

Geração de mesoporosidade e acidez de Lewis em zeólitas ferrierita - Impacto na condensação aldólica de biofurfural e acetona ao intermediário FAc na produção de bioquerosene

Mateus Gonçalves dos Santos^{1,2*}, Thiago Melo Lima³, Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez^{1,2}

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ)- Universidade Federal de São Carlos

²Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil

³Instituto de Química, Outeiro São João Batista, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil

*mateus47@estudante.ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO – CTAB e celulose podem ser utilizados para gerar porosidade hierárquica durante a recristalização de zeólitas, materiais microporosos com alta acidez de Brønsted quando trocadas com prótons. Entretanto, o mecanismo de transformação de biomoléculas, além de mesoporos, poderá requerer, também, a presença de acidez de Lewis, como ocorre na condensação aldólica de biofurfural (bio-FUR) e acetona. Essa reação, na presença de sítios ácidos de Lewis forma o 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (FAc), um intermediário na produção de bioquerosene de aviação (SAF: Sustainable Aviation Fuel). Neste estudo, CTAB ou celulose foram usados na recristalização de uma zeólita ferrierita (HFer), a que sofreu posterior incorporação isomórfica de Zr sob radiação UVC para a geração de acidez de Lewis. Apenas a recristalização com CTAB gerou mesoporos intracristalinos, enquanto a amostra recristalizada com celulose (ZrdeSiFer-Celulose), mesmo sem ter havido a formação de mesoporos, permitiu maior incorporação de Zr. Essa amostra, apresentou 88% mais sítios ácidos de Lewis que a zeólita HFer precursora, favorecendo a formação do FAc, assim evidenciando uma rota verde para a modificação de zeólitas mediante o uso de um polímero biodegradável, foto-incorporação de Zr e catálise heterogênea ácida na conversão de biofurfural ao intermediário FAc do bioquerosene.

Palavras-chave: Zeólita ferrierita, acidez de Lewis, porosidade hierárquica, condensação aldólica, intermediários de SAFs.

ABSTRACT - CTAB and cellulose can be used to generate hierarchical porosity during the recrystallization of zeolites, microporous materials with high Brønsted acidity when exchanged with protons. However, the transformation mechanism of biomolecules, in addition to mesopores, may also require the presence of Lewis acidity, as occurs in the aldol condensation of biofurfural (bio-FUR) and acetone. This reaction, in the presence of Lewis acid sites, forms 4-(2-furyl)-3-buten-2-one (FAc), an intermediate in the production of biojet kerosene (SAF: Sustainable Aviation Fuel). In this study, CTAB or cellulose were used in the recrystallization of a ferrierite zeolite (HFer), which underwent subsequent isomorphic incorporation of Zr under UVC radiation to generate Lewis acidity. Only the recrystallization using CTAB generated intracrystalline mesopores, while the sample recrystallized with cellulose (ZrdeSiFer-Cellulose), even without the formation of mesopores, allowed greater incorporation of Zr. This sample presented 88% more Lewis acid sites than the precursor Hfer zeolite, favoring the formation to FAc, thus evidencing a green route for the modification of zeolites through the use of a biodegradable polymer, Zr photo-incorporation and heterogeneous acid catalysis in the conversion of biofurfural to the biokerosene intermediate FAc.

Keywords: Ferrierite zeolite, Lewis acidity, hierarchical porosity, aldol condensation, SAF intermediates.

Introdução

Zeólitas são estruturas cristalinas constituídas por tetraedros de silício e alumínio ligados entre si por átomos de oxigênio, amplamente utilizadas em processos de refino de petróleo e mais atualmente nas biorrefinarias [1]. A relevância no uso de zeólitas está atrelado às suas propriedades únicas como elevada e ajustável acidez de Brønsted, estabilidade química e térmica, seletividade de forma e microporosidade [2], [3]. No entanto, em processos

cujas moléculas são volumosas, os microporos causam impedimento estérico e redução da velocidade da reação.

A zeólita ferrierita possui estrutura cristalina ortorrômbica, com sistema poroso constituído por canais de 10 membros (0,42x0,54 nm) na direção [001], interconectados com canais laterais de 8 membros (0,35 x 0,48 nm) na direção [010] [5]. A HFer, com razão Si/Al >10 é produzida industrialmente a baixo custo e, devido à sua excelente estabilidade hidrotérmica e seletividade de forma [6], tem sido utilizada em diversas reações, como na isomerização do n-butenos em isobutenos [7], na

desidrogenação oxidativa de propeno, redução de NO_x, epoxidação de estireno e pirólise de polietileno.

Avanços científicos para substituição do carbono de origem fóssil por carbono de fontes renováveis têm despertado o interesse da comunidade científica em virtude das problemáticas ambientais [4]. Zeólitas contendo acidez de Lewis, além de acidez de Brønsted, vem sendo investigadas nas reações de valorização de biomoléculas plataforma, como na conversão do furfural (FUR) em gama-valerolactona (GVL) por meio da reação de transferência catalítica de hidrogênio [4], [8], [9] ou pela condensação aldólica entre aldeídos furânicos como o FUR e cetonas, em intermediários como o 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (FAC) e 1,5-di-2-furanil-1,4-pentadien-3-ona (F₂Ac) [10], [11], [12]. Esses intermediários podem ser posteriormente processados por reações de hidredesoxigenação sobre sítios de Brønsted, para produzir alcanos lineares ou ramificados que compõem o querosene de aviação (*sustainable aviation fuels*: SAFs) [13]. Além disso, o uso de catalisadores sólidos na valorização do FUR, como as zeólitas, é mais vantajoso frente à catálise homogênea com o uso de ácidos minerais, uma vez que reduz a formação de subprodutos indesejados como as huminas e a separação entre os produtos e os catalisadores sólidos é mais fácil [11],[10].

Nesse sentido, há um esforço crescente para se obterem zeólitas contendo, também, acidez de Lewis e porosidade hierárquica, com potencial para valorizar o FUR em produtos intermediários de SAF. A geração de mesoporosidade na zeólita HFer não é algo trivial devido à estabilidade estrutural atribuída ao fato de todos os sítios T pertencerem a anéis de cinco membros [14]. Pérez-Ramírez e colaboradores conseguiram realizar a dessilicalização da ferrierita de alta sílica (Si/Al=27) sob condições severas, ocorrendo lixiviação de silício em excesso, resultando na geração de mesoporosidade intercrystalina [5].

Uma forma de contornar a lixiviação excessiva de Si na HFer e a formação de mesoporos intracrystalina é a recristalização em meio alcalino na presença de polímeros catiônicos como o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) [15] e Luviquat [16]. No entanto, o uso destes agentes estruturantes não é ambientalmente amigável, além de elevar o custo do processo. Nesse sentido, utilizar a celulose que é um biopolímero, na estruturação de porosidade hierárquica pode ser uma alternativa mais econômica e sustentável.

Nesse sentido, o presente trabalho avaliou a geração de porosidade hierárquica por recristalização da zeólita HFer em meio alcalino na presença de CTAB ou celulose, seguido de foto-impregnação de Zr para a geração de acidez de Lewis. As zeólitas modificadas foram aplicadas na condensação aldólica do FUR e acetona realizada em reator *one pot* para a formação do FAC como intermediário de SAF.

Experimental

Recristalização e foto-impregnação

A zeólita ferrierita (Si/Al=9) foi recristalizada em meio alcalino utilizando CTAB [6] ou celulose como agente porogênico. Foi utilizado um fator 2 para a razão mássica entre zeólita e agente porogênico e 2,5 g de sólido (zeólita + polímero) para 50 mL de NaOH (0.5 mol. L⁻¹). Inicialmente, a HFer foi adicionada à solução alcalina e submetida a agitação por 20 min à temperatura ambiente, em seguida o CTAB ou a celulose foi adicionada à solução. A mistura resultante foi colocada no reator hidrotermal e submetida a recristalização a 130°C por 24 horas. Após o tempo de recristalização, os sólidos foram recuperados por centrifugação, lavados com água desionizada, secos a 80°C durante a noite e calcinados à 550°C por 6 horas (10°C. min⁻¹) para a remoção do CTAB e da celulose. A zeólita resultante na forma sódica foi submetida à troca iônica com NH₄Cl (1 mol. L⁻¹) a 80°C por 4 horas na proporção de 100 mL por grama de zeólita. Posteriormente, a zeólita na forma amoniacal foi recuperada, seca e calcinada a 550°C por 6 horas para obtenção da ferrierita mesoporosa na forma protônica (HdeSiFer-CTAB e HdeSiFer-Celulose).

As zeólitas com porosidade hierárquica e grupos silanóis obtidas após a recristalização foram utilizadas para foto-incorporação isomórfica do Zr em ambiente inerte. As zeólitas hierárquicas foram previamente secas a 200°C sob vácuo por 2 horas. Em seguida, em uma glovebox 1 grama da zeólita foi adicionada a 50 mL da solução ácida de isopropóxido de zircônio (100 mmol. L⁻¹) e exposta a radiação UVC sob agitação vigorosa por 1 hora. Ao final, os sólidos foram recuperados por centrifugação, lavados com 2-propanol e secos a 90 °C por 12 horas. As zeólitas HFer modificadas foram nomeadas como ZrdeSiFer-CTAB e ZrdeSiFer-Celulose.

Caracterização

Os difratogramas foram coletados no intervalo de 5 a 60° (2θ) com velocidade de varredura de 5°(2θ). min⁻¹ utilizando um difratômetro Rigaku (MiniFlex 600) com radiação Cu Kα (λ=0,1542 nm), operado com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A porosidade e a área superficial externa e de mesoporos (A_{Externa}) foram determinadas por análises de fisissorção de N₂ a -196 °C utilizando um equipamento da Micromeritics (ASAP-2420). Antes das análises, aproximadamente 0,20 g de amostra foram tratadas sob vácuo a 90 °C por 30 min e depois a 300 °C (taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹), por 480 min para eliminar água e gases fisicamente adsorvidos.

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi usado para determinação da área superficial usando o critério de Rouquerol. Para a área e o volume de microporos foi utilizado o método t-plot e o modelo de Harkins e Jura. O

modelo de Barrett-Joyner Halenda (BJH) [17] com a equação de espessura de Halsey foi aplicado no ramo da adsorção para determinação do volume de mesoporos.

O estado de coordenação do Zr nas zeólitas, foi determinado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS-UV-Vis). Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro da Thermo Scientific (modelo Evolution 300), coletados na faixa espectral de 190 a 700 nm, com uma resolução nominal de 1 nm.

A concentração e a natureza dos sítios ácidos nas zeólitas foram analisadas por FTIR empregando a piridina como molécula sonda adsorvida *in situ*, em um espectrômetro Bruker (Vertex 70). Foi utilizada uma célula de transmissão com janelas de CaF_2 equipado com um detector MCT e com uma cela de transmissão elaborada sob medida. Pastilhas das amostras foram confeccionadas com aproximadamente 10 mg do material, as quais foram prensadas com aproximadamente 1 tonelada. Inicialmente, foi coletado um espectro de background a 150°C sem a pastilha para corrigir os efeitos causados no FTIR pelo vapor d'água, dióxido de carbono e quais outros interferentes presentes no meio. Em seguida, as pastilhas foram pré-tratadas a 350°C sob atmosfera inerte (argônio a 100 mL.min⁻¹) por 1 h. Posteriormente, foi coletado o espectro em 150°C como linha de base. A amostra foi saturada com vapor de piridina, com injeções (2 mL) e coletas de espectros a cada 2 min. Os critérios de parada utilizados como saturação dos sítios ácidos foram: até que nenhuma alteração nas intensidades das bandas em 1545 e 1456 cm⁻¹ (atribuídos a sítios ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente) fosse observada nos espectros ou até que surgisse “ombros” por volta de 1595 e 1445 cm⁻¹, atribuídos à piridina fisicamente adsorvida [18]. A piridina fisissorvida e em excesso foram expurgadas com argônio a 100 mL.min⁻¹. Os espectros da amostra com piridina quimissorvida foram subtraídos do espectro coletado a 150°C sem piridina. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras no modo transmissão na região de 4000 a 625 cm⁻¹. Para os cálculos de quantificação, foram utilizados os coeficientes de absorção molar $\epsilon_L = 3.5 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e $\epsilon_B = 3.0 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ para a zeólita ferrierita [19]. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted ou Lewis em $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ foi determinada de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.

$$C_B (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{A_B \pi r^2}{\epsilon_B m_{cat}} * 1000 \quad (1)$$

$$C_L (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{A_L \pi r^2}{\epsilon_L m_{cat}} * 1000 \quad (2)$$

Nas quais:

A_B : Área do pico integrada em 1540 cm⁻¹.

A_L : Área do pico integrada em 1440 cm⁻¹.

r^2 : raio da pastilha em cm.

m_{cat} : massa da pastilha em mg.

Atividade catalítica

A performance dos catalisadores na condensação aldólica do FUR (Sigma-Aldrich, 99,5%) e acetona (Sigma-Aldrich, 99,9%) para a formação do FAc foi avaliada em batelada. A reação ocorreu em vials de vidro contendo 1 ml de solução de FUR em acetona (100 mmol. L⁻¹) e 20 mg de zeólita, devidamente lacrados para se evitar perdas por evaporação. A mistura reacional foi mantida sob agitação vigorosa e pressão autógena a 130 °C por 4 horas. Ao final, os catalisadores foram separados do meio reacional com o auxílio de um filtro seringa (0.2 μm de porosidade e membrana de PTFE). Foram separadas alíquotas da mistura reacional, diluídas e analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Shimadzu GC-MS QP2010), utilizando o método do padrão interno (n-decano, Sigma-Aldrich, 99,9%). A separação dos compostos ocorreu na coluna cromatográfica Rxi-1ms (30 m x 0,25 mm d.i. x 25 μm de espessura de filme). Foi utilizado He de alta pureza como gás arraste a uma vazão de 1,11 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida a 200 °C no modo de injeção *split*. A temperatura da coluna foi inicialmente mantida a 50 °C durante 1 min e, em seguida, aumentada para 110 °C (6 °C/min) e por fim para 300 °C (20 °C/min), permanecendo nessa temperatura por 1 min. A temperatura da fonte de íons e a temperatura da interface foram mantidas em 250 e 200 °C, respectivamente. A conversão de furfural foi determinada por meio do seu consumo molar na reação e a formação do FAc através da sua identificação qualitativa nas análises cromatográficas.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X da zeólita HFer precursora e após os procedimentos de recristalização com CTAB ou celulose e posterior foto-impregnação com zircônio. É possível observar que a recristalização, embora tenha formado a estrutura da HFer, causou redução significativa na sua cristalinidade, a qual pode ser evidenciada pela redução da intensidade de seus picos característicos.

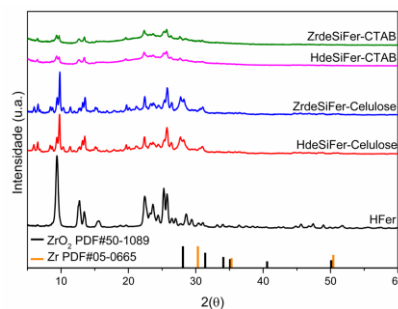


Figura 1. Difratograma de raios X da zeólita HFer precursora, após recristalização com CTAB ou celulose e posterior foto-impregnação de Zr, e padrões de difração do Zr metálico e ZrO_2 .

A perda da cristalinidade foi mais acentuada na amostra recristalizada com CTAB, enquanto na amostra tratada com celulose a redução na intensidade dos picos foi menor. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato do CTAB ser um surfactante catiônico e formar micelas, resultando na geração de mesoporosidade intracristalina, conforme observado por meio do MET (figura 2).

Por meio dos difratogramas da figura 1, também é possível inferir que a foto-impregnação do Zr não formou fases atribuídas ao ZrO_2 e Zr metálicos, os quais são indesejados na geração de acidez de Lewis. Esta metodologia se mostrou mais eficiente frente a outras estratégias, como a impregnação via úmida e seca, e a troca iônica, as quais utilizam a calcinação para ativação dos sítios ácidos.

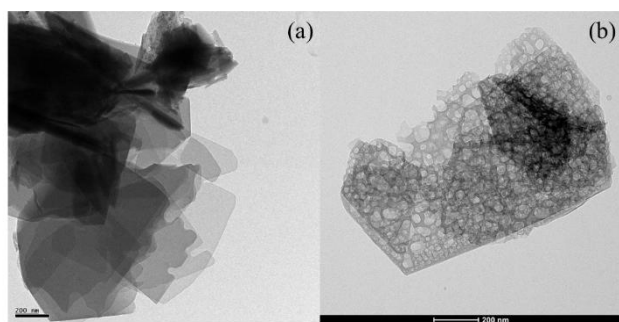


Figura 2. Microscopia eletrônica de transmissão da HFer (a) e da HdeSiFer(CTAB) (b).

Na figura 3(a) são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e na figura 3(b) a distribuição do tamanho de poros, das amostras após a recristalização. De acordo com a IUPAC, as isotermas das amostras HFer e HdeSiFER-Celulose são classificadas como do tipo I (materiais microporosos) e para a HdeSiFer-CTAB a isoterma é do tipo I e IV (materiais micro e mesoporosos). O loop de histerese observado na isoterma do HdeSiFER-CTAB, corrobora com a figura 2(b) e indica a existência de mesoporos intrapartícula conectados à superfície dos cristais [6]. A presença de mesoporosidade também é evidenciada na distribuição do tamanho de poro (figura 3(b)) e no volume de mesoporos atribuído a esta amostra na tabela 1.

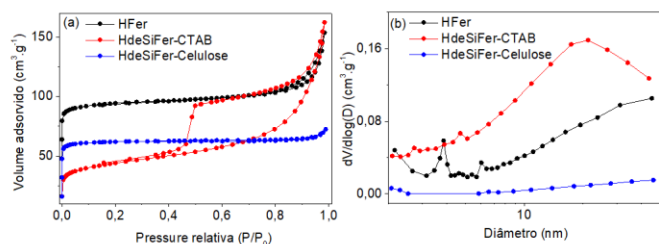


Figura 3. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; (b) distribuição do tamanho de poros (b).

Esperava-se que a celulose gerasse mesoporosidade intracristalina, no entanto isso não foi demonstrado. Este comportamento pode ser explicado pela falta de um campo catiônico na molécula do polímero, como também pelos parâmetros quantidade de zeólita, tempo e temperatura utilizados na recristalização. Como alternativa pode ser sugerido uma etapa anterior de funcionalização da celulose a fim de torná-la catiônica [20] e assim, ser capaz de formar micelas durante a etapa de recristalização da estrutura zeolítica.

Tabela 1. Parâmetros texturais.

Amostra	A_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{micro} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{micro} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{meso} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{total} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
HFer	374	353	0,15	0,064	0,21
HdeSiFer-Celulose	250	245	0,11	0,008	0,12
HdeSiFer-CTAB	156	88	0,05	0,161	0,21

A figura 4(a) apresenta os espectros de DRS-UV-Vis e a figura 4(b) os espectros de FTIR com piridina adsorvida *in situ*. Por meio da figura 4(a), é possível inferir sobre o ambiente químico do Zr na estrutura da HFer. Para a geração de acidez de Lewis na zeólita é necessário que o Zr esteja coordenado tetraedricamente nos ninhos de silânios e sem a formação de fase de ZrO_2 , o qual apresenta uma banda de adsorção em torno de 230 nm que é atribuído a transferência de carga da ligação Zr-O-Zr [21]. Nas amostras contendo Zr por foto-impregnação, é possível observar um aumento da absorção em torno de 205 nm, que pode ser oriundo da transferência de carga do O^{2-} para o Zr tetra coordenado [22], [23].

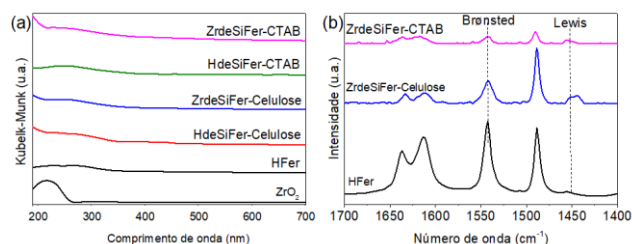


Figura 4. (a) Espectros DRS-UV-Vis; (b) espectros de FTIR com piridina adsorvida *in situ*.

Nos espectros de FTIR (figura. 4(b)), a banda de absorção em 1555 cm^{-1} , atribuída a acidez de Brønsted, apresenta redução na intensidade para as amostras com Zr isomorficamente incorporado, enquanto há um ligeiro aumento na intensidade da banda compreendida em 1450 cm^{-1} , relacionada à acidez de Lewis [18]. A quantificação dos sítios ácidos apresentados na tabela 2, em comparação com a HFer, evidenciam aumento expressivo da acidez de Lewis de aproximadamente 23 e 88% para a ZrdeSiFer-CTAB e ZrdeSiFer-Celulose, respectivamente. Observa-se também que, embora a celulose não tenha gerado mesoporosidade no cristal zeolítico, é sugestivo inferir que houve uma maior formação de ninhos de silânios, os quais

contribuíram para incrementar a incorporação de átomos de Zr.

Tabela 2. Concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Amostra	BAS ($\mu\text{mol. g}^{-1}$)	LAS ($\mu\text{mol. g}^{-1}$)
HFer	125	2
ZrdeSiFer-CTAB	16	6
ZrdeSiFer-Celulose	55	17

Na figura 5 (a), é possível observar a conversão do FUR via condensação aldólica com acetona e a formação do FAc através da análise cromatográfica da mistura reacional após a reação (figura 5(b)).

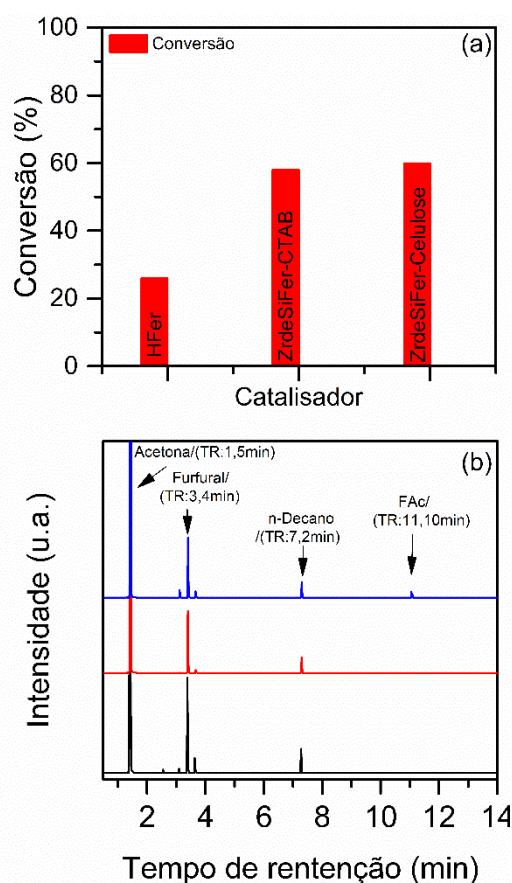


Figura 5. Performance das zeólitas do estudo na condensação aldólica do furfural em acetona para formação de FAc.

Como se verifica da figura 5(b), dos materiais estudados, apenas o ZrdeSiFer-Celulose apresentou formação de FAc após 4 horas de reação. Evidenciando que a condensação entre o FUR e acetona ocorre a partir dos sítios ácidos de Lewis, os quais foram mais expressivos nessa amostra (tabela 2).

A condensação aldólica pode ocorrer em meio ácido ou básico, porém a formação do FAc ou outros precursores de SAF oriundos de catálise heterogênea ácida é um resultado

promissor, haja vista que o uso de catálise homogênea básica causa sérios problemas, incluindo corrosão, aumento da autocondensação, alto custo de neutralização do vapor de águas residuais produzidas e baixa seletividade ao produto desejado [24].

O mecanismo reacional para formação do FAc na zeólita ZrdeSiFer-Celulose, pode ser proposto a partir da formação do FAc-OH que é o produto da primeira condensação do FUR e da acetona em sítios de Lewis, com posterior conversão instantânea do FAc-OH ao FAc por desidratação nos sítios ácidos de Brønsted presentes em maior quantidade [25] (figura 6).

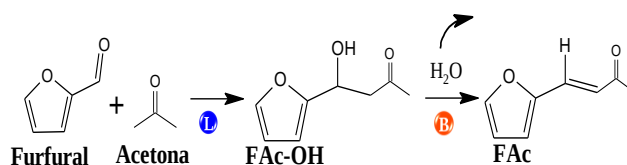


Figura 6. Mecanismo reacional da condensação aldólica do FUR e acetona nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted para formação do FAc.

A ausência de mesoporos na amostra ZrdeSiFer-Celulose deve ter limitado a ocorrência da condensação entre as moléculas de FUR e acetona, somente nos sítios ácidos de Lewis localizados na superfície externa dos cristais da zeólita, e, por conseguinte, ter conduzido à baixa intensidade do pico relativo ao FAc no cromatograma (Figura 5(b)). Além disso, a presença de sítios ácidos na superfície externa, pode ter favorecido a formação de F₂Ac por meio da ligação C–C entre duas moléculas de FAc, o que é consistente com o maior diâmetro cinético da molécula de F₂Ac.

Conclusão

Dos compostos utilizados no presente trabalho para gerar porosidade hierárquica na zeólita HFer, apenas o CTAB demonstrou eficácia a partir da estratégia de recristalização. No entanto, o tratamento com celulose, apesar de não criar mesoporos intracristalinos, atribuído à falta de um polo catiônico, gerou uma zeólita recristalizada capaz de foto-incorporar isomorficamente maior quantidade de Zr. Consequentemente, em relação a HFer, a amostra ZrdeSiFer-Celulose aumentou em 88% a concentração de sítios ácidos de Lewis, de modo a favorecer a formação do FAc. Nesse contexto, catalisadores podem ser modificados de forma ambientalmente amigável, utilizando polímeros biodegradáveis como a celulose, e a partir do método de foto-impregnação, o Zr pode ser incorporado isomorficamente na estrutura gerando acidez de Lewis. A produção do FAc a partir da condensação aldólica do FUR e acetona em sítios ácidos de Lewis pode ser seletivamente aumentada objetivando rendimentos superiores, a partir de

ajustes reacionais, como tempo, temperatura, concentração e quantidade de zeólita. No entanto, fica evidenciado no presente trabalho o potencial da catálise heterogênea ácida (Lewis e Brønsted) para a produção de precursores de SAF a partir de moléculas plataforma de origem vegetal.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), Programa de Excelência Acadêmica (PROEX) - Código Financeiro 001 e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2021/12394-0.

Referências

- [1] N. Suárez, J. Pérez-Pariente, F. Mondragón, and A. Moreno, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 280, pp. 144–150, May **2019**, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.02.001.
- [2] H. Li *et al.*, *Green Chemistry*, vol. 18, no. 21, pp. 5701–5735, **2016**, doi: 10.1039/C6GC02415G.
- [3] A. Corma, “From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis,” **1997**.
- [4] A. García, P. J. Miguel, A. Ventimiglia, N. Dimitratos, and B. Solsona, *Fuel*, vol. 324, p. 124549, Sep. **2022**, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.124549.
- [5] A. Bonilla, D. Baudouin, and J. Pérez-Ramírez, *J Catal*, vol. 265, no. 2, pp. 170–180, Jul. **2009**, doi: 10.1016/j.jcat.2009.04.022.
- [6] X. Cheng, T. Cacciaguerra, D. Minoux, J.-P. Dath, F. Fajula, and C. Gérardin, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 260, pp. 132–145, Apr. **2018**, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.05.050.
- [7] Y. Long, M. Ma, Y. Sun, and H. Jiang, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 37, no. 1/4, pp. 103–120, **2000**, doi: 10.1023/A:1008166814219.
- [8] R. Barakov *et al.*, *Catal Today*, vol. 426, p. 114406, Jan. **2024**, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114406.
- [9] J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, M. Paniagua, and C. López-Aguado, *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 34, pp. 11592–11599, Aug. **2018**, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02475.
- [10] M. Su, W. Li, Q. Ma, and B. Zhu, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 5, no. 4, pp. 256–265, Nov. **2020**, doi: 10.1016/j.jobab.2020.10.004.
- [11] A. Tampieri, K. Föttinger, N. Barrabés, and F. Medina, *Appl Catal B*, vol. 319, p. 121889, Dec. **2022**, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121889.
- [12] S. Van de Vyver, C. Odermatt, K. Romero, T. Prasomsri, and Y. Román-Leshkov, *ACS Catal*, vol. 5, no. 2, pp. 972–977, Feb. **2015**, doi: 10.1021/cs5015964.

- [13] S. C. Vasconcelos *et al.*, *Energy & Fuels*, vol. 38, no. 24, pp. 23823–23835, Dec. **2024**, doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c04000.
- [14] D. Kerstens, B. Smeyers, J. Van Waeyenberg, Q. Zhang, J. Yu, and B. F. Sels, *Advanced Materials*, vol. 32, no. 44, Nov. **2020**, doi: 10.1002/adma.202004690.
- [15] Yu. P. Khidev, I. I. Ivanova, Yu. G. Kolyagin, and O. A. Ponomareva, *Appl Catal A Gen*, vol. 441–442, pp. 124–135, Oct. **2012**, doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.010.
- [16] R. C. S. Nascimento *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 366, p. 112942, Feb. **2024**, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112942.
- [17] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J Am Chem Soc*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, Jan. **1951**, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [18] V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrin, P. Bazin, A. Traver, and F. Thibault-Starzyk, *J Catal*, vol. 385, pp. 52–60, May **2020**, doi: 10.1016/j.jcat.2020.03.003.
- [19] A. S. Makova *et al.*, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 703, p. 135321, Nov. **2024**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.135321.
- [20] G. Joshi, V. Rana, S. Malik, and R. K. Bachheti, *ACS Omega*, vol. 10, no. 12, pp. 12476–12486, Apr. **2025**, doi: 10.1021/acsomega.5c00044.
- [21] S. Song, L. Di, G. Wu, W. Dai, N. Guan, and L. Li, *Appl Catal B*, vol. 205, pp. 393–403, May **2017**, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.056.
- [22] H. Zhang, W. Yang, I. I. Roslan, S. Jaenicke, and G. K. Chuah, *J Catal*, vol. 375, pp. 56–67, Jul. **2019**, doi: 10.1016/J.JCAT.2019.05.020.
- [23] A. Ramanathan, M. C. Castro Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, and U. Hanefeld, *Chemistry – A European Journal*, vol. 14, no. 3, pp. 961–972, Jan. **2008**, doi: 10.1002/chem.200700725.
- [24] C. J. Barrett, J. N. Chheda, G. W. Huber, and J. A. Dumesic, *Appl Catal B*, vol. 66, no. 1–2, pp. 111–118, Jun. **2006**, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.03.001.
- [25] J. Cueto, D. de la Calle, M. del Mar Alonso-Doncel, E. A. Giner, R. A. García-Muñoz, and D. P. Serrano, *Bioresour Technol*, vol. 418, p. 131877, Feb. **2025**, doi: 10.1016/j.biortech.2024.131877.