CaCO₃ (referência 04-012-0489, correspondente ao mineral Calcite). O material MgO era puro, com o código de referência 04-016-6275. Um estudo comparativo para os óxidos metálicos mássicos e os materiais

MeM-ZSM-5 indica a ausência de reflexões características de óxidos metálicos nos materiais preparados, sugerindo que as espécies de Me são espécies isoladas ou pequenas nanopartículas que não se conseguem analisar por DRX.

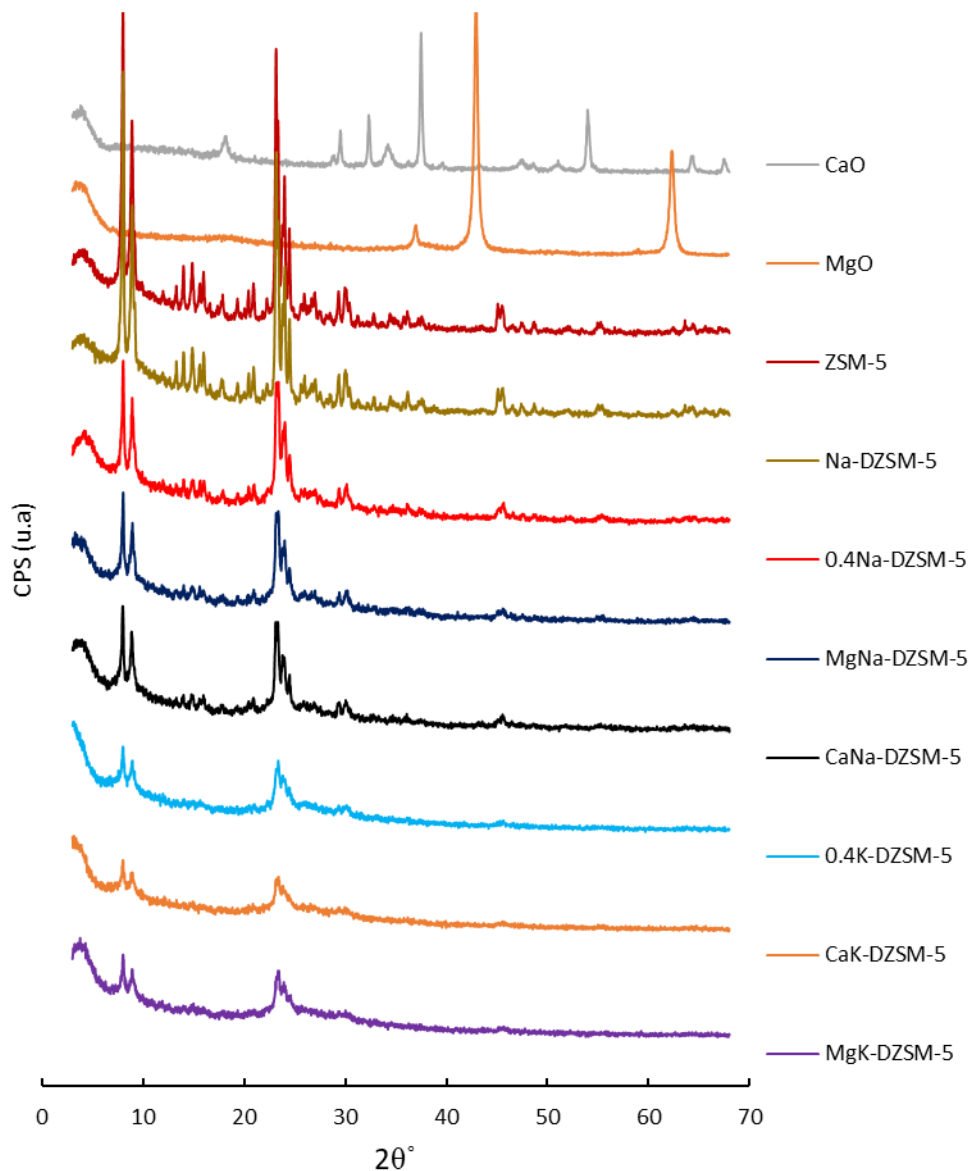


Figura 10 - Difratoformas dos materiais com topologia MFI, CaO e MgO

Os difratogramas medidos em modo de transmissão (baixos ângulos) mostraram um pico largo a $< 2^\circ 2\theta$ para os materiais xM-DZSM-5 com M = Na ou K e x = 0.2, 0.4 ou 0.6 M, o que não acontece para o zeólito ZSM-5. O referido pico largo pode estar relacionado com a mesoporosidade dos materiais (Figura 11).^[62] Isto não foi verificado para o material

tratado com 0.8 M NaOH (0.8Na-DZSM-5), sugerindo que concentrações de base superiores a 0.6 M não são desejáveis, pois leva à destruição da estrutura cristalina do tipo MFI.

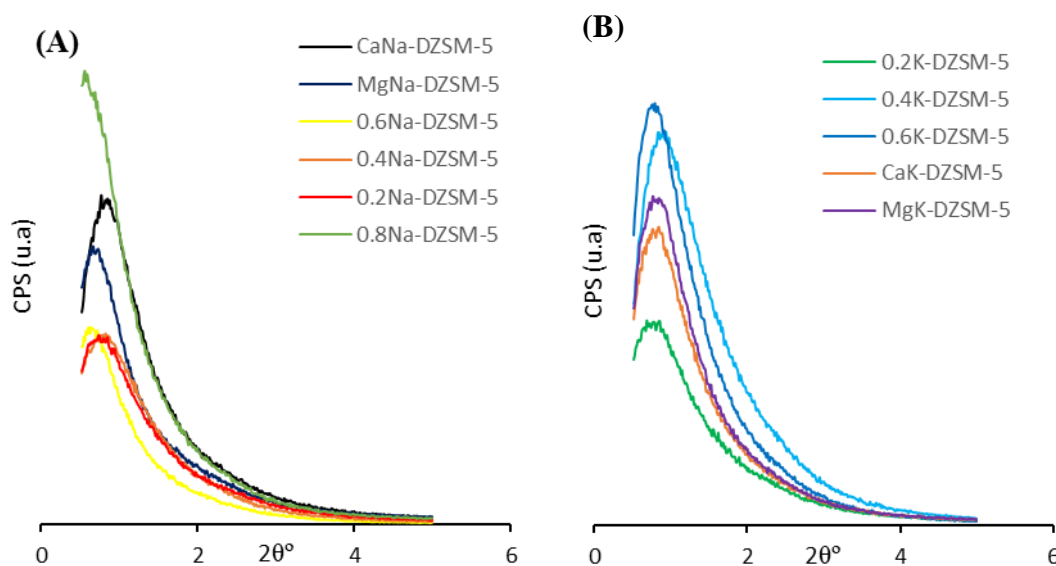


Figura 11 - Difratomogramas a baixos ângulos para os materiais do tipo MFI tratados com (A) NaOH ou (B) KOH.

3.1.1.2 Materiais do tipo BEA

O difratograma do zeólito Beta mostra as reflexões características da estrutura cristalina do tipo BEA, sendo as principais reflexões a *ca.* 8.3 e 22.8° 2θ (Figura 12), o que está de acordo com o descrito na literatura para este tipo de zeólito.^[63,64] Os materiais M-DBeta e MeM-DBeta apresentaram as reflexões características da estrutura cristalina do tipo BEA. As cristalinidades relativas (calculadas de forma análoga à descrita para anteriormente para os materiais do tipo MFI preparados) encontram-se indicadas na Tabela 6. Verificou-se perda de cristalinidade para os materiais M-DBeta, a qual foi maior no caso do tratamento com KOH do que NaOH. Um estudo comparativo para os materiais M-DBeta e MeM-DBeta com o mesmo metal M, indicou que a impregnação (com o complexo de Me) e calcinação não influenciaram significativamente a cristalinidade.

Os materiais MeM-DBeta não apresentaram picos característicos de CaO e MgO, sugerindo a ausência de cristalites de óxidos metálicos alcalinos nos materiais preparados. Um estudo comparativo para os materiais do tipo BEA e MFI tratados com 0.2 M de NaOH ou KOH indicou uma maior perda de cristalinidade para Na-DBeta do que para 0.2Na-DZSM-5, sugerindo que a estrutura do tipo BEA é menos estável do que a MFI.

A Figura 13 mostra os difratogramas a baixos ângulos dos materiais do tipo BEA preparados. Verificou-se um pico largo a *ca.* $1^\circ 2\theta$ para os materiais M-DBeta e MeM-DBeta, o que pode estar relacionado com a presença de mesoporosidade. Estes resultados estão de acordo com o descrito na literatura para materiais deste tipo.^[65]

Tabela 6 - Cristalinidade e composição e dos materiais do tipo BEA.^[a]

Material	Cristalinidade Relativa	Si/Al	Si/M	Me/M	Si/(M+Me)	(M+Me)/Al
Beta	1.0	13	-	-	-	-
Na-Beta	1.0	-	-	-	-	-
Na-DBeta	0.8 ^[b]	15	15	-	-	-
K-DBeta	0.7 ^[b]	17	8	-	-	-
MgNa-DBeta	0.8	15	16	1.3	7	2
MgK-DBeta	0.7	16	8	0.7	5	3
CaNa-DBeta	0.7	16	14	1.2	6	3
CaK-DBeta	0.7	17	9	0.5	6	3

^[a] M = Na, K; Me = Ca, Mg

^[b] Não Calcinado

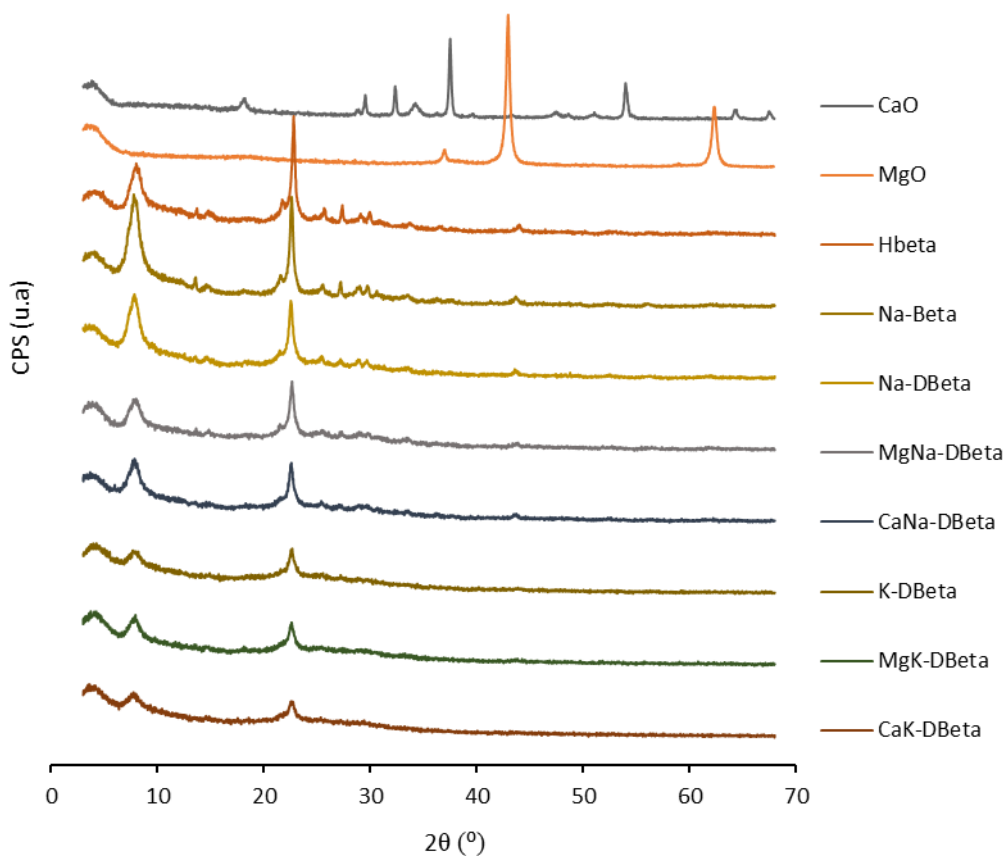


Figura 12 - Difratogramas dos materiais com topologia BEA, CaO e MgO.

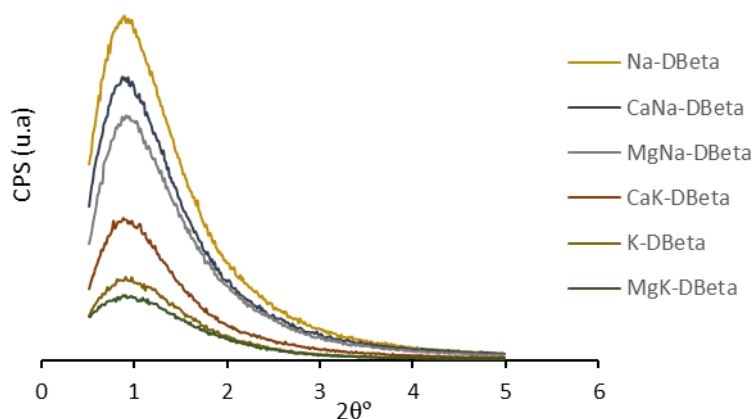


Figura 13 - Difratoogramas a baixos ângulos dos materiais do tipo BEA.

Um estudo comparativo dos materiais do tipo MFI e BEA tratados com a mesma concentração de KOH ou NaOH (0.2 M), indicou uma maior perda de cristalinidade para o tratamento com KOH do que com NaOH, o que pode ser devido aos íons K^+ levarem uma dissolução mais rápida de espécies de silício do que os íons Na^+ .^[66]

3.1.2 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2

As propriedades texturais são muito importantes uma vez que podem influenciar a reação catalítica.^[32] A partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, determinou-se a área específica de BET, área mesoporosa, volume total de poros e o volume de microporos.

3.1.2.1 Materiais do tipo MFI

A Figura 14 mostra as isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para os materiais do tipo MFI preparados, e as suas propriedades texturais encontram-se na Tabela 7. O zeólito ZSM-5 apresentou uma isotérmica do tipo I, característica de materiais microporosos (Figura 14-B). Após tratamento alcalino, as isotérmicas passaram a ser do tipo IV, e verificou-se histerese devido à condensação capilar nos mesoporos.^[32] Estes resultados estão de acordo com a literatura para materiais do tipo MFI que foram sujeitos a tratamentos alcalinos^[61]. Verificou-se um aumento da capacidade de adsorção de N_2 a pressões relativas altas ($p/p_0 > 0.8$) devido à adsorção em multicamadas na superfície externa das partículas.

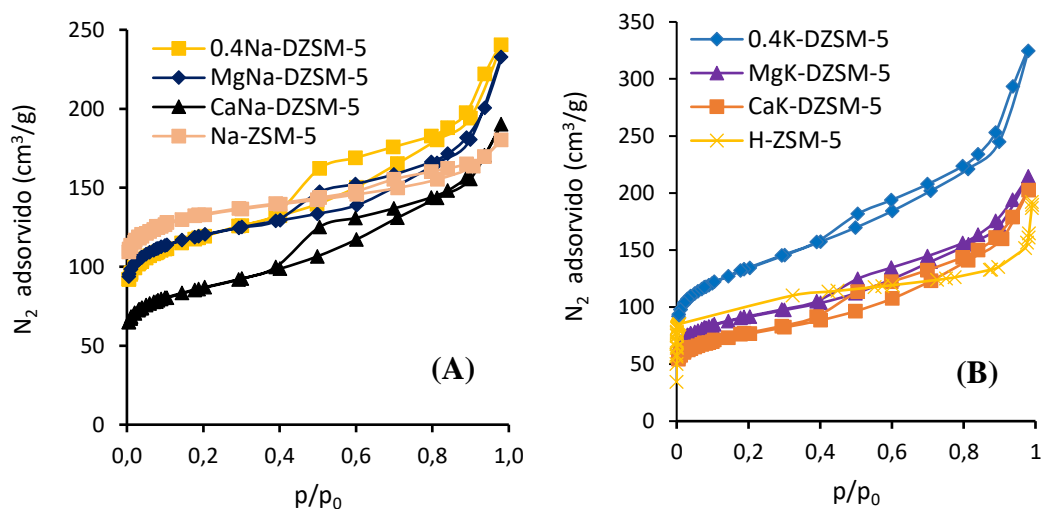


Figura 14 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dos materiais do tipo MFI preparados com (A) NaOH ou (B) KOH.

Tabela 7 - Propriedades texturais dos materiais do tipo MFI

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
ZSM-5	441	48	0.24	0.17	0.07
Na-ZSM5	469	51	0.28	0.19	0.09
0.2Na-DZSM-5	377	72	0.28	0.13	0.15
0.4Na-DZSM-5	437	154	0.37	0.12	0.25
0.6Na-DZSM-5	314	194	0.40	0.05	0.35
0.8Na-DZSM-5	89	64	0.22	0.01	0.21
0.2K-DZSM-5	453	91	0.33	0.15	0.18
0.4K-DZSM-5	461	216	0.52	0.11	0.41
0.6K-DZSM-5	281	223	0.70	0.02	0.68
MgNa-DZSM-5	446	123	0.36	0.13	0.23
MgK-DZSM-5	328	164	0.33	0.07	0.26
CaNa-DZSM-5	317	140	0.29	0.06	0.23
CaK-DZSM-5	274	165	0.31	0.05	0.26

A área específica S_{BET} do zeólito ZSM-5 é $441\text{ m}^2/\text{g}$. O tratamento alcalino (dando xM-DZSM-5) levou a um aumento da área mesoporosa S_{meso} e volume mesoporoso V_{meso} relativamente ao zeólito ZSM-5, especialmente para concentrações intermédias de base de 0.4-0.6 M (Tabela 7). A formação de mesoporos nos materiais foi acompanhada da diminuição do V_{micro} . Estes resultados estão de acordo com o descrito na literatura para materiais do tipo MFI que foram sujeitos a tratamentos alcalinos.^[57,67,68] Para uma

concentração de NaOH de 0.8 M, verificou-se uma diminuição da área específica S_{BET} e volume de microporos V_{micro} em cerca de 80 e 94 %, o que está de acordo com os resultados de DRX que indicaram que este tratamento levou à destruição da estrutura cristalina (Figura 10).

Baseado na mesoporosidade introduzida e na cristalinidade relativa dos materiais, considerou-se a concentração de base ótima como sendo 0.4 M. Para os materiais impregnados MeM-DZSM-5, S_{meso} diminuiu (9-24 %) e V_{meso} diminuiu (8-37 %), sendo esta diminuição mais pronunciada para os materiais com $M = K$.

3.1.2.2 Materiais do tipo BEA

A Figura 15 mostra as isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C dos materiais do tipo BEA preparados, e as respectivas propriedades texturais encontram-se na Tabela 8. O zeólito Beta apresentou uma isotérmica do tipo I, característica de materiais microporosos (Figura 15-B). Após tratamento alcalino, as isotérmicas passaram a ser do tipo IV com histerese devido à condensação capilar nos mesoporos. Estes resultados estão de acordo com a literatura para materiais do tipo BEA sujeitos a tratamento alcalino^[70]. Verificou-se um ligeiro aumento na capacidade de adsorção de N_2 a pressões relativas altas ($p/p_0 > 0.9$) devido à adsorção em multicamadas na superfície externa.

A área específica S_{BET} do zeólito Beta era $623 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela 8). Após tratamento com NaOH ou KOH (M-DBeta) verificou-se um aumento considerável da área específica mesoporosa S_{meso} ($48 \text{ m}^2/\text{g}$ para Beta comparado com $187\text{-}233 \text{ m}^2/\text{g}$ para M-DBeta), e do volume poroso V_p ($0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ para Beta comparado com $0.32\text{-}0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ para M-DBeta).

Estes resultados indicam que foi introduzida mesoporosidade nos materiais tratados. O tratamento com KOH levou a um maior decréscimo de volume microporoso V_{micro} do que o tratamento com NaOH (redução em 71 e 14 %, respetivamente). A subsequente impregnação de Mg ou Ca levou à diminuição de S_{meso} em 8-37 % relativamente aos precursores M-DBeta; por outro lado, verificou-se uma diminuição mais significativa de V_{meso} do que V_{micro} . Estes resultados sugerem a presença de espécies à base de cálcio ou magnésio nos mesoporos dos materiais. Esta explicação suporta a hipótese da dispersão de raios-X (provocada pela presença de espécies inorgânicas dentro dos poros) para a redução dos valores de cristalinidade relativa.

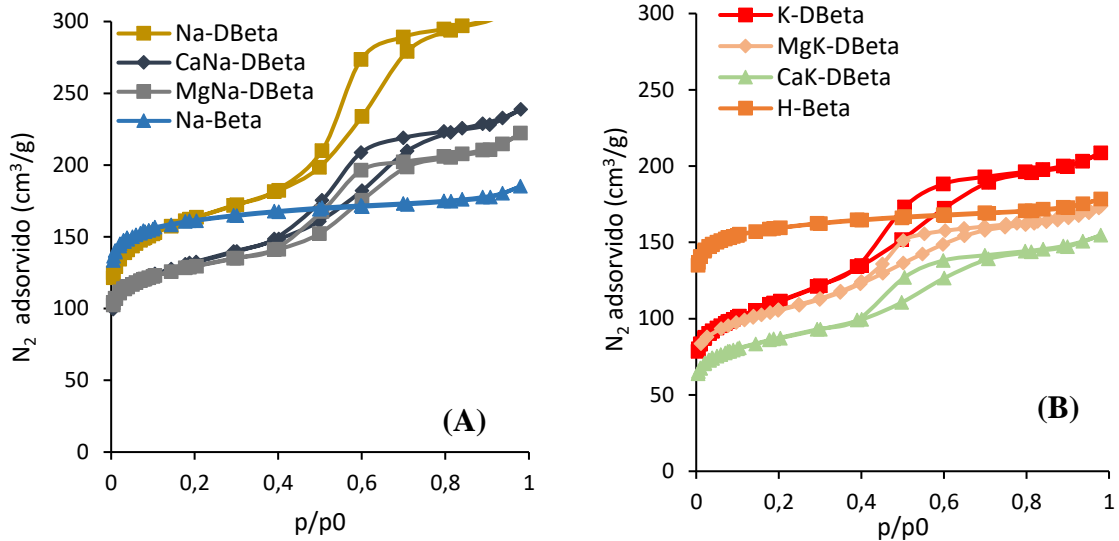


Figura 15 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dos materiais do tipo BEA preparados com (A) NaOH ou (B) KOH.

Tabela 8 - Propriedades texturais dos materiais do tipo BEA. ^[a]

Material	S _{BET} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
Beta	623	48	0.28	0.17	0.11
Na-Beta	619	26	0.29	0.24	0.05
Na-DBeta	602	233	0.48	0.15	0.33
K-DBeta	401	187	0.32	0.05	0.27
MgNa-DBeta	482	147	0.34	0.13	0.21
MgK-DBeta	383	172	0.27	0.09	0.18
CaNa-DBeta	487	194	0.37	0.12	0.25
CaK-DBeta	318	149	0.24	0.07	0.17

3.1.3 SEM-EDS

Microscopia eletrônica de varrimento (SEM), mapeamento dos elementos, e análise elementar por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) permitem estudar a morfologia dos materiais (forma e tamanho de partículas), e determinar razões atômicas dos elementos presentes nos materiais após tratamento alcalino e subsequente impregnação/calcinação. Através do mapeamento dos elementos permite analisar a distribuição superficial dos metais constituintes dos materiais.

3.1.3.1 Materiais do tipo MFI

As imagens SEM mostram que o zeólito ZSM-5 é constituído por pequenos cristais irregulares (Figura 16), o que de acordo com estudos anteriores é favorável à dessiliciação.^[57] Os materiais xM-DZSM-5 e MeM-DZSM-5 são compostos por agregados de pequenas (100-300 nm) cristalites pseudo-esféricas. O tratamento alcalino levou a uma redução do tamanho de partícula e alterações irregulares nas bordas dos cristais (Figura 16), o que está de acordo com a literatura para zeólitos que foram sujeitos a tratamentos alcalinos.^[71,72,73,74]

A Tabela 5 apresenta resultados de composição dos materiais, determinado por EDS. A razão de Si/Al do zeólito ZSM-5 é de 16 (semelhante ao valor indicado na ficha técnica do zeólito comercial). Após tratamento alcalino (dando xM-DZSM-5), verificou-se que a razão de Si/Al diminuiu (de 16 para 3-13), sugerindo que houve remoção de silício do material. As razões Si/Al e Si/M diminuíram com o aumento da concentração de base. Para a mesma concentração de base usada no tratamento alcalino, as razões de Si/Al e Si/M foram menores no caso do tratamento com KOH comparado com NaOH, sugerindo que o KOH foi mais eficaz na remoção de silício. Estes resultados estão de acordo com os de DRX que mostrou maior perda de cristalinidade para os tratamentos com KOH comparado com NaOH.

As razões atómicas Si/Al e Si/M dos materiais impregnados MeM-D-ZSM-5 não sofreram alterações significativas relativamente aos respetivos precursores M-D-ZSM-5. Os materiais MeM-D-ZSM-5 possuem razão Si(M+Me) entre 4 e 6 (Me/M entre 0.4 e 1.0), e razão (M+Me)/Al \cong 2. Estes resultados sugerem que as espécies alcalinas à base de M ou Me, podem ser moléculas ou *clusters* de óxidos metálicos neutros (para além de poderem ser catiões alcalinos a compensarem as cargas negativas da rede cristalina). Esta hipótese ajudaria a explicar a dispersão de raios-X discutida anteriormente para os materiais impregnados.

A Figura 16 mostra os mapeamentos de Si, Al, Me e M para os materiais 0.4M-DZSM-5 e MgM-DZSM-5 (M= K, Na). O método de preparação dos materiais levou a distribuições metálicas uniformes na superfície dos materiais. Não foram observadas regiões contendo apenas metais alcalinos (ou seja, sem Si e Al), o que é concordante com os resultados de DRX que confirmaram a ausência de cristalites de óxidos metálicos do tipo CaO ou MgO.

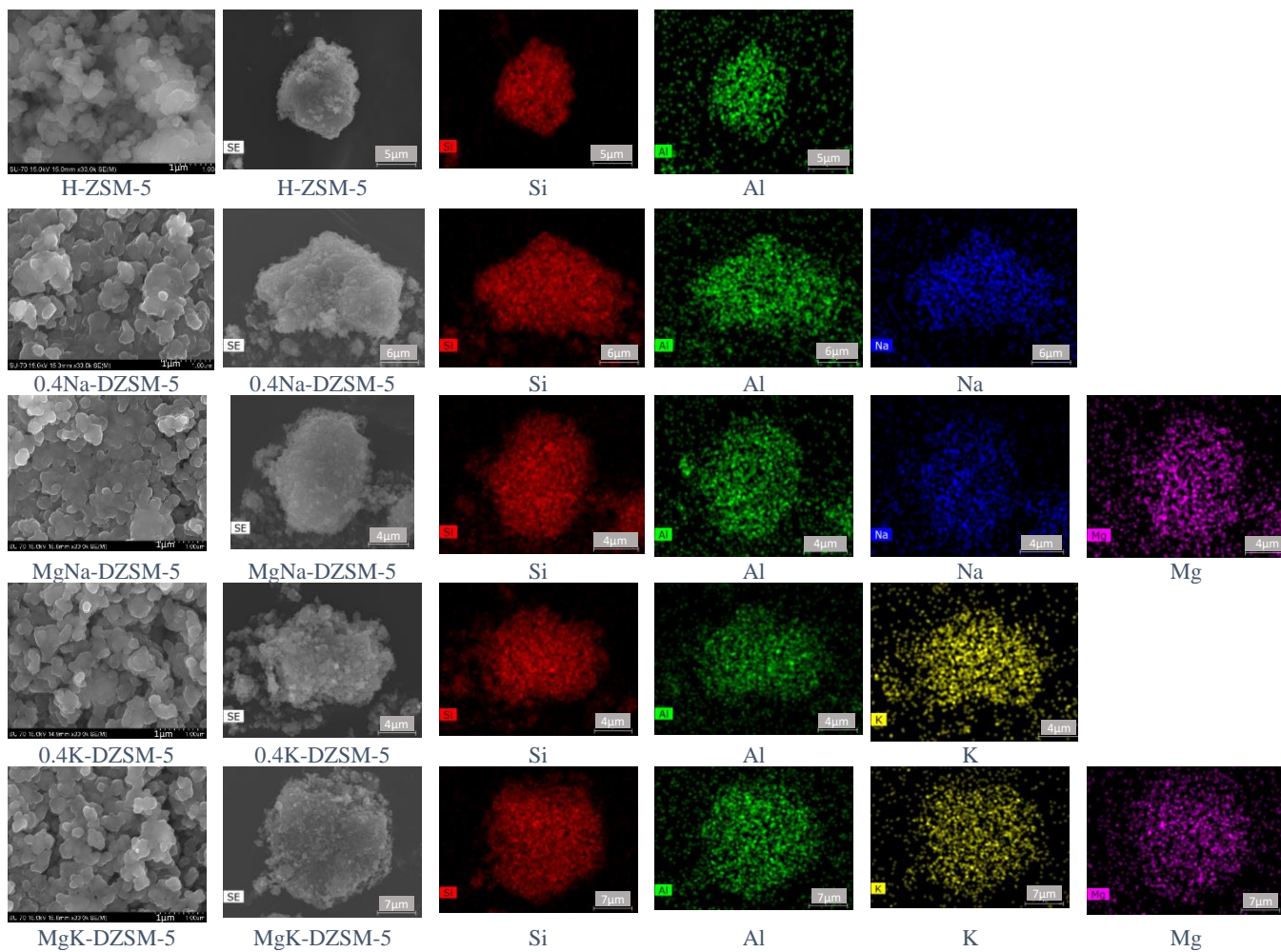


Figura 16 - Imagens SEM seguidas (na mesma linha) dos respectivos mapeamentos dos elementos para os materiais H-ZSM-5, 0.4M-DZSM-5 e MgM-DZSM-5 (M = K, Na); Si – vermelho; Al – verde; Na – azul; K – amarelo; Mg – rosa

3.1.3.2 Materiais do tipo BEA

As imagens SEM do zeólito Beta mostraram que este tem uma morfologia regular, sendo constituído por microcristais pseudo-esféricos (Figura 17). Os tratamentos alcalinos levaram a morfologias menos regulares, embora, no geral, os materiais mantenham a constituição de microcristais pseudo-esféricos (300-600 nm).

A razão Si/Al do Beta (determinada por EDS) foi de 13, o que é semelhante ao valor indicado na ficha técnica (Si/Al = 14). O tratamento alcalino levou a um ligeiro aumento da razão de Si/Al (de 14 para 15-17), o que sugere a remoção de alumínio para além da remoção de silício. Possivelmente, foram removidas espécies de alumínio extra rede (discutido a seguir para os estudos de RMN). A razão Si/M foi menor para K-DBeta do que Na-DBeta (8 e 15, respetivamente), o que depois se traduziu numa maior razão Me/M para os materiais impregnados MeNa-D-Beta (1.2-1.3) relativamente a MeK-D-Beta (0.5-0.7). A razão Si/M é aproximadamente igual para M-DZSM-5 e MeM-DBeta, com o mesmo M. Os materiais MeM-DBeta possuem razões Si/(M+Me) entre 5 e 7, e (M+Me)/Al entre 2 e 3.

Estes resultados são comparáveis aos obtidos para os materiais do tipo MFI (razão Si/(M+Me) entre 4 e 6, e razão (M+Me)/Al \cong 2). Não é possível excluir a possibilidade de existirem moléculas ou clusters de óxidos metálicos neutros (para além de poderem ser catiões alcalinos a compensarem as cargas negativas da rede cristalina).

Os mapeamentos de Si, Al, Me e M para os materiais M-DBeta e MgM-DBeta (M= K, Na) sugeriram que o método de preparação dos materiais levou a distribuições metálicas uniformes na superfície dos materiais (Figura 17). Não foram observadas regiões contendo apenas metais alcalinos (ou seja, sem Si e Al), o que é concordante com os resultados de DRX que confirmaram a ausência de cristalites de óxidos metálicos do tipo CaO ou MgO.

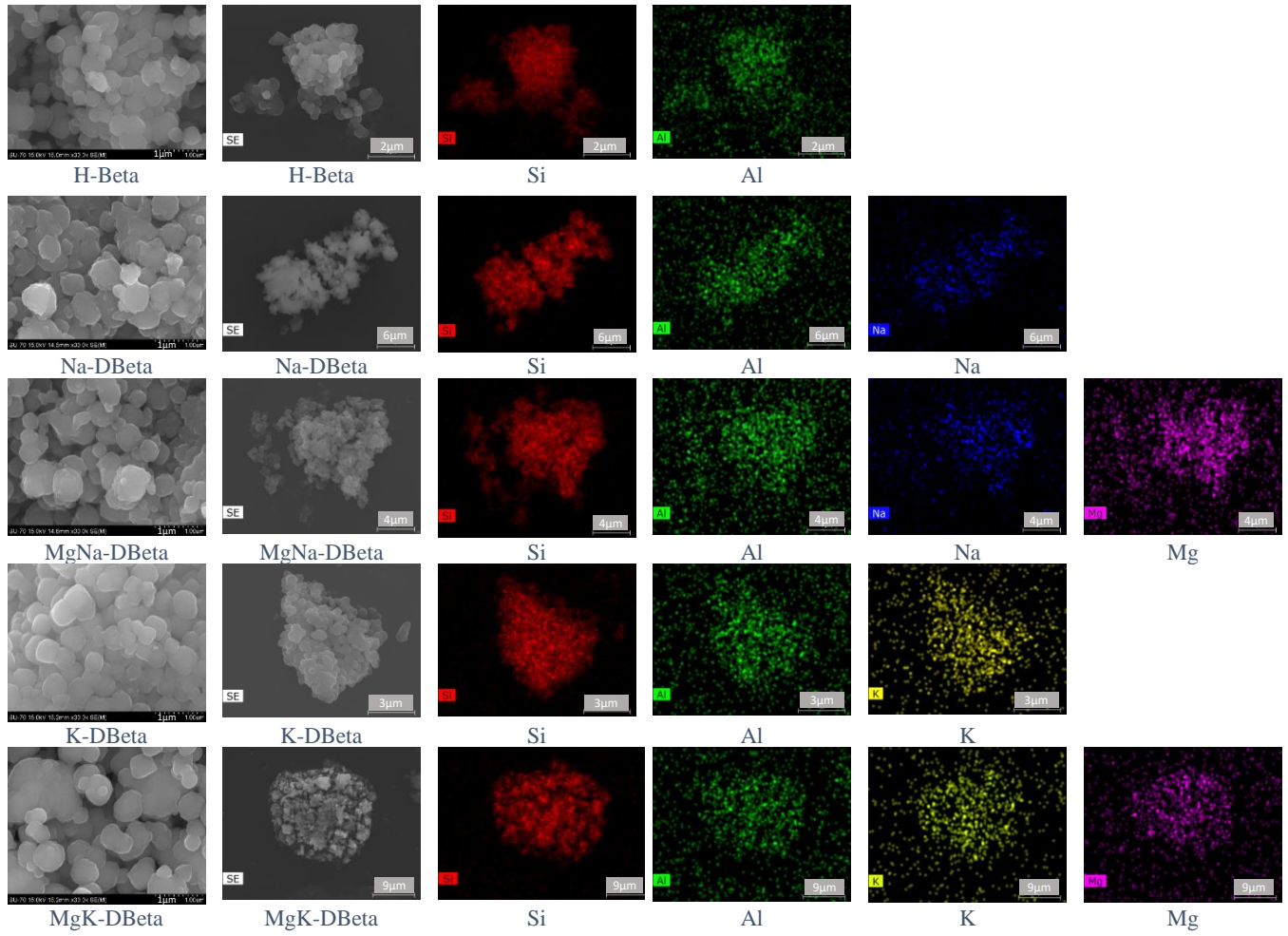


Figura 17 - Imagens SEM seguidas (na mesma linha) dos respectivos mapeamentos dos elementos para os materiais H-Beta, M-DBeta e MgM-DBeta (M = K, Na); Si – vermelho; Al – verde; Na – azul; K – amarelo; Mg – rosa.

3.1.4 Espectroscopia de ^{27}Al MAS NMR

Estudou-se o ambiente químico do alumínio presente nos materiais por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do estado sólido, do núcleo de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR). As espécies de alumínio (e silício) da rede encontram-se em coordenação tetraédrica (Al_{tetra}). Para além de Al_{tetra} , materiais podem ter espécies de alumínio com números de coordenação 5 (Al_{penta}) e 6 (Al_{octa}). Geralmente, as espécies de alumínio extra-rede são do tipo Al_{octa} .

3.1.4.1 Materiais com topologia MFI

O espectro de ^{27}Al MAS NMR do zeólito ZSM-5 apresenta um pico a *ca.* 55 ppm que é atribuído a espécies Al_{tetra} e um pico a *ca.* 0 ppm atribuído a Al_{octa} (Figura 18) Estes resultados são semelhantes aos descritos na literatura para zeólitos do tipo ZSM-5.^[75] Os espectros dos materiais M-DZSM5 não apresentaram um pico atribuído às espécies Al_{octa} sugerindo que estas foram removidas. No entanto, de acordo com a literatura, as espécies Al_{octa} converteram-se em espécies Al_{tetra} , o que pode acontecer na presença de bases.^[76,77] Os espectros dos materiais impregnados MeM-DZSM-5 eram semelhantes aos dos materiais M-DZSM-5, sugerindo que a impregnação e calcinação não influenciaram o ambiente químico do alumínio na estrutura MFI.

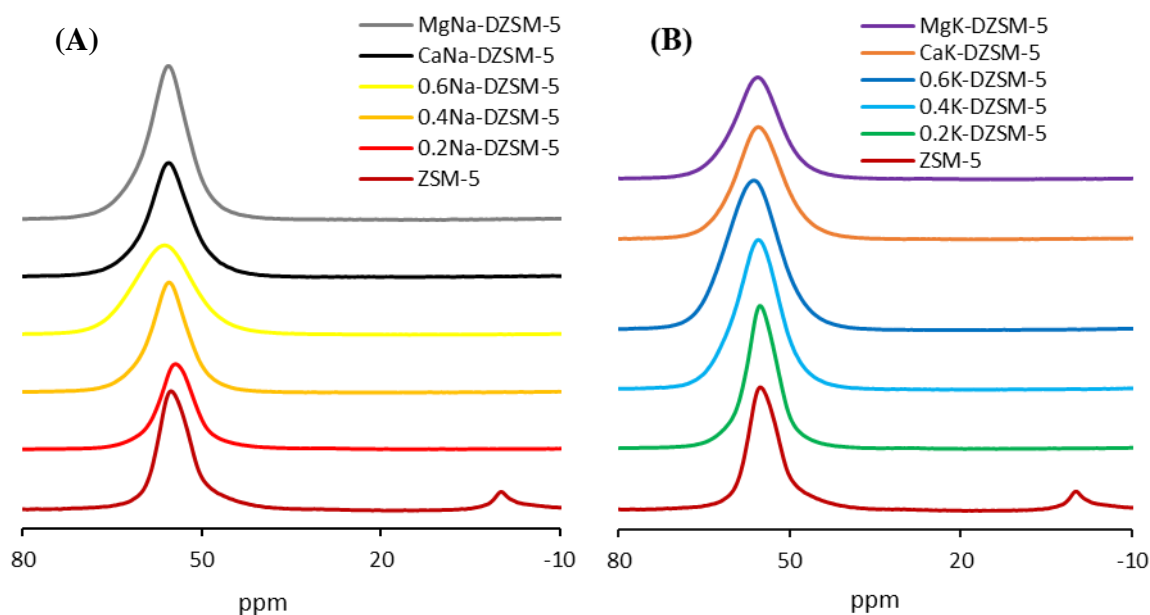


Figura 18 – Espectros de ^{27}Al MAS NMR dos materiais do tipo MFI tratados com (A) NaOH ou (B) KOH.

3.1.4.2 Materiais com topologia BEA

A Figura 19 mostra o espectro ^{27}Al MAS NMR do zeólito Beta, o qual apresenta dois picos quase sobreponíveis a *ca.* 53-58 ppm atribuído a espécies Al_{tetra} . Estes resultados sugerem que o zeólito possui espécies Al_{tetra} que são cristalograficamente distintas.^[78] Um pico estreito a 0 ppm e um pico largo entre 0 e -20 ppm são atribuídos a espécies Al_{octa} possuindo diferentes ambientes químicos. Os espectros das materiais modificados, nomeadamente M-DBeta e MeM-DBeta apresentaram os picos característicos de Al_{tetra} e não apresentaram picos relativos a Al_{octa} , à semelhança do que foi averiguado para os materiais do tipo MFI. O método alcalino pode ter contribuído para a conversão de Al_{octa} em Al_{tetra} , e os processos de impregnação e calcinação não influenciaram significativamente o ambiente químico do alumínio.^[75]

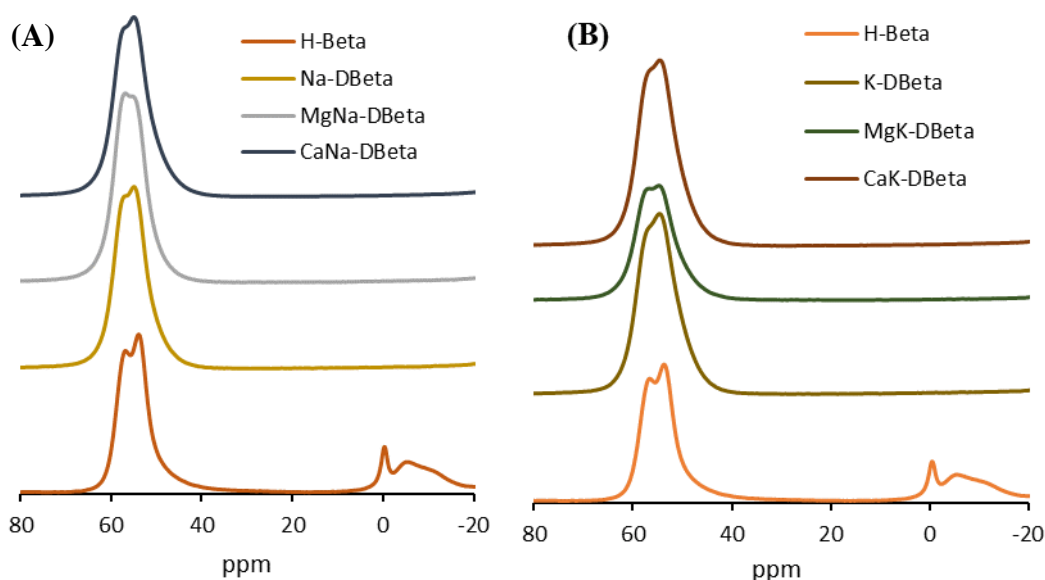


Figura 19 – Espectros de ^{27}Al MAS NMR dos materiais do tipo BEA tratados com (A) NaOH ou (B) KOH

3.2 Estudos catalíticos

A partir de dados termodinâmicos disponíveis na literatura para a reação de isomerização da D-glucose em D-frutose,^[79] calculou-se a conversão de equilíbrio para várias temperaturas (Figura 20). Para uma temperatura reacional de 100 °C (temperatura usada neste trabalho), a conversão de equilíbrio da D-glucose é 58 %. Este valor é concordante com os resultados catalíticos obtidos neste trabalho, onde a conversão máxima da glucose verificada foi de 57 % (para CaK-DBeta às 2 h de reação).

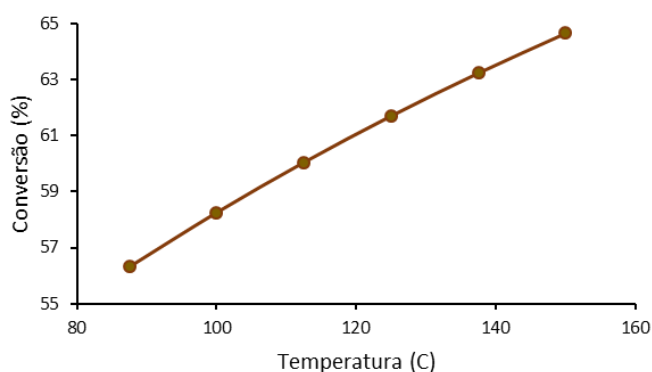


Figura 20 - Conversão de equilíbrio (calculada) da D-glucose em função da temperatura

3.2.1 Topologia MFI

O zeólito Na-ZSM5 (resultante da permuta iônica com NaNO_3 e calcinação) levou a uma seletividade de apenas 6 % em frutose a 16 % de conversão da glucose, aos 30 min de reação a 100 °C. O tratamento alcalino do zeólito ZSM-5 com várias concentrações de base (NaOH) levou aos materiais xM-DZSM-5, onde x é a concentração de NaOH e D = dessiliciação (remoção de silício da rede cristalina). O tratamento alcalino resultou numa melhoria considerável da seletividade para a D-frutose (a conversões semelhantes) (Figura 21); 58-94 % de seletividade a 10-16 % de conversão (30 min, 100 °C). Estes resultados mostram uma clara vantagem do tratamento alcalino para a produção da D-frutose a partir da D-glucose. Isto deve-se à introdução de mesoporosidade através de um processo de dessiliciação.

Para os materiais xNa-DZSM-5 estudou-se a influência da concentração (x) de base usada no processo de dessiliciação. A seletividade para a D-frutose foi maior para concentrações de NaOH entre 0.4-0.6 M; o valor máximo de seletividade foi 94 % a 15 % de conversão aos 30 min (para 0.4Na-DZSM-5), Figura 21-A. O material 0.8Na-DZSM-5 (amorfo) apresentou maior atividade catalítica (28 % conversão) do que Na-ZSM-5, mas menor seletividade do que os restantes materiais xNa-DZSM-5 com $x=0.2-0.6$ M. Estes resultados sugerem que é importante obter um compromisso favorável entre o grau de mesoporosidade e a cristalinidade dos catalisadores para a reação estudada.

No caso dos materiais xK-DZSM-5, os melhores resultados catalíticos foram obtidos para os materiais modificados com 0.2-0.4 M de KOH. O efeito do tratamento com KOH na introdução de mesoporosidade foi mais pronunciado do que o verificado usando NaOH com a mesma concentração. Assim, para $x=0.4$, o material com $M = K$ foi ligeiramente mais ativo

do que para M = Na (20 e 17 % para 0.4K-DZSM5 e 0.4Na-DZSM5, respetivamente, às 2 h de reação). A mesoporosidade permite que moléculas relativamente volumosas (como é o caso da D-glucose, com cerca de 1nm de diâmetro^[80]) entrem mais facilmente para o interior dos poros do catalisador, e o aumento do grau de mesoporosidade pode aumentar a área mesoporosa disponível para a reação catalítica; estas características evitam limitações difusionais internas verificadas para materiais microporosos.^[81]

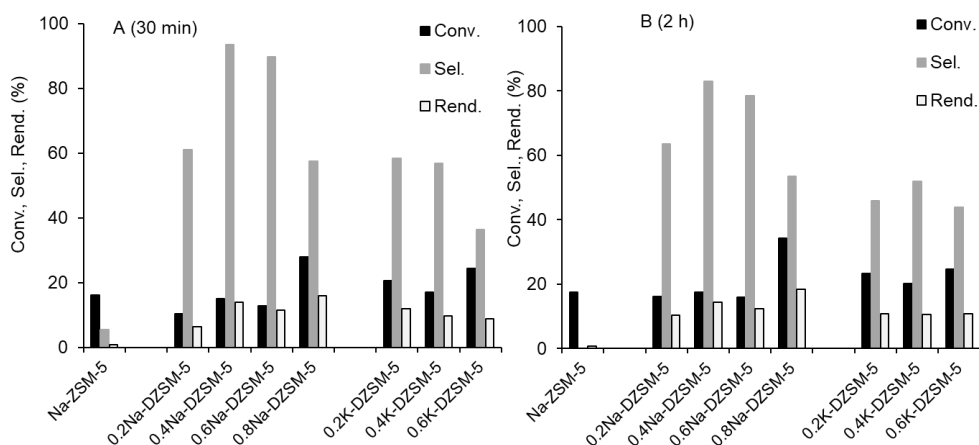


Figura 21 - Conversão da D-glucose, seletividade e rendimento em D-frutose aos 30 min (A) e 2 h de reação (B), para o zeólito Na-ZSM-5 e materiais xM-DZSM-5. Condições reacionais: 0.28M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

A Figura 22 compara os resultados catalíticos aos 30 min e 2 h de reação para os materiais xM-DZSM-5 preparados com a mesma concentração molar de base (x) de solução alcalina (NaOH, KOH). Verificou-se que para a mesma concentração (x), há uma tendência para os materiais tratados com hidróxido de potássio (xK-DZSM-5) serem mais ativos e menos seletivos para a D-frutose do que os materiais tratados com hidróxido de sódio (xNa-DZSM-5).

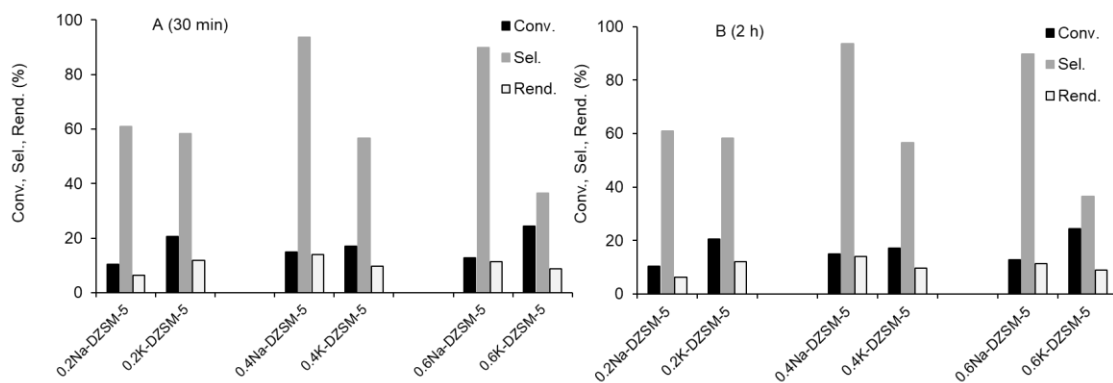


Figura 22 - Conversão da D-glucose, seletividade e rendimento em D-frutose aos 30 min (A) e 2 h de reação (B), para materiais xM-DZSM-5 comparados para a mesma concentração (x) de base. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

A figura 23 compara os catalisadores da família MFI após impregnação em estado sólido de precursores de cálcio ou magnésio (MeNa- e MeK-DZSM5, em que Me=Ca ou Mg), de forma a estudar a influência do tipo de metal Me na reação catalítica. Verificou-se que os resultados catalíticos foram semelhantes para os materiais com diferentes metais alcalinoterrosos (Me) e mesmo metal alcalino (M), excetuando MgNa-DZSM5 que levou a uma velocidade reacional ligeiramente maior do que para CaNa-DZSM5.

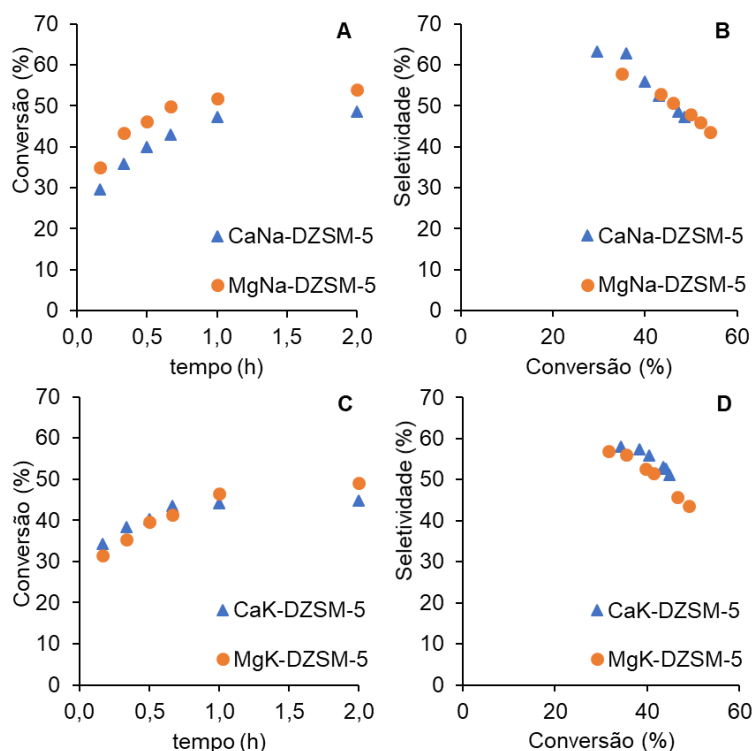


Figura 23 - Conversão da D-glucose em função do tempo para os materiais MeM-DZSM-5 (A e C) e a seletividade para a D-frutose em função da conversão da D-glucose (B e D). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

Em seguida estudou-se a variação da quantidade de magnésio suportado no material 0.4K-DZSM-5. Verificou-se que aumentando a quantidade de Mg de 2.5 para 5 (m/m)% resultou numa maior atividade catalítica sugerindo que aumentou a quantidade de centros ativos básicos (Figura 24-A). Contudo, as seletividades para a D-frutose foram semelhantes (a conversões semelhantes), Figura 24-B. Mais concretamente, a conversão aos 10 min aumentou de 32 para 47 %, e a seletividade em D-frutose a aproximadamente 50 % de conversão foi 43 % nos dois casos. Com base nestes resultados, considerou-se 2.5 (m/m) de Mg uma quantidade razoável para a preparação deste tipo de catalisadores para a reação

da glucose, uma vez que uma maior quantidade de Mg não levou a um aumento da seletividade em D-frutose.

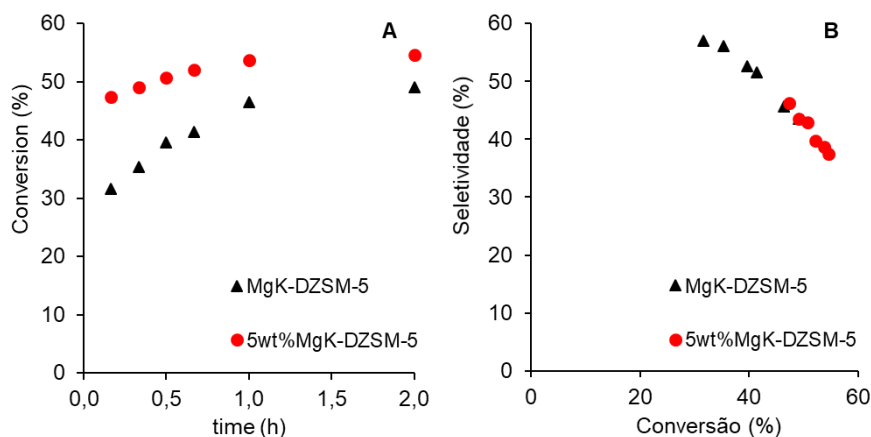


Figura 24 - Conversão da D-glucose em função do tempo (A) e seletividade para a D-frutose em função da conversão (B) para 2.5 e 5 % (m/m) magnésio suportado em 0.4K-DZSM5. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

Para além da atividade catalítica e da seletividade, é muito importante a estabilidade que os catalisadores apresentam nas condições reacionais testadas. Os catalisadores do tipo MFI usados foram regenerados através de um tratamento térmico, em atmosfera de ar. Todos os materiais perderam atividade após a sua reutilização na reação catalítica em estudo. Estes resultados podem ser devidos à adsorção de subprodutos ou formação de carbonatos na superfície do catalisador, diminuindo o número total de centros ativos disponíveis para a reação catalítica. Estudou-se a influência da temperatura de regeneração (400, 600 ou 700 °C) na estabilidade catalítica (Figura 25). De um modo geral, o aumento da temperatura de 400 para 600-700 °C permitiu uma melhor recuperação da atividade catalítica, sendo a regeneração a 600 °C um compromisso razoável.

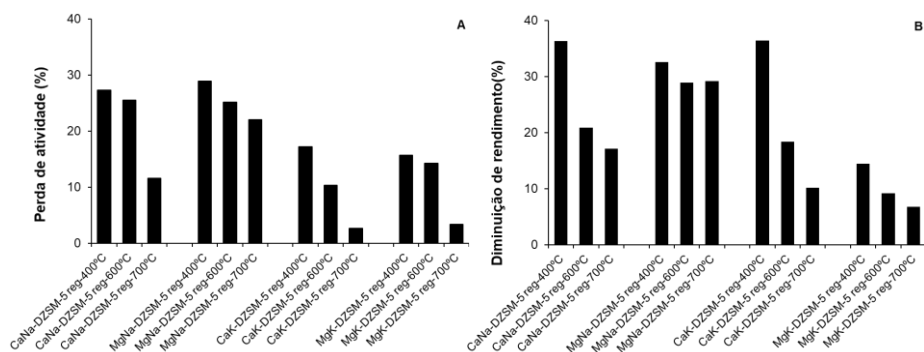


Figura 25 - Perda da atividade catalítica (A) e diminuição do rendimento em frutose (B) para os catalisadores do tipo MFI regenerados a diferentes temperaturas (400, 600 e 700 °C). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

A figura 26 mostra a perda de atividade catalítica e a diminuição do rendimento em D-frutose ao longo de três ciclos sucessivos para cada catalisador regenerado a 600 °C. Os materiais com M=K foram mais estáveis do que catalisadores com M=Na (para o mesmo tipo de metal alcalino terroso, Me). Por outro lado, os materiais em que Me=Mg (para o mesmo tipo de metal alcalino, M) foram mais estáveis do que os catalisadores com Me=Ca. Conjugando as perdas de atividade catalítica com a diminuição dos rendimentos em frutose para todos os materiais do tipo MFI estudados neste trabalho, pode-se concluir que o material mais estável foi o MgK-DZSM-5.

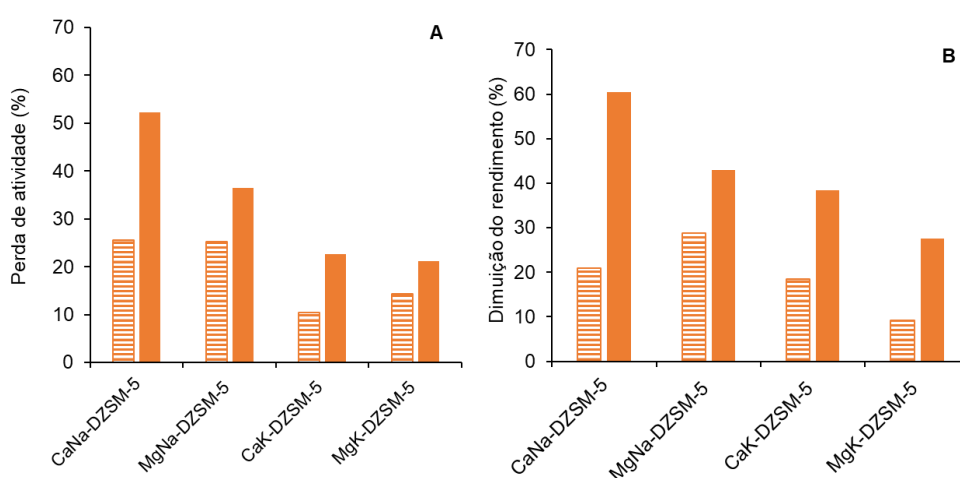


Figura 26 - Perda da atividade catalítica (A) e diminuição do rendimento em D-frutose (B) do 1º para o 2º ciclo (barra às riscas) e do 1º para o 3º (barra preenchida) para os materiais do tipo MFI regenerados a 600 °C. Condições reacionais: 0,28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

Baseado nos resultados apresentados para a família MFI, o catalisador MgK-DZSM-5 parece promissor uma vez que teve uma seletividade para a frutose de 53 % para 40 % de conversão de glucose. Embora este resultado seja semelhante ao verificado para os restantes catalisadores MeM-DZSM-5 (para a mesma conversão), o material MgK-DZSM-5 apresenta adicionalmente uma maior estabilidade catalítica.

3.2.2 Topologia BEA

De forma semelhante ao verificado com os materiais de topologia MFI, o processo de dessiliciação com NaOH ou com KOH resultou numa melhoria considerável da seletividade em frutose relativamente ao material permutado com NaNO₃, Na-Beta (sem tratamento alcalino); 57-67 % de seletividade para a frutose e 34-35 % de conversão da D-

glucose para os materiais tratados, comparado com 0 % de seletividade para Na-Beta, e apenas 12 % de conversão aos 30 min de reação. Estes resultados mostram uma clara vantagem do processo de dessiliciação com bases fortes para a produção da D-frutose a partir da D-glucose, na presença de catalisadores do tipo BEA (também verificado para os catalisadores do tipo MFI).

A Figura 27 apresenta os resultados catalíticos para 30 min e 2 h de reação para os materiais M-DBeta preparados com a mesma concentração de solução alcalina (0.2 M NaOH ou KOH). Verificou-se que K-DBeta e Na-DBeta possuem atividade catalítica muito semelhante, mas o primeiro foi mais seletivo para a D-frutose (67 % comparado com 57 %). A atividade catalítica superior verificada para os materiais do tipo BEA com M=K (também verificada nos materiais com topologia MFI como discutido anteriormente) pode estar relacionado com a maior força básica de espécies de potássio relativamente às de sódio. Wijnen et al.^[82] verificaram, por intermédio de estudos de RMN de ²⁹Si, que a velocidade de dissolução de sílica gel amorfa era mais pronunciada para soluções aquosas contendo K⁺ comparado com Na⁺.^[82]

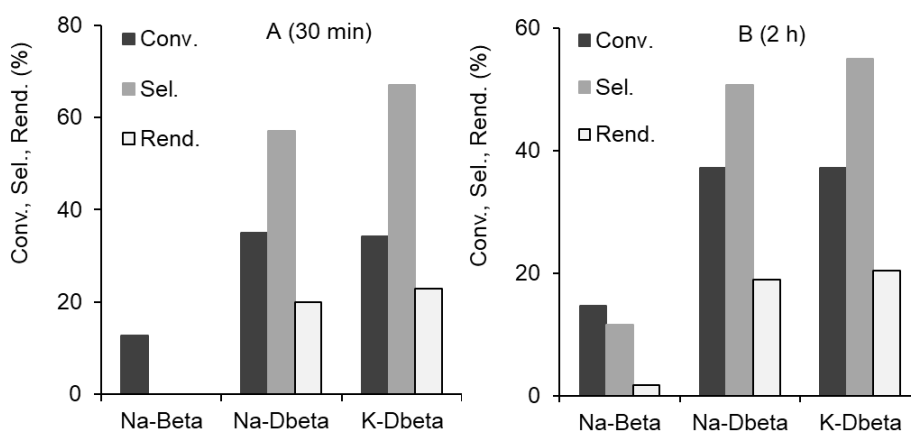


Figura 27 - Conversão da d-glucose, e seletividade e rendimento em frutose aos 30 min (A) ou 2 h (B) de reação, para o zeólito Na-Beta e zeólito Beta tratado com 0.2 M NaOH ou KOH. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

A figura 28 compara os catalisadores MeNa-DBeta e MeK-DBeta de forma a estudar a influência do tipo de metal alcalino terroso Me (Ca²⁺ e Mg²⁺) após impregnação em estado sólido, na reação de isomerização da D-glucose em D-frutose. Os resultados catalíticos foram semelhantes para os materiais com o mesmo metal M (e diferentes metais Me), à exceção da maior velocidade reacional inicial observada para MgNa-DBeta em relação a

CaNa-DBeta. Estes resultados são semelhantes aos verificados com os materiais do tipo MFI, sugerindo que a combinação MgNa leva a uma maior atividade catalítica inicial.

Para além da atividade catalítica de um dado catalisador e da seletividade para o produto desejado, é muito importante a estabilidade catalítica. Os catalisadores do tipo BEA estudados neste trabalho foram regenerados através de um tratamento térmico, em atmosfera de ar, de forma semelhante ao efetuado para os materiais do tipo MFI. Como se pode verificar pela Figura 29, todos os materiais perderam atividade catalítica após a sua reutilização na reação (mantendo as mesmas condições reacionais). De forma a melhorar a regeneração destes materiais, estudou-se a influência da temperatura de regeneração (400, 600 ou 700 °C) na estabilidade catalítica dos materiais do tipo BEA (Figura 29). De um modo geral, concluiu-se que o aumento da temperatura de regeneração levou a uma melhoria na recuperação da atividade catalítica. Após esta análise, considerou-se uma temperatura de regeneração 600 °C como sendo razoável.

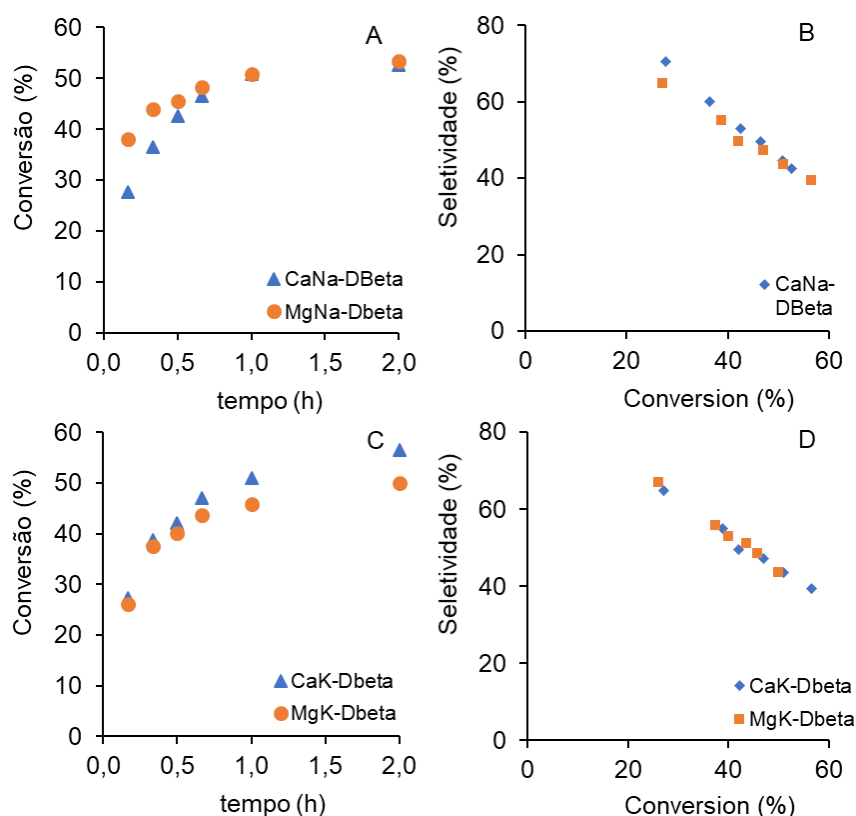


Figura 28 - Conversão da D-glucose em função do tempo e seletividade para a D-frutose em função da conversão, para MeM-DBeta (M=Na (A), M=Na (B), M=K (C) e M=K (D)). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

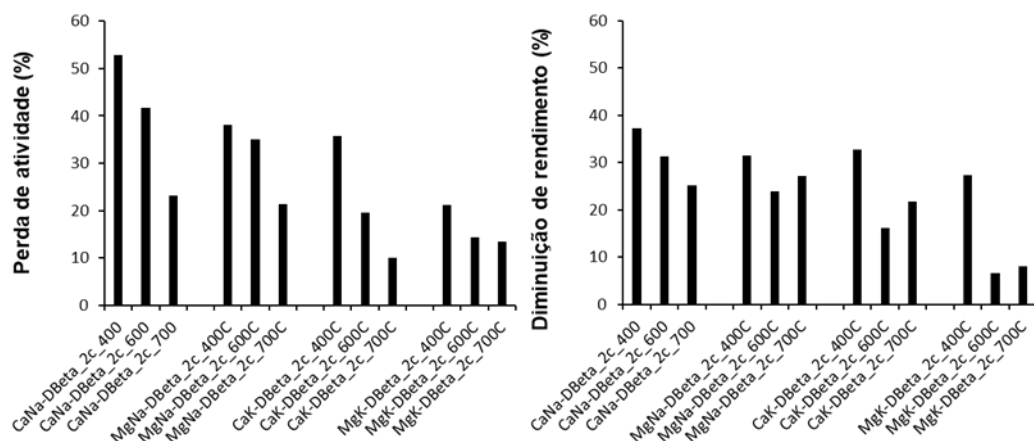


Figura 29 - Perda da atividade catalítica (A) e diminuição do rendimento em frutose (B) para materiais do tipo BEA regenerados a diferentes temperaturas (400, 600 e 700 °C). Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

A Figura 30 mostra a perda de atividade e de rendimento em três ciclos catalíticos sucessivos para cada catalisador regenerado a 600 °C. Verificou-se que os materiais em que o metal alcalino usado foi M=K foram mais estáveis do que os materiais com M=Na, independentemente do tipo de metal alcalino terroso, M. Por outro lado, verificou-se também que os materiais que continham Me=Mg foram mais estáveis do que os materiais com Me=Ca (para o mesmo M). A partir dos resultados da Figura 13, pode considerar-se que o material mais estável foi o MgK-DBeta. Estas tendências foram semelhantes às verificadas para a família MFI, em que o material mais estável foi o MgK-DZSM5.

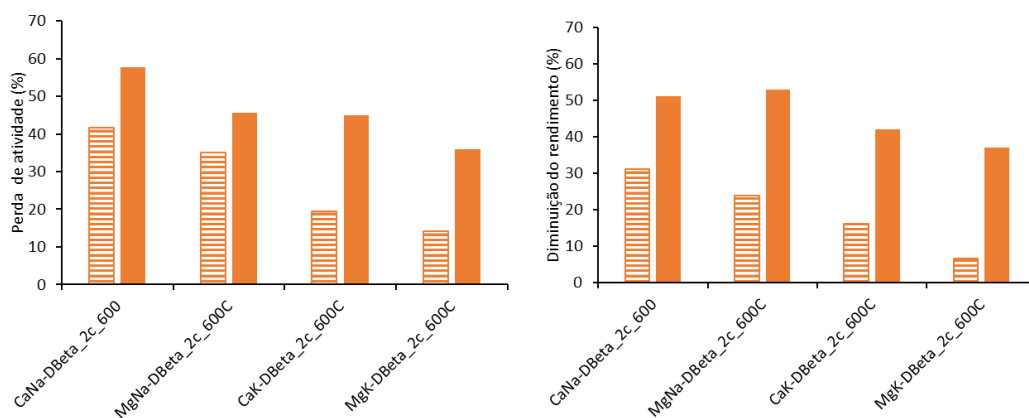


Figura 30 - Perda de atividade (A) e diminuição do rendimento em frutose (B) do 1º para o 2º ciclo (barra às riscas) e do 1º para o 3º (barra sólida) para os materiais do tipo BEA. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

Baseado nos resultados para a família BEA, o catalisador MgK-DBeta parece ser promissor uma vez que levou a uma seletividade para a D-frutose de 53 % a cerca de 40 % de conversão, de forma semelhante ao verificado para os restantes catalisadores MeM-MFI

(à mesma conversão). Da família de materiais do tipo BEA, MgK-DBeta apresentou uma maior estabilidade catalítica.

3.2.3 Comparação entre a topologia MFI e BEA

As figuras 31 e 32 comparam os resultados catalíticos entre as duas famílias de materiais MFI e BEA. Um estudo comparativo dos materiais Beta versus ZSM-5 modificados, sugeriu que, no geral, para os materiais com os mesmos metais alcalinos M (Na ou K) e alcalino terrosos Me (Mg ou Ca), não existiram diferenças drásticas nos resultados catalíticos aos 30 minutos e às 2 h de reação (Figura 31-A e B). As diferenças mais significativas verificaram-se para os materiais sem Me, em que a família BEA apresenta maior atividade catalítica do que a família MFI. Não foi encontrada nenhuma relação direta entre estes resultados catalíticos (para as duas famílias MFI e BEA) e as propriedades texturais ou cristalinidade relativa, que permitisse explicar a maior atividade dos materiais tipo BEA em relação aos materiais com família MFI.

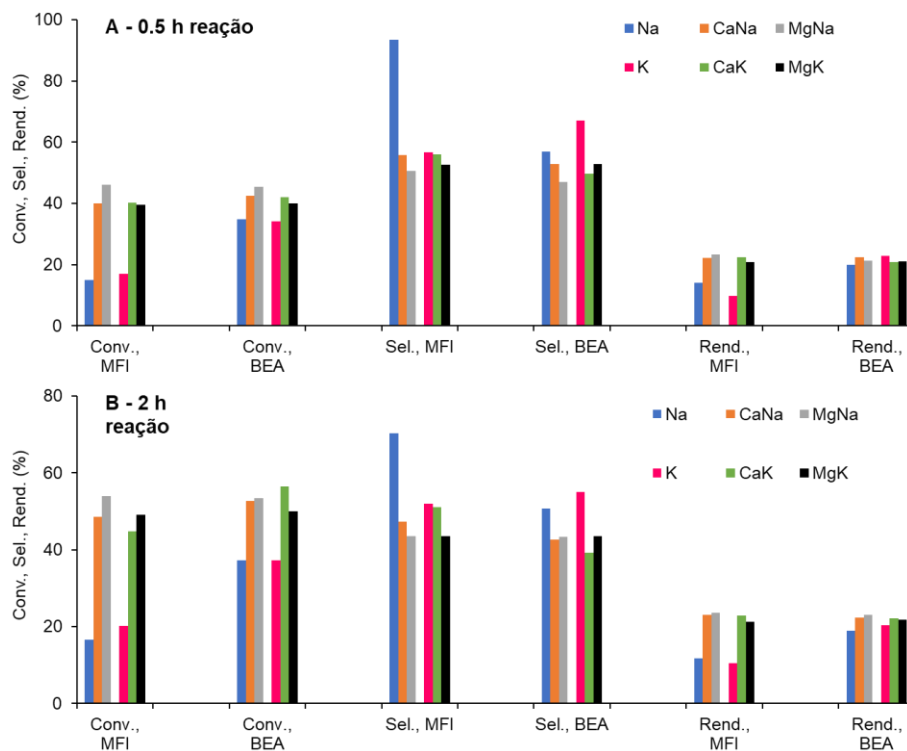


Figura 31 - Comparação entre a conversão da glucose, e seletividade e rendimento em D-frutose para os materiais do tipo MFI e BEA estudadas aos 30 minutos (A) e 2 horas (B) de reação. Condições reacionais: 0.28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O.

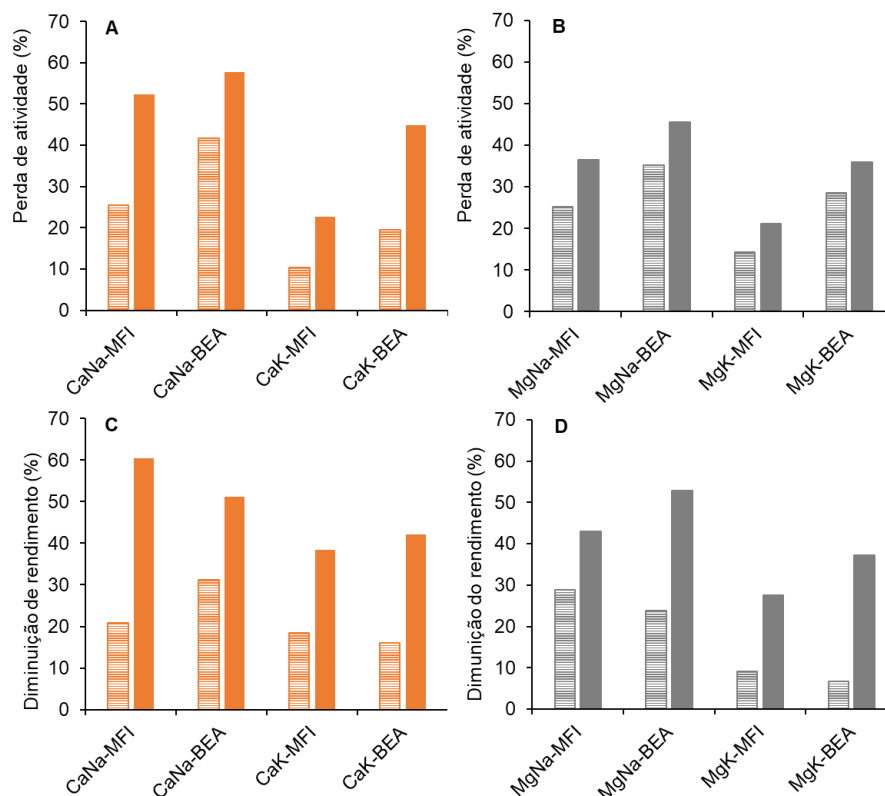


Figura 32 - Comparação entre a perda de atividade ((A) e (B)) e diminuição do rendimento em D-frutose ((C) e (D)) do 1º para o 2º ciclo (barras às riscas) e do 1º para o 3º ciclo (barras sólidas) para os materiais com topologias MFI e BEA. Condições reacionais: 0,28 M D-glucose, 20 g L⁻¹ catalisador, 100 °C, 1 mL H₂O

Contudo, apesar da atividade catalítica e as seletividades em frutose não serem muito diferentes entre os materiais do tipo BEA e do tipo MFI, um estudo comparativo da estabilidade dos materiais BEA versus MFI modificados sugere que, no geral, para materiais com os mesmos metais alcalinos M (Na⁺ e K⁺) e mesmo metais alcalino terrosos Me (Ca²⁺ e Mg²⁺), a perda de atividade catalítica foi maior para família BEA do que para a família MFI (Figura 32-A,B). Em termos de rendimentos em frutose para os catalisadores reutilizados, observou-se a mesma tendência em que o decréscimo em sucessivos ciclos foi maior para a família BEA do que para a família MFI (Figura 32-C,D). Estes resultados sugerem que os materiais do tipo MFI são mais estáveis que os materiais da família BEA. Possivelmente o tipo de topologia associados aos materiais MFI é mais estável nas condições reacionais usadas neste trabalho do que os materiais com topologia BEA.

4. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

A crescente preocupação mundial com o inevitável esgotamento do petróleo exige a procura de alternativas sustentáveis que respondam às necessidades da nossa sociedade por energia, combustíveis, químicos e materiais. A maioria desta investigação tem-se centrado no uso de fontes de matéria prima renováveis à base de carbono. Destas fontes, destaca-se a biomassa vegetal uma vez que esta é renovável e abundante no nosso planeta. A conversão dos seus constituintes carboidratos em produtos de valor acrescentado permite a sua valorização. Particular interesse é dado à conversão dos sacarídeos em compostos furânicos devido à vasta gama de potenciais aplicações que estes químicos plataforma apresentam para diversos setores industriais (polímeros, combustíveis, etc.). Em particular, o 5-(hidroximetil)furfural (HMF) é produzido a partir de hexoses como a D-glucose e D-frutose, sendo a D-glucose o monossacarídeo mais abundante. Contudo, a comercialização do HMF requiere o desenvolvimento de processos de produção sustentáveis do ponto de vista económico e ambiental. A reação de desidratação da D-glucose e da D-frutose dá HMF, mas a primeira é mais difícil de realizar de forma seletiva. Uma das formas para tentar melhorar a seletividade destas vias de conversão consiste em primeiro converter a D-glucose em D-frutose para que esta possa ser mais facilmente convertida em HMF. A conversão da D-glucose em D-frutose envolve reações de isomerização. Estas reações também são muito importantes na indústria alimentar. A D-frutose tem um nível glicémico baixo comparado com outros açúcares naturais, sendo bastante usada em bebidas de baixas calorias.

Atualmente o processo industrial para a produção da D-frutose implica o uso de enzimas, apresentando desvantagens como o elevado custo, e sensibilidade ao pH e temperatura. Desta forma, começaram a ser usadas soluções alcalinas em que o catalisador era um sal, mais concretamente um hidróxido de metal alcalino. Contudo, estes processos catalíticos homogéneos acarretam problemas como efluentes que requerem neutralização, difícil separação do catalisador e corrosão de equipamentos. Assim, seria desejável o uso de catalisadores heterogéneos menos corrosivos e que possam ser facilmente separados e reutilizados. Vários tipos de catalisadores sólidos básicos ou ácidos de Lewis foram estudados na literatura.

O presente trabalho centra-se no desenvolvimento de materiais que possam desempenhar como catalisadores heterogéneos eficientes para a isomerização da D-glucose

em D-frutose, uma vez que esses tipos de materiais podem ser facilmente reutilizados. A reação foi estudada usando água como solvente, a 100 °C.

Os materiais estudados foram do tipo zeólito Beta (topologia BEA) e ZSM-5 (topologia MFI). Zeólitos comerciais ZSM-5 e Beta foram modificados por calcinação, tratamento alcalino com NaOH ou KOH, e subsequente impregnação em estado sólido de metais alcalinoterrosos. Estes tratamentos tiveram como objetivos introduzir propriedades básicas e texturais que favorecessem a reação em estudo. O tratamento alcalino teve como objetivo dessiliciar o zeólito e introduzir mesoporosidade para favorecer o transporte intraparticular; a impregnação com metais alcalinoterrosos teve como objetivo melhorar as propriedades básicas dos catalisadores e por conseguinte a cinética e a seletividade para a D-frutose.

Estudou-se a influência do tipo e concentração da base usada no tratamento alcalino, e o tipo e concentração (2.5 ou 5 % (m/m)) de metal alcalinoterroso impregnado no caso dos materiais com topologia MFI; para a família de materiais do tipo BEA estudou-se a influência do tipo de metais alcalino e alcalinoterrosos. No caso da família MFI, Me foi impregnado em matérias em que $x=0.4$ (0.4M-DZSM-5) uma vez que correspondeu ao tratamento alcalino com melhor compromisso entre introduzir mesoporosidade e preservar a cristalinidade. No caso dos materiais do tipo BEA, o tratamento alcalino foi efetuado com 0.2 M de NaOH ou KOH. Obtiveram-se os materiais $xMeM$ -DZSM-5 e MeM -DBeta em que x representa a concentração molar de base usada no tratamento alcalino ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ ou 0.8), M representa o metal alcalino ($M=K, Na$), Me representa o metal alcalinoterroso impregnado ($Me=Mg, Ca$), e D =dessiliciação por tratamento alcalino. Para todos os materiais modificados por tratamento alcalino, excluindo 0.4K-DZSM-5, foi sempre impregnado 2.5 % (m/m) de Me ; para 0.4K-DZSM-5 foi impregnado 2.5 e 5 % (m/m) de Me . Para efeitos comparativos, os zeólitos ZSM-5 e Beta foram permutados três vezes com $NaNO_3$ sem aplicar tratamento alcalino.

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X de pós, isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C, microscopia de eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR). O mapeamento dos elementos sugeriu distribuição uniforme quer dos metais alcalinos (M) quer dos metais

alcalinoterrosos (Me). ^{27}Al MAS NMR indicou que os materiais modificados possuíam principalmente espécies de alumínio em coordenação tetraédrica.

Para os materiais com topologia MFI, o tratamento alcalino levou a um decréscimo mais pronunciado da cristalinidade e à introdução de mesoporosidade para xK-DZSM-5 ($V_{\text{meso}} = 0.18\text{-}0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $S_{\text{meso}} = 91\text{-}223 \text{ m}^2/\text{g}$) em comparação com xNa-DZSM-5 ($V_{\text{meso}} = 0.15\text{-}0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $S_{\text{meso}} = 72\text{-}194 \text{ m}^2/\text{g}$), sugerindo que KOH tem um efeito mais pronunciado do que NaOH para dessiliciar materiais com topologia MFI. Para os materiais com topologia BEA, V_{meso} e S_{meso} foram ligeiramente mais altos para Na-DBeta ($0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $233 \text{ m}^2/\text{g}$) do que para K-DBeta ($0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $187 \text{ m}^2/\text{g}$). Após a etapa de impregnação, houve uma diminuição de V_{meso} e S_{meso} para os materiais com MeM quando comparados com seus respectivos precursores M-DBeta e xM-DZSM-5, sugerindo que os metais do tipo Me se encontravam preferencialmente nos mesoporos.

Os resultados catalíticos para os catalisadores impregnados com Me foram semelhantes, para o mesmo M. Para a topologia MFI com M=Na (MeNa-DZSM-5) obtiveram-se seletividades de 58-63 % a conversões de 30-45 %; com M=K (MeK-DZSM-5) obtiveram-se seletividades de 57-58 % a conversões de 32-34 %. Para a topologia BEA com M=Na (MeNa-DBeta) obtiveram-se seletividades de 52-60 % a conversões de 36-38 %; com M=K (MeK-DBeta) obtiveram-se seletividades de 55-56 % a conversões de 38-39 %. Aumentando a quantidade de Me de 2.5 para 5 % (m/m) melhorou a cinética, sem afetar a seletividade à mesma conversão. Para os zeólitos permutados Na-Beta e Na-ZSM-5 (sem tratamento alcalino), os desempenhos catalíticos foram muito fracos ou não se verificava a existência de atividade. Por conseguinte, o tratamento alcalino e subsequente impregnação em estado sólido foram importantes para melhorar os desempenhos catalíticos para a reação de isomerização da D-glucose em D-frutose.

A estabilidade térmica e hidrotérmica são requisitos importantes que devem ser considerados na escolha dos catalisadores para este tipo de reação. A estabilidade térmica está relacionada com o facto de poder ser necessária a regeneração dos catalisadores a temperaturas elevadas (400-700 °C). A estabilidade hidrotérmica está relacionada com o facto do solvente da mistura reacional ser a água, podendo ocorrer efeitos de adsorção competitiva e/ou solvatação de espécies ativas suportadas. Por conseguinte, estudou-se a estabilidade dos materiais preparados através da sua regeneração e reutilização em ciclos consecutivos. A regeneração dos catalisadores a 600 °C foi um bom compromisso para

reduzir a perda de atividade catalítica. Verificou-se que os catalisadores com Mg e K foram os mais promissores por apresentarem uma maior estabilidade catalítica ao longo de três ciclos consecutivos, quando comparados com os restantes materiais dentro da mesma família MFI ou BEA. Contudo, quando se compararam entre si, ou seja, MeM-DZSM5 e MeM-DBeta, verificou-se que os materiais com topologia MFI tendiam a ser mais estáveis.

Futuramente, seria importante estudar as propriedades básicas dos catalisadores para encontrar relações estrutura-atividade, e caracterizar os catalisadores usados de forma a identificar fatores responsáveis pela desativação catalítica no sentido de modificar as propriedades dos materiais para evitar os fenómenos de desativação catalítica. O desenvolvimento de novos materiais continua a ser um grande desafio para obter 100 % seletividade para a D-frutose à conversão de equilíbrio da D-glucose.

5. Bibliografia

- [1] - Nigam, P.S.; Singh, A., *Production of liquid biofuels from renewable resources*, Progress, Energy and Combustion Science 37 (2011) 52-68.
- [2] - Europeia, C., Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União europeia de 23 de abril de 2009.
- [3] - Abbasi, T.; Abbasi, S.A., *Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 919–937.
- [4] - Demirbas, M.F; Balat, M.; Balat, H.; *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*, Energy Conversion and Management 50 (2009) 1746–1760.
- [5] - Sharma, K., *Carbohydrate-to-hydrogen production technologies: A mini-review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 105 (2019) 138–143.
- [6] - Aldosari, O.; Alshammari, H., Alhumaimess, M.; Wawata, I., *Catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol to fuel additives and value-added chemicals*, Turkish Journal of Chemistry 43 (2019) 24 – 38.
- [7] - Bhosale, S.H.; Rao, M.B.; Deshpande, V.V.; *Molecular and Industrial Aspects of Glucose Isomerase*, Microbiological reviews (1996) 280–300.
- [8] - Kamm, B., *Production of Platform Chemicals and Synthesis Gas from Biomass*, Angewandte Chemie International Edition 46 (2007) 5056 – 5058.
- [9] - Marianoua, A.A.; Michailofa, C.M.; Pinedaa, A.; Iliopouloua, E.F.; Triantafyllidisa, K.S.; Lappasa, A.A., *Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media*, Applied Catalysis A, General 555 (2018) 75–87.
- [10] - Wach, W., Fructose: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004).
- [11] - Barclay, T.; Ginic-Markovic, M.; Cooper, P.; Petrovsky N., *The Chemistry and Sources of Fructose and Their Effect on its Utility and Health Implications*, Journal of Excipients and Food Chemicals, volume 3 (2012) 67-82.
- [12] - Grand View Research, *Fructose Market Analysis By Product (High Fructose Corn Syrup, Fructose Syrups, Fructose Solids), By Application (Beverages, Processed Foods, Dairy Products, Confectionary, Bakery & Cereals), And Segment Forecasts (2018) 2018 – 2025*.
- [13] - Glycemic Index Foundation, *Total Carbohydrates more important than sugars alone*, GI and sugar; <https://www.gisymbol.com/gi-sugar/>, consultado a 01/04/19.
- [14]- United States Department of Agriculture, Economic Research Service, <https://www.ers.usda.gov/topics/crops/sugar-sweeteners/background/>, consultado a 18/10/18.
- [15] - White, J.S., *Fructose, High Fructose corn syrup, sucrose and health*, Nutrition and Health p.19-22;30-31.

- [16] - Perez, P.G.; Mukherjee, A.; Josée Dumont, M., *Insights into HMF catalysis*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 70 (2019) 1–34.
- [17] - Linchtenhaler, F.W., *Carbohydrates: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004).
- [18] - Riebel, B.R.; Bommarius, A.S., *Biocatalysis Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Volume 18, issue 7 (2004).
- [19] - Bhosale, S.H.; Rao, M.B.; Deshpande, V.V., *Molecular and industrial aspects of Glucose Isomerase*, Microbiological Reviews (1996) 280–300.
- [20] - Hasal, P.; Cejkova, A.; Vojtisek, V., *Glucose isomerase production by Streptomyces*, Folia Microbiologica 37 (1992) 365-371.
- [21] - Speck, J.C., *Advances in Carbohydrate Chemistry Volume 13*, (1958).
- [22] - Simakova, O.; Murzin, D., *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications*, Royal Society of Chemistry, Green Chemistry (2015) 40-45.
- [23] - Romám-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Labinger, J.A.; Davis, M.E., *Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water*, Angewandte Chemie International Edition 49 (2010) 8954 –8957.
- [24] - Gao, D.; Kobayashi, T.; Adachi, S., *Kinetic analysis for the isomerization of glucose, fructose, and mannose in subcritical aqueous ethanol*, Bioscience, Biotechnology and Biochemistry (2015) Vol. 79, No. 6, 1005–1010.
- [25] - Rajabbeigi, N.; Torres, A.I.; Lew, C.M.; Elyassi, B.; Ren, L.; Wang, Z.; Cho, H.J.; Fan, W.; Daoutidis, P.; Tsapatsis, M., *On the kinetics of the isomerization of glucose to fructose using Sn-Beta*, Chemical Engineering Science 116 (2014) 235–242.
- [26] - Khajav, H.; Kimura, Y.; Oomori, T.; Matsuno, R.; Adachi, S., *Degradation kinetics of monosaccharides in subcritical water*, Journal of Food Engineering 68 (2005) 309-313.
- [27] - Bermejo-Deval, R.; Gounder, R.; Davis, M.E., *Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently*, Chemical Engineering Science 116 (2014) 235–242.
- [28] - Berzelius, J.J., *Jahres-Bericht* 4 (1836) 1823-1825.
- [29] - Stoltze, P., *Introduction to heterogeneous catalysis*, World Scientific (2016).
- [30] - Ali, E.; Rahman, M.; Sarkar, S.M.; Hamid, S.B.A., *Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions*, Journal of Nanomaterials (2014) 1-23.
- [31] - Ruhtven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, Canada, (1984) 29-86.
- [32] - Figueiredo, J.L.; Ramôa Ribeiro, F., *Catálise Heterogénea*, 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian (2015).

- [33] - Moreau, C.; Durand, R.; Roux, A.; Tichit, D., *Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites*, Applied Catalysis A: General 193 (2000) 257–264.
- [34] - Resende Ferreira, L.C.; *Modelação cinética da conversão catalítica da xilose em Furfural*, Tese de Mestrado Integrado, Universidade de Aveiro (2012).
- [35] - Moshoeshoe, M.; Nadiye-Tabbiruka, M.S.; Obusseng, V., *A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites*, American Journal of Materials Science 7 (2017): 196-221.
- [36] - 123RF, zeolite stock photos and images, <https://www.123rf.com/stock-photo/zeolite.html?sti=lt6r0v49geupw5ctnf&mediapopup=77820902>, consultado a 9/01/19.
- [37] - Lew, C.M.; Rajabbeigi, N.; Tsapatsis, M., *Tin-containing zeolite for the isomerization of cellulosic sugars*, Microporous and Mesoporous Materials 153 (2012) 55–58.
- [38] - Graça, I.; Bacariza, M.C.; Chadwick, D., *Glucose isomerisation into fructose over Mg-impregnated Na-zeolites: Influence of zeolite structure*, Microporous and Mesoporous Materials 255 (2018) 130-139.
- [39] - Xu, S.; Zhang, L.; Xiao, K.; Xia, H., *Isomerization of glucose into fructose by environmentally friendly Fe/b zeolite catalysts*, Carbohydrate Research (2017) 446-447.
- [40] - Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M.E., *Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America vol. 107 (2010) 6164–6168.
- [41] - International Zeolite Association, <http://www.iza-online.org/>, consultado a 01/04/19.
- [42] - Cejka, J.; van Bekkum, H., *Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects*, Studies in surface science and catalysis, Elsevier (2005).
- [43] - Kingler, G.; Lungstein, A.; Swagera, R.; Ebel, M.; Jentys, A.; Vinek, H., *Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMF1, HMOR and HBEA Activity and selectivity in n-nonane hydroconversion*, Microporous and Mesoporous Materials 39 (2000) 307-317.
- [44] - van der Graaff, W.N.P; Templeman, C.H.L.; Pidko, E.A.; Hensen, E.J.M., *Influence of pore topology on synthesis and reactivity of Sn-modified zeolite catalysts for carbohydrate conversions*, Catalysis & Science Technology (2017) 3151–3162.
- [45] - Otomo, R.; Yokoi, T.; Kondo, J.N.; Tatsumi, T., *Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural*, Applied Catalysis A: General 470 (2014) 318– 326.
- [46] - Joshi, S.S.; Ranade (Eds), V.V., *Industrial Catalytic Processes for fine and specialty Chemicals*, Elsevier (2016), 1ª edição.

- [47] - Graça, I.; Bacariza, M.C.; Fernandes, A.; Chadwick, D., *Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose*, Applied Catalysis B: Environmental 224 (2018) 660–670.
- [48] - Munnik, P.; de Jongh, P.E.; de Jong, P.K., *Recent Developments in the Synthesis of Supported, Catalysts*, Chemical Reviews 115 (2015) 6687–6718.
- [49] - Haukka, S.; Lakomaa, L.; Suntola, T., *Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts*, Studies in Surface Science and Catalysis Volume 120, Part A (1999) Pages 715-750.
- [50] - Eggenhuisen, K.P.; van Steenberghe, T.M.; Talsma, M.; de Jongh, H.; de Jong, K.P., *Impregnation of Mesoporous Silica for Catalyst Preparation Studied with Differential Scanning Calorimetry*, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 16785-16791.
- [51] - Bayu, A.; Karnjanakom, K.; Abudula, A.; Gun, G., *Preparation of Sn-Beta-zeolite via immobilization of Sn/choline chloride complex for glucose-fructose isomerization reaction*, Chinese Journal of Catalysis 38 (2017) 426–433.
- [52] - Sulikowski, B.; Find, J.; Karge, H.G.; Herein, D., *Solid-state ion exchange in zeolites: Part 8: Interaction of lanthanum(III) chloride with zeolites under anhydrous conditions*, Zeolites 19 (1997) 395-403 Elsevier Science Inc.
- [53] - Abu-Zied, B.M.; Schwieger, W.; Unger, A., *Nitrous oxide decomposition over transition metal exchanged ZSM-5 zeolites prepared by the solid-state ion-exchange method*, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 277–288.
- [54] - Saravanamurugan, S.; Paniagua, M.; Melero, J.A.; Riisager, A., *Efficient Isomerization of Glucose to Fructose over Zeolites in Consecutive Reactions in Alcohol and Aqueous Media*, Journal of the American Chemical Society 135 (2013) 5246–5249.
- [55] - Lima, S.; Dias, A.S.; Lin, Z.; Brandão, P.; Ferreira, P.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Calvino-Casilda, V.; Valente, A.A., *Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases*, Applied Catalysis A: General 339 (2008) 21–27.
- [56] - Liu, M.; Jia, S.; Li, C.; Zhang, A.; Song, C.; Guo, X., *Facile preparation of Sn-β zeolites by post-synthesis (isomorphous substitution) method for isomerization of glucose to fructose*, Chinese Journal of Catalysis 35 (2014) 723–732.
- [57] - Antunes, M.M.; Lima, S.; Fernandes, A.; Magalhães, A.L.; Neves, P.; Silva, C.M.; Ribeiro, M.F.; Chadwick, D.; Hellgardt, K.; Pillinger, M.; Valente, A.A., *MFI Acid Catalysts with Different Crystal Sizes and Porosity for the Conversion of Furanic Compounds in Alcohol Media*, ChemCatChem catalysis 9 (2017) 2747-2759.
- [58] - Antunes, M.M.; Neves, P.; Fernandes, A.; Lima, S.; Silva, A.F.; Ribeiro, M.F.; Silva, C.M.; Pillinger, M.; Valente, A.A., *Bulk and composite catalyst combining BEA topology and mesoporosity for the valorisation of Furfural*, Catalysis Science & Technology 6 (2016) 7812-7829.

- [59] - Yana, X.; Liub, B.; Huangb, J.; Wua, Y.; Chenc, H.; Xia, H., *Fabrication of meso- and microporous MFI zeolites by amphiphilic molecules with biphenol group*, *Microporous and Mesoporous Materials* 279 (2019) 278–285.
- [60] - Zhang, L.; Ke, M.; Song, Z.; Liu, Y.; Shan, W.; Wang, Q.; Xia, C.; Li, C.; He, C., *Improvement of the Catalytic Efficiency of Butene Oligomerization Using Alkali Metal Hydroxide-Modified Hierarchical ZSM-5 Catalysts*, *Catalysts* 8 (2018) 298.
- [61] - Rostamia, S.; Azizi, S.N.; Asemia, N., *Preparing hierarchical nanoporous ZSM-5 zeolite viapost-synthetic modification of zeolite synthesized from bagasse and its application for removal of Pb²⁺*, *Iranian Chemical Communication* 7 (2019) 20-42.
- [62] - Krassimir, J.P.; Bozhilov, N.; Fallah, J.E.; Barrier, N.; Valtchev, V., *Fluoride etching opens the structure and strengthens the active sites of the layered ZSM-5 zeolite*, *Microporous and Mesoporous Materials* 280 (2019) 297–305.
- [63] - Groen, J.C.; Abello, S.; Villaescusa, L.A.; Perez-Ramírez, J., *Mesoporous beta zeolite obtained by desilication*, *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 93–102.
- [64] - Guo, Y.; Zhao, Z., *Hierarchical Hb zeolite as a highly efficient solid acid catalyst for alkenylation of p-xylene with phenylacetylene*, *Chemical Engineering Science* 201 (2019) 25–33.
- [65] - Suarez, N.; Perez-Pariente, J.; Mondragon, F.; Moreno, A., *Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions*, *Microporous and Mesoporous Materials* 280 (2019) 144–150.
- [66] - Meng, L.; Mezari, B.; Goesten, M.G.; Hensen, E.J.M., *One-Step Synthesis of Hierarchical ZSM-5 Using Cetyltrimethylammonium as Mesoporogen and Structure Directing Agent*, *Chemistry of Materials* 29 (2017) 4091–4096.
- [67] – Groen, J.C.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramirez, J., *Alkaline Posttreatment of MFI zeolites from accelerated screening to scale-up*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 4193-4201.
- [68] – Lopez-Orozco, S.; Inayat, A.; Schwab, A.; Selvam, T.; Schwieger, W., *Zeolit materials with hierarchical porous structures*, *Advanced Materials* 23 (2011) 2602–2615.
- [69] - Groen, J.C.; Jansen, J.C.; Moulijn, J.A.; Pérez-Ramirez, J., *Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication*, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 13062-13065.
- [70] – Tang, B.; Dai, Weili, D.; Sun, X.; Wu, G.; Guan, N.; Hunger, M.; Li, L., *Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides*, *Green Chemistry* 17 (2015) 1744–1755.

- [71] – Xin, H.; Li, X.; Fang, Y.; Yi, X.; Hu, W.; Chu, Y.; Zhang, F.; Zheng, A.; Zhang, H.; Li, X., *Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites*, Journal of Catalysis 312 (2014) 204–215.
- [72] – Sazama, P.; Sobalik, Z.; Dedecek, J.; Jakubec, I.; Parvulescu, V.; Bastl, Z.; Rathousky, J.; Jirglova, H., *Enhancement of Activity and Selectivity in Acid-Catalyzed Reactions by Dealuminated Hierarchical Zeolites*, Angewandte Chemie International Edition 52 (2013), 2038–2041.
- [73] – Lakiss, L.; Ngoye, F.; Canaff, C.; Laforge, S.; Pouilloux, Y.; Qui, Z.; Tarighi, M.; Thomas, K.; Valtchev, V.; Vicente, A.; Pinard, L.; Gilson, J.; Fernandez, C., *On the remarkable resistance to coke formation of nanometer-sized and hierarchical MFI zeolites during ethanol to hydrocarbon transformation*, Journal of Catalysis 328 (2015) 165–172.
- [74] – Alaba, P.A.; Sani, Y.M.; Mohammed, I.Y.; Abakr, Y.A.; Daud, W.M.A.W., *Synthesis and application of hierarchical mesoporous HZSM-5 for biodiesel production from shea butter*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 59 (2016) 405–412.
- [75] – Almas, Q.; Sievers, C.; Jones, C.W., *Role of the mesopore generation method in structure, activity and stability of MFI Catalysts in glycerol acetylation*, Applied Catalysis A, General 571 (2019) 107–117.
- [76] – Mafra, L.; Vidal-Moya, J.A.; Blasco, T., *Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods*, Annual reports on NMR spectroscopy, Volume 77 (2012) 259-351.
- [77] – Wouters, B.H.; Chen, T.H.; Grobet, P.J., *Reversible Tetrahedral-Octahedral Framework Aluminum Transformation in Zeolite Y*, Journal of the American Chemical Society 120 (1998) 11419-11425.
- [78] – Abraham, A.; Lee, S.; Shin, C.; Hong, S.B.; Prinsa, R.; van Bokhoven, J.A., *Influence of framework silicon to aluminium ratio on aluminium coordination and distribution in zeolite Beta investigated by ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR*, Physical Chemistry Chemical Physics (2004) 3031 – 3036.
- [79] – Tewari, Y.B.; Goldberg, R.N., *Thermodynamics of the Conversion of Aqueous Glucose to Fructose*, Journal of Solution Chemistry 13 (1984).
- [80] – Milo, R.; Phillips, R., *Cell Biology by the numbers*, Garland Science (2015) 75-76.
- [81] – Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*, Nature International Journal of Science 417 (2002) 813-821.
- [82] – Wijnen, P.W.J.G.; Beelen, T.P.M.; Haan, J.W.; Rummens, K.P.J.; van de Ven, L.J.M.; K.P.J.; van Santen, R.A.; *Silica Gel Dissolution in Aqueous Alkali Metal Hydroxides Studied by ^{29}Si -NMR*, Journal of Non-Crystalline Solids 109 (1989) 85-94.